

الكيمياء العامة

المفاهيم الأساسية

ريموند تشانغ

المملكة العربية السعودية
وزارة التعليم العالي
MINISTRY OF HIGHER EDUCATION



العبيكان
Obekkan

General Chemistry: The Essentials Concepts

5th Edition

Author: Raymond Chang

Copyright © 2008 by The McGraw-Hill Companies, Inc.

ISBN-13: 978-0073048512

All rights reserved. Authorized translation from the English language edition published by  New York, (U.S.A.)

ضمن سلسلة مشروع وزارة التعليم العالي لترجمة وطباعة ونشر كتب المقررات الجامعية العالمية
حقوق الطبعة العربية محفوظة للبيكان بالتعاقد مع شركة ماجرو هيل المحدودة، الولايات المتحدة الأمريكية

© 2008 م - 1429 هـ - البيكان
Obekan

مكتبة البيكان، 1434 هـ

فهرسة مكتبة الملك فهد الوطنية أثناء النشر

تشانغ، ريموند

الكيمياء العامة، المفاهيم الأساسية. / ريموند تشانغ: لجنة التعريب والترجمة بمكتبة

البيكان - الرياض 1434 هـ

830 ص: 26 × 21 سم

ردمك: 9 - 527 - 503 - 603 - 978

I - الكيمياء أ. لجنة التعريب والترجمة بمكتبة البيكان (مترجم) ب. العنوان

رقم الإيداع: 1434 / 4791

ديوي: 540

الطبعة العربية الأولى 1435 هـ - 2014 م

تمت الترجمة والمراجعة بإشراف وزارة التعليم العالي

اللجنة الإشرافية

د. محمد بن عبدالعزيز العوهلي

د. عبدالله بن إبراهيم المهيدب

وبمشاركة منسقي التخصصات (د. محمود بن أحمد منشي، د. ناصر بن صالح المنصور، د. سعيد بن محمد العمودي،

د. خالد بن منصور الشعيبي)

الترجمة

د. جلال أحمد أبوزهرة

د. فواز عزت الخليلي

د. ملك إبراهيم القادري

د. عمار هاني الدجيلي

د. أحمد قاسم حسن

المراجعة العلمية

د. محمد أبو الحسن عبدالله

التنسيق الإداري والمتابعة

معهد الأمير نايف للبحوث والخدمات الاستشارية، جامعة الإمام محمد بن سعود الإسلامية

المملكة العربية السعودية - الرياض - المحمدية طريق الأمير تركي بن عبدالعزيز الأول هاتف 4808654 فاكس 480995 ص.ب: 622 الرياض 11517

www.obeikanpublishing.com

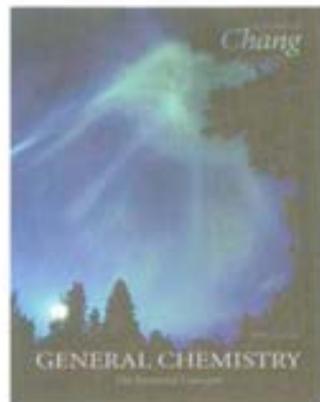
<http://itunes.apple.com/sa/app/obeikan-store>

البيكان
Obekan

الكيمياء العامة

عن الغلاف

الجزينات الموجودة في أعلى الغلاف الجوي تُقصف عن طريق جسيمات ذات طاقة عالية قادمة من الشمس بصورة مستمرة، ونتيجة لذلك إما تنتكسر هذه الجزينات إلى ذرات تتأين، وفي النهاية ستعود الذرات المثارّة إلى حالة الاستقرار، عندما تبعث ضوءاً معززة بذلك ظاهرة تسمى الشفق القطبي الشمالي (يحدث في النصف الشمالي للكرة الأرضية) * أو الشفق القطبي الجنوبي (يحدث في النصف الجنوبي للكرة الأرضية).



المؤلف



ريموند تشانج (Raymond Chang) مولود في هونج كونج وقد عاش في شنجهاي وهونج كونج، حصل على بكالوريوس الكيمياء من جامعة لندن، إنجلترا، والدكتوراه في الكيمياء من جامعة ييل Yale عمل عامًا في البحث والتدريس ما بعد الدكتوراه في كلية هنتر (Hunter College)، جامعة نيويورك، ثم التحق بقسم الكيمياء في كلية وليامز (Williams College)، حيث عمل هناك بالتدريس منذ 1983م.

عمل بروفيسور تشانج في لجنة اختيار الجمعية الكيميائية الأمريكية، ولجنة الاختبار الكيميائية الأولمبية الوطنية، ولجنة اختبارات مستوى الخريجين (GRE)، وهو محرر مجلة "Chemical Educator". وقد ألف كتبًا في الكيمياء الفيزيائية، والكيمياء الصناعية، وعلم اعيزياء. وشرك في تأليف كتب في اللغة الصينية، وكتب مصورة للأطفال. ورواية للقراء شباب.

ورغبة من البروفيسور تشانج في الترفيه عن نفسه يعتني بحديقته، ويمارس رياضة التنس والعزف على الفلين.

0
b
e
i
k
a
n
d
.
c
o
m

ملخص المحتويات

xvii	قائمة الصور المتحركة	
xix	تمهيد	
xxvi	تنويه للطالب	
1	مقدمة	1
28	الذرات، والجزيئات، والأيونات	2
58	الحسابات الكيميائية التكافئية	3
94	التفاعلات في المحاليل المائية	4
132	الغازات	5
171	علاقات الطاقة في التفاعلات الكيميائية	6
206	البنية الإلكترونية للذرات	7
245	الجدول الدوري	8
279	الروابط الكيميائية I: الرابطة التساهمية	9
312	الروابط الكيميائية II: الأشكال الهندسية للجزيئات، وتهجين الأفلاك الذرية	10
355	مقدمة للكيمياء العضوية	1
390	القوى الجزيئية البينية والسوائل، والمواد الصلبة	2
425	الخواص الفيزيائية للمحاليل	3
454	الحركيات الكيميائية	4
496	الاتزان الكيميائي	15
529	الأحماض والقواعد	16
574	اتزان الحمض - قاعدة الذاتية واتزانها	17
610	الثرموديناميكا	18
642	تفاعلات التأكسد والاختزال والكيمياء الكهربائية	19
684	كيمياء مركبات التناسقية	20
708	الكيمياء النووية	21
739	البوليمرات العضوية - الصناعية والطبيعية	22
1 - A	ملحق 1 وحدات ثابت الغاز	
2 - A	ملحق 2 بيانات ثيرموديناميكية مختارة عند ضغط 1 atm و 25°C	
6 - A	ملحق 3 العمليات الرياضية	
9 - A	ملحق 4 العناصر واشتقاق أسمائها ورموزها	
G - 1	قلموس المصطلحات	
AP - 1	اجابات الأسئلة ذات الأرقام الزوجية	
C - 2	لحقوق	
I-2	نهرس	

obeykandi.com

قائمة الصور المتحركة
تمهيد
تنويه للطلاب

xvii
xix
xxvi



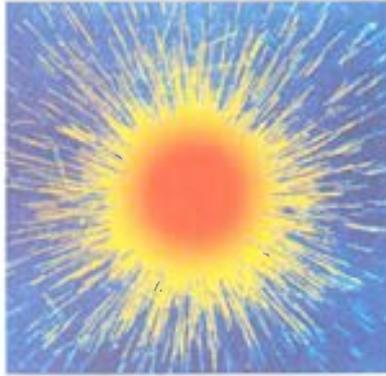
1

مقدمة

الفصل

1

- | | | |
|----|---------------------------------------|-----|
| 2 | دراسة الكيمياء | 1.1 |
| 2 | الطريقة العلمية | 2.1 |
| 4 | تصنيفات المادة | 3.1 |
| 7 | الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة | 4.1 |
| 8 | القياس | 5.1 |
| 13 | التعامل مع الأعداد | 6. |
| 18 | التحليل البعدي في حل المسائل | 7. |
| 22 | المعادلات المفتاحية | |
| 22 | ملخص الحقائق والمفاهيم | |
| 22 | الكلمات المفتاحية | |
| 23 | الأسئلة | |



28

الذرات، والجزيئات، والأيونات

الفصل

2

- | | | |
|----|--------------------------------------|-----|
| 29 | النظرية الذرية | 1.2 |
| 30 | بنية الذرة | 2.2 |
| 35 | العدد الذري، والعدد الكتلي، والنظائر | 3.2 |
| 36 | الجدول الدوري | 4.2 |
| 38 | الجزيئات والأيونات | 5.2 |
| 39 | الصيغ الكيميائية | 6.2 |
| 43 | تسمية المركبات | 7.2 |
| 51 | مقدمة للمركبات العضوية | 8.2 |
| 52 | ملخص الحقائق والمفاهيم | |
| 53 | الكلمات المفتاحية | |
| 53 | الأسئلة | |



58

الحسابات الكيميائية التكافئية

الفصل

3

- | | | |
|----|-------------------------------------|-----|
| 59 | الكتلة الذرية | 1.3 |
| 60 | عدد أفوجادرو والكتلة المولية للعنصر | 2.3 |
| 64 | الكتلة الجزيئية | 3.3 |
| 66 | مطياف الكتلة | 4.3 |
| 67 | التركيب المئوي للمركبات | 5.3 |

70	تعيين الصيغة الأولية	6.3
73	التفاعلات والمعادلات الكيميائية	7.3
77	كميات المتفاعلات والنواتج	8.3
81	المادة المتفاعلة المحددة	9.3
83	مردود التفاعل	10.3
85	المعادلات المفتاحية	
85	ملخص الحقائق والمفاهيم	
86	الكلمات المفتاحية	
86	الأسئلة	



94 الفصل التفاعلات في المحاليل المائية

95	الصفات العامة للمحاليل المائية	1.4
97	تفاعلات الترسيب	2.4
101	تفاعلات حمض - قاعدة	3.4
106	تفاعلات أكسدة - اختزال	4.4
114	تركيز المحاليل	5.4
118	الحسابات الكيميائية في المحاليل	6.4
123	المعادلات المفتاحية	
123	ملخص الحقائق والمفاهيم	
124	الكلمات المفتاحية	
124	الأسئلة	

4



132 الفصل الغازات

133	المواد الموجودة في حالتها الغازية	1.5
134	ضغط الغاز	2.5
136	قوانين الغاز	3.5
142	معادلة الغاز المثالي	4.5
148	قانون دالتون للضغوط الجزئية	5.5
153	النظرية الحركية الجزيئية للغازات	6.5
159	الحيود عن السلوك المثالي	7.5
162	المعادلات المفتاحية	
163	ملخص الحقائق والمفاهيم	
163	الكلمات المفتاحية	
163	الأسئلة	

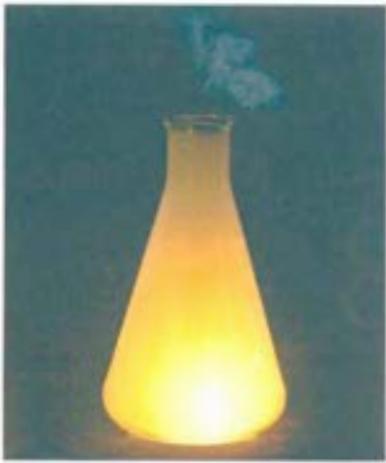
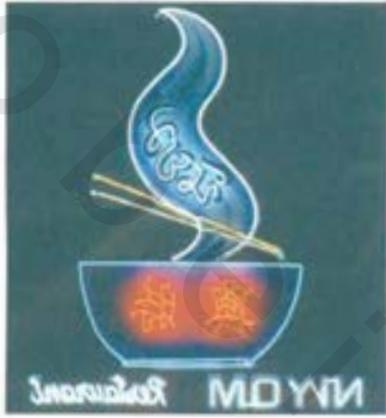
5



171 الفصل علاقات الطاقة في التفاعلات الكيميائية

172	طبيعة الطاقة وأنواعها	1.6
173	تحولات الطاقة في التفاعلات الكيميائية	2.6
174	مقدمة لديناميكا الحرارية	3.6
180	إنثالبي التفاعلات الكيميائية	4.6
185	قياس كمية الحرارة	5.6

6



191 6.6 إنثالي التكوين والتفاعل القياسية

197 المعادلات المفتاحية
197 ملخص الحقائق والمفاهيم
198 الكلمات المفتاحية
198 الأسئلة

206

البنية الإلكترونية للذرات

الفصل

7

207 1.7 من الفيزياء الكلاسيكية إلى النظرية

211 2.7 التأثير الكهروضوئي

212 3.7 نظرية بور لذرة الهيدروجين

217 4.7 الطبيعة المزدوجة للإلكترون

219 5.7 ميكانيكا الكم

221 6.7 أعداد الكم

222 7.7 الأفلاك الذرية

226 8.7 التوزيع الإلكتروني

233 9.7 مبدأ البناء التدريجي

237 المعادلات المفتاحية

237 ملخص الحقائق والمفاهيم

238 الكلمات المفتاحية

238 الأسئلة

245

الجدول الدوري

الفصل

8

246 1.8 تطور الجدول الدوري

247 2.8 التصنيف الدوري للعناصر

250 3.8 التغير الدوري للصفات الفيزيائية

256 4.8 طاقة التأين

259 5.8 الألفة الإلكترونية

261 6.8 تفاوت الصفات الكيميائية للعناصر الممتلة

272 ملخص الحقائق والمفاهيم

272 الكلمات المفتاحية

272 الأسئلة

279

أروابط الكيميائية I: الرابطة
اتساهمية

الفصل

9

280 1.7 رموز لويس النقطة

281 2.7 الرابطة الأيونية

283 3.7 الطاقة الشبكية للمركبات الأيونية

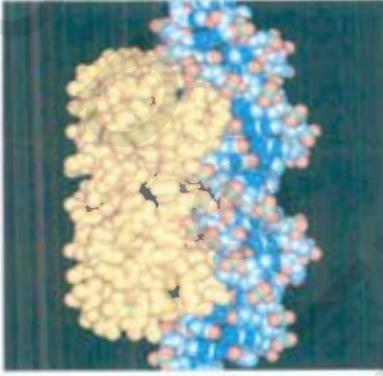
285 4.7 الرابطة التساهمية

287 5.7 الكهروسالبية

291 6.7 كتابة بناءات لويس

293 7.7 الشحنة الرسمية وبناء لويس

296	مفهوم الرنين	8.9
298	استثناءات قاعدة الأوكتت	9.9
302	إنتالبي الرابطة	10.9
305	المعادلات المفتاحية	
305	ملخص الحقائق والمفاهيم	
306	الكلمات المفتاحية	
306	الأسئلة	



الفصل 10

الروابط الكيميائية II: الأشكال الهندسية، للجزيئات وتهجين الأفلاك الذرية 312

313	الشكل الهندسي للجزيئات	1.10
322	العزم ثنائي القطب	2.10
325	نظرية رابطة التكافؤ	3.10
328	تهجين الأفلاك الذرية	4.10
	التهجين في الجزيئات المحتوية على روابط	
337	ثنائية وثلثية	5.10
340	نظرية الأفلاك الجزيئية	6.10
348	المعادلات المفتاحية	
349	ملخص الحقائق والمفاهيم	
349	الكلمات المفتاحية	
349	الأسئلة	



الفصل 11

مقدمة للكيمياء العضوية 355

356	أصناف المركبات العضوية	1.11
356	الهيدروكربونات الأليفاتية	2.11
370	الهيدروكربونات الأروماتية	3.11
374	كيمياء المجموعات الوظيفية	4.11
381	الكيرالية - يدية الجزيئات	5.11
384	ملخص الحقائق والمفاهيم	
384	الكلمات المفتاحية	
385	الأسئلة	



الفصل 12

القوى الجزيئية البينية، والسوائل، والمواد الصلبة. 390

391	النظرية الحركية الجزيئية للسوائل والمواد الصلبة	1.12
392	قوى الجزيئات البينية	2.12
398	خواص السوائل	3.12
401	البناء البلوري	4.12
405	الروابط في المواد الصلبة	5.12

408	تغيرات الطور	6.12
415	مخططات الأطوار	7.12
417	المعادلات المفتاحية	
417	ملخص الحقائق والمفاهيم	
418	الكلمات المفتاحية	
418	الأسئلة	



425 الخواص الفيزيائية للمحاليل **الفصل 13**

426	أنواع المحاليل	1.13
426	عملية تكوين المحاليل من وجهة نظر جزيئية	2.13
429	وحدات التراكيز	3.13
432	تأثير درجة الحرارة في الذائبية	4.13
433	تأثير الضغط في ذائبية الغازات	5.13
435	الخواص التجمعية	6.13
447	المعادلات المفتاحية	
447	ملخص الحقائق والمفاهيم	
447	الكلمات المفتاحية	
448	الأسئلة	



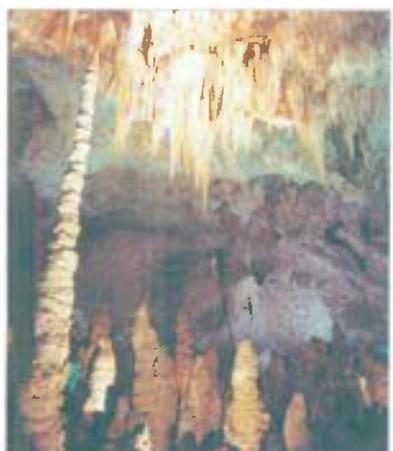
454 الحركات الكيميائية **الفصل 14**

455	سرعة التفاعل الكيميائي	1.14
459	قوانين سرعة التفاعل	2.14
463	العلاقة بين تراكيز المواد المتفاعلة والزمن	3.14
471	طاقة التنشيط واعتماد ثابت سرعة التفاعل على درجات الحرارة	4.14
477	آليات التفاعل	5.14
480	الحفازات	6.14
486	المعادلات المفتاحية	
487	ملخص الحقائق والمفاهيم	
487	الكلمات المفتاحية	
487	الأسئلة	



496 الاتزان الكيميائي **الفصل 15**

497	مفهوم الاتزان	1.15
500	طرق التعبير عن ثوابت الاتزان	2.15
507	ماذا يخبرنا ثابت الاتزان؟	3.15
512	العوامل التي تؤثر في الاتزان الكيميائي	4.15
519	المعادلات المفتاحية	
519	ملخص الحقائق والمفاهيم	
520	الكلمات المفتاحية	
520	الأسئلة	



529

الأحماض والقواعد

الفصل

16

530	أحماض وقواعد برونستيد	1.16
531	الخواص الحمضية - القاعدية للماء	2.16
533	pH - مقياس الحموضة	3.16
536	قوة الأحماض والقواعد	4.16
540	الأحماض الضعيفة وثوابت تأين الأحماض	5.16
551	القواعد الضعيفة وثوابت تأين القواعد	6.16
553	العلاقة بين ثوابت التأين للحمض والقاعدة المرافقة	7.16
554	التركيب الجزيئي البنائي وقوة الأحماض	8.16
557	الخواص الحمضية - القاعدية للأملاح	9.16
563	الأكاسيد الحمضية، والقاعدية، والمتبادلة	10.16
565	أحماض وقواعد لويس	11.16
567	المعادلات المفتاحية	
567	ملخص الحقائق والمفاهيم	
567	الكلمات المفتاحية	
568	الاستئلة	

574

اتزان الحمض - قاعدة الذائبية
واتزانها

الفصل

17

575	اتزان محلول متجانس مقابل محلول غير متجانس	1.17
575	المحاليل المنظمة	2.17
580	التمعن بمعايرة حمض - قاعدة	3.17
586	كواشف حمض - قاعدة	4.17
589	اتزان الذائبية	5.17
596	تأثير الأيون المشترك والذائبية	6.17
597	اتزان الأيون المعقد والذائبية	7.17
600	تطبيق مبدأ حاصل الذائبية في التحاليل الوصفية	8.17
603	المعادلات المفتاحية	
603	ملخص الحقائق والمفاهيم	
603	الكلمات المفتاحية	
604	الاستئلة	

610

الثيرموديناميكا

الفصل

18

611	القوانين الثلاثة في الثيرموديناميكا	1.18
611	العمليات التلقائية	2.18
612	الإنتروبي	3.18
617	القانون الثاني في الثيرموديناميكا	4.18

622	طاقة جيبس الحرة	5.18
629	الاتزان الكيميائي والطاقة الحرة	6.18
632	الثيرموديناميكا في الأنظمة الحية	7.18
634	المعادلات المفتاحية	
635	ملخص الحقائق والمفاهيم	
635	الكلمات المفتاحية	
635	الأسئلة	



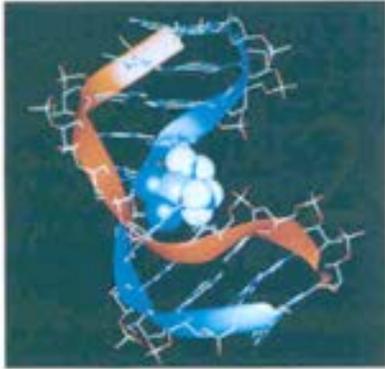
642

تفاعلات التأكسد - والاختزال والكيمياء الكهربائية

643	تفاعلات التأكسد والاختزال	1.19
646	الخلايا الجلفانية	2.19
648	جهود الاختزال القياسية	3.19
654	ثيرموديناميكا تفاعلات التأكسد والاختزال	4.19
657	تأثير التركيز في Emf الخلية	5.19
661	البطاريات	6.19
665	التآكل	7.19
668	التحلل الكهربائي	8.19
673	التعدين الكهربائي	9.19
674	المعادلات المفتاحية	
675	ملخص الحقائق والمفاهيم	
675	الكلمات المفتاحية	
675	الأسئلة	

المفصل

19



684

كيمياء المركبات التناسقية

685	صفات العناصر الانتقالية	1.20
688	المركبات التناسقية	2.20
693	أشكال المركبات التناسقية	3.20
695	الروابط في المركبات التناسقية نظرية المجال البلوري	4.20
701	تفاعلات المركبات التناسقية	5.20
702	المركبات التناسقية في الأنظمة الحية	6.20
703	المعادلات المفتاحية	
703	ملخص الحقائق والمفاهيم	
704	الكلمات المفتاحية	
704	الأسئلة	

المفصل

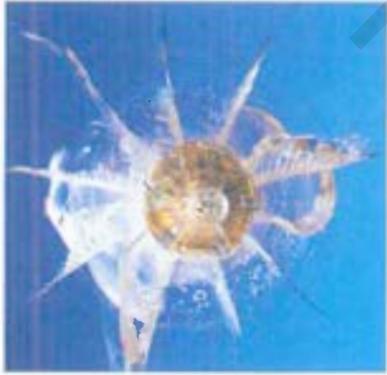
20



708

709	طبيعة التفاعلات النووية	1.21
711	الاستقرارية النووية	2.21
716	النشاط الإشعاعي الطبيعي	3.21
720	التحولات النووية	4.21
722	الانشطار النووي	5.21
727	الاندماج النووي	6.21
729	استخدام النظائر	7.21
732	التأثيرات البيولوجية للإشعاع	8.21
733	المعادلات المفتاحية	
733	ملخص الحقائق والمفاهيم	
734	الكلمات المفتاحية	
734	الأسئلة	

الفصل
21



739

740	خصائص البوليمرات	1.22
740	البوليمرات العضوية الصناعية	2.22
744	البروتينات	3.22
752	الأحماض النووية	4.22
754	ملخص الحقائق والمفاهيم	
755	الكلمات المفتاحية	
755	الأسئلة	

الفصل
22

1-A	ملحق 1 وحدات ثابت الغاز
	ملحق 2 بيانات ثيرموديناميكية مختارة
2-A	عند ضغط 1 atm و 25° C
6-A	ملحق 3 العمليات الرياضية
9-A	ملحق 4 العناصر واشتقاق أسمائها ورموزها
G-1	قاموس المصطلحات
AP-1	إجابات الأسئلة ذات الأرقام الزوجية
C-1	الحقوق
I-1	فهرس

قائمة الرسومات المتحركة

- تتوافق الرسومات المتحركة أدناه مع الكيمياء العامة
ضمن كل فصل من الفصول في مسارين: أما الأول فهو
ملخص النشاط التفاعلي في الصفحات الافتتاحية
لكل فصل. ثم إن هناك أيقونات ضمن كل فصل ترشد
الطالب والمدرس إلى وجود رسم متحرك لموضوع مُحدّد ويمكن
توابعه في موقعنا على الشبكة (Chang General Chemistry ARIS
web site). وإن هذه الرسومات تتوافر للمدرس على قرص مضغوط
(Chemistry Animation Library D⁺ D).
- رسومات تشانج المتحركة**
- امتصاص اللون (4.21)
معايرة حمض - قاعدة (3.17)
تأثير الحمض (5.16)
طاقة التنشيط (4.4)
أشعة ألفا؛ بيتا، وجاما (2.2)
تشتت أشعة ألفا (2.2)
نصب القطر الذري والأيوني (3.8)
تأثير القاعدة (4.16)
المحليل العازلة (2.17)
التحيز (6.14)
أنبوب الأشعة المهبطية (2.2)
الاتزان الكيميائي (1.15)
الكيمياء (5.11)
تجميع غاز فوق المثلج (5.5)
انتشار الغازات (6.5)
ذوبان مركب أيوني وتساهمي (2.13)
التوزيع الإلكتروني (8.7)
أطياف الانبعاث (3.7)
الضغط البخاري الاتزاني (6.12)
حسابات الشحنة الرسمية (5.9)
الخامات الجلفانية (2.19)
قوانين الغازات (3.5)
تدفق حرارة (4.6)
التهجين (4.10)
التميز (1.4)
الربط الأيوني مقابل التساهمي (4.9)
قاعد ليشاتلييه (4.5)
العام المحدد (9.3)
عمل حلول (5.4)
نقطة بيت ميليكان (2.2)
تفاعلات التعادل (3.4)
الانشطار النووي (5.1)
- وجهة التصادم (4.14)
رسومات ماكثروهيل المتحركة
الأطياف الذرية الخطية (3.7)
قانون تشارلز (3.5)
خلايا الوحدة المكعبة وأصلها (4.12)
تفكك الأحماض القوية والضعيفة (5.16)
إذابة ملح الطعام (1.4)
الكهروكيميائية (5.9)
الاتزان (1.15)
التفاعلات الماصة والطاردة للحرارة (2.6)
حسابات الشحنة الرسمية (7.9)
نشأة مركب أيوني (3.9)
نشأة الرابطة التساهمية في H_2 (4.10)
نصف الحياة (3.14)
أثر الشكل على القطبية (2.10)
قانون حفظ المادة (1.2)
الشكل الجزيئي وتهجين الأفلاك (4.10)
الطب النووي (7.21)
عمل الخلية الفولتية (2.19)
تفاعل تأكسد - اختزال (4.4 و 1.19)
منحنيات الطور وحالات المادة (7.12)
سرعة التفاعل وطبيعة الاصطدامات (4.14)
حالات المادة الثلاث (3.1)
استخدام العازل (2.17)
نظرية VSEPR وأشكال الجزيئات (1.10)
- محاكاة**
- الحسابات التكافئية (فصل 3)
قانون الغاز المثالي (فصل 5)
حركيات التفاعل (فصل 14)
الاتزان (فصل 15)
المعايرة (فصل 17)
الكهروكيميائية (فصل 19)
النووية (فصل 21)

obeykandi.com

فنيًا:

إنني أسعى جاهداً، على الدوام، إلى تصميم بصري واضح. يوضح الشكل الآتي، على سبيل المثال، تحويل كلوريد الهيدروجين الجزيئي إلى حمض الهيدروكلوريك.



وأضفت نوعاً جديداً من الفن الجزيئي للرسومات الخطية والصور ولعدد من المسائل الختامية في الفصول. إضافة إلى ذلك، فقد قمنا بتحديث برنامج الصور؛ ليكون مكتملاً للتصميم البصري. أخيراً، عملنا على تحديث شكل الجدول الدوري في الكتاب.

تمّ تظليل جميع المعادلات المفتاحية، وكذلك إجابات كثير من الأمثلة المحولة؛ للمساعدة على إظهارها للعيان. المعادلات المفتاحية أيضاً مذكورة في نهاية كل فصل.

$$(2.11) \quad \text{رتبة الرابطة} = \frac{1}{2} (\text{الأفلاك الجزيئية الرابطة} - \text{الأفلاك الجزيئية اللاترابطة})$$

مسائل:

إن تطوير مهارات حل المسائل هدف رئيس لهذا الكتاب. ففي الفقرة 8.3 يقوم النهج العام لحل مسائل التكافئية على أساس تجزئتها إلى خطوة - خطوة. يعقب ذلك مباشرة المثال 13.3 مستخدماً هذا النهج. ثم يأتي المثال 14.3 الذي يستلزم من الطالب استخدام الطريقة ذاتها بنفسه.

في هذه الطبعة الخامسة من الكيمياء العامة: المفاهيم الأساسية، أسسر كالمعتاد في تقديم المادة الأساسية فقط لمنهج مدته عام واحد في الكيمياء العامة.

وقد ضمّنته، كما في الطبقات السابقة، جميع الموضوعات الضرورية لتأسيس راسخ في الكيمياء العامة من غير إغفال للعمق، أو إيضاح، أو البقعة.

تغطي الكيمياء العامة هذه الموضوعات بذات العمق والمستوى كما هي الكتب ذات الـ 1100 صفحة. لذلك، فهذا الكتاب ليس إصداراً مكثفاً لكتاب كبير، فقد عملت على تأليفه، بحيث يستطيع المدرس أن يغطي 95 في المئة من محتواه، عوضاً عن ثلثي أو ثلاثة أرباع كتاب كبير، وذلك وفقاً لتجربتي الخاصة. وإن رجائي أن يلقى هذا الطرح الموجز - لكنه شامل - استحسان المدرسين ذوي الفكر الفاعل وإعجاب الطلاب النجباء. إن ردود الفعل التي تلقيتها من مستخدمي الكتاب على مرّ السنين تؤكد لي الحاجة الملحة إلى مثل هذا الكتاب.

ما الجديد في هذه الطبعة؟

تمت مراجعة كثير من الفقرات وتحديثها وفقاً للملاحظات التي وردت من المراجعين والمستخدمين. وهذه بعض الأمثلة:

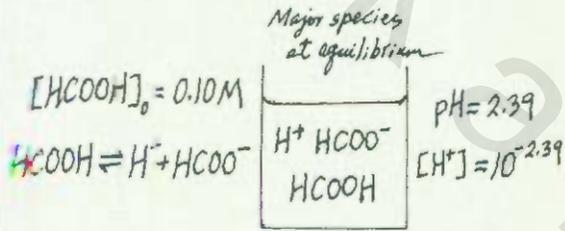
- خفيف الربط لأيوني إلى الفقرة 2.9.
- صبحت التفاعلات ذات الرتبة الصفرية تُناقش أيضاً في الفقرة 3.14، إضافة إلى التفاعلات ذات الرتبة الأولى والثانية.
- تحري مقارنة تعريف pH في الفقرة 3.16 باستخدام التركيز وفعالية.
- تم إضافة كثير من المسائل الجديدة تحت عنوان مسائل خاصة بكل فصل.
- يرافق للطبعة الخامسة نظام ARIS الإلكتروني للواجبات اعزلية. سوف يساعد ARIS الطالب على التحصيل، ويوضح الواجبات، ويتابع تقدم الطالب، ويقدم منهجاً تدريسياً صاعداً. بإمكان الطلاب تحديد مواقع الرسوميات المتحركة وتفعيل التفاعلية المشار إليها في هوامش الكتاب في ARIS. برنامج ARIS الإلكتروني للتعيينات المنزلية توجد أيضاً امتحانات القصيرة والواجبات المنزلية التي يحددها المدرس.

كوني مدرساً، فإنني كثيراً ما أقول للطلاب: إن وسيلة **التعلم** الجيدة هي أن تضع مخططاً لحثيات الحل المعقدة للمسألة **لقد** قمت بتضمين مثل هذا النوع من المخططات لبعض من الأمثلة المحلولة (انظر مثلاً المثال 9.16 على صفحة 545). إن هذا ما يجب أن يفعله رجل العلم من أجل حل مُعضلة ما.

مثال 9.16

إذا كانت pH لمحلول 0.10 M من حامض الفورميك (HCOOH) تساوي 2.39 ما قيمة K_a لهذا الحامض؟

الاستراتيجية: حامض الفورميك ضعيف، ويتأين بشكل جزئي في الماء. لاحظ أن تركيز حامض الفورميك قبل بداية التأين يعتمد على التركيز الابتدائي ومن ناحية أخرى، فإن pH المحلول يكون عند الاتزان. لحساب K_a ، نحتاج إلى معرفة التراكيز للمواد المشاركة: $[H^+]$ ، $[HCOO^-]$ و $[HCOOH]$ جميعها عند الاتزان. وكالمعتاد، نهمل تأين الماء.



الحل: تكمل كما يأتي:

الخطوة 2: بداية، نحتاج إلى حساب تركيز أيون الهيدروجين من قيمة pH

$$pH = -\log[H^+]$$

$$2.39 = -\log[H^+]$$

وبأخذ اللوغاريتم المعكوس للمعادلة:

$$[H^+] = 10^{-2.39} = 4.1 \times 10^{-3} M$$

ثم نلخص التغيرات:

الابتدائي (M)	$H^+(aq)$	$HCOO^-(aq)$	$HCOOH(aq)$
0.00	0.00	0.00	0.10
$+4.1 \times 10^{-3}$	$+4.1 \times 10^{-3}$	$+4.1 \times 10^{-3}$	-4.1×10^{-3}
(M) التوازن	4.1×10^{-3}	4.1×10^{-3}	$(0.10 - 4.1 \times 10^{-3})$

الخطوة 3: ثابت الاتزان لحامض الفورميك كما يأتي:

$$K_a = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}$$

$$= \frac{(4.1 \times 10^{-3})(4.1 \times 10^{-3})}{(0.10 - 4.1 \times 10^{-3})}$$

$$= 1.8 \times 10^{-4}$$

التحقق: تختلف قيمة K_a عن القيمة الموجودة في الجدول 3.16 بسبب تدوير الأرقام خلال العمليات الحسابية.

تمرين تطبيقي: إذا كانت pH تساوي 3.44 لمحلوى حمض ضعيف أحادي البروتون تركيزه 0.060 M احسب K_a للحمض

مثال 13.3

يتحلل الطعام الذي نتناوله؛ ليزودنا بالطاقة التي تحتاج إليها أجسامنا للتمثيل والوظائف الأخرى. يمكن تمثيل هذه العملية المعقدة بشكل مُبسط بمعادلة تفكك الجلوكوز ($C_6H_{12}O_6$) إلى ثاني أكسيد الكربون (CO_2) والماء (H_2O):



ما كتلة CO_2 الناتجة من استهلاك 856 g من $C_6H_{12}O_6$ عن طريق شخص ما؟

الاستراتيجية: كيف يمكن أن نقارن بين كمية $C_6H_{12}O_6$ من جهة وكمية CO_2 من جهة أخرى إذا ما نظرنا إلى المعادلة الموزونة؟ نستطيع مقارنتهما على أساس النسبة المولية بينهما في المعادلة الموزونة. ابتداءً بالجرامات من $C_6H_{12}O_6$ ، كيف لنا أن نحولها إلى مولات $C_6H_{12}O_6$ ؟ وبعد أن نحسب مولات CO_2 باستخدام النسبة المولية من المعادلة الموزونة، كيف يمكن تحويلها إلى جرامات CO_2 ؟

الحل: علينا اتباع الخطوات المذكورة سابقاً والشكل 8.3.

الخطوة 1: المعادلة الموزونة المذكورة في المسألة نفسها.

الخطوة 2: تحويل جرامات $C_6H_{12}O_6$ إلى مولات $C_6H_{12}O_6$

$$856 \text{ g } C_6H_{12}O_6 \times \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.2 \text{ g } C_6H_{12}O_6} = 4.750 \text{ mol } C_6H_{12}O_6$$

الخطوة 3: وفقاً للنسبة المولية، نجد أن 6 mol CO_2 \rightleftharpoons 1 mol $C_6H_{12}O_6$. لذلك، فإن عدد مولات CO_2 الناتجة هي:

$$4.750 \text{ mol } C_6H_{12}O_6 \times \frac{6 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} = 28.50 \text{ mol } CO_2$$

الخطوة 4: أخيراً، فإن جرامات CO_2 الناتجة هي:

$$28.50 \text{ mol } CO_2 \times \frac{44.01 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} = 1.25 \times 10^3 \text{ g } CO_2$$

بعد المزيد من الممارسة، نصبح قادرين على دمج مراحل التحول. وهي:

جرامات $C_6H_{12}O_6$ \leftarrow مولات $C_6H_{12}O_6$ \leftarrow مولات CO_2 \leftarrow جرامات CO_2
 grams of $C_6H_{12}O_6$ \rightarrow moles of $C_6H_{12}O_6$ \rightarrow moles of CO_2 \rightarrow grams of CO_2

في معادلة حسابية واحدة:

$$\text{mass of } CO_2 = 856 \text{ g } C_6H_{12}O_6 \times \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.2 \text{ g } C_6H_{12}O_6} \times \frac{6 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} \times \frac{44.01 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2}$$

$$= 1.25 \times 10^3 \text{ g } CO_2$$

التحقق: هل تبدو الإجابة مقبولة؟ هل يجب أن تكون كتلة CO_2 الناتجة أكبر من كتلة $C_6H_{12}O_6$ التي تفاعلت؟ على الرغم من أن كتلة CO_2 المولية هي أقل من كتلة $C_6H_{12}O_6$ المولية. ما النسبة المولية بين CO_2 و $C_6H_{12}O_6$ ؟

تمرين تطبيقي: يحترق الميثانول (CH_3OH) في الهواء وفقاً للمعادلة:



ما كتلة الماء الناتجة من احتراق 209 g من الميثانول؟

تُمكن المراجع في الهامش الطلاب من استخدام مهارات جديدة في مسائل أخرى إضافية مشابهة في نهاية الفصل. يلي كل مثال محلول تمرين تطبيقي يتطلب أن يقوم الطلاب بحل مسألة مشابهة بأنفسهم.

توجد إجابات التمارين التطبيقية بعد المسائل الختامية في كل فصل.

الوسائط

يُمكن ملخص النشاط التفاعلي في افتتاحية الفصل، الطلاب والمدرسين من مشاهدة الوسائط التي يمكن إدخالها ضمن عملية التعلم، وتبين الأيقونة الموجودة ضمن النصوص مكان وجود الفكرة في الرسم المتحرك أو التفاعلية.

تُرشد الأيقونة الطلاب إلى موقع ARIS على الشبكة. وهناك أيضاً إرشادات للمدرسين لكيفية الوصول إلى الرسم المتحرك أو التفاعلية في دليل المدرس.

الرسومات المتحركة

لقد أضفنا ستة من الرسومات المتحركة الجديدة لترافق مكتبة الرسومات المتحركة المدعّمة للطبعة الخامسة. تُظهر الرسومات المتحركة بشكل بصريّ حيّ تلك النواحي الكيميائية التي يصعب فهمها بالقراءة وحدها. يُشار إلى الرسومات عن طريق أيقونة، وهي توجد ضمن ARIS ليرجع إليها الطالب.

التفاعليات

هناك منظومتان من التفاعليات ترافقان الكيمياء العامة. تُمكن التفاعليات الطلاب من معالجة كثير من المتغيرات، يستطيع الطلاب أن «يشاهدوا» كيف تؤثر المتغيرات في الموضوع قيد الدراسة. تشمل الموضوعات السبع التكافئية، قوانين الغازات، والحركيات، والاتزان، وتفاعلات حمض - قاعدة. والتفاعلات النووية والنشاط الإشعاعي، والخلية الإلكتروليتية، منظومة التفاعليات الأخرى هي وسائل تعليمية بسيطة، ممتعة، وتحتوي مجالاً واسعاً من الموضوعات. جميع هذه التفاعليات مشاراً إليها عن طريق أيقونة النشاط التفاعلي.

مصادر المدرّس

إصدار المدرّس المنقح

إعداد ريموند تشانج. يشتمل إصدار المدرس المنقح على جميع المصادر المتوافرة للمدرسين، وهي مشاراً إليها بأيقونات في حوشي النصوص. وتتوافر معلومات.

The screenshot shows the ARIS website interface for 'General Chemistry, 5/e' by Raymond Chang. The page includes a navigation menu with 'Home' and 'Self Study' options. A 'Browse Site Contents' sidebar lists various resources like 'Overview', 'Table of Contents', and 'Instructor Resources'. A 'Sign In' section is present with fields for 'Username' and 'Password'. The main content area provides details about the book, including the ISBN (0073048518) and copyright year (© 2008). It describes the website as a comprehensive resource for both instructors and students, offering tools like interactive courses, secured Instructor Centers, PowerPoint lecture outlines, Chang animations, and more. A 'First time user' section provides a link to register, and an 'Are you an instructor?' section offers contact information for local sales representatives and a link to request a free copy for review. The ARIS logo is visible in the top right corner.

وتضمن نصوصهم الخاصة، وإنشاء التعميمات ومواعيد الواجبات. يحتوي ARIS نظاماً آلياً لإعلان وتصحيح الواجبات المنزلية سهلة الاختيار، والاختبارات القصيرة، والامتحانات. في حال قام الطالب بالتسجيل للمنهج، فإن كل ما يقوم به من فعاليات ضمن ماكتروهيل ARIS يُسجّل آلياً، ويصبح منجاً للمدرس من خلال سجل متكامل للدرجات يمكن نسخه إلى Excel.

اذهب إلى موقع www.aris.com. لتعرف المزيد، أو اذهب مباشرة

إلى موقع ARIS للكيمياء العامة على www.mhhe.com/chang

مركز العرض

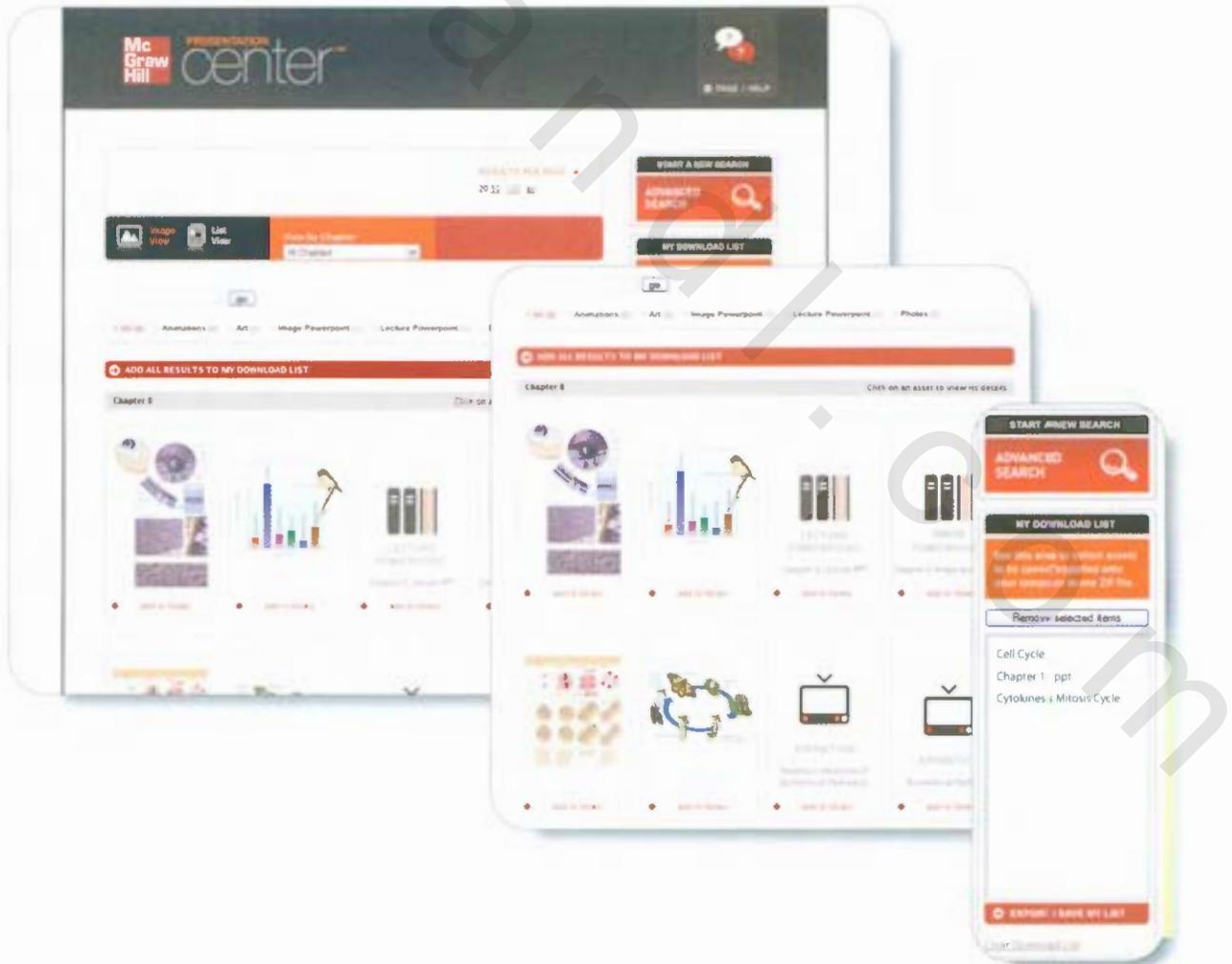
قم بإنشاء المادة التوجيهية حيثما شئت، وكيف تشاء ومتى تشاء! مركز عرض ماكتروهيل هو مكتبة رقمية متصلة بالإنترنت، وتضم إيداعات من الصور، والأعمال الفنية، وعروض باوربوينت، وأنواعاً من الوسائط الأخرى التي من الممكن استخدامها لإنشاء محاضرات تخصيصية، واختبارات وامتحانات مدعّمة بمؤثرات

تتعلّق بإشراك الوسائط (الرسومات المتحركة، والتفاعليات، ARIS) وهناك إرشادات للمدرس عن المكان الذي يجد فيه الوسائط المختلفة.

هناك إشارة إلى مستوى الصعوبة لمسائل نهاية الفصل وإلى الموسوعات الكيميائية التي تتناول المسائل. وأن هناك معلومات تتعلّق بوسائل إيضاح الفيديو، وإرشادات للمدرسين، وأيقونات تحدد المصادر الرقمية المتوافرة على مركز عرض ARIS.

ARIS

إن نظام ARIS من ماكتروهيل (McGraw Hill) للتقييم، والمراجعة، والتوجيهات للكيمياء العامة هو نظام إدارة إلكتروني متّكامل للواجبات المنزلية وإدارة المنهج. يستطيع المدرسون إنشاء ماد المنهج والواجبات المنزلية ومشاركة زملائهم، وذلك بوضع تقرت على الفأرة. ويمكن للمدرسين تحرير الأسئلة والإيضاحات،



من تفعيل تحضير الطلاب للدرس، وإضفاء تفاعلية، والتعلم النشط، حيث تتلقى تغذية راجعة فورية، وتعرف م الذي فهمه الطلاب. تتوافر مجموعة أسئلة خاصة بالكتاب ومُصممة لنظام PowerPoint يمكن تحميلها من الجزء الخاص بالمرس في موقع ARIS على الشبكة.

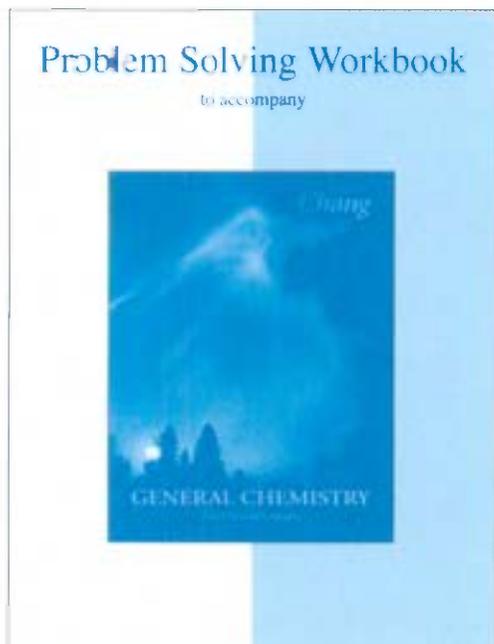
كراس مختبر الكيمياء المساند

إعداد ميلاني كوبر (Melanie Cooper)، جامعة كليسون. يطرح هذا المرشد المبتكر مسائل ممتدة مصممة لتحفيز الخبرة في مختبر بحثي. يبحث الطلاب، وهم يعملون في مجموعات في مسألة واحدة على مدى بضعة أسابيع، بحيث إنهم يتجزون ثلاث أو أربع مشروعات خلال الفصل، بدلا من تجربة واحدة مبرمجة مسبقًا لكل جلسة. يجري التركيز هنا على التخطيط العملي، والحل التحليلي للمشكلات، والتواصل.

مصادر الطالب

كتاب تمارينات حل المسائل والإجابات

إعداد براندون ج. كريكشانك، جامعة شمال أريوونا، وريموند تشانج، وهو مرشد ناجح وضع ليستخدمه مع كتاب الكيمياء العامة، وهو يهدف إلى مساعدة الطلاب يشحذوا المقدره التحليلية ومهارة حل المسائل لديهم، وذلك من خلال تقديم نهج تفصيلي لحل المسائل الكيميائية. ويشتمل على حلول أسئلة الكتب ذات الأرقام الزوجية.



بصرية، ومواقع مساندة للمنهج على الشبكة، أو مادة مساعدة مطبوعة جذابة. تضم مكتبة مركز عرض ماكروهيل آلاف المقتنيات من كثير من عناوين ماكروهيل. يمنح هذا المورد المتنامي المدرسين القدرة على استغلال المصادر المخصصة للكتاب المعتمد، إضافة إلى ما تحويه جميع الكتب الأخرى في المكتبة. يمكن الولوج إلى مركز العرض من خلال الجزء المخصص للمدرس في موقع ARIS للكتاب على الشبكة، وتتيح لك الآلية البحثية للمركز الاستعراض من خلال التخصص، والمنهج، أو فصول الكتاب، أو نوع المصدر، أو كلمة مفتاحية. ما عليك إلا أن تتصفح، وتختار، ثم تحمّل الملفات التي تحتاج إليها لإنشاء مادة المنهج المطلوبة. جميع المصادر هي من حقوق نشر ماكروهيل للتعليم العالي إلا أنها يمكن أن تُستخدم من قبل المدرسين لأغراض التدريس.

قرص المدرس المدمج للاختبارات والمصادر

بنك الاختبارات من إعداد جون آدمز (John Adams) من جامعة ميسوري وكراس الحلول من تأليف براندون ج. كريكشانك Brandon J. Cruickshank من جامعة شمال أريوونا ورايموند تشانج. يضم بنك الاختبارات أكثر من 2000 من أسئلة الاختبارات المتعددة أو الإجابة القصيرة. الأسئلة مصنفة وفقاً لصعوبتها، وهي مشابهة لأسئلة الكتاب. بنك الاختبار مُصمّم بحيث يتكامل مع أنظمة إدارة المنهج الآتية: WebCT والسبورة (Blackboard).

يحتوي قرص المدرس المدمج للاختبار والمصادر أيضاً على الملف الإلكتروني كراس الحل للمدرس فيه حلول لجميع مسائل الفصول الختامية. يوجد هذا الكراس ضمن قرص المدرس المدمج للاختبار والمصادر.

شفافيات العرض

هناك نحو 260 رقاقة شفافة من الأسيتات كاملة الألوان لنصوص إيضاحية جاهزة للعرض.

التوجيه الإلكتروني

لقد اشركت ماكروهيل التوجيه الإلكتروني (eInstruction) لنظام الأداء الصفّي الراديوي RF Classroom Performance System (CPS) لإثراء غرفة الصف بالتفاعلية. إن CPS نظام استجابة لاسلكي يزود المدرس والطلاب بالتغذية الراجعة الفورية من الصف بأكمله. إن مسجلات الاستجابة عبارة عن مرسلات للإشارة عن بعد (remotes) ممتعة للطلاب وسهلة الاستخدام. تمكنك CPS

- روبرت كايل (Rebert Keil)، كلية موربارك.

- تريسي نوليس (Tracy Knowles)، كلية بلوغراس المجتمعية والتقنية.

- آرثر أ. لو (Arthur A. Low)، جامعة تارلتون.

- كريستين ل. ميرفي (Kristen L. Murphy)، جامعة ويسكونسن - ميلووكي.

- إريك بوتما (Eric Potma)، جامعة كابسكوونسا - إرفن.

- بالاراماتشاندران (Bala Ranachandran)، جامعة لويديانا التقنية.

- جيمس شليجل (James Schlegel)، جامعة رتجرس.

- مارك و. شراف (Mark W. Schraf)، جامعة غرب فرجينيا.

- لين ل. ثومسون (Lynn L. Thompson)، كلية ناحية بتلر المجتمعية.

- باول ج. توسكانو (Paul J. Toscano)، جامعة نيويورك في ألباني.

- تيم زاوشي (Tim Zauche)، جامعة ويسكونسن - بلاتيفيل.

وأقدم بالشكر إلى مايكل وود (Michael Wood) لمراجعته المعمقة لكامل النص وملاحظاته الدقيقة.

مثلما هو كذلك دائماً، فقد استفدت كثيراً من المناقشات مع زملائي في كلية ويليامز، وبالتواصل مع كثير من المدرسين هنا وخارج البلاد.

إن من دواعي سروري أن أتقدم بالتقدير للدعم الذي قُدم

لي من قِبَل أعضاء قسم ماكثروهيل بالكلية، وهم: دوغ ديناردو

(Doug Dinardo)، وتامي بن (Tammy Ben)، ومارتي لانج (Marty

Lange)، وكنت بيترسون (Kent Peterson)، وكورت ستراند (Kurt

Strand)، وأذكر على وجه الخصوص جلوريا شيسل (Gloria

Schiesl) لمتابعة الإنتاج، وديفيد هاش (David Hash) لتصميم

الكتاب، وداريل برفلودت (Daryl Brufodt) وجودي ديفيد (Judi

David) للوسائط، وتود تيرنر (Todd Turner) مدير التسويق

وتشجيعه. الناشر توماس تمب (Thomas Timp) والمحرر تامي

هودج (Tami Hodge) قدما النصح والدعم كلما احتجت إليهما.

وأخيراً أقدم شكري الخاص إلى شيرلي أوبر بريكلينج (Shirley

Oberbroeckling)، محرر التظهير: لحرصها وحماسها للمشروع،

وإشرافها على جميع مراحل إعداد هذا الإصدار.

ريموند تشانج

يُعي ARIS لطلاب على الرسوم المتحركة والتفاعليات المبرجة في قائمة النشاط التفاعلي في افتتاحية كل فصل من الفصول. وإن ARIS يقدم اختبارات تفاعلية قصيرة لكل فصل من الكتاب.

يُمن هذا البرامج الطلاب من إنجاز الواجبات المنزلية بشكل مبشر على الإنترنت، وفقاً لما تم تحديده من قِبَل مُدرّسيهم.

بطاقة تشانج لمصادر الكيمياء

إن طاقة المصادر خاصتنا هي مصدر سهل وسريع للمعلومات المتقة بالكيمياء العامة. سوف يجد الطالب الجدول الدوري، وجداول أساسية، ومعادلات مفتاحية في متناول اليد من غير الحاجة للرجوع إلى الكتاب.

مُختصر شامو في الكيمياء الجامعية

إعد د جيرومي روزنبرج (Jerome Rosenberg)، جامعة ميتشغان، ولوتس إبستين (Lawrence Epstein)، جامعة بيتسبرغ، وهو معي دراسي مفيد يضع بين يدي الطالب المثات من المسائل المحلولة والمسائل الإضافية لمنهج الكيمياء العامة.

الشكر

المرجعون

أتقدم بالشكر إلى الأشخاص الآتية أسماؤهم الذين شاركوا أو قاما بمراجعة مختلف إصدارات ماكثروهيل المتعلقة بالكيمياء العامة. لقد كانت بصيرتهم النفاذة لاجتياجات الطلاب والمدرسين خير عون لي في إعداد هذا الإصدار المنقح:

- دثرين س. أسالا (Kathryn S. Asala)، جامعة ويسكونسن - وايس ووتر.

- ر. د. براون (R.D. Braun)، جامعة لويديانا.

- دانا تشاتيلير (Dana Chateilier)، جامعة ديلاور.

- بمرلي أ. كليمنت (Beverly A. Clement)، كلية بلين.

- إلبيتا كوك (Elzbieta Cook)، جامعة لويديانا.

- نوردولف و. ج. ديباي (Nordulf W.G. Debye)، جامعة تاوسون

بيكي جي (Becky Gee)، جامعة لونغ آيلاند.

- ستيفن ز. جولد بيرغ (Stephen Z. Goldberg) جامعة أدلفي.

يُنظر للكيمياء العامة بأنها أكثر صعوبة من أغلب الأبحاث الأخرى. وهناك ما يبرر هذه النظرة. أحد الأسباب أن للكيمياء مفرداتها الخاصة بها. بدايةً، فإن دراسة الكيمياء تشبه تعلم لغة جديدة. وإن بعض المفاهيم هي مجردة. لكن مع كل ذلك، فإنه بالجهد والاجتهاد تستطيع إكمال هذا المنهج بنجاح، بل قد تستمتع به أيضاً. فيما يأتي بعض النصائح؛ كي تعينك على اكتساب عادات دراسية سليمة، وتتمكن من مادة هذا الكتاب.

- احرص على حضور الدروس بانتظام، ودون الملاحظات باهتمام.
- احرص، قدر استطاعتك على مراجعة الموضوعات التي جرى مناقشتها في الصف في ذات اليوم. استخدم هذا الكتاب؛ لتستكمل ملاحظاتك.
- كن صاحب تفكير ناقد. اسأل نفسك إن كنت فعلاً قد فهمت معنى اصطلاح ما أو معادلة. إن أفضل وسيلة تختبر بها فهمك هي أن تشرح ذلك المفهوم لأحد زملائك في الصف أو أي شخص آخر.
- لا تتردد في طلب العون والمساعدة من أستاذك أو المساعدين. إن أدوات الإصدار الخامس من الكيمياء العامة مصممة كي تتمكن من تحصيل جيد في منهج الكيمياء العامة. توضح الإرشادات الآتية كيفية الاستغلال الأمثل للكتاب، والتكنولوجيا، والأدوات الأخرى.
- قبل التلوج إلى الفصل، اقرأ ملخص الفصل ومقدمته؛ كي تستشعر الموضوعات الهامة. استرشد بالملخص لتنظيم الملاحظات الصفية التي تدونها.
- استخدم أيقونة النشاط التفاعلي بوصفها دليلاً لمراجعة تمثيلية للمفاهيم الصعبة. وللرسومات المتحركة والتفاعليات دور مهم في إيصال الفكرة ومنح الطالب فرصة للتفاعل واختيار الخطوات من أجل الوصول للفهم الكامل. رسم سوف تجد في نهاية كل فصل ملخصاً للحقائق والمفاهيم، ومعادلات مفتاحية، وقائمة الكلمات المفتاحية؛ ليعينك كل ذلك على مراجعتك للاختبارات.
- يمكن التوصل إلى تعريف الكلمات المفتاحية من خلال النصّ الورد في الصفحات المذكورة في قائمة نهاية الفصل أو من قائمة معاني المصطلحات في مؤخرة الكتاب.

• يضم ARIS كمية غير اعتيادية من المصادر. اذهب إلى الموقع www.mhhe.com/physsci/chemistry/chang ثم انقر على

الغلاف المناسب؛ كي تتصفح اختبارات المصن القصيرة، والرسومات المتحركة، والتفاعليات، والمحاكاة وغيرها.

- إن الدراسة الدقيقة للأمثلة المحلولة التي يتضمنها الفصل سوف تعمل على تحسين مقدرتك في تحليل المسائل وإقيام بالحسابات المطلوبة بشكل صحيح. اعمل كذلك على تخصيص وقت للاشتغال في التمارين التطبيقية التي تقب كل مثال كي تتأكد أنك قد فهمت كيفية حل المسائل التي على شاكلة المثال. توجد حلول التمارين التطبيقية في نهاية الفصل، متنوعة بمسائل الواجبات المنزلية. للمزيد من انتصارين، بإمكانك الرجوع إلى المسائل المشابهة المشار إليها في الهامش المحرر للمثال.
- الأسئلة والمسائل التي في نهاية الفصل متسلسلة وفقاً لل فقرات. للمزيد من المسائل التطبيقية، استخدم ChemSkill Builder. إذ إنه برنامج حل مسائل تعليمي يشتمل على مئات المسائل مع تغذية راجعة.
- توجد على الغلاف الخلفي الداخلي قائمة بالأشكال المهمة والجدول مع الإشارة إلى الصفحات. هذا الفهرس يجعل البحث عن المعلومة في متناول يدك، بينما تقوم بحل الأسئلة أو تراجع موضوعات ذات علاقة في فصول مختلفة.

إن أخذت بهذه التوصيات والتزمت بمتابعة وظيفتك اليومية أولاً بأول، فإنك سوف تجد أن الكيمياء فيها تحد، لكنها ممتعة. وليست بتلك الصعوبة التي كنت تتصورها.

يموند تشانج

ينفجر البالون المملوء بالهيدروجين عند تسخينه باللهب. يتفاعل غاز الهيدروجين مع الأكسجين في الجو فينتج ماء. الكيمياء هي دراسة خواص المادة والتغيرات التي تحدث فيها.



مقدمة Introduction

مفاهيم أساسية

دراسة الكيمياء: هي دراسة خصائص المادة والتغيرات التي تحدث فيها. العناصر والمركبات هي مواد لها دور في التحولات الكيميائية.

العناصر الفيزيائية والكيميائية للمادة: لوصف المادة، نحتاج إلى معرفة الصفات الفيزيائية التي يمكن ملاحظتها دون تغير في هوية المادة. والصفات الكيميائية يمكن إثباتها عن طريق التغيرات الكيميائية فقط.

القياسات والوحدات: الكيمياء علم كمي يحتاج إلى قياسات. ويوجد للكيمياء المقيسة (كالكتلة، والحجم، والكثافة، ودرجة الحرارة) وحدات مرافقة لها عادة. وترتكز الوحدات المستخدمة في الكيمياء على النظام العالمي للوحدات SI.

التعامل مع الأعداد: يستخدم الترميز العلمي للتعبير عن الأرقام الكبيرة والصغيرة. ويجب أن يشير كل عدد في القياس إلى أرقام ذات معنى تسمى الأرقام المعنوية.

إجراء الحسابات الكيميائية: إن الطريقة الأبسط والأكثر فعالية للقيام بالحسابات الكيميائية هي استخدام الأبعاد. وفي هذه الطريقة، تكتب المعادلة بطريقة معينة، بحيث تختصر الوحدات جميعها ما عدا وحدات الإجابة النهائية.

موضوعات الفصل

- 1.1 دراسة كيمياء 2
- كيف ندرس الكيمياء 9
- 2.1 الطريقة العلمية 2
- 3.1 تصنيفات المادة 4
- المواد والمخاليط • العناصر والمركبات
- 4.1 الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة 7
- 5.1 القياس 8
- وحدات Ix • الكتلة والوزن • الحجم
- الكثافة • مقاييس درجة الحرارة
- 6.1 التعامل مع الأعداد 13
- الترميز العلمي • الأرقام المعنوية • صحة القياس ودقته
- 7.1 التحليل البعدي في حل المسائل 18
- ملاحظة حول حل المشكلة

نشاط تفاعلي

ملخص النشاط

1. نشاط تناعي: المواد والمخاليط (3.1)
2. نشاط تناعي: العناصر (3.1)
3. نشاط تفاعلي: الوحدة المرتكزة على (5.1) SI
4. نشاط تفاعلي: بادئات الوحدة (5.1)
5. نشاط تفاعلي: الكثافة (5.1)
6. نشاط تفاعلي: صحة القياس ودقته (6.1)
7. نشاط تفاعلي: طريقة التحليل الأبعاد (7.1)

1.1 دراسة الكيمياء The Study of Chemistry

يملك الكثيرون أفكاراً مسبقة حول طبيعة علم الكيمياء، وما يقوم به الكيميائيون. إذ يعتقد معظمهم أن الكيميائي يمارس في المختبر من قبل شخص يرتدي مزيلاً أبيض اللون، ويدرس أشياء موجودة في أنابيب اختبار. ويعد هذا الوصف مقبولاً إلى حد ما، فالكيمياء علم تجريبي، ونحصل على كثير من المعرفة فيه من خلال البحث في المختبر. إضافة إلى ذلك، يستخدم الكيميائيون هذه الأيام الحاسوب لدراسة البناء المجهرية والخصائص الكيميائية للمواد. ويستخدمون كذلك أجهزة إلكترونية معقدة لتحليل الملوثات المنبعثة من محركات السيارات و المركبات السامة الموجودة في التربة. وقد شارك الكيميائيون في تطوير أدوية جديدة وفي الأبحاث الزراعية، ويبحثون الآن عن حلول لمشكلات التلوث البيئي من خلال البحث عن بدائل لمصادر الطاقة الحالية. وترتكز معظم الصناعات على الكيمياء بغض النظر عن منتجاتها، فمثلاً، طور الكيميائيون البوليمرات، وهي جزيئات كبيرة الحجم تستخدم في صناعة كثير من البضائع: كالملابس، وأدوات الطبخ، والألعاب. وبسبب هذه التطبيقات المتنوعة تسمى الكيمياء غالباً بـ (العلم الرئيس).

كيف ندرس الكيمياء؟ How to Study Chemistry

تعد دراسة الكيمياء أكثر صعوبة مقارنة بالموضوعات الأخرى، وخاصة في بداية دراستها؛ لأن الكيمياء لها مفردات خاصة بها، ودراستها تشبه تعلم لغة جديدة، إضافة إلى أن الكثير من المفاهيم الكيميائية مجردة، وفيما يأتي بعض المقترحات التي قد تساعد على دراسة مادة الكيمياء وإتقانها:

- المواظبة على حضور المحاضرات بانتظام، وتدوين المحفوظات.
- الحرص على مراجعة الموضوعات التي يتم تعلمها في اليوم نفسه.
- التفكير بشكل ناقد للتأكد من فهم معاني المصطلحات.
- عدم التردد في طلب المساعدة من المدرس.

وعند ذلك، سيجد الطالب أن علم الكيمياء أكثر من مجرد أرقام، وصيغ، ونظريات مجردة، بل هو فرع معرفي منطقي، يفيض بالأفكار والتطبيقات المثيرة.

2.1 الطريقة العلمية The Scientific Method

تستخدم العلوم جميعها، بما فيها العلوم الاجتماعية والإنسانية الطريقة العلمية في البحث. أي إنه تستخدم منحنى منظمًا. فمثلاً يتبع كل من عالم النفس الذي يدرس تأثير الضوضاء في قدرة الناس، والكيميائي الذي يهتم بقياس كمية الحرارة المنبعثة من احتراق غاز الهيدروجين في الهواء، الطريقة نفسها في إجراء البحث، حيث يتم تحديد المشكلة بدقة في الخطوة الأولى، وتشتمل الخطوة الثانية على إجراء التجارب، واستخدام ملاحظات دقيقة، وتسجيل البيانات أو المعلومات حول الموضوع الذي ستتم دراسته. وفي المثالين السابقين، تكون عينة الدراسة بالنسبة إلى عالم النفس هم مجموعة من الأفراد. وأما عينة الدراسة عند الكيميائي فهي مزيج من الهيدروجين والهواء.

وقد تكون البيانات التي نحصل عليها من الدراسة نوعية (كيفية) أي إنها تتكون من ملاحظات عامة حول النظام، وكما تتألف من الأرقام التي يتم الحصول عليها من القياسات المختلفة للنظام. وفي العادة، يستخدم الكيميائيون رمواً معيارية ومعادلات عند تسجيل القياسات والملاحظات، ما يسهل حفظ البيانات، وتكوين قاعدة مشتركة للتوصل مع الكيميائيين. ويُلخص الشكل 1.1 الخطوات الرئيسية في عملية البحث.

وعند اكتمال التجارب وتدوين البيانات، فإن الخطوة المقبلة هي التفسير، وهذا يعني أن العالم يحاول تفسير الظاهرة التي تمت ملاحظتها ودراستها.

ويستند عادة على البيانات التي تم جمعها، ومن ثم يصوغ فرضية أو تفسيراً مؤقتاً لمجموعة من الملاحظات. وبعد ذلك يقوم بتصميم المزيد من التجارب لاختبار صحة الفرضية بجميع الطرق الممكنة، حيث تبدأ العملية من جديد.

وبعد أن يتم جمع كمية كبيرة من البيانات، فإنه من الضروري تلخيص البيانات باختصار، كوضعها بصيغة قانون. وفي العلم، فإن القانون هو عبارة رياضية أو لفظية مختصرة للعلاقة بين الظواهر التي تكون دائماً تحت الظروف ذاتها. فمثلاً يشير قانون نيوتن الثاني في الحركة إلى أن القوة تساوي الكتلة مضروبة في التسارع ($F = ma$). إن a يعني هذا القانون هو أن الزيادة في كتلة الجسم أو تسارعه يزيد من القوة بشكل تناسبي، وإن نقصان الكتلة أو تسارعه يقلل دائماً من القوة.

ويتم إخضاع الفرضيات لاختبارات تجريبية؛ للتأكد من صحتها، حيث تتحول الفرضيات التي تبقى وتصمد إلى نظريات، والنظرية عبارة عن مجموعة من المبادئ الموحدة التي تفسر مجموعة من الحقائق و/أو القوانين التي ترتب عليها. ويتم اختبار النظريات العلمية باستمرار، فإذا تم تخطيط النظرية عن طريق التجربة، يتم التخلي عنها أو تعديلها، بحيث تصبح متسقة مع المشاهدات التجريبية. وقد يستغرق إثبات النظرية أو عدم صحتها سنوات عدة وأحياناً يحتاج إلى قرون، وخاصة بسبب عدم توافر التكنولوجيا الضرورية. فعلى سبيل المثال، احتاجت النظرية الذرية إلى 200 عام للتحقق من المبادئ الأساسية في الكيمياء التي اقترحها الفيلسوف اليوناني القديم ديموقريطس، والتي سوف ندرسها في الفصل الثاني.

التقدم العلمي نادر، وإذا حدث، فإنه بطريقة بطيئة، وبطريقة الخطوة خطوة، ففي بعض الأحيان يسبق القاء النظرية؛ وأحياناً يحدث العكس. وقد يبدأ عالمان العمل في مشروع معين ولديهما الأهداف نفسها، ولكن قد يتبع كل منهما طريقاً مختلفاً، واتجاهات متنوعة كثيراً؛ فالعلماء بشر، وتأثر أنماط تفكيرهم وعملهم بخلفياتهم وتدريبهم وشخصياتهم.

وقد كان تطور العلم غير منتظم وغير منطقي في بعض الأحيان، فالاكتشافات العلمية العظيمة في العادة هي نتيجة مساهمات تركمية وخبرات كثير من الباحثين، مع أن شرف صياغة النظرية أو القانون يعطى عادة لفرد واحد فقط. يدخل عصر الحظ كثيراً في الاكتشافات العلمية، ويرى بعضهم أن الحظ يفضل العقول المهيأة، حيث نحتاج إلى شخص يملك جيد التدريب ليميز أهمية الاكتشافات التي تأتي مصادفة، ويستفيد منها. ولكل قصة نجاح، توجه مئات الحالات التي قضى فيها العلماء سنوات عدة من العمل على المشروعات التي لم تعط نتائج إيجابية، فالإنجازات الإيجابية تأتي بعد كثير من المحاولات الخاطئة. ومع ذلك، فإن التجارب الناجحة ساهمت قليلاً في التقدم المستمر للمعرفة المتعلقة بالعلم الطبيعي. إن حب البحث هو الذي يبقى كثيراً من العلماء في المختبرات.



الشكل 1.1 المستويات الثلاثة لدراسة

الكيمياء وعلاقتها ببعضها. تتعامل الملاحظة مع الأحداث على مستوى العالم الجوهري. وتولف الذرات والجزيئات العالم المجهري؛ أما التمثيلات فهي طريقة علمية مختصرة لوصف التجربة باستخدام الرموز والمعادلات الكيميائية. ويستخدم الكيميائيون معرفتهم حول الذرات والجزيئات لتفسير الظواهر التي تتم ملاحظتها.

3.1 تصنيفات المادة Classifications of Matter

المادة: هي أي شيء يشغل حيزاً وله كتلة، ويهتم علم الكيمياء بدراسة المادة والتغيرات التي تتعرض لها، ويمكن أن توجد المواد جميعها في ثلاث حالات هي: الصلبة، والسائلة والغازية. فالمواد الصلبة أجسام قاسية صلدة لها أشكال محددة، أما السوائل فهي أقل صلادة ومائعة، (أي إن لها خاصية الجريان) وتأخذ شكل الوعاء الذي توضع فيه. في حين تمتاز الغازات بأنها مائعة، وليس لها شكل محدد.

ويمكن أن تتحول المادة من حالة إلى أخرى دون حدوث أي تغير في مكوناتها. فعند تسخين المادة الصلبة (الجليد على سبيل المثال) فإنه سوف ينصهر ليكون السائل (الماء). (وتسمى درجة الحرارة التي يحدث عنها هذا التحول بدرجة الانصهار). وعند الاستمرار في التسخين، يتحول السائل إلى غاز (يحدث هذا التحول عند درجة غليان السائل). أما عند تبريد الغاز، فإنه يتكثف ويتحول إلى سائل، وعند الاستمرار في تبريد السائل، فإنه سيتجمد ويتحول إلى صلب، ويظهر الشكل (2.1) الحالات الثلاث للماء.

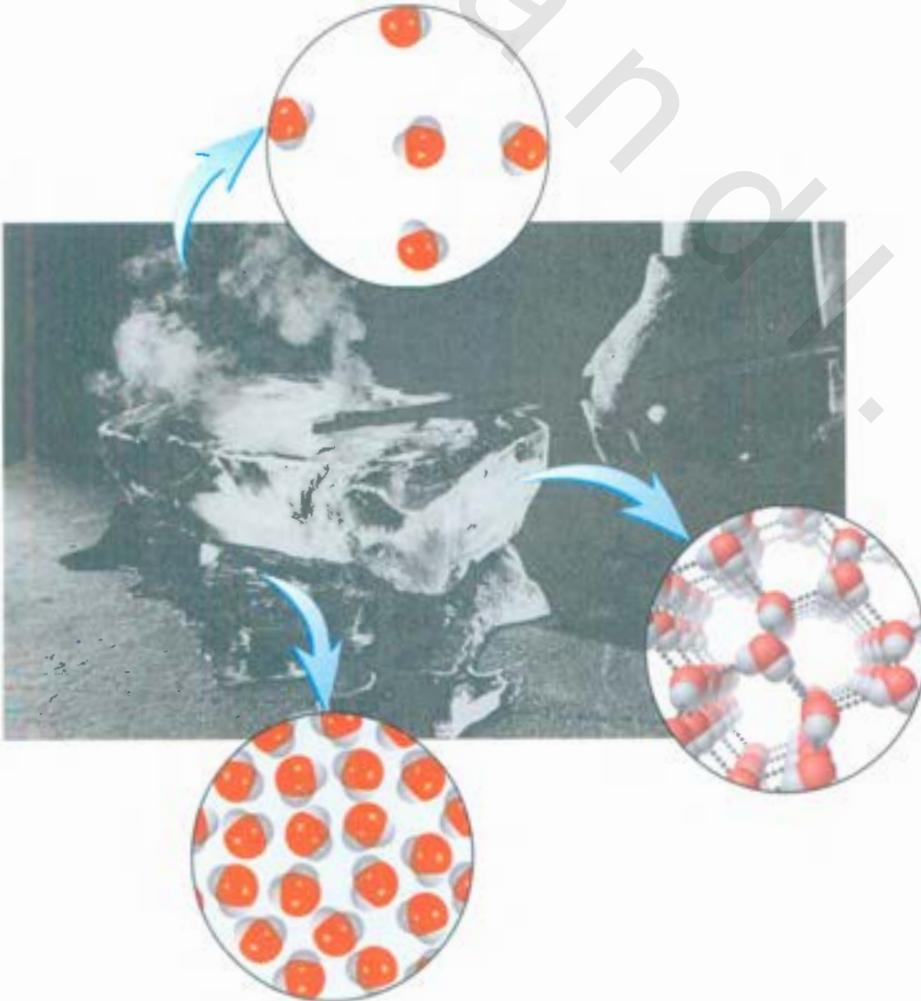
لاحظ أن خصائص الماء فريدة، مقارنة بالمواد الشائعة، حيث إن جزيئات الماء في حالة سبولة أكثر تقارباً، مقارنة بالجزيئات في الحالة الصلبة.

化学

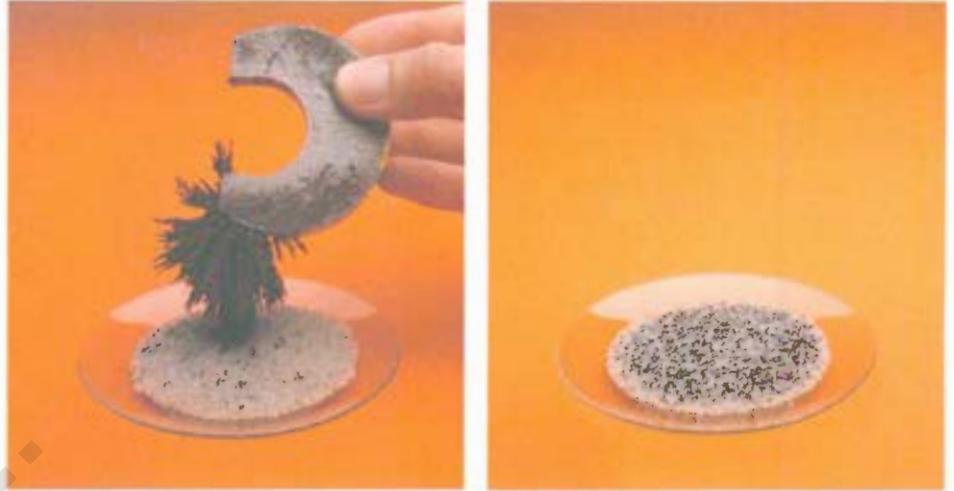
الخصائص الصيفية للكيمياء
تعني دراسة التغير.

الشكل 2.1

حالات المادة الثلاث.
قضيب حديدي ساخن
يحول الثلج إلى ماء سائل
ويخار.



الشكل 3.1 (أ) يحتوي الخليط على
برادة الحديد والرمل. (ب) يفصل
المغناطيس برادة الحديد عن الخليط.
تستعمل التقنية نفسها في فصل الحديد
والفولاذ عن الاجسام غير المغناطيسية مثل
الأمنيوم، والزجاج، والبلاستيك.



(ب)

(أ)

المواد والمخاليط Substances and Mixtures

المادة لها مكونات محددة أو ثابتة، ولها كذلك خصائص مميزة. ومن الأمثلة عليها: الماء والفضة والإيثانول، وملح الطعام (كلوريد الصوديوم) وثنائي أكسيد الكربون. وتختلف المواد عن بعضها في مكوناتها. ويمكن تمييز المواد عن بعضها من خلال المظهر، والرائحة، والطعم، وغيرها من الخصائص. ويوجد حالياً 20 مليون مادة معروفة. وهذا العدد يتزايد بسرعة.

الخليط عبارة عن مزيج من مادتين أو أكثر. حيث تحتفظ المواد المكونة للخليط بخصائصها المميزة. ومن الأمثلة على المخاليط: الهواء، والمشروبات الغازية، والحليب والأسمعت. والمخاليط ليس لها نسب ثابتة، فعينات الهواء التي تُجمع من مناطق مختلفة في المدن تختلف في نسب مكوناتها بسبب الاختلافات في الموقع، ونسب التلوث من مكان إلى آخر. المخاليط قد تكون متجانسة أو غير متجانسة. فعند إذابة ملعقة من السكر في الماء وتحريكها جيداً، تكون مكونات المزيج متشابهة في أجزاء المحلول كلها. ويسمى هذا المحلول مخلوطاً متجانساً. ولكن عند مزج الرص ببرادة الحديد، تبقى حبيبات الرمل وبرادة الحديد مرئية ومنفصلة، ويكون توزيع المكونات غير منتظم، ويسمى هذا مخلوطاً غير متجانس. وعند إضافة الماء إلى الزيت ينشأ نوع آخر من المخاليط غير المتجانسة، وذلك لأن سائل الناتج ليس له مكونات ثابتة. ويتم فصل المخاليط المتجانسة أو غير المتجانسة إلى مكوناتها النقية بطرق فيزيائية دون تغيير هوية المكونات. فمثلاً، يمكن استرجاع السكر من محلول الماء من خلال تسخين المحلول وتبخيره، ويتكف البخار نستعيد الماء. لفصل مخلوط الحديد والرمل، يمكننا استخدام المغناطيس لإزالة برادة الحديد من الرص، إذ الرمل لا يجذب نحو المغناطيس (انظر الشكل 3.1 ب). وبعد الفصل، فإن لمكونات المخلوط المفصولة الترتيب والخصائص التي كانت موجودة لها منذ البداية نفسها.

العناصر والمركبات Elements and Compounds

قد تكون المادة عنصراً أو مركباً. والعنصر هو مادة لا يمكن تقسيمها إلى مواد أصغر بالطرق الكيميائية. وقد تمكن العلماء حالياً من التعرف إلى 114 عنصراً (انظر القائمة الموجودة على الغلاف الداخلي للكتاب).

نشاط تفاعلي:
المواد والمخاليط.
نشاط تفاعلي. تقارير
نظام الإنجاز والابتكار



نشاط تفاعلي:
العناصر
نشاط تفاعلي. ARIS



الجدول 1.1 أسماء بعض العناصر الشائعة ورموزها

الرمز	الاسم	الرمز	الاسم	الرمز	الاسم
Al	ألومنيوم	F	فلور	O	الأكسجين
As	زرنيخ	Au	ذهب	P	فوسفور
Ba	باريوم	H	هيدروجين	Pt	بلاتين
Br	بروم	I	يود	K	بوتاسيوم
Ca	كالسيوم	Fe	حديد	Si	سيلكون
C	كربون	Pb	رصاص	Ag	فضة
Cl	كلور	Mg	ماغنسيوم	Na	صوديوم
Cr	كروم	Hg	زئبق	S	كبريت
Co	كوبالت	Ni	نيكل	Sn	قصدير
Cu	نحاس	N	نيتروجين	Zn	نك

ويستخدم الكيميائيون الرموز الأيجدية للتعبير عن أسماء العناصر. ويكتب الحرف الأول من رمز العنصر دائماً بأحرف كبيرة، أما الحرف الثاني فلا يكتب بأحرف كبيرة. فمثلاً CO هو رمز لعنصر الكوبالت، في حين Co هو صيغة مركب أول أكسيد الكربون الذي يتكون من عنصري الكربون والأكسجين. ويظهر الجدول 1.1 بعض العناصر الشائعة.

ويتم اشتقاق رموز بعض العناصر من أسمائها اللاتينية - فمثلاً، الرمز Au مأخوذ من الكلمة اللاتينية aurum (الذهب) و Fe مأخوذ من الكلمة ferrum (حديد) و Na مأخوذ من natrium (صوديوم)، وأسماء كثير من العناصر مأخوذة من أسمائها باللغة الإنجليزية.

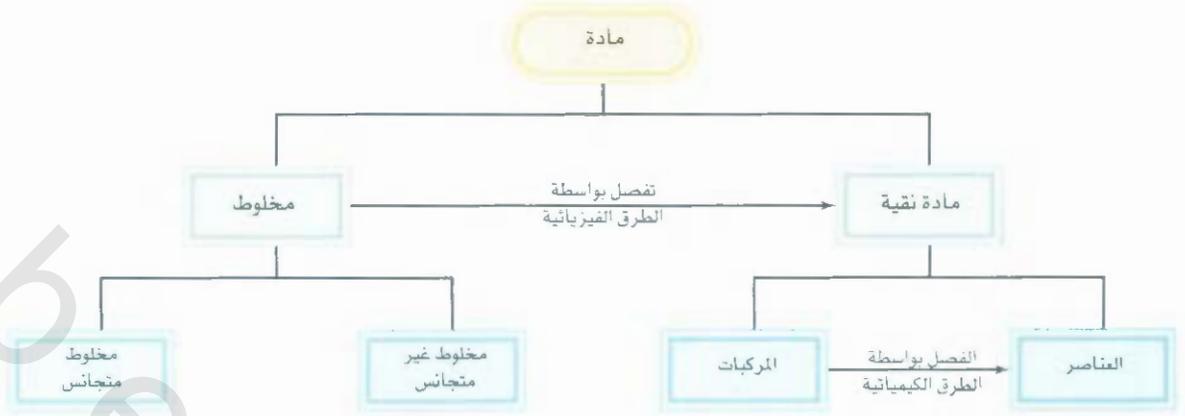
ويبين الشكل (4.1) العناصر الأكثر توافراً في القشرة الأرضية وفي جسم الإنسان. وقد ترى، فإن العناصر الخمسة الأتية: الأكسجين، والسيلكون، والألومنيوم، والحديد، والكالسيوم تشكل أكثر من 90% من مكونات القشرة الأرضية. ويعدّ عنصر الأكسجين أكثر العناصر توافراً في الأنظمة الحية.

وتتفاعل معظم العناصر مع عنصر أو أكثر لتكوين المركبات، ويمكن تعريف المركب بأنه مادة تتكون من اتحاد عنصرين أو أكثر اتحاداً كيميائياً بنسب ثابتة. فمثلاً، يحترق غاز الهيدروجين بوجود غاز الأكسجين لتكوين الماء. وتختلف خصائص المركب الناتج من التفاعل كلياً عن خصائص مكوناته الأصلية. ويتكون الماء من وحدتين من الهيدروجين، ووحدة من الأكسجين، وهذه المكونات لا تتغير بغض النظر عن مصدر الماء، سواء كان من الولايات المتحدة، أو من الصين، أو من المريخ. وبعكس المخالط، يمكن فصل المركبات بطرق كيميائية لي مكوناتها النقية.



الشكل 4.1

(أ) النسبة الكتلية للعناصر المتوافرة في الطبيعة، فمثلاً نسبة توافر الأكسجين 45.5%. وهذا يعني أن عينة من القشرة الأرضية كتلتها 100-غرام تحتوي ما معدله 45.5-غرام أكسجين. (ب) توافر العناصر في جسم الإنسان حسب النسبة الكتلية.



الشكل 5.1

تصنيف مادة.

4.1 لخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة

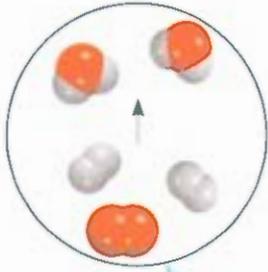
Physical and Chemical Properties of Matter

قرف المواد بخصائصها وبمكوناتها: فاللون، ودرجة الانصهار، ودرجة الغليان، والكثافة هي خصائص فيزيائية. وانشائية الفيزيائية يمكن قياسها وملاحظتها دون إحداث تغير على مكونات المادة أو هويتها. فمثلاً، نستطيع قياس درجة انصهار الثلج بتسخين كتلة منه، وتدوين الدرجة التي يتحول عندها إلى الماء، يختلف الماء عن الثلج في مظهر، وليس في المكونات. لذلك، فهذا تغير فيزيائي: نستطيع تجميد الماء لاستعادة الثلج. لذا، فإن درجة انصهار مادة هي خاصية فيزيائية. وبالطريقة نفسها، وعند القول: إن غاز الهيليوم أخف من الهواء، فإننا نشير بذلك إلى خاصية فيزيائية.

وإن ناحية أخرى، تصف العبارة: "يحترق غاز الهيدروجين بغاز الأوكسجين لتكوين الماء" خاصية كيميائية للهيدروجين: لأنه يجب إجراء تغيير كيميائي لملاحظة هذه الخاصية، وهي خاصية الاحتراق في هذه الحالة. وبعد التغيير ستلاشى المواد الأصلية: غازا الهيدروجين والأوكسجين، ويتكون بدلاً منهما مادة مختلفة كيميائياً هي - الماء، ولا نستطيع استرجاع الهيدروجين والأوكسجين من الماء بتغير فيزيائي كالتغليان أو التجميد.

عند غلي البيضة، يحدث تغيير كيميائي. فعند تعريض البيضة لدرجة حرارة 100°C يحدث تفاعل لصفار البيضة بياضها، حيث يتغير مظهرها الفيزيائي وبنيتها الكيميائية. وعندما يؤكل البيض، فإنه يتغير مرة أخرى بفعل مؤثر في الجسم تسمى إنزيمات. عملية الهضم هذه، هي أيضاً مثال على التغير الكيميائي. وما يحدث خلال هذه العملية يعتمد على الخصائص الكيميائية للإنزيمات والطعام.

إن الخصائص المقاسة للمادة جميعها تصنف ضمن فئتين هما الخواص: الكمية واللاكمية. والقيم المقاسة للخاصية لكمية تعتمد على كمية المادة الموجودة. ويعد كل من الكتلة والطول والحجم خواص كمية. فمزيد من المادة يعني مزيداً من الكتلة. ويمكن إضافة قيم الخاصية الكمية نفسها لبعضها. فمثلاً، كتلة قطعتي عملة نحاسية تساوي حاصل جمع كتل كل منهما. والحجم الكلي الذي يشغله الماء الموجود في كأسين هو حاصل جمع حجمي الماء في كل كأس.



يحترق الهيدروجين في وجود الهواء لتكوين الماء.

لا تعتمد القيمة المقيسة للخواص اللاكمية على كمية المادة المستخدمة. الحرارة خاصية لاكمية. نفترض أن لدينا كأسين من الماء لهما درجة الحرارة نفسها. فإذا أضفنا إلى أحدهما كأس أكبر. فإن درجة حرارة الماء الموجود في الوعاء الأكبر سوف تكون مساوية لدرجة حرارة الماء في الكأسين المنفصلتين. وبمعكس الكتلة والحجم. فإن درجة الحرارة والخواص اللاكمية الأخرى كدرجة الانصهار، والغليان، والكثافة غير قابلة للجمع.

5.1 القياس Measurement

تعتمد دراسة الكيمياء على القياس بشكل كبير. فعلى سبيل المثال، يستخدم الكيميائيون القياسات لمقارنة خواص المواد المختلفة والتعامل مع نتائج التجارب. هناك كثير من الأدوات الشائعة يمكننا من إجراء قياسات خواص المواد: الشريط المتر يقيس الطول، ويقاس كل من السحاحة، والماصة، والمخبار المدرج، والديرق لحجمي، لحجم. أما الميزان فيقيس الكتلة: في حين يقيس ميزان الحرارة درجة الحرارة. وتزودنا هذه الأدوات بقياسات للخواص المجهرية التي يمكن تحديدها بشكل مباشر. أما الخواص المجهرية على المستوى الذري أو الجزيئي فيجب أن يتم تحديدها بطريقة غير مباشرة، كما سنرى في الفصل الثاني.

وتكتب عادة الكميات المقيسة كرقم مع وحدة مناسبة. فمثلاً، عندما نقول: إن المسافة بين نيويورك وسان فرانسيسكو 5166 دون وحدة، فإن هذا الرقم ليس له معنى. لذا، يجب أن نحدد أن المسافة هي 5166 كيلومتراً. وفي بعض الأحيان، تعدّ الوحدات ضرورية لإعطاء قياسات صحيحة.

وحدات SI

منذ سنوات عدة، سجل العلماء قياساتهم بالوحدات المترية التي ترتبط مع بعضها بقوة الرقم 10. وفي عام 1960 اقترح المؤتمر العام للمعايير والأوزان المسؤول عالمياً عن الوحدات نظاماً مترياً معدلاً سماه النظام العالمي

نشاط تفاعلي

وحدات SI

نشاط تفاعلي ARIS

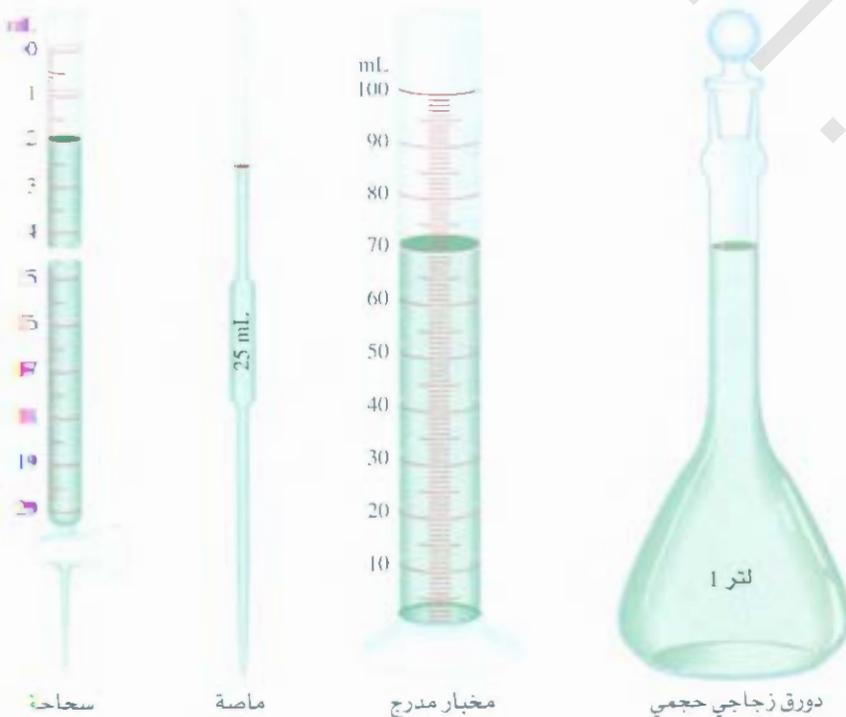
نشاط تفاعلي

المقطع الابتدائي نشاط

تفاعلي ARIS

الشكل 6.1

توجد بعض الأدوات والأجهزة الشائعة لقياس كميات المواد المختلفة في مختبر الكيمياء. ولا توجد علاقة بينها سنناقش استعمالات هذه الأجهزة والأدوات في الفصل 4.



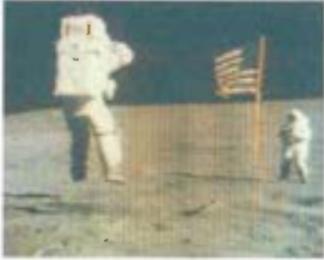
الجدول 2.1 وحدات SI الأساسية

الرمز	اسم الوحدة	الكمية الرئيسية
m	المتر	الطول
kg	كيلوجرام	الكتلة
s	الثانية	الزمن
A	الأمبير	لتيار الكهربائي
K	كلفن	درجة الحرارة
mol	المول	كمية المادة
cd	كاندلا	شدة الضوء

للوحدة ويختصر بالحرفين SI (وهما اختصار للجملة الفرنسية System International d'Units). ويظهر الجدول 2.1 وحدات SI السبعة الأساسية، ويمكن اشتقاق وحدات أخرى للقياسات من هذه الوحدات الأساسية. وقد تم تعديل وحدات SI باستخدام الفواصل من خلال سلسلة من البادئات كما يظهر في الجدول 3.1. وسوف نستخدم في هذا الكتاب الوحدات المترية ووحدات SI.

الكتلة والوزن Mass and Weight

الكتلة هي مقياس لكمية المادة في الجسم. ومع أن الكتلة والوزن يشيران إلى كميات مختلفة، إلا أنه يتم غالباً الخلط بين مصطلحي الكتلة والوزن. فالوزن هو القوة التي تؤثر بها الجاذبية الأرضية في الجسم. فالتفاحة التي تسقط من الشجرة يتم سحبها إلى أسفل بسبب قوة الجاذبية الأرضية. إن كتلة التفاحة ثابتة. ولا تعتمد على موقعها. ولكن الوزن يعتمد على الموقع. فمثلاً، تزن حبة التفاح على سطح القمر سدس وزنها على الأرض: لأن كتلة القمر أقل. ولهذا، يستطيع رواد الفضاء القفز بحرية على سطح القمر على الرغم من الأدوات والمواد الثقيلة التي يحملونها. ويمكن تحديد كتلة الجسم باستخدام الميزان، ونطلق على هذه العملية بصورة غريبة التوزين.



رائد فضاء يقفز على سطح القمر.

الجدول 3.1 تستعمل البادئات في وحدات المقاسات العالمية (SI)

التمتع البدائي	الرمز	القياس	مثال
تيرا	T	1,000,000,000,000, or 10^{12}	1 terameter (Tm) = 1×10^{12} m
جيجا	G	1,000,000,000, or 10^9	1 gigameter (Gm) = 1×10^9 m
ميجا	M	1,000,000, or 10^6	1 megameter (Mm) = 1×10^6 m
كيلو	k	1,000, or 10^3	1 kilometer (km) = 1×10^3 m
ديسي	d	1/10, or 10^{-1}	1 decimeter (dm) = 0.1 m
سنطي	c	1/100, or 10^{-2}	1 centimeter (cm) = 0.01 m
ميلي	m	1/1,000, or 10^{-3}	1 millimeter (mm) = 0.001 m
مايكرو	μ	1/1,000,000, or 10^{-6}	1 micrometer (μ m) = 1×10^{-6} m
نانو	n	1/1,000,000,000, or 10^{-9}	1 nanometer (nm) = 1×10^{-9} m
بيكو	p	1/1,000,000,000,000, or 10^{-12}	1 picometer (pm) = 1×10^{-12} m

إن وحدة الكتلة في نظام وحدات SI الأساسية هو كيلوجرام (kg) ولكن وحدة الجرام الصغيرة تعد أكثر قبولاً في الكيمياء.

$$1 \text{ kg} = 1000 \text{ g} = 1 \times 10^3 \text{ g}$$

الحجم Volume

الحجم هو مكعب الطول (m) ولذلك، فإن وحدة الحجم المشتقة من SI هي متر مكعب (m^3)، وعادة يتأمل الكيميائيون مع أحجام أصغر بكثير مثل سنتيمتر مكعب (cm^3) وديسيمتر مكعب (dm^3).

$$1 \text{ cm}^3 = (1 \times 10^{-2} \text{ m})^3 = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ dm}^3 = (1 \times 10^{-1} \text{ m})^3 = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

وهناك وحدة شائعة للحجم من غير نظام SI هي اللتر، (L)، وهو الحجم الذي يشغله ديسيمتر مكعب واحد، ويستخدم الكيميائيون عادة L و mL لقياس حجم السائل، حيث إن اللتر الواحد = 1000 ليلتر (mL) أو 1000 سنتيمتر مكعب.

$$1 \text{ L} = 1000 \text{ mL}$$

$$= 1000 \text{ cm}^3$$

$$= 1 \text{ dm}^3$$

ومليمتر واحد يساوي سنتيمترًا مكعباً واحداً

$$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3$$

ويقارن الشكل 7.1 بين السعات النسبية للحجمين.

الكثافة Density

الكثافة هي كتلة الجسم مقسومة على حجمه.

$$\frac{\text{الكتلة}}{\text{الحجم}} = \text{الكثافة}$$

أو

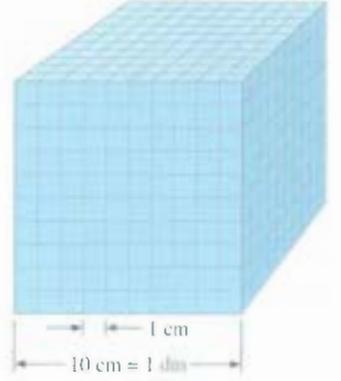
$$d = \frac{m}{V} \quad (1.1)$$

حيث إن d هي الكثافة و m كتلة الجسم و V حجمه.

لاحظ أن الكثافة هي خاصية لاقمية، ولا تعتمد على كمية المادة الموجودة؛ لأن الحجم يزداد عندما تزداد الكتلة، لذلك تبقى نسبة الكمييتين نفسها دائماً لمادة معينة.

والوحدة المشتقة للكثافة بحسب نظام SI هي كيلوجرام لكل متر مكعب (kg/m^3). وهذه الوحدة كبيرة جداً لمعظم التطبيقات الكيميائية؛ لذا، يشيع استخدام جرامات لكل سنتيمتر مكعب (g/cm^3) والمكافئ لها جرامات لكل مليلتر (g/mL) لقياس كثافة المواد الصلبة والسائلة. ويبين الجدول 4.1 كثافة بعض المواد.

الحجم : 1000 cm^3 ;
1000 mL;
1 dm³;
1 L



الحجم : 1 cm^3 ;
1 mL



الشكل 7.1

المقارنة بين حجمي 1 mL و 100 mL.

نشاط تفاعلي

الكتلة

نشاط تفاعلي ARIS

الجدول 4.1

الكثافة لبعض العناصر عند درجة حرارة 25°C

العنصر	الكثافة (g/cm^3)
الهواء*	0.001
الإيثانول	0.79
الماء	1.00
الزئبق	13.6
ملح الطعام	2.2
حديد	7.9
ذهب	19.3
أوزميم**	22.6

* قسمة عند ضغط جوي مقداره 1 atm

** أوزميم هو أكثر العناصر المعروفة كثافة



سبائك من الذهب

مسائل مشابهة 17.1، 18.1

لاحظ أن وحدة كلفن لا تمتلك إشارة لمقياس درجة الحرارة لذا درجات الحرارة المقاسة بوحدة الكلفن لا يمكن أن تكون سالبة.

مثال 1.1

الذهب معدن نقي، وغير نشط كيميائياً. يستخدم بشكل رئيس في الجواهر والأجهزة الإلكترونية، وطب الأسنان. فإذا كانت هناك قطعة من سبيكة ذهبية كتلتها 301 g وحجمها 15.6 cm^3 احسب كثافة الذهب.

الحل: تم إعطاء الكتلة والحجم، والمطلوب حساب الكثافة. لذلك، من المعادلة (1.1)

$$d = \frac{m}{V}$$

$$= \frac{301 \text{ g}}{15.6 \text{ cm}^3}$$

$$= 19.3 \text{ g/cm}^3$$

تعمين تطبيقي: قطعة من معدن البلاتين كثافتها 21.5 g/cm^3 وحجمها 4.49 cm^3 . ما كتلتها؟

مقاييس درجة الحرارة Temperature Scales

توجد حياً ثلاثة مقاييس مستخدمة لتحديد درجة الحرارة. ووحدات هذه المقاييس هي $^{\circ}\text{F}$ (درجات فهرنهايت)، و $^{\circ}\text{C}$ (درجات سيلزيوس) و K (كلفن). وفي مقياس فهرنهايت الذي يستخدم كثيراً في الولايات المتحدة الأمريكية خارج المختبر، تكون درجات تجمد الماء وجليانه بالضبط 32°F و 212°F درجة فهرنهايت على الترتيب. أما مقياس سيلزيوس فيقسم المدى بين درجة تجمد الماء $^{\circ}\text{C}$ ودرجة غليانه 100°C إلى 100 درجة. وكما يظهر الجدول 2.1 فإن الكلفن هو الوحدة الأساسية في نظام SI. فهو مقياس درجة الحرارة المطلقة. ونعني بالمطلق أن الصفر على مقياس كلفن الذي يشار إليه بـ 0-K هو أدنى درجة حرارة يمكن الوصول إليها نظرياً. وعلى الجانب الآخر، تركز 0°F و 0°C على سلوك المادة التي تم اختيارها عشوائياً، وهي الماء. ويتوازن الشكل 8.1 بين المقاييس الثلاثة لدرجة الحرارة. يبلغ حجم الدرجة الواحدة على مقياس فهرنهايت 180/100 أو 9/5 من الدرجة على مقياس سيلزيوس. ولتحويل درجة فهرنهايت إلى درجة سيلزيوس، نكتب

$$^{\circ}\text{C} = (^{\circ}\text{F} - 32^{\circ}\text{F}) \times \frac{5 \text{ C}}{9 \text{ F}} \quad (2.1)$$

وتستخدم المعادلة السابقة لتحويل درجات سيلزيوس إلى فهرنهايت.

$$^{\circ}\text{F} = \frac{9^{\circ}\text{F}}{5^{\circ}\text{C}} \times (^{\circ}\text{C}) + 32^{\circ}\text{F} \quad (3.1)$$

ويعتبر كل من مقياس سيلزيوس وكلفن وحدات لها مقدار متساوٍ، وهذا يعني أن درجة سيلزيوس واحدة تكافئ درجة كلفن واحدة. بينت لنتائج التجريبية أن الصفر المطلق على مقياس كلفن يكافئ -273.15°C على مقياس سيلزيوس. لهذا، تستخدم المعادلة الآتية لتحويل درجات سيلزيوس إلى كلفن.

$$? \text{ K} = (^{\circ}\text{C} + 273.15^{\circ}\text{C}) \frac{1 \text{ K}}{1^{\circ}\text{C}} \quad (4.1)$$



الشكل 8.1

المقارنة بين 3 مقاييس لدرجة الحرارة المتوي والفهرنهايتي (سيلسيوس) والمطلق (كلفن) لاحظ وجود مئة درجة بين درجة تجمد الماء ودرجة غليانه على المقياس المتوي وتوجد 180 درجة بين الدرجتين المذكورتين للماء على المقياس الفهرنهايتي. وكان يطلق على المقياس المتوي المقياس الدرجة المتوي.

مثال 2.1

(أ) نستخدم سبيكة مصنعة من القصدير والرصاص في لحام الدوائر الكهربائية تبلغ درجة انصهار سبيكة معينة 224°C ما درجة الانصهار بدرجات فهرنهايت؟ (ب) درجة غليان هيليوم هي 4°K بين العناصر، وتبلغ -452°F . حول هذه الدرجة إلى درجات سلزيوس. (ج) الزئبق هو المعين الوحيد الذي يوجد في شكل سائل على درجة حرارة الغرفة، وهو ينصهر عند -38.9°C . حول درجة انصهاره إلى درجات كلفن. **الحل:** تتطلب هذه الفروع إجراء تحويلات لدرجة الحرارة. لذلك، نحتاج إلى المعادلات (2.1)، (3.1)، (4.1). تذكر أن أدنى درجة على مقياس كلفن هي الصفر 0 K لذلك لا يمكن أن تكون سالبة. (أ) يتم إجراء هذا التحويل بكتابة

$$\frac{9^{\circ}\text{F}}{5^{\circ}\text{C}} \times (224^{\circ}\text{C}) + 32^{\circ}\text{F} = 435^{\circ}\text{F}$$

(ب) وهنا لدينا

$$(-452^{\circ}\text{F} - 32^{\circ}\text{F}) \times \frac{5^{\circ}\text{C}}{9^{\circ}\text{F}} = -269^{\circ}\text{C}$$

(ج) درجة انصهار الزئبق بمقياس كلفن تعطى بـ

$$(-38.9^{\circ}\text{C} + 273.15^{\circ}\text{C}) \times \frac{1^{\circ}\text{K}}{1^{\circ}\text{C}} = 234.3^{\circ}\text{K}$$

تمرين تطبيقي: حول (أ) 327.5°C (درجة انصهار الرصاص) إلى درجات فهرنهايت. (ب) 172.7°F (درجة غليان الايثانول إلى درجات سيلسية (مئوية) (ج) 77°K درجة غليان سائل اميتروجين) إلى درجات سيلوسية مئوية).



تستخدم سبيكة اللحام في أعمال البناء والدوائر الكهربائية.

مسائل مشابهة 20.1.19.1.

الجمع والطرح

الجمع والطرح باستخدام الترميز العلمي، تكتب أولاً كل كمية - لنقل N_1 و N_2 - بالأس نفسه x ، ثم نضيف N_1 و N_2 ؛ يبقى الأس كما هو. ادرس الأمثلة الآتية:

$$\begin{aligned}(7.4 \times 10^3) + (2.1 \times 10^3) &= 9.5 \times 10^3 \\ (4.31 \times 10^4) + (3.9 \times 10^3) &= (4.31 \times 10^4) + (0.39 \times 10^4) \\ &= 4.70 \times 10^4 \\ (2.22 \times 10^{-2}) - (4.10 \times 10^{-3}) &= (2.22 \times 10^{-2}) - (0.41 \times 10^{-2}) \\ &= 1.81 \times 10^{-2}\end{aligned}$$

الضرب والقسمة

نضرب الأرقام المعبر عنها بالترميز العلمي، نضرب الكمية N_1 و N_2 بالطريقة المعتادة ولكن تضاد الأسس لبعضها. للقسمة باستخدام الترميز العلمي تقسم N_1 و N_2 بالطريقة المعتادة، وتطرح الأسس من بعضها. توضح الأمثلة الآتية كيفية إنجاز هذه العمليات:

$$\begin{aligned}(3.0 \times 10^4) \times (5.0 \times 10^2) &= (8.0 \times 5.0)(10^{4+2}) \\ &= 40 \times 10^6 \\ &= 4.0 \times 10^7 \\ (4.0 \times 10^{-5}) \times (7.0 \times 10^3) &= (4.0 \times 7.0)(10^{-5+3}) \\ &= 28 \times 10^{-2} \\ &= 2.8 \times 10^{-1} \\ \frac{6.9 \times 10^7}{3.0 \times 10^{-5}} &= \frac{6.9}{3.0} \times 10^{7-(-5)} \\ &= 2.3 \times 10^{12} \\ \frac{8.5 \times 10^4}{5.0 \times 10^9} &= \frac{8.5}{5.0} \times 10^{4-9} \\ &= 1.7 \times 10^{-5}\end{aligned}$$

الأرقام المعنوية Significant Figures

باستثناء، عندما تكون الأرقام جميعها صحيحة (مثلاً عند عد أعداد الطلاب في الصف) فإنه من المستحيل الحصول على قيمة مكافئة تماماً للكمية التي يتم قياسها تحت التجربة. لذا، فمن المهم أن نشير إلى نسبة الخطأ في القياس عن طريق التحديد الواضح لعدد الأرقام المعنوية؛ وهي التي تعني الأرقام ذات المعنى في الكمية المحسوبة أو المقاسة. وعند استعمال الأرقام المعنوية، فإن الرقم الأخير يعدّ غير مؤكد. فمثلاً قد نقيس حجم كمية من السائل باستخدام مخبر مدرج بتدرج يعطي خطأ قياس لغاية 1 mL. فإذا كان الحجم 6 mL، فإن القيمة الصحيحة تكون بين 5 mL و 7 mL. ويكون حجم السائل (6 ± 1) mL وفي هذه الحالة يوجد فقط رقم معنوي واحد (وهو 6) وهو غير مؤكد. إما زيادة أو نقصاناً بـ 1 mL واحد. وللحصول على مزيد من الدقة، يمكن استخدام مخبر مدرج له تقسيمات أدق. لذلك، فإن الحجم الذي نقيسه يكون غير مؤكد بمقدار 0.1 mL فقط. فإذا كان حجم السائل 6.0 mL، فإننا نعتبر عن الكمية كالآتي: (6.0 ± 0.1) mL وتكون القيمة الصحيحة في مكان ما بين 5.9 mL و 6.1 mL. ويمكن أيضاً تحسين أدوات القياس والحصول على المزيد من الأرقام المعنوية، ولكن في كل حالة يكون الرقم الأخير دائماً غير مؤكد؛ أي إن مقدار الخطأ في القياس يعتمد على أداة القياس المستخدمة.

ويظهر الشكل 9.1 ميزاناً حديثاً؛ ويوجد موازين مشابهة له في كثير من مختبرات الكيمياء العامة، وهي تقيس كتل الأجسام لغاية أربع منازل عشرية. ولهذا، فإن الكتل المقيسة تتضمن أربعة أرقام معنوية 0.8642 g أو أكثر 3.9745 g . وتبين عدد الأرقام المعنوية في أي قياس كالكتلة مثلاً، يؤكد أن الحسابات التي تتم على البيانات سوف تعكس دقة القياس.

إرشادات لاستخدام الأرقام المعنوية

يجب أن نكون دائماً حريصين في العمل العلمي على كتابة العدد المناسب للأرقام المعنوية. وبشكل عام، فإنه من السهولة تحديد عدد الأرقام المعنوية في أي عدد من خلال اتباع القواعد الآتية:

1 بعد أي رقم غير الصفر رقماً معنوياً. فمثلاً، 845 cm به ثلاثة أرقام معنوية. أما 1.234 kg فيحتوي على أربعة أرقام معنوية. وهكذا.

2 تعد الأصفار الواقعة بين الأرقام غير الصفرية أرقاماً معنوية. فمثلاً، 606 m يحتوي على ثلاثة أرقام معنوية. والرقم 40.501 kg يحتوي على خمسة أرقام معنوية. وهكذا.

3 الأصفار الواقعة على يسار أول رقم غير الصفر لا تعد معنوية. والفرض من وضعها هو تحديد موقع النقطة العشرية. فمثلاً 0.08 L يحتوي على رقم معنوي واحد و 0.000349 يحتوي على ثلاثة أرقام معنوية. وهكذا.

4 إذا كان الرقم أكبر من 1، فإن الأصفار جميعها التي تكتب على يمين النقطة العشرية تعد أرقاماً معنوية. فمثلاً، 2.0 mg يحتوي على رقمين معنويين. و 40.062 mL يحتوي على خمسة أرقام معنوية. و 3.040 dm يحتوي على أربعة أرقام معنوية. أما إذا كان الرقم أقل من 1، فإن الأصفار التي تقع في نهاية الرقم، والأصفار التي تقع بين أرقام غير الصفر تعد معنوية، وهذا يعني أن 0.090 kg يحتوي على رقمين معنويين. أما 0.3005 فيحتوي على أربعة أرقام معنوية، و 0.00420 min لديه ثلاثة أرقام معنوية. وهكذا.

5. ما بالنسبة إلى الأرقام التي لا تحتوي على منازل عشرية فإن الأصفار الزائدة (الأصفار التي تعقب آخر رقم غير صفر) قد تعد أو لا تعد معنوية. فمثلاً، 400 cm قد تحتوي على رقم معنوي واحد (الرقم 4)، أو رقمين معنويين (4C) أو ثلاثة أرقام معنوية (400) ولا نستطيع تحديد أي الإجابات صحيحة دون مزيد من المعلومات. ويمكن تجنب الالتباس من خلال استخدام الترميز العلمي. وفي هذه الحالة، يمكن كتابة الرقم (4C) بحيث يحتوي على رقم معنوي واحد 4×10^2 وللدلالة على رقمين معنويين يكتب بصورة 4.0×10^2 . وتعبير عن ثلاثة أرقام معنوية يكتب بصورة 4.00×10^2 .

مثال 3.1

حدد عدد الأرقام المعنوية في القياسات الآتية: (أ) 478 cm (ب) 6.01 g (ج) 0.825 m (د) 0.043 kg

(هـ) $1.310 \times 10^{22} \text{ atm}$ (و) 7000 mL

الحل (أ) ثلاثة أرقام معنوية؛ لعدم وجود صفر بين هذه الأرقام. (ب) ثلاثة أرقام معنوية؛ لأن الصفر الذي يقع بين أرقام غير صفرية يعد معنوياً. (ج) ثلاثة أرقام معنوية؛ لأن الصفر الذي يقع على يسار أول رقم غير الصفر لا يعد معنوياً. (د) عددان معنويان؛ للسبب المذكور في فرع (ج) نفسه. (هـ) أربعة أرقام؛ لأن الرقم أكبر من 1. إذن، فالأصفار التي تكتب على يمين النقطة جميعها معنوية. (و) هذه حالة غير واضحة؛ قد يحتوي على أربعة أرقام معنوية (7.000×10^3) أو ثلاثة (7.00×10^3) أو رقمين (7.0×10^3) أو رقم واحد 7×10^3 ويوضح هذا المثال أهمية استخدام الترميز العلمي لإظهار العدد الصحيح للأرقام المعنوية.

تمرين تطبيقي حدد عدد الأرقام المعنوية في القياسات الآتية: (أ) 24 mL (ب) 3.001 g (ج) 0.0320 m^3

(د) جزئيات $4 \times 10^4 \text{ kg}$ (هـ) 560 kg



الشكل 9.1

ميزان ذو الكفة الواحدة

وهناك مجموعة أخرى من القواعد تساعدنا على التعامل مع الأرقام المعنوية عند إجراء الحسابات، هي:

1. في عمليتي الجمع والطرح، فإن الإجابة لا يمكن أن تتضمن منازل على يمين الفاصلة تريد عما هو موجود في أي من الأرقام الأصلية. انظر إلى الأمثلة الآتية:

$$\begin{array}{r} 89.332 \\ + 1.1 \\ \hline 90.432 \end{array} \leftarrow \text{منزلة واحدة بعد النقطة العشرية}$$

نحو 90.4

$$\begin{array}{r} 2.097 \\ - 0.12 \\ \hline 1.977 \end{array} \leftarrow \text{منزلتان بعد النقطة العشرية}$$

نحو 1.98

وتتم إجراءات التدوير كما يأتي: لتدوير الرقم عن نقطة معينة، فإننا نسقط المنازل التي تعقبه إذ كان أول رقم منها أقل من 5. فالرقم 8.724 يدور إلى 8.72 وذلك إذا أردنا الحصول على منزلتين بعد النقطة العشرية. أما إذا كان أول رقم يعقب نقطة معينة مساوياً أو أكبر من 5، فإننا نضيف واحداً إلى الرقم السابق؛ فمثلاً يدور الرقم 8.727 إلى 8.73 والرقم 0.425 يدور إلى 0.43.

2. في عمليتي الضرب والقسمة يحدد عدد الأرقام المعنوية في الناتج النهائي للضرب أو القسمة بحسب الرقم الأصلي الذي لديه العدد الأقل من الأرقام المعنوية. وتوضح الأمثلة الآتية هذه القاعدة:

$$2.8 \times 4.5039 = 12.61092 \leftarrow \text{نحو 3}$$

$$\frac{6.85}{112.04} = 0.0611388789 \leftarrow \text{نحو 0.0611}$$

3. تذكر: تحتوي الأرقام الصحيحة التي تحصل عليها من التعريفات (مثلاً قدم واحد = 12 in) حيث يعدّ رقمًا صحيحاً) أو التي تحصل عليها بعد الأشياء عدداً لا نهائياً من الأرقام المعنوية.

مثال 4.1

قم بإجراء العمليات الحسابية الآتية مبيّناً العدد الصحيح من الأرقام المعنوية.

(أ) $11,254.1 \text{ g} + 0.1983 \text{ g}$ (ب) $66.59 \text{ L} - 3.113 \text{ L}$

(ج) $8.16 \text{ m} \times 5.1355$ (د) $0.0154 \text{ kg} + 88.3 \text{ mL}$

(هـ) $2.64 \times 10^3 \text{ cm} + 3.27 \times 10^2 \text{ cm}$

الحل: في عمليتي الجمع والطرح، فإن عدد المنازل العشرية في الإجابة يتحدد بالعدد الذي يحتوي على أقل منازل عشرية. وفي عمليتي الضرب والقسمة، فإن الأرقام المعنوية في الإجابة تحدد بحسب الرقم الذي يحتوي على الأرقام المعنوية الأقل.

$$\begin{array}{r} 1,254.1 \text{ g} \\ + 0.1983 \text{ g} \\ \hline 1,254.2983 \text{ g} \end{array} \leftarrow \text{نحو } 11,254.3 \text{ g} \quad (\text{أ})$$

$$\begin{array}{r} 66.59 \text{ L} \\ - 3.113 \text{ L} \\ \hline 63.477 \text{ L} \end{array} \leftarrow \text{نحو } 63.48 \text{ L} \quad (\text{ب})$$

$$8.16 \text{ m} \times 5.1355 = 41.90568 \text{ m} \leftarrow 41.9 \text{ m} \quad (\text{ج})$$

$$\frac{0.0154 \text{ kg}}{88.3 \text{ mL}} = 0.000174405436 \text{ kg/mL} \leftarrow 0.000174 \text{ kg/mL} \quad (\text{د})$$

أو $1.74 \times 10^{-4} \text{ kg/mL}$

(يتبع)

(د) نحول أولاً $3.27 \times 10^2 \text{ cm}$ إلى $0.327 \times 10^3 \text{ cm}$ ثم نجري عملية الإضافة
 $(2.64 \text{ cm} + 0.327 \text{ cm}) \times 10^3$. وباتباع الطريقة نفسها في (أ) نحصل على الجواب $2.97 \times 10^3 \text{ cm}$.

مسائل مشابهة: 29، 30.1، 1.

تمرين تطبيقي: قم بإجراء العمليات الحسابية الآتية، ودور الإجابات للحصول على الأرقام المعنوية
 المطلوبة (أ) $26.5862 \text{ L} + 0.17 \text{ L}$ (ب) $9.1 \text{ g} - 4.682 \text{ g}$ (ج) $7.1 \times 10^4 \text{ dm} + 2.2654 \times 10^2 \text{ dm}$ (د) $6.54 \text{ g} + 86.5542 \text{ mL}$
 (هـ) $(8.62 \times 10^3 \text{ m}) - (7.55 \times 10^4 \text{ m})$

ن طريقة التقريب السابقة تطبق في العمليات الحسابية ذات الخطوة الواحدة، وفي حالة سلسلة حسابات، أي الحسابات التي تتضمن أكثر من خطوة، يمكن أن نحصل على إجابة مختلفة، وذلك اعتماداً على كيفية إجراء عملية التدوير. انظر إلى العمليات الحسابية الآتية التي تتضمن خطوتين:

$$A \times B = C \quad \text{الخطوة الأولى}$$

$$C \times D = E \quad \text{الخطوة الثانية}$$

لنفترض أن $D = 2.11$ و $B = 8.45$ و $A = 3.66$. سوف نحصل على قيم مختلفة لـ E ويعتمد ذلك على ما إذا كنا سندور E إلى ثلاثة أرقام معنوية (طريقة 1) أو أربعة أرقام معنوية (طريقة 2).

طريقة 2	طريقة 1
$3.66 \times 8.45 = 30.93$	$3.66 \times 8.45 = 30.9$
$30.93 \times 2.11 = 65.3$	$30.9 \times 2.11 = 65.2$

ولكن، إذا أجريت العملية الحسابية الآتية $3.66 \times 8.45 \times 2.11$ باستخدام الآلة الحاسبة دون تدوير للجواب الوسيط، ستكون الإجابة 65.3 هي E. على الرغم من الاحتفاظ برقم يزيد على العدد المسموح به من الأرقام المعنوية لجواب الوسيط، إلا أنه يساعدنا على إزالة الأخطاء من عملية التدوير. وهذه الطريقة غير ضرورية في معظم الحسابات: لأن الفرق بين الإجابات قليل جداً. لذلك، في معظم الأمثلة والأسئلة الواردة في نهاية الفصول، التي تحتاج إلى تدوير إجابتها وسيطة، فإن معظم الإجابات الوسيطة أو النهائية سوف يتم تدويرها. ولهذا، فإنه يتم تقريب أرقام الإجابة الوسيطة والجواب النهائي. وذلك في الأمثلة والأسئلة الواردة في نهاية الفصل.

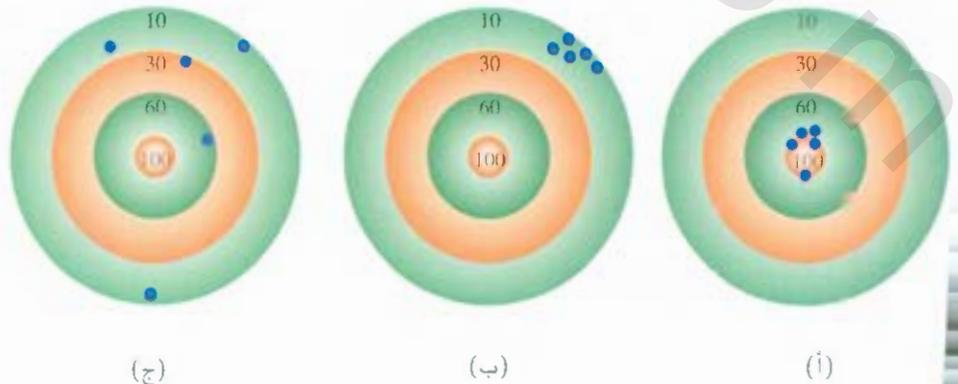
صحة القياس ودقته Accuracy and Precision

عند مناقشة موضوع القياسات والأرقام المعنوية، من المفيد التمييز بين صحة القياس ودقته. تدل صحة القياس على مقدار قرب القيمة المقاسة من القيمة الحقيقية للكمية المقاسة. ويميز العلماء بين صحة القياس ودقته، حيث تدل دقة القياس على مدى تقارب قياسين أو أكثر من بعضهما للكمية المقاسة نفسها (الشكل 10.1)

نشاط تفاعلي
 صحة القياس والدقة
 نشاط تفاعلي ARIS

الشكل 10.1

يبين توزيع السهام على لوح لعبة الرشق الفرق بين الصحة والدقة (أ) صحيح ودقيق. (ب) غير دقيق ولكن صحيح. (ج) غير دقيق وغير صحيح. النقاط الزرقاء تبين مواقع السهام.



إن الفرق بين صحة القياس ودقته غير ملحوظ، ولكنه مهم. لنفترض مثلاً أنه طلب من ثلاثة طلاب تحديد كتلة سلك نحاسي. وقد أجرى كل طالب عملية القياس مرتين.

طالب ج	طالب ب	طالب أ	
2.000 g	1.972 g	1.964 g	
2.002 g	1.968 g	1.978 g	
2.001 g	1.970 g	1.971 g	القيمة المتوسطة

القيمة الحقيقية لكتلة السلك هي 2.000 g. ولهذا، فإن نتائج الطالب (ب) أكثر دقة من نتائج الطالب (أ). تتحرف الأرقام 1.972 g و 1.968 g عن القيمة 1.970 g بمقدار أقل من انحراف الأرقام 1.964 g و 1.978 g عن القيمة (1.971) ولكن كلاً من نتيجتهما ليست صحيحة بشكل كبير.

لاحظ أن نتائج الطالب (ج) ليست أكثر دقة فقط، ولكنها أكثر صحة كذلك؛ لأن القيمة المتوسطة هي الأقرب إلى القيمة الحقيقية. وعادة، فإن القياسات ذات الصحة العالية تكون دقيقة أيضاً. ومن ناحية أخرى: فإن القياسات عالية الدقة ليست بالضرورة ضماناً للحصول على نتائج صحيحة، فعلى سبيل المثال، فإن الميزان غير المعاير يمكن أن يعطي قراءات دقيقة، ولكنها خطأ.

7.1 التحليل البعدي في حل المسائل

Dimensional Analysis in Solving Problems

إن القياسات الدقيقة والاستخدام المناسب للأرقام المعنوية وإجراء العمليات الحسابية الصحيحة سيؤدي إلى الحصول على نتائج رقمية صحيحة. ولكن حتى تكون الإجابات ذات معنى، يجب أن نعبّر عنها بالوحدات المناسبة. والطريقة التي تستخدم للتحويل بين الوحدات في حل المسائل تسمى التحليل البعدي (وتعبر أيضاً بطريقة عامل الوسم). وهي تقنية بسيطة تحتاج إلى القليل من الحفظ، وتعتمد على العلاقة بين الوحدات المختلفة المستخدمة للتعبير عن الكمية الفيزيائية نفسها. فمثلاً، نحن نعرف أن وحدة النقد الدولار تختلف عن وحدة السنة ولكن دولاراً واحداً يكافئ 100 سنت؛ لأن كلاً منهما يمثل الكمية نفسها من المال. أي إن:

$$\text{دولار واحد} = 100 \text{ سنت}$$

وتمكننا علاقة التكافؤ هذه من كتابة معامل التحويل

$$\frac{1 \text{ دولار}}{100 \text{ سنت}}$$

حيث يمكننا من تحويل الدولارات إلى سنتات. ومعامل التحويل كسر بسطه ومقامه هو العمية نفسها، ولكن بوحدات مختلفة. وبالعكس، فإذا أردنا تحويل السنتات إلى دولارات فإن معامل التحويل هو:

$$\frac{100 \text{ سنت}}{1 \text{ دولار}}$$

انظر إلى المسألة الآتية:

$$2.46 \text{ دولار} = ? \text{ سنت}$$

ولأن عملية التحويل هذه هي من دولار إلى سنت، فإننا نختار عامل تحويل تقع وحدة الدولار في المقام لاختصار دولار في 2.46 دولار، ونكتب:

$$2.46 \text{ دولار} \times \frac{100 \text{ سنت}}{1 \text{ دولار}} = 246 \text{ سنت}$$



التحليل البعدي قد وجه العائم أينشتاين لاستنباط معادلته الشهيرة معادلة الكتلة والطاقة ($E = mc^2$).

نشاط تفاعلي
التحليل البعدي
نشاط تفاعلي ARIS

لاحظ أن معامل التحويل 100 سنت/1 دولار يحتوي أرقاماً صحيحة، وهي بذلك لا تؤثر في عدد الأرقام المعنوية في الجواب النهائي.

بعد ذلك، لنحول 57.8 متراً إلى سنتيمتر. يمكن التعبير عن هذه المسألة كما يأتي:

$$? \text{ cm} = 57.8 \text{ m}$$

بالتعريف

$$1 \text{ cm} = 1 \times 10^{-2} \text{ m}$$

ولأننا نحول "m" إلى "cm" نختار معامل التحويل الذي يكون به المتر في المقام.

$$\frac{1 \text{ cm}}{1 \times 10^{-2} \text{ m}}$$

يكتب تحويل كما يأتي:

$$\begin{aligned} ? \text{ cm} &= 57.8 \text{ m} \times \frac{1 \text{ cm}}{1 \times 10^{-2} \text{ m}} \\ &= 5780 \text{ cm} \\ &= 5.78 \times 10^3 \text{ cm} \end{aligned}$$

لاحظ أن استخدام الترميز العلمي لبيان أن الجواب يحتوي على ثلاثة أرقام معنوية. ومرة أخرى، فإن عامل التحويل $1 \text{ cm} / 1 \times 10^{-2} \text{ m}$ يحتوي على أرقام صحيحة. ولهذا فهو لا يؤثر في عدد الأرقام المعنوية.

و بشكل عام، نستخدم العلاقة الآتية لتطبيق التحليل بالأبعاد:

$$\text{الكمية المعطاة} \times \text{معامل التحويل} = \text{الكمية المطلوبة}$$

يتم اختيار الوحدات كما يأتي:

$$\text{الكمية المطلوبة} = \frac{\text{الكمية المطلوبة}}{\text{الكمية المعطاة}} \times \text{الكمية المعطاة}$$

في التحليل البعدي، يتم تحديد الوحدات من خلال سلسلة من العمليات الحسابية الصحيحة، ولهذا، إذا كتبت المعادلة بطريقة صحيحة، فإن الوحدات جميعها سوف تختصر ما عدا وحدة الكمية المطلوبة. وبمعنى ذلك، فإن هناك خطأ قد حدث في مكان ما، وعادة يمكن تحديده بمراجعة الحل.

ملاحظة حول حل المشكلة A Note on Problem Solving

لقد تعرفنا الترميز العلمي، والأرقام المعنوية، والتحليل البعدي ما يساعدك على حل المسائل الرقمية. الكيمياء علم تجريبي، وثير من المسائل هي رقمية بطبيعتها. الطريقة المثلى للنجاح في حل المسائل هي بالتمرين. فمثلاً، متسابق الماراثون لا يستطيع الإعداد للسباق عن طريق قراءة الكتب حول الركض، وعازف الكمان لا يقدم حفلة موسيقية ناجحة عن طريق حفظ القطع الموسيقية، ولن تكون متأكداً من فهمك للكيمياء دون حل المسائل. والخطوات الآتية ستساعدك على تحسين مهرك في حل المسائل العددية:

1. اقرأ المسألة بدقة، وافهم المعلومات المعطاة، وما المطلوب حله. وباستمرار، من المفيد عمل مخطط يساعدك على تصور الوضع.

2. جد المعادلة المناسبة التي تربط المعلومات والكمية المجهولة. ويتضمن حل المسألة أحياناً أكثر من خطوة. وأحياناً أخرى يتوقع منك أن تبحث في الجداول عن الكميات غير المعطاة في المسألة. في الغالب تحتاج إلى التحليل البعدي لإجراء التحويلات.
3. تأكد من إجابتك فيما يتعلق بالإشارة الصحيحة، والوحدات، والأرقام المعنوية.
4. الجزء المهم جداً في حل المسألة هو قدرتك على الحكم حول معقولية الجواب. من المهم سببياً أن تكشف إشارة خطأ، أو وحدات غير صحيحة، ولكن إذا وضع رقم ما (لفرض X) بشكل غير صحيح في المقام بدلاً من وضعه في البسط، فإن الجواب سيكون صغيراً جداً، حتى لو كانت الإشارة أو الوحدات في الكمية المحسوبة صحيحة.
5. من الطرق السريعة للتأكد من الإجابة عمل تقريب للأرقام في الحساب، بحيث يتم تبسيط العمليات الحسابية وأجرائها بسهولة دون استخدام الآلة الحاسبة. ولكن الإجابة التي نحصل عليها لا تكون مطابقة تماماً للإجابة الصحيحة، ولكنها قريبة منها.

مثال 5.1

يبلغ متوسط استهلاك الفرد من الجلوكوز (على شكل سكر) 0.0833 باوند (lb). ما هي الكتلة بوحدة ميليجرامات (mg)؟ ($1 \text{ lb} = 453.6 \text{ g}$)

الاستراتيجية: يمكن كتابة المشكلة على النحو الآتي:

$$? \text{ mg} = 0.0833 \text{ lb}$$

إن العلاقة بين الباوندات والجرامات معطاة في المسألة. وتمكننا هذه العلاقة من إجراء التحويل من الباوندات إلى الجرامات. حيث نحتاج بعد ذلك إلى النظام المتري لتحويل الجرامات إلى ميليجرامات ($1 \text{ mg} = 1 \times 10^{-3} \text{ g}$). رتب عوامل التحويل المناسبة، بحيث تختصر الباوندات والجرامات، وتبقى وحدة ميليجرامات في إجابتك.

الحل: إن سلسلة التحويلات هي:

$$\text{باوندات} \leftarrow \text{جرامات} \leftarrow \text{ميليجرامات}$$

وباستخدام عوامل التحويل الآتية:

$$\frac{1 \text{ mg}}{1 \times 10^{-3} \text{ g}} \quad \text{و} \quad \frac{453.6 \text{ g}}{1 \text{ lb}}$$

نحصل على الإجابة بخطوة واحدة:

$$? \text{ mg} = 0.0833 \text{ lb} \times \frac{453.6 \text{ g}}{1 \text{ lb}} \times \frac{1 \text{ mg}}{1 \times 10^{-3} \text{ g}} = 3.78 \times 10^4 \text{ mg}$$

التحقق: كنوع من التقدير، نلاحظ أن 1 lb يقارب 500 g، وأن 1 g = 1000 mg، لذلك فإن 1 lb يقارب $5 \times 10^5 \text{ mg}$ ، وبتدوير 0.0833 lb إلى 0.1 lb نحصل على 10^4 mg وهي قريبة من الكمية المحسوبة سابقاً.

مسألة مشابهة 37.1 (f)

تمرين تطبيقي: لفة من رقائق الألمنيوم كتلتها 1.07 kg. فما كتلتها بالباوندات؟

كما يبين المثالان 1.6، 1.7، يمكن تربيع معاملات التحويل أو تعييبها في التحليل البعدي.

6.1 مثال

يتلك الإنسان البالغ ما معدله 5.2 L من الدم. ما حجم الدم بوحدة m^3 ؟

الاستراتيجية: يمكن كتابة المسألة على النحو التالي.

$$? \text{ m}^3 = 5.2 \text{ L}$$

كم عامل تحويل نحتاج إلى هذه المسألة؟ تذكر أن $1 \text{ L} = 1000 \text{ cm}^3$ و $1 \text{ cm} = 1 \times 10^{-2} \text{ m}$

العمل: نحتاج هنا لى عاملي تحويل: واحد لتحويل اللترات إلى cm^3 ، والآخر لتحويل السنتيمترات إلى مترات.

$$\frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}} \quad \text{و} \quad \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}}$$

ولأن عامل التحويل الثاني يتعامل مع الطول (m و cm) ونحن نريد هنا الحجم، لذلك يجب تكعيبه ليعطي

$$\frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}} \times \frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}} \times \frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}} = \left(\frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}} \right)^3$$

وهذا يعني أن $1 \text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$. وهنا نستطيع كتابة ما يأتي:

$$? \text{ m}^3 = 5.2 \text{ L} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} \times \left(\frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}} \right)^3 = 5.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

التحقق: نستطيع أن نبين من عوامل التحويل السابقة أن $1 \text{ L} = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$. لذلك، فإن 5 L من الدم ستكون مساوية $5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ، وهذا قريب من الإجابة.

تمرين تطبيقي: حجم غرفة هو $1.08 \times 10^3 \text{ dm}^3$. ما الحجم بوحدة m^3 ؟

7.1 مثل

نحصل على النيتروجين السائل من تبريد الهواء، حيث يستخدم لإعداد الأطعمة المجمدة، وفي الأبحاث التي تتم عند درجة حرارة منخفضة. إن كثافة السائل عند درجة غليانه (-196°C أو 77 K) هي 0.808 g/cm^3 . حول لكثافة بوحدة kg/cm^3 .

الاستراتيجية: يمكن عرض المسألة على النحو الآتي:

$$? \text{ kg/m}^3 = 0.808 \text{ g/cm}^3$$

تحتاج في هذه المسألة إلى إجراء تحويلين منفصلين: $\text{kg} \rightarrow \text{g}$ و $\text{m}^3 \rightarrow \text{cm}^3$. تذكر أن $1 \text{ kg} = 1000 \text{ g}$ و $1 \text{ cm} = 1 \times 10^{-2} \text{ m}$.

التحقق: لقد رأينا في المثال 6.1 أن $1 \text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$. وعوامل التحويل هي:

$$\frac{1 \text{ cm}^3}{1 \times 10^{-6} \text{ m}^3} \quad \text{و} \quad \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}$$

وأخيراً

$$? \text{ kg/m}^3 = \frac{0.808 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ cm}^3}{1 \times 10^{-6} \text{ m}^3} = 808 \text{ kg/m}^3$$

(يتبع)



نيتروجين سائل

مسألة مشابهة 38.1 (g).

مسألة مشابهة 1.36

التحقق: لأن $1 \text{ m}^3 = 1 \times 10^6 \text{ cm}^3$ ، فإننا نتوقع كمية أكبر من الكتلة في 1 m^3 مقارنة بـ 1 cm^3 . لذلك، فإن الإجابة معقولة.

تمرين تطبيقي: كثافة أخف معدن، وهو الليثيوم (Li) هي $5.34 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^3$ حول هذه الكثافة إلى g/cm^3 .

المعادلات المفتاحية

$$d = \frac{m}{V} \quad (1.1) \quad \text{معادلة الكثافة}$$

$$? \text{ } ^\circ\text{C} = (^\circ\text{F} - 32^\circ\text{F}) \times \frac{5^\circ\text{C}}{9^\circ\text{F}} \quad (2.1) \quad \text{تحويل } ^\circ\text{F} \text{ إلى } ^\circ\text{C}$$

$$? \text{ } ^\circ\text{F} = \frac{9^\circ\text{F}}{5^\circ\text{C}} \times (^\circ\text{C}) + 32^\circ\text{F} \quad (3.1) \quad \text{تحويل } ^\circ\text{C} \text{ إلى } ^\circ\text{F}$$

$$? \text{ } \text{K} = (^\circ\text{C} + 273.15^\circ\text{C}) \frac{1 \text{ K}}{1^\circ\text{C}} \quad (4.1) \quad \text{تحويل } ^\circ\text{C} \text{ إلى } \text{K}$$

ملخص الحقائق والمفاهيم

1. إن الطريقة العلمية هي منحنى منظم للبحث، تبدأ بجمع البيانات من خلال يمكن توضيحها بإحداثيات تغير على هوية المواد. الملاحظة والقياسات، ويتم في هذه العملية وضع الفرضيات، واختبارها. 4. تستخدم وحدات SI للتعبير عن الخصائص الفيزيائية في العليم كافة، وصياغة القوانين والنظريات.
2. يدرس الكيميائيون المواد والمكونات التي تدخل في تركيب المادة. ومن حيث المبدأ، فإن المواد جميعها يمكن أن توجد في ثلاث حالات: الصلبة، والسائلة، والغازية. والتحول بين هذه الحالات قد يتأثر بالتغير في درجة الحرارة.
3. إن أبسط المواد في الكيمياء هي العناصر. أما المركبات فتتكون من اتحاد ذرات العناصر المختلفة، وتمتلك المواد خصائص فيزيائية فريدة يمكن ملاحظتها دون تغيير هوية المواد ولا خصائصها الكيميائية الفريدة التي
4. بما فيها الكيمياء، والأرقام التي يعبر عنها بأخرميو العلمي لها الشكل $N \times 10^n$ ، حيث N هي عدد بين 1 و 10، و n رقم صحيح موجب أو سالب. إن الترميز العلمي يساعدنا على التعامل مع الكميات الكبيرة جداً والصغيرة جداً كذلك. إن معظم الكميات المقاسة غير صعبة إلى حد ما، ويشير عدد الأرقام المعنوية إلى دقة القياس.
5. في طريقة التحليل البعدي لحل المسائل، فإن الوحدات تضرب في بعضها، وتقسّم على بعضها، أو تختصر كالكيمياء الجبرية. إن الحصول على الوحدات الصحيحة في الإجابة النهائية يضمن لنا أن الحسابات قد أجريت بشكل صحيح.

الكلمات المفتاحية

صحة	ص 17	خاصية لا كمية	ص 8	خاصية فيزيائية	ص 7
خاصية كيميائية	ص 7	النظام العالمي للوحدات	ص 9	دقة	ص 17
كيمياء	ص 4	كلفن	ص 11	نوعي (كيميائي)	ص 3
مركب	ص 6	قانون	ص 3	كمي	ص 3
كثافة	ص 10	لتر	ص 10	الطريقة العلمية	ص 2
عنصر	ص 5	خاصية جهرية	ص 8	الأرقام المعنوية	ص 14
خاصية كمية	ص 23	كتلة	ص 9	مادة كيميائية	ص 5
مخلوط غير متجانس	ص 5	مادة	ص 4	نظرية	ص 3
مخلوط متجانس	ص 5	خاصية مجهرية	ص 8	حجم	ص 10
فرضية	ص 3	مخلوط	ص 5	وزن	ص 9

الأئلة

(هـ) ميلي- (و) ميكرو- (ز) نانو- (ح) بيكو-

- 15.1 عرف الكثافة. أي الوحدات يستخدمها الكيميائيون عادة لقياس الكثافة. هل الكثافة خاصية كمية أم لاقمية؟
16.1 اكتب معادلات لتحويل الدرجات السليزية إلى درجات فهرنهايتية. وتحويل الدرجات الفهرنهايتية إلى درجات سيليزية.

أسئلة

- 17.1 كرة من الرصاص كتلتها 1.20×10^4 g، وحجمها 1.05×10^3 cm³. احسب كثافة الرصاص.

- 18.1 الزئبق هو المعدن الوحيد الذي يوجد في حالة سيولة عند درجة حرارة الغرفة. وتبلغ كثافته 13.6 g/mL. احسب جرامات الزئبق التي تحتل حجماً مقداره 95.8 mL.

- 19.1 يستطيع جسم الإنسان عادة تحمل درجة الحرارة 105 F مدداً قصيرة دون حدوث خلل دائم في الدماغ والأجهزة الحيوية. (أ) ما مقدار الحرارة بمقياس سلزيوس؟ (ب) يعد الإيثان جلايكول مركباً عضوياً سائلاً، ويستخدم في مشعاع السيارة مانعاً للتجمد، حيث يتجمد عند درجة حرارة -11.5°C احسب درجة تجمده بالدرجات الفهرنهايتية. (ج) تبلغ درجة الحرارة في الشمس 6300°C ، ما مقدار درجات الحرارة بالدرجات الفهرنهايتية؟ (د) درجة حرارة الورق المشتعل 451°C ، احسب درجة الحرارة بالدرجات السليزية.

- 20.1 (أ) حول درجات الحرارة الآتية إلى كلفن:

- (i) 13°C ، درجة انصهار الكبريت. (ii) 37°C ، درجة غليان الزئبق.
(iii) 753°C ، درجة انصهار الرصاص. (ب) حول درجات الحرارة الآتية إلى درجات سليزية: (i) 77 K، درجة غليان النيتروجين السائل.
(ii) 4.2 K، درجة حرارة الجسم الطبيعي. (iii) 106 K، درجة غليان الهيليوم.

مسائل الترميز العلمي Scientific Notation

أسئلة

- 21.1 عبر عن الأرقام الآتية بالترميز العلمي:
(أ) 0.000000027 (ب) 0.356 (ج) 0.096
22.1 عبر عن الأرقام الآتية بالترميز العلمي:
(أ) 0.749 (ب) 802.6 (ج) 0.000000621
23.1 حول ما يأتي إلى الترميز غير العلمي:
(أ) 1.52×10^4 (ب) 7.78×10^{-8}
24.1 حول ما يأتي إلى الترميز غير العلمي:
(أ) 3.256×10^{-5} (ب) 6.03×10^6

التعريفات الأساسية Basic Definitions

أسئلة مراجعة

- 1.1 =_ف المصطلحات الآتية:
(أ) المادة. (ب) الكتلة. (ج) الوزن. (د) المحتوى. (هـ) المخلوط.
2.1 أي العبارات الآتية صحيحة علمياً؟
" كتلة الطالب تساوي 56 kg " وزن الطالب يساوي 56 kg ".
3.1 أطل مثالاً واحداً على كل من المخاليط المتجانسة وغير المتجانسة.
4.1 ما الفرق بين كل من الصفات الفيزيائية والكيميائية؟
5.1 أمت مثالاً على كل من خاصية كمية وتركيزية.
6.1 عرف المصطلحات الآتية: (أ) العنصر. (ب) المركب.

أسئلة

- 7.1 أي العبارات الآتية يصف خصائص كيميائية، وأيها يصف خصائص فيزيائية؟ (أ) غاز الأوكسجين يساعد على الاحتراق. (ب) تساعد الأسمدة على زيادة الإنتاج لزراعي. (ج) يغلي الماء عند درجات حرارة أقل من 100°C على قمم الجبال. (د) يعد اليورانيوم عنصراً مشعاً.
8.1 أي العبارات الآتية تصف تغيراً فيزيائياً، وأيها تصف تغيراً كيميائياً؟
(أ) يميل عنصر لهيليوم الموجود في البالون للتسرب إلى الخارج بعد ساعات عدة. (ب) حزمة الضوء الومضي تصبح معتمة ببطء ثم تتلاشى.
(ج) عصير البرتقال المجمد يتم إعادته عن طريق إضافة الماء إليه.
(د) يعتمد نمو النباتات على طاقة الشمس في عملية البناء الضوئي.
(هـ) تذوب ملعقة من ملح الطعام في وعاء من الشوربة.
9.1 أي الخصائص الآتية تركيزية وأيها كمية:
(أ) الطول. (ب) الحجم. (ج) درجة الحرارة. (د) الكتلة.
10.1 أي خصائص الألة تركيزية، وأيها كمية:
(أ) المساحة. (ب) اللون. (ج) الكثافة.
11.1 صنّف كلاً من المواد الآتية إلى عنصر أو مركب:
(أ) هيدروجين. (ب) ماء. (ج) ذهب. (د) سكر.
12.1 صنّف كلاً مما يأتي إلى عنصر أو مركب:
(أ) كلوريد الصوديوم (ملح الطعام). (ب) هيليوم. (ج) كحول. (د) بلاتين.

الوحدات Units

أسئلة المراجعة

13.1 أعطه وحدات SI للتعبير عن كل مما يأتي:
(أ) طول. (ب) المساحة. (ج) الحجم. (د) الكتلة. (هـ) الزمن. (و) القوة.
(ز) الطاقة. (ح) درجة الحرارة.
14.1 اكتب لأرقام للاختصارات الآتية:
(أ) يفا- (ب) كيلو- (ج) دييسي- (د) سنتي-

36.1 مهوول يقطع ميلاً واحداً في 13 دقيقة. احسب سرعته -

(أ) in/s. (ب) m/min. (ج) km/h (2.54 cm) / (1 m = 1609 m).

37.1 قم بإجراء التحويلات الآتية:

(أ) شخص طوله 6.0 ft، ووزنه 168 lb. عبر عن طول الشخص

بالمتر، ووزنه بالكيلوجرامات (1 m = 3.28 ft، 1 lb = 453.6 g).

(ب) إذا علمت أن الحد الأعلى للسرعة ببعض الولايات الأمريكية 55 ميل / ساعة. احسب السرعة بوحدة الكيلومتر لكل ساعة.

(ج) إذا علمت أن سرعة الضوء 3.0×10^{10} cm/s. كم ميلاً يقطع الضوء في ساعة واحدة.

(د) الرصاص مادة سامة، ومحتوى الرصاص في دم الإنسان السادي نحو 0.40 جزء من المليون (أي 0.04 g من الرصاص لكل طينون g من الدم). وإذا احتوى الدم على 0.80 جزء بالمليون (ppm)، فإن هذا يشكل خطورة على الإنسان. كم جراماً من الرصاص يوجد في 6.0×10^3 g من الدم (وهي كمية الدم الموجود في الإنسان البالغ) إذا علمت أن محتوى الرصاص هو 0.62 ppm.

38.1 قم بإجراء التحويلات الآتية: (أ) 1.42 سنة ضوئية إلى أميال (السنة

الضوئية هي قياس فلكي للمسافة، وهي المسافة التي يقطعها الضوء في سنة أو 365 يوماً). (ب) 32.4 yd إلى سنتيمتر. (ج) 3.0×10^{10} cm/s إلى ft/s.

(د) 47.4°F إلى درجات سيليزية. (هـ) 273.15°C . (أدس درجة حرارة) إلى درجات فهرنهايت. (و) 71.2 cm³ إلى m³. (ز) 7.2 m³ إلى لتر.

39.1 يعد الألمنيوم معدناً خفيفاً (كثافته = 2.7 g/cm³) ويستخدم في بناء المركبات الفضائية، وخطوط الضغط العالي، ورفائق الألمنيوم. ما كثافته بوحدة kg/m³؟

40.1 إذا علمت أن كثافة غاز الأمونيا تحت ظروف معينة تساوي 0.625 g/L. احسب كثافته بوحدة g/cm³.

أسئلة إضافية Additional Problems

41.1 أي الآتي يصف خصائص فيزيائية، وأيها يصف خصائص كيميائية: (أ) الحديد له قابلية للصدأ. (ب) المطر الحمضي في المناطق الصناعية يميل إلى أن يكون حامضياً. (ج) جزيئات الهيموغلوبين لها لون أحمر. (د) عند ترك كأس ماء تحت أشعة الشمس، فإن الماء يختفي تدريجياً. (هـ) يتحول ثاني أكسيد الكربون في الهواء إلى جزيئات أكثر تعقيداً عن طريق النباتات خلال عملية البناء الضوئي.

42.1 أنتجت الولايات المتحدة الأمريكية عام 2004 نحو 87.0 مليون ماوند من حامض الكبريتيك. حول هذه الكمية إلى أطنان.

43.1 افترض أنه تم اختراع مقياس جديد لدرجة الحرارة. حيث تم اعتبار درجة انصهار الإيثانول (-117.3°C) ودرجة غليان الإيثانول (78.3°C) بـ 0°S و 100°S على الترتيب. حيث إن S هو رمز لمقياس درجة الحرارة الجديد. اشتق معادلة تربط القراءة على هذا المقياس مع القراءة على المقياس السيليزي. كم ستكون قراءة هذا الميزان على درجة حرارة 25°C .

44.1 لتحديد كثافة قضيب معدني مستطيل، قام طالب بالقياسات الآتية:

25.1 عبر عن الإجابات فيما يأتي بالترميز العلمي:

(أ) $145.75 + (2.3 \times 10^{-1})$

(ب) $79500 = (2.5 \times 10^2)$

(ج) $(7.0 \times 10^{-3}) - (8.0 \times 10^{-4})$

(د) $(1.0 \times 10^4) \times (9.9 \times 10^6)$

26.1 عبر عن الإجابات فيما يأتي بالترميز العلمي:

(أ) $0.0095 + (8.5 \times 10^{-3})$

(ب) $653 + (5.75 \times 10^{-8})$

(ج) $850,000 - (9.0 \times 10^5)$

(د) $(3.6 \times 10^{-4}) \times (3.6 \times 10^6)$

الأرقام المعنوية Significant Figures

أسئلة

27.1 ما عدد الأرقام المعنوية في كل من الكميات المقاسة الآتية:

(أ) 4867 miles. (ب) 56 mL. (ج) 60104 طن. (د) 2900 g.

28.1 ما عدد الأرقام المعنوية في كل من الكميات المقاسة الآتية:

(أ) 40.2 g/cm³. (ب) 0.0000003 cm.

(ج) 70 min. (د) 4.6×10^{19} ذرة.

29.1 قم بإجراء العمليات الآتية كما لو أنها حسابات لنتائج تجريبية، ضع الوحدات الصحيحة والعدد الصحيح من الأرقام المعنوية لكل إجابة:

(أ) 5.6792 m + 0.6 m = 4.33 m

(ب) 3.70 g - 2.9133 g

(ج) 4.51 cm × 3.6666 cm

(د) $(3 \times 10^4 \text{ g} + 6.827 \text{ g}) / (0.043 \text{ cm}^3 - 0.021 \text{ cm}^3)$

30.1 قم بإجراء العمليات الآتية كما لو أنها حسابات لنتائج تجريبية. ضع الوحدات الصحيحة والعدد الصحيح من الأرقام المعنوية لكل إجابة:

(أ) 7.310 km = 5.70 km

(ب) $(3.26 \times 10^{-3} \text{ mg}) - (7.88 \times 10^{-5} \text{ mg})$

(ج) $(4.02 \times 10^6 \text{ dm}) + (7.74 \times 10^7 \text{ dm})$

(د) $(7.8 \text{ m} - 0.34 \text{ m}) / (1.15 \text{ s} - 0.82 \text{ s})$

التحليل البعدي Dimensional Analysis

أسئلة

31.1 قم بإجراء التحويلات الآتية:

(أ) 22.6 m إلى دسم. (ب) 25.4 mg إلى كيلوجرام.

32.1 قم بإجراء التحويلات الآتية:

(أ) 242 lb إلى ميلجرام. (ب) 68.3 cm³ إلى متر مكعب.

33.1 في أحد الأيام من عام 2004، كان سعر الذهب 315 دولاراً لكل أونصة. كم يكون سعر 1.00 من الذهب في ذلك اليوم؟ إذا علمت أن الأونصة الواحدة = 31.03 g.

34.1 ما عدد الثواني في السنة الشمسية (365.24 يوماً)؟

35.1 كم دقيقة يحتاج إليها ضوء الشمس للوصول إلى الأرض (المسافة بين الشمس والأرض 93 مليون ميل، وسرعة الضوء 3.00×10^8 m/s).

عملية تنفس؟). افترض أن حجم هواء الشهيق يساوي حجم هواء الزفير).

55.1 الحجم الكلي لماء البحر يساوي 1.5×10^{21} L. افترض أن ماء البحر

يحتوي على 3.1 في المئة من كلوريد الصوديوم بالكتلة. وكثافته تساوي

1.03 g/mL. احسب الكتلة الكلية لكلوريد الصوديوم بالكيلوجرامات

وبالأطنان. إذا علمت أن (1 lb = 453.6 g; 1 ton = 2000 lb).

56.1 يعدّ المغنيسيوم معدناً ذا قيمة. ويستخدم في السبائك والبطاريات

والصناعات الكيماوية. ويحصل عليه غالباً من ماء البحر الذي

يحتوي على 1.3 g من المغنيسيوم لكل كجم من ماء البحر. احسب

حجم ماء البحر بالطنن اللازم لاستخلاص 8.0×10^4 tons من

المغنيسيوم. علماً بأن الولايات المتحدة تنتج سنوياً هذه الكمية من

المغنيسيوم تقريباً. (كثافة ماء البحر = 1.03 g/mL).

57.1 أعطيت طالبة بوتقة، وطلب إليها إثبات أنها مصنوعة من البلاتين

النقي. فتقامت الطالبة بوزن البوتقة في الهواء أولاً، ثم وزنها بعد

تطبيقها بماء (كثافة الماء = 0.9986 g/cm^3). فإذا كانت قراءاتا

الميزان 820.2 g و 860.2 g على الترتيب، فإذا علمت أن كثافة

البلاتين هي 21.45 g/cm^3 ما الاستنتاج الذي ستوصل إليه الطالبة

بالاعتماد على هذه القياسات.

58.1 عند أي درجة حرارة تتساوى قيمة القراءة الرقمية لميزان الحرارة

الفهرنهايتي والسيليزي؟

59.1 إذا علمت أن مساحة السطح، ومعدل عمق المحيط الهادي هي

$1.8 \times 10^8 \text{ km}^2$ و $3.9 \times 10^3 \text{ m}$ على الترتيب، احسب حجم الماء في

المحيط بالطننات.

60.1 يعبر عن نسبة الخطأ عادة بوصفها قيمة مطلقة للفرق بين

القيمتين الحقيقية والتجريبية مقسوماً على القيمة الحقيقية.

نسبة الخطأ = $\frac{\text{القيمة الحقيقية} - \text{القيمة التجريبية}}{\text{القيمة الحقيقية}} \times 100\%$

حيث تشير الخطوط العمودية إلى القيمة المطلقة. احسب الخطأ

لكل من القياسات الآتية:

(أ) إذا وجد أن كثافة الكحول (الإيثانول) 0.802 g/mL (القيمة

الحقيقية: 0.798 g/mL). (ب) تم تحليل الذهب في إحدى الخامات،

ووجد أن كتلته 0.837 g القيمة الحقيقية 0.864 g.

61.1 يعدّ الأوزميوم أكثر العناصر المعروفة كثافة. حيث تبلغ كثافته

22.57 g/cm^3 . احسب الكتلة بالباوندات والكيلوجرامات لكرة من

الأوزميوم قطرها 15 cm (نحو حجم حبة جربشروت). انظر السؤال

45.1 لمعرفة حجم الكرة.

62.1 يحتوي 1.0-mL من ماء البحر على 4.0×10^{-12} من الذهب، فإذا

كان الحجم الكلي لماء المحيط 1.5×10^{21} L احسب كمية الذهب

الطول 8.53 cm، العرض 2.4 cm، الارتفاع 1.0 cm، الكتلة 52.7064 g. احسب

كثافة المعدن مع تحديد عدد الأرقام المعنوية بدقة.

45.1 احسب كتلة كل مما يأتي:

(أ) كرة من لذهب قطرها 10.0 cm حجم كرة قطرها r هو

$V = \left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3$ ، كثافة الذهب = 19.3 g/cm^3 (ب) مكعب من البلاتين طول

ضلعه 0.040 mm كثافة البلاتين = 21.4 g/cm^3 .

(ج) 50.0 mL من الإيثانول (كثافة الإيثانول = 0.798 g/mL).

46.1 صوب زجاجي أسطواني طوله 12.7 cm مليء بالزئبق. فإذا كانت كتلة

الزئبق اللازمة للماء الأثيوب 105.5 g. احسب القطر الداخلي للأنبوب

(كثافة الزئبق = 13.6 g/cm^3).

47.1 اتخاذا الإجراءات الآتية لتحديد حجم دورق مخروطي، أخذ وزن الدورق

وهو جاف، ثم ملئ بالماء. فإذا كانت كتلة الدورق وهو فارغ 56.12 g وكتلته

وهو مملوء بالماء 87.39 g وكثافة الماء 0.9976 g/cm^3 . احسب حجم الدورق

المخروطي بالسنتيمترات المكعبة.

48.1 وصفت قطعة من لفضة Ag تزن 194.3 g في مخبار مدرج يحتوي على

242.0 mL من الماء. فإذا أصبح حجم الماء 260.5 mL، اعتمداً على هذه

البيانات، احسب كثافة الفضة.

49.1 تعد التجربة التي تم وصفها في المسألة 48.1 طريقة بسيطة لتحديد كثافة

بعض المواد الصلبة ولكنها شائعة. صف تجربة مشابهة يمكنك من قياس

كثافة الجليد. وبشكل محدد، ما خصائص السائل الذي ستستخدمه في هذه

التجربة؟

50.1 تبلغ سرعة الصوت في الهواء عند درجة حرارة الغرفة 343 m/s . احسب

السرعة بوحدة الميل لكل ساعة (mph).

51.1 الميزان الطبي الذي يستخدم عادة في المنازل يقرأ الأقرب $\pm 0.1^\circ\text{F}$ ، في حين تصل

دقة قياس في الموازين المستخدمة في عيادة الطبيب إلى 0.1°C بالدرجات

السليسية. عبر عن نسبة الخطأ المتوقعة في كلا الميزانين باستخدام الدرجات

السليسية. إذا كانت قراءة الميزان لدرجة حرارة جسم إنسان تساوي 38.9°C .

52.1 يعطي ميزان حرارة القراءة $0.1^\circ\text{C} = 24.2^\circ\text{C}$. احسب درجة الحرارة

بوحدة فهرنهايت، ما الخطأ في القياس؟

53.1 يستطيع الإنسان تمييز رائحة الفانيلين عند وجوده بتراكيز قليلة. (وتستخدم

هذه مادة لإعطاء نكهة الفانيليا للآيس كريم وبعض الأطعمة الأخرى).

وأندرو حد من التركيز يمكن للأنف البشرية تمييزه من هذه المادة هو

2.0×10^{-11} g لكل لتر هواء. فإذا كان السعر الحالي لـ 50 g من

الفانيلين 112 دولاراً احسب الكلفة للحصول على كمية كافية من

الفانيلين، بحيث يمكن تمييز الرائحة في عنبر للطائرات حجمه

$5.0 \times 10^7 \text{ ft}^3$.

54.1 يحتاج الإنسان البالغ إلى 240 mL من الأكسجين النقي / دقيقة، ويتنفس

نحو 12 مرة في الدقيقة. فإذا كان هواء الشهيق يحتوي على 20% من

الأكسجين بالحجم، وهواء الزفير يحتوي على 16%. ما حجم الهواء في كل

واحد = 3.79 L ، كثافة السائل = 1.0 g/mL .

68.1 الفلورة هي عملية إضافة مركبات الفلور لماء الشرب؛ للتقليل من تآكل الأسنان. وتركيز مقداره 1 ppm من الفلور يعدّ كافياً لهذه الغاية (1 ppm تعني جراماً واحداً من الفلور لكل مليون ج من الماء . ويتم اختيار مركب فلوريد الصوديوم لهذه الغاية عادة . وتم إضافته أحياناً إلى معاجين الأسنان. احسب كمية فلوريد الصوديوم وحدة الكيوجرام المطلوبة سنوياً لمدينة عدد سكانها 50,000 نسمة إذا كان الاستهلاك اليومي من المياه لكل شخص 150 جالوناً. احسب نسبة فلوريد الصوديوم الضائعة إذا استعمل كل شخص 6.0 فقط من لياه يومياً للشرب والطبخ؟ يحتوي فلوريد الصوديوم على نسبة 45.7% فلور بالكتلة. جالون واحد = 3.79 L ، سنة = 365 يوماً. كثافة الماء = 1.0 g/mL .

69.1 ينشر الكيميائيون عادة طبقة رقيقة من مادة خاملة فوق سطح الماء لحفظه وتقليل معدل التبخر في الخزانات، وقد أوجع بنيامين فر نكلين هذه التقنية قبل ثلاثة قرون. وقد وجد أن 10 mL من الزيت يمكن أن تنتشر على سطح ماء مساحته 40 m². افترض أن الزيت يشكل طبقة أحادية، أي طبقة يكون سمكها جزيئاً واحداً. قدر صول كل جزيء زيت بوحدّة النانوميتر (1 nm = 1 × 10⁻⁹ m) .

70.1 الفرمونات هي مركبات تفرزها إناث أنواع عدة من الحشرات تجذب الذكور، وعادة يكفي 1.0 × 10⁻⁸ g من الصمغ لتصل إلى الذكور المستهدفين جميعهم ضمن قطر (0.50 mi) احسب كثافة الصمغ (بالجرام لكل لتر) في الهواء الذي يملأ سطوحه قطرها 0.5 mi وارتفاعها 40 ft .

71.1 شركة للغاز تضع سعراً مقداره 1.30 دولار لـ 5.0 ft³ من الغاز الطبيعي. (أ) حول هذه النسبة إلى دولارات لكل لتر من الغاز. (ب) إذا احتجنا إلى 0.304 ft³ من الغاز لثقل لتر من الماء ابتداءً من درجة حرارة الغرفة 25°C، إذا أردنا غلي إبريق واحد يحتوي على ماء حجمه 2.1 L، ما تكلفه ذلك؟

الكلية بالجرامات الموجودة في ماء المحيط وقيمتها بالدولار. افترض أن سعر الأونصة 350 دولاراً. لماذا لا يقوم الناس بالتقريب عن الذهب في ماء المحيط، مع وجود هذه الكميات الكبيرة؟

63.1 تسمى الطبقة الخارجية من الأرض بالقشرة، وتشكل 0.50 في المئة من كتلة الأرض الكلية، وتعد مصدراً للعناصر جميعها تقريباً. ويزودنا الغلاف الجوي بالعناصر مثل الأكسجين والنتروجين وغازات أخرى. ويعدّ السليكون Si العنصر الثاني من حيث توافره في قشرة الأرض (27.2 في المئة من الكتلة). احسب كتلة السليكون الموجودة في القشرة الأرضية بالكيلوجرامات. (كتلة الأرض 5.9 × 10²¹ ton) . (1 tons = 2000 lb, 1 lb = 453.6 g)

64.1 يبلغ قطر ذرة النحاس تقريباً 1.3 × 10⁻¹⁰ m . كم مرة يمكن تقسيم قطعة من سلك نحاسي طوله 10 cm حتى نحصل على ذرتي نحاس منفصلتين؟ (افترض أن هناك أداة لعمل ذلك، وأن ذرات النحاس مصنوفة بخط مستقيم ومتصلة ببعضها) . قرب إجابتك إلى أقرب عدد صحيح .

65.1 عند حرق جالون من الجازولين في محرك سيارة ينتج 9.5 kg من ثاني أكسيد الكربون الذي يعدّ من الغازات الدفيئة، ما يزيد من إحماء جو الأرض. احسب الإنتاج السنوي من ثاني أكسيد الكربون بالكيلوجرامات، إذا كان هناك 40 مليون سيارة في الولايات المتحدة الأمريكية، وتقطع كل سيارة مسافة 5000 mi بمعدل استهلاك 20 mi لكل جالون.

66.1 صفيحة من رقائق الألمنيوم مساحتها الكلية 1.000 ft² وكتلتها 3.636 g . ما سمك الرقيقة بوحدّة المليتر إذا علمت أن كثافة الألمنيوم 92.699 g/cm³ =

67.1 يستخدم الكور في تقييم برك السباحة، والتركيز المقبول لهذا الغرض هو جزء واحد من المليون من الكور أو جرام واحد من الكور لكل مليون جرام من الماء. احسب حجم محلول الكور (بالمليتر) الذي يجب أن يضيفه صاحب المنزل لبركة السباحة الخاصة به إذا كان المحلول يحتوي على 6 في المئة من الكور بالكتلة، ويحتوي المسبح على 2 × 10⁴ جالون ماء. جالون

مسائل خاصة

لأي من هذه الفرضيات حتى عام 1977. بعد ذلك حصلت مجموعة من العلماء التي تعمل في إيطاليا على بعض البيانات في موقع بالقرب من Gubbio في إيطاليا، وقد أظهر التحليل التيميائي لطبقة من الطين ترسبت فوق الرسوبيات متشكلة خلال العصر الطباشيري (وهذه الطبقة التي تعدّ سجلاً للأحداث تكونت بعد انقراض الطباشيري) قد أظهرت محتوى عالياً ومفاجئاً من عنصر الأريديوم. وهذا العنصر يندر وجوده في القشرة الأرضية، ولكنه متوافر في الكويكبات. هذا البحث قد العلماء إلى وضع فرضية تشير إلى أن انقراض الديناصورات حدث على النحو الآتي - وعند الأخذ في الحسبان كمية الأريديوم الموجودة - فقد اقترح العلماء أن كويكباً كبيراً، يصل قطره إلى أميال عدة اصطدم بالأرض

72.1 لقد عاشت الديناصورات على الأرض ملايين السنين، ثم اختفت فجأة. وفي مرحلة التجريب، وجمع البيانات، درس علماء المتحجرات الهياكل العظمية والمتحجرات التي وجدوها في الصخور في مختلف طبقات القشرة الأرضية. وقد تمكنهم ذلك من معرفة أي الأنواع وجدت على الأرض خلال حقبة جيولوجية معينة. وقد توصلوا إلى عدم وجود هياكل للديناصورات في الصخور المتكونة في العصر الطباشيري الذي يعود تاريخه إلى 65 مليون سنة من الآن. لذلك افترضوا أن الديناصورات انقرضت قبل 65 مليون سنة. ومن بين كثير من الفرضيات التي وضعت لتفسير اختفاء الديناصورات. الاختلالات في السلسلة الغذائية، والتغير المفاجئ في المناخ الناشئ عن ثوران البراكين العنيف، على كل حال لم يكن هناك دليل مقنع

من مجموعات العملة التي يمكن الحصول عليها من 33.871 kg من فئة ربع دولار و 10.432 kg من فئة 5 سنتات و 7.990 kg من فئة 10 سنتات؟ ما الكتلة الكلية بالجرامات لهذه المجموعة من العملات؟

75.1 مخبر مدرج مملوء بزيت معدني حتى علامة 40.00-ml. فإذا كانت كتلة المخبر قبل إضافة الزيت المعدني وبعدها 124.966g و 159.446 g على الترتيب. وفي تجربة منفصلة، وضعت كرة معدنية كتلتها 18.713 g في المخبر وملئ المخبر مرة أخرى بالزيت المعدني حتى علامة 40.00-ml. فإذا كانت كتلة الكرة والزيت المعدني 50.952 g. احسب كثافة الكرة وقطرها. (حجم الكرة التي قطرها 2r).

76.1 البرونز سبيكة مصنوعة من النحاس (Cu) والقصدير (Sn). احسب كتلة أسطوانة البرونز التي قطرها 6.44 cm وطولها 44.37 cm. ويتكون البرونز من النحاس بنسبة 79.42 ومن القصدير بنسبة 20.58. فإذا كانت كثافة كل من النحاس والقصدير هي 8.94 g/cm^3 و 7.31 g/cm^3 على الترتيب. ما الافتراض الذي يجب استخدامه لحل هذه المسألة؟

77.1 حضر كيميائي في القرن التاسع عشر مادة غير معروفة. بشكل عام، هل تعتقد أنه من الصعب إثبات أن هذه المادة هي عنصر أم مركب؟ فسر إجابتك.

78.1 علاج Tums شائع لحموضة المعدة. ويحتوي القرص الواحد على كربونات الكالسيوم وبعض المواد غير الفعالة. وعندما يتم هضمه، يتفاعل مع حامض المعدة (حامض الهيدروكلوريك) لإعطاء غاز ثاني أكسيد الكربون. وعندما يتفاعل قرص كتلته 1.328 g مع 40.00 mL من حامض الهيدروكلوريك (كثافته 1.140 g/mL) ينطلق غاز ثاني أكسيد الكربون، وتكون كتلة المحلول الناتج 46.699 g. احسب عدد لترات غاز ثاني أكسيد الكربون المتصاعد إذا كانت كثافته 1.81 g/L .

79.1 قارورة حجمها 250-ml تم ملؤها بماء حجمه 242 mL ودرجة حرارته 20°C ، وأغلقت بإحكام. وتركت في الخارج طوال الليل، حيث معدل درجة الحرارة -5°C . تبنياً بما سيحدث، كثافة الماء عند 20°C هي 0.998 g/cm^3 وكثافة الجليد عند -5°C هي 0.916 g/cm^3 .

في الوقت الذي ختفت فيه الديناصورات، وقد كان تأثير هذا الكويكب على سطح الأرض كبيراً، حيث أدى إلى تبخر كميات كبيرة من الصخور المحيطة، وتتربة، والأشياء الأخرى، وقد انتشر الغبار الناتج في الهواء وحجب أشعة الشمس أشهراً أو ربما سنوات. ودون وجود كميات كبيرة من ضوء الشمس، فإن معظم النباتات لا تنمو، وقد أكدت المتحجرات الموجودة أن كثيراً من النباتات قد ماتت بالفعل خلال هذا الوقت. ونتيجة لذلك وبالتأكيد، فإن كثيراً من الحيوانات أكلت النباتات قد هلكت تدريجياً. وبعد ذلك، بدأت الحيوانات آكلة اللحوم تعاني المجاعة. إن محدودية مصادر الغذاء أثرت بشكل واضح في الحيوانات الكبيرة التي تحتاج إلى كميات كبيرة من الغذاء بسرعة وفي مرات عدة، مقارنة بالحيوانات الصغيرة، لذلك، فإن الديناصورات الكبيرة اختفت بسبب نقص الغذاء.

(أ) كيف توضح لنا درسة انقراض الديناصورات الطريقة العلمية.

(ب) اشرح طريقتين تختار الفرضية.

(ج) من وجهة نظرك، هل من المبرر تسمية التفسير الذي قدمه العلماء عن انقراض الديناصورات بسبب اصطدام كوكب بالأرض نظرية.

(د) إن تدليل المتوافر يمترض أن نحو 20 في المئة من كتلة الكويكب قد تحولت إلى غبار، وانتشرت بانتظام فوق سطح الأرض بعد ترسيبها من الجو الخارجي. وقد غطت هذه الكمية سطح الأرض بنحو 2 g/cm^3 . احسب كتلة الكويكب (بالكيلوجرامات والأطنان) واحسب قطره بالأمتار. افترض أنه كروي الشكل (مساحة سطح الأرض $453.6 \text{ g} = 1 \text{ lb}$ ؛ $5.1 \times 10^{14} \text{ m}^2$).

(Source: *Consider a Spherical Cow—A Course in Environmental Problem Solving* by J. Harte, University Science Books, Mill Valley, CA, 1988. Used with permission.)

73.1 إذا أعطيت مادة سائلة، صف باختصار الخطوات التي ستقوم بها لبيان ما إذا كانت المادة نقية أم مخلوطة متجانساً.

74.1 طلع إلى أمين صنوق في بنك أن يحضر لزيائته مجموعات من قطع النقد المعدنية تكافئ دولاراً واحداً، بحيث تتكون كل مجموعة من ثلاث قطع من نوع مع دولار، وقطعة معدنية واحدة من فئة 5 سنتات، وقطعتين من فئة 10 سنتات. فإذا كانت كل العملات المعدنية هي: قطعة ربع دولار 5.645؛ قطعة 5 سنتات هي 0.967؛ وقطعة 10 سنتات هي 2.316. ما الحد الأقصى

إجابة التمارين التطبيقية

(ي) $1.08 \times 10^5 \text{ m}^3$ 6.1 2.36 lb 5.1 $6.69 \times 10^4 \text{ m}$.

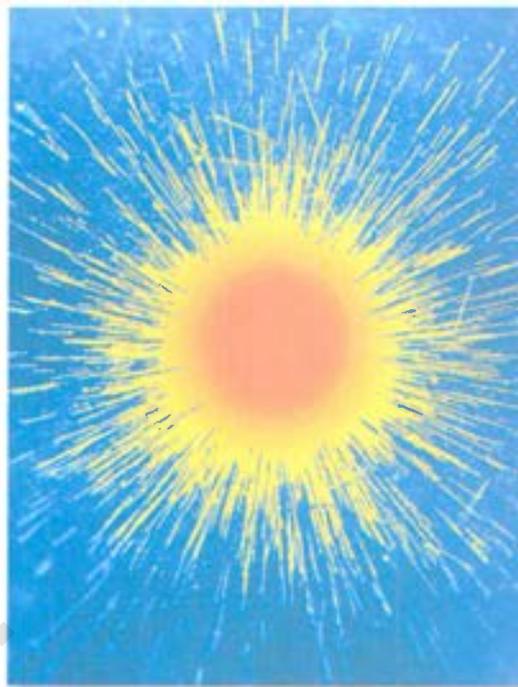
7.1 0.534 g/cm^3

1.1 5 g. 2.19 (f) 5°F 62 (ب) 78.3°C (ج) -196°C

3.1 (أ) ثمان، (ب) أربعة، (ج) ثلاثة، (د) اثنان أو ثلاثة

4.1 (أ) 26.7 g/L، (ب) 4.4، (ج) $1.6 \times 10^7 \text{ dm}^2$ ، (د) 0.0756 g/mL

صورة ملونة للانبعاث الإجماعي لعنصر الراهيوم (Ra). تساعد دراسة لشاط الإشعاعي همام على تطوير معلوماتهم حول التركيب الذري



الذرات، والجزيئات، والأيونات Atoms, Molecules, and Ions

المفاهيم الأساسية

تطور النظرية الذرية: لقد بدأ البحث حول الوحدات الأساسية للمادة منذ القدم. وقد تم وضع التصور الحديث للنظرية الذرية من قبل دالتون الذي افترض أن العناصر تتكون من جسيمات صغيرة تسمى للذرات. وأن ذرات العنصر الواحد متشابهة، ولكنها تختلف عن ذرات العناصر الأخرى.

بناء الذرة: لقد تعلم العلماء من خلال التجارب التي قاموا بها في القرن التاسع عشر وبداية القرن العشرين أن الذرة تتكون من ثلاثة جسيمات: البروتونات، والإلكترونات، والنيوترونات. البروتون موجب الشحنة، والإلكترون سالب الشحنة. أما النيوترون فهو غير مشحون. وتوجد البروتونات والنيوترونات في حيز صغير في مركز الذرة يسمى النواة. أما الإلكترونات فتتوزع حول النواة وعلى مسافة معينة منها.

طرق التعرف على الذرات: إن العدد الذري هو عدد البروتونات في النواة، وتمتلكه الذرات المختلفة أعداداً ذرية مختلفة. أما النظائر، فهي ذرات للعنصر نفسه ولها أعداد مختلفة من النيوترونات، والعدد الكتلي هو مجموع عدد البروتونات والنيوترونات في الذرة. ولأن الذرة متعادلة كهربائياً، فإن عدد البروتونات فيها يساوي عدد الإلكترونات.

الجدول الدوري: يتم وضع العناصر معاً وفقاً لخصائصها الكيميائية والفيزيائية في مخطط يسمى الجدول الدوري الذي يمكننا من تصنيف العناصر إلى معادن، ولا معادن، وأشبه معادن. وساعدنا على الربط بين خصائصها بطريقة منظمة. ويعد هذا الجدول المصدر الأكثر فائدة للمعلومات الكيميائية.

من الذرات إلى الجزيئات والأيونات: تتفاعل ذرات معظم العناصر لتكون مركبات، وتصنف هذه المركبات إلى جزيئية وأيونية. وتتكون الأيونية من أيونات موجبة (كاتيونات) وأخرى سالبة (أنيونات). وتبين الصيغ الكيميائية نوع الذرات الموجودة في الجزيء أو المركب وعددها.

تسمية المركبات: يمكن استنتاج أسماء كثير من المركبات غير العضوية استناداً إلى مجموعة من القواعد البسيطة.

المركبات العضوية: الهيدروكربونات أبسط نوع من المركبات العضوية.

موضوعات الفصل

- 1.2 النظرية الذرية 29
- 2.2 بنية الذرة 30
- الإلكترونات • النشاط الإشعاعي
- البروتونات والنواة • النيوترون
- 3.2 العدد الذري، والعدد الكتلي، والنظائر 35
- 4.2 الجدول الدوري 36
- 5.2 الجزيئات والأيونات 38
- الجزيئات • الأيونات
- 6.2 الصيغ الكيميائية 39
- الصيغ الجزيئية
- الصيغة التجريبية
- صيغ المركبات الأيونية
- 7.2 تسمية المركبات 43
- المركبات الأيونية • المركبات الجزيئية
- الأحماض والقواعد • المركبات المائية (هيدرات)
- 8.2 مقدمة للمركبات العضوية 51

نشاط تفاعلي

ملخص النشاط

1. رسوم متحركة: أنبوب أشعة المهبط (2.2).
2. رسوم متحركة: قطرة الزيت للمليكان (2.2).
3. رسوم متحركة: أشعة ألفا، بيتا، وجاما (2.2).
4. رسوم متحركة: تشتت جسيمات « (2.2).
5. نشاط تفاعلي: بناء المركبات الأيونية (6.2).
6. نشاط تفاعلي: بناء المركبات التساهمية (7.2).

1.2 النظرية الذرية The Atomic Theory

في القرن الخامس قبل الميلاد، عبر الفيلسوف اليوناني ديمقرطس عن اعتقاده بأن المواد جميعها تتألف من جسيمات صغيرة جداً غير قابلة للتجزئة. وقد سماها ذرات (تعني الشيء الذي لا يمكن تجزئته أو قطعه). ومع أن أفكار ديمقرطس لم تقبل من معاصره؛ أفلاطون وأرسطو إلا أنها صمدت، والأدلة التجريبية من الأبحاث العلمية المبكرة أعطت دعماً للفظ الذرية. وانتقلت تدريجياً إلى التعريفات الحديثة للعناصر والمركبات. وقد قدم العالم الإنجليزي جون دالتون عام 1808 تعريفاً دقيقاً لمكونات المادة غير القابلة للتجزئة التي نسميها الذرات. يعدّ عمل دالتون بداية الكيمياء الحديثة. ويمكن تلخيص الفرضيات التي ارتكزت عليها النظرية الذرية لدالتون حول طبيعة المادة على النحو الآتي:

1. تتكون العناصر من جسيمات صغيرة جداً تسمى الذرات.
 2. الذرات في العنصر الواحد جميعها متماثلة في الحجم والكتلة والخواص الكيميائية. في حين، تختلف ذرات العنصر الواحد عن ذرات العناصر الأخرى جميعها.
 3. تتكون المركبات من ذرات أكثر من عنصر. وفي أي مركب تكون نسبة أعداد الذرات لأي عنصرين موجودين عدداً صحيحاً وكسراً بسيطاً.
 4. يتضمن التفاعل الكيميائي فصل الذرات أو اتحادها أو إعادة ترتيبها، والمادة لا تفنى ولا تستحدث.
- والشكل 1.2 عبارة عن تمثيل تخطيطي للفرضيتين 2 و 3.

ويعدّ مفهوم دالتون للذرة أكثر تفصيلاً وتحديداً من مفهوم ديمقرطس. وتلخص الفرضية الثانية على أن ذرات عنصر ما تختلف عن ذرات العناصر الأخرى جميعها، ولم يتطرق دالتون إلى وصف بناء الذرات أو مكوناتها. ولم تكن لديه فكرة عن كيفية الذرة. ولكنه استنتج أن الخصائص المختلفة التي تظهرها الذرات كالهيدروجين والأكسجين يمكن تفسيرها على افتراض أن ذرات الهيدروجين لا تشبه ذرات الأكسجين.

أم الفرضية الثالثة فتقترح أنه لتكوين مركب معين، فإننا لا نحتاج فقط إلى النوع الصحيح من العناصر، ولكن نحتاج كذلك إلى أعداد محدودة من هذه الذرات أيضاً.

وهذه الفكرة هي توسيع للقانون الذي اقترحه العالم الفرنسي جوزيف بורست عام 1799. وينص قانون بورست لنسب الثابتة على أن العينات المختلفة من المركب نفسه تحتوي دائماً على العناصر المكونة بالنسب الكتلية نفسها. وهكذا، إذا قمنا بتحليل عينات من غاز ثاني أكسيد الكربون الذي تم الحصول عليه من مصادر مختلفة، فإننا سنجد في كل عينة السبة الكتلية للكربون والأكسجين نفسها.

الشكل 1.2

(أ) وفقاً لنظرية دالتون الذرية، فإن ذرات العنصر نفسه متشابهة، ولكنها تختلف عن ذرات العناصر الأخرى.

(ب) في المركب من ذرات العنصرين X, Y تكون نسبة ذرات X إلى ذرات Y $2:1$.



وتدعم فرضية دالتون الثالثة قانون مهم آخر هو قانون النسب المضاعفة. ووفقاً لهذا القانون فإنه إذا اتحد عنصران لتكوين أكثر من مركب، فإن كتل العنصر الأول المتعدة مع كتلة محددة من العنصر لآخر هي بنسب عديدة من أرقام صغيرة صحيحة.



نسبة الأكسجين في أول أكسيد الكربون إلى نسبتها في ثاني أكسيد الكربون 1:2

الشكل 2.2

توضيح لقانون النسب المضاعفة

تفسر نظرية دالتون قانون النسب المضاعفة بشكل بسيط: تختلف المركبات في عدد الذرات المتحددة من كل نوع، فمثلاً، يكون الكربون مركبين ثابتين مع الأكسجين هما: أول أكسيد الكربون، وثاني أكسيد الكربون. وتبين القياسات التقنية الحديثة أن ذرة واحدة من الكربون تتحد مع ذرة من الأكسجين في أول أكسيد الكربون في حين تتحد ذرة واحدة من الكربون مع ذرتين من الأكسجين في ثاني أكسيد الكربون. ولهذا، فإن نسبة الأكسجين في أول أكسيد الكربون إلى الأكسجين في ثاني أكسيد الكربون هي 1:2. وتتسجم هذه النتيجة مع قانون النسب المضاعفة: لأن كتلة العنصر في المركب تتناسب مع عدد الذرات الموجودة (الشكل 2.2).

وتعدّ الفرضية الرابعة لدالتون طريقة أخرى للتعبير عن قانون حفظ المادة الذي ينص على أن المادة لا تفنى ولا تستحدث⁽¹⁾. ولأن المادة تتكون من ذرات لا تتغير خلال التفاعل الكيميائي، فإن كتلة المادة تحفظ أيضاً. كانت نظرة دالتون الذكية لطبيعة المادة الدافع الرئيس لتقدم الكيمياء خلال القرن التاسع عشر.

2.2 بنية الذرة The Structure of the Atom

بالاعتماد على أسس النظرية الذرية لدالتون، نستطيع تعريف الذرة بأنها الوحدة الأساسية للعنصر التي تدخل في التركيب الكيميائي. بدأ تصور دالتون للذرة بأنها صغيرة جداً، ولا تجزأ في خمسينيات القرن 19 وامتد حتى القرن العشرين. وبين بوضوح أن الذرات تمتلك بناءً داخلياً، أي إنها تتكون من جسيمات أصغر تسمى جسيمات ذرية. وأدى هذا البحث إلى اكتشاف ثلاثة جسيمات هي: الإلكترونات، والبروتونات، والنيوترونات.

الإلكترون The Electron

اشغل كثير من العلماء في تسعينيات القرن 18 بدراسة الإشعاع وإصدار الطاقة وانتقاله خلال الفضاء على شكل أمواج. وساهمت المعرفة المكتسبة من هذه الدراسة في فهمنا للبيئة الذرية بشكل كبير. إحدى الأدوات التي استخدمت لدراسة هذه الظاهرة هي أنبوب الشعاع الكاثودي، أنبوب التلفزيون (شكر 3.2). إنه أنبوب زجاجي مفرغ من معظم الهواء. وعند وصل الصفيحتين المعدنيتين بمصدر ذي فولتية عالية، فإن الصفيحة سائبة الشحنة التي تسمى كاثوداً تصدر أشعة غير مرئية. وتتطلق أشعة الكاثود نحو الصفيحة موجبة الشحنة، وتسمى أنوداً، حيث تتفد من فتحة، وتواصل نحو النهاية الأخرى للأنبوب. وعندما تصطدم الأشعة بسطح خاص مطلي، فإنها تطلق ضوءاً متفلوراً أو لامعاً.

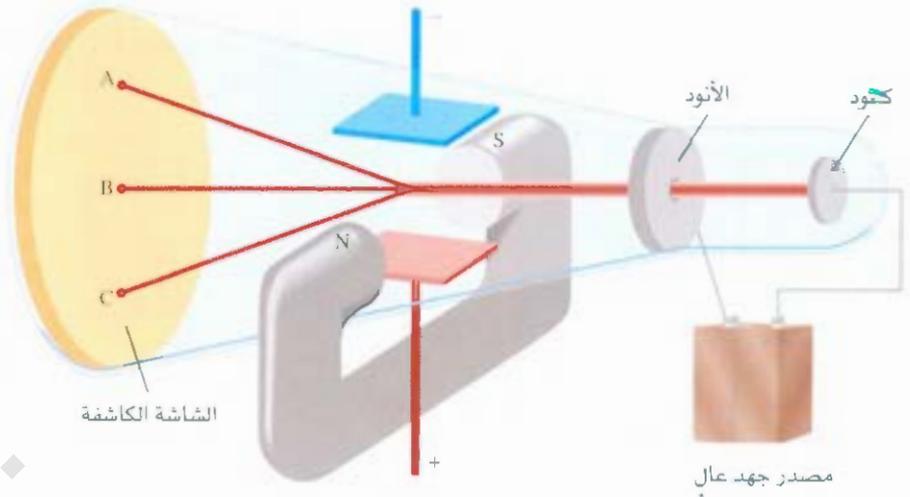
رسوم متحركة:
أنبوب الأشعة الكاثود رسوم
متحركة ARIS

(1) وفقاً للعالم البرت إينشتاين تُعد كل من الكتلة والطاقة جوانب وظواهر متبادلة، وتدعى كتلة - طاقة فقدت اشعاعات الكيميائية ماصة الحرارة، وتكتسبها أحياناً أخرى. وبعضها ينتج كمية عند الخفاقة - لذا عندما تمدد الطاقة في أثناء التفاعل تنفق الكتلة أيضاً يستثناء التفاعلات النووية (انظر فصل 21). ومع ذلك تُعد التغيرات في الكتلة في أثناء التفاعلات الكيميائية صغيرة جداً حيث لا يمكن اكتشافها؛ لذا فإن الطاقة كمية محفوظة.

الشكل 3.2

أنبوب أشعة الكاثود. حيث يتعامد المجال الكهربائي على اتجاه أشعة الكاثود والمجال المغناطيسي الخارجي.

يشير الرمزان S و N إلى قطبي المغناطيس الشمالي والجنوبي. تصطدم أشعة الكاثود بنهاية الأنبوب عند النقطة A في حالة وجود مجال مغناطيسي. وعند النقطة C عند وجود مجال. وعند النقطة B عندما لا توجد مجالات خارجية، أو عندما تلغي تأثيرات المجالين المغناطيسي الكهربائي بعضهما.



يضاف في بعض تجارب صفيحتان مشحونتان ومغناطيس خارج أنبوب أشعة الكاثود (الشكل 3.2). عندما يكون المجال المغناطيسي في وضع وصل. والمجال الكهربائي في وضع فصل. فإن أشعة الكاثود تصطدم بالنقطة A . ولكن عندما يكون المجال الكهربائي في وضع وصل وحده. فإن الأشعة تصطدم بالنقطة C . وعندما يكون كلا المجالين في وضع فصل أو وصل، ولكنهما متوازنان، بحيث يلغى أحدهما تأثير الآخر. فإن الأشعة تصطدم بالنقطة B . وحسب النظرية الكهرومغناطيسية، فإن حركة الأجسام المشحونة تشبه المغناطيس، وتتأثر بالمجالين المغناطيسي والكهربائي المارين خلالها. ولأن أشعة الكاثود تتجذب للصفحة موجبة الشحنة، وتتأثر مع الصفحة سالبة الشحنة فإنها يجب أن تحتوي على جسيمات سالبة الشحنة. ونحن نعرف هذه الجسيمات سالبة الشحنة بأنها **الإلكترونات**. يبين الشكل 4.2 تأثير قضيب مغناطيس في أشعة الكاثود.

عادة ما ترتبط الإلكترونات بالذرات، ولكن على الرغم من ذلك، فإنه بالإمكان دراستها بصورة مفردة.

استخدم العالم الإنجليزي تومسون (J. J. Thomson) أنبوب أشعة الكاثود ومعرفته بالنظرية الكهرومغناطيسية لتحديد نسبة شحنة إلكترون إلى كتلته. وكانت القيمة التي حددها $-1.76 \times 10^8 \text{ C/g}$ حيث C تعني كولومياً، وهي وحدة الشحنة الكهربائية. وبعد ذلك، وفي سلسلة تجارب بين عامي 1908 و1917 وجد العالم الأمريكي ميليكان (R. A. Millikan) أن شحنة الإلكترون هي $-1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$ ومن هذه البيانات، فإن كتلة الإلكترون المحسوبة هي:

$$\begin{aligned} \text{كتلة الإلكترون} &= \frac{\text{الشحنة}}{\text{النقطة / الكتلة}} \\ &= \frac{-1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}}{-1.76 \times 10^8 \text{ C/g}} \\ &= 9.10 \times 10^{-28} \text{ g} \end{aligned}$$

وهي كتلة صغيرة جداً.

النشاط الإشعاعي Radioactivity

لاحظ العالم الفيزيائي الألماني فيلهلم رونتنجن (Wilhelm Rontgen) عام 1895 أن أشعة الكاثود تجعل الزجاج والمواد تصدر أشعة غير عادية. ويخترق هذا الإشعاع عالي الطاقة المادة الداكنة المغطاة للصفائح الفوتوغرافية، ويسبب تفلور كثير من المواد. ولأن هذه الإشعاعات لا يحرفها المغناطيس، فإنها لا يمكن أن تحتوي على جسيمات مشحونة. كما تفعل أشعة الكاثود.

لم يمضِ وقت طويل بعد اكتشافات رونتنجن، حتى بدأ أستاذ الفيزياء أنطوان بيكرويل (Antoine Becquerel) في باريس بدراسة الصفات الفلورية للمواد. ومصادفةً، وجد أن تعريض صفائح فوتوغرافية ملفوفة بغطاء سميكة

رسوم متحركة:

رسوم متحركة توضح تجربة نقطة الزيت للمليكان



الشكل 4.2

(أ) أشعة الكاثود التي تنطلق في أنبوب التفريغ من الكاثود (يسار) نحو الأنود (يمين). وهذه الأشعة بحد ذاتها غير مرئية. ولكن تفلور أكسيد الزنك المطلي على الزجاج يعده لونه أخضر. (ب) تنحني أشعة الكاثود نحو الأسفل، عندما يقترّب منها قطب المغناطيس الشمالي. (ج) عندما يعكس قطب المغناطيس، فإن الأشعة ستتحني نحو الأعلى.

لمركبات يورانيوم معينة يجعلها قائمة، على الرغم من عدم حضرها بأشعة الكاثود. تشبه الشععة الناتجة من مركب اليورانيوم أشعة X. في أنها عالية الطاقة، ولا يحرفها المغناطيس، ولكنها تختلف عن أشعة X في أنها تنح بشكل تلقائي.

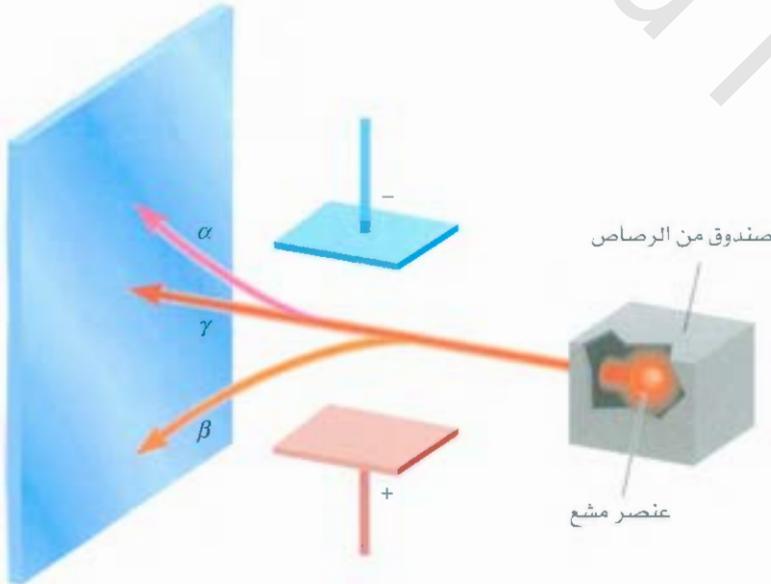
اقترحت ماري كوري (Marie Curie) التي كانت واحدة من تلاميذ بيكريل تسمية النشاط الإشعاعي لوصف هذا الإنتاج التلقائي للجسيمات و/أو الأشعة. ومن ثم، فإن أي عنصر ينتج أشعة بشكل تلقائي، يعدّ نشطاً إشعاعياً.

كشف المزيد من البحث أن هناك ثلاثة أنواع من الإشعاعات تنتج من تحليل المواد النشطة إشعاعياً أو كسرهما كاليورانيوم: اثنان من الأنواع الثلاثة تحرف بوجود صفائح معدنية معاكسة لها بالشحنة (الشكل 4.2) وهذه الإشعاعات هي:

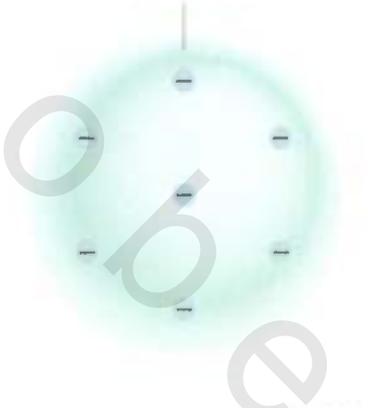
رسم متحركة:
رسم متحركة لبيان أشعة
الفا وبيتا وجاما

الشكل 5.2

تنطلق ثلاثة أنواع من الإشعاعات مع العناصر النشطة إشعاعياً. أشعة β وتتكون من جسيمات سالبة الشحنة (إلكترونات) وهذا، فهي تميل إلى الصفيحة موجبة الشحنة، والعكس صحيح بالنسبة إلى أشعة α ، فهي موجبة الشحنة، وتميل إلى الصفيحة سالبة الشحنة، ولأن أشعة γ ليست مشحونة، فإن مسارها لا يتأثر بالمجال الكهربائي الخارجي.



تنتشر الشحنات الموجبة على أطراف الكرة.



الشكل 6.2

نموذج تومسون للذرة، يوصف أحياناً بأنه نموذج بودنيغ نسبة إلى الحلوى الإنجليزية التقليدية المحتوية على الزبيب، حيث تغمس الإلكترونات بشكل منتظم داخل الكرة موجبة الشحنة.

أ- أشعة ألفا (α) وهي تتكون من جسيمات مشحونة بشحنة موجبة، وبذلك تتحرف بوجود صفيحة موجبة الشحنة. ب- شحنة بيتا (β)، أو دقائق بيتا، وهي إلكترونات تتحرف بوجود صفيحة سالبة الشحنة. أما النوع الثالث من الإشعاع النشط إشعاعياً من أشعة عالية الطاقة فهو ج- أشعة جاما (γ) التي تشبه أشعة X، في أنها غير مشحونة، ولا تنتر بالمجالين المقاطيسي أو الكهربائي الخارجي.

البروتون والنواة The Proton and the Nucleus

في أوائل القرن التاسع عشر وضحت ميزتان للذرات هما: أ- تحتوي الذرات على إلكترونات، ب- الذرات متعادلة الشحنة. ولتحفاظ على تعادل الشحنة؛ فإن الذرة يجب أن تحتوي على عدد متساوٍ من الشحنات الموجبة والسالبة. بالاعتقاد على هذه المعلومات، اقترح تومسون (Thomson) أنه يمكن التفكير في الذرة على اعتبار أنها تتكون بشكل منتظم من كرة من المادة موجبة الشحنة يتضمنها إلكترونات (شكل 6.2). وبقي نموذج تومسون المعروف بنموذج كعكة البروتون مقبولاً سنوات عدة.

عام 1910، قرر لفيزيائي أرست رذرفورد (Ernest Rutherford) من نيوزلندا الذي عمل سابقاً مع تومسون في جامعة كامبردج استخدام جسيمات α لدراسة بنية الذرة. وقام مع زميله هانز جايجر (Hans Geiger) والطالب الجامعي أرست مارسدن Ernest Marsden بإجراء سلسلة من التجارب، مستخدماً رقائيق من الذهب ومعادن أخرى صفها أهدافاً لجسيمات α من مصدر نشط إشعاعياً (الشكل 7.2). ولاحظوا أن معظم الجسيمات قد انخرقت الرقيقة دون انحراف، أو بانحراف قليل، ولاحظوا أيضاً أن جسيمات α تشتتت (لا تتحرف) بزوايا كبيرة بين الحين والآخر.

بعض الحالات انخرقت جسيمات α في الاتجاه الذي أتت منه، وكان هذا الأكثر دهشة، فقد كان نموذج الشحنة الموجبة لتومسون منتشراً، حيث كان متوقفاً لجسيمات α أن تخترق الذرة بانحراف بسيط، وكان رد الفعل الأولي لـ رذرفورد عن اكتشافه: "هذا لا يصدق، ولو أنك أطلقت قذيفة عيار 10 بوصة على قطعة ورق، ارتدت وصدمتها".

وتفسير نتائج تجربة تشتت أشعة α ، استنبط رذرفورد نموذجاً جديداً للتركيب الذري، واقترح أن معظم الذرة يجب أن يكون مسطحاً فارغاً، وسوف يسمح هذا البناء لمعظم جسيمات α بالمرور خلال رقيقة الذهب دون انحرافه أو بانحراف بسيط، وتتركز شحنات الذرة الموجبة التي اقترحها رذرفورد كلها في النواة، وهي قلب الذرة الكثيف. عندما تقترب جسيمات α من النواة في تجربة التشتت، فإنها تواجه قوة تنافر كبيرة، ومن ثم، يكون الانحراف كبيراً. علاوة على ذلك، تواجه جسيمات α المتجهة مباشرة نحو النواة قوة تنافر هائلة، بحيث ينعكس اتجاه الجسيمات المتحركة.

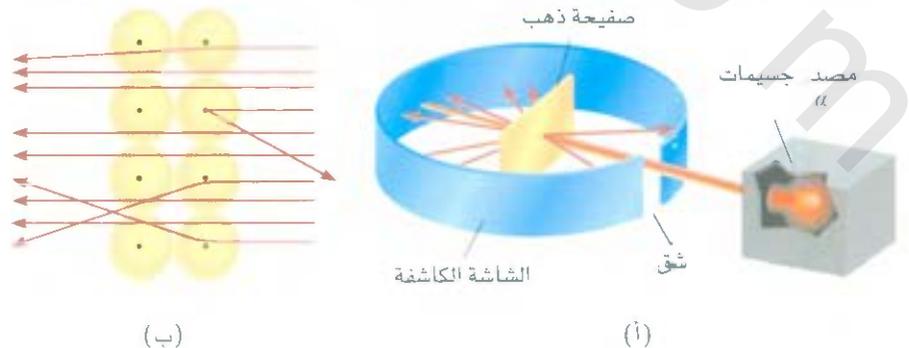
تسمى الجسيمات موجبة الشحنة في النواة بالبروتونات، وفي تجارب منفصلة، وجد أن شحنة البروتون لها مقدار شحنة الإلكترون نفسه، وكتلة البروتون هي 1.67262×10^{-24} ، أي نحو 1840 ضعف كتلة الإلكترون المعاكس له في الشحنة.

في هذه المحلة من الاستقصاء، تصور العلماء الذرة كما يأتي: تشكل كتلة النواة معظم كتلة الذرة، ولكن تحتل النواة

الشكل 7.2

(أ) تصميم تجربة رذرفورد لقياس تشتت جسيمات α برقيقة من الذهب. تمر معظم جسيمات α من رقيقة الذهب دون انحراف أو بانحراف بسيط، أي انحراف قليل بزوايا كبيرة. تترد جسيمات α إلى مصدرها أحياناً.

(ب) منظر مكبر للجسيمات التي تمر خلال الأنوية أو تتحرف عنها.



وحدة القياس التي لا تتبع النظام الدولي

للوحدات (SI) والمستخدمة في قياس الأطوال الصغيرة جداً تسمى الأنجستروم

(Å; 1 Å = 100 pm)

$$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$$

ويبلغ نصف قطر الذرة النموذجي نحو 100 pm، في حين يبلغ نصف قطر النواة نحو $5 \times 10^{-3} \text{ m}$. ونستطيع أن نقدر الحجم النسبي للذرة ونواتها كما لو أن الذرة بحجم ملعب رياضي، ونواتها بحجم كرة صغيرة. وعلى الرغم من أن البروتونات محجورة داخل نواة الذرة، إلا أنه يتصور أن الإلكترونات منتشرة حول النواة، وعلى مسافة معينة منها.



إذا تمددت الذرة، وأصبح حجمها يشابه ملعب كرة القدم الظاهر في الصورة سيكون حجم النواة مشابهاً لتقطعة الرخام الموجودة فيه.

النيوترون The Neutron

ترك نموذج رذرفورد للبناء الذري مشكلة رئيسية دون حل. ومن المعروف أن ذرة الهيدروجين التي تعد أبسط الذرات تحتوي على بروتون واحد فقط، أما ذرة الهليوم فتحتوي على بروتونين. لذلك، فإن نسبة كتلة ذرة الهليوم إلى كتلة ذرة الهيدروجين يجب أن تكون 2 : 1 (الإلكترونات أخف بكثير من البروتونات، لذلك تهمل مساهمتها في الكتلة). في الواقع النسبة هي 4 : 1.

لقد افترض رذرفورد وآخرون أنه من الضروري وجود نوع من الجسيمات في أنوية الذرات، وقد قدم الفيزيائي الإنجليزي جيمس شادويك (James Chadwick) عام 1932 الإثبات على ذلك، عندما بذف صفيحة رقيقة من البيريليوم بجسيمات « حيث لاحظ انبعاث أشعة من المعدن ذات طاقة عالية تسمى إشعاعات جاما. وقد أظهرت الدراسات اللاحقة أن هذه الإشعاعات تتألف من جسيمات متعادلة كهربائياً، لها كتلة أكبر قليلاً من البروتونات، أسماها شادويك نيوترونات.

ويمكن الآن تفسير السر في نسبة الكتلة: حيث يوجد في نواة الهليوم بروتونان ونيوترونان. ولكن يوجد في نواة الهيدروجين بروتون واحد فقط. لذلك تكون النسبة هي 4 : 1.

يظهر الشكل 8.2 موقع الجسيمات الأولية (البروتونات، والنيوترونات، والإلكترونات) في الذرة.

الشكل 8.2

البروتونات والنيوترونات معبأة في النواة الصغيرة جداً، وتظهر الإلكترونات كقيمة حول النواة.



الجدول 1.2 كتل الجسيمات المكونة للذرة وشحناتها

الشحنة			
وحدة شحنة	كولومب	الكتلة (g)	الجسيم
-1	-1.6022×10^{-19}	9.10938×10^{-28}	* إلكترون
+1	$+1.6022 \times 10^{-19}$	1.67262×10^{-24}	بروتون
0	0	1.67493×10^{-24}	نيوترون

* هناك العديد من التجارب المحكمة التي وفرت لنا قيماً أكثر دقة لكتلة الإلكترون من تجربة ميليكان.

توجد جسيمات أخرى في الذرة، إلا أن الإلكترونات، والبروتونات والنيوترونات هي المكونات الثلاثة الرئيسة في الذرة، التي تعد مهمة في الكيمياء. ويظهر الجدول 1.2 كتل الجسيمات الرئيسة الثلاث وشحناتها.

3.2 العدد الذري، والعدد الكتلي، والنظائر

Atomic Number, Mass Number, and Isotopes

يمكن تشخيص الذرات جميعها عن طريق عدد البروتونات والنيوترونات التي توجد بها. يسمى عدد البروتونات في نواة ذرة عنصر بالعدد لذري (Z)، ويكون عدد البروتونات المتعادلة في الذرة مساوياً لعدد الإلكترونات. لذلك، فإن العدد الذي يشير أيضاً إلى عدد الإلكترونات الموجود في الذرة، إن الهوية الكيميائية للذرة يمكن تحديدها من خلال عددها الذي يقطع. فمثلاً، العدد الذري للنيوتروجين هو 7، وهذا يعني أن كل ذرة نيوتروجين لديها 7 إلكترونات و 7 بروتونات ويمكن القول: إن كل ذرة في الكون تحتوي على 7 بروتونات تسمى نيوتروجيناً.

العدد الكلي (A) هو العدد الكلي للنيوترونات والبروتونات الموجودة في نواة ذرة العنصر.

وماصداً الهيدروجين الذي يحتوي على بروتون واحد، ولا يحتوي على نيوترونات، فإن الأتوية الذرية جميعها تحتوي على بروتونات ونيوترونات. وبشكل عام، فإن العدد الكتلي يعطى بـ العدد الكتلي = عدد البروتونات + عدد النيوترونات

$$\text{العدد الكتلي} = \text{عدد النيوترونات} + \text{عدد البروتونات}$$

$$= \text{عدد النيوترونات} + \text{العدد الذري}$$

إن عدد النيوترونات في أي ذرة يكون مساوياً للفرق بين العددين الكتلي والذري، أو ($A - Z$). مثلاً، إذا كان العدد الكتلي لذرة اليورانيوم 238، والعدد الذري 92، فإن عدد النيوترونات $238 - 92 = 146$. لاحظ أن الكميات الثلاث، والعدد الذري، وعدد النيوترونات، والعدد الكتلي يجب أن تكون أرقاماً صحيحة موجبة. وفي معظم الحالات، لا يكون لذرات عنصر معين الكتلة نفسها. إن الذرات التي لها العدد الذري نفسه، ولكن تختلف في أعدادها الكتلية تسمى نظائر. فمثلاً، يوجد ثلاثة نظائر للهيدروجين: الأول، يسمى الهيدروجين، وله بروتون واحد، ولا يمتلك نيوترونات. والثاني، نظير الديوتيريوم، وله بروتون واحد ونيوترون واحد. والثالث، نظير التريتيوم، يمتلك بروتوناً واحداً ونيوترونين.

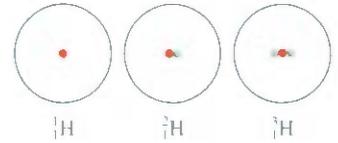
إن العريقة المقبولة للإشارة إلى العدد الذري والعدد الكتلي للذرة العنصر X هي كما يأتي:



وهكذا، يمكن التعبير عن نظائر الهيدروجين كما يأتي:



ومثال آخر، يمكن التعبير عن نظيري اليورانيوم الشائعين بالكتلتين الذريتين: 235 و 238 على الترتيب:

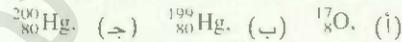


ويستخدم النظير الأول في المفاعلات النووية والقنابل الذرية. أما النظير الثاني، فإنه يفقد الخصائص الثلاثة لهذه التطبيقات. وباستثناء الهيدروجين، فإن نظائر العناصر يمكن تحديدها بأعدادها الكتلية. وهكذا، فإن نظيري اليورانيوم يسميان يورانيوم 235، ويورانيوم 238.

ويتم تحديد الخصائص الكيميائية للعنصر بشكل رئيس بالاعتماد على البروتونات، والإلكترونات في الذرات. في حين لا يكون للنوترونات دور في التغيرات الكيميائية تحت الظروف الطبيعية. لذلك، فإن نظائر العنصر الواحد لها السلوك الكيميائي نفسه، وتكون الأنواع ذاتها من المركبات، وتظهر نشاطاً كيميائياً متشابهاً.

مثال 1.2

حدد عدد كل من البروتونات، والنيوترونات، والإلكترونات فيما يأتي:



الاستراتيجية: تذكر أن الرقم العلوي يشير إلى العدد الكتلي، في حين يشير الرّم السفلي إلى العدد الذري، وأن العدد الكتلي دائماً أكبر من العدد الذري. (باستثناء الهيدروجين ${}^1_1\text{H}$ حيث إن العدد الكتلي يساوي العدد الذري).

الحل:

(أ) لأن العدد الذري 8، فإنه يوجد 8 بروتونات، ولأن العدد الكتلي 17، فإن عدد النيوترونات هو $17 - 8 = 9$ وعدد الإلكترونات هو عدد البروتونات نفسه، ويساوي 8.

(ب) لأن العدد الذري 80، فإنه يوجد 80 بروتوناً، ولأن العدد الكتلي 199، فإن عدد النيوترونات هو $199 - 80 = 119$ وعدد الإلكترونات هو 80.

(ج) هنا عدد البروتونات مماثل للفرع (ب) أي 80، وعدد النيوترونات هو $200 - 80 = 120$ وعدد الإلكترونات مماثل للفرع (ب) أي 80. إن العنصر في (ب) و (ج) نظائر للزئبق.

تمرين تطبيقي: ما عدد البروتونات والنيوترونات والإلكترونات لنظير النحاس ${}^{63}_{29}\text{Cu}$ ؟

مسائل متشابهة: 14.2، 16.2.

4.2 الجدول الدوري The Periodic Table

إن أكثر من نصف العناصر المعروفة هذه الأيام تم اكتشافها ما بين عامي 1800-1970. وخلال هذه الحقبة، لاحظ العلماء أن كثيراً من هذه العناصر تظهر تشابهات قوية لبعضها. إن تميز الانتظامات المتكررة في السلوك الكيميائي والفيزيائي، والحاجة إلى تنظيم الكم الكبير من المعلومات المتوافرة حول بناء العنصر وخصائصه، قادت إلى تطوير الجدول الدوري الذي يتم فيه وضع العناصر التي لها خصائص كيميائية وفيزيائية متشابهة في مجموعات. ويظهر الشكل 9.2 الجدول الدوري الحديث، حيث رتب فيه العناصر اعتماداً على العدد الذري (يظهر فوق رمز العنصر) وقد رتب العناصر في صفوف أفقية تسمى دورات، وفي أعمدة تسمى مجموعات أو عائلات حسب التشابهات في خصائصها الكيميائية. لاحظ أن العناصر 114، و 112، و 116 تم تصنيفها حديثاً ولم تُسم بعد.

وينظر إلى العناصر في كثير من الأحيان بوصفها مجموعات حسب رقم المجموعة في الجدول الدوري. فصلاً مجموعة 1A، 2A وهكذا. وعلى كل حال، فإن بعض مجموعات العناصر لها أسماء خاصة به: فمثلاً تسمى عناصر المجموعة الأولى (*Li, Na, K, Rb, Cs, Fr*) بالمعادن القلوية، في حين تسمى عناصر المجموعة الثانية (*Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra*) بالمعادن القلوية الترابية. أما عناصر المجموعة السابعة (*F, Cl, Br, I, As*) فتعرف بالهالوجينات. وتسمى عناصر المجموعة 8A (*He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn*) بالغازات النبيلة أو النادرة. وسنقدم أسماء المجموعات الأخرى لاحقاً.

5.2 الجزيئات والأيونات Molecules and Ions

الغازات النبيلة الست في المجموعة 8A من الجدول الدوري (*He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn*) فقط هي التي توجد بشكل طبيعي بوصفها ذرات مفردة من بين العناصر جميعها. ولهذا السبب، فإنها تسمى غازات أحادية الذرة (تعني ذرة واحدة). إن معظم المادة هي جزيئات أو أيونات مكونة من الذرات.

الجزيئات Molecules

الجزيء هو تجمع ذرتين على الأقل بترتيب محدد، وترتبطان ببعضهما بقوى كيميائية (تسمى أيضاً روابط كيميائية). ويمكن أن يتكون الجزيء من ذرات من العنصر نفسه أو ذرات من عنصرين أو أكثر. ترتبط بقسب ثابتة وفقاً لقانون النسب الثابتة المبين في الفقرة 1.2. ولهذا، فليس من الضرورة أن يكون الجزيء من كلاً، وهو يعرف بأنه يتكون من عنصرين أو أكثر. فمثلاً غاز الهيدروجين عنصر نقي، ولكنه يتكون من جزيئين يتكون كل منهما من ذرتي H. ومن ناحية أخرى، يحتوي جزيء الماء على الهيدروجين والأكسجين بنسبة ذرتين من H وذرة واحدة من O وتشبه الجزيئات الذرات في أنها متعادلة.

يسمى جزيء الهيدروجين، ورمزه H_2 ، جزيئاً ثنائي الذرة؛ لاحتوائه على ذرتين فقط. والعناصر الأخرى التي توجد على شكل ثنائي الذرة هي النيتروجين (N_2) والأكسجين (O_2) وكذلك عناصر المجموعة 7A - فلور (F_2)، كلور (Cl_2)، بروجم (Br_2) واليود (I_2). وبالطبع، فإن الجزيء ثنائي الذرة يمكن أن يتكون من عنصرين مختلفين. أمثلة ذلك كلوريد الهيدروجين (HCl) وأول أكسيد الكربون (CO).

تتكون الغالبية العظمى من الجزيئات من أكثر من ذرتين. ويمكن أن تكون ذرات للعنصر نفسه، كما في الأوزون (O_3) الذي يتكون من ثلاث ذرات أكسجين، أو أن تكون مزيجاً من عنصرين أو أكثر. وتسمى الجزيئات المكونة من أكثر من ذرتين بالجزيئات متعددة الذرات، ويشبه الماء (H_2O) والأمونيا (NH_3) الأوزون في أنها متعددة الذرات.

العناصر التي توجد على صورة جزيئات كل منها يحتوي على ذرتين.

الأيونات Ions

الأيون هو ذرة أو مجموعة من الذرات تحمل شحنة موجبة أو سالبة، يبقى عدد الموترات الموجبة اشحنة في النواة كما هو، وذلك خلال التغيرات الكيميائية العادية (تسمى تفاعلات كيميائية). وكن يمكن فقد الإلكترونات السالبة أو كسبها، وينتج خسارة إلكترون أو أكثر من ذرة متعادلة كأيوناً. وهو أيون موجب الشحنة، فمثلاً تفقد ذرة الصوديوم (Na) بسهولة إلكترونًا واحداً لتصبح كاتيون صوديوم يرمز إليه Na^+

ستعلم في الفصل 8 لماذا تفقد وتكسب ذرات العناصر المختلفة عدداً محدداً من إلكترونات

أيون Na^+	ذرة Na
11 بروتوناً	11 بروتوناً
10 إلكترونات	11 إلكترونات

1 1A	2 2A													13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	8 A
Li ⁺														Al ³⁺	C ⁴⁺	N ³⁻	O ⁻	F ⁻	
Na ⁺	Mg ²⁺	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B					P ³⁻	S ⁻	Cl ⁻	
K ⁺	Ca ²⁺				Cr ²⁺ Cr ³⁺	Mn ²⁺ Mn ³⁺	Fe ²⁺ Fe ³⁺	Co ²⁺ Co ³⁺	Ni ²⁺ Ni ³⁺	Cu ⁺ Cu ²⁺	Zn ²⁺						Se ²⁻	Br ⁻	
Rb ⁺	Sr ²⁺									Ag ⁺	Cd ²⁺		Sn ²⁺ Sn ⁴⁺			Te ²⁻	I ⁻		
Cs ⁺	Ba ²⁺									Au ⁺ Au ³⁺	Hg ₂ ²⁺ Hg ²⁺		Pb ²⁺ Pb ⁴⁺						

الشكل 10.

بعض الأيونات المعروفة مرتبة حسب موقعها في الجدول الدوري. لاحظ أن Hg₂²⁺ مكون من ذرتين.

أيونات لذرات الأحادية الشائعة مرتبة حسب موقعها في الجدول الدوري. لاحظ أن أيون Hg₂²⁺ يحتوي على ذرتين. من ناحية أخرى، فإن الأنيون هو أيون سالب الشحنة بسبب زيادة عدد الإلكترونات، ممثلاً بكسب الكلور (Cl) إلكترون ليصبح أيون كوريد Cl⁻ :

أيون Cl ⁻	ذرة Cl
17 بروتوناً	17 بروتوناً
18 إلكترونات	17 إلكترونات

يوصف كوريد الصوديوم (NaCl)، ملح الطعام - بأنه مركب أيوني؛ لأنه يتكون من كاتيونات وأنيونات. ويمكن للذرة أن تكتسب أو تخسر أكثر من إلكترون. ومن أمثلة الذرات التي تكتسب أو تخسر أكثر من إلكترون أيونات Mg²⁺ و Fe³⁺ و S²⁻ و N³⁻. وتوصف هذه الأيونات بأنها أيونات أحادية الذرة، كما هو الحال بالنسبة إلى أيونات Cl⁻ و Na⁺.

يبين الشكل 10.2 شحنات عدد من الأيونات أحادية الذرة. تميل المعادن لتكوين كاتيونات، والامعادن لتكوين أنيونات مع عدد قليل جد من الاستثناءات. إضافة إلى ذلك، فإنه يمكن لذرتين أو أكثر الاتحاد لتكوين ذرتين أو أكثر لتكوين أيون موجب الشحنة أو سالب الشحنة.

تحتوي الأيونات متعددة الذرات مثل OH⁻ (أيون هيدروكسيد)، و CN⁻ (أيون سيانيد) و NH₄⁺ (أيون أمونيوم) على أكثر من ذرة واحدة.

6.2 الصيغ الكيميائية Chemical Formulas

يستخدم كيميائيون الصيغ الكيميائية للتعبير عن تركيب الجزيئات أو الأيونات باستخدام رموز كيميائية. ولا يعني التركيب العناصر الموجودة فقط، ولكن النسب المتحددة فيها تلك العناصر أيضاً. وستنطرق إلى نوعين من الصيغ هما: أ- صيغة الجزيئية. ب- الصيغة التجريبية.

الصيغ الجزيئية Molecular Formulas

تبين الصيغة الجزيئية العدد الدقيق من ذرات كل عنصر في أصغر وحدة من المادة. ومن خلال مناقشتنا للجزيئات، فقد كانت الصيغة الجزيئية تكتب بين أقواس. ولهذا، فإن الصيغة الجزيئية للهيدروجين H_2 ، ولأكسجين O_2 ، وللأوزون O_3 ، وللماء H_2O . حيث يشير الرقم السفلي إلى عدد ذرات العنصر الموجودة. وبما أن عدم وجود رقم سفلي لذرة O في H_2O بسبب وجود ذرة أكسجين واحدة في جزيء الماء، ولهذا حذف الرقم "1" من الصيغة.

لاحظ أن الأكسجين (O_2)، والأوزون (O_3) متآصلان للأكسجين، والمتآصلة هي إحدى أشكال العنصر المختلفة المتميزة عن بعضها. تختلف متآصلتا عنصر الكربون-الماس والجرافيت-عن بعضهما بشكل كبير، ليس فقط في الصفات، بل في التكلفة النسبية لهما كذلك.

النماذج الجزيئية Molecular Models

الجزيئات صغيرة جداً، حيث لا تُشاهد مباشرة. والطريقة الفعالة لتصوير الجزيئات هي باستخدام النماذج. لذا، يستخدم الآن نوعان من النماذج، هما: نموذج كرات وقضبان، ونموذج مليء الفضاء (الشكل 2.1). تكون الذرات في نموذج كرات وقضبان من الخشب أو البلاستيك المثقب، وتمثل الروابط الكيميائية بعصي أو زنبركات. وتشبه الزوايا بين الذرات في النموذج الزوايا في الجزيئات الحقيقية. وباستثناء ذرة H، فإن للكرات جميعها الحجم نفسه، وكل نوع يمثل بلون محدد. وفي نموذج مليء الفضاء، فإن الذرات تمثل بكرات ممتلئة متصلة ببعضها، بحيث لا ترى الروابط. ويتناسب حجم الكرات مع حجم الذرات. الخطوة الأولى لبناء النموذج الجزيئي هي برسم لصيغة البنائية التي تبين كيف ترتبط الذرات ببعضها في الجزيء، فمثلاً، من المعلوم أن كلاً من ذرتي H ترتبط مع ذرة O في جزيء الماء. ولهذا، فإن الصيغة البنائية للماء هي H-O-H، يصل خط بين رمز ذرتين لتمثيل رابطة كيميائية.

انظر الصفحة في نهاية الكتاب للاطلاع على رموز ألوان الذرات.

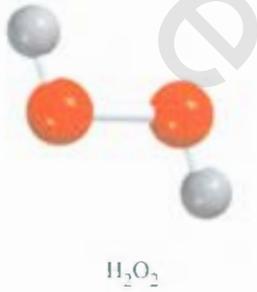
	ميثان	أمونيا	ماء	هيدروجين
الصيغة الجزيئية	CH_4	NH_3	H_2O	H_2
الصيغة البنائية	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-H \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} H-N-H \\ \\ H \end{array}$	$H-O-H$	$H-H$
نموذج كرات وقضبان				
نموذج مليء الفضاء				

الشكل 11.2

الصيغة الجزيئية والبنائية والنماذج الجزيئية لأربعة جزيئات معروفة.

يبين نموذج كرات وقضبان بوضوح الذرات بالأبعاد الثلاثة، وهو سهل البناء، ولكن لا يتناسب حجم الكرات مع حجم الذرة. وكذلك، يتبالغ العصي كثيراً في الفراغ بين الذرات. تعد نماذج مليء الفضاء أكثر دقة؛ لأنها تظهر الاختلاف في حجم الذرات، لكنها تحتاج إلى وقت لتتركب مع بعضها، ولا تبين أماكن الذرات بشكل واضح، وسوف نستخدم كلا النموذجين بكثرة في هذا الكتاب.

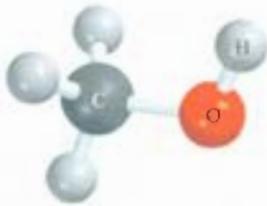
الصيغة التجريبية Empirical Formula



الصيغة الجزيئية لبنيوكسيد الهيدروجين، وهو مطهر ومادة قاصرة لألوان القماش والشعر، هي H_2O وتبين هذه الصيغة أن جزيء بيوكسيد الهيدروجين يحتوي ذرتي هيدروجين وذرتي أكسجين، وأن نسبة ذرات الهيدروجين إلى الأكسجين في هذا الجزيء هي 2:1 أو 1:1. أما الصيغة التجريبية لبيروكسيد الهيدروجين فهي HO. ومن ثم، فإن الصيغة التجريبية تبين عناصر المركب وأبسط نسبة عددية صحيحة بينها، وليس بالضرورة العدد الحقيقي للذرات في الجزيء. ومثال آخر، فإن الصيغة التجريبية لمركب الهيدرازين (N_2H_4) الذي يستخدم قوفاً للصواريخ هي (NH_2). وعلى الرغم من أن نسبة النيتروجين إلى الهيدروجين هي 1:2 في كل من الصيغة الجزيئية (N_2H_4) والصيغة التجريبية (NH_2)، إلا أن الصيغة الجزيئية فقط هي التي تبين العدد الحقيقي لذرات N (اثنان) وذرات H (أربع) في جزيء الهيدرازين.

الكلمة (تجريبي) تعني مشتق من التجربة. وكما ستعلم في الفصل الثالث، فإن اصطلاح الصيغ التجريبية قد حددت من خلال التجربة.

هذه الصيغة التجريبية أبسط الصيغ الكيميائية، وهي تكتب بحيث يختصر الرقم السفلي في الصيغة الجزيئية إلى أبسط عدد صحيح. فإذا عرفنا الصيغة الجزيئية، نكون قد عرفنا الصيغة التجريبية. ولكن العكس ليس صحيحاً. إذن، لماذا يهتم الكيميائيون بالصيغة التجريبية؟ عندما يقوم الكيميائيون بتحليل مركب غير معروف، فإن الخطوة الأولى هي تحديد الصيغة التجريبية وبمعلومات إضافية، يمكن تحديد الصيغة البنائية.



في كثير من الجزيئات، تكون الصيغة الجزيئية هي نفسها الصيغة التجريبية. ومن أمثلة ذلك الماء (H_2O) والأمونيا (NH_3) وثاني أكسيد الكربون (O_2)، والميثان (CH_4).

مثال 2.2

اكتب الصيغة الجزيئية للميثانول (مذيب عضوي ومضاد للتجمد) وذلك من نموذج كرات وقضبان المبين في الحاشية.

الحل: بالعودة إلى الرسم، هناك أربع ذرات H، وذرة C واحدة، وذرة O واحدة. ولهذا، تكون الصيغة الجزيئية CH_4O . ومع ذلك، فإن الطريقة النموذجية لكتابة الصيغة الجزيئية للميثانول هي CH_3OH لأنها تبين كيف ترتبط الذرات في الجزيء.

تمرين تطبيقي: اكتب الصيغة الجزيئية للكوروفورم (مذيب ومنظف). نموذج كرات وقضبان للكوروفورم مبين على صفحة 42.

مسائل مشابهة 43.2 - 44.2

مثال 3.2

اكتب الصيغة التجريبية للجزيئات الآتية:

- (أ) أسيتلين C_2H_2 الذي يستخدم في شعلة اللحام. (ب) جلوكوز $C_6H_{12}O_6$ مادة تعريف يسكر الدم.
(ج) أكسيد نيتروز N_2O ، غاز يستخدم في التخدير (غاز الضحك).

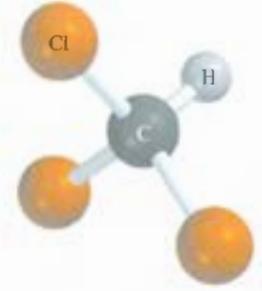
الاستراتيجية: تذكر أنه لكتابة الصيغة التجريبية، يختصر الرقم السفلي في الصيغة احزئية إلى أبسط عدد صحيح.

الحل: (أ) هناك ذرتا كربون وذرتا هيدروجين في جزيء الأسيتلين. وبقسمة الرقم السفلي على 2، نحصل على الصيغة التجريبية CH .

(ب) في جزيء الجلوكوز، هناك 6 ذرات كربون، و12 ذرة هيدروجين، و6 ذرات أكسجين. وقسمة الرقم السفلي على 6 نحصل على الصيغة التجريبية CH_2O . لاحظ أنه إذا قسمت الأرقام السفلية على 3 تكون الصيغة $C_2H_4O_2$. وعلى الرغم من أن نسبة الكربون إلى الهيدروجين إلى الأكسجين في الصيغة هي نفسها في الصيغة (1:2:1) $C_6H_{12}O_6$ ، إلا أن الصيغة $C_2H_4O_2$ هي ليست أبسط صيغة: لأن أرقامها السفلية ليست أبسط أرقام صحيحة.

(ج) لأن الأرقام السفلية في N_2O هي أبسط أرقام صحيحة ممكنة، فإن الصيغة التجريبية لأكسيد النيتروز هي نفسها الصيغة الجزيئية.

تمرين تطبيقي: اكتب الصيغة التجريبية للكافيين $C_8H_{10}N_4O_2$ وهو منبه موجود في انماي والقهوة.



كلوروفورم

مسائل متشابهة 41.2 42.2



فلز الصوديوم يتفاعل مع غاز الكلور لتكوين كلوريد الصوديوم.

صيغ المركبات الأيونية Formulas of Ionic Compounds

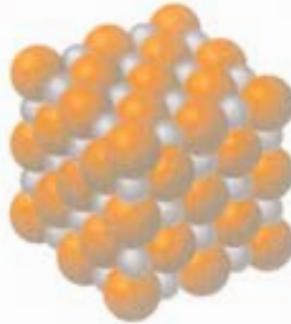
صيغ المركبات الأيونية هي عادة الصيغ التجريبية نفسها؛ لأن المركبات الأيونية لا تحتوي على وحدات جزيئية منفصلة. فمثلاً، تحتوي العينة الصلبة من كلوريد الصوديوم $NaCl$ على أعداد متساوية من أيونات (Na^+) و (Cl^-) ، مرتبة في شبكة ثلاثية الأبعاد (الشكل 12.2) في مركب كهذا، تكون نسبة الكتيونات إلى الأنيونات 1:1 بحيث يكون المركب متعادلاً كهربائياً. وكما ترى في الشكل 12.2 لا يوجد أيون (Na^+) في $NaCl$ مرتبط مع أيون (Cl^-) واحد مستقل. وفي الحقيقة، فإن كل أيون (Na^+) محاط بستة أيونات (Cl^-) والعكس. وهذا، فإن الصيغة التجريبية لكلوريد الصوديوم هي $NaCl$. وفي المركبات الأيونية الأخرى، فإن البناء الحقيقي قد يختلف. ولكن يكون ترتيب الكاتيونات والأنيونات، بحيث تكون المركبات متعادلة كهربائياً. لاحظ أن الشحنات على الكاتيونات والأنيونات لا تظهر في صيغة المركب الأيوني.

التفاعلية

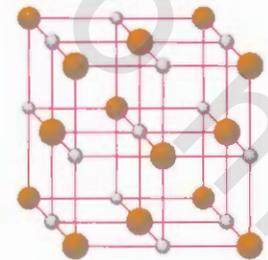
كون مركب أيوني بطريقة تفاعلية



(ج)



(ب)



(أ)

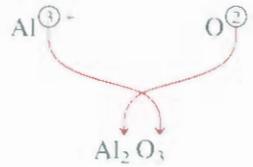
الشكل 12.2

(أ) شكل $NaCl$ الصلب. (ب) في الحقيقة، فإن الكاتيونات في تماس مع الأنيونات. في (أ) و (ب) تمثل الكرات الصغيرة أيونات Na^+ في حين تمثل الكرات الكبيرة أيونات Cl^- بلورة $NaCl$.

وحتى تبقى المركبات الكيميائية متعادلة كهربائياً، فإن مجموع شحنات الكاتيون والأنيون في كل وحدة صيغة يجب أن يساوي صفرًا، وإذا كانت الشحنات على الكاتيون والأنيون مختلفة رقمياً، فإننا نطبق القاعدة الآتية: لجعل الصيغة متعادلة كهربائياً: الرقم السفلي للكاتيون يساوي رقمياً لشحنة الأنيون، والرقم السفلي للأنيون يساوي رقمياً للشحنة على كاتيون، فإذا كانت الشحنات متساوية رقمياً، فلا ضرورة لوضع الأرقام السفلية. ولأن صيغ معظم المركبات الأيونية هي صيغ تجريبية، فيجب اختصار الأرقام السفلية دائماً إلى أبسط نسبة. والآن، سنعرض بعض الأمثلة.

انظر الشكل 10.2 لمعرفة شحنات الأيونات السالبة والموجبة

- **بروميد البوتاسيوم.** يرتبط كاتيون البوتاسيوم K^+ ، وأنيون البروم Br^- لتكوين مركب بروميد البوتاسيوم الأيون. إن مجموع الشحنات هو $0 = (+1) + (-1)$ لذلك لا حاجة إلى وضع أرقام سفلية، وتكون الصيغة هي KBr .
- **يوريد الزنك.** يرتبط كاتيون الزنك Zn^{2+} ، وأنيون اليود I^- لتكوين يوريد الزنك. إن مجموع الشحنات على أيون واحد من Zn^{2+} ، وأيون واحد من I^- هو $0 = (+2) + (-1)$ ولجعل مجموع الشحنات يساوي صفرًا، تضرب شحنة الأنيون في 2، ونضيف رقمًا سفلياً "2" إلى رمز اليود. لذلك، فإن صيغة يوريد الزنك هي ZnI_2 .
- **أكسيد الألمنيوم.** الكاتيون هو Al^{3+} ، وأنيون الأوكسجين O^{2-} . والمخطط الآتي يساعدنا على تحديد الأرقام السفلية للمركب المتشكل من الكاتيون والأنيون.



إن مجموع الشحنات $0 = 2(+3) + 3(-2)$. وبذلك تكون صيغة أكسيد الألمنيوم هي Al_2O_3

7.2 تسمية المركبات Naming Compounds

إضافة إلى استخدام الصيغ لبيان مكونات المركبات والجزئيات، فقد طُوّر الكيميائيون نظاماً لتسمية المواد على أساس كوناتها من خلال تقسيم المواد إلى ثلاث فئات، هي: المركبات الأيونية، والمركبات الجزيئية، والأحماض والقواعد. ثم طبقت بعض القواعد لاشتقاق الاسم العلمي لمادة ما.

المركب الأيوني Ionic Compounds

لدرسنا في الفقرة 5.2 أن المركبات الأيونية تتألف من كاتيونات (أيونات موجبة) وأنيونات (أيونات سالبة) مع استثناء أيون الأمونيوم NH_4^+ فإن الكاتيونات المهمة جميعها لنا تشق من ذرات المعدن. تأخذ كاتيونات المعدن أسماءها من عناصرها.

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca					Br	Kr
Rb	Sr					I	Xe
Cs	Ba						Rn

تتفاعل الفلزات الأكثر تفاعلية (اللون الأخضر) مع الفلزات الأكثر تفاعلية (اللون الأزرق) لتكوين مركبات أيونية.

العناصر	اسم الكاتيون
صوديوم Na	أيون الصوديوم (أو كاتيون الصوديوم) Na^+
بوتاسيوم K	أيون البوتاسيوم (أو كاتيون البوتاسيوم) K^+
ماغنسيوم Mg	أيون الماغنسيوم (أو كاتيون الماغنسيوم) Mg^{2+}
ألومنيوم Al	أيون الألومنيوم (أو كاتيون الألومنيوم) Al^{3+}

الجدول 2.2

تسمية "يد" لبعض الأيونات أحادية الذرة الشائعة وفقاً لموقعها في الجدول الدوري

مجموعة 7A	مجموعة 6A	مجموعة 5A	مجموعة 4A
I فلوريد (F ⁻)	O أكسيد (O ²⁻)	N نايتريد (N ³⁻)	C* كاربيد (C ⁴⁻)
Cl كلوريد (Cl ⁻)	S كبريتيد (S ²⁻)	P فوسفيد (P ³⁻)	Si سليكيد (Si ⁴⁻)
Br بروميد (Br ⁻)	Se سيلينيد (Se ²⁻)		
I أيوديد (I ⁻)	Te تيلريد (Te ²⁻)		

* تستعمل كلمة كاربيد أيضاً لوصف الأيون السالب (أيون) C²⁻.

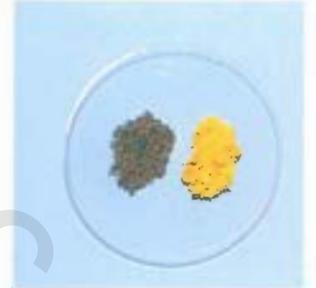
كثير من المركبات الأيونية هي مركبات ثنائية، أي مركبات مكونة من عنصرين. عند تسمية المركبات الأيونية الثنائية، يكون العنصر الأول هو معدن كاتيون يتبعه أنيون لا معدني بالنسبة إلى اللغة الإنجليزية، ولكن عند التسمية باللغة العربية يكون العكس، فيذكر أولاً الأنيون اللامعدني، ثم الكاتيون المعدني. ولذا، فإن NaCl هو كلوريد الصوديوم، ويسمى الأنيون من خلال أخذ الجزء الأول من الاسم (كلور) ثم يضاف "يد". يعدّ ريمييد البوتاسيوم (KBr)، ويوريد الزنك ZnI₂ وأكسيد الألمنيوم (Al₂O₃) مركبات ثنائية أيضاً. وعين الجدول 2.2 تسمية "يد" لبعض الأيونات أحادية الذرة الشائعة وفقاً لموقعها في الجدول الدوري. وإن النهاية "يد" تستخدم أيضاً لمجموعات أنيون تحتوي على عناصر مختلفة، مثل هيدروكسيد (OH⁻) وسيانيد (CN⁻) ولهذا، فإن المركب LiCN و KCN يسميان هيدروكسيد الليثيوم وسيانيد البوتاسيوم على التتابع. وهذه المركبات ومركبات أيونية مشابهة لها تسمى مركبات ثلاثية، أي مركبات تحتوي على ثلاثة عناصر. ويحتوي الجدول 3.2 على قائمة بأسماء عدد من الكاتيونات والأنيونات الشائعة.

الفلزات الانتقالية موجودة في المجموعة B والمجموعات 3B-8B (انظر الشكل 9.2).

تستطيع معادن معينة، وخاصة الانتقالية منها تكوين أكثر من نوع من الكاتيونات فالحديد على سبيل المثال يمكن أن يكون كاتيونين Fe²⁺ و Fe³⁺. والطريقة المقبولة للتمييز بين الكاتيونات المختلفة للعنصر نفسه هي باستخدام الأرقام الرومانية. فالرقم الروماني I يستخدم للشحنة الموجبة الواحدة، في حين يستخدم الرقم II لشحنتين موجبتين، وهكذا، ويسمى هذا بنظام ستوك. وفي هذا النظام، تسمى أيونات Fe²⁺ و Fe³⁺ بحديد (II) وحديد (III) على التتابع. والمركبان FeCl₂ (يحتوي على أيون Fe²⁺) و FeCl₃ (يحتوي على أيون Fe³⁺) يسميان كلوريد حديد (II) وكلوريد حديد (III) على التتابع. ومثال آخر، فإن ذرات المنجنيز (Mn) يمكن أن تكون شحنات عدة موجبة مختلفة.

Mn ²⁺ : MnO	أكسيد المنجنيز (II)
Mn ³⁺ : Mn ₂ O ₃	وأكسيد المنجنيز (III)
Mn ⁴⁺ : MnO ₂	وأكسيد المنجنيز (IV)

وأسماء هذه المركبات هي: أكسيد المنجنيز (II)، وأكسيد المنجنيز (III)، وأكسيد المنجنيز (IV).



FeCl₂ (يسار) و FeCl₃ (يمين).

مثال 4.2

سَمِّ المركبات الآتية:

(أ) Cu(NO₃)₂ . (ب) KH₂PO₄ . (ج) NH₄ClO₃ .

الإستراتيجية: الجدول 3.2 مرجع لأسماء الكاتيونات والأنيونات. تذكر أن المعدن قد يكون كاتيونات بشحنات مختلفة، انظر الشكل 10.2، لذلك نحتاج إلى استخدام نظام ستوك.

يتبع

بعض الكاتيونات والأنيونات غير العضوية الشائعة وسميتها

3.2 الجدول

كايون	أنيون
ألنييم (Al^{3+})	بروميدي (Br^-)
أمونيوم (NH_4^+)	كربونات (CO_3^{2-})
باريم (Ba^{2+})	كلورات (ClO_3^-)
كاديوم (Cd^{2+})	كلوريد (Cl^-)
كالسيوم (Ca^{2+})	كرومات (CrO_4^{2-})
سيسيم (Cs^+)	سيانيد (CN^-)
كروم (III) أو كروميك (Cr^{3+})	ثنائي كرومات ($Cr_2O_7^{2-}$)
كوبل (Co^{2+}) أو كوبلتو (Co^{3+})	فوسفات ثنائي هيدروجين ($H_2PO_4^-$)
نحاس (I) أو نحاسو (Cu^+)	فلوريد (F^-)
نحاس (II) أو نحاسيك (Cu^{2+})	هايدريد (H^-)
هيدرجين (H^+)	كربونات هيدروجين أو بيكربونات (HCO_3^-)
حديد (II) أو حديدو (Fe^{2+})	فوسفات هيدروجين (HPO_4^{2-})
حديد (III) أو حديديك (Fe^{3+})	كبريتات هيدروجين أو بيكبريتات (HSO_4^-)
رصاص (II) أو بلومييز (Pb^{2+})	هيدروكسيد (OH^-)
ليثيوم (Li^+)	أيوديدي (I^-)
ماغنيسيوم (Mg^{2+})	نترات (NO_3^-)
منجنو (II) منجنيزوز (Mn^{2+})	نيتريد (N^{3-})
زئبق (I) أرثيقوز* (Hg_2^{2+})	نيتريت (NO_2^-)
زئبق (II) زئبكيك (Hg^{2+})	أكسيد (O^{2-})
بواسر (K^+)	بيرمنجيتات (MnO_4^-)
روبيديم (Rb^+)	بيروكسيد (O_2^{2-})
فضة (Ag^+)	فوسفات (PO_4^{3-})
صوديوم (Na^+)	كبريتات (SO_4^{2-})
سترنتم (Sr^{2+})	كبريتيد (S^{2-})
قصدي (II) أو ستنوز (Sn^{2+})	كبريتيت (SO_3^{2-})
زنك (Zn^{2+})	ثيوسينات (SCN^-)

الحل: (أ) يحمل يون النترات NO_3^- شحنة سالبة واحدة. لذلك، يجب أن يمتلك أيون النحاس شحنتين موجبتين. ولأن النحاس يكون أيونات Cu^+ و Cu^{2+} لذلك نحتاج إلى استخدام نظام ستوك. وتسمية المركب نترات النحاس (II).

(ب) الكاتيون هو K^+ . والأنيون هو $H_2PO_4^-$ فوسفات ثنائي الهيدروجين. ولأن البوتاسيوم يكون نوعاً واحداً فقط من الأيونات فلا حاجة لاستخدام بوتاسيوم (I) في الاسم، والمركب هو فوسفات ثنائي الهيدروجين بوتاسيوم.

(ج) لكاتيون هو NH_4^+ (أيون الأمونيوم)، والأنيون هو ClO_3^- ، والمركب هو كلورات الأمونيوم.

تمرين تطبيقي: سمّ المركبين الآتين:

(أ) PbC . (ب) Li_2SO_4 .

مثال 5.2

اكتب الصيغ الكيميائية للمركبات الآتية:

(أ) نيتريت الزئبق (I). (ب) كبريتيد السيزيوم. (ج) فوسفات الكالسيوم.

الإستراتيجية: نعود إلى الجدول 3.2 لمعرفة صيغ الكاتيونات والأنيونات. تذكر أن الأرقام الرومانية في نظام ستوك تزودنا بمعلومات مفيدة عن شحنة الكاتيون.

الحل: (أ) تظهر الأرقام الرومانية أن أيون الزئبق يحمل شحنة مقدارها $a + 1$. ووفقاً للجدول 3.2 فإن أيون الزئبق (II) هو ثنائي الذرة (أي Hg_2^{2+}) وأيون النيتريت هو NO_2^- ، لذلك تكون الصيغة هي $Hg_2(NO_2)_2$. (ب) يمتلك كل أيون كبريتيد شحنتين سالبتين، ويمتلك كل أيون سيزيوم شحنة موجبة واحدة (ينتمي السيزيوم للمجموعة الأولى في العائلة 1A كالصوديوم). لذلك، فإن الصيغة هي Cs_2S .

(ج) يمتلك كل أيون كالسيوم (Ca^{2+}) شحنتين موجبتين، ويمتلك كل أيون فوسفات PO_4^{3-} ثلاث شحنت سالبة، ولجعل مجموع الشحنت مساوياً للصفر، يجب تعديل أعداد الكاتيونات والأنيونات على النحو الآتي:

$$3(+2) + 2(-3) = 0$$

وهكذا، فإن الصيغة هي $Ca_3(PO_4)_2$.

تمرين تطبيقي: اكتب صيغ المركبين الأيونيين الآتين:

(أ) كبريتات الراديوم. (ب) هيدريد الباريوم.

لاحظ أن الأعداد السفلية لهذا المركب الأيوني لم توضع في أبسط صورة؛ وذلك لأن أيون $Hg(I)$ يوحد على صورة أيون بذرتين.

مسائل متشابهة: 49 2 (أ)، (ب)، (د).

المركبات الجزيئية Molecular Compounds

على العكس من المركبات الأيونية، فإن المركبات الجزيئية تمتلك وحدات منفصلة، وتتكون عادة من عناصر غير معدنية (انظر الشكل 9.2). إن كثيراً من المركبات الجزيئية هي مركبات ثنائية. وإن تسمية المركبات الجزيئية الثنائية مشابهة لتسمية المركبات الأيونية الثنائية: حيث نضع اسم العنصر الأول في الصيغة أولاً، ويضاف "يد" إلى اسم العنصر الثاني، وذلك في اللغة الإنجليزية. أما في اللغة العربية، فيكتب في البداية اسم العنصر الثاني مضافاً إليه "يد"، ثم يتبعه اسم العنصر الأول. وفيما يأتي بعض الأمثلة:

كلوريد الهيدروجين HCl

كربيد السيلكون SiC

بروميد الهيدروجين HBr

ومن الشائع تكوين كثير من المركبات المختلفة من زوج من العناصر، وفي هذه الحالات، نتجنب الالتباس عند تسمية المركبات، ونستخدم البادئات اليونانية؛ للإشارة إلى عدد الذرات لكل عنصر موجود (الجدول 4.2). لتأخذ الأمثلة التالية:

أحادي أكسيد الكربون CO

ثلاثي أكسيد الكبريت SO_3

ثنائي أكسيد الكربون CO_2

ثنائي أكسيد النيتروجين NO_2

ثنائي أكسيد الكبريت SO_2

رباعي أكسيد ثنائي النيتروجين N_2O_4

وفيما يأتي بعض الإرشادات التي تساعدنا عند تسمية المركبات مع البادئات:

• البادئة "أحادي" قد تحذف للعنصر الموجود على اليسار، فمثلاً يسمى ثالث كلوريد الفوسفور، وليس ثلاثي كلوريد أحادي الفوسفور. وهكذا، فإن غياب البادئة للعنصر الموجود على اليسار تعني عادة وجود ذرة واحدة من هذا العنصر في الجزيء.

• وفيما يتعلق بالأكاسيد، وعند كتابة الصيغة بالإنجليزية، يحذف حرف a من البادئة. ومثال ذلك يسمى N_2O_4 باللغة الإنجليزية dinitrogen tetroxide بدلاً من cinitrogen tetraoxide.

التفاعلية

كون مركبات بروابط تساهمية بصورة تفاعلية.

الجدول 4.2

المقاطع اليونانية التي تستعمل في تسمية المركبات الجزيئية

البادئات	المعنى
1	مونو
2	داي
3	تراي
4	تيترا
5	بنتا
6	هيكسا
7	هيبتا
8	اوكتا
9	نونا
10	ديكا

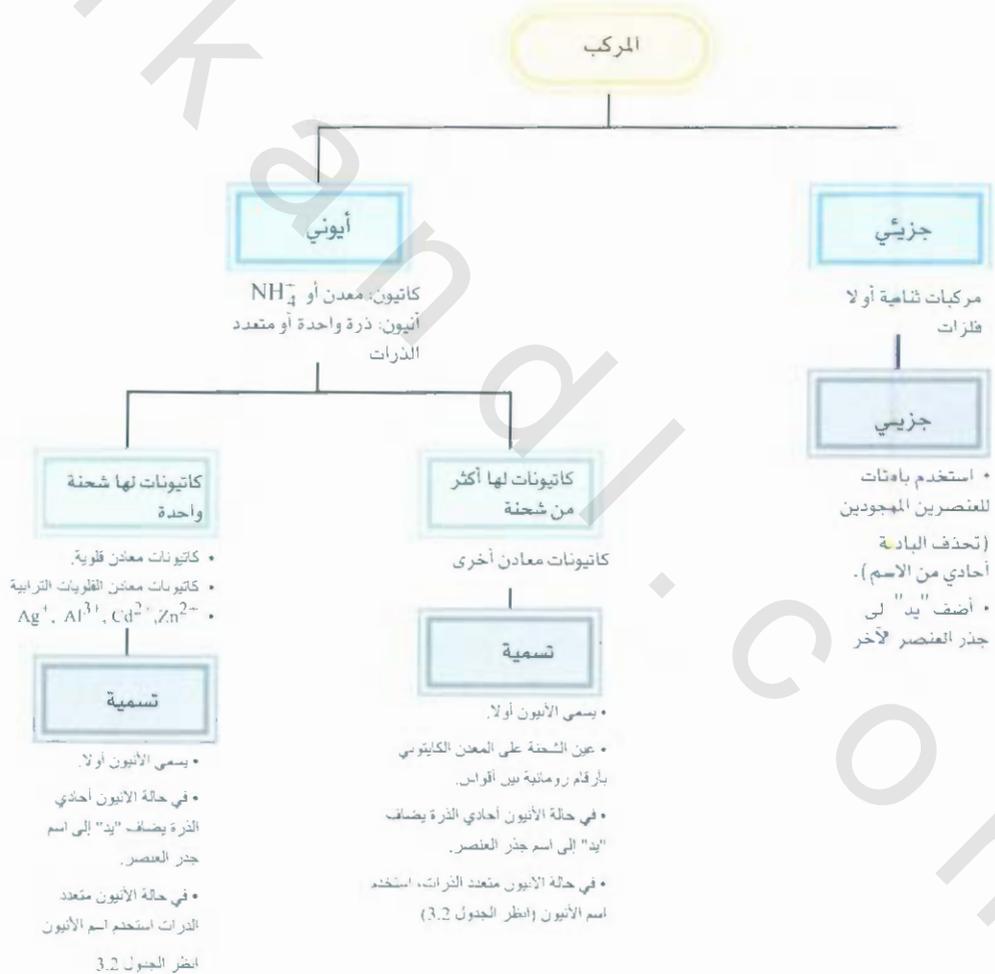
ويستثنى من استخدام اليونانية المركبات الجزئية المحتوية على الهيدروجين، حيث إن كثيراً من هذه المركبات تسحق بأسمائها الشائعة (أسماء غير نظامية، أو بأسماء لا تشير إلى عدد ذرات الهيدروجين الموجودة).

داي بوران B_2H_6	فوسفين PH_3
ميثان CH_4	ماء H_2O
سايلين SiH_4	كبريتيد الهيدروجين H_2S
أمونيا NH_3	

لاحظ أن الترتيب في كتابة العناصر في الصيغ السابقة غير منتظم. فقد بينت الأمثلة أن الهيدروجين في الماء، وكبريتيد الهيدروجين يكتب أولاً، في حين يكتب في نهاية الصيغة في المركبات الأخرى.

إن كتابة الصيغ للمركبات الجزئية يكون في العادة مباشراً. ولهذا، فإن الاسم ثلاثي فلوريد الزرنيخ يعني أن هناك ذرة زرنيخ واحدة، وثلاث ذرات فلور في كل جزيء. والصيغة الجزئية هي AsF_3 .

لاحظ أن ترتيب العناصر في الصيغة هو الترتيب نفسه، كما في الاسم في اللغة الإنجليزية، أما في اللغة العربية، فيكون الاسم بعكس ترتيب العناصر. ويلخص الشكل 13.2 خطوات تسمية المركبات الأيونية والجزئية.



الشكل 13.2

خطوات تسمية المركبات الأيونية والجزئية.

مثال 6.2

سَمِّ المركبات الجزيئية الآتية:

(أ) SiCl_4 (ب) P_4O_{10} .

الحل: نعود للجدول 4.2 لمعرفة البادئات.

(أ) بسبب وجود أربع ذرات Cl يكون الاسم رباعي كلوريد السيليكون.

(ب) بسبب وجود أربع ذرات فوسفور، وعشر ذرات أكسجين، يكون الاسم عشاري أكسيد رباعي فوسفور.

تمرين تطبيقي: سَمِّ المركبين الجزيئيين الآتين:

(أ) NF_3 (ب) Cl_2O_7 .

مسائل متشابهة 47.2 (ج)، (ح)، (ط).

مثال 7.2

اكتب الصيغ الكيميائية للمركبين الجزيئيين الآتين:

(أ) ثاني كبريتيد الكربون. (ب) سداسي بروميد ثنائي سيليكون.

الحل: نعود إلى الجدول 4.2 لمعرفة البادئات.

(أ) توجد ذرتا كبريت وذرة كربون واحدة؛ لذلك تكون الصيغة CS_2 .

(ب) توجد ذرتا سيليكون وست ذرات بروم؛ لذلك تكون الصيغة Si_2Br_6 .

تمرين تطبيقي: اكتب الصيغتين الكيميائيتين للمركبين:

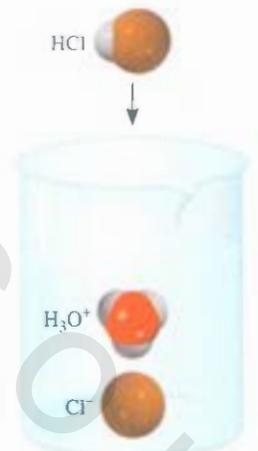
(أ) رباعي فلوريد الكبريت. (ب) خماسي أكسيد ثنائي النيتروجين.

مسائل متشابهة 49.2 (و)، (ي).

الأحماض والقواعد Acids and Bases

تسمية الأحماض Naming Acids

يمكن وصف الحمض بأنه مادة تنتج أيون الهيدروجين H^+ عندما تذوب في الماء. (H^+ تكافئ برتوتاً واحداً، ويشار إليها بذلك في الغالب). تحتوي صيغ الأحماض على ذرة هيدروجين أو أكثر ومجموعة أنيونية إن الأيونات التي تنتهي أسماءها بـ "يد" تسمى أحماضها بالبادئة هيدرو، ويضاف "يك" إلى الأنيون، كما هو موضح في الشكل 5.2. وفي بعض الحالات، يتم تخصيص اسمين مختلفين للصيغة الكيميائية نفسها؛ فمثلاً يعرف HCl بملوريد الهيدروجين وحمض الهيدروكلوريك.



عندما تذوب جزيئات HCl في الماء، فإنها تتحول إلى أيونات H^+ ، Cl^- حيث تتجذب أيونات H^+ إلى جزيء ماء أو أكثر، وعادة ما تكتب على صورة H_3O^+ .

لاحظ أن هذه الأحماض جميعها توجد بصورة مركبات جزيئية في الحالة الغازية.

بعض الأحماض البسيطة

الجدول 5.2

الأنيون	الحمض
F^- (فلوريد)	حمض هيدروفلوريك HF
Cl^- (كلوريد)	حمض هيدروكلوريك HCl
Br^- (بروميد)	حمض هيدروبروميك HBr
I^- (أيوديد)	حمض هيدرويوديكي HI
CN^- (سيانيد)	حمض هيدروسيانيك HCN
S^{2-} (كبريتيد)	حمض هيدروكبريتيك H_2S

ويعتد الاسم المستعمل لهذا على حالته الفيزيائية. فعندما يكون في الحالة الغازية أو السائلة النقية يسمى المركب الجيئي HCl بـ كلوريد الهيدروجين. وعندما يذاب في الماء، فإن الجزيء ينقسم إلى أيونات H^+ و Cl^- وفي هذه الحالة تسمى المادة بحمض الهيدروكلوريك.

تسمى الأحماض التي تحتوي على الهيدروجين والأكسجين وعنصر آخر (عنصر مركزي) بالأحماض الأكسجينية. وتكتب عادة صيغ هذه الأحماض بالهيدروجين أولاً، تتبعها الذرة المركزية، ومن ثم الأكسجين. كما هي موضحة في السلسلة الآتية من الأحماض الأكسجينية الآتية:

H_2CO_3 حمض الكربونيك	$HClO_3$ حمض الكلوريك
HNO_3 حمض النيتريك	H_3PO_4 حمض الفوسفوريك
H_2SO_4 حمض الكبريتيك	

وفي غالب، يمتلك حمضان أو أكثر من الأحماض الأكسجينية الذرة المركزية نفسها، ولكن يكون الاختلاف في عدد ذرات الأكسجين. وفيما يتعلق بالأحماض التي ينتهي اسمها بـ "يك" فإننا نستخدم القواعد الآتية في تسمية هذه مركبات.

1. إضافة ذرة كسجين إلى الحمض المنتهي بـ "يك": يسمى الحمض بحمض "بيرو...يك" فمثلاً إضافة ذرة أكسجين إلى $HClO_3$ يغير اسم الحمض من حمض الكلوريك إلى حمض بيركلوريك $HClO_4$.
2. إزالة ذرة أكسجين واحدة من الحمض المنتهي اسمه بـ "يك": يسمى الحمض بحمض "وز". وهكذا، فإن حمض النيتريك يصبح حمض النيتروز HNO_2 .
3. إزالة ذرتي أكسجين من الحمض الذي ينتهي اسمه بـ "يك": يسمى الحمض بحمض "هايبيو...وز". وهكذا، فعندما يتحول $HBrO_3$ إلى $HBrO$ فإن الحمض يسمى حمض هايبيو بروموز.

أما القواعد المستخدمة لتسمية أيونات الأحماض الأكسجينية، وتسمى أحماضاً أكسجينية فهي:

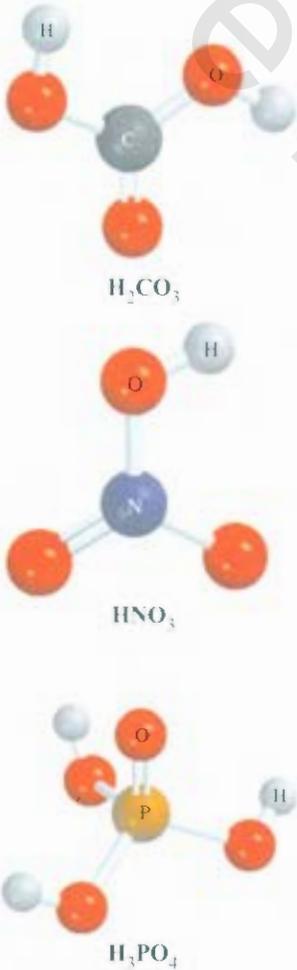
1. عندما تزال أيونات H جميعها من حمض "وك"، فإن اسم الأنيون ينتهي بـ "ات". فمثلاً أيون CO_3^{2-} مشتق من H_2CO_3 يسمى كربونات.
2. عندما تحذف أيونات H جميعها من حمض "وز"، فإن اسم الأنيون ينتهي بـ "يت". ولهذا، فأيون ClO_2^- مشتق يسمى أيون كلوريت.
3. عند كتابة أسماء الأنيونات التي حذف منها أيون هيدروجين، أو اثنان، ولكن ليس كلها، فيجب بيان عدد أيونات H الموجودة، فمثلاً، الأنيونات المشتقة من حمض الفسفوريك هي:

H_3PO_4 حمض الفوسفوريك	$H_2PO_4^-$ فوسفات ثنائي الهيدروجين
$H_2PO_4^-$ فوسفات هيدروجين	PO_4^{3-} فوسفات

لاحظ أننا نحذف البدئة "أحادي" عندما يحتوي الأنيون على H واحدة. ويبين الجدول 6.2 أسماء الأحماض الأكسجينية التي تحتوي على الكلور.

الجدول 6.2 أسماء الأحماض الأكسجينية والأنيونات الأكسجينية المحتوية على الكلور

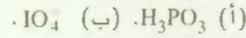
الحمض	الأنيون
(حمض بيركلوريك) $HClO_4$	(بيركلورات) ClO_4^-
(حمض كلوريك) $HClO_3$	(كلورات) ClO_3^-
(حمض كلوروز) $HClO_2$	(كلوريت) ClO_2^-
(حمض هيوكلوروز) $HClO$	(هايبيوكلوريت) ClO^-



ويُلخَص الشكل 14.2 تسمية الأحماض الأوكسجينية والأيونات الأوكسجينية.

مثال 8.2

سَمِّ الأحماض والأيونات الأوكسجينية الآتية:

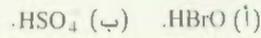


الحل، نرجع إلى الشكل 14.2 والجدول 6.2.

(أ) نبدأ بالحمض المرجعي حمض الفسفوريك (H_3PO_4)، ولأن H_3PO_3 لديه ذرة أكسجين فإبته يسمى حمض فوسفوروز.

(ب) الحمض الأصلي هو HIO_4 ولأن الحمض يمتلك ذرة أكسجين زائدة عن حمض اليوديك (HIO_3) لذلك يسمى حمض بيرايوديك. إذن، الأيون المشتق يسمى بيرايودات.

تمرين تطبيقي، سَمِّ الأحماض والأيونات الأوكسجينية الآتية:



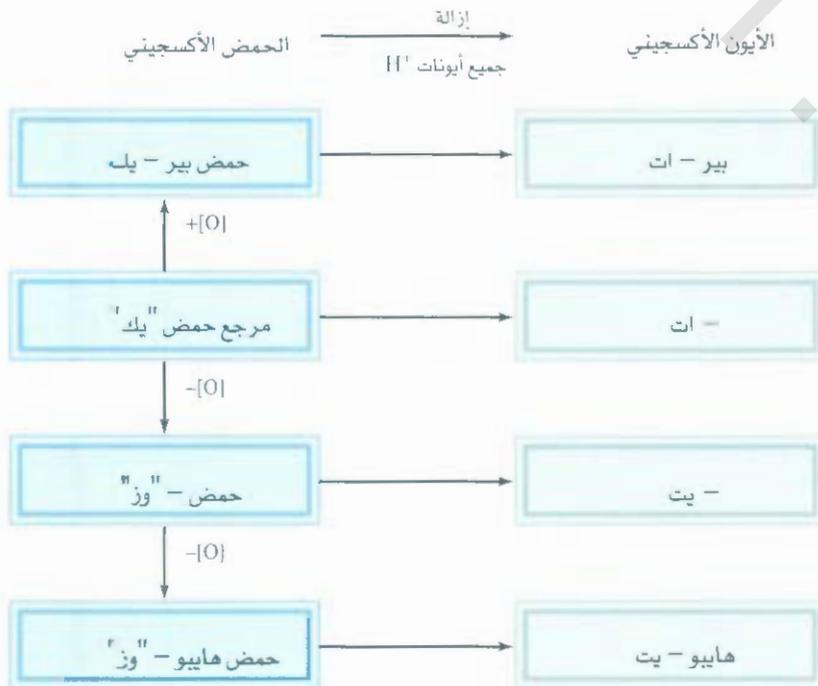
مسائل متشابهة 48.2 (f)، 49.2 (ج).

تسمية القواعد Naming Bases

يمكن وصف القاعدة بأنها مادة تعطي أيونات الهيدروكسيد (OH^-) عند ذوبانها في الماء. وضما ياتي بعض الأمثلة.



والأمونيا (NH_3) مركب جزيئي في الحالة السائلة أو الغازية، ويصنف أيضاً بوصفه قاعدة. وللهللة **أولى**، فقد يبدو هذا استثناء لتعريف القاعدة. ولكن لاحظ أنه طالما أن المادة تعطي هيدروكسيداً عند إذابتها في الماء فلا حاجة لأن تحتوي على أيونات الهيدروكسيد في بنائها؛



الشكل 14.2
تسمية الأحماض الأوكسجينية والأيونات
الأوكسجينية.

حتى نعدّها قاعدة. وفي الحقيقة، عندما تذوب الأمونيا في الماء، فإن NH_3 يتفاعل بشكل جزئي مع الماء لإعطاء أيونات OH^- و NH_4^+ وهكذا يمكن تصنيفها بوصفها قاعدة.



الأزرق (من اليسار) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
الأبيض (من اليمين) هو CuSO_4

المركبات المائية (هيدرات) Hydrates

المركبات المائية هي مركبات تمتلك عدداً معيناً من جزيئات الماء المرتبطة بها. مثلاً، تمتلك كل وحدة من كبريتات النحاس (II) في حالتها الطبيعية خمسة جزيئات ماء مرتبطة بها. والاسم النظامي لهذا المركب هو خماسي هيدرات كبريتات النحاس (II)، وتكتب صيغته كالتالي: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ويمكن طرد جزيئات الماء بتسخين الهيدرات، وعندما يحدث ذلك، فإن المركب الناتج هو CuSO_4 الذي يسمى أحياناً كبريتات النحاس (II) اللامائية.

وتعني "اللامائية" أن المركب لم يعد يمتلك جزيئات ماء مرتبطة به (انظر الصورة في الحاشية).

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ثنائي هيدرات كلوريد الباريوم
$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	أحادي هيدرات كلوريد الليثيوم
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	سباعي هيدرات كبريتات الماغنسيوم

8.2 مقدمة للمركبات العضوية

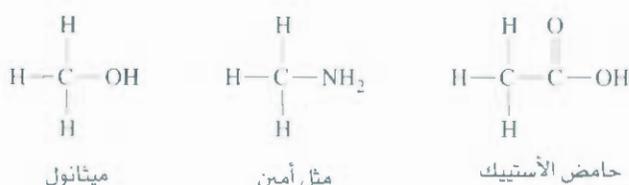
Introduction to Organic Compounds

تعدّ الهيدروكربونات أبسط نوع من المركبات العضوية التي تحتوي على ذرات كربون وهيدروجين فقط. وتستخدم الهيدروكربونات وقوداً لإنتاج الكهرباء، ووقوداً لتشغيل محركات الآلات، وتستخدم بوصفها مواد أولية في الصناعات الكيميائية.

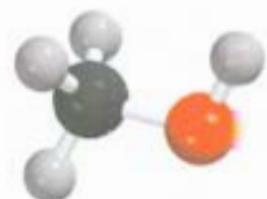
وتعدّ الألكانات أحد أصناف الهيدروكربونات، ويظهر الجدول 7.2 الأسماء والصيغ والنماذج الجزيئية لألكانات السلسلة المستقيمة العشر الأولى.

لاحظ أن الأسماء جميعها تنتهي بالقطع "ان". وبدءاً من C_3H_8 سنستخدم البادئات اليونانية في الجدول 4.2 لتحديد عدد ذرات الكربون الموجودة.

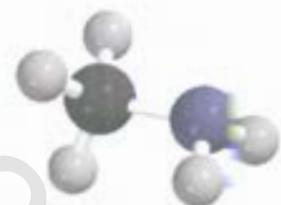
تحدد كيمياء المركبات العضوية بشكل كبير بالمجموعات الوظيفية التي تتكون من ذرة أو ذرات عدة مرتبطة بطريقة معينة. فمثلاً، عندما نستبدل ذرة هيدروجين في الميثان بمجموعة هيدروكسيل (OH) أو أمين (NH_2) أو كاربوكسيل (COOH) تنتج المركبات الآتية:



ويمكن التنبؤ بالخصائص الكيميائية لهذه الجزيئات استناداً إلى فعالية المجموعات الوظيفية. وسوف نستخدم المركبات العضوية بشكل متكرر: لتوضيح الربط الكيميائي وتفاعلات الأحماض والقواعد، والخصائص الأخرى خلال عرض هذا الكتاب.



CH_3OH



CH_3NH_2



CH_3COOH

الجدول 7.2 الألكانات المستقيمة العشر الأولى

الاسم	الصيغة	النموذج الجزيئي
ميثان	CH ₄	
إيثان	C ₂ H ₆	
بروبان	C ₃ H ₈	
بيوتيرين	C ₄ H ₁₀	
بنتان	C ₅ H ₁₂	
هكسان	C ₆ H ₁₄	
هبتان	C ₇ H ₁₆	
أوكتان	C ₈ H ₁₈	
نونان	C ₉ H ₂₀	
ديكان	C ₁₀ H ₂₂	

ملخص الحقائق والمفاهيم

1. نوع من المركب، فإن كتل أحد العناصر التي ترتبط مع كتلة ثابتة من العنصر الآخر تكون بنسب كثيرة صغيرة (قانون اتمسب المضاعفة).

2. تتألف الذرة من نواة مركزية كثيفة جداً بها بروتونات ونيوترونات، وتوجد إلكترونات تدور حول النواة على مسافة تبيرة نسبياً منها. البروتونات موجبة الشحنة، والنيوترونات غير مشحونة، أما الإلكترونات فهي سالبة الشحنة وكتلة البروتونات والنيوترونات متشابهة تقريباً، وهي 1840 ضعف كتلة الإلكترون.

1. بدأت الكيمياء الحديثة بالنظرية الذرية لدالتون، التي تنص على أن المواد جميعها تتألف من جسيمات صغيرة غير قابلة للانقسام تسمى الذرات، وهذا يعني أن الذرات جميعها في العنصر الواحد متشابهة، وأن المركبات تحتوي على ذرات من عناصر مختلفة ترتبط بنسب أعداد صحيحة، وأن الذرات لا تفنى ولا تستحدث في التفاعلات الكيميائية (قانون حفظ المادة).

2. إن الذرات المكونة لعنصر ما في مركب ما ترتبط دائماً بالنسب الكتلية نفسها (قانون النسب الثابتة). وعندما يرتبط عنصران لتكوين أكثر من

غير مترابطة، والجزئيات منفردة) ومركبات أيونية (ترتبط الأيونات الموجبة والسالبة معاً بقوى متبادلة). وتتكون المركبات الأيونية من كاتيونات وأنيونات تشكلت عندما فقدت ذرات الإلكترونات، في حين كسبتها ذرات أخرى.

7. يمكن الاستدلال على أسماء كثير من المركبات غير العضوية بالاعتماد على مجموعة من القواعد البسيطة، ويمكن كتابة صيغ المركبات من أسمائها.

8. الهيدروكربونات هي النوع الأبسط من المركبات العضوية.

4. العدد الذري للعنصر هو عدد البروتونات في نواة ذرة العنصر، وهذا يحدد هويته. والعدد الكتلي هو مجموع عدد البروتونات والنيوترونات في النواة. النظائر هي ذرات للعنصر نفسه لها عدد البروتونات ذاته، ولكن تختلف في عدد النيوترونات.

5. في الصيغ الكيميائية تربط رموز العناصر المكونة بأرقام سفلية صحيحة لبيان نوع الذرات الموجودة وعددها في أبسط وحدة في المركب. وتشير الصيغة الجزيئية إلى فواع الذرات المرتبطة في كل جزيء في المركب وأعدادها. وتظهر الصيغة التجريبية أبسط نسب للذرات في الجزيء.

6. تنقسم المركبات الكيميائية إلى مركبات جزيئية (تكون الوحدات الصغيرة

الكلمات المفتاحية

38	غازات نبيلة	33	أشعة جاما (γ)	48	حمض
37	لا معدني	36	مجموعات	38	معادن قلوية
33	نواة	38	هالوجينات	38	معادن قلوية ترابية
49	حمض أكسجيني	51	مركبات مائية	40	متأصلة
49	أيون أكسجيني	38	أيون	33	أشعة ألفا (α)
36	الجدول الدوري	39	مركب أيوني	39	الأنين
36	الدورات	35	نظائر	30	ذرة
39	أيون متعدد الذرات	30	قانون حفظ المادة	35	العدد الذري (Z)
38	جزيء متعدد الذرات	29	قانون النسب الثابتة	50	قاعدة
33	بروتون	30	قانون النسب المضاعفة	33	جسيمات بيتا (β)
30	أشعة	35	العدد الكتلي	33	أشعة بيتا (β)
32	نشاط إشعاعي	37	معدن	44	مركبات ثنائية
38	الغازات النادرة	37	شبه معدن	38	كاتيون
40	الصيغة البنائية	40	الصيغة الجزيئية	41	الصيغة الكيميائية
44	مركب ثلاثي	38	الجزيء	38	جزيء ثنائي الذرة
		39	أيون أحادي الذرة	31	إلكترون
		34	نيوترون	37	الصيغة التجريبية
				37	العائلات

الأسئلة

تركيب الذرة Structure of the Atom

أسئلة مراجعة

1.2 عرف المصطلحات الآتية: (أ) جسيم α. (ب) جسيم β.

(ج) أشعة γ. (د) أشعة X.

2.2 اعمل قائمة بأنواع الإشعاعات التي تطلق من العناصر النشطة إشعاعياً.

3.2 قارن خواص كل من: جسيمات α، وإشعاعات الكاثود، والبروتونات، والنيوترونات، والإلكترونات. ماذا يعني مصطلح "الجسيمات الأساسية"؟

4.2 صف مساهمات العلماء الآتية أسماؤهم في معرفتنا للتركيب الذري: تومسون، ميليكان، أرنست رذرفورد، جيمس شادويك.

5.2 وجد أن كتلة عينة من عنصر نشط شعاعياً تقل تدريجياً. فسر ما الذي يحدث للعينة؟

6.2 صف الأساس التجريبي للاعتقاد بأن نواة الذرة تحتل نسبة بسيطة جداً من حجم النواة.

مسائل

7.2 يبلغ قطر ذرة الهيليوم 1×10^2 pm تقريباً، لنفرض أن ذرات الهيليوم صفت، بحيث تلتصق الواحدة بالأخرى. ما العدد التقريبي من الذرات اللازمة لجعل المسافة بين طرفي صف الذرات 51 cm؟

8.2 يبلغ حجم ذرة نحو 10000 مرة حجم نواتها. فإذا كبرت النواة، بحيث أصبح نصف قطرها 10 cm، كم يصبح نصف قطر الذرة بالميل؟

- (أ) معدنين أقل كثافة من الماء. (ب) معدنين أعلى كثافة من الزئبق.
(ج) العنصر المعدني الصلب الأعلى كثافة. (د) العنصر اللامعدني
الصلب الأعلى كثافة.

24.2 رتب العناصر الآتية في أزواج حسب تشابه خصائصها الكيميائية:
.Cl, Na, P, F, K, N

الجزئيات والأيونات

أسئلة مراجعة

- 25.2 ما الفرق بين الذرة والجزء؟
26.2 ما المقصود بالتأصل؟ أعط مثلاً على ذلك. كيف يختلف التأصل عن
النظائر؟

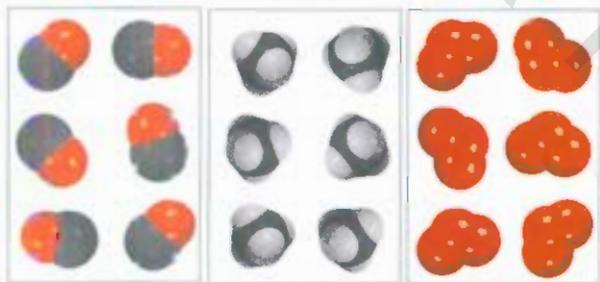
27.2 صف النموذجين الجزيئيين الأكثر استخداماً.

28.2 أعط مثلاً على كل مما يأتي:

- (أ) كاتيون أحادي الذرة. (ب) أنيون أحادي الذرة. (ج) كاتيون
متعدد الذرات. (د) أنيون متعدد الذرات.

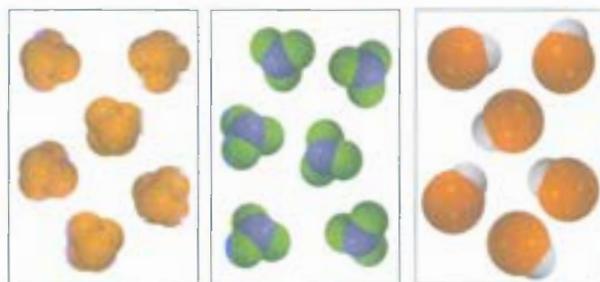
مسائل

- 29.2 أي الرسومات الآتية تمثل: (أ) جزيئات ثنائية الذرة.
(ب) جزيئات متعددة الذرات. (ج) جزيئات ليست مركبات،
(د) جزيئات مركبات. (هـ) عنصراً.



(ج) (ب) (أ)

- 30.2 أي الرسومات الآتية تمثل: (أ) جزيئات ثنائية الذرة.
(ب) جزيئات متعددة الذرات. (ج) جزيئات ليست مركبات،
(د) جزيئات مركبات. (هـ) عنصراً.



(ج) (ب) (أ)

31.2 صنف الآتي إلى عناصر أو مركبات.

العدد الذري، والعدد الكتلي، والنظائر

Atomic Number, Mass Number, and Isotopes

أسئلة مراجعة

- 9.2 عرف كلاً مما يأتي: (أ) العدد الذري. (ب) العدد الكتلي. إن معرفة العدد
الذري يمكننا من استنتاج عدد الإلكترونات الموجودة في الذرة. وضح لماذا؟
10.2 لماذا تمتلك ذرات العنصر الواحد العدد الذري نفسه. مع أنها قد تختلف
في أعدادها الكتلية؟ ماذا نسمي ذرات العنصر نفسه المختلفة في أعدادها
الكتلية؟ فسر معنى كل مصطلح في الرمز A_ZX .

مسائل

11.2 ما العدد الكتلي لذرة الحديد التي تمتلك 28 نيوتروناً.

12.2 احسب عدد النيوترونات في ${}^{239}\text{Pu}$.

13.2 حدد عدد كل من البروتونات والنيوترونات في أنوية كل من العناصر الآتية:



14.2 حدد عدد كل من البروتونات والنيوترونات والإلكترونات في كل من العناصر
الآتية:



15.2 اكتب الرمز المناسب لكل من النظائر الآتية:

$$(أ) Z=11, 23=A \quad (ب) Z=28, A=64$$

16.2 اكتب الرمز المناسب لكل من النظائر الآتية:

$$(أ) Z=74, A=186 \quad (ب) Z=80, A=201$$

الجدول الدوري The Periodic Table

أسئلة مراجعة

17.2 ما المقصود بالجدول الدوري؟ ما فائدته في دراسة الكيمياء؟ ماذا تعني
المجموعات والدورات في الجدول الدوري؟

18.2 اذكر فرقتين بين المعدن واللامعدن.

19.2 اكتب أسماء أربعة عناصر لكل من التصنيفات الآتية ورموزها:

(أ) لا معادن. (ب) معادن. (ج) أشباه المعادن.

20.2 عرف مع إعطاء مثالين لكل من المصطلحات الآتية:

(أ) المعادن القلوية. (ب) المعادن القلوية الترابية.

(ج) الهالوجينات. (د) الغازات النبيلة.

مسائل

21.2 تسمى العناصر التي تنتهي أسماؤها بـ "يوم" معادن. ويعدّ انصوديوم مثلاً
على ذلك. حدد اللامعدن الذي ينتهي اسمه بـ "يوم".

22.2 صف التغيرات في الخصائص (من المعادن إلى اللامعادن أو بالعكس). إذا
تحركنا:

(أ) في المجموعة من أعلى إلى أسفل. (ب) عبر الدورة.

23.2 استعن بمرجع يحتوي على البيانات الكيميائية والفيزيائية لإيجاد:

44.2 اكتب الصيغة الجزيئية للميثانول. رموز الألوان هي: الأسود (كربون)، الأحمر (أكسجين)، والرمادي (هيدروجين).



45.2 أي المركبات الآتية تعد أيونية؟ وأيها تعد جزيئية؟



46.2 أي المركبات الآتية تعد أيونية؟ وأيها تعد جزيئية؟



تسمية المركبات Naming Compounds

مسائل

47.2 سمِّم المركبات الآتية: (أ) Na₂CrO₄ (ب) K₂HPO₄ (ج) HBr (غاز)

(د) HBr (في الماء) (هـ) Li₂CO₃ (و) K₂Cr₂O₇ (ز) NH₄NO₂

(ح) PF₃ (ط) P₄O₆ (ي) CdI₂ (ك) SrSO₄ (ل) Al(OH)₃ (م)

PF₅ (ن) Na₂CO₃ · 10H₂O

48.2 سمِّم المركبات الآتية: (أ) KClO (ب) Ag₂CO₃ (ج) FeCl₂

(د) KMnO₄ (هـ) CsClO₃ (و) HIO (ز) FeO (ح) Fe₂O₃

(ط) TiCl₄ (ي) NaH (ك) Li₃N (ل) Na₂O (م) Na₂O₂

(ن) FeCl₃ · 6H₂O

49.2 اكتب صيغ المركبات الآتية: (أ) نترات الرابديوم. (ب) كبريتيد

البوتاسيوم. (ج) حمض بيربروميك. (د) فوسفات الماغنسيوم. (هـ)

فوسفات هيدروجين كالسيوم. (و) ثلاثي كلوريد البورون. (ز) سباعي

فلوريد البود (ح) كبريتات الأمونيوم. (ط) بيركلورات النضة. (ي)

كرومات الحديد (III). (ك) ثنائي هيدرات كبريتات الكالسيوم.

50.2 اكتب صيغ المركبات الآتية: (أ) سيانيد النحاس (I). (ب) كلوريد

السترنسيوم. (ج) حمض بيركلوريك. (د) حمض هيدروبيديك.

(هـ) فوسفات الأمونيوم ثنائي صوديوم. (و) كربونات الرصاص (I).

(ز) فلوريد القصدير (III). (ح) عشاري كبريتيد رباعي فوسفور.

(ط) أكسيد الزئبق (II). (ي) يوديد الزئبق (I). (ك) سداسي

هيدرات كلوريد الكوبلت (II).

أسئلة إضافية Additional Problems

51.2 العدد الكتلي لنظير عنصر معدني هو 65، ولديه 35 نيوترونًا في

النواة. ويملك الكاتيون المشتق منه 28 إلكترونًا. اكتب رمز هذا

العنصر.

52.2 أي الأزواج الآتية تتشابه كثيراً في صفاتها الكيميائية.



53.2 يبين الجدول الآتي عدد الإلكترونات، والبروتونات، والنيوترونات



32.2 أعط مثالين على كل مما يأتي:

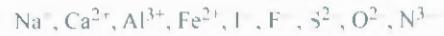
(أ) جزيء ثنائي الذرة يحتوي على ذرات للعنصر نفسه.

(ب) جزيء ثنائي الذرة يحتوي على ذرات عناصر مختلفة.

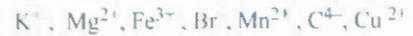
(ج) جزيء متعدد الذرات يحتوي على ذرات للعنصر نفسه.

(د) جزيء متعدد الذرات يحتوي على ذرات عناصر مختلفة.

33.2 حدد عدد البروتونات والإلكترونات في كل من الأيونات الشائعة الآتية:



34.2 حدد عدد البروتونات والإلكترونات في كل من الأيونات الشائعة الآتية:



الصغ الكيميائية Chemical Formulas

أسئلة للمراجعة

35.2 ماذا تمثل الصيغة الكيميائية؟ ما نسبة الذرات في الصغ الجزيئية الآتية؟



36.2 عرف كلاً من الصيغة الجزيئية والتجريبية. ما أوجه الشبه والاختلاف بين

القيمتين التجريبية والجزيئية للمركب؟

37.2 عط مثلاً لمركبين لهما الصيغة التجريبية نفسها، ويختلفان في الصيغة الجزيئية.

38.2 ما ذا يمثل 5P₄ وكيف يختلف عن 4P₅؟

39.2 المقصود بالمركب الأيوني؟ وكيف يتحقق التبادل في المركب الأيوني؟

40.2 سر لماذا تكون الصغ الكيميائية للمركب الأيوني مشابهة لصيغته الحربية؟

مسائل

41.2 الصغ التجريبية للمركبات الآتية:



42.2 الصغ التجريبية للمركبات الآتية:



43.2 اكتب الصيغة الجزيئية للجلايسين، وهو حمض أميني موجود في البروتين.

ورمز الألوان هي: الأسود (كربون)، الأزرق (نيتروجين)، الأحمر (أكسجين) والرمادي (هيدروجين).



63.2 اكتب الصيغ الكيميائية وأسماء الأحماض التي تحتوي على عناصر المجموعة 7A. واكتب أيضاً الصيغ الكيميائية، وأسماء الأحماض للمجموعات 4A، 5A، 6A.

64.2 من بين العناصر الـ 114 المعروفة، يوجد فقط عنصران في الحالة السائلة عند درجة حرارة الغرفة (25°C) ما هما؟ ملحوظة: حد هذين العنصرين معدن مألوف، أما الآخر فيوجد في المجموعة 7A.

65.2 ضع العناصر الآتية في أزواج، بحيث يكون لكل زوج خصائص كيميائية متشابهة، وهي: N, Cl, Na, P, F, K

66.2 ضع قائمة بالعناصر التي توجد بالحالة الغازية عند درجة حرارة الغرفة (ملحوظة: العناصر جميعها ما عدا واحداً يمكن إيجادها في مجموعات: 8A, 7A, 6A, 5A

67.2 تسمى المعادن Au, Ag, Cu في المجموعة 1B همادين سك العمل. ما خصائصها الكيميائية التي تجعلها ملائمة لصنع العملة والمجوهرات.

68.2 تسمى العناصر التي توجد في المجموعة 8A بالغازات النبيلة هل تستطيع أن تخمن معنى كلمة "نبيل"؟

69.2 إن صيغة أكسيد الكالسيوم هي: ما صيغة كل من أكسيد المغنيسيوم، وأكسيد السترنشيوم؟

70.2 إن الخام النشاع للباريوم هو الباريات، أو كبريتات الباريوم. ولأن العناصر في المجموعة نفسها لها خصائص كيميائية متشابهة، فإننا نتوقع إيجاد بعض كبريتات الراديوم مختلطة بالباريات: لأن الراديوم هو آخر عنصر في المجموعة 2A. ولكن، المصدر الوحيد للمركبات الراديوم في الطبيعة هو خامات اليورانيوم. امددنا

71.2 يتفاعل الفلور مع الهيدروجين (H) ومع الديتيريوم (D) لتكوين فلوريد الهيدروجين وفلوريد الديتيريوم (D₂H) الديتيريوم هو نظير الهيدروجين. هل تتفاعل كمية محددة من الفلور مع كتل مختلفة من نظيري الهيدروجين؟ هل يخرق هذا قانون النسب الثابتة؟ فسر جد بتك.

72.2 تتبأ بصيغ المركبات الثنائية الناتجة من اتحاد هذه العناصر وأسمائها: (أ) H و Na (ب) O و B (ج) O و Na (د) Al و F (هـ) O و Al و Sr و Cl.

73.2 أكمل الفراغات في الجدول الآتي:

الاسم	الصيغة	الأيون	الكالسيوم
بايكروبيونات المغنيسيوم	SrCl ₂		
كلوريد المنغنيز (II)		NC ₂	Fe ³⁺
	SnBr ₄		
		PO ₃ ³⁻	C ²⁺
		I ⁻	Hg ₂ ²⁺
	Cu ₂ CO ₃		
ليثيوم نيترايد		S ²⁻	Al ³⁺

عدد من الذرات أو الأيونات.

(أ) أيها متعادلة؟ (ب) أيها سالب الشحنة؟ (ج) أيها موجب الشحنة؟ (د) ما رمز كل منها؟

ذرات أو أيونات العنصر	A	B	C	D	E	F	G
عدد الإلكترونات	5	10	18	28	36	5	9
عدد البروتونات	5	7	19	30	35	5	9
عدد النيوترونات	5	7	20	36	46	6	10

54.2 ما الخطأ أو الغموض في الأوصاف الآتية:

(أ) جرام واحد من هيدروجين. (ب) أربعة جزيئات.

55.2 يوجد ثلاثة مركبات معروفة لكبريتيد الفوسفور هي:



هل تتبع هذه المركبات قانون النسب المتضاعفة؟

56.2 أي الآتي يعدّ عناصر، وأي منها جزيئات، ولكن ليست مركبات، وأيها مركبات وليست جزيئات؟ وأي منها تعد مركبات وجزيئات؟

(أ) SO₂. (ب) Sg. (ج) Cs. (د) N₂O₅. (هـ) O.

(و) O₂. (ز) O₃. (ح) O₃. (ط) CH₄. (ك) KBr

(ل) S. (م) P₄. (و) LiF

57.2 لماذا لا يسمى كلوريد المغنيسيوم بـ كلوريد المغنيسيوم (II)؟

58.2 تعرف بعض المركبات بأسمائها الشائعة وليس بأسمائها النظامية. استعن بمرجع أو قاموس لمعرفة الصيغة الكيميائية للمواد الآتية:

(أ) الجليد الجاف. (ب) ملح الطعام. (ج) غاز الضحك.

(د) رخام الطباشير. (هـ) حجر الجير.

(و) الجير المطفي. (ز) صودا الخبيز. (ح) حليب المغنيسيا.

59.2 املأ الفراغات في الجدول الآتي:

الرمز				
بروتون	5			
نيوترون	6	16	117	136
إلكترون	5	18	79	
صافي الشحنة		-3		0

60.2 (أ) أي العناصر تميل لتكوين مركبات أيونية؟

(ب) أي العناصر المعدنية تميل لتكوين كاتيونات بشحنات مختلفة؟

61.2 تحتوي كثير من المركبات الأيونية على الألمنيوم (معدن في المجموعة 3A) أو معدن من المجموعة 1A، أو المجموعة 2A ولا معدن: أكسجين، نيتروجين أو هالوجين (مجموعة 7A). اكتب الصيغ الكيميائية وأسماء المركبات الأيونية جميعها التي تنتج من هذه الاحتمالات.

62.2 أي الرموز الآتية يزودنا بمعلومات أكثر عن الذرة: ²³Na أم ¹¹Na فسر إجابتك.

على 36 إلكترونًا. (د) كاتيون معدن قلوي يحتوي على 36 إلكترونًا.
(هـ) كاتيون ينتمي للمجموعة 4A يحتوي على 80 إلكترونًا.

74.2 حدد كلاً من العناصر الآتية:

(أ) هالوجين يحتوي أنيونه على 36 إلكترونًا. (ب) غاز نبيل نشط إشعاعياً
فيه 86 بروتونًا. (ج) عنصر في المجموعة 6A يحتوي أنيونه

مسائل خاصة

الآتية جميعها:



78.2 الإيثان والأستيلين مركبان هيدروكربونيان غازيان. وقد أظهر التحليل الكيميائي لعينة من الإيثان أن 2.65 g من الكربون ترتبط مع 0.665g من الهيدروجين.

وأظهر التحليل لعينة من الأستيلين 4.56 g من الكربون مع 0.383 g من الهيدروجين.

(أ) هل تسجم هذه النتائج مع قانون النسب المضاعفة؟

(ب) اكتب الصيغ الجزيئية لهذه المركبات.

79.2 ارسم صيغتين بنائيتين مختلفتين للصبغة الجزيئية. هل وجود أكثر من مركب بالصبغة الجزيئية نفسها يتفق مع نظرية دالتون الذرية؟

80.2 أيون أحادي الذرة شحنته +2، والعدد الكتلي لنواة الذرة الأم هو 55. فإذا كان عدد النيوترونات في النواة 1.2 ضعف عدد البروتونات. ما اسم هذا العنصر ورمزه؟

81.2 سمِّ الأحمض الآتية:

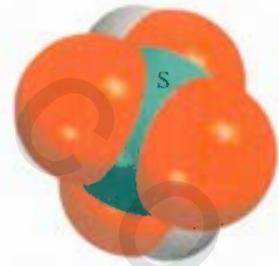
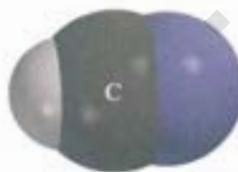
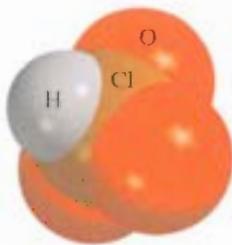
75.2 (أ) صف تجربة رذرفورد، وكيف قادت إلى معرفة بناء الذرة؟ وكيف تمكن من تقدير عدد البروتونات في النواة من تشتت جسيمات α ؟

(ب) فيما يتعلق بذرة Na^{23} ، إذا علمت أن قطر النواة وكتلتها هي $3.04 \times 10^{-15} \text{m}$ و $3.82 \times 10^{23} \text{g/cm}^3$ على الترتيب، احسب كثافة النواة بوحدة g/cm^3 . إذا علمت أن قطر ذرة Na^{23} هو 186 pm، احسب كثافة الحيز الذي تحتله الإلكترونات في ذرة الصوديوم. هل تسعم نتائجك نموذج رذرفورد للذرة؟ حجم الكرة هو $\frac{4}{3}\pi r^3$ حيث r هي نصف القطر.

76.2 قد تمت الإشارة في صفحة 30 إلى أن الكتلة والطاقة هما مظهران متبادلان لتسوية واحدة تسمى كتلة-طاقة. إن العلاقة بين هاتين الكميتين الفيزيائيتين هي معادلة أينشتاين الشهيرة، حيث E هي الطاقة، و m هي الكتلة، و c هي سرعة الضوء. في تجربة الاحتراق وجد أن 12.096 g من جزيئات الهيدروجين تتحد مع 96.00 g من جزيئات الأكسجين لتكوين الماء، وتطلق $1.715 \times 10^3 \text{kJ}$ من الحرارة. اسبب تغير الكتلة في هذه العملية، وعلق حول مدى انطباق قانون حفظ الكتلة على العمليات الكيميائية العادية. (ملحوظة: يمكن استخدام معادلة أينشتاين لحساب السير في الكتلة نتيجة للتغير في الطاقة.)

77.2 احسب الصيغ البنائية المحتملة للمركبات الهيدروكربونية

$$c = 3.00 \times 10^8 \text{ m/s} \quad 1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$



إجابة التمارين التطبيقية

6.2 (أ) ثلاثي فلوريد النيتروجين. (ب) سباعي أكسيد ثنائي كلور

7.2 (أ) SF_4 (ب) N_2O_5

8.2 (أ) حمض هاييبروموز. (ب) أيون كبريتات الهيدروجين.

1.2 29 بروتونًا، 34 نيوترونًا، 29 إلكترونًا

2.2 CF_3^-

3.2 $\text{C}_4\text{H}_5\text{F}_2\text{O}$

4.2 (أ) أكسيد رصاص (II)، (ب) كبريتيت الليثيوم.

5.2 (أ) Rb_2SO_4 (ب) BaH_2

احتراق الكبريت بوجود الأكسجين لتشكيل ثاني أكسيد الكبريت. نطلق ما يقارب 50 مليون طن من SO_2 في الحو سنوياً.



الحسابات الكيميائية التكافئية Stoichiometry

مفاهيم أساسية

الكتلة الذرية والكتلة المولية: إن المرجعية المعتمدة في تعيين كتلة الذرة، التي هي غاية في الصغر، هي نظير الكربون-12، إذ حددت كتلة الذرة الواحدة من نظير الكربون-12 لتكون وحدة كتلة ذرية (12 aumu). إلا أن الكيميائيين يلجؤون إلى استخدام الكتلة المولية التي تقاس بالجرام بسهولة التعامل بها. فالكتلة المولية للكربون 12 تساوي 12 جراماً تماماً، وتحتوي على عدد أفوجادرو من الذرات. ويتم التعبير عن الكتلة المولية للعناصر الأخرى بالجرام أيضاً، وهي تحتوي ذات العدد من الذرات. وتعرف الكتلة المولية للجزيء بأنها مجموع الكتل المولية للذرات التي يتألف منها.

التركيب المئوي للمركب: يجري التعريف بمكونات المركب عن طريق ترتيبه المئوي من العنصر، وهو النسبة المئوية لكتلة كل من العناصر التي يتألف منها المركب. ولحساب ذلك، ويجب معرفة الصيغة الجزيئية. وإذا حُدِّد كل من التركيب المئوي والكتلة المولية للمركب، فإنه يمكن معرفة صيغته الجزيئية.

كتابة المعادلات الكيميائية: تمثل المعادلة الكيميائية الوسيلة الناجمة لدلالة على ما يحدث في التفاعل الكيميائي، وذلك بالاستعانة بالصيغة الكيميائية. ويجب أن تكون المعادلة موزونة، حيث تضم العدد ونفسه والنوع ذاته من الذرات من المواد المتفاعلة مثلما هي في ناتج التفاعل.

العلاقات الكتلية للتفاعل الكيميائي: تمكننا المعادلة الكيميائية من التنبؤ بكمية الناتج (النواتج)، أي مردود التفاعل، هذا إذا ما علمنا مقادير المواد المتفاعلة المستخدمة. إن هذه المعلومات أهمية بالغة في المجالات العملية المخبرية أو الصناعية. وعملياً، نجد المردود النظري دائماً أقل من المردود النظري الذي يتم احتسابه على أساس المعادلة الكيميائية، وذلك لأسباب متنوعة.

موضوعات الفصل

- 1.3 الكتلة الذرية 59
- متوسط الكتلة الذرية.
- 2.3 عدد أفوجادرو والكتلة 60
- المولية للعنصر
- 3.3 لكتلة الجزيئية 64
- 4.3 مطياف الكتلة 66
- 5.3 التركيب المئوي للمركبات 67
- 6.3 تعيين الصيغة الأولية 70
- تعيين الصيغة الجزيئية
- 7.3 التفاعلات والمعادلات الكيميائية 73
- كتابة المعادلات الكيميائية • وزن المعادلات الكيميائية
- 8.3 كميات المتفاعلات والنواتج 77
- 9.3 الكاشف المحدد 81
- 10.3 مردود التفاعل 83



نشاط تفاعلي

ملخص النشاط

1. نشاط تفاعلي: الكتلة الجزيئية (3.3)
2. نشاط تفاعلي: وزن المعادلة (7.3)
3. نشاط تفاعلي: وزن المعادلات الكيميائية (7.3)
4. نشاط تفاعلي: طريقة المول (8.3)
5. رسوم متحركة: المادة المحددة للتفاعل (9.3)
6. نشاط تفاعلي: لعبة المادة المحددة للتفاعل (10.3)

1.3 الكتلة الذرية Atomic Mass

سوف نستخدم في هذا الفصل ما تعلمناه فيما يتعلق بالتراكيب والصيغ الكيميائية لدراسة العلاقات الكتلية بين الذرات والجزيئات. وتمكننا هذه العلاقات بدورها من فهم مكونات المركبات والطرق التي تتغير وفقاً لها هذه مكونات.

تعتمد كتلة الذرة على العدد الذي تحتويه من إلكترونات، وبروتونات ونيوترونات. وتعد معرفة الكتلة الذرية ضرورية في العمل المخبري. والذرة متناهية في الصغر، إذ إن دقائق الغبار الصغيرة التي لا نكاد نراها بالعين المجردة تحتوي الواحدة منها على أكثر من 10^{16} من الذرات! من الواضح أنه ليس باستطاعتنا تعيين وزن ذرة منفردة، غير أنه يمكننا عملياً قياس كتلة ذرة ما نسبة إلى غيرها، ويتعين علينا بداية أن نحدد مقدراً معيناً للكتلة الذرية لعنصر ما لتكون هي المرجعية المعتمدة.

إن الكتلة الذرية (تعرف أحياناً بالوزن الذري) هي كتلة الذرة بوحدة الكتل الذرية (amu). واتفق عالمياً أن تكون الكتلة لذرية هي الكتلة التي تعادل بالضبط $\frac{1}{12}$ من كتلة ذرة كربون-12. وتحتوي ذرة نظير الكربون-12 على ستة من البروتونات وكذلك مثلها من النيوترونات.

جرى اتفاق على أن تكون الكتلة الذرية للكربون-12 هي (12 amu) المرجعية لقياس الكتل الذرية لسائر العناصر. دلت التجارب على سبيل المثال أن كتلة ذرة الهيدروجين بالمتوسط تبلغ فقط 8.400 في المئة من كتلة ذرة الكربون-12. على هذا، فإننا إذا اعتبرنا أن كتلة ذرة الكربون-12 هي بالضبط (12 amu) فإن كتلة ذرة الهيدروجين يجب أن تساوي (0.084 × 12.00 amu) أي ما يعادل (1.008 amu). بطريقة حسابية مماثلة يتبين أن الكتلة الذرية للأكسجين هي (16.00 amu) وللحديد (55.85 amu). وهكذا فإنه على الرغم من أننا لا نعلم بالضبط كم هي الكتلة المتوسطة لذرة الحديد، إلا أننا نعلم أنها تعادل 56 ضعفاً تقريباً من كتلة ذرة الهيدروجين.

متوسط الكتلة الذرية Average Atomic Mass

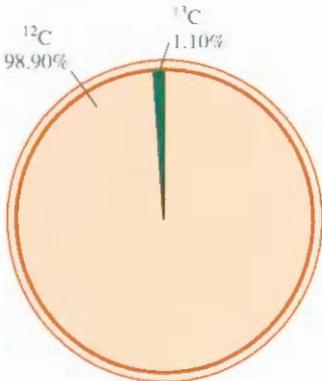
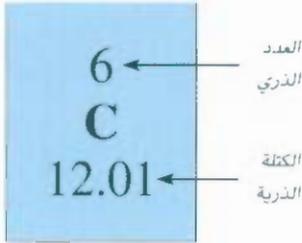
إذا استخرجت الكتلة الذرية للكربون من أحد الجداول، وكذلك من الجدول الذي تجده على الغلاف الأمامي لهذا الكتاب فإنك لا تجدهما (12.00 amu) بل (12.01 amu). إن سبب هذا الاختلاف يعود إلى حقيقة أن غالبية العناصر الموجودة في الطبيعة (بما فيها الكربون) لها أكثر من نظير واحد. وهذا يعني أننا إذا أردنا قياس الكتلة الذرية لعنصر ما فعلياً أن نأخذ في الحسبان متوسط الكتلة الذرية لنظائر العنصر جميعها، فإذا كانت نسبة الوجود الطبيعي لكل من الكربون-12 والكربون-13 هي على الترتيب (98.90%) و (1.10%) مع العلم أن الكتلة الذرية للكربون-13 هي (13.00335 amu) فإن متوسط الكتلة الذرية للكربون يمكن حسابها كالآتي:

$$\begin{aligned} \text{متوسط الكتلة الذرية للكربون الطبيعي} &= (0.9890)(12.00000 \text{ amu}) + (0.0110)(13.00335 \text{ amu}) \\ &= 12.01 \text{ amu} \end{aligned}$$

تجدر ملاحظة أنه في حال استخدام النسبة المئوية في حساباتنا فمن الضروري تحويلها إلى عدد كسري، فالمقدار 98.90% يصبح $98.90/100$ أي 0.9890. ولأن نسبة الكربون-12 أكبر بكثير في الطبيعة من الكربون-13، فإن متوسط كتلة الذرية للكربون أقرب إلى 12 amu منها إلى 13 amu. ويجدر الانتباه أنه عند القول: إن الكتلة الذرية للكربون هي 12.01 فإن المقصود بذلك هو القيمة المتوسطة للكتلة الذرية للكربون. ولو كان بمقدورنا أن نعاين كل ذرة كربون بعينها، لوجدنا ذرة لها الكتلة 12.0000 amu وأخرى لها الكتلة 13.00335 amu، ولكننا لن نجد أيّاً منها ذات كتلة تساوي 12.01 amu.

البند 4.3 يصف طريقة قياس الكتلة الذرية

تعرف هذه الكتلة الذرية بالذات أيضاً



الوفرة الطبيعية لنظائر

C-13, C-12

مثال 1.3

يستخدم النحاس - عنصر معروف منذ القدم - في صناعة الكوابل الكهربائية والعملات المعدنية. إذ علمت أن الكتل الذرية لنظيري النحاس ^{63}Cu (69.09%) و ^{65}Cu (30.91%) هي على الترتيب 63.9278 amu و 64.9278 amu.

احسب متوسط الكتلة الذرية للنحاس ^{63}Cu (96.09%) و ^{65}Cu (30.91%). القيمة بين الأقوس تشير إلى الوفرة النسبية للعنصر.

الاستراتيجية: يساهم كل نظير في متوسط الكتلة الذرية بحسب وفرته النسبية. وتحسب مساهمة كل نظير في متوسط الكتلة الذرية من خلال إيجاد حاصل ضرب كتلة النظير بوفرته الجزئية، وليس نسبته المئوية.

الحل: تحول أولاً النسب المئوية إلى كسور: 69.09% إلى 69.09/100 أو 0.6909 و 30.91% إلى 30.91/100 أو 0.3091. وبعد ذلك، نجد مساهمة كل نظير في متوسط الكتلة الذرية، ثم نجمع هذه المساهمات معاً للحصول على متوسط الكتلة الذرية.

$$(0.6909)(63.9278 \text{ amu}) + (0.3091)(64.9278 \text{ amu}) = 63.55 \text{ amu}$$

التحقق: يجب أن تقع قيمة متوسط الكتلة الذرية بين الكتل الذرية للنظيرين. ولهذا، فإن الإجابة معقولة. لاحظ أنه بسبب توافر النظير ^{63}Cu ، فإن قيمة معدل الكتلة الذرية أقرب للقيمة 63.9278 amu منها للقيمة 64.9278 amu.

تمرين تطبيقي: الكتلتان الذريتان لنظيري البورون ^{10}B (19.78%) و ^{11}B (80.22%) هما 10.0129 amu و 11.0093 amu على الترتيب. احسب متوسط الكتلتين الذريتين للبورون.



النحاس

مسائل مشابهة 3.3

لقد تم تحديد الكتل الذرية لكثير من العناصر بدرجة من الصحة تصل إلى خمسة أو ستة أرقام معنوية. ولكننا سوف نستخدم قيم الكتل الذرية لغاية أربعة أرقام معنوية (انظر جدول الكتل الذرية على الغلاف الداخلي للكتاب). للتسهيل: نحذف كلمة "متوسط" عند مناقشة الكتلة الذرية للعناصر.

2.3 عدد أفوجادرو والكتلة المولية للعنصر

Avogadro's Number and the Molar Mass of an Element

تعطي وحدات الكتل الذرية مقياساً نسبياً لكتل العناصر. ولكن بسبب صغر كتل الذرات، فلا يوجد مقياس يمكن ابتكاره لوزن الذرات بوحدات الكتل الذرية المعيارية. حيث إننا في أي موقف حقيقي، نتعامل مع عينات جهرية تحتوي على أعداد كبيرة من الذرات. ولهذا، فمن الضروري وجود وحدة خاصة لوصف عدد كبير من الذرات.

إن فكرة تخصيص وحدة للدلالة على عدد معين من الأشياء ليست جديدة، فمثلاً: الدوج (شيئان) والذينة (12 شيئاً)، والكروان (144 شيئاً)، هي وحدات مألوقة، أما الكيميائيون فيقيسون الذرات والجميئات بوحدة المول. وحسب نظام الوحدات العالمي SI فإن المول هو "كمية المادة المحتوية على كينونات أولية (ذرات، أو جزيئات، أو جسيمات أخرى) بعدد الذرات نفسها الموجودة بالضبط في 12 kg (0.012) من نظير كربون-12.

لقد عيّن تجريبياً العدد الحقيقي للذرات في 12 من كربون-12، ويسمى هذا بعدد أفوجادرو (N_A) تكريماً للعالم الإيطالي أميدو أفوجادرو. والقيمة المقبولة حالياً هي:

$$N_A = 6.0221415 \times 10^{23}$$

الوحدة المشتقة من مول هي مولار

الشكل 1.3

مول واحد من كل عنصر من عناصر عدة.
كربون (مسحوق الفحم الأسود)، كبريت
(مسحوق أصفر)، حديد (مسامير)، نحاس
(أسلاك)، وزئبق (سائل معدني لامع).



بشكل عام، يقرب عدد أفوجادرو إلى 6.022×10^{23} . ولهذا، فكما أن ذبينة واحدة من البرتنقال تحتوي على 12 برتنقال فإن مولاً واحداً من ذرات الهيدروجين يحتوي على 6.022×10^{23} ذرة هيدروجين. ويبيّن الشكل 1.3 عينات تحتوي على مول واحد من عناصر مألوفة.

صعب تخيل ضخامة عدد أفوجادرو، فمثلاً نشر 6.022×10^{23} برتنقال على سطح الأرض سوف يغطيها بارتفاع 9 أميال! ولأن الذرات (والجزيئات) صغيرة جداً، فإننا نحتاج إلى عدد هائل منها؛ لنتمكن من دراستها. عد لاحظنا أن كتلة مول واحد من ذرات كربون-12 تساوي 12 g تماماً وتحتوي على 6.022×10^{23} ذرة. تسمى هذه الكتلة من كربون-12 بالكتلة المولية (M)، وتعرف بأنها كتلة مول واحد من الوحدات (ذرات أو جزيئات) من المادة. حظ أن الكتلة المولية للكربون-12 (بالجرامات) تساوي الكتلة الذرية بوحدة amu رقمياً.

هذا، فإن الكتلة الذرية للصوديوم (Na) تساوي 22.99 amu وكتلته المولية هي 22.99 g؛ في حين أن الكتلة الذرية لفسفور 30.97 amu، والكتلة المولية له 30.97 g. وهكذا، فإذا عرفنا الكتلة الذرية للعنصر، نكون أيضاً قد عرفنا كتلته المولية.

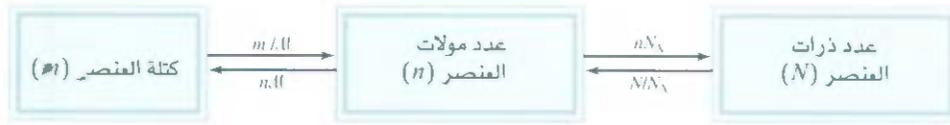
من معرفتنا للكتلة المولية وعدد أفوجادرو، نستطيع حساب كتلة ذرة واحدة بالجرام. فمثلاً، نعرف أن الكتلة المولية لكربون-12 هي 12.00 g وهناك 6.022×10^{23} ذرة كربون-12 في مول واحد من المادة. وبهذا تحسب كتلة ذرة واحدة من كربون-12 كالآتي:

$$\frac{12.00 \text{ g carbon-12 atoms}}{6.022 \times 10^{23} \text{ carbon-12 atoms}} = 1.993 \times 10^{-23} \text{ g}$$

وستطيع استخدام النتيجة السابقة لتحديد العلاقة بين وحدات الجرامات ووحدات الكتل الذرية. ولأن كتلة ذرة كربون-12 تساوي بالضبط 12 amu فإن عدد وحدات الكتل الذرية المكافئة لجرام واحد هي:

$$\frac{\text{amu}}{\text{gram}} = \frac{12 \text{ amu}}{1 \text{ carbon-12 atom}} \times \frac{1 \text{ carbon-12 atom}}{1.993 \times 10^{-23} \text{ g}} = 6.022 \times 10^{23} \text{ amu/g}$$

وحدة الكتلة المولية المستخدمة في الحسابات هي g mol^{-1} أو kg mol^{-1}



الشكل 2.3 العلاقة بين كتلة العنصر (m بالجرامات) وعدد مولاته (n) من جهة وبين عدد مولات العنصر وعدد ذراته (N) من جهة أخرى.

الرمز M يعني الكتلة المولية (g/mol) لذلك العنصر و N_A هو عدد أفوجادرو. ومن ثم،

$$1 \text{ g} = 6.022 \times 10^{23} \text{ amu}$$

$$1 \text{ amu} = 1.661 \times 10^{-24} \text{ g}$$

برينا هذا المثال استخدام عدد أفوجادرو في تحويل وحدة الكتلة الذرية إلى وحدة الجرامات، وبالعكس. إن فهم عدد أفوجادرو والكتلة المولية يمكننا من عمل التحويلات بين الكتلة والمولات من جهة وبين المولات وعدد الذرات من جهة أخرى. (الشكل 2.3). سوف نستخدم معاملات التحويل الآتية في الحسابات:

$$\frac{1 \text{ mol X}}{\text{molar mass of X}} \quad \text{and} \quad \frac{1 \text{ mol X}}{6.022 \times 10^{23} \text{ X atoms}}$$

حيث يرمز X إلى العنصر. إن استخدام وحدات التحويل المناسبة يساعد على التحويل من وحدة إلى أخرى كما تبين الأمثلة 2.3 - 4.3.

مثال 2.3

الزنك (Zn) معدن فضي اللون يُستخدم في صناعة البرونز (مع النحاس) وكذلك في طلاء الحديد؛ لحمايته من التآكل. ما عدد المولات الموجودة في 23.3 g Zn ؟

الاستراتيجية: سنحاول إيجاد عدد مولات الزنك. ما هو معامل التحويل المناسب بين الجرامات والمولات؟ رتب معاملات التحويل المناسبة، بحيث تحذف الجرامات، وتبقى وحدة المول في الإجابة النهائية.

الحل: مقياس التحويل المناسب هو الكتلة المولية التي تُحوّل الجرامات إلى المولات. وبالرجوع إلى الجدول الدوري (انظر إلى الغلاف الأمامي) فإن الكتلة المولية لـ Zn هي 65.39 g . أي إن:

$$\text{مولاً واحداً} = 65.39 \text{ g Zn}$$

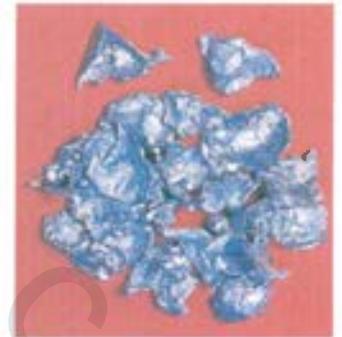
من خلال هذه النتيجة يمكننا كتابة مُعاملَي التحويل، وهما:

$$\frac{65.39 \text{ g Zn}}{1 \text{ mol Zn}} \quad \text{و} \quad \frac{1 \text{ mol Zn}}{65.39 \text{ g Zn}}$$

معامل التحويل المناسب هو الذي إلى اليسار. سوف تُلغى وحدة الجرامات مع بقاء وحدة المول **لحساب** النهائي. عدد مولات Zn هو:

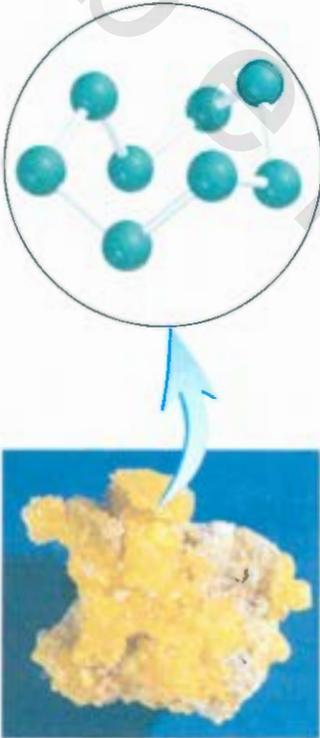
$$23.3 \text{ g Zn} \times \frac{1 \text{ mol Zn}}{65.39 \text{ g Zn}} = 0.356 \text{ mol Zn}$$

(يتبع)



الزنك

مسألة مشابهة 15.3



يتألف عنصر الكبريت (S_8) من ثماني ذرات S متصلة على شكل حلقة.

مسائل مشابهة: 20.3، 21.3.

ومن ثم، هناك 0.356 مول من Zn في 23.3 g Zn .
التحقق: لأن 23.3 g أقل من الكتلة المولية لـ Zn ، فإن النتيجة المتوقعة تكون أقل من مول واحد.
تمرين تطبيقي: احسب عدد جرامات الرصاص (Pb) الموجودة في 12.4 مول من الرصاص.

مثال 3.3

التريت (S) عنصر لا معدني موجود في الفحم الحجري. وعند احتراق الفحم، يتحول الكبريت إلى ثاني أكسيد الكبريت، ومن ثم إلى حامض الكبريتيك الذي ينجم عنه ظاهرة المطر الحامضي. ما عدد الذرات الموجودة في 16.3 g S ؟

الاستراتيجية: المطلوب معرفة عدد ذرات الكبريت، ولكن لا نستطيع التحويل مباشرة من الجرامات إلى ذرة كبريت، إذن ما الوحدة التي يجب أن تحول الجرامات إليها حتى نستطيع التحويل إلى عدد الذرات؟ ما يمثل عدد أفوجادرو؟

الحل: نحتاج إلى عمليتي تحويل: الأولى، التحويل من الجرامات إلى المولات، والثانية، التحويل من المولات إلى عدد الذرات:

الخطوة الأولى تشبه مثال 2.3 لأن

$$1 \text{ mol S} = 32.07 \text{ g S}$$

$$\frac{1 \text{ mol S}}{32.07 \text{ g S}}$$

معامل التحويل هو:

عدد أفوجادرو هو المفتاح في الخطوة الثانية؛ لأن:

$$1 \text{ mol} = 6.022 \times 10^{23} \text{ (ذرات)}$$

معاملات التحويل هي:

$$\frac{1 \text{ mol S}}{6.022 \times 10^{23} \text{ S atoms}} \quad \text{و} \quad \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ S atoms}}{1 \text{ mol S}}$$

معامل التحويل الذي إلى اليمين هو الذي سوف نستخدمه؛ لأن عدد ذرات الكبريت موجودة في البسط، نستطيع حل المسألة بحساب عدد مولات الكبريت الموجودة في 16.3 g من الكبريت أولاً، ثم حساب عدد ذرات S من عدد مولات S .

$$\text{جرامات } S \rightarrow \text{مولات } S \leftarrow \text{عدد ذرات } S$$

نستطيع تجميع هذه التحويلات في خطوة واحدة كما يأتي:

$$16.3 \text{ g S} \times \frac{1 \text{ mol S}}{32.07 \text{ g S}} \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ S atoms}}{1 \text{ mol S}} = 3.06 \times 10^{23} \text{ S atoms}$$

ومن ثم، هناك 3.06×10^{23} ذرة كبريت في 16.3 g من S .

التحقق: هل يجب أن يحتوي 16.3 g من الكبريت على عدد ذرات أقل من عدد أفوجادرو؟

ما هي كتلة S التي يمكن أن تحتوي على عدد أفوجادرو من الذرات؟

تمرين تطبيقي: احسب عدد الذرات في 0.551 g بوتاسيوم (K).

مثال 4.3

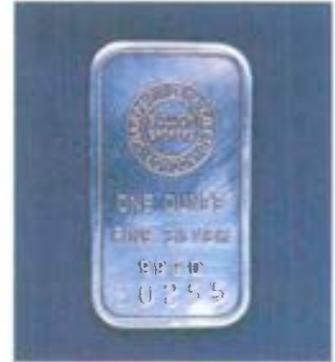
الفضة (Ag) أحد المعادن الثمينة، وتستخدم في صناعة الجواهر. احسب كتلة ذرة فضة واحدة من الجرامات.

الاستراتيجية: يطلب السؤال معرفة كتلة ذرة من Ag. ما عدد ذرات Ag التي توجد في ميل واحد من Ag؟ وما كتلته المولية؟

الحل: لأن مولاً واحداً من Ag يحتوي على 6.022×10^{23} من ذرات Ag، وكتلته هي 107.9 g، فن كتلة الذرة الواحدة هي:

$$1 \text{ Ag atom} \times \frac{1 \text{ mol Ag}}{6.022 \times 10^{23} \text{ Ag atoms}} \times \frac{107.9 \text{ g}}{1 \text{ mol Ag}} = 1.792 \times 10^{-22} \text{ g}$$

تمرين تطبيقي: ما كتلة ذرة من اليود (I) بالجرامات؟



فضة

مسألة مشابهة 17.3

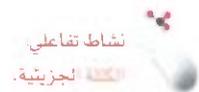
3.3 الكتلة الجزيئية Molecular Mass

إذا علمنا الكتل الذرية للعناصر التي يتألف منها الجزيء، استطعنا أن نحسب كتلة الجزيء. إذ إن الكتلة الجزيئية تُعرّف أيضاً بالوزن الجزيئي) هي مجموع كتل الذرات (بوحدة amu) التي يتألف منها الجزيء. فالكتلة الجزيئية للماء (H₂O) مثلاً هي:

$$2 \times (\text{الكتلة الذرية للهيدروجين}) + \text{الكتلة الذرية للأوكسجين}$$

$$\text{أي: } 2(1.008 \text{ amu}) + 16.00 \text{ amu} = 18.02 \text{ amu}$$

وعموماً، فإنه يتعيّن علينا أن نضرب الكتلة الذرية لكل من العناصر في عدد ذراته التي توجد في الجزيء، ثم نقوم بعملية الجمع لكل.



مثال 5.3

احسب الكتل المولية (بوحدة amu) لـ: (أ) ثاني أكسيد الكبريت (SO₂) (ب) الكافيين (C₈H₁₀N₄O₂)

الاستراتيجية: كيف تجتمع الكتل الذرية للعناصر لتؤلف الكتلة الجزيئية للمركب؟

الحل: يتعين علينا أن نجمع الكتل الذرية للذرات التي يتألف منها الجزيء جميعها لنحصل على كتلة الجزيئية. ولكل من العناصر، يجب أن نضرب الكتلة الذرية في عدد الذرات التي توجد فيه في الجزيء. ويمكننا الرجوع إلى الجدول الدوري على صفحة الفلاف الداخلة للحصول على الكتل الذرية المطلوبة.

(أ) هناك ذرتا O، وذرة S واحدة في جزيء SO₂، لذلك فإن

$$\text{كتلة SO}_2 \text{ الجزيئية} = 2(16.00 \text{ amu}) + 32.07 \text{ (amu)}$$

$$= 64.07 \text{ amu}$$

(ب) هناك ثماني ذرات C، وعشر ذرات H، وأربع ذرات N، وذرتا O في الكافيين. لذلك، فإن كتلة C₈H₁₀N₄O₂ الجزيئية هي:

$$3(12.01 \text{ amu}) + 10(1.008 \text{ amu}) + 4(14.01 \text{ amu}) + 2(16.00 \text{ amu}) = 194.20 \text{ amu}$$

تمرين تطبيقي: ما الكتلة الجزيئية للميثانول (CH₄O)؟



SO₂

مسائل مشابهة 23.3، 24.3

نستطيع معرفة الكتلة المولية لجزيء أو مركب ما إذا علمنا كتلته الجزيئية. إن الكتلة المولية (molar mass) لمركب ما (بالجرامات) تساوي عددياً كتلته الجزيئية (بوحدة amu). فالكتلة الجزيئية للماء مثلاً هي 18.02 amu، وبذلك فإن كتلته المولية هي 18.02 g، لاحظ أن مولاً واحداً من الماء يزن 18.02 g، ويحتوي على 6.022×10^{23} من جزيئات H_2O . وإن مولاً واحداً من عنصر الكربون يحتوي على 6.022×10^{23} من ذرات الكربون. مثلما يبين **مثال 6.3** فإن معرفة الكتلة المولية لمركب ما تمكننا من حساب عدد المولات، وكذلك عدد الذرات للوجود في كمية معلومة من ذلك المركب.

مثال 6.3

إن الميثان (CH_4) هو المكوّن الرئيس للغاز الطبيعي. ما عدد مولاته التي توجد في 6.07 g من الميثان؟

الاستراتيجية: في السؤال كمية CH_4 بالجرامات. المطلوب معرفة عدد المولات. والسؤال الآن ما معامل التحويل (conversion factor) الذي نحتاج إليه من أجل تحويل الجرامات إلى مولات؟ يجب الانتباه إلى استخدام معاملات التحويل المناسبة على الوجه الصحيح، بحيث تختصر وحدة الجرامات، في حين تظهر وحدة المول في الإجابة النهائية.

الحل: إن معامل التحويل المناسب الذي يحول الجرامات إلى مولات هو الكتلة المولية. ونحتاج بداية إلى حساب الكتلة المولية للميثان وفقاً للطريقة التي استخدمناها في المثال 5.3 سابقاً.

$$\begin{aligned} \text{الكتلة المولية لـ } CH_4 &= 12.01 \text{ g} + 4(1.008 \text{ g}) \\ &= 16.04 \text{ g} \end{aligned}$$

حيث

$$1 \text{ mol } CH_4 = 16.04 \text{ g } CH_4$$

يجب أن يشمل معمل التحويل على وحدة الجرام في المقام، بحيث تختصر هذه الوحدة لتبقى وحدة المول في بسط:

$$\frac{1 \text{ mol } CH_4}{16.04 \text{ g } CH_4}$$

ونحل كالآتي:

$$6.07 \text{ g } CH_4 \times \frac{1 \text{ mol } CH_4}{16.04 \text{ g } CH_4} = 0.378 \text{ mol } CH_4$$

أي أن هناك ما مقداره 0.378 مول من CH_4 في 6.07 جرام من الميثان.

التسقق: هل 6.07 جرام من CH_4 تعادل ما هو أقل من مول واحد؟ ما كتلة مول واحد من CH_4 ؟

تمرين تطبيقي: احسب عدد مولات الكلوروفورم ($CHCl_3$) في 198 g من الكلوروفورم.

مثال 7.3

ما عدد ذرات الهيدروجين الموجودة في 25.6 g من اليوريا $[(NH_2)_2CO]$ التي تُستخدم سماداً زراعياً. الكتلة المولية لليوريا هي 60.06 g.

الاستراتيجية: المطلوب معرفة عدد ذرات الهيدروجين في 25.6 g من اليوريا. ليس بإمكاننا أن نحسب عدد ذرات الهيدروجين مباشرة من جرامات اليوريا. كيف يُمكن الاستفادة من الكتلة المولية وعدد أفوجادرو في هذه الحسابات؟ ما عدد مولات ذرات الهيدروجين الموجودة في مول واحد من اليوريا؟ (يتبع)



CH_4



غاز ميثان يشتعل في فرن طبخ

مسألة مشابهة 26.3



يوريا

الحل: لحساب عدد ذرات الهيدروجين: علينا أولاً تحويل جرامات اليوريا إلى مولات اليوريا عن طريق كتلتها المولية، كما فعلنا في المثال 2.3. وحيث توجد في الصيغة الجزيئية 4 مولات من ذرات H في المولى الواحد من اليوريا، فإن النسبة المولية هي 1:4. وإذا علمنا عدد مولات ذرات الهيدروجين، فإنه يصبح بمقدورنا أن نحسب عدد ذرات الهيدروجين، وذلك بالاستعانة بعدد أفوجادرو. وإننا في حاجة إلى مُعاطي تحويل: الكتلة المولية، وعدد أفوجادرو. ويُمكن أن نُجمل التحويلات المطلوبة كالآتي:

جرامات يوريا ← مولات يوريا ← مولات H ← ذرات H
ونجري الحساب دفعةً واحدة:

$$25.6 \text{ g } (\text{NH}_2)_2\text{CO} \times \frac{1 \text{ mol } (\text{NH}_2)_2\text{CO}}{60.06 \text{ g } (\text{NH}_2)_2\text{CO}} \times \frac{4 \text{ mol H}}{1 \text{ mol } (\text{NH}_2)_2\text{CO}} \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ H atoms}}{1 \text{ mol H}} \\ = 1.03 \times 10^{24} \text{ H atoms}$$

التحقق: هل تبدو الإجابة معقولة؟ ما عدد ذرات الهيدروجين في 60.06 g من اليوريا؟

تمرين تطبيقي: ما عدد ذرات الهيدروجين في 72.5 g من أيزوبروبانول (الكحول المطهر) $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ؟

مسائل مشابهة 27.3، 28.3.

أخيراً، تجدر الملاحظة أننا نستخدم كتلة الصيغة (formula mass)، بدلاً من الكتلة المولية لمركبات الأيونية. مثل NaCl و MgO التي لا تحتوي على كيانات جزيئية مستقلة. تتألف وحدة صيغة NaCl من أيوني Na^+ و Cl^- ، وهكذا، فإن كتلة الصيغة من NaCl هي كتلة وحدة صيغة واحدة.

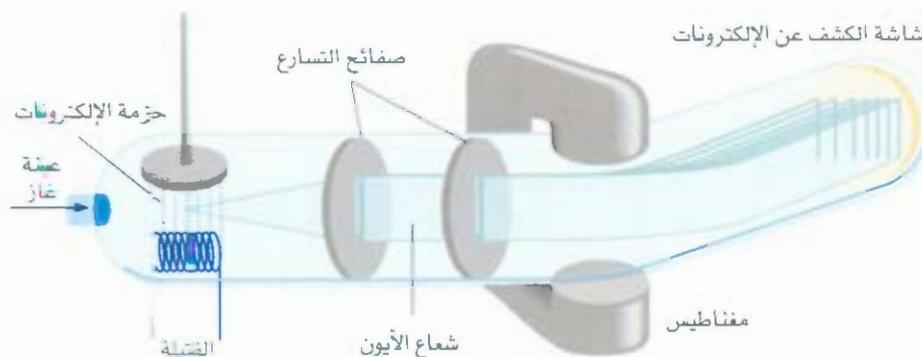
$$\text{كتلة الصيغة NaCl} = 22.99 \text{ amu} + 35.45 \text{ amu} \\ = 58.44 \text{ amu}$$

وكتلته المولية هي 58.44 g

تفسير لكتلة الجزيئية وكتلة الصيغة في الجزيئات لذات الشيء.

4.3 مطياف الكتلة The Mass Spectrometer

تعد المطيافية الكتلية (Mass Spectrometry) من أنجع الوسائل المستخدمة في قياس الكتلة الذرية أو الجزيئية بشكل مباشر، ويوضحها الشكل 3.3. يتم في مطياف الكتلة تعريض العينة، وهي في حالتها الغازية لسجل من الإلكترونات عالية الطاقة، التي تصطدم بذرات (أو جزيئات) المادة فتفقد أحدها إلكترونات يتولد منها أيونات موجبة الشحنة. تتسارع هذه الأيونات عند عبورها بين صفيحتين متعاكستي الشحنة الكهربائية.

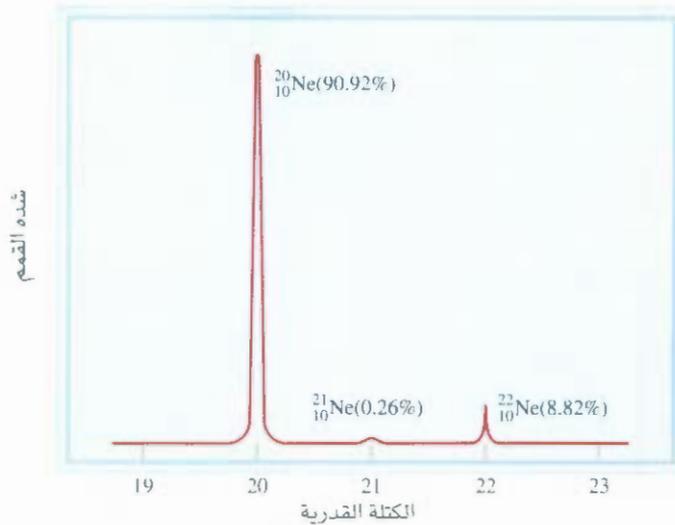


الشكل 3.3

مخطط توضيحي لنوع من مطياف الكتلة.

الشكل 4.3

طيف الكتلة لنظائر النيون الثلاثة.



ثم لا سيّ أن ينحرف مسارها بتأثير مغناطيس، فتتخذ مساراً دائرياً يمتد نصف قطره على نسبة الشحنة إلى الكتلة $\frac{e}{m}$ أي (charge to mass ration). فالأيونات ذات النسبة e/m المنخفضة تسلك مساراً أوسع من الأيونات ذات النسبة e/m المرتفعة. وهذا يؤدي إلى انفصال تلك الأيونات المتساوية في شحنتها والمتفاوتة في كتلتها. يجري تحديد كتلة الأيون (ومن ثم الذرة أو الجزيء الذي تولد منه) من خلال مقدار انحراف مساره. تصل الأيونات في نهاية الأمر إلى الكاشف (detector) حيث يتم تسجيل التيار الكهربائي الناتج من كل نوع من الأيونات. تتناسب شدة التيار المتولد طردياً مع عدد الأيونات، وهذا يمكن من تعيين الوفرة النسبية للنظائر.

تمكن الفيزيائي الإنجليزي F.W.Aston من تطوير أول جهاز مطياف كتلة في الأعوام التي أعقبت عام 1920 وقد كان متحسماً مقارنةً بأقاييس العصرية. ولكنه قدّم دليلاً لا شك فيه على وجود النظائر النيون-20 (الكتلة الذرية: 19.994 amu ووفرتة الطبيعية 90.92 في المئة) والنيون-22 (الكتلة الذرية 21.9914 amu ووفرتة الطبيعية 8.82 في المئة). وبعد أن ظهرت أجهزة أكثر تطوراً وعلى قدر أعلى من الحساسية، فوجئ العلماء باكتشافهم نظيراً طبيعياً ثابتاً ثالثاً للنيون كتلته الذرية 20.9940، ووفرتة الطبيعية 0.257 في المئة (الشكل 4.3). ويبيّن هذا المثال الأهمية البالغة لصحة تقياسات العملية بالنسبة إلى علم كيمياء. لقد فشلت المحاولات السابقة في العثور على النيون-21 لأن نسبة توافره الطبيعية ليست سوى 0.257 في المئة. أي إن هناك 26 ذرة نيون-21 فقط من بين كل 10000 ذرة من النيون. وبالأسلوب ذاته، فإنه يمكن تعيين كتلة الجزيئات عن طريق مطياف الكتلة.

5.3 التركيب المئوي للمركبات Percent Composition of Compounds

تُعتبرنا سيفة المركب عن عدد الذرات من كل عنصر، الموجودة في الوحدة الواحدة من المركب. لكن ماذا لو أردنا أن نتحقق من نقاوة مركب ما من أجل استخدامه في تجربة مخبرية؟ بإمكاننا حساب النسبة المئوية التي يسهم بها كل عنصر في الكتلة الكلية لمركب، وذلك من خلال سيفة المركب. وبمقارنة هذه النتيجة بنسبة التركيب المئوية التي نحصل عليها عملياً للعيّة قبل الاختبار، فسنبكون قادرين على تحديد نقاوة تلك العيّة.

إن التركيب المئوي هو النسبة المئوية بالكتلة لكل عنصر في المركب التي يتم الحصول عليها من خلال قسمة كتلة العنصر في مول واحد من المركب على الكتلة المولية للمركب. ومن ثم ضرب في مئة في المئة. ويمكن توضيح ذلك رياضياً كالتالي:

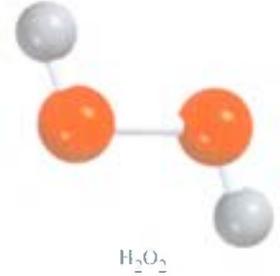
$$(1.3) \quad \text{نسبة التركيب المئوية للعنصر} = \frac{n \times \text{كتلة العنصر المولية}}{\text{الكتلة المولية للمركب}} \times 100\%$$

حيث n عدد مولات العنصر في المول الواحد من المركب. وعلى سبيل المثال، يوجد في المول الواحد من بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) مولان من ذرات الهيدروجين ومولان من ذرات الأكسجين كذلك. إن الكتلة المولية لكل من $\text{O} \cdot \text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ هي 34.02 g ، 1.008 g و 16.00 g على الترتيب. وهكذا يمكن حساب التركيب المئوي لـ H_2O_2 كالتالي:

$$\% \text{H} = \frac{2 \times 1.008 \text{ g}}{34.02 \text{ g}} \times 100\% = 5.926\%$$

$$\% \text{O} = \frac{2 \times 16.00 \text{ g}}{34.02 \text{ g}} \times 100\% = 94.06\%$$

ومجموع النسب المئوية هو 5.926 في المئة + 94.06 في المئة ويساوي 99.99 في المئة. ويعود السبب في الاختلاف الطفيف عن 100 في المئة إلى التقريب المستخدم في الكتل المولية للعناصر. لاحظ أننا سنحصل على النتيجة نفسها لو استخدمنا الصيغة الأولية (HO).



مثال 8.3

حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) سائل لزج عديم اللون، يُستخدم في المنظفات والأسمدة ومعجون الأسنان، وفي المشروبات الغازية؛ ليضفي عليها مذاقاً لاذعاً. احسب نسبة التركيب المئوية الكتلية لكل من H و P و O في هذا المركب.

الاستراتيجية: تذكر طريقة حساب النسبة المئوية. افترض أن لدينا مولاً واحداً من H_3PO_4 . النسبة المئوية الكتلية لكل عنصر ($\text{O} \cdot \text{P} \cdot \text{H}$) يُحددها مجموع الكتلة المولية لذلك العنصر الموجودة في مول واحد H_3PO_4 مقسوماً على الكتلة المولية لـ H_3PO_4 . ثم يضرب الناتج في مئة في المئة.

الحل: إن كتلة H_3PO_4 المولية هي 97.99 g ، والنسبة الكتلية المئوية لعناصره كالتالي:

$$\% \text{H} = \frac{3(1.008 \text{ g}) \text{ H}}{97.99 \text{ g } \text{H}_3\text{PO}_4} \times 100\% = 3.086\%$$

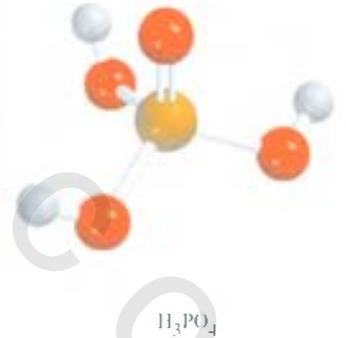
$$\% \text{P} = \frac{30.97 \text{ g } \text{P}}{97.99 \text{ g } \text{H}_3\text{PO}_4} \times 100\% = 31.61\%$$

$$\% \text{O} = \frac{4(16.00 \text{ g}) \text{ O}}{97.99 \text{ g } \text{H}_3\text{PO}_4} \times 100\% = 65.31\%$$

التحقق: هل مجموع النواتج 100% ؟ إن المجموع هو $(3.086\% + 31.61\% + 65.31\%) = 100.01\%$

ومعلوم أن الفارق البسيط يعود إلى عملية التقريب.

تمرين تطبيقي: احسب نسبة التركيب المئوية الكتلية لكل من العناصر في حمض الكبريتيك H_2SO_4



من الممكن أن نعكس الطريقة التي اتبعناها في المثال 8.3 عند اللزوم. ففي حال كان التركيب المئوي الكتلي للمركب معلوماً، فهذا يُمكننا من معرفة صيغته الأولية (الشكل 5.3). نظراً لأن المقادير التي نتعامل معها هي نسب مئوي ومجموعها مئة في المئة، فسوف نفترض أن لدينا 100 g من المركب لتسهيل العمليات الحسابية. كما يوضحه المثال 9.3.

مثال 9.3

يُعالج حمض الأسكوربيك (فيتامين C) مرض الإسقربوط (scurvy)، وهو يتألف من 40.92% كربون (C) و 4.58% هيدروجين (H)، و 54.50% أكسجين (O)، ما صيغته الأولية؟

استراتيجية: إن المعاملات التي تظهر في الصيغة الكيميائية تشير إلى النسبة بين عدد المولات من كل عنصر والتي تتحد معاً لتعطي مولا واحداً من المركب. كيف نستطيع أن نحول الكتلة المئوية إلى مولات؟ إذاً افترضنا أن لدينا 100-g بالضبط من المركب، فهل نستطيع أن نحدد مقدار ما فيها من كل عنصر بجرامات؟ وكيف يمكن بعدئذٍ أن نحول الجرامات إلى مولات؟

الحل: في حال أن لدينا 100 g من حمض أسكوربيك، فإن النسب المئوية تحول مباشرة إلى جرامات، أي 40.92 g من C، 4.58 g من H، و 54.50 g من O. لكن المعاملات في الصيغة الكيميائية هي نسبة عدد المولات، لذلك علينا تحويل الجرامات إلى مولات لكل عنصر. معامل التحويل الذي نحتاج إليه هو الكتلة المولية للعنصر. لتفترض أن عدد مولات كل عنصر من العناصر هو (n)، إذن،

$$n_C = 40.92 \text{ g C} \times \frac{1 \text{ mol C}}{12.01 \text{ g C}} = 3.407 \text{ mol C}$$

$$n_H = 4.58 \text{ g H} \times \frac{1 \text{ mol H}}{1.008 \text{ g H}} = 4.54 \text{ mol H}$$

$$n_O = 54.50 \text{ g O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{16.00 \text{ g O}} = 3.406 \text{ mol O}$$

وهنا، فإننا نكون قد حصلنا على الصيغة $C_{3.407}H_{4.54}O_{3.406}$ التي تبين النسبة المولية لكل من العناصر. غير أن الصيغة الكيميائية تُكتب بأعداد صحيحة. من أجل ذلك، فإننا نقسم المعاملات السابقة جميعها على أصغرها (3.406):

$$C: \frac{3.407}{3.406} \approx 1 \quad H: \frac{4.54}{3.406} = 1.33 \quad O: \frac{3.406}{3.406} = 1$$

حيث الإشارة \approx تدل على التقريب. وهكذا نحصل على الصيغة $CH_{1.33}O$ لحمض الأسكوربيك. ولكن يبقى تحويل 1.33 إلى عدد صحيح. ويكون ذلك بالمحاولة الخاضعة للصح والخطأ:

$$1.33 \times 1 = 1.33$$

$$1.33 \times 2 = 2.66$$

$$1.33 \times 3 = 3.99 \approx 4$$

وهدنا أن 1.33×3 تعطي عدداً صحيحاً هو 4، لذلك نعود ونضرب المعاملات جميعها في الرقم 3 لنحصل على الصيغة النهائية $C_3H_4O_3$ لحمض أسكوربيك.

الحقق: هل المعاملات في $C_3H_4O_3$ مختزلة لأقل أعداد صحيحة؟

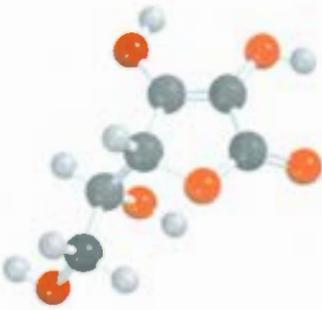
تمارين تطبيقي: عيّن الصيغة الأولية لمركب له التركيب المئوي الكتلي الآتي:

K : 24.75 في المئة، Mn : 34.77 في المئة، O : 40.51 في المئة.



الشكل 5.3

طريقة حساب الصيغة الأولية لمركب من التركيب المئوي.



الصيغة الجزيئية لحمض أسكوربيك هي



يرغب الكيميائيون عادة في معرفة كتلة العنصر الموجودة في كتلة معلومة من أحد المركبات. في صناعة التعدين مثلاً، تشير مثل هذه المعلومة إلى جودة الخام. ونظراً لأنه بمقدورنا حساب النسبة المئوية الكتلية للعناصر في المادة، فإن الوصول إلى تلك المعلومة هو أمر سهل ومباشر.

مثال 10.3

يعدّ خام الشالكوبيرايت (CuFeS_2) من خامات النحاس الرئيسية. احسب كم كيلو جرام نحاس (Cu) موجوداً في $3.71 \times 10^3 \text{ kg}$ من هذا الخام؟

الاستراتيجية: يتألف الشالكوبيرايت من النحاس، والحديد، والكبريت. تتحدد الكتلة اعائدة للنحاس من خلال نسبته المئوية في المركب. كيف نحسب النسبة المئوية الكتلية للعنصر؟

الحل: الكتل المولية لكل من Cu و CuFeS_2 هي 63.55 g و 183.5 على الترتيب. أي إن نسبة النحاس المئوية هي:

$$\begin{aligned} \% \text{Cu} &= \frac{\text{كتلة Cu المولية}}{\text{كتلة CuFeS}_2 \text{ المولية}} \times 100\% \\ &= \frac{63.55 \text{ g}}{183.5 \text{ g}} \times 100\% = 34.63\% \end{aligned}$$

ومن أجل حساب كتلة Cu في $3.71 \times 10^3 \text{ kg}$ من CuFeS_2 ، فإننا في حاجة إلى تحويل لنسبة المئوية إلى عدد كسري، بمعنى أن 34.63% تصبح $34.63/100$ أي 0.3463 لنحصل على

$$\text{كتلة Cu في } 3.71 \times 10^3 \text{ kg} = 0.3463 \times (3.71 \times 10^3 \text{ kg}) = 1.28 \times 10^3 \text{ kg}$$

وهناك طريقة أخرى لحل المسألة، وذلك بأن نحسب مولات النحاس من مولات الشالكوبيرايت مستعتمين بالصيغة CuFeS_2 التي تعطينا النسبة المولية:

$$\text{جرامات الشالكوبيرايت} \leftarrow \text{مولات الشالكوبيرايت} \leftarrow \text{مولات Cu} \leftarrow \text{جرامات Cu}$$

جرب ذلك.

التحقق: لاحظ أن النسبة المئوية للنحاس هي نحو 33%، أي إن ثلث المادة تقريباً من النحاس. أي

$$1.24 \times 10^3 \text{ kg} \approx \frac{1}{3} \times 3.71 \times 10^3 \text{ kg} \text{ وهكذا، فالنتيجة قريبة جداً من الإجابة.}$$

تمرين تطبيقي: احسب جرامات Al في 371 من Al_2O_3 .

مسألة مشابهة: 45.3.

6.3 تعيين الصيغة الأولية Empirical Formula

بمقدورنا عملياً تعيين الصيغة الأولية للمركب إذا علمنا تركيبه المئوي: لأن ذلك يساعدنا على تشخيص المركبات بطريقة عملية. ويكون ذلك كالآتي: بدايةً، فإن التحليل الكيميائي يُخبرنا عن عدد الجرامات الموجودة من كل عنصر في كتلة معينة من المادة. علينا بعد ذلك أن نُحوّل الجرامات لكل عنصر إلى مولات. وأخيراً نحصل على الصيغة الأولية للمركب باتباع الطريقة التي استخدمناها في المثال 6.3 سابقاً. لتأخذ الإيثانول مثلاً. عند حرق الإيثانول باستخدام الجهاز الموضح في شكل 6.3، ينبعث منه ثاني أكسيد الكربون (CO_2) والماء (H_2O). ونستطيع الاستنتاج أن كلاً من عنصري الكربون (C) والهيدروجين (H) كانا موجودين في الإيثانول قبل الاحتراق. بل ربما أيضاً وجد الأكسجين (O) كذلك.



كانكوبيرايت

الشكل 6.3

جهاز قياس الصيغة الأولية للإيثانول. الماصات (absorbers) هي مواد بإمكانها امتصاص الماء وثنائي أكسيد الكربون. على التوالي.



صحيح أننا أضفنا غاز الأوكسجين من أجل عملية الاحتراق من الخارج، إلا أن بعضاً منه ربما يكون جاء من عينة الإيثانول نفسها. ويمكن تعيين كتلة كل من H_2O و CO_2 الناتجتين من الاحتراق عن طريق قياس الزيادة التي طرأت على كتلة المواد الماصة التي قامت بامتصاصهما (absorbers). لنفترض أنه في إحدى التجارب قد نتج 22.0 g من CO_2 و 13.5 g من H_2O نتيجة لاحتراق 11.5 g من الإيثانول. نستطيع حساب كتلة كل من الكربون والهيدروجين الموجودين في العينة الأصلية من الإيثانول كالآتي:

$$\begin{aligned} \text{كتلة C} &= 22.0 \text{ g } CO_2 \times \frac{1 \text{ mol } CO_2}{44.01 \text{ g } CO_2} \times \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } CO_2} \times \frac{12.01 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \\ &= 6.00 \text{ g C} \\ \text{كتلة H} &= 13.5 \text{ g } H_2O \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18.02 \text{ g } H_2O} \times \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol } H_2O} \times \frac{1.008 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} \\ &= 1.51 \text{ g H} \end{aligned}$$

أي إن 11.5 g من إيثانول تحتوي على 6.00 g من الكربون و 1.51 g من الهيدروجين. وما تبقى منها يجب أن يكن من الأوكسجين. وأما كتلته فهي كتلة العينة مطروحة منها كتلة كل من الكربون والهيدروجين:

$$\begin{aligned} \text{كتلة O} &= \text{كتلة العينة} - (\text{كتلة C} + \text{كتلة H}) \\ &= 11.5 \text{ g} - (6.00 + 1.51 \text{ g}) \\ &= 4.0 \text{ g} \end{aligned}$$

عما عدد مولات كل من العناصر الموجودة في 11.5 g من إيثانول، فهي:

$$\begin{aligned} \text{moles of C} &= 6.00 \text{ g C} \times \frac{1 \text{ mol C}}{12.01 \text{ g C}} = 0.500 \text{ mol C} \\ \text{moles of H} &= 1.51 \text{ g H} \times \frac{1 \text{ mol H}}{1.008 \text{ g H}} = 1.50 \text{ mol H} \\ \text{moles of O} &= 4.0 \text{ g O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{16.00 \text{ g O}} = 0.25 \text{ mol O} \end{aligned}$$

وبذلك فإن صيغة الإيثانول هي $C_{0.50}H_{1.5}O_{0.25}$ (بعد عملية التقريب لمنزلتين معنويتين). ولأن أعداد ذرات العناصر في الصيغة الكيميائية يجب أن تكون أعداداً صحيحة، فإننا سنقسم المعاملات السابقة على أصغرها، وهو 0.25 للحصول على الصيغة الأولية C_2H_6O .

تستطيع الآن أن تنهم بصورة واضحة المقصود بالصيغة الأولية، إذ إن كلمة (أولية - empirical) تشير إلى ما نتوصل إليه من خلال المشاهدة والقياس. الصيغة الأولية للإيثانول قد تم التوصل إليها عن طريق تحليل المركب إلى عناصره الأولية. ولقد كنا لم نكن في حاجة إلى معرفة الكيفية التي ترتبط بها هذه الذرات معاً.



الصيغة الأولية للإيثانول هي ذاتها الصيغة الجزيئية.

تحديد الصيغة الجزيئية Determination of Molecular Formula

إن الصيغة التي نتوصل إليها عن طريق التركيب المئوي هي دائماً الصيغة الأولية، إذ نُعيد كتابة المعاملات إلى أبسط نسبة عددية صحيحة. ولكي نعرف حساب الصيغة الجزيئية الحقيقية، فإنه يتعين علينا معرفة الكتلة المولية حتى لو كانت تقريبية، إضافة إلى معرفة الصيغة الأولية للمركب. ولأننا نعلم أن الكتلة المولية يجب أن تكون من مضاعفات كتلة الصيغة الأولية، فإنه يصبح بمقدورنا استخدام الكتلة المولية من أجل التوصل إلى الصيغة الجزيئية، كما يبين لنا مثال 11.3.

لاحظ أن كتلة المركب المولية يمكن تعيينها عملياً حتى لو لم نعلم صيغته الجزيئية.

مثال 11.3

تحتوي عيّنة من مركب ما على 1.52 g من النيتروجين (N)، و 3.47 g من الأكسجين (O). لكتلة المولية لهذا المركب تقع بين 90 g و 95 g. ما الصيغة الجزيئية لهذا المركب؟ وما كتلته المولية الصحيحة؟

الإستراتيجية: نحتاج أولاً إلى حساب الصيغة الأولية قبل الوصول إلى الصيغة الجزيئية. كيف بإمكاننا إجراء تحويل الجرامات إلى مولات؟ إن المقارنة بين كتلة الصيغة الأولية والكتلة المولية المقدره عملياً سوف تُظهر لنا العلاقة بين الصيغتين الأولية والجزيئية.

الحل: لدينا كتلتا N و O بالجرامات. نستخدم الكتلة المولية لكل منهما بوصفها معامل تحليل لحصول على المولات. فإذا ما أشارت n إلى عدد المولات من كل عنصر، فإن:

$$n_N = 1.52 \text{ g-N} \times \frac{1 \text{ mol N}}{14.01 \text{ g-N}} = 0.108 \text{ mol N}$$

$$n_O = 3.47 \text{ g-O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{16.00 \text{ g-O}} = 0.217 \text{ mol O}$$

وبذلك، فإننا نتوصل إلى الصيغة $N_{0.108}O_{0.217}$. ونظراً لأن الصيغة الكيميائية يجب أن تشمل على معاملات بأعداد صحيحة، فإننا نقسم كلا من تلك الأعداد على أصغرها، وهو 0.108، لنحصل بعد التقريب على NO_2 بوصفها صيغة أولية للمركب. أما الصيغة الجزيئية فهي إما أن تكون مساوية للصيغة الأولية، أو أن تكون من مضاعفاتها (ضعفان، أو ثلاثة أو أربعة، أو غير ذلك من الأضعاف). وإذا جربنا مقارنة بين الكتلة المولية وكتلة الصيغة الأولية، فسيوضح لنا العلاقة التكاملية القائمة بينهما. الكتلة الأولية للصيغة الأولية NO_2 هي:

$$\text{الكتلة المولية التجريبية} = 14.01 \text{ g} + 2(16.00 \text{ g}) = 46.01 \text{ g}$$

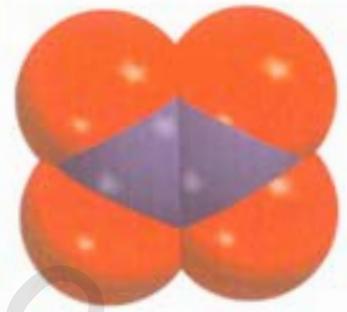
ثم نعين النسبة بين كل من الكتلة المولية وكتلة الصيغة الأولية:

$$\frac{\text{الكتلة المولية}}{\text{الكتلة المولية التجريبية}} = \frac{90 \text{ g}}{46.01 \text{ g}} \approx 2$$

أي إن الكتلة المولية هي ضعفا الكتلة المولية الأولية. ويعني ذلك أن هناك وحدتين من NO_2 في كل جزيء من جزيئات المركب، فتكون الصيغة الجزيئية هي $(NO_2)_2$ أو N_2O_4 . الكتلة المولية للمركب إن هي أيضاً ضعفاً كتلته الأولية، أي (g) 46.01 \times 2 وتساوي 92.02 g وهي فعلاً بين 90 g و 95 g.

التحقق: لاحظ أنه من أجل التوصل إلى الصيغة الجزيئية عن طريق الصيغة الأولية، فإننا نحتاج إلى كتلة المولية، حتى إن كانت تقريبية فقط، ويعود السبب في ذلك إلى حقيقة أن الكتلة المولية الحقيقية هي إحدى مضاعفات $(1 \times, 2 \times, 3 \times, \dots)$ الكتلة المولية الأولية، ولذلك فإن النسبة بين الكتلة المولية إلى الكتلة الأولية ستكون دائماً قريبة من أحد الأعداد الصحيحة.

(يتبع)



N_2O_4

تمرين تطبيقي: عينة من مركب ما تحتوي على البورون (B) والهيدروجين (H) فيها 6.444 g و 1.803 g. ما لصيغة الجزيئية للمركب إذا علمت أن كتلته المولية نحو 930 g.

3. التفاعلات والمعادلات الكيميائية

Chemical Reactions and Chemical Equations

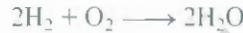
بعد أن انتهينا من دراسة ما يتعلق بكتلة الذرات والجزيئات، سنحاول التعرف إلى ما يحدث للذرات والجزيئات في أثناء التفاعل الكيميائي. وهو التغير الذي تتحول فيه المادة (أو المواد) إلى مادة (أو مواد) جديدة. وقد اصطلح الكيميائيون على كيفية خاصة للتعبير عن التفاعلات الكيميائية. وذلك باستخدام المعادلات الكيميائية. (chemical equations) وتستخدم الرموز الكيميائية (chemical symbols) للدلالة على ما يحدث في أثناء التفاعل الكيميائي. وسوف نتعلم في هذا الجزء كتابة المعادلات الكيميائية ووزنها.

كتابة المعادلات الكيميائية Writing Chemical Equations

تأمل ما يحدث عند اشتعال غاز الهيدروجين (H_2) في الهواء (الذي يحتوي على غاز الأكسجين، O_2) ليتكون الماء (H_2O). يمكن لتعبير عن هذا التفاعل بالمعادلة الكيميائية الآتية:



إن إشارة "زائد" في هذه المعادلة تعني "يتفاعل مع" وإن السهم يعني "يعطي". لذلك، فإن هذا التعبير الرمزي يمكن أن نقرأه كالآتي: "جزيئات الهيدروجين تتفاعل مع جزيئات الأكسجين لتعطي الماء". واتجاه التفاعل من أسرار إلى اليمين، كما يوضح السهم. ولكن المعادلة (2.3) ما زالت غير مكتملة، إذ إن عدد ذرات الأكسجين إلى يسار سهم أكثر من عددها إلى اليمين السهم (اثنتان مقابل واحدة). ولكي تتوافق المعادلة مع قانون حفظ الكتلة، يجب أن تحتوي في كل طرف من طرفيها على العدد نفسه من الذرات لكل نوع من أنواع العناصر، بحيث يكون لدينا العدد نفسه من الذرات بعد انتهاء التفاعل مثلما هي قبله. لذلك نعمل على وزن المعادلة (2.3) بأن نضع المعامل المناسب (وهو 2 في هذه الحالة) أمام H_2 وكذلك H_2O :



في حال كان المعامل 1، مثلما هو في حالة O_2 ، فإنه يحذف من المعادلة.

توضيح هذه المعادلة الموزونة تفاعل "جزيئين اثنين من الهيدروجين مع جزيء واحد من الأكسجين لتكوين جزيئين من الماء". (شكل 7.3). ونظراً لأن النسبة بين أعداد الجزيئات مساوية للنسبة بين أعداد المولات، فإن المعادلة تُقيد أيضاً بـ "مولين من جزيئات الهيدروجين يتفاعلان مع مول واحد من جزيئات الأكسجين لإعطاء مولين من جزيئات الماء" بحيث إننا نعلم كتلة المول لكل من هذه المواد، فإننا نستطيع التعبير عن المعادلة كالآتي: "4.04 g من H_2 تتفاعل مع 32.00 g من O_2 لتعطي 36.04 g من H_2O ".

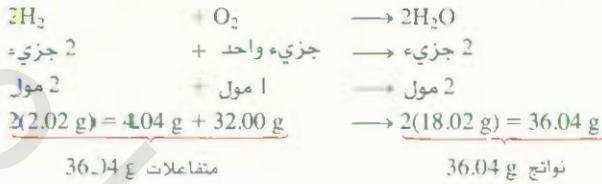
الشكل 7.3

ثلاثة طرق لتمثيل احتراق الهيدروجين. طبقاً لقانون حفظ الكتلة، فإن عدد كل نوع من الذرات يجب أن يبقى ثابتاً في طرفي المعادلة.



مدلول المعادلة الكيميائية

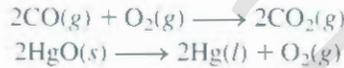
الجدول 1.3



نشير إلى H_2 و O_2 في المعادلة (2.3) إلى أنهما من المتفاعلات (reactants)، ومن المواد البادئة (starting materials) للتفاعل الكيميائي. والماء هو ناتج التفاعل (product) أي المادة التي تتشكل نتيجة للتفاعل الكيميائي. فالمعادلة الكيميائية إذن ليست سوى طريقة وصف مختصرة للتفاعل. توضع المواد المتفاعلة إلى يسار السهم، في حين تكتب المواد الناتجة إلى يمين السهم في التفاعل الكيميائي:



يقوم الكيميائيون في كثير من الأحيان بإثراء المعادلة بمعلومات إضافية، مثل بين الحالة الفيزيائية للمتفاعلات والنواتج باستخدام الحروف s ، l ، g إشارة إلى الحالة: الغازية، أو السائلة، أو تصلبة على الترتيب، كما في المعادلات الآتية:



لتمثيل ما يحدث عندما يُضاف كلوريد الصوديوم (NaCl) إلى الماء، فإننا نكتب المعادلة الآتية:



فالحرفان aq يشيران إلى كلمة (aqueous) وتُسمى وسطاً مائياً، وكتابة H_2O فوق السهم يُشير إلى التغيير الفيزيائي، ألا وهو إذابة المادة في الماء. ومن الجائز أن نحذفه أيضاً للتبسيط.

كيفية وزن المعادلات الكيميائية موضحة في الأسفل.

موازنة المعادلات الكيميائية Balancing Chemical Equations

لنفترض أننا نرغب في وصف تفاعل كيميائي قمنا حالاً بإجرائه في المختبر. كيف لنا أن نقوم بذلك؟ ما دُمن نعرف المواد المتفاعلة، فإننا نستطيع كتابة صيغها الجزيئية. أما ما يتعلق بطبيعة النواتج، فالأمر أكثر صعوبة. فقد يكون من السهل معرفة النواتج للتفاعلات البسيطة، أما التفاعلات المعقدة، كالتي تشمل على ثلاثة متفاعلات أو أكثر، فهي تستدعي القيام باختبارات إضافية للتحقق من وجود نواتج معينة أو عدم وجودها.

في حال أننا تعرفنا إلى المواد المتفاعلة والناتجة جميعها، فإننا نكتب المعادلة بالطريقة المصطلح عليها التي تتضمن الصيغ الجزيئية للمتفاعلات إلى اليسار والنواتج إلى يمين السهم. ولكن هذه المعادلة ستكون على الأغلب غير موازنة؛ بمعنى أن عدد ذرات كل نوع من العناصر في أحد طرفيها يختلف عنه في الطرف الآخر. لذا، نستطيع القيام بوزن المعادلة الكيميائية وفقاً للخطوات الآتية:

1. حدّد المتفاعلات والنواتج جميعها، واكتب صيغها الجزيئية الصحيحة في الطرفين الأيسر والأيمن من المعادلة، على الترتيب.

نشاط تفاعلي:
وزن المعادلة.

نشاط تفاعلي:
وزن المعادلات الكيميائية.

2. ابدأ بوزن لمعادلة باختبار معاملات مختلفة بهدف مساواة عدد الذرات من كل عنصر في طرفي المعادلة. بإمكاننا تغيير هذه المعاملات (الأعداد التي في مقدمة الصيغة الجزيئية) ولكن لا نستطيع تغيير المعاملات السفلية (subscripts) لأن ذلك من شأنه أن يغير طبيعة المادة. فعلى سبيل المثال، $2NO_2$ تعني "جزيئين من ثاني أكسيد النيتروجين"، ولكننا إذا ما عمدنا إلى مضاعفة المعاملات السفلية لنحصل على N_2O_4 ، فإننا بذلك نشير إلى جزيء من رابع أكسيد ثنائي النيتروجين، وهو مركب مختلف تماماً.

3. ابحث عن عناصر التي تظهر مرة واحدة فقط في كل من طرفي المعادلة، بحيث يكون عدد ذراتها متساوياً في كلا الطرفين: الصيغ التي تحتوي على هذه العناصر يجب أن يكون لها المعامل ذاته، ولا تستدعي أي تعديل في هذه المرحلة. ابحث بعد ذلك عن العناصر التي تظهر مرة واحدة كذلك، ولكن بأعداد مختلفة من الذرات في كلا الطرفين. قم بوزن هذه الذرات، وأخيراً زن باقي العناصر التي تظهر في أكثر من صيغة واحدة في اطرف نفسه من المعادلة.

4. تأكد أن وزن المعادلة تم بالشكل الصحيح، وأن لديك أعداداً متساوية من الذرات في كل طرف للعنصر نفسه.

لنأخذ المثال الآتي: يمكن تحضير كميات قليلة من غاز الأكسجين في المختبر عن طريق تسخين كلورات البوتاسيوم ($KClO_3$)، وسينتج من ذلك غاز الأكسجين (O_2) وكلوريد البوتاسيوم (KCl). فالمعادلة إذن هي:



(للتبسيط: قما بحذف ما يدل على الحالة الفيزيائية للمواد). نلاحظ أن كلا من العناصر الثلاثة يظهر مرة واحدة في الطرف الواحد من المعادلة، ولكن المعاملات متساوية فقط لكل من K و Cl. لذلك، يجب أن تكون معاملات كل من $KClO_3$ و KCl متساوية. علينا بعد ذلك أن نساوي عدد ذرات الأكسجين في كلا الطرفين. ولأن هناك ثلاث ذرات أكسجين إلى يسار المعادلة وذرتين فقط إلى يمينها، فإننا نضع العدد 2 أمام $KClO_3$ والعدد 3 أمام O_2 ، لتصبح المعادلة موزونة.



لنتأكد من الوزن: فإننا نقوم بعمل جدول لكل من المتفاعلات والنواتج، حيث يدل العدد داخل الأقواس على عدد ذرات العنصر.



نواتج	متفاعلات
K(2)	K(2)
Cl(2)	Cl(2)
O(6)	O(6)

جدر الملاحظة أننا قد نحصل على معادلة موزونة أيضاً باستخدام مضاعفات المعاملات السابقة. مثل:

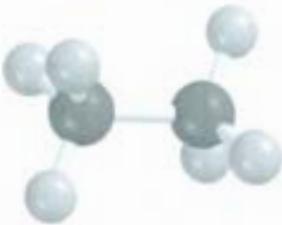


لكن الأمر المعتاد هو استخدام أصغر الأعداد ما أمكن، كما في المعادلة (3.3).

تأمل الآن احتراق الإيثان (C_2H_6)، أحد مكونات الغاز الطبيعي، بوجود الأكسجين أو الهواء لإعطاء ثاني أكسيد كربون (CO_2) والماء. المعادلة غير الموزونة هي:



ينتج من تسخين كلورات البوتاسيوم أو أكسجين، يساعد في إحترق عود من الخشب.



C_2H_6

من الواضح أن أعداد الذرات لكل من العناصر C, H, O غير متساوية في طرفي المعادلة. يظهر كل من C و H مرة واحدة في كل طرف من المعادلة. في حين يظهر O في مركبين في الطرف الأيمن. هما:
 CO_2 , H_2O . لوزن ذرات C نضع العدد 2 أمام CO_2 :



ولوزن ذرات H نضع العدد 3 أمام H_2O



أصبح الآن كل من C و H موزونين. أما ذرات الأكسجين فما زالت غير موزونة؛ لأن هناك سبعة منها في الطرف الأيمن واثنين فقط في الطرف الأيسر من المعادلة. يمكن مساواة ذرات الأكسجين في الطرفين إذا وضعنا $\frac{7}{2}$ أمام O_2 في الطرف الأيسر من المعادلة كما يأتي:



إن اختيارنا للمعامل $\frac{7}{2}$ جاء بسبب وجود سبع ذرات من الأكسجين في الطرف الأيمن وذرتين فقط في الطرف الأيسر (O_2). فلو تساؤلنا عن العدد الذي نحتاج إليه من أزواج ذرات الأكسجين (O_2) ليساوي مجموعها سبعة. لكان العدد هو 3.5 أو $\frac{7}{2}$. وبذلك تصبح المعادلة موزونة مثلما يوضح الجدول الآتي:

نواتج	متفاعلات
C (2)	C (2)
H (6)	H (6)
O (7)	O (7)

لكننا نحبّذ استخدام أعداد صحيحة للمعاملات بدل الكسور. لهذا، نضرب كامل المعادلة في لعدده 2 ليتحول الكسر $\frac{7}{2}$ إلى 7.



وتبقى المقارنة النهائية:

نواتج	تفاعلات
C (4)	C (4)
H (12)	H (12)
O (14)	O (14)

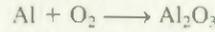
لاحظ ان المعاملات المستخدمة لوزن المعادلة الأخيرة هي أقل مجموعة أعداد ممكنة.

مثال 12.3

عندما يتعرض معدن الألمنيوم للهواء، تتشكل طبقة واقية على سطحه من أكسيد الألمنيوم (Al_2O_3). تحوّل هذه الطبقة دون استمرار تفاعله مع الأكسجين، وإلى ذلك يعود السبب في عدم تعرّض عيارات المشروبات المصنعة من الألمنيوم للتآكل. (أما الحديد، فإن أكسيد الحديد، وهو الصدأ، له نفاذية عالية بحيث لا يعمل على وقاية الطبقة التي أسفل منه، فتصدأ أيضاً). اكتب معادلة موزونة لتكوّن Al_2O_3 . (بتع)

الاستراتيجية: تذكر أنه لا يجوز إدخال أي تعديل على صيغة عنصر أو مركب في أثناء وزن المعادلة الكيميائية. بل يتم وزن المعادلة بوضع المعاملات الملائمة أمام الصيغ الكيميائية. أتبع الطريقة المشروحة صفة 74.

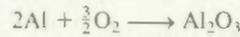
الحل: المعادلة غير الموزونة هي:



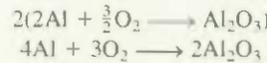
يسب أن تتساوى الذرات من حيث النوع والعدد في طرفي المعادلة الموزونة. نلاحظ أن هناك ذرة Al واحدة في جهة المتفاعلات، أما في جهة النواتج فهناك اثنتان. نستطيع وزن هذه الذرات بوضع العدد 2 أمام Al في جهة المتفاعلات.



هناك ذرتا O في جهة المتفاعلات، وثلاث ذرات في جهة النواتج، ويمكن وزن هذه المعادلة من خلال وضع عامل $\frac{3}{2}$ أمام O_2 في جهة المتفاعلات، كما يأتي:



الآن، أصبحت المعادلة موزونة، ولكنها تحتوي على أحد الكسور من بين معاملاتنا: لذا سنضرب الطرفين في العدد 2 لنحصل على أعداد صحيحة للمعاملات كما يأتي:



التحقق: في المعادلة، الموزونة تكون الذرات في الطرفين متساوية في النوع والعدد كما في الجدول الآتي:

نواتج	تفاعلات
Al (4)	Al (4)
O (6)	O (6)

معادلة إذن موزونة.

تبرين تطبيقي: اكتب معادلة موزونة للتفاعل بين أكسيد الحديد (III) Fe_2O_3 ، وأول أكسيد الكربون (CO) لسطي الحديد (Fe) وثاني أكسيد الكربون (CO_2).

مسائل مشابهة: 59.3، 60.3.

8.3 كميات المتفاعلات والنواتج

كثير ما يثار السؤال: "ما مقدار الناتج الذي سوف يتشكل من كمية معينة من المادة المتفاعلة؟". وقد يتم طرح التساؤل أحياناً بشكل معكوس: "كم يجب أن نستخدم من المادة البائدة من أجل الحصول على كمية محددة من الناتج؟". من أجل أن نتعامل بالمفاهيم الكمية للتفاعل، فإننا نحتاج إلى استثمار معرفتنا بمفهوم المول والكتلة المولية. إن الدراسات التي تتناول الجوانب الكمية للمتفاعلات والنواتج في التفاعلات الكيميائية هي ما يُعرف بالحسابات الكافئية (Stoichiometry).

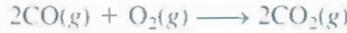
نستخدم دائماً وحدة المول في حسابات كميات نواتج التفاعل الكيميائي، سواء كانت الوحدات المستخدمة للمتفاعلات هي مولات، أو جرامات، أو لترات (للفازات مثلاً)، أو أي وحدة أخرى. ويعرف هذا الأسلوب بطريقة المول (Mole method).

نشاط تفاعلي:
طريقة المول

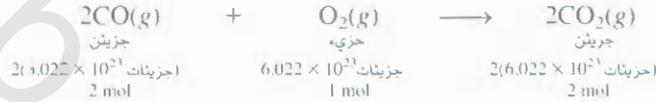


الفصل 3 الحسابات الكيمائية التكافؤية

الذي يعني ببساطة أن المعاملات التي تظهر في المعادلة الكيميائية تدل في الواقع على مولات كل مادة شاركت في التفاعل. فمثلاً، يحترق أول أكسيد الكربون في الهواء ليعطي ثاني أكسيد الكربون:



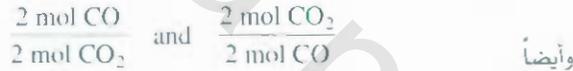
وتدُلنا المعاملات النسبية أن جزيئين من جزيئات CO يتفاعلان مع جزيء واحد من O_2 . وهذا يعني أن هذه النسبة العددية للجزيئات هي نفسها النسبة المولية:



إذن، فالمعادلة يمكن أن تُقرأ هكذا: "يتحد مولان من غاز أول أكسيد الكربون مع مول واحد من الأكسجين لتكوين مولين من غاز ثاني أكسيد الكربون". في حساباتنا المبنية على المعاملات النسبية، نقول: إن مولين من CO يكافئان مولين من CO_2



حيث استخدمنا الرمز \rightleftharpoons ليعني التكافؤ بالحسابات النسبية (stochiometrically equivalent)، أو ببساطة أنهما متكافئان (equivalent). إن النسبة المولية بين كل من CO و CO_2 وهي 2:2 أو 1:1 تعني أنه لو تفاعل 10 مولات من CO لنتج 10 مولات أيضاً من CO_2 . وكذلك، إذا تفاعل 0.20 مول من CO، لنتج 0.20 مول من CO_2 . إن هذه النسبة المولية تمكننا من كتابة معاملات التحويل الآتية:



وبالطريقة نفسها نحصل على العلاقة كذلك.

لنأخذ مثلاً سهلاً يتفاعل فيه 4.8 مول من CO بشكل كامل مع O_2 ليعطي CO_2 . فإذا أردنا أن نحسب كمية CO_2 الناتجة بالمول، فما علينا سوى استخدام معامل التحويل الذي يحتوي على CO في مقامه ليصبح لدينا:

$$\begin{aligned} \text{كمية } \text{CO}_2 \text{ الناتجة بالمول} &= 4.8 \text{ mol CO} \times \frac{2 \text{ mol CO}_2}{2 \text{ mol CO}} \\ &= 4.8 \text{ mol CO}_2 \end{aligned}$$

لنفترض أن 10.7 g من CO تفاعلت تماماً مع O_2 لتكوّن CO_2 . فكم ينتج من جرامات CO_2 ؟ يجب علينا الانتباه هنا إلى أن العلاقة بين كل من CO و CO_2 هي النسبة المولية في المعادلة الموزونة. لذا، يترتب علينا أولاً تحويل جرامات CO إلى مولات CO. وفيما يأتي خطوات التحويل:

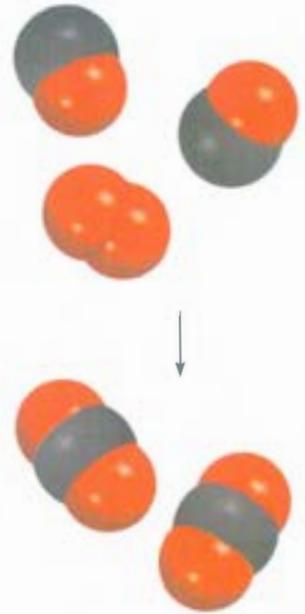


نقوم بدايةً بتحويل 10.7 g من CO إلى مولات CO مستخدمين كتلة CO المولية بوصفها معامل تحويل:

$$\begin{aligned} \text{moles of CO} &= 10.7 \text{ g CO} \times \frac{1 \text{ mol CO}}{28.01 \text{ g CO}} \\ &= 0.382 \text{ mol CO} \end{aligned}$$

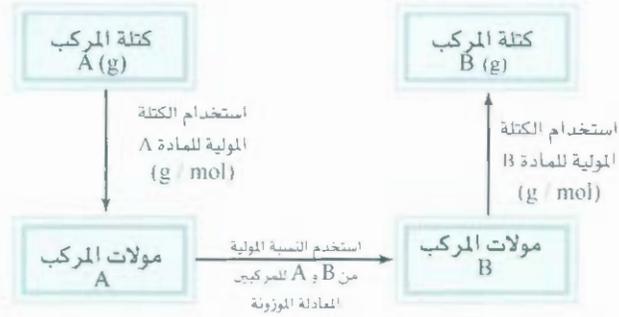
في الخطوة الآتية، نحسب عدد مولات CO_2 الناتجة:

$$\begin{aligned} \text{moles of CO}_2 &= 0.382 \text{ mol CO} \times \frac{2 \text{ mol CO}_2}{2 \text{ mol CO}} \\ &= 0.382 \text{ mol CO}_2 \end{aligned}$$



الشكل 8.3

طريقة المول (mole method). بدايةً، نقوم بتحويل كمية المادة A (جرامات أو وحدات أخرى) إلى مولات. ثم نستخدم النسبة المولية من المعادلة الموزونة لحساب مولات الناتج B. وفي النهاية، نحول مولات الناتج إلى جرامات من الناتج.



أخيراً، نستطيع حساب كتلة CO_2 بالجرامات. مستخدمين الكتلة المولية لـ CO_2 بوصفها معامل تحويل:

$$\begin{aligned} \text{grams of CO}_2 &= 0.382 \text{ mol CO}_2 \times \frac{44.01 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} \\ &= 16.8 \text{ g CO}_2 \end{aligned}$$

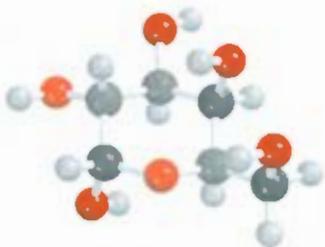
طريقة المول (mole method). بدايةً، نقوم بتحويل كمية المادة A (جرامات أو وحدات أخرى) إلى مولات. ثم نستخدم النسبة المولية من المعادلة الموزونة لحساب مولات الناتج B. وفي النهاية، نحول مولات الناتج إلى جرامات من الناتج.

$$\begin{aligned} \text{grams of CO}_2 &= 10.7 \text{ g CO} \times \frac{1 \text{ mol CO}}{28.01 \text{ g CO}} \times \frac{2 \text{ mol CO}_2}{2 \text{ mol CO}} \times \frac{44.01 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} \\ &= 16.8 \text{ g CO}_2 \end{aligned}$$

نستطيع أن نُجمل الخطوات الحسابية الثلاث السابقة في خطوة واحدة:

$$\begin{aligned} \text{grams of O}_2 &= 10.7 \text{ g CO} \times \frac{1 \text{ mol CO}}{28.01 \text{ g CO}} \times \frac{1 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol CO}} \times \frac{32.00 \text{ g O}_2}{\text{mol O}_2} \\ &= 6.11 \text{ g O}_2 \end{aligned}$$

ويمكن أن نحسب كتلة O_2 المستهلكة في هذا التفاعل بالجرامات بطريقة مماثلة مستخدمين العلاقة مولار من CO ومول واحد من O_2 . يوضّح الشكل 8.3 الخطوات المتبعة في الحسابات باستخدام طريقة المول.



$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

مثال 13.3

يتحلّل الطعام الذي نتناوله ليُزوّدنا بالطاقة التي تحتاج إليها أجسامنا للنمو والوظائف الأخرى. يمكن تمثيل هذه العملية المعقدة بشكل مبسّط بمعادلة تفكك الجلوكوز ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) إلى ثاني أكسيد الكربون (CO_2) وماء (H_2O):



مكتلة CO_2 الناجمة من استهلاك 856 g من $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ بواسطة شخص ما؟

الاستراتيجية: كيف يمكن أن نقارن بين كمية $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ من جهة وكمية CO_2 من جهة أخرى إذا ما نظرنا إلى المعادلة الموزونة؟ نستطيع مقارنتهما على أساس النسبة المولية بينهما في المعادلة الموزونة. ابتداءً بالجرامات من $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. كيف لنا أن نحولها إلى مولات $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ وبعد أن نحسب مولات CO_2 باستخدام النسبة المولية من المعادلة الموزونة، كيف يمكن تحويلها إلى جرامات CO_2 ؟

الحل: علينا اتباع الخطوات المذكورة سابقاً والشكل 8.3.

الخطوة 1: المعادلة الموزونة مذكورة في المسألة نفسها.

(يتبع)

الخطوة 2: تحويل جرامات $C_6H_{12}O_6$ إلى مولات $C_6H_{12}O_6$

$$856 \text{ g } C_6H_{12}O_6 \times \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.2 \text{ g } C_6H_{12}O_6} = 4.750 \text{ mol } C_6H_{12}O_6$$

الخطوة 3: وفقاً للنسبة المولية، نجد أن $1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6 \cong 6 \text{ mol } CO_2$. لذلك، فإن عدد مولات CO_2 الناتجة هي:

$$4.750 \text{ mol } C_6H_{12}O_6 \times \frac{6 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} = 28.50 \text{ mol } CO_2$$

الخطوة 4: أخيراً، فإن جرامات CO_2 الناتجة هي:

$$28.50 \text{ mol } CO_2 \times \frac{44.01 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} = 1.25 \times 10^3 \text{ g } CO_2$$

بعد المزيد من الممارسة، نصبح قادرين على دمج مراحل التحويل، وهي:

جرامات $C_6H_{12}O_6$ ← مولات $C_6H_{12}O_6$ ← مولات CO_2 ← جرامات CO_2

grams of $C_6H_{12}O_6$ → moles of $C_6H_{12}O_6$ → moles of CO_2 → grams of CO_2

في معادلة حسابية واحدة:

$$\text{mass of } CO_2 = 856 \text{ g } C_6H_{12}O_6 \times \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.2 \text{ g } C_6H_{12}O_6} \times \frac{6 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} \times \frac{44.01 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} = 1.25 \times 10^3 \text{ g } CO_2$$

التحقق: هل تبدو الإجابة مقبولة؟ هل يجب أن تكون كتلة CO_2 الناتجة أكبر من كتلة $C_6H_{12}O_6$ التي تفاعلت؟ على الرغم من أن كتلة CO_2 المولية هي أقل من كتلة $C_6H_{12}O_6$ المولية ما النسب المولية بين CO_2 و $C_6H_{12}O_6$ ؟

تمرين تطبيقي: يحترق الميثانول (CH_3OH) في الهواء وفقاً للمعادلة:



ما كتلة الماء الناتجة عن احتراق 209 g من الميثانول؟

مسائل مشابهة 72.3

مثال 14.3

تتفاعل المعادن القلوية (alkali metals) جميعها مع الماء مُطلقةً غاز الهيدروجين، ومكوّنة هيدروكسيداتنا. وفيما يأتي تفاعل الليثيوم مع الماء بوصفه مثالاً:



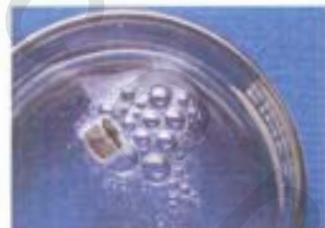
كم جراماً من الليثيوم نحتاج إلى إنتاج 9.89 g من H_2 ؟

الإستراتيجية: المطلوب معرفة عدد جرامات المادة المتفاعلة (Li) اللازمة لتركيب كمية محددة من الناتج (H_2). لذا، علينا أن نعكس الخطوات المبينة في الشكل 8.3. ويتضح لنا من المعادلة أن موليّن من Li يكافئان مولاً واحداً من H_2 .

الحل: خطوات التحويل هي:

جرامات H_2 ← مولات H_2 ← مولات Li ← جرامات Li

(يتبع)



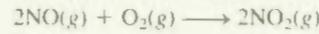
الليثيوم يتفاعل مع الماء مُطلقاً غاز الهيدروجين.

جمع بين هذه الخطوات في معادلة حسابية واحدة:

$$9.89 \text{ g H}_2 \times \frac{1 \text{ mol H}_2}{2.016 \text{ g H}_2} \times \frac{2 \text{ mol Li}}{1 \text{ mol H}_2} \times \frac{6.941 \text{ g Li}}{1 \text{ mol Li}} = 68.1 \text{ g Li}$$

تحقق، هناك نحو 5 مولات H_2 في 9.89 g من H_2 ، ولذلك نحتاج إلى 10 مولات Li . هل تبدو الإجابة مقبولة إذا اعتبرنا كتلة Li المولية (7 g) تقريباً؟

مربن تطبيقي، التفاعل بين أكسيد النيتريك (NO) والأكسجين لتكوين ثاني أكسيد النيتروجين (NO_2) هو خطوة أساسية في تشكيل الدخان الضبابي (الضبخان smog):



كم جرام من O_2 نحتاج لكي ننتج 2.21 g من NO_2 ؟

مسائل مشابهة 65.3، 71.3.

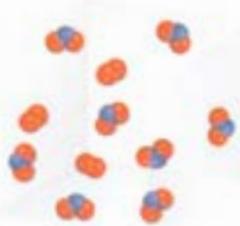
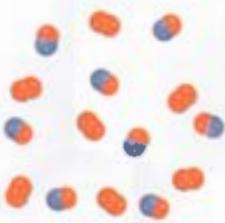
نشاط تفاعلي
العامل المحدد



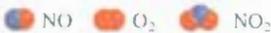
نشاط تفاعلي
لعبة العامل المحدد



قبل أن يبدأ التفاعل



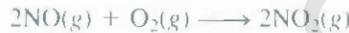
بعد انتهاء التفاعل



9.3 المادة المتفاعلة المحددة Limiting Reagents

عند إجراء الكيمياء تفاعلاً ما، فإنه لا يستخدم من المواد المتفاعلة كميات مطابقة لمقاديرها التوافيقية (Stoichiometric amounts) أي بالنسب نفسها المبينة في المعادلة الموزونة؛ لأن الغاية المنشودة من التفاعل هي الحصول على أكبر كمية ممكنة من الناتج المرغوب به بدءاً بالمواد المتفاعلة. وكثيراً ما تستعمل إحدى المواد المتفاعلة بكمية كبيرة تفوق المطلوب من أجل أن نضمن تحولاً كاملاً للمادة الأعلى ثمناً إلى النواتج. ويترتب على ذلك بقاء بعض من المتفاعلات بعد انتهاء التفاعل. يُطلق على المادة المتفاعلة التي تُستهلك أولاً في التفاعل العامل المحدد (Limiting reagent)؛ لأن الكمية القصوى التي سوف تتشكل من الناتج تعتمد على مقدار ما وجد أصلاً من هذه المادة في بداية التفاعل. وبعد أن تُستهلك هذه المادة، لا يعود بالإمكان تركيب المزيد من ناتج التفاعل. أما تلك المتفاعلات التي توجد بكميات تزيد عما هو مطلوب للتفاعل مع العامل المحدد، فإنها تُعرف بالعوامل الفائضة (Excess reagent).

يشبه مفهوم العامل المحدد إلى حد كبير العلاقة بين الرجال والنساء في حفلة رقص في أحد النوادي. فإذا كان عدد الرجال 14، وعدد النساء 9 مثلاً، فإن هناك 9 أزواج (رجل/ امرأة) سيقومون بالرقص فقط. وسوف يتعين على رجال البقاء من غير شريكات من النساء. أي إن عدد النساء هو الذي سيحدد عدد الرجال الذين يشاركون في الرقص. ويكون هناك فائض في عدد الرجال. قائلٌ تُكوّن ثاني أكسيد النيتروجين (NO_2) من أكسيد النيتريك (NO) والأكسجين:



لنفترض أننا ابتدأنا بمقدار 8 مولات NO و 7 مولات O_2 (الشكل 9.3). إحدى الطرق لتعيين العامل المحدد هي أن نحسب عدد مولات NO_2 الناتجة على أساس الكمية الابتدائية من NO ومن O_2 كل على حدة. رأينا مما تقدم أن العامل المحدد هو الذي يعطي الكمية الأقل من الناتج. أما إذا بدأنا بحساب عدد المولات من NO_2 الناتجة عن 8 مولات من NO فهي:

$$8 \text{ mol NO} \times \frac{2 \text{ mol NO}_2}{2 \text{ mol NO}} = 8 \text{ mol NO}_2$$

وعدد مولات NO_2 الناتجة عن تفاعل 7 مولات O_2 هي:

$$7 \text{ mol O}_2 \times \frac{2 \text{ mol NO}_2}{1 \text{ mol O}_2} = 14 \text{ mol NO}_2$$

ولأن NO يعطي الكمية الأقل من NO_2 ، فإنه هو العامل المحدد، ولذلك فإن O_2 هو العامل الفائض.

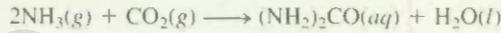
الشكل 9.3

وجد في بداية التفاعل ثمانية جزيئات NO وسبعة جزيئات O_2 استهلك في النهاية جميع جزيئات NO وبقي من جزيئات NO ثلاثة فقط. لذلك، فإن NO هو العامل المحدد و O_2 هو العامل الفائض. ويمكن اعتبار كل جزيء في التفاعل، وكأنه مول من المادة.

إن الخطوة الأولى التي نبدأ بها في الحسابات التكافئية المتعلقة بالعوامل المحددة هي تعيين العامل المحدد. وبعد أن يصبح العامل المحدد معروفاً، فإن ما تبقى من المسألة يمكن حله وفقاً لما تم شرحه في لجزء (8.3). والمثال 15.3 يوضح هذا النهج.

مثال 15.3

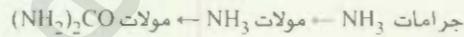
تحضّر اليوريا $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ من تفاعل الأمونيا مع ثاني أكسيد الكربون:



في واحدة من عمليات التصنيع، استُخدمَ 637.2 من الأمونيا و 1142 من CO_2 . (أ) ما العامل المحدد؟ (ب) احسب كتلة $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ الناتجة. (ج) كم جراماً يبقى من العامل الفائض بعد انتهاء التفاعل؟

(أ) الاستراتيجية المادة التي تعطي عدد المولات الأقل من الناتج هي العامل المحدد. كيف نحول من كمية مادة متفاعلة إلى كمية مادة ناتجة؟ قم بإجراء هذا الحساب لكل من المتفاعلات، ثم تارن عدد مولات $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ الناتجة عن الكميات المستخدمة من كل من NH_3 و CO_2 لتعيين العامل المحدد منهما.

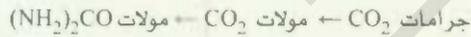
الحل: سنقوم بعمليتين حسابيتين منفصلتين: نحسب بدايةً عدد مولات $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ لنتيجة عن تفاعل 637.2 من NH_3 كما لو أنها جميعها تفاعلت، وفقاً للتحويلات الآتية:



وإذا جمعنا بين هذه التحويلات في خطوة واحدة، فإننا نحصل على:

$$\begin{aligned} \text{mole of } (\text{NH}_2)_2\text{CO} &= 637.2 \text{ g } \text{NH}_3 \times \frac{1 \text{ mol } \text{NH}_3}{17.03 \text{ g } \text{NH}_3} \times \frac{1 \text{ mol } (\text{NH}_2)_2\text{CO}}{2 \text{ mol } \text{NH}_3} \\ &= 18.71 \text{ mol } (\text{NH}_2)_2\text{CO} \end{aligned}$$

أما خطوات التحويل الخاصة بـ 1142 من CO_2 فهي:



عدد مولات $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ الناتجة لو أن كل CO_2 قد تفاعل، هو:

$$\begin{aligned} \text{mole of } (\text{NH}_2)_2\text{CO} &= 1142 \text{ g } \text{CO}_2 \times \frac{1 \text{ mol } \text{CO}_2}{44.01 \text{ g } \text{CO}_2} \times \frac{1 \text{ mol } (\text{NH}_2)_2\text{CO}}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} \\ &= 25.95 \text{ mol } (\text{NH}_2)_2\text{CO} \end{aligned}$$

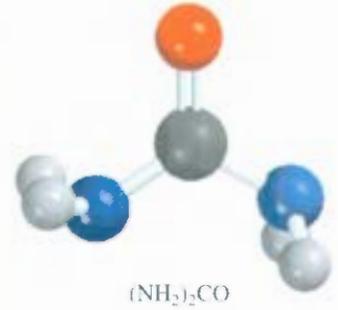
نستنتج أن NH_3 هو العامل المحدد، لأنه أعطى الكمية الأقل من الناتج $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

(ب) الاستراتيجية لقد حسبنا عدد مولات $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ في الفرع (أ) من السؤال. وقد استخدمنا NH_3 بوصفه عاملاً محدداً. كيف نحول هذه المولات إلى جرامات؟

الحل: سوف نستخدم الكتلة المولية لـ $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ بوصفه معامل تحويل لنحول مولات $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ إلى جرامات $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$:

$$\begin{aligned} \text{الكتلة المولية لـ } (\text{NH}_2)_2\text{CO} &= 18.71 \text{ mol } (\text{NH}_2)_2\text{CO} \times \frac{60.06 \text{ g } (\text{NH}_2)_2\text{CO}}{1 \text{ mol } (\text{NH}_2)_2\text{CO}} \\ &= 1124 \text{ g } (\text{NH}_2)_2\text{CO} \end{aligned}$$

(ينبع)



التحقق: هل يبدو الإجابة معقولة؟ إن كمية الناتج هي 18.71 مولاً. ما كتلة مول واحد من $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ؟
(ج) الإستراتيجية: سنعمل بطريقة عكسية، نستطيع أن نحسب كمية CO_2 التي تفاعلت لتعطي 18.71 مولاً من $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. إن ما يتبقى من CO_2 هو الفرق بين الكمية التي ابتدأنا بها والتي استهلكنا في التفاعل.
الحل: انطلاقاً من عدد مولات وهي 18.71 مولاً، يمكننا أن نحسب كتلة CO_2 التي تفاعلت، ونستعين في ذلك بالنسبة المولية من المعادلة الموزونة وكتلة CO_2 المولية. خطوات التحويل هي:
 مولات $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ← مولات CO_2 ← جرامات CO_2
 من ثم، فإن كتلة CO_2 التي تفاعلت هي:

$$\text{كتلة } \text{CO}_2 \text{ التي تفاعلت} = 18.71 \text{ mol } (\text{NH}_2)_2\text{CO} \times \frac{1 \text{ mol } \text{CO}_2}{1 \text{ mol } (\text{NH}_2)_2\text{CO}} \times \frac{44.01 \text{ g } \text{CO}_2}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} = 823.4 \text{ g } \text{CO}_2$$

ما كمية CO_2 المتبقية (الفائضة) فهي الفرق بين الكمية الابتدائية (1142 g) والكمية التي تفاعلت (823.4 g)

$$\text{كمية } \text{CO}_2 \text{ المتبقية} = 1142 \text{ g} - 823.4 \text{ g} = 319 \text{ g}$$

ميرين تطبيقي: يُؤد التفاعل بين الألمنيوم وأكسيد الحديد (III) حرارة قد تقارب 3000°C . لذا، فإنه يستخدم في لحام المعادن:



تفاعل 124 g من Al مع 601 g من Fe_2O_3 . احسب: (أ) كتلة Al_2O_3 التي نتجت. (ب) الكمية المتبقية من العامل الفائض بعد انتهاء التفاعل؟

مسألة مشابهة 86.3

لقد أبرز المئات 15.3 نقطة مهمة. ففي الواقع العملي، يختار الكيميائيون عادةً المادة الأعلى ثمنًا لتكون هي العامل المحدد للتفاعل لكي تتفاعل بالكامل. وفي عملية اصطناع اليوريا، نجد أن الأمونيا تُستخدم دائماً بوصفها عاملاً محددًا؛ نظرًا لأنها تفوق ثاني أكسيد الكربون بكثير في التكلفة.

0.3 مردود التفاعل Reaction Yield

إن كمية العامل المحدد المستخدمة في بداية التفاعل هي التي تُحدد المردود النظري (theoretical yield) للتفاعل. ويُقصد بذلك كمية الناتج التي يمكن الحصول عليها لو أن العامل المحدد تفاعل بشكل كامل. إذن، فالمردود النظري هو الحد الأقصى لما يمكن الحصول عليه من مردود وفقاً للمعادلة الموزونة.

أما في الواقع، فإن المردود الفعلي (actual yield)، أو كمية الناتج التي يتم الحصول عليها فعلياً من التفاعل، يكاد يكون دائماً أقل من المردود النظري. وهناك أسباب عدة لهذا الاختلاف بين المردودين الفعلي والنظري. الكثير من التفاعلات، على سبيل المثال، هي تفاعلات معكوسة (reversible)، فهي لا تسير من اليسار إلى اليمين إلى حدِّ الاكتمال مئة في المئة وحتى عندما يتم التفاعل إلى حدِّ الاكتمال مئة في المئة، فقد يكون من غير الممكن استرجاع الناتج بأكمله من وسط التفاعل (من محلول مائي مثلاً). أضف إلى ذلك أن بعض التفاعلات بالغة التعقيد؛ لأنَّ النواتج بعد أن تتشكل، قد تتفاعل من جديد فيما بينها أو مع ما تبقى من المواد المتفاعلة لتتحول إلى نواتج أخرى. وستؤدي مثل هذه التفاعلات إلى إنقاص مردود التفاعل الأساسي.

إن $TiCl_4$ هو العامل المُحدّد؛ لأنه يعطي الكمية الأقل من Ti . وكتلة Ti الناتجة هي:

$$1.87 \times 10^5 \text{ mol } Ti \times \frac{47.88 \text{ g } Ti}{1 \text{ mol } Ti} = 8.95 \times 10^6 \text{ g } Ti$$

(ب) الإستراتيجية إن كتلة Ti التي تم حسابها في الجزء (أ) هي المردود النظري، أما المردود الفعلي فهو مذكور في جزء (ب) من السؤال.

الحل: نُعبّر عن المردود المثوي كالآتي:

$$100\% \times \frac{\text{المردود الفعلي}}{\text{المردود المثوي}} = \text{المردود المثوي}$$

$$= \frac{7.91 \times 10^6 \text{ g}}{8.95 \times 10^6 \text{ g}} \times 100\%$$

$$= 88.4\%$$

لتتحقق، هل يجب أن يكون المردود المثوي أقل من 100 في المئة؟

تمرين تطبيقي يُستعمل معدن الفناديوم (vanadium) في السبائك الفولاذية. ويتم الحصول عليه صناعياً من تفاعل أكسيد الفناديوم (V) مع الكالسيوم عند درجات حرارة مرتفعة.



تفاعل $g \times 1.54 \times 10^3$ من V_2O_5 مع 1.96×10^3 من Ca .

(أ) احسب المردود النظري لمعدن V . (ب) احسب المردود المثوي إذا كان الناتج $g \times 803$ من V .

مسائل مشابهة: 89.3، 90.3.

المعادلات المفتاحية

■ نسبة التركيب المئوية لعنصر ما في مركب ما

$$100\% \times \frac{\% \text{ كتلة العنصر المولية}}{\text{كتلة المركب المولية}} \quad (1.3)$$

$$100\% \times \frac{\text{المردود الفعلي}}{\text{المردود النظري}} = \text{المردود المثوي} \quad (4.3)$$

ملخص الحقائق والمفاهيم

- تُقاس كتلة الذرات بوحدة الكتلة الذرية (amu)، وهي وحدة نسبية مقدارها 12 تماماً لنظير الكربون $C-12$. الكتلة الذرية الخاصة بعنصر ما هي متوسط الكتل الذرية لنظائره التي توجد طبيعياً. الكتلة الجزيئية لجزيء ما هي مجموع الكتل الذرية للذرات التي يحتويها. نستطيع تعيين الكتلة الذرية للكتل الجزيئية عن طريق مطياف الكتلة.
- الملي هو عدد أفوجادرو (6.022×10^{23}) من الذرات، أو الجزيئات، أو غيرها من الجسيمات. الكتلة المولية (بالجرامات) لعنصر أو مركب تساوي عددياً كتلته بوحدة الكتلة الذرية (amu) وتحتوي على ما يساوي عدد أفوجادرو من الذرات (في حالة العناصر) أو انجزيئات (في حالة المواد الجزيئية)، أو وسط الوحدات لصيغة (في حالة المركبات الأيونية).
- التركيب المثوي الكُتلي للمركب هو النسبة المئوية بالكتلة لكل عنصر من عناصره. إذا عُلم التركيب المثوي الكتلي للمركب، فإنه يمكن استنباط الصيغة الأولية للمركب، وكذلك معرفة صيغته الجزيئية إذا ما عُلمت كتلته المولية التقريبية.
- نُعبّر عن التغيرات الكيميائية التي تُسمى التفاعلات الكيميائية باستخدام المعادلات الكيميائية. تكتب المواد التي يحدث لها التغير - المتفاعلات - إلى اليسار، في حين توضع المواد التي تتكون (تشكل) - النواتج - إلى اليمين من السهم. يجب أن تكون المعادلات الكيميائية موزونة وفقاً لقانون حفظ المادة. يجب أن يتساوى عدد ذرات كل عنصر في المتفاعلات الكيميائية. والأسلوب الأمثل للقيام بذلك يكون باستخدام المولات للتعبير عن الكميات، ثم تحويلها إلى وحدات

(المردود النظري). تُعرف النسبة بين المردودين مضويةً في مئة في المئة بالمردود المثوي.

أخرى عند الحاجة. العامل المحدد هو المادة التي توجد بأقل الكميات النسبية من المتفاعلات، وهي التي تحدد كمية الناتج المتكونة. مقدار ما تحصل عليه من ناتج التفاعل (المردود الفعلي) يمكن أن يقل عن القيمة الممكنة القصوى

الكلمات المفتاحية

المردود الفعلي	ص 83	العامل الفائض	ص 81	التركيب المثوي	ص 68
الكتلة الذرية	ص 59	العامل المحدد	ص 81	المردود المثوي	ص 84
وحدة الكتلة الذرية	ص 59	الكتلة المولية	ص 61	الناتج	ص 73
عدد أفوجادرو	ص 60	المول	ص 60	المتفاعل	ص 73
المعادلة الموزونة	ص 73	طريقة المول	ص 77	الكميات التكافئية	ص 81
التفاعل الكيميائي	ص 73	الكتلة الجزيئية	ص 64	الحسابات التكافئية	ص 77
المردود النظري	ص 83				

الأسئلة

الكتلة الذرية Atomic Mass

أسئلة مراجعة

1. ما وحدة الكتلة الذرية؟ ولم يُعد وجودها ضرورياً؟
2. ما كتلة ذرة واحدة من كربون - 12 (بوحدة amu)؟ لماذا نجد الكتلة الذرية للكربون في الجدول الموجود على صفحة الغلاف الداخلية لهذا الكتاب أنها 12.01 amu؟
3. اشرح بالتفصيل ماذا تعني العبارة "الكتل الذرية للذهب هي 197.0 amu"؟
4. ما المعلومات التي نحتاج إليها لنحسب متوسط الكتل الذرية للعنصر؟

المسائل

- 5.3 الكتلة الذرية لكل من ^{35}Cl (75.53%) و ^{37}Cl (24.47%) هي 34.968 amu و 36.956 amu على الترتيب. احسب متوسط الكتلة الذرية للكlor. النسبة المئوية داخل الأقواس تشير إلى الوفرة النسبية.
- 6.3 الكتلة الذرية لـ ^7Li و ^6Li هي 6.0151 amu و 7.0160 amu على الترتيب. احسب الوفرة الطبيعية لهذين النظيرين علماً بأن متوسط الكتلة الذرية للعنصر Li هي 6.941 amu.
- 7.3 ما الكتلة بالجرامات التي تكافئ 13.2 amu؟
- 8.3 كم وحدة من وحدات amu توجد في 8.4 g؟

عدد أفوجادرو والكتلة المولية

Avogadro's Number and Molar Mass

أسئلة مراجعة

- 9.3 عرّف المصطلح "مول" وما وحدته في العمليات الحسابية؟ بماذا يشترك المول

مع كل من الزوج والذينة والكروم؟ ما الذي يمثله عدد أفوجادرو؟
10.3 ما الكتلة المولية لذرة ما؟ ما الوحدات المستخدمة للكتلة المولية؟

المسائل

- 11.3 يبلغ عدد سكان الأرض 6.5 بلايين نسمة. تخيل أن كل فرد على هذه الأرض شارك بعدد جسيمات بمعدل اثنتين منه في لثانية الواحدة. إلى كم عام سوف يحتاج لإحصاء 6.0×10^{23} من الجسيمات؟ افترض أن عدد أيام السنة 365.
- 12.3 تبلغ سماكة الورقة الواحدة 0.0036 من الإنش. لنفترض أن كتاباً يحتوي عدد أفوجادرو من الصفحات، احسب سماكة الكتاب بالسنوات الضوئية. (ملحوظة: راجع مسألة 138 فيما يتعلق بتعريف السنة الضوئية).
- 13.3 ما عدد الذرات الموجودة في 5.10 مول من الكريت (S)؟
- 14.3 ما عدد مولات ذرات الكوبالت (Co) في 6.00×10^9 (6 بلايين) من ذراته؟
- 15.3 كم من مولات الكالسيوم (Ca) في 77.4 g من Ca؟
- 16.3 كم جراماً من الذهب (Au) في 15.3 مول من Au؟
- 17.3 ما كتلة ذرة واحدة (بالجرام) لكل من العناصر الآتية:
(أ) Hg (ب) Ne
- 18.3 ما كتلة ذرة واحدة (بالجرام) لكل من العناصر الآتية:
(أ) As (ب) Ni
- 19.3 كم تبلغ كتلة 1.00×10^{12} ذرة من الرصاص (Pb) بالجرامات؟

34.3 للهيدروجين ثلاثة نظائر ثابتة هي: ^2H ، ^1H ، وللكبريت أربعة نظائر ثابتة هي: ^{32}S ، ^{33}S ، ^{34}S ، ^{36}S ما عدد القمم التي تظهر لأيون سلفيد الهيدروجين H_2S^- في طيف الكتلة؟ افترض أن الأيون لا يتفكك إلى أصغر منه.

التركيب المئوي والصيغ الكيميائية.

Percent Composition and Chemical Formulas

أسئلة مراجعة

- 35.3 مستخدماً الأمونيا (NH_3) بوصفها مثالاً، وضح المقصود بالتكون المئوي الكلي للمركب.
- 36.3 بين كيف تساعد معرفتنا للتركيب المئوي الكلي لمركب مجهول، على التعرف إلى المركب.
- 37.3 ما المقصود بكلمة "الأولية" (empirical) في اصطلاح الصيغة الأولية للمركب؟
- 38.3 إذا علمنا الصيغة الأولية لمركب ما، ما المعلومات الإضافية الأخرى التي نحن في حاجة إليها كي نعرف صيغته الجزيئية؟

المسائل

- 39.3 يوجد القصدير (Sn) في القشرة الأرضية على هيئة SnO_2 . احسب التركيب المئوي الكلي لكل من Sn و O في SnO_2 .
- 40.3 استُخدم الكلوروفورم (CHCl_3) أحياناً عدة في التخدير عن طريق الاستنشاق على الرغم من أنه مادة سامة، كما أنه يؤدي إلى تلف في الكبد، والكلى، والقلب. احسب التركيب المئوي لهذا المركب.
- 41.3 يُستخدم كحول سنّاميك (Cinnamic alcohol) في صناعة العطور، وخصوصاً في الصابون ومواد التجميل. صيغته الجزيئية هي $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$. (أ) احسب التركيب المئوي الكلي لكل من C، H، و O في كحول سنّاميك؟ (ب) ما عدد جزيئات كحول سنّاميك في 0.469 g منه؟
- 42.3 المواد المذكورة أدناه جميعها أسمدة زراعية تُغني التربة بالنيتروجين. أي هذه المواد هي الأغنى بالنيتروجين على أساس النسبة المئوية الكتلية؟ (أ) يوريا $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. (ب) نترات الأمونيوم NH_4NO_3 . (ج) جوانيديين $\text{HNC}(\text{NH}_2)_2$. (د) الأمونيا NH_3 .
- 43.3 أليسسين (Allicin) هو المركب الذي تُعزى إليه الرائحة المميزة للثوم. تحليل هذا المركب يعطي التركيب المئوي الكلي الآتي: H: 44.4%، C: 9.86%، O: 39.5%، S: 6.21%. احسب صيغته الأولية. ما صيغته الجزيئية إذا علمت أن كتلته المولية هي نحو 162؟
- 44.3 بيروكسي أسيل نيترات (PAN) أحد مكونات الضبخان (smog). ويتألف من العناصر C، H، N، O. احسب نسبة التركيب المئوي للأكسجين، والصيغة الأولية من نسب التركيب المئوية الآتية: C: 19.8%، H: 2.50%، N: 11.6% ما الصيغة الجزيئية له إذا علمت أن كتلته المولية تقارب 120؟
- 45.3 صيغة صدأ الحديد هي Fe_2O_3 . كم عدد مولات Fe التي توجد في

2.3 ما عدد الذرات التي توجد في 3.14 g من النحاس (Cu)؟

3.3 أيهما يضم العدد الأكبر من الذرات: 1.10 g من ذرات الهيدروجين أم 14.7 g من ذرات الكروميوم؟

3.3 أيهما له كتلة كبر: ذرتان من الرصاص أم $10^{23} \times 5.1$ مول من الهيليوم؟

الكتلة الجزيئية Molecular Mass

مسائل

- 3.3 احسب الكتلة الجزيئية أو كتلة الصيغة (بوحدة amu) لكل من المواد الآتية: (أ) CH_4 (ب) NO_2 (ج) SO_3 (د) C_6H_6 (هـ) NaI (و) K_2SO_4 (ز) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- 3.3 احسب الكتلة المولية لكل من المواد الآتية: (أ) Li_2CO_3 (ب) CS_2 (ج) CHCl_3 (كلوروفورم)، (د) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (حمض أسكوربيك، أو فيتامين C)، (هـ) KNO_3 (و) Mg_3N_2 .

3.3 احسب الكتلة طولية لمركب ما إذا علمت أن كتلة 0.372 مول منه هي 152 g.

3.3 ما عدد جزيئات الإيثان (C_2H_6) الموجودة في 0.334 g منه؟

7.3 احسب عدد ذرات C، و H، و O في 1.50 g من سُكر الجلوكوز ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$).

8.3 تستخدم اليوريا $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ سماداً زراعياً، إضافة إلى استخدامات أخرى. احسب عدد ذرات كل من N، و C، و O، و H في 1.68×10^4 جرام من اليوريا.

9.3 الفيرومونات (pheromones) هي نوع من المركبات التي تفرزها إناث الكثير من الحشرات كي تجتذب الذكور للتزاوج. أحد الفيرومونات له الصيغة

$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}$. تبرز الحشرة الأنثى من هذا الفيرومون عادةً ما يقارب 1.0×10^{12} منه. كم من الجزيئات في هذه الكمية؟

0.3 تبلغ كثافة الماء 100 g mL عند درجة حرارة 4°C . ما عدد جزيئات الماء الموجودة في 2.56 mL من الماء عند هذه الحرارة؟

مطافية الكتلة Mass Spectrometry

أسئلة مراجعة

- 1.3 اشرح كيف يعمل مطياف الكتلة.
- 2.3 اشرح كيف يمكن أن تقوم بتعيين الوفرة لنظائر العنصر من خلال الطيف الكلي للعنصر

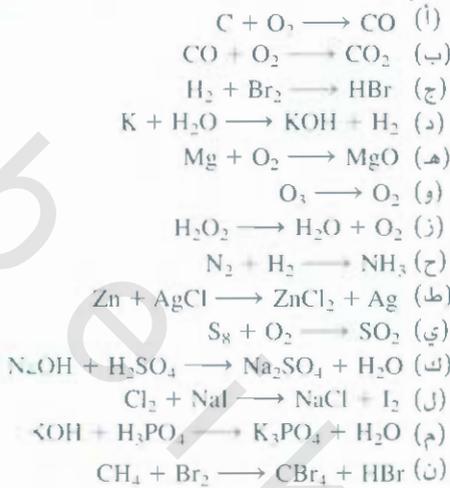
المسائل

3.3 هناك نظيران ثابتان للكربون: ^{12}C و ^{13}C ، في حين هناك نظير واحد فقط للفلور ^{19}F . كم عدد القمم التي ستظهر في طيف الكتلة للأيون الموجب CF_3^+ افترض أن الأيونات لن تتفكك إلى أصغر منها.

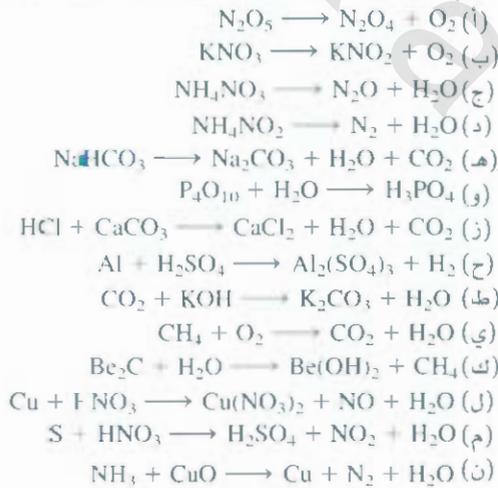
المسائل

24.6 g من هذا المركب؟

59.3 زن المعادلات الآتية، مسترشداً بالطريقة المبينة في الجزء 7.3:



60.3 زن المعادلات الآتية، مسترشداً بالطريقة المبينة في الجزء 7.3:



كميات المتفاعلات والنواتج

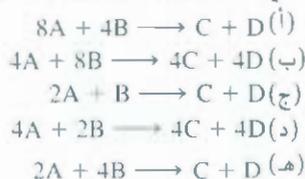
Amounts of Reactants and Products

أسئلة مراجعة

- 61.3 ما القانون الذي تُبنى عليه الحسابات التكافئية لما لا من الضروي استخدام معادلات موزونة في هذه الحسابات؟
62.3 اشرح الخطوات المستخدمة في طريقة المول.

المسائل

63.3 أي المعادلات الآتية أفضل لتمثيل التفاعل المبين في الرسم:



46.3 كم جراماً من الكبريت (S) يلزم لتفاعل بشكل كامل مع 246 g من الزئبق (Hg) لتكوين 5HgS؟

47.3 احسب كتلة اليود (I₂) بالجرامات التي تتفاعل بالكامل مع 20.4 g من الألمنيوم (Al) لتكوين يوديد الألمنيوم (AlI₃).48.3 يُضاف فلوريد القصدير (II) (SnF₂) إلى معجون الأسنان لمنع تسوس الأسنان. ما كتلة F بالجرامات في 24.6 g من هذا المركب؟

49.3 ما الصيغ الأولية للمركبات التي لها التركيب الآتي: (أ) 2.1 g في المئة H، 65.3 g في المئة O، 32.6 g في المئة S (ب) 20.2 g في المئة C، 79.8 g في المئة Cl؟

50.3 ما الصيغ الأولية للمركبات التي لها التركيب الآتي: (أ) 40.1 g في المئة C، 6.6 g في المئة H، 53.5 g في المئة O (ب) 18.4 g في المئة C، 21.5 g في المئة N، 60.1 g في المئة K؟

51.3 تضاف سيليكات الكالسيوم CaSiO₃ إلى ملح مورتون (Morton salt) بوصفها عاملاً مانعاً للتكتل (anticaking agent). إذا كان بإمكان هذه المادة امتصاص 2.5 مرة من كتلتها من الماء مع بقائها على شكل مسحوق سهل الحركة. احسب التركيب المئوي للمركب CaSiO₃.

52.3 إذا علمت أن الكتلة المولية التقريبية لمركب هي 78 g وأن صيغته الأولية هي CH، فما صيغته الجزيئية؟

53.3 إذا علمت أن الكتلة المولية لمركب الكافيين هي 194.19 g، فهل صيغته الجزيئية C₈H₁₀N₄O₂ أم C₄H₅N₂O؟

54.3 إن مادة مونوسوديوم جلوتاميت (MSG, Monosodium glutamate) التي تستخدم في الأغذية بوصفها مادة مقوية للنكهة، هي المسببة لمتلازمة المطعم الصيني (Chinese restaurant syndrome) التي تؤدي إلى الصداع وآلام الصدر. لهذه المادة التركيب الكلي الآتي: 35.51 g في المئة C، 4.77 g في المئة H، 37.85 g في المئة O، 8.29 g في المئة N، و13.60 g في المئة Na. ما صيغته الجزيئية، علماً بأن كتلتها المولية 169 g تقريباً؟

التفاعلات الكيميائية والمعادلات الكيميائية

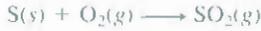
Chemical Reactions and Chemical Equations

أسئلة مراجعة

- 55.3 مستعيناً بتكون الماء من الهيدروجين والأكسجين على سبيل المثال، وضح التعبيرات الآتية: التفاعل الكيميائي، المتفاعل، الناتج.
56.3 ما الفرق بين التفاعل الكيميائي والمعادلة الكيميائية؟
57.3 لماذا من الضروري أن تكون المعادلة الكيميائية موزونة؟ ما القانون الذي على المعادلة الموزونة أن تحققه؟

58.3 اذكر الرموز التي تُستخدم في التفاعلات الكيميائية للدلالة على غاز، أو سائل، أو صلب، أو محلول مائي.

إذا تفاعل 5.0 مولات بيوتان مع كمية فائضة من O_2 ، فما عدد مولات CO_2 الناتجة؟
69.3 تبلغ كمية ثاني أكسيد الكبريت المنبعثة سنوياً من حرق الفحم.
والتوقود الأحفوري، وعادم السيارات والمصادر الأخرى، نحو 26
مليون طن. ومعادلة التفاعل هي:



فما كمية الكبريت (بالطن) التي أنتجت هذه الكمية من SO_2 ؟
70.3 ينبعث عند تسخين مسحوق صودا الخبز (بيكربونات الصوديوم، أو
كربونات الهيدروجين الصوديوم $NaHCO_3$) غاز ثاني أكسيد الكربون
ما يؤدي إلى انتفاخ البسكويت والخبز.

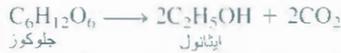
(أ) اكتب معادلة موازنة لتفكك هذا المركب
(أحد النواتج هو Na_2CO_3).

(ب) احسب كتلة $NaHCO_3$ التي نحتاج إليها لإنتاج 20.5 g من CO_2
71.3 ينجم عن تفاعل سيانيد البوتاسيوم (KCN) مع الأحماض غاز قاتل
عالي السمية هو سيانيد الهيدروجين (HCN). وفيما يأتي معادلة
التفاعل:



احسب كمية HCN بالجرامات الذي يتكون من تفاعل 0.140 g من
KCN مع كمية فائضة من HCl.

72.3 تعد عملية التخمير عملية كيميائية معقدة يتحول فيها الجلوكوز إلى
إيثانول وثاني أكسيد الكربون:



ما أقصى كمية إيثانول بالجرامات وباللترات يمكن
الحصول عليها من 500.4 g من الجلوكوز في هذه العملية؟
(كثافة إيثانول = 0.789 g/mL).

73.3 في كبريتات النحاس (II) البلورية المائية، تترايط كل وحدة من
كبريتات النحاس (II) بخمسة جزيئات من الماء ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$).
لدى تسخين هذا المركب في الهواء لدرجة حرارة تزيد على $100^\circ C$
فإنه يفقد جزيئات الماء ولونه الأزرق كذلك:

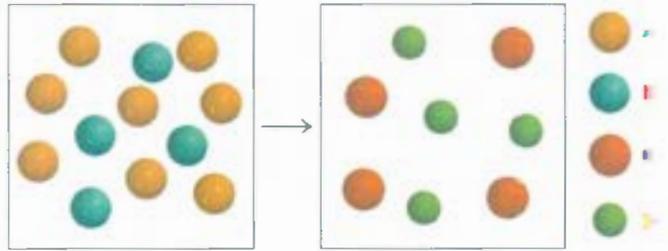


إذا بقي لدينا 9.60 g من $CuSO_4$ بعد تسخين 15.01 g من المركب
الأزرق اللون، فاحسب عدد مولات H_2O التي وجدت في المركب
الأصلي.

74.3 استمر استخدام سيانيد البوتاسيوم أوعاماً عدة في عمليات
استخراج الذهب (فضل الذهب عن الشوائب الأخرى):

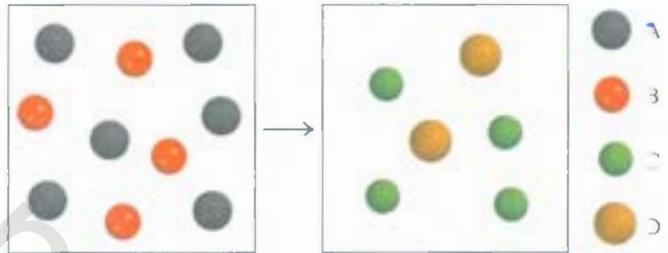


ما أقل كمية من KCN بالمولات التي تلزم لاستخلاص 29.0 g (نحو
أونصة) من الذهب؟



3. أي المعادلات الآتية هي الأفضل لتمثيل التفاعل المبين في الرسم؟

- (أ) $A + B \longrightarrow C + D$
(ب) $6A + 4B \longrightarrow C + D$
(ج) $A + 2B \longrightarrow 2C + D$
(د) $3A + 2B \longrightarrow 2C + D$
(هـ) $3A + 2B \longrightarrow 4C + 2D$

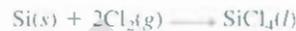


5.3 تأمل احتراق أول أكسيد الكربون (CO) في غاز الأكسجين:



احسب عدد مول CO_2 الناتج عن 3.60 مول CO بوجود كمية كافية من
الأكسجين لتتفاعل جميعها.

6.3 يمكن الحصول على سيلكون تتراكلورايد ($SiCl_4$) بتسخين Si مع غاز الكلور:



فإذا نتج من أحد التفاعلات 0.507 مول، فما عدد مولات الكلور (Cl_2) التي
استخدمت في هذا التفاعل؟

7.3 يعدّ الأمونيا السماد النيتروجيني الأساسي، ويتم تصنيعه بتفاعل الهيدروجين
مع النيتروجين.



إذا نتج عن أحد التفاعلات 6.0 مولات من الأمونيا، فما عدد مولات N_2

التي تفاعلت لإنتاج هذه الكمية من NH_3 ؟

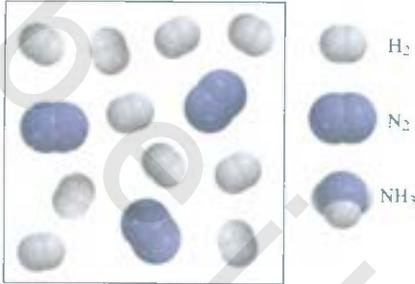
8.3 تأمل احتراق البيوتان (C_4H_{10}):



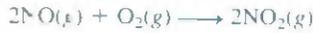
82.3 تأمل التفاعل الآتي:



على افتراض أن كل نموذج يمثل مولاً واحداً من المادة، بين عدد مولات الناتج والعامل الفائض المتبقي بعد اكتمال التفاعل.



83.3 يتفاعل أكسيد النيتريك (NO) مع غاز الأوكسجين مكوناً غاز ثاني أكسيد النيتروجين (NO₂)، وهو غاز ذو لون بني غامق:



إذا مُزج 0.886 مول من NO مع 0.503 مول من O₂، فاحسب أيّاً من المادتين المتفاعلتين هي العامل المحدد؟ احسب أيضاً عدد مولات NO₂ الناتجة.

84.3 آثار تآكل طبقة الأوزون (O₃) في الستراتوسفير قسماً كبيراً لدى العلماء في الأعوام الأخيرة. من المعتقد أن الأوزون يتفاعل مع كسيد النيتريك (NO) الذي ينبعث من الطائرات النفاثة في الارتفاعات الشاهقة. التفاعل هو كالتالي:



في حال أنه تفاعل 0.740 من O₃ مع 1.670 من NO، فعد عدد جرامات NO₂ التي سوف تنتج؟ أي المركبات هو العامل المحدد؟ حسب عدد مولات العامل الفائض المتبقية بعد انتهاء التفاعل.

85.3 البروبان (C₃H₈) هو أحد مكونات الغاز الطبيعي، ويُستخدم في المنازل لأغراض الطبخ والتسخين.

(أ) زِن معادلة الاحتراق الآتية للبروبان في الهواء:



(ب) كم جراماً من ثاني أكسيد الكربون يمكن أن تتكون من احتراق 3.65 مولات من البروبان؟ افتراض أن الأوكسجين هو العامل المحدد في هذا التفاعل.

86.3 تأمل التفاعل:



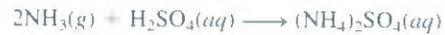
أي المتفاعلات سوف تنفذ أولاً، عندما يتفاعل 0.8 مول من MnCl₂ مع 48.2 g من 5HCl كم جراماً من Cl₂ سوف يتج؟

75.3 يتفكك الحجر الجيري (CaCO₃) بالحرارة إلى الجير الحيّ (CaO) وثاني أكسيد الكربون. احسب عدد الجرامات من الجير الحيّ التي يمكن أن تنتج من 1.0 kg من الحجر الجيري.

76.3 يُعرف أكسيد النيتروز (N₂O) بالغاز المضحك. يتم الحصول عليه من التفكك الحراري لنترات الأمونيوم (NH₄NO₃)، وينتج من ذلك الماء أيضاً. (أ) اكتب معادلة موازنة للتفاعل.

(ب) ما عدد الجرامات من N₂O التي تتكون من 0.46 مول من 5NH₄NO₃؟

77.3 يتم اصطناع سماد سلفات الأمونيوم [(NH₄)₂SO₄] بتفاعل الأمونيا (NH₃) مع حمض الكبريتيك:



كم كيلوجراماً من NH₃ يلزم لإنتاج 1.00 × 10⁶ kg من (NH₄)₂SO₄؟
78.3 إحدى الطرق المخبرية المستخدمة في تحضير الأوكسجين هي تفكك كلورات البوتاسيوم (KClO₃) بالحرارة. كم عدد جرامات O₂ التي يمكن الحصول عليها من تفكك 46.0 g من KClO₃ بشكل كامل. (الناتج هي KCl و O₂)

العامل المحدد Limiting Reagents

أسئلة مراجعة

79.3 عَرِّف كلاً من العامل المحدد والعامل الفائض. ما أهمية العامل المحدد في تحديد كمية الناتج من التفاعل؟ هل يوجد عامل محدد عندما تكون هناك مادة متفاعلة واحدة فقط؟

80.3 اذكر مثلاً من الواقع اليومي لتوضيح مفهوم العامل المحدد.

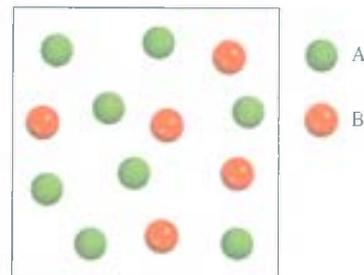
المسائل

81.3 تأمل التفاعل الآتي:



(أ) بناءً على الرسم التمثيلي للتفاعل، أي المتفاعلين هو العامل المحدد أم 5B؟

(ب) ارسم مخططاً تمثيلاً للتفاعل مبيّناً كميات النواتج والمتفاعلات المتبقية بعد انتهاء التفاعل. الترتيب الذري للمركب C هو ABA.



مردود التفاعل Reaction Yield

أمثلة مراجعة

- 7.3 لماذا يتم تحديد المردود النظري للتفاعل على أساس المادة المحددة فقط؟
8.3 لماذا نجد المردود الفعلي أقل من المردود النظري بصورة دائمة تقريباً؟

أسئلة

- 9.3 يستخدم فلوريد الهيدروجين في تصنيع الفريونات (التي تُدمّر الأوزون في الستراتوسفير وفي إنتاج معدن الألمنيوم، يتم تحضيره وفقاً للتفاعل: جرى في إحدى عمليات الاصطناع معالجة 6.00 kg من HF، احسب المردود المثوي.



- 10.3 نايتروجلوسرين ($\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$) مادة شديدة الانفجار، وهي تتفكك وفقاً للمعادلة الآتية



حيث تتولد كمية كبيرة من الحرارة وكثير من النواتج الغازية. إن هذا الانطلاق المفاجئ للغازات وتمدها السريع هو الذي يسبب الانفجار.

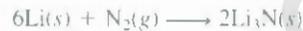
- (أ) ما الكمية القصوى من O_2 بالجرامات التي تتولد من 2.00×10^2 g من نيتريجلوسرين؟
(ب) احسب المردود المثوي إذا كانت كمية الأكسجين الناتجة 6.55 g.

- 11.3 أكسيد التيتانيوم (IV) مادة بيضاء تتكون نتيجة تفاعل حمض الكبريتيك مع خام المنايت (ilmenite) المعدني (FeTiO_3):



ولأنه غير ملون وغير سام، فإنه يستخدم في البلاستيك والدهانات. استخدم في عملية من عمليات التصنيع 8.00×10^3 kg من FeTiO_3 فنتج منها 3.67×10^3 kg من TiO_2 ما المردود المثوي للتفاعل؟

- 12.3 يتفاعل الليثيوم عند تسخينه مع النيتروجين ليكوّن نايتريد الليثيوم:

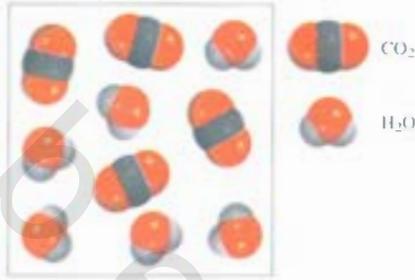


ما المردود النظري من Li_3N بالجرامات عندما يتم تسخين 12.3 g من Li مع 33.6 g من N_2 ما المردود المثوي لو أن ما نتج من Li_3N هو 55.89 g؟

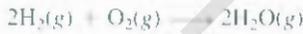
مسائل إضافية

13. المخطط الآتي يمثل النواتج (CO_2 و H_2O) المشكلة من احتراق مركب هيدروكربوني (يحتوي على ذرات C، و H فقط). اكتب معادلة للتفاعل.

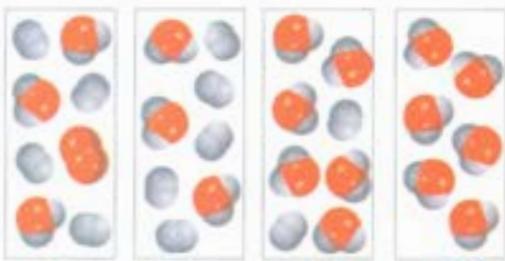
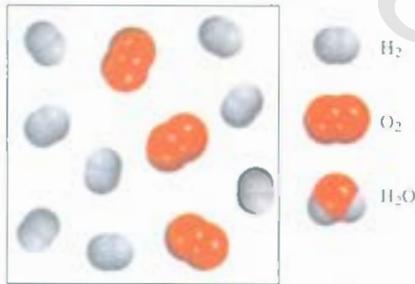
(توضيح: الكتلة المولية للمركب نحو 30 g).



94.3 فيما يأتي معادلة التفاعل بين غاز الهيدروجين والأكسجين:

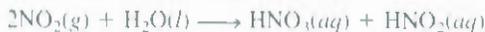
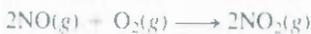


أي من المخططات الموضحة أدناه تمثل كميات النواتج والمتفاعلات المتبقية بعد انتهاء التفاعل، بافتراض وصوله إلى الاكتمال؟



(د) (ج) (ب) (أ)

95.3 يُصنّع حمض النيتريك بطريقة أوسوالد (Ostwald process) التي تمثلها المعادلات الآتية:



والأكسجين. ونسبة الهيدروجين إلى الأكسجين فيها هي 2 إلى 1. فلذا بلغ ما يحتويه أحد هذه المركبات من الكربون (40 في المئة بالكتلة). احسب الصيغة الأولية. ومن ثم الصيغة الجزيئية له علماً بأن كتلته المولية التقريبية هي 178 g.

105.3 أدى تسخين 2.40 من أكسيد أحد المعادن المجهولة X (كتلة X المولية = 55.9 g/mol) في جو من أحادي أكسيد الكربون (CO) إلى الحصول على المعدن وعلى ثاني أكسيد الكربون. بلغت كتلة المعدن الذي تم الحصول عليه 1.68 g. استخدم هذه البيانات لإثبات أن أبسط صيغة ممكنة للأكسيد هي X_2O_3 . واكتب معادلة موازنة للتفاعل.

106.3 يحتوي مركب X 63.3 في المئة من كتلته منجنيز (Mn) و 36.7 في المئة من O. عند تسخين المركب (X) ينطلق غاز الأكسجين ويتشكل المركب الجديد (Y) الذي يحتوي 72.0 في المئة من Mn، و 28.0 في المئة من كتلته O. (أ) عيّن الصيغة الأولية لكل من (X) و (Y).

(ب) اكتب معادلة موازنة لعملية تحوّل (X) إلى (Y).

107.3 تحتوي عينة على NaCl، Na_2SO_4 و $NaNO_3$ وتعطي نتائج تحليل العناصر الآتية:

% Cl: 19.51، % O: 36.01، % Na: 32.08. احسب النسبة المئوية الكتلية لكل من المركبات في العينة.

108.3 يؤدي تسخين 0.273 من المغنسيوم بشدة في جو من النيتروجين (N_2) إلى حدوث تفاعل كيميائي. بلغ وزن الناتج الجديد 0.378 g. احسب الصيغة الأولية للمركب الجديد الذي يتكون من Mg. و اكتب ما اسم المركب؟

109.3 في عملية احتراق كامل لمزيج من الميثان (CH_4) والإيثان (C_2H_6) كتلته 13.43 g بوجود الأكسجين. بلغت كتلة ما نتج من CO_2 و C_2H_6 64.84 g. احسب النسبة الكسرية لغاز CH_4 في المزيج.

110.3 فيما يأتي طريقة بدائية لكنها فعّالة لتقدير قيمة القوة العشرية في عدد أفوجادرو يستخدم فيها حمض ستيريك ($C_{18}H_{34}O_2$) فإذاً أضفنا حمض ستيريك إلى الماء، فإن جزيئاته تتجمع على السطح لتشكل طبقة بسماكة جزيء واحد على سطح الماء. المساحة المتخلية العرضية لجزيء حمض تُقدّر بنحو 0.21 nm^2 . لنفترض أننا وجدنا في إحدى التجارب أن كتلة الحمض اللازم لتكوين الطبقة هي 10^{-4} g. وكان قطر الكأس الذي يحوي الماء 2 cm. احسب عدد أفوجادرو (مساحة الدائرة التي نصف قطرها هي πr^2).

111.3 الأوكتان (C_8H_{18}) هو أحد مكونات الجازولين والاحتراق الكامل للأوكتان يعطي H_2O و CO_2 . ولكن الاحتراق غير تكاملي له ينتج H_2O و CO. الذي يؤثر سلباً في أداء المحرك. وسام. أحرق في إحدى التجارب 1.000 جالون من الأوكتان في محرك. وكانت لكتلة الإجمالية للغازات الناتجة CO و CO_2 و H_2O هي 15.3 kg. احسب كفاءة الاحتراق. أي احسب الجزء من الأوكتان الذي احترق إلى CO_2 . علماً بأن كثافة الأوكتان 2.65 kg/gallon.

ما كتلة NH_3 (بالجرامات) الضرورية لإنتاج 1.00 طن من HNO_3 بالطريقة السابقة. في حال كان المردود المئوي لكل من الخطوات المذكورة 80 في المئة؟ (1 ton = 2000 lb; 1 lb = 453.6 g).

96.3 تتفاعل عينة من مركب يحتوي على Cl، و O مع كمية فائضة من H_2 لتعطي 0.233 g من HCl، و 0.403 g من H_2O . ما الصيغة الأولية للمركب؟

97.3 الكتلة الذرية للعنصر المجهول X هي 33.42 amu يتحد 27.22 g منه مع 84.10 g من عنصر مجهول آخر Y لتكوين المركب XY. احسب الكتلة الذرية للعنصر Y.

98.3 تحتوي سلفات الألمنيوم المائية $[Al(SO_4)_3 \cdot xH_2O]$ على 8.20 في المئة من كتلتها Al. احسب قيمة x، الدالة على عدد جزيئات الماء المرتبطة بكل وحدة من $Al_2(SO_4)_3$.

99.3 قضيب من الحديد وزنه 664 g. بعد أن تعرّض للهواء الرطب مدة تقارب الشهر، تحوّل $\frac{1}{8}$ منه إلى صدأ (Fe_2O_3). احسب الكتلة النهائية لقضيب الحديد والصدأ.

100.3 لأكسيد أحد المعادن الصيغة MO. حيث تشير M إلى المعدن. سُخّنت عينة منه كتلتها 39.46 g بشدة في جو من الهيدروجين بهدف إزالة الأكسجين منه على شكل جزيئات من الماء. بقي في النهاية 31.70 g من المعدن. احسب الكتلة الذرية للعنصر M. علماً بأن كتلة O الذرية هي 16.00 amu. ما اسم هذا العنصر؟

101.3 عولجت عينة غير نقية من الزنك (Zn) بكمية فائضة من حمض الكبريتيك لإعطاء سلفات الزنك ($ZnSO_4$) وإطلاق غاز الهيدروجين (H_2).

(أ) اكتب معادلة موازنة للتفاعل. (ب) إذا علمت أن 3.86 g من المادة قد أطلقت ما مقداره 0.0764 g من H_2 ، فاحسب النقاوة المئوية للعينة.

(ج) ما الافتراضات التي يجب عليك الأخذ بها في الفرع (ب) من السؤال؟

102.3 فيما يأتي واحدٌ من التفاعلات التي تحدث في أثناء معالجة خامات الحديد في الفرن اللاصق، حيث يتكوّن الحديد الصلب:



إذا علمت أن $1.64 \times 10^3 \text{ kg}$ من Fe قد نتجت من $2.62 \times 10^3 \text{ kg}$ من خام Fe_2O_3 . فما نقاوة Fe_2O_3 المئوية في عينة الخام الأصلية إذا افترضنا أن التفاعل وصل إلى حد الاكتمال؟

103.3 يعد ثاني أكسيد الكربون (CO_2) الغاز المتسبب بشكل رئيس في ارتفاع درجة حرارة الأرض (ظاهرة الدفيئة). يعود السبب الأكبر في ارتفاع تركيز CO_2 في الجو إلى حرق الوقود الأحفوري. وإن ثاني أكسيد الكربون هو الناتج الأخير من عمليات التمثيل الغذائي (metabolism) - انظر مثال 13.3. مستخدماً الجلوكوز بوصفه مثلاً لغذاء الإنسان. احسب ما يُنتجه سكان الأرض من CO_2 سنوياً بالجرامات، إذا اعتبرنا أن استهلاك الفرد اليومي هو 5.0×10^3 من الجلوكوز، وأن عدد سكان الأرض 6.5 بليون نسمة. وعدد أيام السنة 365 يوماً.

104.3 الكربوهيدرات هي مركبات تحتوي على الكربون، والهيدروجين،

113.3 قمنا بتسخين مزيج من $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ والى أن تم فقدان كل ما فيه من الماء. ما النسبة الكتلية المتوية لكبريتات النحاس $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ في المزيج إذا حصلنا على 2.988 g من الأملاح الخالية من الماء نتيجة لتسخين 5.020 g من مزيج الأملاح المائية؟

11.3 بعد التفاعل الذي يبلغ مردوده المتوي 90 في المئة تفاعلاً ناجحاً. وكثيراً ما يلجأ الكيميائيون، من أجل اصطناع مركبات معقدة مثل الكلوروفيل أو مضادات السرطان مثلاً، إلى إجراء تفاعلات متعددة المراحل. ما المردود المتوي الإجمالي لمثل هذا الاصطناع، بافتراض أنه يتألف من 30 خطوة وبمردود متوي مقداره 90 في المئة لكل خطوة من هذه الخطوات؟

مسائل خاصة

المعتقد أنها قد سرقت من موقع (Fort Knox) حيث رصيد الذهب الاحتياطي الفيديري؟

115.3 يُطلق على الخامات المعدنية التي تحتوي على البوتاسيوم اسم البوتاس (Potash). يُستهلك معظم البوتاس الذي يُنتج في الولايات المتحدة في صناعة الأسمدة. ومن أهم مصادر البوتاس كلوريد البوتاسيوم (KCl) وسلفات البوتاسيوم (K_2SO_4). يُقدَّر الإنتاج من البوتاس بدلالة الكمية المكافئة من أكسيد البوتاسيوم (K_2O) أي كمية K_2O التي يمكن تصنييعها من ذلك الخام. أجب عما يأتي:

(أ) باعتبار أن سعر KCl هو 0.055 من الدولار لكل كيلوجرام، ما السعر (بالدولار لكل كيلوجرام) الذي ينبغي أن يُباع به K_2SO_4 محسوباً على اعتبار ما يحتوي عليه من بوتاسيوم؟

(ب) ما كتلة K_2O (بالكيلوجرام) التي تحتوي على العدد نفسه من مولات K مثلما يحتوي عليه 1.00 kg من KCl.

116.3 سُخِّنت عينة من الحديد وزنها 15.0g مع كلورات البوتاسيوم (KClO_3) في وعاء مفرغ. يؤدي الأكسجين الناتج من تفكك KClO_3 إلى أكسدة جزء من Fe إلى Fe_2O_3 . إذا علمت أن مجموع كتلة Fe_2O_3 و Fe بلغت 17.9 g، فما كتلة Fe_2O_3 الناتجة؟ وما كتلة KClO_3 التي تفاعلت؟

117.3 أحد المعادن (M) يُشكل بروميداً يحتوي على 53.79 في المئة في كتلته Br، فما الصيغة الكيميائية لهذا البروميد؟

11.3 (أ) لجأ أحد الباحثين إلى استخدام مطياف الكتلة لدراسة نظيرين لعنصر ما. وسجل أطراف الكتلة لهذين النظيرين خلال مدة من الزمن، وعند قيامه بتحليل النتائج، لاحظ أن نسبة القمة الأكثر ارتفاعاً (النظير الأكثر وفرة) إلى القمة الأقل ارتفاعاً (النظير الأقل وفرة) تزداد تدريجياً مع الزمن. ما السبب في ذلك، إذا استبعدنا وجود خلل في الجهاز؟

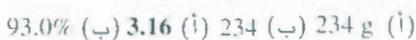
(ب) يستخدم مطياف الكتلة للتعرف إلى صيغة الجزيئات ذات الكتل الجزيئية المنخفضة. حاول معرفة الجزيئات التي تؤدي إلى ظهور القمم الآتية في أطراف الكتلة: 16 amu، 17 amu، 18 amu، 64 amu.

(ج) لاحظ أن هناك اثنين من الجزيئات (من بين جزيئات أخرى) من الممكن أن يؤديا إلى قمة عند 44 amu، وهما C_3H_8 و CO_2 . في مثل هذه الحالة، يحاول الكيميائي أن يتفحص بعض القمم الأخرى التي تظهر نتيجة لتفكك بعض المركبات داخل مطياف الكتلة. فإذا لاحظت وجود قمة عند 15 amu إضافة إلى واحدة عند 44 amu فأَي الجزيئات هو المسؤول عن القمة عند 44 amu ولماذا؟

(د) بالرجوع إلى الكتل الذرية الدقيقة الآتية: H (1.00797 amu)، ^{12}C (12.00000 amu)، ^{16}O (15.99491 amu)، فأَي أي مدى من الدقة نحتاج إلى قياس كتلة كل من C_3H_8 و CO_2 بحيث يُمكن التمييز بينهما؟

(هـ) تحصل سنوياً سرفرة ذهب بما يعادل ملايين الدولارات. وفي أغلب الحالات، فإن الذهب المسروق يُصهر، ثم يُصدَّر إلى الخارج. وهكذا، فإنه لا يعود من الممكن التعرف إليه، لكنه يبقى حافظاً لقيمته المادية. الذهب عنصر خامل ويوجد بصورته الحرة في الطبيعة، ولكنه في أثناء عملية استخراجها من المناجم، فإن بعض العناصر تختلط به، مثل الكاديوم (Cd)، والرصاص (Pb)، والزنك (Zn). تتفاوت هذه الشوائب في أنواعها وكمياتها بحسب الموقع. اشرح كيف بالإمكان التعرف إلى مصدر قطعة من الذهب من

إجابة التمارين التطبيقية



"المدخن الأسود"، سلفيدات معادن غير
ذائبة تشكلت على أرضية المحيط من لاجونا
أحد البراكين.



التفاعلات في المحاليل المائية Reactions in Aqueous Solutions

المفاهيم الأساسية

التفاعلات في المحاليل المائية: يحدث كثير من التفاعلات الكيميائية وتفاعلات البيولوجية جميعها تقريباً في الوسط المائي. تُقسم المواد (المذابات) التي تذوب في الماء (المذيب) إلى فئتين: إلكتروليتيّة ولا إلكتروليتيّة، استناداً إلى التوصيل الكهربائي.

الأنواع الرئيسية للتفاعلات ثلاثة، هي: أ- تفاعلات الترسيب، وفيها ينفصل الناتج عن المحلول على هيئة مادة غير ذائبة. ب- تفاعلات الحمض- قاعدة التي تتضمن انتقال بروتون (H^+) من الحمض إلى القاعدة. ج- تفاعلات التأكسد- اختزال، حيث تنتقل فيها الإلكترونات من العامل المختزل إلى العامل المؤكسد. وتمثل هذه الأنواع الثلاثة من التفاعلات غالبية التفاعلات في الأنظمة الكيميائية والبيولوجية.

الحسابات الكيميائية في المحاليل. تتطلب الدراسات الكمية للتفاعلات في المحاليل معرفة تركيز المحلول الذي يتم التعبير عنه بوحدة المولارية عادة. وتشتمل مثل هذه الدراسات على التحليل الوزني الذي يتضمن قياس الكتلة والمعايرات، حيث يجري تعيين تركيز مجهول محلول ما من خلال تفاعله مع محلول آخر معلوم التركيز.

موضوعات الفصل

- 1.4 الصفات العامة للمحاليل المائية 95
- الإلكتروليات مقابل اللاإلكتروليات
- 2.4 تفاعلات الترسيب 97
- الذائبة • المعادلات الجزيئية • المعادلات الأيونية، والمعادلات الأيونية الصافية.
- 3.4 تفاعلات حمض - قاعدة 101
- صفات عامة للأحماض والقواعد
- أحماض وقواعد برونستد؟
- تعادل حمض- قاعدة • تفاعلات حمض- قاعدة تؤدي إلى تشكيل غاز.
- 4.4 تفاعلات أكسدة - اختزال 106
- عدد الأكسدة • بعض تفاعلات تأكسد - اختزال مألوفة.
- 5.4 تركيز المحاليل 114
- تخفيف المحاليل
- 6.4 الحسابات الكيميائية في المحاليل 118
- التحليل الوزني • معايرات حمض - قاعدة



نشاط تفاعلي

ملخص النشاط

1. رسم متحرك: الإلكترونات القوية، والضعيفة، واللاإلكتروليات (1.4)
2. رسم متحرك: التمية (1.4)
3. رسم متحرك: تفاعلات الترسيب (2.4)
4. تفاعلية: شكل معادلة أيونية صافية (2.4)
5. رسم متحرك: تفاعلات التعادل (3.4)
6. رسم متحرك: تفاعلات التأكسد - اختزال (4-)
7. رسم متحرك: عمل محلول (5.4)
8. رسم متحرك: تحضير محلول بـ تخفيف (5.4)

L4 الصفات العامة للمحاليل المائية

General Properties of Aqueous Solutions

إن تقيراً من التفاعلات الكيميائية، والعمليات البيولوجية جميعها تقريباً تحدث في وسط مائي. لذا، فمن الأهمية بمكان أن نفهم خصائص المواد في المحاليل المائية. ولنبدأ بتعريف المحلول بصورة دقيقة؛ إن المحلول مزيج متجانس من مادتين أو أكثر. وتُعرف المادة الموجودة بكمية أقل بالمذاب، في حين تُعرف المادة التي توجد بكمية أكبر بالمذيب. وقد يكون المحلول غازياً (مثل الهواء)، أو صلباً (مثل السبائك)، أو سائلاً (مياه البحار مثلاً). وسوف نناقش في هذا الجزء المحاليل المائية فقط، التي يكون فيها المذاب إما سائلاً، أو صلباً. في حين يكون المذيب هو الماء.

الإلكتروليتات مقابل اللاإلكتروليتات

Electrolytes versus Non-electrolytes

تدرج المذابات التي تذوب في الماء جميعها في صنفين هما: الإلكتروليتات واللاإلكتروليتات. فالإلكتروليت عبارة عن المادة التي ينتج عند إذابتها بالماء، محلول موصل للكهرباء. أما المادة اللاإلكتروليتية، فإنها على العكس من ذلك، أي إنها لا توصل الكهرباء إذا ما أُذيت في الماء. يبين الشكل 1.4 طريقة سهلة للتمييز بين الصنفين: يُغمس قطبان من البلاتين في كأس مملوء بالماء. كي يضيء المصباح؛ فإن التيار الكهربائي يجب أن يسري من أحد القطبين إلى الآخر مُكملاً بذلك الدائرة الكهربائية. إن الماء النقي موصل رديء للكهرباء، ولكن إذا أضفنا إليه كمية قليلة من كلوريد الصوديوم (NaCl)، فإن المصباح يتوهج حالما يذوب الملح في الماء. إن NaCl الصلب، وهو مركب أيوني، يتفكك إلى أيونات Na^+ و Cl^- عند ذوبانه في الماء. وتنجذب أيونات Na^+ إلى القطب السالب مثلما تنجذب أيونات Cl^- إلى القطب الموجب. ويؤدي هذا الانتقال للأيونات إلى إحداث تيار كهربائي يعد بمنزلة انتقال للإلكترونات في سلك معدني. ولأن NaCl يوصل الكهرباء، فإننا نقول: إن NaCl هو إلكتروليت. لا يحتوي الماء النقي إلا على القليل من الأيونات ما لا يجعله موصلاً للكهرباء.

ويمكننا التمييز بين الإلكتروليتات قوية وأخرى ضعيفة بمقارنة شدة إضاءة المصباح الناجمة عن كميات مولية متساوية لمواد ذاتة مختلفة. إن ما يُميّز الإلكتروليتات القوية هو أن المذاب يُفترض أن يتفكك مئة في المئة إلى أيونات في المحلول. (يعني التفكك هنا انفصال المركب إلى أيونات موجبة وأخرى سالبة). وهكذا نستطيع التعبير عن ذوبان كلوريد الصوديوم في الماء كالآتي:



إن ما تعنيه هذه المعادلة هو أن كلوريد الصوديوم الذي يذوب في المحلول المائي ينتهي به الأمر إلى أيونات Na^+ و Cl^- ؛ وأنه ليس هناك من كينونات كاملة من NaCl في المحلول.

الشكل 1.4

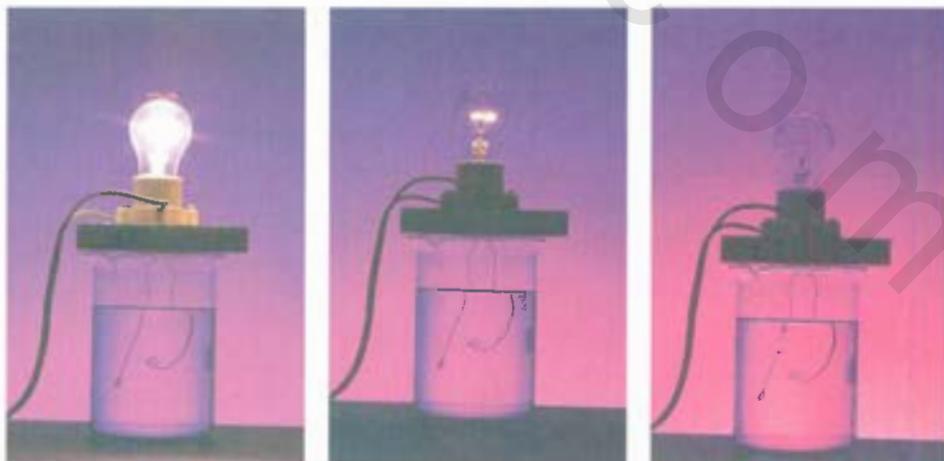
تصميم للتمييز بين الإلكتروليتات واللاإلكتروليتات، تعتمد قدرة المحلول على توصيل الكهرباء على عدد الأيونات التي يحتويها.

(أ) محلول لا إلكتروليتي لا يحتوي أي أيونات المصباح لا يضيء.

(ب) محلول إلكتروليتي ضعيف يحتوي عدداً قليلاً من الأيونات؛ المصباح يتوهج قليلاً.

(ج) محلول إلكتروليتي قوي يحتوي عدداً كبيراً من الأيونات؛ المصباح يضيء بقوة.

المحاليل الثلاثة تحتوي كميات مولارية متساوية من المواد المذابة.



(ج)

(ب)

(أ)

الجدول 1.4

تصنيف المذاب في المحاليل المائية

لا إلكتروليت	إلكتروليت ضعيف	إلكتروليت قوي
(يوربا) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$	CH_3COOH	HCl
(ميثانول) CH OH	HF	HNO_2
(إيثانول) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	HNO_3	HClO_4
(جولوكوز) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	NH_3	H_2SO_4^*
(سكروز) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	H_2O^{**}	NaOH
		$\text{Ba}(\text{OH})_2$

المركبات الأيونية

* يمتلك H_2SO_4 اثنين من H^+ القابلين للتأين.

** الماء النقي إلكتروليت ضعيف جدًا.

يبين الجدول 1.4 أمثلة للإلكتروليات قوية، وضعيفة، وأخرى لا إلكتروليتيّة. المركبات الأيونية مثل: كلوريد الصوديوم، ويوريد البوتاسيوم (KI)، ونيترات الكالسيوم $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ ، هي إلكتروليات قوية. ومن المعلوم أن سوائل جسم الإنسان تحتوي الكثير من الإلكترونيات القوية منها والضعيفة.

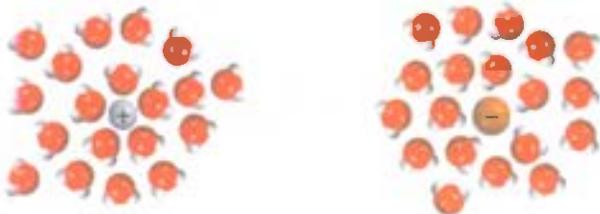
إن الماء مذيب فعال للمركبات الأيونية. وعلى الرغم من أن جزيء الماء متعادل كهربائيًا لكنه يمتلك طرفًا موجباً (ذرتا الهيدروجين) وآخر سالباً (ذرة الأكسجين)، أي قطباً موجباً وآخر سالباً. ولهذا، يشار إليه بأنه مذيب قطبي. عندما يذوب مركب أيوني في الماء، مثل كلوريد الصوديوم، فإن شبكة الأيونات ثلاثية الأبعاد في المادة الصلبة تتحلل، وتتفصل أيونات Na^+ و Cl^- عن بعضها. وفي المحلول، فإن كل أيون Na^+ يحيط به عدد من جزيئات الماء، بحيث تكون أطرافها السالبة في اتجاه هذا الكاتيون. وبالمثل، فإن كلاً من أيونات Cl^- تحاط بعدد من جزيئات الماء التي تكون أطرافها الموجبة موجهة نحو الأنيون (شكل 2.4).

وتعرف هذه العملية التي فيها يحاط الأيون بجزيئات من الماء الموجهة توجيهاً معيناً، باسمه (hydration). يسهم التميّه في ثبات الأيونات في المحلول، ويحول دون أن تعاود الكاتيونات الاقتران مجدداً بالأيونات.

إن الأحماض والقواعد هي كذلك إلكتروليات. فبعض الأحماض، مثل حمض الهيدروكلوريك (HCl) وحمض النيتريك (HNO_3) إلكتروليات قوية، إذ تتأين هذه الأحماض تأيناً كاملاً في الماء، فمعد إنبابة غاز كورهد الهيدروجين في الماء مثلاً، فإنه يُكوّن أيونات مُميّهة من H^+ و Cl^- :



وبتعبير آخر، فإن جزيئات HCl الذائبة جميعها تنفصل إلى أيونات H^+ و Cl^- مُميّهة في المحلول. وعندما نكتب $\text{HCl}(aq)$ ، يُفهم من ذلك أن لدينا محلولاً من $\text{H}^+(aq)$ و $\text{Cl}^-(aq)$ ولا يوجد أيٌّ من جزيئات HCl المميّهة. ومن ناحية أخرى، هناك بعض الأحماض، مثل حمض أسيتيك (CH_3COOH)، الموجود في الخل يتأين إلى مدى أقل بكثير. ونُعبر عن تأين حمض أسيتيك كالآتي:

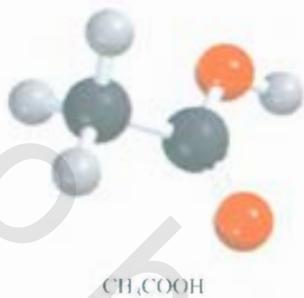


رسوم متحركة:
التميّه
رسوم متحركة ARIS



الشكل 2.4

تميّه أيونات Cl^- و Na^+



هناك نوع معتدلة للأحماض
الكيميائية سمعت في هذا الموضوع
ضمن الفصل 15

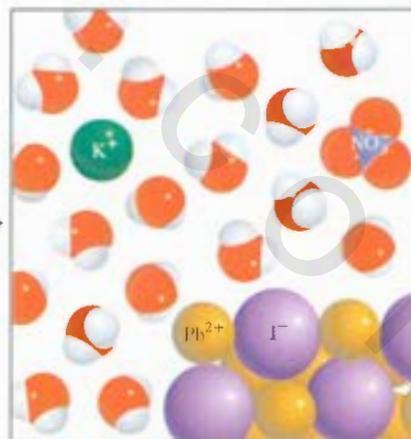
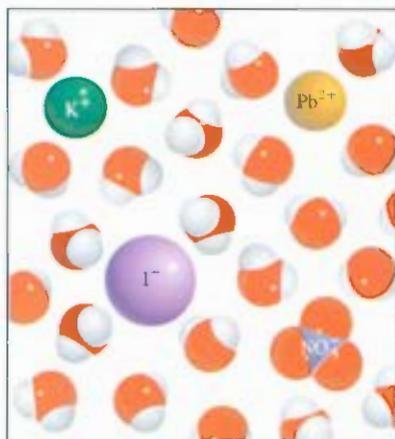
حيث يُسمَّى CH_3COO^- أيون أسيتات، (سوف نستخدم في هذا الكتاب اصطلاح التفكك للمركبات الأيونية واصطلاح التآين للأحماض والقواعد). وحينما نكتب صيغة حمض أسيتيك على شكل CH_3COOH فإننا نشير إلى أن البروتون القابل للتآين يقع ضمن مجموعة COOH . إن السهم المزدوج \rightleftharpoons في المعادلة يعني أن التفاعل معكوس (reversible): أي أنه يحدث في كلا الاتجاهين. بدايةً، فإن عدداً من جزيئات CH_3COOH يتفكك لإعطاء أيونات H^+ و CH_3COO^- . ولتح مع الوقت، تتحد بعض أيونات CH_3COO^- و H^+ لتشكل جزيئات من CH_3COOH للوصول إلى حالة تكون فيها سرعة تفكك جزيئات الحمض مساوية لسرعة التي تتحد بها الأيونات. وتُعرف مثل هذه الحالة التي لا تُشهد تغيراً فعلياً بحالة الاتزان الكيميائي (Chemical equilibrium). وهكذا، فإن حمض أسيتيك هو إلكتروليت ضعيف: لأن تأينه في الماء غير مكتمل. في المقابل، فإن أيونات Cl^- و H^+ في محلول لحمض الهيدروكلوريك لا تميل إلى الاتحاد معاً لتشكل جزيئات HCl . ونستخدم سهماً واحداً منفرداً للإشارة إلى التآين التام. سوف ندرس في الأجزاء 2.4 - 4.4 ثلاثة أنواع من التفاعلات في الوسط المائي (الترسيب، وحمض قاعدة، والتأكسد اختزال) التي لها أهمية كبيرة في العمليات الصناعية، والبيئية، والبيولوجية، وتقوم بدور في ممارساتنا اليومية.

2.4 تفاعلات الترسيب Precipitation Reactions

من "تفاعلات المعروفة التي تحدث في المحاليل المائية تفاعلات الترسيب (Precipitation reactions)، التي تؤدي إلى تشكيل ناتج غير ذائب، أو راسب. والراسب هو المادة الصلبة التي تتفصل عن المحلول. وعلى الأغلب، فإن تفاعلات الترسيب تنتج من المركبات الأيونية؛ فعند إضافة محلول من نترات الرصاص $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ مثلاً إلى محلول مائي آخر من يوديد البوتاسيوم (KI)، فإن راسباً أصفر اللون من يوديد الرصاص (PbI_2) يتشكل:



في حين تبقى نترات البوتاسيوم في المحلول. الشكل 3.4 يوضح كيفية حدوث هذا التفاعل. إن التفاعل السابق مثال على تفاعل التبادل (metathesis) (ويُعرف أيضاً بتفاعل الإحلال المزدوج)، وهو تفاعل يشتمل على تآكل للأجزاء ما بين مركبين.



الشكل 3.4 تشكل راسب أصفر من PbI_2 عند إضافة محلول $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ إلى آخر من KI .

الجدول 2.4 قواعد الذائبية للمركبات الأيونية الشائعة في الماء عند 25°C

مركبات ذائبة	الاستثناءات
مركبات تحتوي أيونات المعادن القلوية (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) وأيون الأمونيوم (NH_4^+) نيترات (NO_3^-)، بيكربونات (HCO_3^-)، وكلورات (ClO_3^-)	هاليدات Pb^{2+} و Ag^+ ، Hg_2^{2+}
هاليدات (Cl^- , Br^- , I^-) سلفات (SO_4^{2-})	سلفات Pb^{2+} ، Ag^+ ، Ca^{2+} ، Sr^{2+} ، Ba^{2+} ، Hg_2^{2+}
مركبات غير ذائبة	الاستثناءات
كربونات (CO_3^{2-})، فوسفات (PO_4^{3-})، كرومات (CrO_4^{2-})، وسلفيدات (S^{2-})	مركبات تحتوي أيونات المعادن القلوية وأيون الأمونيوم
هيدروكسيدات (OH^-)	مركبات تحتوي أيونات المعادن القلوية وأيون Ba^{2+}

(في هذا المثال، المركبان يتبادلان أيون NO_3^- وأيون I^-) وسوف نرى أن تفاعلات الترسيب التي ياقشها هذا المصل هي أمثلة لتفاعلات التبادل.

الذائبية Solubility

كيف يمكننا التنبؤ بأن راسباً سوف يتشكل لدى إضافة مركب ما إلى أحد المحاليل، أو عندما مزج محلولين معاً؟ إن ذلك راجع إلى ذائبية المادة التي تعرف بأنها أكبر كمية من المذاب يمكن إذابتها في كمية محددة من المذيب عند درجة حرارة معينة. ويستخدم الكيميائيون مفهومًا نوعيًا للدلالة على ذائبية المادة: حيث تصنف إلى ذائبة، وقليئة الذائبة، أو غير ذائبة. ويُقال: إن مادة ما ذائبة، عندما تذوب منها كمية معقولة في الماء. وغير ذلك، يُقال: إنها قليلة الذائبية أو غير ذائبة. إن المركبات الأيونية جميعها إلكترونيات قوية، ولكنها لا تذوب بمقدار متساوية.

يُصنف الجدول 2.4 عدداً من المركبات الأيونية المعروفة إلى مركبات ذائبة وغير ذائبة. ولكن علينا أن نتذكر أنه حتى المركبات غير الذائبة تذوب إلى حد معين. وبين الشكل 4.4 عدداً من الرواسب.

مثال 1.4

صنف المركبات الآتية إلى ذائبة أو غير ذائبة: (أ) سلفات الفضة (Ag_2SO_4)، (ب) كرومات الكالسيوم (CaCrO_4)، (ج) فوسفات الصوديوم (Na_3PO_4).

الاستراتيجية: على الرغم من أنه ليس من الضروري أن نحفظ ذائبية المركبات غيباً، لكنه بالإمكان أن نتذكر القواعد الآتية المفيدة:

المركبات الأيونية التي تحتوي على كاتيونات المعادن القلوية، وأيون الأمونيوم، والنترات والبيكربونات وأيونات الكلورات جميعها ذائبة.

أما غير ذلك من المركبات، فعلى الرجوع إلى جدول 2.4. (يتبع)

الشكل 4.4

ظهور كثير من الرواسب، من اليسار إلى اليمين: CdS , PbS , $Ni(OH)_2$, $Al(OH)_3$.



محل: (أ) بالرجوع إلى جدول 2.4، فإن Ag_2SO_4 غير ذائب.

(ب) لأن كربونات الكالسيوم والكالسيوم من المجموعة 2A فإن $CaCO_3$ غير ذائب.

(ج) الصوديوم من المعادن القلوية (مجموعة 1A) ولذلك فإن Na_3PO_4 ذائب.

مربن تطبيقي صنف المركبات الأيونية الآتية إلى ذائبة أو غير ذائبة: (أ) CuS (ب) $Mg(OH)_2$

(ج) $Zn(NO_3)_2$

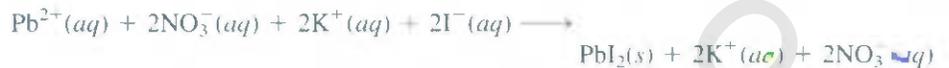
مسائل مشابهة 19.4، 20.4

المعادلات الجزيئية. المعادلات الأيونية. والمعادلات الأيونية الصافية

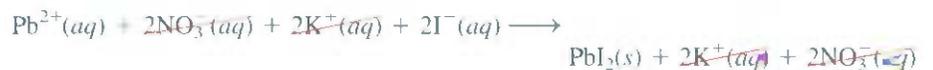
Molecular Equations, Ionic Equations, and Net Ionic Equations

تُسمى المعادلة التي تصف ترسيب يوديد الرصاص صفحة 97 معادلة جزيئية: لأن صيغ المركبات قد كُتبت وكأنها موجودة على هيئة جزيئات أو وحدات كاملة. وتعد المعادلة الجزيئية مفيدة: لأنها تُعرّف المواد (أي نيترات الرصاص ويوبد البوتاسيوم)، وإذا أردنا إجراء هذا التفاعل في المختبر، فإننا سنستعين بالمعادلة الجزيئية. على الرغم من أن إعادة الجزيئية على أي حال لا تبين ماذا يحدث فعلياً داخل المحلول بصورة دقيقة.

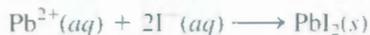
كما أُشير إليه سابقاً، عندما تذوب المركبات الأيونية في الماء، فإنها تتفكك إلى مكوناتها من كاتيونات وأنيونات، ولكي تكون أقرب إلى الواقع، فإن المعادلات يجب أن تُظهر تفكك المركبات الأيونية الذائبة إلى أيوناتها. وإذا عدنا إلى التفاعل بين يوديد البوتاسيوم ونترات الرصاص، فعلينا أن نكتب



المعادلة السابقة هي مثال لمعادلة أيونية، إذ إنها تبيّن الجسيمات الذائبة على هيئة أيونات حرّة. ولكي نعرف إن كان هناك راسب سوف يتشكل من هذا المحلول، فإننا نجمع ما بين الكاتيون والأنيون من المركبات المختلفة أولاً؛ أي PbI_2 و KNO_3 . وبالرجوع إلى جدول 2.4، نرى أن PbI_2 هو مركب غير ذائب، وأن KNO_3 ذائب. لذلك، فإن KNO_3 الذائب يبقى في المحلول على هيئة أيونات منفصلة من K^+ و NO_3^- ، التي تسمى أيونات متفرجة (Spectator ions) أي إنها أيونات لا تشارك في التفاعل الكلي. نظراً لأن الأيونات المتفرجة تظهر في طرفي المعادلة، فإنه يمكن حذفها من المعادلة الأيونية.



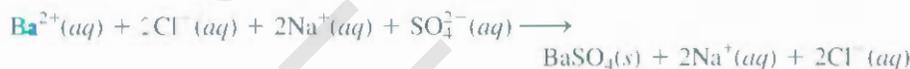
ونحصل أخيراً على معادلة أيونية صافية تبين الجسيمات التي تشارك فعلياً في التفاعل فقط:



وبالنظر إلى مثال آخر، نجد أنه عند إضافة محلول مائي من كلوريد الباريوم (BaCl_2) إلى محلول مائي من سلفات الصوديوم (Na_2SO_4)، فإن راسباً أبيض يتشكل (شكل 5.4). وباعتبار أن هذا التفاعل سيكون تبادلياً، فإن النواتج BaSO_4 و NaCl . نلاحظ من جدول 2.4 أن BaSO_4 فقط غير ذائب. لذلك نكتب المعادلة الجزيئية هكذا:



والمعادلة الأيونية للتفاعل هي:



وبعد حذف الأيونات المتفرجة (Cl^{-} و Na^{+}) من طرفي المعادلة، نحصل على المعادلة الأيونية الصافية:



تلخص الخطوات الأربع الآتية طريقة كتابة المعادلات الأيونية والأيونية الصافية:

1. اكتب معادلة جزيئية متوازنة للتفاعل، مستخدماً الصيغ الصحيحة للمركبات الأيونية المتفصلة منها والنتيجة. ارجع إلى جدول 2.4 لتقرر أيّاً من النواتج غير ذائب ليظهر على هيئة راسب.
2. اكتب المعادلة الأيونية للتفاعل. المركب الذي لا يظهر على هيئة راسب ينبغي أن يظهر على هيئة أيونات حرة.
3. تعرّف إلى الأيونات المتفرجة في طرفي المعادلة، وقم بحذفها. ومن ثم اكتب المعادلة الأيونية الصافية للتفاعل.
4. تحقق من أن الشحنات وأعداد الذرات متوازنة في المعادلة الأيونية الصافية.



الشكل 5.4

تشكل راسب BaSO_4

نشاط تفاعلي:

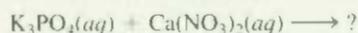
شكل معادلة أيونية صافية
ARIS



مثال 2.4

تنبأ بما يحدث عند مزج محلول فوسفات البوتاسيوم (K_3PO_4) مع محلول نترات الكالسيوم $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$. اكتب معادلة أيونية صافية للتفاعل.

الاستراتيجية: من المعلومات المذكورة، فإنه من المفيد كتابة معادلة غير متوازنة أولاً.

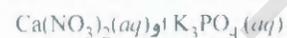


ماذا يحدث عند ذوبان مركبات أيونية في الماء؟ ما الأيونات الناتجة عن تفكك $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ و K_3PO_4 ؟ ماذا يحدث عند التقاء الكاتيونات بالأنيونات في المحلول؟

الحل: يتفكك K_3PO_4 في المحلول إلى أيونات K^{+} و PO_4^{3-} وإن $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ يتفكك إلى أيونات Ca^{2+} و NO_3^{-} . وبحسب جدول 2.4، فإن أيونات الكالسيوم (Ca^{2+}) وأيونات الفوسفات (PO_4^{3-}) ستشكل مركباً غير ذائب هو فوسفات الكالسيوم $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ ، أما المركب الآخر، KNO_3 فهو ذائب، ويبقى في المحلول. لذلك، فهنا تفاعل ترسيب. نتبع الطريقة ذات الخطوات التي ذكرت حالاً.



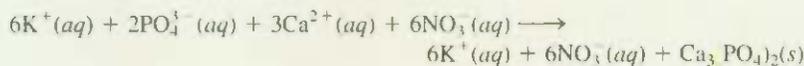
راسب يتشكل من التفاعل بين



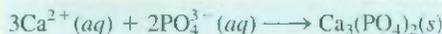
خطوة 1: المعادلة الجزيئية الموزونة لهذا التفاعل هي:



خطوة 2: لكتابة معادلة الأيونية، تبين المركبات الذائبة على هيئة أيونات:



خطوة 3: بحذف الأيونات المتفرجة (K^+ و NO_3^-) من طرفي المعادلة، نحصل على المعادلة الأيونية الصافية:



خطوة 4: لاحظ أنه بسبب وزن المعادلة الجزيئية أصلاً، فإن المعادلة الأيونية الصافية تكون موزونة من حيث عدد الذرات في كل من طرفيها، وكذلك فإن عدد الشحنات الموجبة (+6) والسالبة (-6) في طرفيها الأيسر هي واحدة.

تريين تطبيقي تبدأ بالراسب المتوقع تشكله عند مزج محلول $Al(NO_3)_3$ مع محلول $NaOH$. اكتب المعادلة الأيونية الصافية للتفاعل.

مسائل مشابهة 21.4.22.4

3.4 تفاعلات حمض - قاعدة Acid-Base Reactions

لعلَّ حمض والقواعد مألوقة مثلما هو الأسبرين وحبوب المغنيسيا، على الرغم من أن الكثير من الناس لا يعرفون أسمهما الكيميائيّة؛ فالأسبرين هو حمض أسيتيل ساليسيليك، أما هيدروكسيد المغنيسيوم فهو حليب المغنيسيا. إضافة إلى أن كيمياء الحمض تعدُّ أساساً لكثير من المستحضرات الطبية والمنزلية، فإنها تعدُّ قاعدة ذات أهمية في العمليات الصناعية، مثلما هي ضرورية لبقاء الأنظمة الحيوية. قبل أن نتناول تفاعلات الحمض - قاعدة، فإننا نختار إلى معرفة المزيد عن الأحماض والقواعد نفسها.

صفت عامة للأحماض والقواعد

General Properties of Acids and Bases

عرِّف الأحماض في فترة 7.2 بأنها المواد التي تتأين في الماء لتعطي أيونات H^+ . وأن القواعد هي المواد التي تتأين بالماء لتعطي أيونات OH^- . لقد تمت صياغة هذه التعريفات في أواخر القرن التاسع عشر من قبل الكيميائي السويدي أرهنس (Svante Arrhenius) وذلك بهدف تصنيف المواد ذات الصفات المعروفة جيداً في المحاليل المائية.

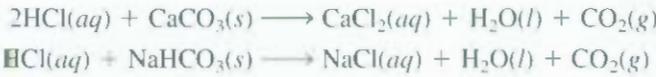
صفت الأحماض

تتسم الأحماض بالخصائص الآتية:

- للأحماض طعم حامضي؛ يُعزى الطعم الحامضي للخل مثلاً إلى حمض أسيتيك. أما الليمون وثمار الحمضيات الأخرى فتحتوي على حمض سيتريك.
- تسبب الأحماض تغيراً في لون الأصباغ النباتية؛ فهي مثلاً تغير لون دوار الشمس (litmus) من اللون الأزرق إلى اللون الأحمر.
- تتفاعل الأحماض مع بعض المعادن، مثل الزنك، والمغنيسيوم، والحديد، مطلقة غاز الهيدروجين. ومثال ذلك التفاعل بين حمض هيدروكلوريك والمغنيسيوم.



• تتفاعل الأحماض مع الكربونات وبيكربونات، مثل Na_2CO_3 ، CaCO_3 ، و NaHCO_3 . لتعطي غاز ثاني أكسيد الكربون (شكل 6.4). مثلاً،



• المحاليل المائية للأحماض موصلة للكهرباء.

صفات القواعد

تتسم القواعد بالخصائص الآتية:

• للقواعد مذاق مُرّ.

• تتصف القواعد باللزوجة: فالصابون مثلاً يُظهر هذه الخاصية: لأنه يحتوي على قواعد.

• تسبب القواعد تغيراً في لون الأصباغ النباتية: فهي مثلاً تغير لون صبغة دوار الشمس من اللون الأحمر إلى اللون الأزرق.

• المحاليل المائية للقواعد موصلة للكهرباء.



الشكل 6.4

قطعة من الطباشير، وجُلبها CaCO_3 تتفاعل مع حمض هيدروكلوريك مطلقاً غاز ثاني أكسيد الكربون.

أحماض وقواعد برونستد Bronsted Acids and Bases

إن تعريفي أرهينيوس للأحماض والقواعد محدودان: لأنهما ينطبقان على المحاليل المائية فقط. وقد اقترح الكيميائي الهولندي برونستد (Johannes Bronsted) تعريفاً أشمل عام 1932: حمض برونستد مانع بروتوني، وقاعدة برونستد مستقبل بروتوني. لاحظ أن تعريف برونستد لا يشترط وجود الأحماض والقواعد في محلول مائي.

إن حمض هيدروكلوريك هو حمض برونستيدي؛ لأنه يمنح بروتوناً، وهو في الماء:



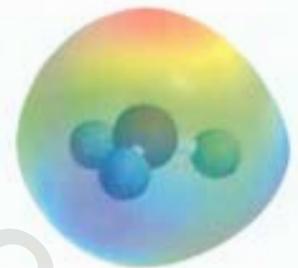
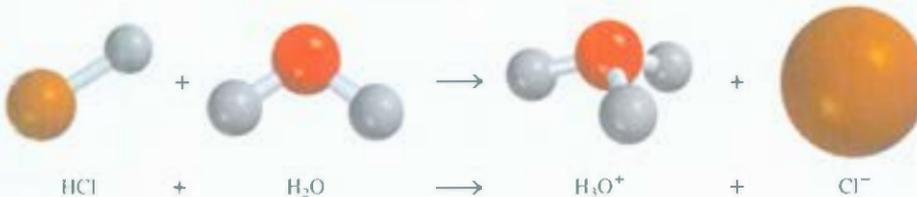
لاحظ أن أيون H^+ هو ذرة هيدروجين فقدت إلكترونها: أي إنه مجرد بروتون ليس إلا. يبلغ نصف قطر البروتون نحو 10^{-15} m، مقابل 10^{-10} m لتوسط نصف قطر الذرة أو الأيون. إن مثل هذا الجسم المشحون متناهي الصغر ليس بإمكانه الوجود منعزلاً في المحلول المائي نظراً لشدة انجذابه إلى القطب السالب (ذرة O) في H_2O .

لهذا، فإن البروتون يوجد بحالة مُمَيَّهة (hydrated)، كما هو موضح في شكل 7.4. لذلك، فإن تأين حمض هيدروكلوريك يجب أن يكتب هكذا.



يُسمى البروتون المُمَيَّه H_3O^+ ، أيون هيدرونيوم (hydronium). وتبين هذه المعادلة تفاعلاً يقوم فيه حمض برونستيدي (HCl) بمنح بروتون لقاعدة برونستيدي (H_2O).

تدل التجارب على أن أيون الهيدرونيوم يتميّه مُجدداً، بحيث إن البروتون يمكن أن يترق مع جزيئات عدة من الماء. نظراً لأن الخصائص الحمضية للبروتون لا تتأثر بدرجة التميّه، فإننا سنستخدم في هذا الكتاب H^+ للدلالة على البروتون المُمَيَّه، إن هذا الترميز هو فقط للتخفيف، ولكن H_3O^+ هو أقرب للحقيقة. تذكر أن الترميزين يمثلان الشيء نفسه في المحلول المائي.

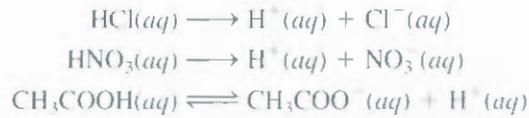


خريطة جهد الكترولستاتيكي لأيون H_3O^+ . المنطقة الأغنى إلكترونياً تظهر باللون الأحمر، والأفقير إلكترونياً تظهر باللون الأزرق.

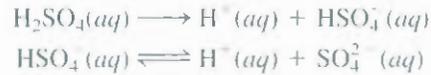
الشكل 7.4

تأين حمض HCl بالماء إلى أيون هيدرونيوم وأيون كلوريد.

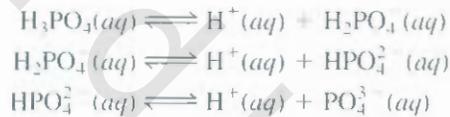
تضمّ الأحماض شائعة الاستخدام في المختبرات كلاً من: حمض هيدروكلوريك (HCl)، وحمض نيتريك (HNO₃)، وحمض أسيتيك (CH₃COOH)، وحمض كبريتيك (H₂SO₄)، وحمض فوسفوريك (H₃PO₄). إن الأحماض الثلاثة الأوتل أحادية البروتون (monoprotic): أي إن الوحدة الواحدة من الحمض تعطي أيوناً هيدروجينياً واحداً عند تأينها:



مثلاً ذكر سابقاً، ونظراً لأن تأين حمض أسيتيك غير تام (لاحظ السهم المزدوج)، فهو إلكتروليت ضعيف. ولهذا، فهو حمض ضعيف (انظر جدول 1.4). ومن ناحية أخرى، فإن HCl و HNO₃ حمضان قويان؛ لأنهما إلكتروليتان قويان، ولهذا فهما يتأينان بالكامل في المحلول (لاحظ استخدام الأسهم المفردة). إن حمض الكبريتيك (H₂SO₄) هو حمض ثنائي البروتون (diprotic) لأن الوحدة الواحدة منه تعطي أيونين من أيونات H⁺، وذلك في خطوتين منفصلتين:

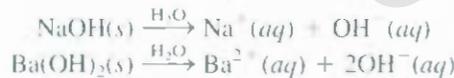


ويعدّ H₂SO₄ إلكتروليتا قوياً وحمضاً قوياً كذلك (الخطوة الأولى هي تأين تام)، ولكن HSO₄⁻ حمض ضعيف إلكتروليت ضعيف أيضاً، لذا، فإننا نحتاج إلى سهم مزدوج لتمثيل تأينه غير التام. الأحماض ثلاثية البروتون هي التي تعطي ثلاثة أيونات H⁺، وهي محدودة العدد نسبياً، وأما أكثرها استخداماً فهو حمض هوسفوريك، ومرحلة تأينه كما يأتي:

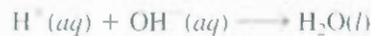


الهيئات ثلاث (H₃PO₄، H₂PO₄⁻ و HPO₄²⁻) جميعها أحماض ضعيفة. ونستخدم الأسهم المزدوجة في هذه الحالة لتسجيل كل من خطوات التأين، وتوجد الأيونات H₂PO₄⁻ و HPO₄²⁻ في المحاليل المائية للأملاح الفوسفاتية مثل NaH₂PO₄ و NaHPO₄.

يُبين جدو 1.4 أن كلاً من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) وهيدروكسيد الباريوم [Ba(OH)₂] إلكتروليت قوي. ويعني هذا أنهما يتأينان بالكامل في المحلول:



ويستطيع أيون OH⁻ أن يعترض بروتوناً كالاتي:

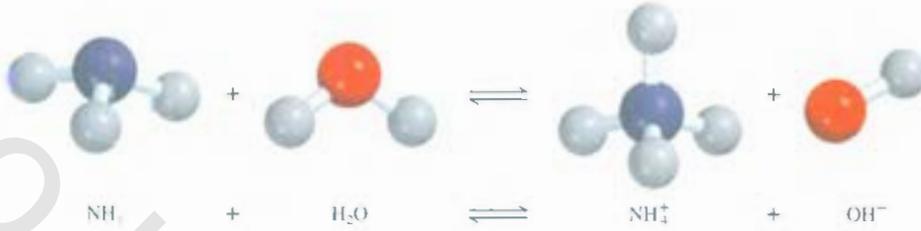


لذلك، فإن OH⁻ قاعدة برونستيدية.

وتصنّف الأونيا (NH₃) على أنها قاعدة برونستيد؛ لأنه بمقدورها اكتساب أيون H⁺ هي الأخرى (شكل 8.4):



إن الأمونيا إلكتروليت ضعيف (لذلك فهي قاعدة ضعيفة) لأن جزءاً ضئيلاً فقط من جزيئات NH₃ الذائبة تتفاعل مع الماء لتعطي أيونات NH₄⁺ و OH⁻.



الشكل 8.4

تأين الأمونيا في الماء لتكوّن أيون أمونيوم وأيون هيدروكسيد.

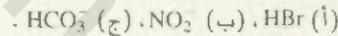
إن أكثر القواعد القوية استخداماً في المختبر هي هيدروكسيد الصوديوم. وهي رخيصة الثمن وذاتية. (في الواقع، فإن هيدروكسيدات المعادن القلوية جميعها ذاتية). وأكثر القواعد الضعيفة استخداماً هي محلول الأمونيا، يسمّى خطأً هيدروكسيد الأمونيوم، إذ لا توجد دلالة على وجود NH_4OH في المحلول، عدا أيونات OH^- و NH_3 . يتشكل عناصر المجموعة 2A جميعها هيدروكسيدات من نوع $\text{M}(\text{OH})_2$ ، حيث ترمز M إلى واحد من المعادن القلوية الترابية. ومن بين هذه الهيدروكسيدات، فإن $\text{Ba}(\text{OH})_2$ فقط هو الذائب. ويستخدم هيدروكسيد كل من الماغنسيوم والكالسيوم في الطب والصناعة. هيدروكسيدات المعادن الأخرى، مثل $\text{Al}(\text{OH})_3$ و $\text{Zn}(\text{OH})_2$ هي غير ذائبة. ولا تستخدم بوصفها قواعد.



زجاجة من الأمونيا المائية، التي تسمى أحياناً هيدروكسيد الأمونيوم، وهذه تسمية غير صحيحة

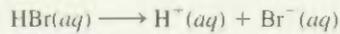
مثال 3.4

صنف الكينونات الآتية في المحلول المائي إلى حمض أو قاعدة برونستد:



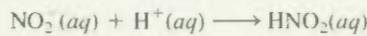
الاستراتيجية: ما مميزات حمض برونستد؟ هل يحتوي ذرة H واحدة على الأقل؟ باستثناء الأمونيا فإن قواعد برونستد التي ستتعرف إليها في هذه المرحلة هي أنيونات.

الحل: (أ) نعلم أن HCl حمض. ولأن كلاً من Cl و Br من الهالوجينات (المجموعة 7A)، فإننا نتوقع أن يتأين HBr في الماء مثلما هو HCl كالآتي:



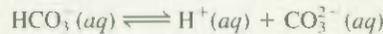
لذلك، فإن HBr هو حمض برونستد.

(ب) يستطيع أيون النايترات في المحلول أن يكتسب بروتوناً من الماء ليكوّن حمض نيتروز:

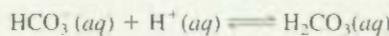


وهذه الخاصية تجعل NO_2^- قاعدة برونستد.

(ج) أيون بيكربونات هو حمض برونستد؛ لأنه يتأين في المحلول كالآتي:

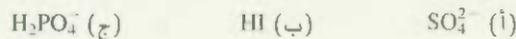


وإن قاعدة برونستيدية كذلك؛ لأنه يتأين في المحلول كالآتي:



تعليق: يُقال إن HCO_3^- متردد (amphoteric) لأنه يمتلك الخاصيتين: الحمضية والقاعدية. ويُبين السهمان المزدوجان أن التفاعلين معكوسان.

تمرين تطبيقي: صنف كلاً من الكينونات الآتية إلى أحماض أو قواعد برونستد:



تعدّل حمض - قاعدة Acid-Base Neutralization

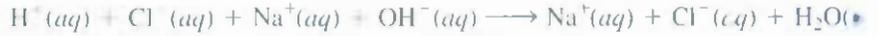
إن تفاعل التعادل هو تفاعل بين حمض وقاعدة. عموماً، فإن تفاعلات حمض - قاعدة في الماء تعطي ماءً وملحاً. النّس هو عبارة عن مركب أيوني مؤلف من كاتيون غير H^+ ، وأنيون غير OH^- أو O^{2-} :

حمض + قاعدة → ملح + ماء

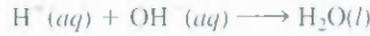
مثال: عندما يُمزج محلول من HCl و محلول من $NaOH$ ، يحدث التفاعل الآتي:



ولكنه نظرًا لأن الحمض والقاعدة هما إلكتروليتان قويان، فإنهما يتأينان بالكامل في المحلول. والمعادلة الأيونية هي:



لذلك يمكن تمثيل التفاعل بالمعادلة الأيونية الصافية



إذ إن Na^+ و Cl^- أيونات متفرجان.

نتأمل الآن التفاعل بين $NaOH$ وحمض هايدروسيانيك (HCN)، الذي هو حمض ضعيف:



إن المعادلة الأيونية في هذه الحالة هي:



والمعادلة الأيونية الصافية هي:



ويعا يأتي أمثلة لتفاعلات تعادل حمض - قاعدة، ممثلة بمعادلات جزيئية:



تفاعلات حمض - قاعدة المؤدية إلى تشكل غاز

Acid-Base Reactions Leading to Gas Formation

هناك أمثلة معينة مثل لكريونات (تحتوي أيون CO_3^{2-})، والبيكربونات (تحتوي أيون HCO_3^-)، والسلفايدات (تحتوي أيون S^{2-})، والسلفايدات (تحتوي أيون S^{2-}) تتفاعل مع الأحماض لتشكل نواتج غازية. مثلاً، المعادلة الجزيئية لتفاعل بين كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) و $HCl(aq)$ هي:



إن حمض كربونيك غير مستقر، وإذا وجد بتركيز كافية في المحلول فإنه يتفكك كالآتي:



رسوم متحركة

تفاعلات لتعادل

رسوم متحركة ARIS



عموماً، فإن تفاعلات حمض - قاعدة تحدث إلى حد الاكتمال

انظر الشكل 6.4 صفحة 102

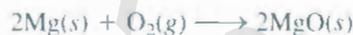
وهذه تفاعلات مشابهة تتعلق بأملاح أخرى مذكورة



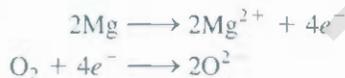
4.4 تفاعلات أكسدة-اختزال Oxidation-Reduction Reactions

في الوقت الذي تتصف فيه تفاعلات حمض قاعدة بأنها عمليات انتقال بروتوني، فإن صنف التفاعلات التي تسمى تأكسد-اختزال (redox reactions) تعد تفاعلات انتقال إلكتروني (electron transfer). إن تفاعلات التأكسد-اختزال حيزاً واسعاً في العالم من حولنا. فهي تتراوح من احتراق الوقود الأحفوري إلى عمل المِعْص المنزلي. كما أن معظم العناصر المعدنية واللامعدنية يتم الحصول عليها من خاماتها بعمليات تأكسد أو اختزال.

إن كثير من تفاعلات التأكسد-اختزال تحدث في الماء، ولكنها لا تحدث جميعها بالضرورة في محاليل مائية. ولأن تفاعلات التأكسد-اختزال اللامائية هي الأسهل في معالجتها، فإننا سنناقش تفاعلاً يتحد فيه عنصران لتشكيل مركب. تأمل تشكل أكسيد الماغنسيوم (MgO) من الماغنسيوم والأكسجين (شكل 9.4):



إن أكسيد الماغنسيوم (MgO) مركب أيوني مؤلف من أيونات Mg^{2+} و O^{2-} . وإن ذرتين من Mg في هذا التفاعل تعطيان أربعة إلكترونات لذرتي O (في O_2). للتبسيط، يمكننا اعتبار العملية خطوتين منفصلتين: إحداهما تشمل فقدان أربعة إلكترونات من ذرتي Mg، في حين تشمل الأخرى اكتساب أربعة إلكترونات بواسطة جزيء O_2 .



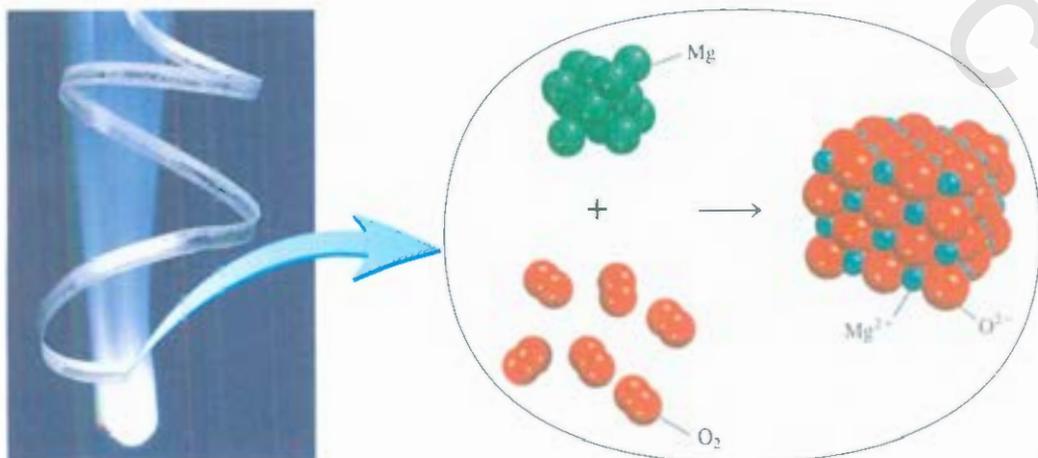
تسمى كل من هذه الخطوات تفاعلاً نصفياً (half reaction)، حيث تظهر ضمناً الإلكترونات التي يشتمل عليها تفاعل التأكسد-اختزال. ومجموع التفاعلين النصفيين يعطي التفاعل الكلي:



رسوم متحركة
تفاعلات أكسدة-اختزال
رسوم متحركة ARIS



في تفاعل الأكسدة النصفية تظهر الإلكترونات بوصفها نواتج، وفي تفاعل الاختزال النصفية تظهر الإلكترونات بوصفها متفاعلات.



الشكل 9.4

يحترق الماغنسيوم في الأكسجين ليشكل أكسيد الماغنسيوم.

وإذا حذفنا الإلكترونات التي تظهر في طرفي المعادلة نحصل على



في النهاية، فإن أيونات Mg^{2+} و O^{2-} تتحد معاً لتشكل MgO :



إن المصطلح "تفاعل أكسدة" يشير إلى التفاعل النصفى الذي يتضمن فقدان إلكترونات. استخدم الكيميائيون في الأصل "أكسدة" للإشارة إلى اتحاد العناصر بالأكسجين، ولكن هذا المدلول اتسع الآن أكثر ليشمل تفاعلات لا تتضمن الأكسجين. إن تفاعل الاختزال هو التفاعل النصفى الذي يتضمن اكتساب إلكترونات. لدى تشكل أكسيد الماغنسيوم، فإن الماغنسيوم يتأكسد. ويقال: إنه يقوم بدور العامل المختزل؛ لأنه منح إلكترونات للأكسجين ما أدى إلى اختزاله. لقد حصل اختزال للأكسجين الذي قام بدور العامل المؤكسد؛ لأنه اكتسب إلكترونات من الماغنسيوم مؤدياً إلى تأكسد الماغنسيوم. لاحظ أنه في تفاعل أكسدة-اختزال، فإن مقدار التأكسد يجب أن يساوي مقدار الاختزال؛ أي إن عدد الإلكترونات المفقودة من العامل المختزل يجب أن يساوي عدد الإلكترونات التي يكتسبها العامل المؤكسد.

بعد OILRIG

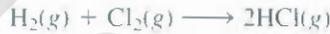
مساعداً مفيداً لتفاعلات الأكسدة
الاختزال

التأكسد فقد الإلكترونات والاختزال
اكتساب الإلكترونات

العوامل المؤكسدة دائماً تختزل والعوامل
المختزلة دائماً تتأكسد. قد يكون في هذه
العبارة التباس. إلا أن ذلك يعود إلى
تعريف العمليتين

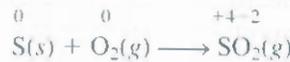
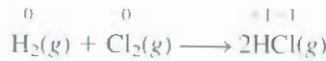
عدد الأكسدة Oxidation Number

إن تفاعلات التأكسد والاختزال بمفهوم فقدان الإلكترونات واكتسابها، ينطبق على تشكل مركبات أيونية مثل MgO . ولكن هذه التعريفات لا تشخص بدقة عملية تكون كلوريد الهيدروجين (HCl) وثاني أكسيد الكبريت (SO_2):



ونظراً لأن HCl و SO_2 مركبان جزيئيان، وليساً أيونيين، فلا يحدث انتقال حقيقي للإلكترونات في أثناء تكوينها، كما هو في حالة MgO . على أي حال، فقد ارتأى الكيميائيون أن يتعاملوا مع هذه التفاعلات، وكأنها تفاعلات تأكسد-اختزال، وذلك لأن النياسات العملية دلت على أن هناك انتقالاً جزيئياً للإلكترونات (من H إلى Cl في HCl ومن S إلى O في SO_2).

ومن أجل تعقب الإلكترونات في تفاعلات التأكسد-اختزال، فإنه من المفيد تعيين أعداد تأكسد للمتفاعلات وللنواتج يدل عدد التأكسد لذرة ما - ويُعرف أيضاً بحالة التأكسد - على عدد الشحنات التي يمكن للذرة في جزيء ما (أو مركب أيوني) أن تمتلكها لو حدث انتقال كامل للإلكترونات. يمكننا إعادة صياغة معادلات تكوين HCl و SO_2 السابقة كالآتي:



الأعداد الشاهرة فوق رموز العناصر هي أعداد التأكسد. في كلا التفاعلين، لا توجد أي شحنة على ذرات العناصر في الجزيئات المتفاعلة. لهذا، فإن أعداد تأكسدها صفر. أما بالنسبة إلى جزيئات النواتج، فإننا نفترض حدوث انتقال كامل للإلكترونات، وأن النترات قد اكتسبت أو فقدت إلكترونات. توضح أعداد التأكسد عدد الإلكترونات "المنقلة".

ونمتن لنا أعداد التأكسد بلمحة بصر التعرف إلى العناصر التي تأكسدت والأخرى التي اختزلت. العناصر التي تظهر زيادة في عدد التأكسد - الهيدروجين والكبريت في المثالين السابقين - قد تأكسدت، في حين اختزل كل من الكلور والأكسجين.

لذلك، فإن عدد التأكسد لكل منهما يُظهر انخفاضاً عن قيمته الأولى. لاحظ أن مجموع عددي تأكسد لكل من H و Cl في HCl (+1 و -1) هو صفر. كذلك إذا جمعنا الشحنات على $S(4+)$ وذرتي $O(2 \times -2)$ ، لكان الناتج صراً. والسبب في ذلك هو أن جزيئات HCl و SO_2 متعادلة، لذا، يجب أن تتساوى الشحنات.

نستخدم القواعد الآتية لتحديد أعداد التأكسد:

1. عدد التأكسد في العناصر الحرة (أي الحالة غير المقترنة)، لكل ذرة هو صفر. لذلك، فإن كل ذرة في H_2 ، Br_2 ، O_2 ، K ، Be ، Na ، و P_4 لها عدد التأكسد نفسه: صفر.
2. أما الأيونات المولدة من ذرة واحدة (أي الأيونات وحيدة الذرة)، فإن عدد التأكسد يساوي شحنة الأيون. فأيون Li^+ له عدد تأكسد +1؛ أيون Be^{2+} ، +2؛ أيون Fe^{3+} ، +3؛ أيون O^{2-} ، -2؛ أيون O^{2-} ، -2؛ وهكذا المعادن القلوية جميعها لها عدد تأكسد +1، والمعادن القلوية الترابية جميعها لها عدد تأكسد +2، وفي مركباتها وللألومنيوم عدد تأكسد +3، وفي مركباته جميعها.
3. عدد التأكسد للأكسجين في معظم مركباته (مثل MgO و H_2O) هو -2، ولكنه -1 في بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) وفي أيون البيروكسيد (O_2^{2-}).
4. عدد التأكسد للهيدروجين هو +1، باستثناء المركبات الثنائية (binary compounds) التي يرتبط فيها بمعدن. فعدد تأكسده في هذه الحالات (مثل CaH_2 ، NaH ، LiH) هو -1.
5. عدد التأكسد للفلور هو -1 في مركباته كلها. ولباقي الهالوجينات (Br ، Cl ، و I) أعداد تأكسد سالبة إذا وجدت على هيئة أيونات هاليد في المركبات. أما عند ارتباطها بالأكسجين، مثل الأحماض الأوكسجينية (Oxoacids) والأيونات الأوكسجينية (انظر الفقرة 7.2) فلها أعداد تأكسد موجبة.
6. مجموع أعداد التأكسد للذرات في الجزيء المتعادل جميعها يجب أن يساوي صفرًا. وفي الأيون كثير الذرات، يكون مجموع أعداد التأكسد لعناصره كلها مساوياً لشحنته الصافية. في أيون الأمونيوم، H_4 ، مثلاً، عدد تأكسد N هو -3، وعدد تأكسد H هو +1، فيكون مجموع أعداد التأكسد $+1 + 4 \times -3 = -7$ ، وهو مساوٍ للشحنة الحاصفة للأيون.
7. لا يشترط أن تكون أعداد التأكسد صحيحة؛ فعدد تأكسد O في أيون السوبر أكسيد، O_2^- ، مثلاً هو $-\frac{1}{2}$.

مثال 4.4

عين أعداد التأكسد للعناصر جميعها في المركبات الآتية:

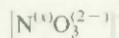


الاستراتيجية: إننا، بشكل عام، نتبع القواعد المذكورة أنفاً لتحديد أعداد التأكسد. تدكر أن المعادن القلوية كلها لها عدد تأكسد +1، وللبيروكسجين في معظم الحالات +1 أيضاً، وللأكسجين -2، وفي مركبات كل منها.

الحل: (أ) بحسب القاعدة 2، فإن الليثيوم له عدد التأكسد +1 (Li^+) وعدد التأكسد للأكسجين -2 (O^{2-}).

(ب) هذه هي صيغة حمض النيتريك، الذي يعطي في المحلول أيون H^+ وأيون NO_3^- .

نرى من القاعدة 4 أن H له عدد تأكسد +1. لذا، يجب أن يكون عدد التأكسد للمجموعة الأخرى (أيون النيتريتات) هو -1. وللأكسجين عدد تأكسد -2، فإذا استعملنا الرمز x للدلالة على عدد تأكسد النيتروجين، فإننا يمكن أن نكتب أيون النيتريتات، هكذا.



(يتبع)

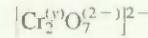
$$x + 3(-2) = -1$$

بحيث إن

$$x = +5$$

أي إن

(ج) نرى من القاعدة 6 أن مجموع أعداد التأكسد في أيون دايكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ ينبغي أن يكون -2. ونعلم أن عدد تأكسد O هو -2. لذا، بقي تحديد عدد تأكسد Cr الذي نشير إليه بالرمز 'x'. ونكتب أيون الدايكرومات هكذا



$$2(x) + 7(-2) = -2$$

حيث إن

$$x = +6$$

أي إن

لتأكد، هل مجموع أعداد التأكسد في كل حالة للذرات جميعها يساوي الشحنة الصافية؟

تمرين تطبيقي: عين أعداد التأكسد للعناصر كلها في المركب والأيون الآتين: (أ) PF_3 ، (ب) MnO_4^- .

مسائل مشابهة 34.4، 45.4.

يوضح الشكل 10.4 صفحة 110 أعداد التأكسد المعروفة للعناصر المألوفة مرتبة تبعاً لمواقعها في الجدول الدوري. يمكن تلخيص محتوى هذا الشكل كالآتي:

- للعناصر المعدنية أعداد تأكسد موجبة، في حين يمكن للعناصر اللا معدنية أن يكون أعداد تأكسدها موجبة أو سالبة.
- أكبر عدد تأكسد يمكن أن يكون لعنصر من المجموعات 7A-1A يساوي رقم مجموعته. الهالوجينات، مثلاً، تقع ضمن المجموعة 7A. لذلك، فإن أكبر عدد تأكسد ممكن لها هو +7.
- عادة ما يكون للمعادن الانتقالية (المجموعات 1B و 3B-8B) كثير من أعداد التأكسد الممكنة.

بعض تفاعلات تأكسد - اختزال مألوفة

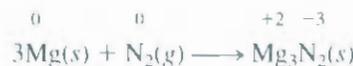
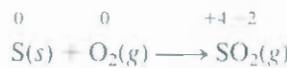
Some Common Oxidation-Reduction Reactions

من بين تفاعلات التأكسد - اختزال المعروفة جيداً تفاعلات كل من:

- أ- الاتحاد (combination) ب- التفكك (decomposition).
- ج- الاحتراق (combustion) د- الإزاحة (displacement).

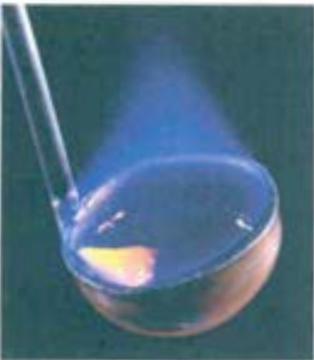
تفاعلات الاتحاد

تتحد في تفاعل الاتحاد مادتان أو أكثر لتكوين ناتج واحد. ومثال ذلك،



تفاعلات التفكك

تفاعلات لتفكك على عكس تفاعلات الاتحاد. تحديداً، فإن تفاعل التفكك هو تفكك مركب ما إلى جزأين أو أكثر. ومثال ذلك:



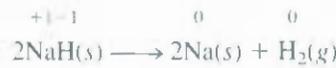
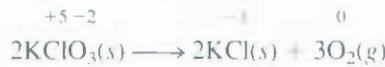
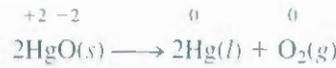
كبريت يحترق في الهواء مكوناً ثاني أكسيد الكبريت.

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

الشكل 10.4

أعداد التأكسد للعناصر في مركباتها. أعداد التأكسد الأكثر شيوعاً ملونة.

ومثال ذلك:



لاحظ أننا قد أظهرنا أعداد التأكسد للعناصر التي تأكسدت أو اختزلت فقط.



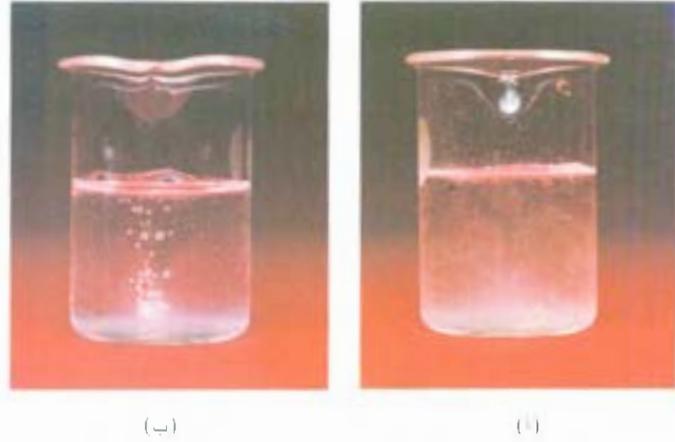
يتفكك HgO بالتسخين ليعطي Hg و O₂.

تفاعلات الاحتراق

تفاعل الاحتراق هو تفاعل مادة ما مع الأكسجين، ويكون مصحوباً عادةً بانطلاق حرارة وصوت ليعتبر لهيب.

الشكل 11.4

تفاعل (أ) صوديوم (Na) و (ب) كالسيوم (Ca) مع ماء بارد. لاحظ أن التفاعل مع Na أشد من التفاعل مع Ca.



جميع الأحمال هي تفاعلات لأكسدة و الاختزال

إن تفاعل الماغنسيوم والكبريت مع الأكسجين السابق ذكرهما هما تفاعلا احتراق. وإن احتراق البروبان (C_3H_8)، أحد مكونات الغاز الطبيعي الذي يستخدم لأعمال التسخين والطبخ المنزلية، هو مثال آخر:



تفاعلات الإزاحة

يحل في تفاعل الإزاحة أيون (أو ذرة) في مركب ما محل أيون (أو ذرة) لعنصر آخر؛ تصنف غالبية تفاعلات الإزاحة في واحدة من الإزاحات الآتية: أ- هيدروجينية، ب- معدنية، ج- هالوجينية.

1. إزاحة الهيدروجينية. إن المعادن القلوية جميعها وبعض المعادن القلوية الترابية (Ba، Ca، Sr)، التي هي الأكثر نشاطاً من بين لعناصر المعدنية، تحل محل الهيدروجين في الماء (شكل 11.4):

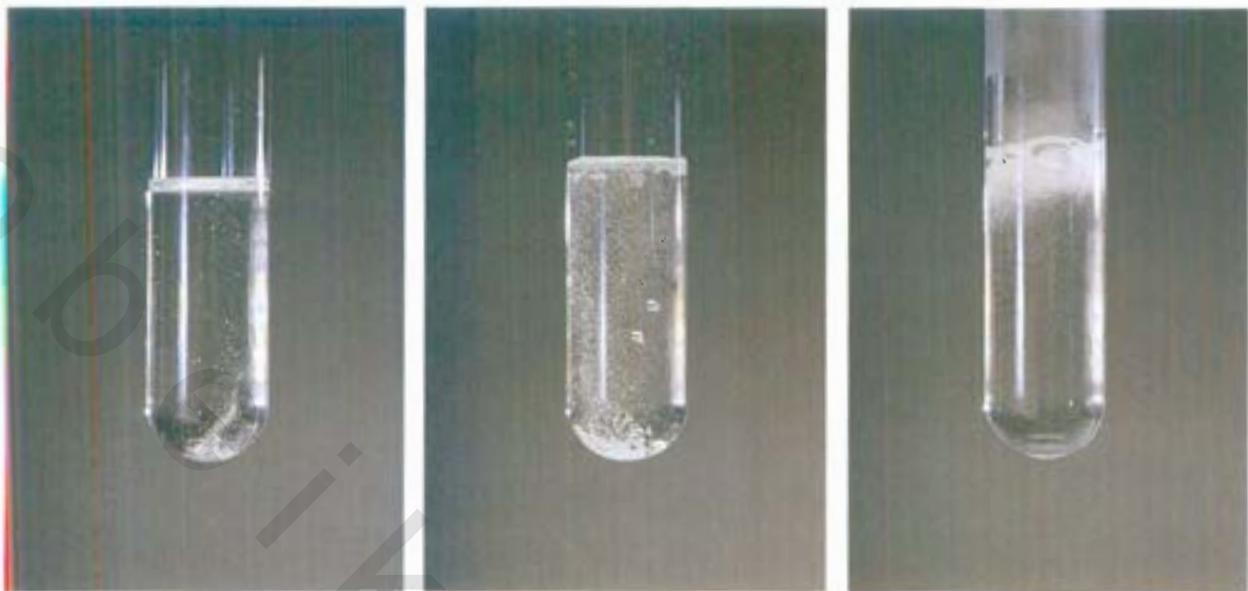


تستطيع كثير من المعادن، بما فيها تلك التي لا تتفاعل مع الماء أن تحل محل الهيدروجين في الأحماض. لا يتفاعل الزنك (Zn) والماغنسيوم (Mg) مثلاً مع الماء البارد، ولكنهما يتفاعلان مع حمض الهيدروكلوريك كالتالي:



يوضح شكل 2.4 تفاعل حمض الهيدروكلوريك مع كل من الحديد (Fe)، والزنك (Zn)، والماغنسيوم (Mg). وتستخدم هذه التفاعلات لتحضير غاز الهيدروجين مخبرياً.

2. الإزاحة المعدنية. من الممكن أن يحل معدن ما في مركب ليحل محل معدن آخر في حالته غير المرتبطة. فمثلاً



الشكل 12.4

من اليسار إلى اليمين: تفاعلات كل من الحديد (Fe)، والزنك (Zn)، والمغنسيوم (Mg) مع حمض الهيدروكلوريك لتشكيل غاز هيدروجين وكلوريدات المعادن ($MgCl_2$ ، $ZnCl_2$ ، $FeCl_2$). تتضح فعالية هذه المعادن من سرعة تصاعد غاز الهيدروجين، وهي بطء ما تكون للمعدن الأقل نشاطاً، Fe ، وأسرعها تكون للمعدن الأكثر نشاطاً، Mg .

عند إضافة معدن الزنك إلى محلول يحتوي سلفات النحاس ($CuSO_4$)، فإنه يقوم بإزاحة أيونات Cu^{2+} من المحلول (شكل 13.4):



والمعادلة الأيونية الصافية هي:



وبالمثل، فإن النحاس المعدني يزيح أيونات الفضة من محلول يحتوي نترات الفضة ($AgNO_3$) (موضح أيضاً في شكل 13.4):



والمعادلة الأيونية الصافية هي:



إن عكس أدوار المعادن سيؤدي إلى عدم حدوث تفاعل. بتعبير آخر، لن يزيح معدن النحاس أيونات الزنك من سلفات الزنك، ومعدن الفضة كذلك لن يزيح أيونات النحاس من نترات النحاس.

هناك طريقة سهلة للتنبؤ فيما إذا كان تفاعل إزاحة هيدروجينية أو معدنية سيحدث فعلاً أم لا، وذلك بالرجوع إلى سلسلة النشاط (activity series) (وتسمى أحياناً السلسلة الإلكتروكيميائية)، وهي مبينة في شكل 14.4. أساساً، فإن سلسلة النشاط هي ملخص لنتائج كثير من تفاعلات إزاحة مشابهة لتلك التي تمت ملاحظتها. وبحسب هذه السلسلة، فإن أي معدن أعلى الهيدروجين يمكنه إزاحته من الماء أو من حمض، أما المعادن أسفل الهيدروجين فإنها لن تتفاعل مع الماء ولا مع حمض أيضاً. في الواقع، فإن أي معدن مذكور في السلسلة يتفاعل مع

$Li \rightarrow Li^+ + e^-$	
$K \rightarrow K^+ + e^-$	تتفاعل مع الماء البارد
$Ba \rightarrow Ba^{2+} + 2e^-$	
$Ca \rightarrow Ca^{2+} + 2e^-$	لتعطي H_2
$Na \rightarrow Na^+ + e^-$	
$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$	
$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$	تتفاعل مع البخار
$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	
$Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e^-$	لتعطي H_2
$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	
$Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e^-$	
$Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^-$	
$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$	تتفاعل مع الأحماض
$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$	لتعطي H_2
$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	
$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	
$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$	لا تتفاعل مع الماء أو الأحماض
$Hg \rightarrow Hg^{2+} + 2e^-$	لتعطي H_2
$Pt \rightarrow Pt^{2+} + 2e^-$	
$Au \rightarrow Au^{3+} + 3e^-$	

الشكل 14.4

سلسلة النشاط للمعادن.
المعادن مرتبة وفقاً لقدرتها على إزاحة الهيدروجين من حمض أو من الماء. Li (ليثيوم) هو المعدن الأكثر نشاطاً. و Au (ذهب) هو الأقل نشاطاً.

والمعادلات الأيونية هي:



إن البروم الجزيئي بدوره يستطيع إزاحة أيون اليوديد في المحلول:



وإن عكس أدوار الهالوجينات لا يؤدي إلى تفاعل. أي إن البروم لا يستطيع إزاحة أيونات الكلوريد، وكذلك لا يستطيع اليود إزاحة أيونات البروميد أو الكلوريد.



يتم إنتاج البروم (سائل أحمر مدخن) صناعياً بتأثير الكلور في مياه البحر، وهي مصدر غني بأيونات Br^- .

5.4 تركيز المحاليل Concentration of Solutions

إذا أردنا دراسة الحسابات الكيميائية في المحاليل، فعلى معرفة مقدار ما لدينا من المتفاعلات في المحلول، وكيف لنا أن نتحكم في كميات المتفاعلات المستخدمة لإتمام تفاعل ما في المحلول المائي.

إن تركيز المحلول هو كمية المذاب الموجودة في مقدار معلوم من المحلول. (سوف نقتصر في هذه المناقشة أن المذاب سائل أو صلب، وأن المذيب سائل). يمكن التعبير عن تركيز محلول ما بطرق متعددة، مثلما سنرى في الفصل 12. سوف نتناول هنا واحدة من أهم الوحدات المستخدمة في الكيمياء، وهي المولارية (M)، و التركيز المولاري. وهو عدد مولات المذاب في لتر من المحلول. وتُعرف المولارية بأنها:

$$\text{المولارية} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{لترات المحلول}}$$

(1.4)

ويمكن صياغة المعادلة (1.4) جبرياً كالآتي:

$$M = \frac{n}{V} \quad (2 -)$$

حيث تشير n إلى عدد مولات المذاب، و V إلى حجم المحلول باللترات.

أي إن محلولاً $1.46 M$ من جلوكوز ($C_6H_{12}O_6$)، ويكتب $1.46 M C_6H_{12}O_6$ ، يحتوي 1.46 مولاً من المذاب ($C_6H_{12}O_6$) في 1 ل من المحلول؛ وأن محلولاً $0.52 M$ من اليوريا $[(NH_2)_2CO]$ ، ويكتب $0.52 M (NH_2)_2CO$ ، يحتوي 0.52 مولاً من $(NH_2)_2CO$ (المذاب) في لتر واحد (1 L) من المحلول؛ وهكذا.

إننا - بالطبع - لا نتعامل دائماً بمحاليل حجمها 1L بالضبط. ولن تكون هناك أي مشكلة إذا تذكرنا أن نُحول حجم المحلول إلى لترات. وهكذا، فإن محلولاً من 500-mL محتوياً على 0.730 من مولات $C_6H_{12}O_6$ يكون تركيزه $1.46 M$:

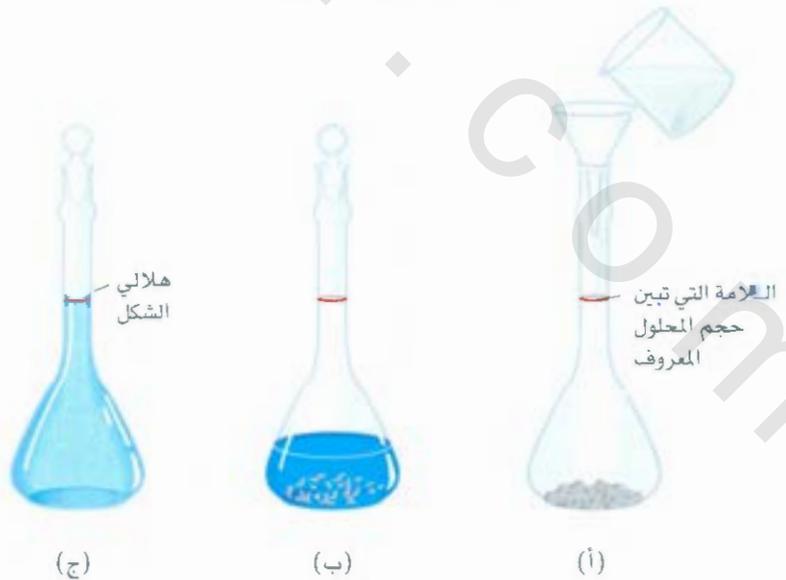
$$M = \text{المولارية} = \frac{0.730 \text{ mol}}{0.500 \text{ L}} = 1.46 \text{ mol/L} = 1.46 M$$

بمحصاً ملاحظة أن وحدة المولارية هي مولات لكل لتر. لذا، فإن محلولاً من 500-mL محتوياً 0.730 من مولات $C_6H_{12}O_6$ يكافئ 1.46 mol/L أو $1.46 M$. لاحظ أن التركيز، مثل الكثافة، هو من الخصائص اللاكمية؛ لذا، فإن مقداره لا يعتمد على كمية المحلول الموجودة.

إن طريقة تحضير محلول ذي مولارية معلومة هي كالآتي: يوزن المذاب أولاً بشكل صحيح، ثم يُنقل إلى دورق حجري عن طريق قمع (شكل 15.4) ثم يُضاف الماء إلى الدورق الذي يُرج بلطف لإذابة المادة الصلبة. وبعد أن تذوب المادة جميعها، يضاف المزيد من الماء إلى أن يصل مستوى المحلول إلى الإشارة الحجمية للدورق. يُمكننا حساب مولارية المحلول باستخدام المعادلة (1.4) وكذلك من معرفتنا لحجم المحلول في الدورق وكمية المادة (عدد المولات) المذاب. لاحظ أن هذه الطريقة لا تتطلب معرفة كمية الماء المضافة، ما دام حجم المحلول النهائي معلوماً.

الشكل 15.4

تحضير محلول ذي مولارية معلومة.
(أ) تنقل كمية معلومة من المذاب الصلب إلى الدورق الحجمي؛ ثم يضاف الماء بواسطة قمع.
(ب) يذاب الصلب بالرج الخفيف للدورق. (ج) يضاف المزيد من الماء. بعد أن يذوب الصلب تماماً، إلى حين وصول مستوى المحلول إلى العلامة. نستطيع حساب المولارية من معرفتنا بحجم المحلول وكمية المادة المذابة.



رسم متحركة
تحضير محلول
رسم متحركة ARIS

مثال 5.4

محلول $K_2Cr_2O_7$

إلى كم جرام من دايكرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$) نحتاج لتحضير محلول بتركيز $2.16 M$ وحجم $250 mL$ ؟

الاستراتيجية: ما عدد مولات $K_2Cr_2O_7$ في $1 L$ (أو $1000 mL$) من محلول $2.16 M K_2Cr_2O_7$ ؟ بحجم $250 mL$ ؟ كيف نُحوّل المولات إلى جرامات؟

الحل: الخطوة الأولى هي حساب عدد مولات $K_2Cr_2O_7$ في $250 mL$ أو $0.250 L$ من محلول $2.16 M$:

$$\begin{aligned} \text{moles of } K_2Cr_2O_7 &= 0.250 \cancel{\text{L محلول}} \times \frac{2.16 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}{1 \cancel{\text{L محلول}}} \\ &= 0.540 \text{ mol } K_2Cr_2O_7 \end{aligned}$$

ولأن كتلة $K_2Cr_2O_7$ المولية هي $294.2 g$ فإن

$$\begin{aligned} \text{grams of } K_2Cr_2O_7 \text{ needed} &= 0.540 \text{ mol } K_2Cr_2O_7 \times \frac{294.2 \text{ g } K_2Cr_2O_7}{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7} \\ &= 159 \text{ g } K_2Cr_2O_7 \end{aligned}$$

التحقق: تُحسب الكتلة من [المولارية (mol/L) × الحجم (L) × الكتلة المولية (g/mol)] أو $[2 \text{ mol/L} \times 0.25 \text{ L} \times 300 \text{ g/mol}] = 150 \text{ g}$. لذلك، فالإجابة معقولة.

مسائل مشابهة: 4.65، 4.75.

تمرين تطبيقي: ما مولارية $85.0 mL$ من محلول إيثانول (C_2H_5OH) الذي يحتوي على 1.77 إيثانول؟

مثال 6.4

يحتاج كيميائي في تحليل بيوكيميائي إلى إضافة $3.81 g$ جلوكوز إلى مزيج التفاعل احسب الحجم بالمليترات من محلول جلوكوز $2.53 M$ الواجب عليه استخدامه.

الاستراتيجية: علينا أولاً حساب عدد المولات في $3.81 g$ جلوكوز، ثم نستخدم المعادلة (2.4) لحساب الحجم.

الحل: من الكتلة المولية للجلوكوز، فإننا نكتب:

$$3.81 \text{ g } C_6H_{12}O_6 \times \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.2 \text{ g } C_6H_{12}O_6} = 2.114 \times 10^{-2} \text{ mol } C_6H_{12}O_6$$

ثم نحسب حجم المحلول الذي يحتوي على 2.114×10^{-2} من مولات المذاب. إعادة ترتيب المعادلة (2.4) تعطي

$$\begin{aligned} V &= \frac{n}{M} \\ &= \frac{2.114 \times 10^{-2} \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{2.53 \text{ mol } C_6H_{12}O_6 / \text{L soln}} \times \frac{1000 \text{ mL soln}}{1 \text{ L soln}} \\ &= 8.36 \text{ mL soln} \end{aligned}$$

التحقق: يحتوي اللتر الواحد من المحلول 2.53 من مولات $C_6H_{12}O_6$. لذلك، فعدد المولات في $8.36 mL$ هو $8.36 \times 10^{-3} L$ هو $(2.35 \text{ mol} \times 8.36 \times 10^{-3})$ أو $2.12 \times 10^{-2} \text{ mol}$. يعود سبب الاختلاف الطفيف إلى الاختلاف في طريقة التقريب.

مسألة مشابهة: 4.95.

مثال تطبيقي: ما حجم محلول $0.315 M NaOH$ الذي يحتوي على $6.22 g$ من $NaOH$ (بالمليترات)؟

تخفيف المحاليل Dilution of Solutions

رسوم متحركة
تحضير محلول بالتخفيف
رسوم متحركة ARIS



محلولان مختلفان في التركيز من $KMnO_4$

يُصنّف عادةً بمحليل مُركّزة في غرفة تخزين المختبر لاستخدامها عند الحاجة. كثيراً ما نلجأ إلى تخفيف هذه المساليل التخزينية (Stock Solutions) قبل استخدامها. إن التخفيف (dilution) هو الطريقة المتبعة في تحضير محلول مخفّف من آخر أكثر تركيزاً.

لنفترض أننا نرغب في تحضير 1 L من محلول $0.400 M KMnO_4$ وذلك من محلول $1.00 M KMnO_4$. أي إننا نحتاج إلى 0.400 مول $KMnO_4$. نظراً لأن هناك 1.00 مول $KMnO_4$ في 1 L من محلول $1.00 M KMnO_4$ ، فإن هناك 0.400 مول $KMnO_4$ في 0.400 L من المحلول نفسه:

$$\frac{1.00 \text{ mol}}{1 \text{ L محلول}} = \frac{0.400 \text{ mol}}{0.400 \text{ L محلول}}$$

لذلك، علينا أن نأخذ 400 mL من محلول $1.00 M KMnO_4$ ونخففها إلى 1000 mL بإضافة الماء (= ورق حجمي 1-L). وهكذا نحصل على 1 L من المحلول المرغوب به تركيز $0.400 M KMnO_4$.

من المفيد أن نتذكّر عند إجراء عملية تخفيف، أن إضافة المزيد من المذيب إلى مقدار معين من المحلول التخزيني يؤدي إلى تغيير (خفض) تركيز المحلول دون أن يغيّر عدد مولات المذاب الموجودة في المحلول (ش 16.4). وبعبارة أخرى، فإن عدد مولات المذاب قبل التخفيف = عدد مولات المذاب بعد التخفيف.

ولأنّ المولارية هي عدد مولات المذاب في لتر واحد من المحلول، فإن عدد مولات المذاب يساوي:

$$\text{عدد مولات المذاب} = \text{عدد مولات المذاب} \times \text{حجم المحلول (بالتر)} = \text{عدد مولات المذاب} \times V$$

$$MV = \text{مولات المذاب}$$

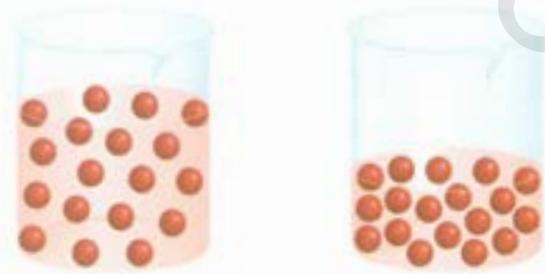
لأنّ المذاب كله قد جاء من المحلول التخزيني، فإننا نستنتج أن:

$$M_1V_1 = M_2V_2 \quad (3.4)$$

عدد مولات المذاب قبل التخفيف = عدد مولات المذاب بعد التخفيف.

الشكل 16.4

تخفيف محلول عالي التركيز (أ) إلى آخر أقل تركيزاً (ب) لا يغيّر عدد كينونات المذاب (وهي 18).



(ب)

(أ)

حيث M_1 و M_2 هما التركيزان الابتدائي والنهائي للمحلول بالمولارية، في حين V_1 و V_2 هما الحجمان الابتدائي والنهائي، على التوالي. وبالتطبع، فإن الوحدات لكل من V_1 و V_2 يجب أن تكون نفسها (mL أو L) حتى يكون الحساب صحيحاً. ولكي تتأكد من معقولية نتائجك، تأكد أن $M_1 > M_2$ ، وأن $V_1 > V_2$.

مثال 7.4

وضّح كيف تحضّر 5.00×10^2 mL من محلول H_2SO_4 1.75 M مستخدماً محلولاً تعزيباً $8.61 M H_2SO_4$.

الاستراتيجية: لأن تركيز المحلول النهائي أقل من تركيز المحلول الأصلي، فإن لدينا عملية تخفيف. تذكر أن تركيز المحلول ينخفض في عملية التخفيف، إلا أن عدد مولات المذاب لا يتغير.

الحل: نضع المعطيات في جدول تمهيداً للعملية الحسابية

$$\begin{array}{l} M_1 = 8.61 M \quad M_2 = 1.75 M \\ V_1 = ? \quad V_2 = 5.00 \times 10^2 \text{ mL} \end{array}$$

وندخلها في المعادلة (3.4).

$$\begin{aligned} (8.61 M)(V_1) &= (1.75 M)(5.00 \times 10^2 \text{ mL}) \\ V_1 &= \frac{(1.75 M)(5.00 \times 10^2 \text{ mL})}{8.61 M} \\ &= 102 \text{ mL} \end{aligned}$$

وهكذا، فإنه يتعيّن علينا أن نحفّف 102 mL من محلول $8.61 M H_2SO_4$ بما يكفي من الماء. في دورق حجمي سعته 500-mL للحصول على التركيز المطلوب.

التحقق: لأن الحجم الابتدائي أقل من الحجم النهائي، فإن الجواب معقول.

تمرين تطبيقي: كيف يمكن تحضير 2.00×10^2 mL من محلول $0.866 M NaOH$ بدءاً بمحلول تخزيني $5.07 M$ ؟

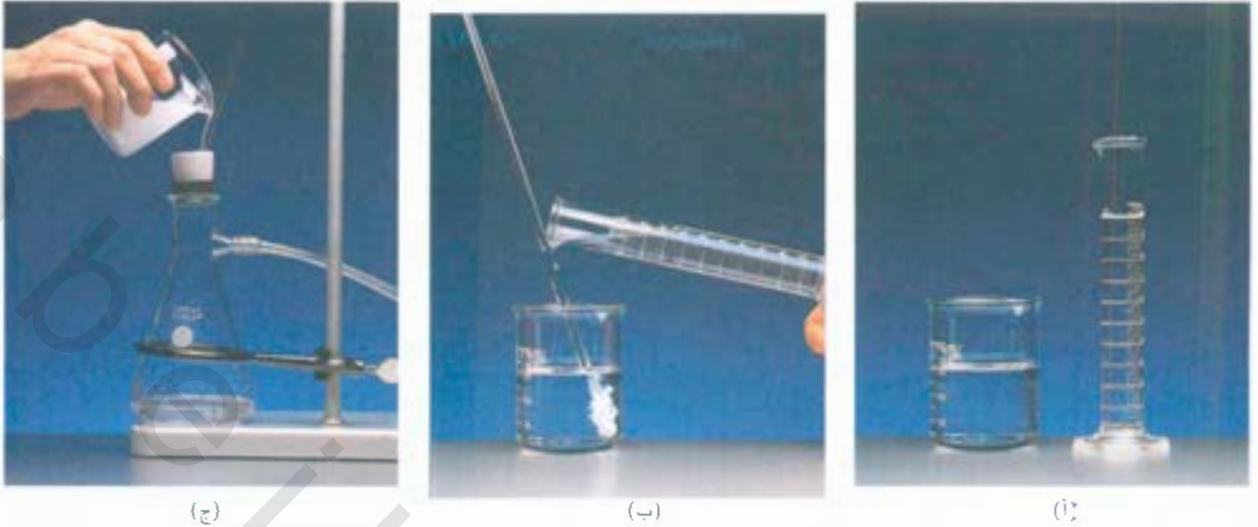
مسائل مشابهة 65.4 - 66.4

6.4 الحسابات الكيميائية في المحاليل Solution Stoichiometry

لقد درسنا في الفصل 3 الحسابات الكيميائية على طريقة المول التي تتعامل مع المعاملات في المعادلة الكيميائية بوصفها أعداد المولات للمتفاعلات والنواتج. وعندما نتعامل بمحاليل معروفة المولارية، علينا أن نستخدم العلاقة $MV = \text{عدد مولات المذاب}$. وسوف نتناول هنا نوعين شائعين للحسابات الكيميائية في المحاليل هم: التحليل الوزني ومعايرة الحمض - قاعدة.

التحليل الوزني Gravimetric Analysis

التحليل الوزني تقنية تحليلية مبنية على قياس الكتلة. تشتمل واحدة من تجارب التحليل الوزني على تكوين **راسب**، ومن ثمّ عزله، وتعيين كتلته، وتستخدم هذه الطريقة عموماً للمركبات الأيونية. تذاب مادة معهولة التكوين في **ماء**، وتترك لتتفاعل مع مادة أخرى لتكوّن راسباً. يُفصل الراسب بالترشيح، ومن ثمّ يُجفّف، ويوزن. يمكننا أن نحسب كتلة **مكوّن كيميائي معيّن** (أنيون أو كاتيون) في العينة الأصلية إذا علمنا كتلة الراسب وصيغته الكيميائية. **وتتطلب** حساب التكوين المولي لهذا المكوّن من كتلته، وكتلة العينة الأصلية.



(ج)

(ب)

(أ)

الشكل 17.4

الخطوات الأساسية لتحليل الوزني: (أ) محلول يحتوي على كمية معلومة من NaCl في كأس. (ب) ترسيب AgCl بإضافة محلول AgNO_3 من مخبر مُدرّج. العامل الفائض في هذا التفاعل هو AgNO_3 والعامل المحدّد هو NaCl . (ج) عرش المحلول الذي يحتوي على راسب AgCl عن طريق جفنة ذات قرص نفاذ موزونة سابقاً تسمح بنفاذ السائل (وليس الراسب). تؤخذ الجفنة، وتجفف في فرن، ثم توزن ثانية. الفرق بين الكتلة الحالية، وكتلة الجفنة فارغاً هو كتلة AgCl لراسب.

أحد التفاعلات الذي يُدرس في التحليل الوزني، لأنه يمكن الحصول على المتفاعلات بصورة نقيّة، هو:



والمعادّة الأيونية الصلبيّة هي:



الراسب هو AgCl (انظر جدول 2.4). لنقل، على سبيل المثال: إننا مهتمون بمعرفة نقاوة عينة NaCl حصلنا عليها من ما البحر. نحتاج من أجل ذلك إلى تحديد كتلة Cl المتّوية في NaCl عملياً. نأخذ أولاً عينة موزونة بدقة من NaCl نذيبها في الماء ثم نضيف من محلول AgNO_3 إلى محلول NaCl ما يكفي لترسيب أيونات Cl جميعها الموجود في المحلول على هيئة AgCl . وهكذا يكون NaCl هو العامل المحدد، أما AgNO_3 فهو العامل الفائض. يُفصل راسب AgCl من المحلول بالترشيح، ومن ثم يُجفّف، ويوزن. نستطيع أن نحسب كتلة Cl من كتلة AgCl التي تمّ تحديدها، مستخدمين كتلة Cl المتّوية في AgCl . ولأن هذه الكمية من Cl هي نفسها التي وجدت في عينة NaCl الأصليّة فإننا، نستطيع حساب نسبة Cl المتّوية بالكتلة في NaCl ومن ثم حساب نقاوتها. يوضّح الشكل 17.4 كيفية إجراء هذه العملية.

تحليل الوزني تقنية ذات مصداقية عالية؛ لأنه يمكن قياس كتلة العينة بشكل صحيح. ولكن هذه الطريقة تطبق على التفاعلات التي تصل إلى الاكتمال فقط. أو يكاد مردودها يصل إلى 100 في المئة. فلو أن AgCl لم يكن غير ذائب، بل كان يذوب قليلاً، لأصبح من غير الممكن إزالة أيونات Cl جميعها من محلول NaCl وستكون الحسابات التي تعقب ذلك غير صحيحة.

مثال 8.4

عينة مقدارها 0.5662 g من مركب أيوني يحتوي على أيونات كلوريد ومعدن مجهول أُذيبت في الماء وعولجت بفائض من AgNO_3 . فإذا ترسب 1.0882 g AgCl ، ما النسبة المئوية بالكتلة لـ Cl^- في المركب الأصلي؟

الاستراتيجية: مطلوب منا حساب كتلة Cl^- المثوية في عينة مجهولة، وهي:

$$\% \text{Cl} = \frac{\text{mass of Cl}}{0.5662 \text{ g sample}} \times 100\%$$

إن المصدر الأوحده لأيونات Cl^- هو المركب الأصلي. ينتهي المطاف بهذه الأيونات في راسب AgCl . هل يمكننا حساب كتلة أيونات Cl^- إذا علمنا الكتلة المثوية لـ Cl^- في AgCl ؟

الحل: الكتل المولية لكل من Cl^- و AgCl هي 35.45 g و 143.4 g، على الترتيب. لذلك فالكتلة المثوية لـ Cl^- في AgCl هي:

$$\% \text{Cl} = \frac{35.45 \text{ g Cl}}{143.4 \text{ g AgCl}} \times 100\% = 24.72\%$$

نحسب بعد ذلك كتلة Cl^- في 1.0882 g من AgCl . ولهذا، فإننا نُحوّل 24.72 في المئة إلى 0.2472 ونكتب:

$$\text{mass of Cl} = 0.2472 \times 1.0882 \text{ g} = 0.2690 \text{ g}$$

ولأن المركب الأصلي يحتوي على هذه الكمية من أيونات Cl^- أيضاً، فإن كتلة Cl^- المثوية في المركب هي:

$$\% \text{Cl} = \frac{0.2690 \text{ g}}{0.5662 \text{ g}} \times 100\% = 47.51\%$$

تمرين تطبيقي: أُذيبت عينة مقدارها 0.3220 g من مركب أيوني يحتوي على أيون برصيد (Br^-) في الماء، وعولجت بكمية وافرة من AgNO_3 . فإذا بلغت كتلة AgBr الراسب 0.6964 g، فما النسبة المئوية بالكتلة لـ Br^- في المركب الأصلي؟

إن التحليل الوزني عموماً لا يحدد ماهية المادة المجهولة لكنه يضيّق الاحتمالات.

مسألة مشابهة 27.4

معايير حمض - قاعدة Acid-Base Titrations

لعل أفضل الطرق ملاءمة لإجراء الدراسات الكمية لتفاعلات التعادل بين حمض وقاعدة هي الطريقة المعروفة بالمعايرة. وفيها، يُضاف محلول معلوم التركيز يُعرف بالمحلول القياسي تدريجياً إلى محلول آخر مجهول تركيزه. إلى أن يكتمل التفاعل الكيميائي بين المحلولين. وإذا علمنا حجم كل من المحلولين: القياسي والمجهول المستخدم في المعايرة، إضافة إلى تركيز المحلول القياسي، فإننا نستطيع حساب تركيز المحلول المجهول.

إن هيدروكسيد الصوديوم واحدة من القواعد ذات الاستخدام الواسع في المختبر. لكن نظراً لصعوبة الحصول على هيدروكسيد الصوديوم بحالة نقية، فإن محلول هيدروكسيد الصوديوم يحتاج إلى أن نجعله قياسيًّا قبل استخدامه في عمل تحليلي صحيح. ويمكننا ذلك عن طريق معايرته بمحلول حمض معلوم التركيز.

الشكل 18.4

(أ) جهاز معايرة حمض - قاعدة، يضاف محلول NaOH من السَّحَاحَة إلى محلول KHP في دورق إيرلنماير. (ب) يظهر لون زهري مُحمَّر عند الوصول إلى نقطة التكافؤ. جرى تكثيف اللون هنا لإظهاره في الصورة.



(ب)



(أ)



فتالات البوتاسيم الهيدروجينية

إن الحمض الذي يتم اختياره عادة لهذه المهمة هو حمض أحادي البروتون يُدعى فتالات البوتاسيوم الهيدروجينية (KHP). وصيغتها الجزيئية هي $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$. إن KHP مادة صلبة، بيضاء ذائبة، وهي متوافرة تجارياً بصورة عالية نقاوة، والتفاعل بين KHP وهيدروكسيد الصوديوم هو:



المعادلة الأيونية الصافية هي:



وضح الشكل 18.4 طريقة إجراء المعايرة، توضع أولاً كمية معلومة من KHP في دورق إيرلنماير، ويضاف القليل من الماء للحصول على محلول. ثم يضاف محلول KHP من سحاحة إلى أن تصل إلى نقطة التكافؤ (equivalence point) وهي النقطة التي يكون عندها الحمض قد تفاعل بالكامل أو تعادل مع القاعدة. يُستدل على نقطة التكافؤ عادة من تغير حاد يحصل في لون الكاشف في محلول الحمض. الكواشف، في معايرات حمض - قاعدة، هي مواد ذات ألوان في الوسط الحمضي مختلفة عنها في الوسط القاعدي. من الكواشف شائعة الاستخدام الفينولفثالين، وهو عديم اللون في المحاليل الحمضية والمتعادلة، لكنه زهري مُحمَّر في المحاليل القاعدية. وعند نقطة التعادل، فإن KHP كله يكون قد تعادل مع NaOH المضافة وما زال المحلول عديم اللون. ولكن إذا أضفنا مجرد نقطة واحدة من محلول NaOH من السَّحَاحَة، فإن المحلول يظهر على الفور باللون الزهري؛ لأن المحلول أصبح قاعدياً.

مثال 9.4

وجد أحد الطلاب، في تجربة معايرة، أن 0.5468 g من KHP احتاجت إلى 23.48 mL لمعادلتها. ما تركيز محلول NaOH (بالمولارية)؟

(يتبع)

الاستراتيجية: نرغب في تحديد مولارية محلول NaOH.

ما تعريف المولارية؟

$$\text{المولارية لـ NaOH} = \frac{\text{mol NaOH}}{\text{L. soln}}$$

يجب أن يوجد
معطى
يحسب

إن حجم محلول NaOH معطى في المسألة. لذلك، نحتاج إلى إيجاد عدد مولات NaOH. نحسب المولارية. نرى من المعادلة السابقة للتفاعل بين KHP و NaOH والموضحة في النص، أن مولاً واحداً من KHP يعادل مولاً واحداً من NaOH. ما عدد مولات KHP الموجود في 0.5468 g من KHP؟

الحل: نحسب أولاً عدد مولات KHP المستهلكة في المعايرة:

$$\begin{aligned} \text{moles of KHP} &= 0.5468 \text{ g KHP} \times \frac{1 \text{ mol KHP}}{204.2 \text{ g KHP}} \\ &= 2.678 \times 10^{-3} \text{ mol KHP} \end{aligned}$$

لأن $1 \text{ mol KHP} \cong 1 \text{ mol NaOH}$ ، فإنه يجب أن يكون هناك 2.678×10^{-3} مولى NaOH في 23.48 mL من محلول NaOH.

أخيراً، نحسب عدد مولات NaOH في 1 L من المحلول، أو المولارية كالاتي:

$$\begin{aligned} \text{NaOH soln مولارية} &= \frac{2.678 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}}{23.48 \text{ mL soln}} \times \frac{1000 \text{ mL soln}}{1 \text{ L soln}} \\ &= 0.1141 \text{ mol NaOH/1 L soln} = 0.1141 \text{ M} \end{aligned}$$

تمرين تطبيقي: إلى كم جرام نحتاج من KHP لمعادلة 18.64 mL من محلول NaOH 0.104 M؟

تذكر أن KHP هي $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$

مسائل مشابهة 77.4، 4، 87.

إن تفاعل التعادل بين NaOH و KHP هو واحد من أبسط أنواع تعادل حمض - قاعدة المعروفة. لنفترض أننا نرغب في استخدام حمض ثنائي البرتون مثل H_2SO_4 للمعايرة بدلاً من KHP. عندها يُمثل التفاعل بالمعادلة الآتية:



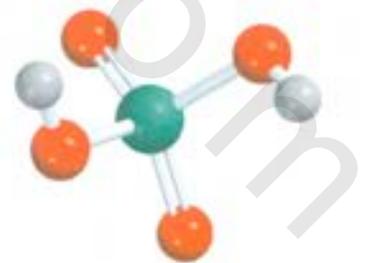
لأن $2 \text{ mol NaOH} \cong 1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$ ، فإننا نحتاج من NaOH للتفاعل التام مع محلول H_2SO_4 إلى ضعف ما نحتاج إليه منها لمحلول من حمض أحادي البرتون مثل HCl بالتركيز المولاري والحجم نفسيهما. ومن ناحية أخرى، فإننا نحتاج إلى ضعف الكمية من HCl لمعادلة محلول من $\text{Ba}(\text{OH})_2$ مقارنة بمحلول من NaOH له التركيز والحجم نفسه لكل منهما؛ لأن مولاً واحداً من $\text{Ba}(\text{OH})_2$ يعطي مولين من أيونات OH^- :



تذكر دائماً، في الحسابات المتعلقة بمعادلات حمض - قاعدة، بغض النظر عن الحمض أو القاعدة المشاركة في التفاعل، أن العدد الكلي لأيونات H^+ التي تفاعلت عند نقطة التكافؤ يجب أن يساوي العدد الكلي لأيونات OH^- التي تفاعلت.

مثال 10.4

كم مليتراً (mL) من محلول NaOH 0.610 M مطلوبة لمعادلة 20.0 mL من محلول H_2SO_4 0.245 M (يتبع)



يملك H_2SO_4 اثنين من البروتونات القابلة للتأين.

لاستراتيجية نرغب في حساب حجم محلول NaOH. من تعريف المولارية [انظر المعادلة (1.4)], فإننا

$$L \text{ soln} = \frac{\text{mol NaOH}}{\text{المولارية}}$$

يجب أن يوجد
معطى
يحسب

لاحظ من معادلة التعادل المذكورة آنفاً، أن مولاً واحداً من H_2SO_4 يعادل مولين من NaOH. ما عدد مولات H_2SO_4 الموجودة في 20.0 mL من محلول H_2SO_4 0.245 M ما عدد مولات NaOH التي يمكن لهذه الكمية من H_2SO_4 أن تعادلها؟

الحل: نحسب أولاً عدد مولات H_2SO_4 في 20.0 mL من المحلول:

$$\begin{aligned} \text{moles } H_2SO_4 &= \frac{0.245 \text{ mol } H_2SO_4}{1000 \text{ mL soln}} \times 20.0 \text{ mL soln} \\ &= 4.90 \times 10^{-3} \text{ mol } H_2SO_4 \end{aligned}$$

ولاحظ من الحسابات الكيميائية أن NaOH مولين $\approx H_2SO_4$ مولاً واحداً. لذلك، فإن عدد مولات NaOH المتفاعلة يجب أن تكون $2 \times 4.90 \times 10^{-3}$ مول، أي 9.80×10^{-3} مول. ومن تعريف المولارية [انظر المعادلة (1-)], فإن

$$\frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{المولارية}} = \text{لترات المحلول}$$

أو

$$\begin{aligned} \text{حجم NaOH} &= \frac{9.80 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}}{0.610 \text{ mol/L soln}} \\ &= 0.0161 \text{ L or } 16.1 \text{ mL} \end{aligned}$$

مسألة مشابهة 97.4 (ب)، (ج)

تمرين تطبيقي: كم مليمترًا من محلول H_2SO_4 1.28 M نحتاج إلى معادلة 60.2 mL من محلول KOH تركيزه 0.427 M

المعادلات المفتاحية

$\frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{لترات المحلول}} = \text{المولارية (M)}$	(1.4)	تعريف المولارية
$M = \frac{n}{V}$	(2.4)	تعريف المولارية
$M_1V_1 = M_2V_2$	(3.4)	تعريف المحلول

ملخص الحقائق والمفاهيم

- المحليل المائية موصلة كهربائياً إذا كانت المواد المذابة إلكتروليتيّة. أما إذا كانت المذابات لا إلكتروليتيّة، فإن المحاليل لا توصل الكهرباء.
- التفاعلات الكيميائية الرئيسة الثلاثة التي تحدث في المحاليل المائية هي تفاعلات: أ- الترسيب، ب- الحمض - قاعدة، ج- التأكسد - اختزال.
- يمكننا أن نتوقع إن كان هناك راسب سوف يتكون في تفاعل ما من القواعد العامة لذائبة المركبات الأيونية.

4. تأين أحماض أرهينوس في الماء لتعطي أيونات H^+ ، وتأين قواعد أرهينوس في الماء لتعطي أيونات OH^- . تمنح أحماض برونستد بروتونات، في حين تكتسب قواعد برونستد البروتونات. يُدعى تفاعل الحمض والقاعدة بالمتعادل.
5. يحدث كلٌّ من التأكسد والاختزال دائماً بشكلٍ مُتزامنٍ في تفاعلات التأكسد والاختزال. يتميز التأكسد بفقدان إلكترونات، والاختزال باكتساب الإلكترونات. تساعدنا أعداد التأكسد على تتبع توزيع الشحنات وبالإمكان تعيينها للذرات التي في المركب جميعها أو الأيون طبقاً لقواعد مُحددة. يمكن تعريف التأكسد بأنه الزيادة في عدد التأكسد، والاختزال بأنه نقصان في عدد التأكسد.
6. تركيز المحلول هو كمية المذاب الموجودة في مقدار مُعين من المحلول. تُعبّر المولارية عن التركيز بعدد مولات المذاب في 1 L من المحلول. تؤدي حَلْفَةُ مذيب إلى المحلول - التخفيف - إلى انخفاض في تركيزه (مولارية) دون تغيير العدد الكلي لمولات المذاب الموجودة في المحلول.
7. التحليل الوزني هو تقنية لتعيين ماهية مركب و/أو تركيز محلول عن طريق قياس الكتلة. غالباً ما تشمل التجارب الوزنية على تفاعلات ترسيب.
8. يضاف محلول معلوم التركيز (قاعدة مثلاً)، في مُعاصرة حمض - قعدة، تدريجياً إلى محلول مجهول التركيز (حمض مثلاً) بهدف تعيين التركيز المجهول. تعرف النقطة التي تكتمل عندها المعايرة بنقطة التكافؤ.

الكلمات المفتاحية

سلسلة النشاط، ص 112	إلكتروليت، ص 95	حمض أحادي البروتون، ص 103	عامل مختزل، ص 107
سلسلة النشاط ص 112	نقطة التكافؤ، ص 121	معادلة أيونية صافية، ص 100	تفاعل اختزال، ص 107
محلول مائي، ص 95	التحليل الوزني، ص 118	تفاعل تعادل، ص 105	تفاعل معكوس، ص 97
حمض برونستد، ص 102	نصف التفاعل، ص 106	لا إلكتروليت، ص 95	ملح، ص 105
قاعدة برونستد، ص 102	التميه، ص 96	عدد التأكسد، ص 107	ذائبية، ص 98
الاتزان الكيميائي، ص 97	أيون هيدرونيوم، ص 102	حالة التأكسد، ص 107	مذاب، ص 95
تفاعل الاتحاد، ص 109	كاشف، ص 121	تفاعل تأكسد، ص 107	محلول، ص 95
تفاعل الاحتراق، ص 110	معادلة أيونية، ص 99	تفاعل تأكسد - اختزال، ص 106	مذيب، ص 95
تركيز المحلول، ص 114	تفاعل التبادل، ص 97	عامل مؤكسد، ص 107	أيون متفرج، ص 99
تفاعل تفكك، ص 109	التركيز المولاري، ص 114	راسب، ص 97	محلول قياسي، ص 102
التخفيف، ص 117	المولارية (M)، ص 114	تفاعل ترسيب، ص 97	معايرة، ص 120
حمض ثنائي البروتون، ص 103	معادلة جزيئية، ص 99	تفاعل تأكسد - اختزال، ص 106	حمض ثلاثي البروتون، ص 103
تفاعل الإزاحة، ص 111			

الأسئلة

صفات المحاليل المائية

Properties of Aqueous Solutions

أسئلة مراجعة

- 4.4 ما الفرق بين الرموز الآتية في المعادلات الكيميائية: \rightleftharpoons و \rightarrow و \rightleftharpoons ؟
- 5.4 الماء إلكتروليت ضعيف للغاية، ولذلك لا يوصل الكهرباء. لماذا علينا الحذر وعدم تشغيل الأجهزة الكهربائية وأيدينا مبتلة؟
- 6.4 فلوريد الليثيوم (LiF) إلكتروليت قوي، ما الكينونات في (aq) ؟

مسائل

- 7.4 يوضح الرسم محاليل مائية لثلاثة من المركبات. تعرّف إلى كل مركب من حيث كونه: أ- لا إلكتروليت، ب- إلكترولياً ضعيفاً، ج- إلكترولياً قوياً.

- 1.4 عرف كلاً من المذاب، والمذيب، والمحلول من خلال وصف عملية إذابة صلب في سائل.
- 2.4 ما الفرق بين إلكتروليت ولا إلكتروليت؟ سمّ إلكترولياً ضعيفاً وإلكترولياً قوياً.
- 3.4 صف التمهيه، ما خصائص الماء التي تمكن جزيئاته من الترابط مع الأيونات في المحلول؟

الآتية يمثل المزيغ بشكل أفضل؟

AgCl(s) NaNO ₃ (s)	Na ⁺ (aq) NO ₃ ⁻ (aq) AgCl(s)	Ag ⁺ (aq) Cl ⁻ (aq) NaNO ₃ (s)	Na ⁺ (aq) Cl ⁻ (aq) Ag ⁺ (aq) NO ₃ ⁻ (aq)
(د)	(ج)	(ب)	(أ)

18.4 جرى مزج محلولين مائتين من KOH و MgCl₂. أي من المخططات الآتية يمثل المزيغ بشكل أفضل؟

KCl(s) Mg(OH) ₂ (s)	K ⁺ (aq) Cl ⁻ (aq) Mg ²⁺ (aq) OH ⁻ (aq)	K ⁺ (aq) Cl ⁻ (aq) Mg(OH) ₂ (s)	Mg ²⁺ (aq) OH ⁻ (aq) KCl(s)
(د)	(ج)	(ب)	(أ)

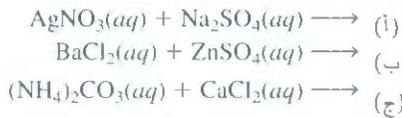
19.4 صنف المركبات الآتية إلى: ذائبة، وغير ذائبة في الماء:

(أ) Ca₃(PO₄)₂، (ب) Mn(OH)₂، (ج) AgClO₃، (د) K₂S.

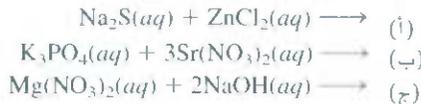
20.4 صنف المركبات الآتية إلى ذائبة، وغير ذائبة في الماء:

(أ) CaCO₃، (ب) ZnSO₄، (ج) Hg(NO₃)₂، (د) HgSO₄، (هـ) NH₄ClO₄.

21.4 اكتب معادلتين: الأولى أيونية، والأخرى أيونية صافية للتفاعلات الآتية:



22.4 اكتب معادلات أيونية وأيونية صافية للتفاعلات الآتية:



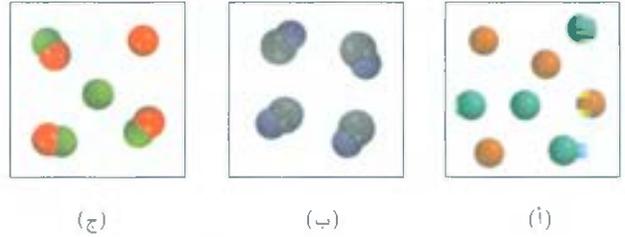
23.4 أي من العمليات الآتية يُتوقع أن تؤدي إلى تفاعل ترسيب؟ (أ) مزج محلول NaNO₃ مع محلول CuSO₄. (ب) مزج محلول BaCl₂ مع محلول K₂SO₄. اكتب معادلة أيونية صافية لتفاعل الترسيب.

24.4 بالرجوع إلى جدول 2.4 اقترح طريقة تمكنك من فصل (أ) K⁺ عن Ag⁺، (ب) Ba²⁺ عن Pb²⁺، (ج) NH₄⁺ عن Ca²⁺، (د) Ba²⁺ عن Cu²⁺. افترض أن الكاتيونات جميعها في محلول مائي، وأن الأنيون المشترك هو أيون النترات.

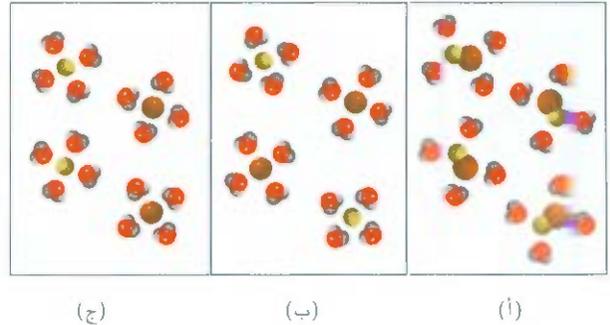
تفاعلات حمض-قاعدة Acid-Base Reactions

أسئلة مراجعة

25.4 عدّد الخصائص العامة للأحماض وللقلوابع.



8.4 عي المخططات الآتية يمثل تميه NaCl عندما يُذاب في الماء بشكل أفضل؟ عيون Cl⁻ أكبر حجماً من أيون Na⁺.



9.4 صنف كلاً من المواد الآتية إلى: 1- إلكتروليت قوي 2- إلكتروليت ضعيف (أ) H₂O، (ب) KCl، (ج) HNO₃، (د) CH₃COOH، (هـ) H₂O₁₁.

10.4 صنف كلاً من المواد الآتية إلى: 1- إلكتروليت قوي 2- إلكتروليت ضعيف (أ) Ba(NO₃)₂، (ب) Ne، (ج) NH₃، (د) NaOH.

11.4 هود سبب مرور لكهرباء في محلول إلكتروليتي إلى حركة (أ) إلكترونات صط، (ب) كاتيونات فقط، (ج) أنيونات فقط، (د) كاتيونات وأنيونات مساً.

12.4 عي المواد الآتية تتوقع أن تكون موصلة للكهرباء مع الشرح: (أ) NaCl صلب، (ب) NaCl مصهور، (ج) محلول مائي من NaCl.

13.4 يك مركب ذائب بالماء X. وضح كيف يمكنك تحديد كونه إلكترولياً أم ليس إلكترولياً، وإذا كان إلكترولياً، فكيف يمكنك أن تحدد أنه قوي أم ضعيف؟

14.4 اشرح لماذا لا يوصل محلول HCl في بنزين الكهرباء، ولكنه يوصلها في الماء.

تفاعلات الترسيب Precipitation Reactions

أسئلة مراجعة

15.4 الفرق بين المعادلتين الأيونية والجزئية؟

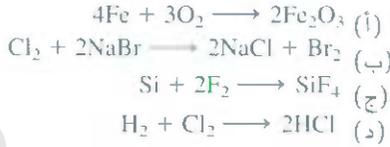
16.4 الفائدة من كتابة معادلة أيونية صافية؟

مسائل

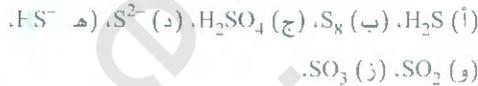
17.4 جرى مزج محلولين مائتين من AgNO₃ و NaCl. أي من المخططات

إلى نصفه (ii) عيّن العامل المؤكسد (iii) عيّن العامل المختزل.

40.4 اكتب نصفي التفاعل، وعيّن العامل المؤكسد والمختزل، لتفاعلات التأكسد - اختزال الكاملة المذكورة هنا:



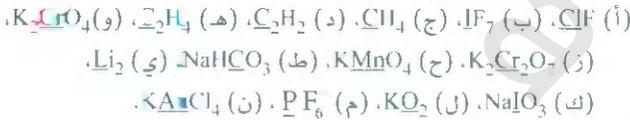
41.4 رتب الكينونات الآتية في اتجاه زيادة عدد التأكسد لذرة الكبريت:



42.4 يكون الفوسفور كثيراً من الأحماض الأوكسجينية. بين عدد التأكسد للفوسفور في كل من الأحماض الآتية: (أ) H_3PO_3 (ب) H_3PO_2

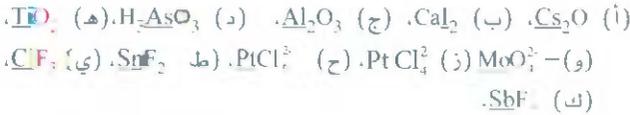


43.4 اذكر عدد التأكسد للذرات التي تحتها خط في الجزيئات والأيونات الآتية:

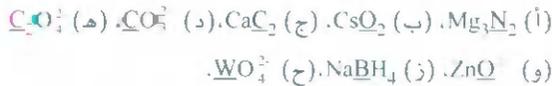


44.4 اذكر عدد التأكسد للكينونات الآتية: H_2 , Se_8 , P_4 , O , I , As_4 , B_{12}

45.4 اذكر أعداد التأكسد للذرات التي تحتها خط في الجزيئات والأيونات الآتية:



46.4 اذكر أعداد التأكسد للذرات التي تحتها خط في الجزيئات والأيونات الآتية:



47.4 حمض النيتريك عامل مؤكسد قوي. اذكر أي الكينونات الآتية هي الأقل

احتمالاً أن تتكوّن عندما يتفاعل حمض النيتريك مع عامل مختزل قوي

مثل معدن الزنك، وشرح لماذا:



48.4 أي من المعادن الآتية يمكنه أن يتفاعل مع الماء (أ) Au , (ب) Li ,



49.4 على أساس مفهوم عدد التأكسد، فإن أحد الأكسيدات الآتية لن يتفاعل

مع الأكسجين الجزيئي: NO_2 , N_2O , SO_2 , SO_3 , P_4O_6 . ما هو؟ واذكر

50.4 توقع نواتج التفاعلات التي تمثلها المعادلات الآتية مستخدماً سلسلة

النشاط، وقم بوزن المعادلات.

26.4 اذكر تعريف أرهينوس وبرونستد للحمض وللقاعدة. لماذا تعد تعريفات برونستد أكثر فائدة في وصف خصائص حمض - قاعدة؟

27.4 اذكر مثلاً على كل من أ- حمض أحادي البروتون ب- حمض ثنائي البروتون ج- حمض ثلاثي البروتون.

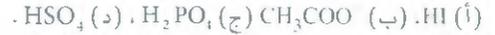
28.4 ما سمات تفاعل تعادل حمض - قاعدة؟

29.4 ما العوامل التي تجعل من مركب ما أن يكون ملحاً؟ حدّد أيّاً من المركبات الآتية هي أملاح: CH_4 , NaF , NaOH , CaO , BaSO_4 , HNO_3 , NH_3 , KBr

30.4 حدد هوية المركبات الآتية بوصفها أحماضاً ضعيفة، أم قوية، أم قواعد: (أ) NH_3 , (ب) H_3PO_4 , (ج) LiOH , (د) HCOOH (حمض فورميك)، (هـ) H_2SO_4 , (و) HF , (ز) Ba(OH)_2

مسائل

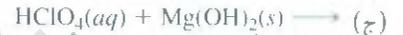
31.4 حدد هوية كل من الكينونات الآتية بوصفها أحماض برونستد، أم قواعد، أم الاثنين معاً:



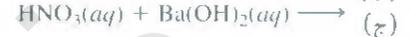
32.4 حدد هوية كل من الكينونات الآتية بوصفها أحماض برونستد، أم قواعد، أم الاثنين معاً:



33.4 زن المعادلات الآتية واكتب المعادلات الأيونية والأيونية الصافية (عندما يكون ملائماً):



34.4 زن، المعادلات الآتية واكتب المعادلات الأيونية والأيونية الصافية (عندما يكون ملائماً):



تفاعل أكسدة - اختزال

Oxidation-Reduction Reactions

أسئلة مراجعة

35.4 عرف المفاهيم الآتية: أ- نصف تفاعل ب- تفاعل تأكسد ج- تفاعل اختزال د- عامل مختزل ه- عامل مؤكسد و- تفاعل تأكسد اختزال.

36.4 ما عدد التأكسد؟ كيف يُستخدم للتعرف إلى تفاعلات التأكسد اختزال؟

اشرح لماذا لا يوجد لعدد التأكسد فحوى فيزيائية، باستثناء المركبات الأيونية.

37.4 اذكر أعداد التأكسد للمعادن القلوية والقلوية الترابية في مركباتها،

دون الرجوع إلى شكل 10.4. (ب) اذكر أعداد التأكسد القصوى الممكنة

لعناصر المجموعات 3A-7A.

38.4 فسر هل بالإمكان أن يحدث تفاعل التأكسد دون الاختزال؟

39.4 لتفاعلات التأكسد اختزال الكاملة المذكورة هنا، (أ) أفضل كل تفاعل

مسائل

63.4 اشرح كيفية تحضير 1.00 L من محلول HCl $0.646 M$ من محلول $2.00 M HCl$.

64.4 أضف ماء إلى 25.0 mL من محلول KNO_3 $0.866 M$ إلى أن أصبح حجم المحلول 500 mL بالضبط. ما تركيز المحلول النهائي؟

65.4 كيف تحضر 60.0 mL من محلول HNO_3 $0.200 M$ من محلول تخزيني $54.00 M HNO_3$ ؟

66.4 لديك 505 mL من محلول HCl بتركيز $0.125 M$ ما مقدار الماء اللازم إضافته لتخفيف هذا المحلول ليصبح تركيزه $0.100 M$ تماماً.

67.4 تم مزج 35.2 mL من محلول $KMnO_4$ $1.66 M$ مع 16.7 mL من محلول $KMnO_4$ $0.892 M$. احسب تركيز المحلول النهائي.

68.4 تم مزج 46.2 mL من محلول نترات كالسيوم $[Ca(NO_3)_2]$ تركيزه $0.568 M$ مع 80.5 mL من محلول نترات كالسيوم تركيزه $1.396 M$. احسب تركيز المحلول النهائي.

التحليل الوزني Gravimetric Analysis

أسئلة مراجعة

69.4 اشرح الخطوات الأساسية التي يتضمنها التحليل الوزني. كيف تساعدنا هذه الطريقة على التعرف إلى هوية المركب أو نقائه إذا كانت صيغته معروفة؟

70.4 من الضروري استخدام الماء المقطر في التحليل الوزني للكلوريدات. لماذا؟

مسائل

71.4 إذا أُضيفت 30.0 mL من $CaCl_2$ $0.150 M$ إلى 15.0 mL من $0.100 M AgNO_3$ ، فما كتلة $AgCl$ الراسب بالجرامات؟

72.4 أُذيبت عينة مقدارها 0.6760 g من مركب مجهول يحتوي على أيونات باريوم (Ba^{2+}) في الماء. وعوملت بفائض من Na_2SO_4 . فإذا بلغت كتلة $BaSO_4$ الراسب 0.4105 g، فما نسبة Ba المثوية بالكتلة في المركب المجهول الأصل؟

73.4 ما عدد جرامات $NaCl$ المطلوبة لترسيب معظم أيونات Ag^+ من 2.50×10^{-2} mL من محلول $AgNO_3$ $0.0113 M$ ؟ اكتب المعادلة الأيونية الصافية للتفاعل.

74.4 تم تعيين تركيز أيونات Cu^{2+} في الماء (ويحتوي أيضاً على أيونات سلفات) الذي تدرجه إحدى المنشآت الصناعية عن طريق إضافة كمية وافرة من محلول سلفيد الصوديوم (Na_2S) إلى 0.800 L من المياه. المعادلة الجزئية هي:



Concentration of Solutions تركيز المحاليل

أسئلة مراجعة

51.4 كتب معادلة حساب المولارية. لماذا كانت المولارية وحدة تركيز ملائمة في الكيمياء؟

52.4 يوضح الخطوات التي تتضمنها عملية تحضير محلول معلوم التركيز اعلازي باستخدام دورق حجمي.

مسائل

53.4 حسب كتلة KI بالجرامات المطلوبة لتحضير 5.00×10^2 mL من محلول $2.80 M$.

54.4 اشرح كيف يمكن تحضير 250 mL من محلول $NaNO_3$ $0.707 M$.

55.4 عدد مولات $MgCl_2$ الموجودة في 60.0 mL من محلول $MgCl_2$ $0.100 M$.

56.4 كم جراماً من KOH موجوداً في 35.0 mL من محلول KOH $55.50 M$ ؟

57.4 احسب مولارية كل من المحاليل الآتية: (أ) 29.0 g إيثانول (C_2H_5OH) في 74.0 mL من المحلول، (ب) 15.4 g سكروز $(C_{12}H_{22}O_{11})$ في 74.0 mL من المحلول، (ج) 9.00 g كلوريد صوديوم $(NaCl)$ في 86.4 mL من المحلول.

58.4 احسب مولارية كل من المحاليل الآتية: (أ) 6.57 g ميثانول (CH_3OH) في 1.50×10^2 mL من المحلول، (ب) 10.4 g كلوريد كالسيوم $(CaCl_2)$ في 2.2×10^2 mL من المحلول، (ج) 7.82 g نفتالين $(C_{10}H_8)$ في 85.2 mL من محلول بنزين.

59.4 احسب الحجم بوحدة mL اللازم للحصول على:

(أ) 2.7 g من كلوريد لقصوديوم من محلول $0.270 M$.

(ب) 4.0 g من الإيثانول من محلول $1.50 M$.

(ج) 0.8 g من حمض لخليك (CH_3COOH) من محلول $0.30 M$.

60.4 احسب الجرامات التي نحتاج إليها من المذابات الآتية للحصول على محلول حجمه 2.50×10^2 mL $0.100 M$ من:

(أ) يوديد السيزيوم (CsI) ، (ب) حامض الكبريتك (H_2SO_4)

(ج) كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) (د) دايكرومات البوتاسيوم

(هـ) بيرمنجنات البوتاسيوم $(KMnO_4)$.

Dilution of Solutions تخفيف المحاليل

أسئلة مراجعة

61.4 اشرح الخطوات الأساسية التي تتضمنها عملية تخفيف محلول معلوم التركيز.

62.4 اكتب المعادلة التي تمكّننا من حساب تركيز محلول مخفف، واذكر وحدات الألف جميعها.

الفصل 4 التفاعلات في المحاليل المائية

على الرغم من أن $\text{Ba}(\text{OH})_2$ هي الأخرى إلكتروليت قوي اشرح ذلك.

83.4 أعطاك أحد الأشخاص سائلاً عديم اللون. اشرح ثلاثة اختبارات كيميائية تجريها على السائل لتتأكد أنه ماء.

84.4 لديك محلولان عديما اللون، يحتوي أحدهما على NaCl والآخر على سكروز ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). اقترح اختباراً كيميائياً، وآخر فيزيائياً للتمييز بين هذين المحلولين.

85.4 يُستخدم الكلور (Cl_2) لتنقية مياه الشرب. ولكن الزيادة فيه حارة للإنسان. يتم التخلص من الكلور الزائد عادةً بعالته ثنائي أكسيد الكبريت (SO_2). زن المعادلة الآتية التي تمثل هذه العملية:

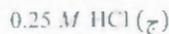


86.4 قبل أن يصبح الحصول على الألمنيوم ممكناً من خاماته (Al_2O_3) عن طريق الاختزال الإلكتروليتي، فقد كان إنتاجه يتم بالاختزال الكيميائي لـ AlCl_3 . ما المعادن التي قد تستخدمها لاختزال Al^{3+} إلى Al ؟

87.4 الأوكسجين (O_2) وثنائي أكسيد الكربون (CO_2) غازان عديما اللون والرائحة. اقترح اختبارين كيميائيين للتمييز بينهما.

88.4 استناداً إلى عدد التأكسد، وضّح لماذا أول أكسيد الكربون (CO) قابل للاشتعال في حين لا يشتعل ثاني أكسيد الكربون (CO_2).

89.4 أي المحاليل المائية الآتية تتوقع أن تكون الأفضل بوصفها موصلًا للكهرباء عند 25°C ؟ وضع إجابتك.



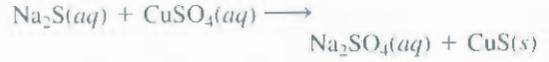
90.4 عوملت عيّنة حجمها $5.00 \times 10^2\text{ mL}$ من محلول 2.00 M HCl عن طريق 4.47 g من الماغنسيوم. احسب تركيز محلول الحمض بعد أن تفاعلت المعادن جميعها. افترض ثبات الحجم لم يتغير.

91.4 احسب حجم محلول 0.156 M CuSO_4 (باللتر) الذي يتفاعل مع 7.89 g من الزنك.

92.4 يمكن الحصول على كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) بصورة تقيّة جداً، ويُستخدم في معايرة المحاليل الحمضية. ما مولية محلول HCl الذي نحتاج إليه من 28.3 mL لتتفاعل مع 0.256 g من Na_2CO_3 ؟

93.4 أُذيبت عيّنة مقدارها 3.664 g من حمض أحادي البروتون في الماء، وتطلب لمعادلتها 20.27 mL من محلول 0.1578 M NaOH . احسب الكتلة المولية للحمض.

94.4 حمض الأسيتيك 3 من مكونات الخل المهمة. تمت معايرة عيّنة خل تجارية حجمها 50.0 mL عن طريق محلول 1.0 M NaOH . ما تركيز (M) حمض الأسيتيك في الخل إذا تطلبت المعايرة 5.75 mL من القاعدة؟



اكتب المعادلة الأيونية الصافية، واحسب تركيز Cu^{2+} المولاري في عينة الماء إذا كان 0.0177 g من CuS الصلب قد تكون.

معايرات حمض. قاعدة Acid-Base Titrations

أسئلة مراجعة

75.4 اشرح الخطوات الأساسية التي تتضمنها معايرة حمض - قاعدة. لماذا كانت لهذه التقنية أهمية عملية بالغة؟

76.4 كيف يعمل كاشف حمض - قاعدة؟

مسائل

77.4 تطلبت معايرة 0.4218 g من KHP ما مقدار 18.68 mL من محلول KOH ما تركيز محلول KOH (بالمولارية)؟

78.4 احسب تركيز محلول NaOH (بالمولارية) إذا احتجنا إلى 25.0 mL منه لمعادلة 17.4 mL من محلول 0.312 M HCl .

79.4 احسب حجم المحلول (mL) من 1.420 M NaOH المطلوب لمعايرة المحاليل الآتية:

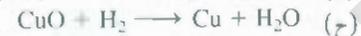


80.4 ما حجم محلول 0.500 M HCl المطلوب لمعادلة كل من الآتي:



مسائل إضافية

81.4 صنف التفاعلات الآتية بحسب الأنواع التي تمت مناقشتها في الفصل:



82.4 وجد أحد الطلاب، باستخدام الجهاز الموضح في شكل 1.4، أن المصباح أضاء بشكل ساطع عند غمس الأقطاب في محلول حمض الكبريتيك. لكنه بدأ يخبث، بعد إضافة كمية معينة من هيدروكسيد الباريوم $[\text{Ba}(\text{OH})_2]$.

يُفاعل الصخر الفوسفاتي $[Ca_3(PO_4)_2F]$ مع حمض الكبريتيك ليعطي H_3PO_4 وكذلك HF و $CaSO_4$ ، اكتب معادلات لهذه الخطوات وصنف كلا منها هل هي تفاعل ترسيب، حمض - قاعدة، أم تأكسد - اختزال.

104.4 اذكر تفسيراً كيميائياً لكل مما يأتي: (أ) يتولد غاز الهيدروجين عند إضافة معدن الكالسيوم إلى محلول حمض الكبريتيك. يتباطأ التفاعل بعد بضع دقائق، ويتوقف أخيراً على الرغم من أن أيّاً من التفاعلات لم يُنفذ. فسّر. (ب) يقع الألمنيوم فوق الهيدروجين في سلسلة النشاط، لكنه يظهر أنه غير فاعل تجاه بخار الماء وحمض الهيدروكلوريك. لماذا؟ (ج) يقع الصوديوم والبوتاسيوم فوق النحاس في سلسلة النشاط، فسّر لماذا لا تتحول أيونات Cu^{2+} في محلول $CuSO_4$ إلى معدن النحاس عند إضافة هذين المعدنين. (د) يتفاعل معدن M ببطء مع بخار الماء. لا يلاحظ تغيير عند وضعه في محلول أخضر باهت من كبريتات الحديد (II). أين يجب أن نضع M في سلسلة النشاط؟

105.4 يشارك عدد من المعادن في تفاعلات تأكسد - اختزال في الأنظمة البيولوجية حيث تتغير حالة التأكسد للمعادن. أي المعادن الآتية أكثر قابلية للمشاركة في مثل هذه التفاعلات: $Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn$ ؟ فسّر.

106.4 إن الطريقة التي يوصى باتباعها لتحضير محلول مُخفّف جداً لا تتضمن القيام بوزن كتلة صغيرة جداً، أو قياس حجم صغير جداً من حلول تخزيني. بل يتم ذلك عن طريق سلسلة من عمليات التخفيف. أُذيبت عينة مقدارها 0.8214g من $KMnO_4$ في الماء، وأكمل الحجم حتى وصل إلى العلامة في دورق حجمي 0.500 mL. نُقلت من هذا المحلول عينة من 2.000 mL إلى دورق حجمي 1000 mL. وحُففت بالماء إلى العلامة. ثم نُقلت 10.00 mL من المحلول المخفف إلى دورق 250 mL. وأكمل الحجم حتى وصل إلى العلامة بالماء. (أ) احسب تركيز المحلول النهائي (بالمولارية). (ب) احسب كتلة $KMnO_4$ المطلوبة لتحضير المحلول النهائي مباشرةً.

107.4 عينة 325 mL من محلول تحتوي 25.3 g من $CaCl_2$. (أ) احسب تركيز Cl^- المولاري في هذا المحلول. (ب) كم جراماً من Cl^- موجودة في 0.100 L من هذا المحلول؟

108.4 حمض أسيتيل ساليسيليك $(C_9H_8O_4)$ حمض أحادي البروتون يعرف "بالأسبرين". إلا أن حبة الأسبرين الاعتيادية لا تحتوي إلا على كمية قليلة من الحمض. في تجربة لتعيين تركيبها، تم سحق حبة أسبرين وإذا ابتها في الماء. احتاج المحلول 12.25 mL من 0.1466 M $NaOH$ لمعادلته. احسب عدد (grains) الأسبرين في الحبة الواحدة. (1 grain = 0.0648 g)

109.4 تُجرى تجربة "دورة النحاس" في بعض مختبرات الكيمياء العامة. تبدأ سلسلة التفاعلات بالنحاس، وتنتهي بالنحاس المعدني. الخطوات هي: (أ) نترك قطعة من سلك نحاسي معلومة الكتلة لتتفاعل مع حمض نيتريك مركز [النواتج هي نترات نحاس (II)، ثاني أكسيد النيتروجين، وماء (2)]. (ب) تعامل نترات النحاس (II)، بمحلول هيدروكسيد الصوديوم لتكوّن

25.4 احسب كتلة الراسب الذي يتكون عندما نمزج 2.27 L من $Ba(OH)_2$ و 3.06 L من 0.0820 M Na_2SO_4 .

26.4 حليب المغنيسيا هو محلول معلق (Suspension) من هيدروكسيد الماغنسيوم $[Mg(OH)_2]$ في الماء، ويُستخدم لمعالجة عُسْر الهضم. احسب حجم محلول $0.035 M/Hl$ (التركيز المعتاد للحمض بالمعدة) المطلوب لتتفاعل مع ملعقتين من حليب المغنيسيا [10.0 mL تقريباً عند تركيز 0.080 g $Mg(OH)_2/mL$].

27.4 أُضيفت عينة مقدارها 1.00-g من معدن X (المعروف بتكوينه سونات X^{2+}) إلى 0.100 L من محلول $0.500 M H_2SO_4$. وبعد أن سائل المعدن كله، تطلب ما بقي من الحمض 0.0334 L من محلول $0.500 M NaOH$ لمعادلته. احسب الكتلة المولية للمعدن، وحدد ما هو العنصر.

28.4 صرّج 60.0 mL من محلول جلوكوز $0.513 M$ مع 120.0 mL من محلول جلوكوز $2.33 M$. ما تركيز المحلول النهائي؟ افترض أن الحجم قابل جمع.

29.4 لديك مركب ذائب مجهول الصيغة. (أ) صف ثلاثة اختبارات لتوضح أنه حمض. (ب) بعد إثباتك أنه حمض، اشرح كيف تستطيع تعيين كتلته المولية باستخدام محلولاً معلوم التركيز من $NaOH$. (افتراض أن الحمض أحادي بروتون) (ج) كيف يمكنك أن تعرف هل هو حمض قوي أم ضعيف؟ لديك عينة من $NaCl$ وجهاز مثل ذلك الموضح في شكل 1.4 للمقارنة.

30.4 انسكب حمض كبريتيك مركز على أرضية مختبر للكيمياء. أيهما أفضل لمعادلة الحمض: صبّ محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز، أم تر بيكربونات الصوديوم الصلب فوق الحمض؟ فسّر اختيارك، والأساس الكيميائي الذي استندت إليه.

01.4 هذه مركبات شائعة الاستخدام بالمنزل: ملح الطعام ($NaCl$)، سكر المائدة (سكروز)، الخل (يحتوي حمض أسيتيك)، صودا الخبز ($NaHCO_3$)، صودا الغسيل ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$)، حمض البوريك (H_3BO_3)، ويُستخدم - غسل العين، ملح إبسوم ($7H_2O \cdot MgSO_4$)، هيدروكسيد الصوديوم (يستخدم لفتح المصارف)، الأمونيا، حليب المغنيسيا $[Mg(OH)_2]$ ، وبرونات الكالسيوم. صف اختبارات كيميائية يمكنك من التعرف إلى كل من هذه المركبات. استناداً إلى ما تعلمته في هذا الفصل.

02.4 أُذيبت عينة مقدارها 0.8870-g من مزيج $NaCl$ و KCl في الماء، وعولج محلول بفضض من $AgNO_3$ ليعطي 1.913 g من $AgCl$. احسب الكتلة المولية لكل مركب في المزيج.

03.4 حمض الفوسفوريك $[H_3PO_4]$ مادة كيميائية صناعية مهمة مستخدمة في الأسمدة، والمنظفات، وفي الصناعات الغذائية. يتم إنتاجه بطريقتين مختلفتين: في طريقة الفرن الكهربائي، يُحرق الفوسفور (P_4) في الهواء ليكوّن P_4O_{10} الذي يعطي H_3PO_4 بتفاعله مع الماء. وفي الطريقة غير الجافة

g-0.2041 إلى mL-24.42 من 1.023 M NaOH معادلتها. (أ) كتب معادلة أيونية صافية للتفاعل. (ب) ما النقاوة المئوية للمعدن؟

11.4 هاليدات الهيدروجين (HF, HCl, HBr, HI) مركبات عالية النشاط ولها كثير من الاستخدامات الصناعية والمخبرية (أ) يمكن تحضير HF, و HCl بمفاعلة CaF_2 , و NaCl مع حمض كبريتيك مركز. كتب معادلات التفاعلات. (تويه: هذه ليست تفاعلات تأسد اختزال). (ب) لماذا لا يمكن تحضير HBr و HI بطريقة مماثلة أي بمفاعلة NaBr , و NaI مع حمض الكبريتيك المركز؟ (تويه: H_2SO_4 عامل مؤكسداً قوياً من Br_2 و I_2). (ج) يمكن تحضير HBr بمفاعلة ثلاثي يروميد النورجور (PBr_3) مع الماء. اكتب معادلة لهذا التفاعل.

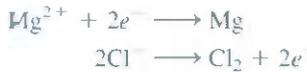
112.4 بالرجوع إلى شكل 14.4، فسر لماذا يجب إذابة المادة الصلبة تمحليل إكمال حجم المحلول إلى العلامة المرغوبة.

راسباً من هيدروكسيد النحاس (II) يتحلل هيدروكسيد النحاس (II) بالتسخين ليعطي أكسيد نحاس (II) (4) يتفاعل أكسيد النحاس (II) مع حمض كبريتيك مركز ليعطي سلفات نحاس (II) (5) تعامل سلفات النحاس (II) بفائض من معدن الزنك ليتكون معدن النحاس. (6) يتم التخلص مما بقي من الزنك عن طريق حمض الهيدروكلوريك، ويُرشح معدن النحاس ثم يُجفف ويوزن. (أ) اكتب معادلة موزونة لكل خطوة، وصنف التفاعلات. (ب) افترض أن أحد الطلاب استخدم 65.6 g نحاس، احسب المردود النظري لكل خطوة. (ج) أخذاً في الحسبان طبيعة الخطوات، وضع لماذا بالإمكان استعادة معظم النحاس المستخدم من البداية.

110.4 نترات الأمونيوم (NH_4NO_3) أحد أهم الأسمدة النيتروجينية. يمكن فحص نقاوتها بمعايرة محلول NH_4NO_3 بمحلول NaOH قياسي. في إحدى التجارب، احتاجت عينة NH_4NO_3 محضرة صناعياً مقدارها

مسائل خاصة

يُصهر كلوريد الماغنسيوم الصلب بعد أن يُبخر الماء في خلية من العود. يحتوي مصهور كلوريد الماغنسيوم على أيونات Mg^{2+} و Cl^- في عملية تُعرف بالتحليل الكهربائي، يُمرر تيار كهربائي في الخلية لا اختزال أيونات Mg^{2+} وأكسدة أيونات Cl^- . نصف التفاعل هما:



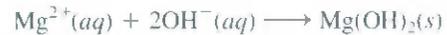
113.4 الماغنسيوم معدن خفيف ذو قيمة عالية. ويُستخدم في السبائك المعدنية، والبطاريات، وفي الصناعات الكيماوية. على الرغم من وجود الماغنسيوم بوفرة في القشرة الأرضية، لكن استخراجها من مياه البحر أقل تكلفة. وهو ثاني الكاتيونات وفرة في البحار (بعد الصوديوم): هناك 1.3 g من الماغنسيوم في 1 kg من ماء البحر. تستخدم الطريقة التي بواسطتها يُستخلص الماغنسيوم من مياه البحار الأنواع الثلاثة من التفاعلات التي تمت مناقشتها في هذا الفصل: ترسيب، وحمض - قاعدة، وتفاعلات تأكسد - اختزال. في المرحلة الأولى من استخلاص الماغنسيوم، يُسخن الحجر الجيري (CaCO_3) لدرجات حرارة مرتفعة ليعطي الجير الحي أو أكسيد الكالسيوم (CaO):



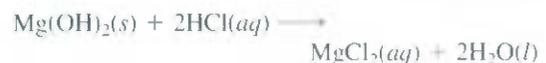
وعندما يُعالج أكسيد الكالسيوم بماء البحر، يتكون هيدروكسيد الكالسيوم $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ الذي يذوب قليلاً ويتأين ليعطي أيونات Ca^{2+} و OH^- :



تؤدي زيادة أيونات الهيدروكسيد إلى ترسيب هيدروكسيد الماغنسيوم ذي الذائبية الأقل:



يُرشح هيدروكسيد الماغنسيوم الصلب ويُفاعل مع حمض هيدروكلوريك ليكون كلوريد الماغنسيوم (MgCl_2):



ترسيب هيدروكسيد الماغنسيوم من مياه البحر المعالجة في حوض انترسيب التي كانت تشغلها شركة داو للكيماويات.

التفاعل الإجمالي هو:



هذه هي كيفية إنتاج معدن الماغنسيوم. يمكن تحويل غاز كلور الناتج إلى حمض

115.4 مـزج محلول حجمه 22.02-mL يحتوي 1.615 g $Mg(NO_3)_2$ مع 28.64-mL من محلول يحتوي 1.073 g $NaOH$. احسب تراكيز الأيونات التي بقيت في المحلول بعد اكتمال التفاعل. افترض أن الأحجام قابلة للجمع.

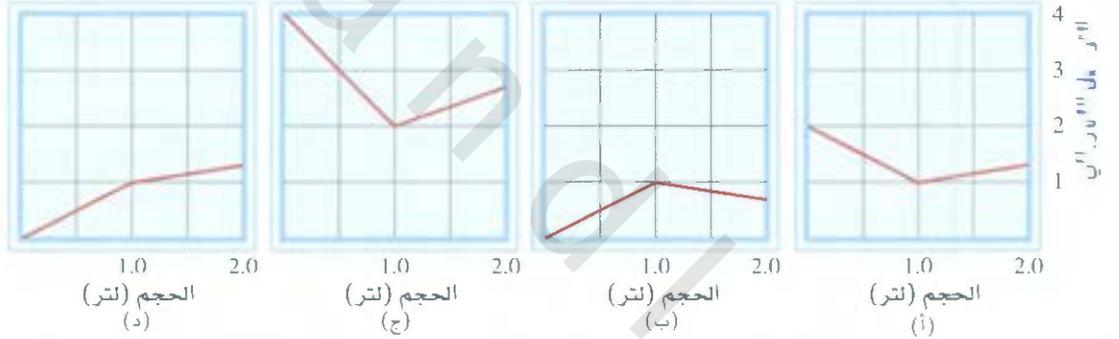
116.4 لأن تفاعلات الترسيب وحمض - قاعدة التي نوقشت في هذا الفصل جميعها تشمل على أيونات، فإنه يمكن متابعة تقدمها عن طريق قياس التوصيل الكهربائي للمحلول. وائم بين التفاعلات الآتية والمخططات الموضحة هنا. التوصيل الكهربائي مُبَيَّن بوحدة عشوائية.

- (1) إضافة محلول KOH 1.0 M إلى 1.0 L من CH_3COOH 1.0 M.
- (2) إضافة محلول $NaOH$ 1.0 M إلى 1.0 L من HCl 1.0 M.
- (3) إضافة محلول $BaCl_2$ 1.0 M إلى 1.0 L من K_2SO_4 1.0 M.
- (4) إضافة محلول $NaCl$ 1.0 M إلى 1.0 L من $AgNO_3$ 1.0 M.
- (5) إضافة محلول CH_3COOH 1.0 M إلى 1.0 L من NH_3 1.0 M.

هيدر كلوريك وإعادة تدويره خلال العملية. أجب بما يأتي:

- (أ) حدد عمليات الترسيب، حمض - قاعدة، وتأكسد - اختزال.
- (ب) لماذا لا نقود ببساطة بإضافة هيدروكسيد صوديوم، بدلاً من أكسيد الكالسيوم، لترسيب هيدروكسيد الماغنسيوم؟
- (ج) أحياناً نستخدم خاماً معدنياً يُسمى دولومايت (يتألف من $CaCO_3$ و $MgCO_3$) بدلاً من الحجر الجيري ($CaCO_3$) لترسيب هيدروكسيد المغنسيوم. بماذا يمتاز استخدام الدولومايت؟
- (د) ما الميزات الخاصة باستخلاص الماغنسيوم من البحار بدلاً من اشتره الأرضية؟

14.4 جففت عينة مزارها 5.012-g من كلوريد الحديد المائي في قرن. بلغت كتلة المركب اللامائي 3.195 g أذيب المركب في الماء وتفاعل مع فائض من $AgNO_3$. بلغ وزن $AgCl$ الراسب 7.225 g. ما صيغة المركب الأصلي؟



إجابة التمارين التطبيقية

6.4 خفف 34.2 mL من المحلول إلى 200 mL 7.4 494 mL
 8.4 92.02% 0.3822 g 9.4
 10.4 10.1 mL

1.4 (أ) غير ذائب (ب) غير ذائب (ج) غير ذائب
 2.4 $Al^{3+}(aq) + 3OH^{-}(aq) \rightarrow Al(OH)_3$
 3.4 (أ) قاعدة برونستيد (ب) حمض برونستيد (ج) حمض وقاعدة
 برونستيد 4.4 (أ) $P: +3, F: -1$ (ب) $Mn: +7, O: -2$
 4.5 0.45 M

إعصار تورنادو

يعد إعصار الترنادو عمود دوران عصف
مكون من هواء ممتد من عاصفة رعدية إلى
سطح الأرض.



الغازات Gases

مفاهيم أساسية

خواص الغازات تأخذ الغازات شكل الإناء الذي يحتويها وحجمه، وهي قابلة للانضغاط بسهولة، وتمتزج مع بعضها تلقائياً بشكل تام، وكثافتها أقل بكثير من كثافات المواد الصلبة السائلة.

ضغط الغاز ضغط الغاز من خواصه التي يمكن قياسها بسهولة، البارومتر هو مقيس الضغط الجوي أما المانومتر فهو مقياس ضغط الغازات في المختبر.

قوانين الغاز على مدى سنين عدة، تم تطوير عدد من القوانين لوصف السلوك الميزيائي للغازات، وتبين هذه القوانين العلاقات الرابطة بين ضغط الغاز ودرجة حرارته وحجمه وكثافته.

معادلة الغاز المثالي لا تمتلك جزيئات الغاز المثالي حجماً يذكر، وإن هذه الجزيئات لا تسلمت قوى من بعضها على بعضها الآخر. وعند الضغوط المنخفضة ودرجات الحرارة العالية تسلك الغازات جميعها سلوكاً مثالياً. وتطيع في هذه الحالة معادلة الغاز المثالي.

النظرية الحركية الجزيئية للغازات يمكن ربط الخواص الماكروسكوبية للغازات كضغط ودرجة الحرارة مع حركية تحرك الجزيئات. تفترض النظرية الحركية الجزيئية للغازات أن لجزيئات مثالية، وعددها كبير جداً، وحركتها عشوائية بشكل كامل. وكل من انتشار الغاز وانتشاره يظهران عشوائية الحركة الجزيئية، ويرتبطان معها بالقوانين الرياضية نفسها.

السلوك غير المثالي للغازات لدراسة سلوك الغازات غير المثالية (الغازات الحقيقية) لا بد أن تعدل معادلة الغازات المثالية لتشمل الحجوم القليلة التي تحتلها جزيئات هذه الغازات إضافة إلى قوى التجاذب فيما بينها.

موضوعات الفصل

1.5 المواد الموجودة في حالتها الغازية، 133

2.5 ضغط الغاز 134

وحدات SI الدولية للضغط
• الضغط الجوي

3.5 قوانين الغاز 136

علاقة الضغط - الحجم: قانون بويل
علاقة درجة الحرارة - الحجم:

قوانين شارلس وجي - لوساك
- علاقة الحجم -

• كمية الغاز: قانون أفوجادرو

4.5 معادلة الغاز المثالي 142

الكثافة والكتلة المولية للمواد الغازية

• الحسابات التكافئية للغاز

5.5 قانون دالتون للضغوط الجزئية 148

6.5 النظرية الحركية الجزيئية للغازات 153

التطبيقات على قوانين الغاز
توزيع السرعة الجزيئية • متوسط الجذر
التريعي للسرعة • انتشار الغاز وانتشاره

7.5 الحيود عن السلوك المثالي 159

نشاط تفاعلي

ملخص النشاط

1. رسوم متحركة: قوانين الغاز (3.5)
2. نشاط: قانون بويل (3.5)
3. نشاط: الحجم في قوانين الغاز (3.5)
4. نشاط: الصيغ الأولية لقوانين الغاز (4.5)
5. نشاط: قانون دالتون (5.5)
6. رسوم متحركة: جمع الغاز فوق الماء (5.5)
7. رسوم متحركة: انتشار الغازات (6.5)

2.5 ضغط الغاز Pressure of a Gas

يسلط الغاز ضغطاً على أي سطح يكون بتماس معه، وذلك لأن جزيئاته في حالة حركة مستمرة. نحن البشر نأخذ أجسادنا للضغط المسلط عليها بواسطة الهواء المحيط بها ما جعلنا غير مباليين به، كما هو حال لأسماك التي لا تعي ضغط الماء المحيط بها.

يمكن شرح معنى الضغط الجوي بسهولة. فشراب السوائل باستخدام القصبات البلاستيكية مثال يومي على ذلك: إن امتصاص الهواء من القصبية يقلل الضغط في داخلها، فالضغط الجوي العالي على السائل يدفعه إلى أعلى القصبية لاستبدال الهواء الذي تم امتصاصه، وهذا يؤدي إلى اندفاع السائل لملء الفراغ الناتج عن سحب الهواء بسبب زيادة الضغط الجوي على الضغط الداخلي.

وحدات SI الدولية للضغط SI Units of Pressure

بعد الضغط من خواص الغاز التي يمكن قياسها بسهولة، ولفهم كيفية قياس ضغط لغاز لا بد من معرفة كيفية اشتقاق وحداته أولاً. ولنبدأ بتعريف السرعة والتسارع؛ فالسرعة هي تغير المسافة في وحدة الزمن أي إن:

$$\text{السرعة} = \frac{\text{المسافة المقطوعة}}{\text{الزمن اللازم}}$$

ووحدة SI الدولية للسرعة هي m/s (المتر/ ثانية) وبعض الأحيان نستخدم وحدة m/s (السنتمتر/ ثانية). أما التسارع، فهو تغير السرعة في وحدة الزمن.

$$\text{التسارع} = \frac{\text{تغير السرعة}}{\text{الزمن اللازم}}$$

ويُقاس التسارع بوحدة m/s² (المتر/ ثانية²) أو cm/s² (السنتمتر/ ثانية²).

أما المصطلح الآخر المتضمن في القانون الثاني للحركة الذي صاغه إسحاق نيوتن أواخر القرن السابع عشر، فهو القوة التي تشتق منها وحدات الضغط. ويعبر عنها بحسب هذا القانون بالصيغة الآتية:

$$\text{القوة} = \text{الكتلة} \times \text{التسارع}$$

ووحدة SI الدولية للوحدة هي نيوتن (N) ، حيث:

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

أخيراً، نعرّف الضغط بأنه القوة المسلطة على وحدة المساحة:

$$\text{الضغط} = \frac{\text{القوة}}{\text{المساحة}}$$

ووحدة SI الدولية للضغط هي باسكال (Pa) المعرفة بأنها قوة نيوتن واحد مسلطة على متر مربع:

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

الضغط الجوي Atmospheric Pressure

تخضع ذرات الغازات وجزيئاته إلى قوة سحب الجاذبية الأرضية كما المواد الأخرى. وبناء على ذلك، تكون كثافة الهواء الجوي قرب سطح الأرض أكثر من كثافته في الطبقات العليا (لا يمكن تنفس الهواء خارج كابينة الطائرة المحلقة على ارتفاع 9 km). وفي الحقيقة، تقل كثافة الهواء بشكل كبير بزيادة المسافة عن سطح الأرض.

يكافئ النيوتن الواحد 1N القوة المسلطة بواسطة الجاذبية الأرضية على تقاحة واحدة



الشكل 1.5

عمود من الهواء يمتد من سطح البحر إلى الطبقات الجوية العليا.

ولقد أظهرت القياسات أن 50% من الهواء الجوي موجود على مسافة 6.4 km من سطح الأرض، و 90% على مسافة 1 km، و 99% منه على مسافة 32 km. ومن غير المستغرب أن نعرف أن زيادة كثافة الهواء تعني زيادة في الضغط المسط منهُ. إن القوة المؤثرة في أي مساحة معرضة للهواء الجوي تساوي وزن عمود من الهواء مسط فوق هذه المساحة. إذن، فالضغط الجوي هو الضغط المسط بواسطة الهواء الجوي (الشكل 1.5). وتعتمد القيمة الحقيقية للضغط الجوي على عوامل المكان، ودرجة الحرارة، وظروف الطقس.

هل الضغط الجوي يؤثر في المساحة التي تحته فقط كما يدل تعريفه؟ فلنتصور ماذا يحدث عندما نمسك ورقة ونشدها بكلتا يدينا ونضعها فوق رأسنا، قد نتوقع أن الورقة ستحتني نتيجة لضغط الهواء المسط عليها، ولكن هذا لن يحدث، والسبب أن الهواء يشبه الماء، أي إنه عبارة عن مائع. إن الضغط المسط على جسم مائع يأتي من الاتجاهات كافة. وعلى المستوى الجزيئي، ينتج ضغط الهواء من الاصطدامات بين جزيئات الهواء وأي سطح يكون بمثابة مائع معه. وتعتمد قيمة الضغط على قوة الاصطدامات مع السطح وعددها. وفي العودة للورقة، فإن جزيئات الهواء سوف تصطدم مع الورقة من الأعلى بالقدر نفسه من الأسفل ما يؤدي إلى أن تبقى الورقة مستوية فوق الرأس.

كيف يتم قياس الضغط الجوي؟ البارومتر هو الآلة الأكثر شيوعاً لقياس الضغط الجوي. يتكون البارومتر البسيط من أنبوبة زجاجية طويلة مغلقة من أحد طرفيها، وتملأ بالزئبق. إذا ما غمرت هذه الأنبوبة عمودياً في إناء من الزئبق بمناء تامة لكيلا يدخل فيها الهواء، سينساب بعض من الزئبق في الأنبوبة إلى داخل الإناء مولداً فراغاً في أعلى الأنبوبة (الشكل 2.5). إن وزن عمود الزئبق المتبقي في الأنبوبة يمثل الضغط الجوي المسط على سطح الزئبق في الإناء. الضغط الجوي القياسي (1 atm) (جوي) يساوي ضغط عمود من الزئبق ارتفاعه 760 mm أو 76 cm عند درجة حرارة 0°C عند مستوى سطح البحر تماماً. وبمعنى آخر، الضغط الجوي القياسي يساوي ضغط 760 mmHg، حيث mmHg تمثل الضغط المسط بواسطة عمود من الزئبق ارتفاعه 1 mm. ووحدة mmHg تسمى أيضاً تور 1 torr، نسبة إلى اسم العالم الإيطالي فانجيليتا تورشلي (Evangelist Torricelli) مخترع البارومتر. وهكذا:

$$1 \text{ torr} = 1 \text{ mmHg}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} \text{ (بالتقريب)}$$

$$= 760 \text{ torr}$$

حلاقة بين وحدة الجو atm والباسكال Pascal (انظر الملحق 1) هي

$$1 \text{ atm} = 101,325 \text{ Pa}$$

$$= 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ kPa} = 1000 \text{ Pa} \text{ (كيلو باسكال)}$$

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^2 \text{ kPa}$$



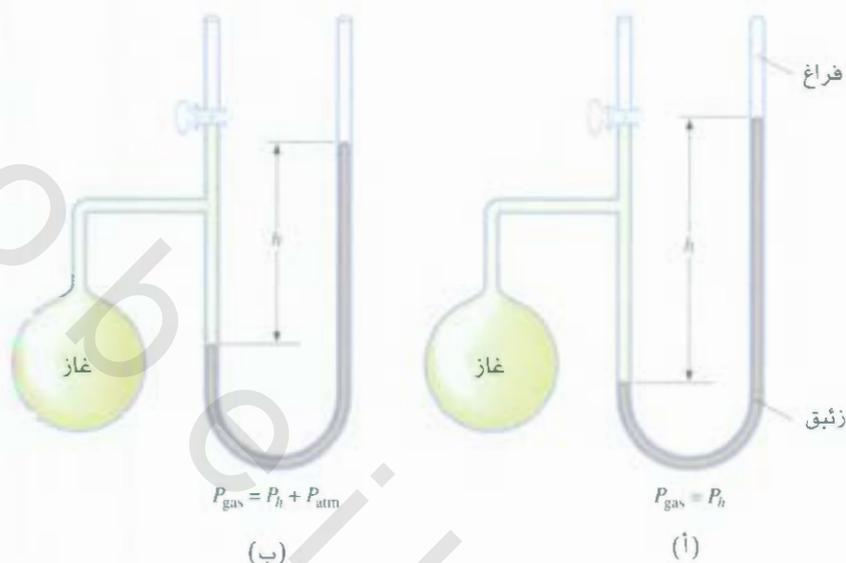
الشكل 2.5

البارومتر الزئبقي هو مقياس الضغط الجوي. والفراغ فوق عمود الزئبق هو الضغط المخجل من الهواء. يساوي ارتفاع عمود الزئبق إلى الضغط الجوي.

مثال 1.5

يعي الضغط داخل طائرة تطير في أعالي الجو كثيراً عن الضغط الجوي. لذا، لا بد أن يعادل الضغط داخل مقصور الطائرة لحمية المسافرين. ما قيمة الضغط بالجو (atm) داخل مقصورة الطائرة إذا كانت قراءة البارومتر تساوي 688 mmHg

(يتبع)



الشكل 3.5

يستخدم لقياس ضغط الغاز نوعان من المانومتر:
 أ) ضغط الغاز أقل من الضغط الجوي.
 ب) ضغط الغاز أكبر من الضغط الجوي.

الإستراتيجية: لأن $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$ فإن عامل التغيير الآتي مطلوب للحصول على الضغط بوحدة الجو.

$$\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}$$

الحل، يعطى الضغط داخل مقصورة الطائرة كالآتي:

$$\begin{aligned} \text{الضغط} &= 688 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \\ &= 0.905 \text{ atm} \end{aligned}$$

تمرين تطبيقي: حول 749 mmHg إلى وحدة الجو.

مسألة مشابهة، 14.5

المانومتر آلة تستخدم لقياس ضغط الغازات، وليس الضغط الجوي. وآلية عمل المانومتر مشابهة لآلية عمل البارومتر. يوجد نوعان من المانومتر موضحان في الشكل 3.5. يستخدم البارومتر ذو الطرف المغلق عادة لقياس ضغط الغازات التي تملك ضغطاً أقل من الضغط الجوي [الشكل 5.3 (أ)]. أما البارومتر ذو الأطراف المفتوحة فيستخدم لقياس ضغط الغازات ذوات الضغط الأعلى من الضغط الجوي [الشكل 5.3 (ب)].

تقريباً، تملأ معظم البارومترات والمانومترات بالزئبق، على الرغم من اختياره مادة سامة ذات أبخر ضارة. ويعود السبب في ذلك لكون الزئبق يمتلك كثافة عالية جداً (13.6 g/mL) مقارنة بالسوائل الأخرى. ولأن ارتفاع عمود السائل يتناسب عكسياً مع كثافته، تتيح هذه الخاصية عمل بارومترات ومانومترات ذات حجيم صغير، وعملية.

3.5 قوانين الغاز The Gas Laws

إن قوانين الغاز التي سندرسها في هذا الفصل هي ناتج تجارب غير محدودة العدد على الخواص الفيزيائية للغازات تم إجراؤها على مدى قرون عدة. وكل واحدة من هذه التجارب العامة للخواص الماكروسكوبية لسلوك المواد الغازية تمثل معلماً من معالم تاريخ العلم. وقد قامت هذه التجارب بدور رئيس في تطور مفاهيم عدة في علم الكيمياء.

رسوم متحركة

قوانين الغاز

رسوم متحركة ARIS



الشكل 4.5

أجهزة تستخدم لدراسة العلاقات بين ضغط الغاز وحجمه.

(a) مستوى الزئبق مساوٍ للضغط الجوي

(760 mmHg). حجم الغاز 100 mL

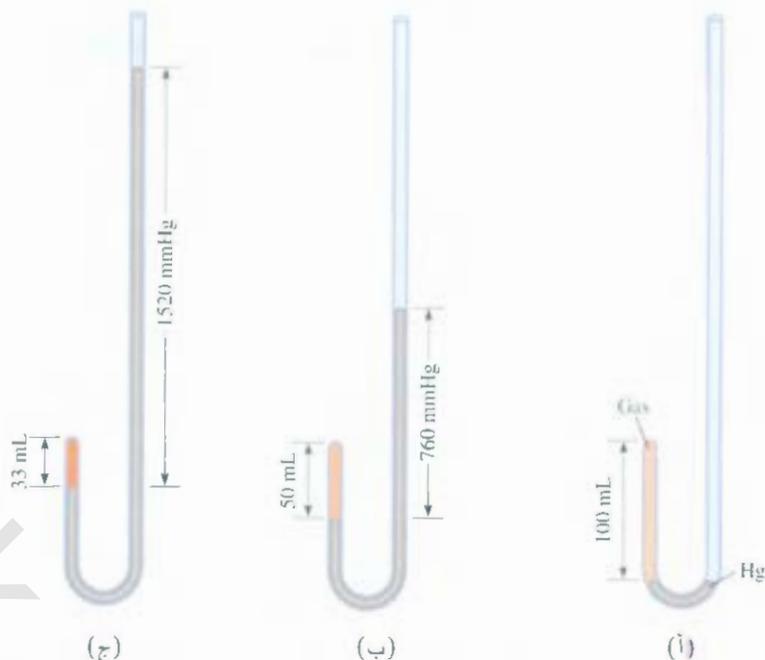
(b) مضاعفة الضغط بإضافة زئبق للأنبوبة

يختزل حجم الغاز إلى 50 mL

(c) مضاعفة الضغط إلى ثلاث مرات يختزل

حجم الغاز إلى الثلث من حجمه الأصلي. درجة

حرارة الغاز وكميته تبقى ثابتة.



علاقة الضغط - الحجم: قانون بويل The Pressure-Volume Relationship: Boyle's law

في القرن السابع عشر، درس روبرت بويل (Robert Boyle) الكيميائي البريطاني سلوك الغازات كمياً بشكل منظم. أوجد بويل علاقة الضغط - الحجم لعينة من الغاز باستخدام جهاز يشبه ما هو موضح في الشكل 4.5. ففي هذا الشكل (أ) الضغط المسلط على الغاز عن طريق الزئبق المضاف للأنبوبة يساوي الضغط الجوي. (ب) يزداد الضغط بزيادة كمية الزئبق المضاف للأنبوبة، الذي يؤدي إلى نقصان الحجم، واختلاف ارتفاع عمود الزئبق في ذراعي الأنبوب. لاحظ بويل أنه عند ثبوت درجة الحرارة، فإن حجم (V) لكمية معينة من الغاز يقل بزيادة الضغط الكلي المسلط (P) عليه (الضغط الجوي زائد الضغط الناتج عن إضافة كمية من الزئبق للأنبوبة). ويمكن ملاحظة العلاقة بين الحجم والضغط من خلال الشكل 4.5. وبالعكس، إذا قل الضغط المسلط على الغاز زاد حجمه.

التصنيف الرياضية التي توضح العلاقة العكسية بين ضغط الغاز وحجمه هي:

$$P \propto \frac{1}{V}$$

حيث التسمية \propto تعني التناسب، ولتغير علاقة التناسب إلى المساواة يمكن كتابة العلاقة على الصورة الآتية:

$$P = k_1 \times \frac{1}{V} \quad (1.5 \text{ أ})$$

حيث k_1 ثابت يدعى ثابت التناسب. والمعادلة (1.5 أ) هي العلاقة الرياضية لقانون بويل الذي ينص على أن ضغط كمية ثابتة من غاز يتناسب عكسياً مع حجمه على أن تبقى درجة الحرارة ثابتة. ويمكن أن ترتب المعادلة (1.5 أ) لتعطي:

$$PV = k_1 \quad (1.5 \text{ ب})$$

وتبين لنا الصيغة الأخيرة لقانون بويل أن حاصل ضرب ضغط الغاز وحجمه مع ثبات درجة الحرارة وكمية الغاز يساوي قيمة ثابتة. يبين لشكل 5.5 تمثيلاً تخطيطياً لقانون بويل.

الضغط المسلط على الغاز يساوي ضغط الغاز نفسه.

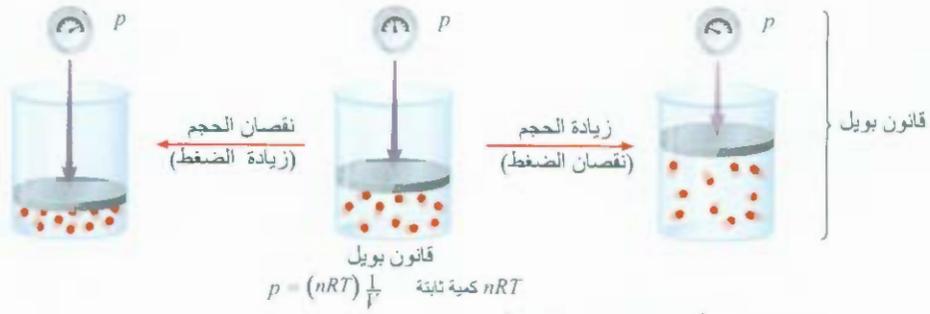
نشاط تفاعلي:

قانون بويل

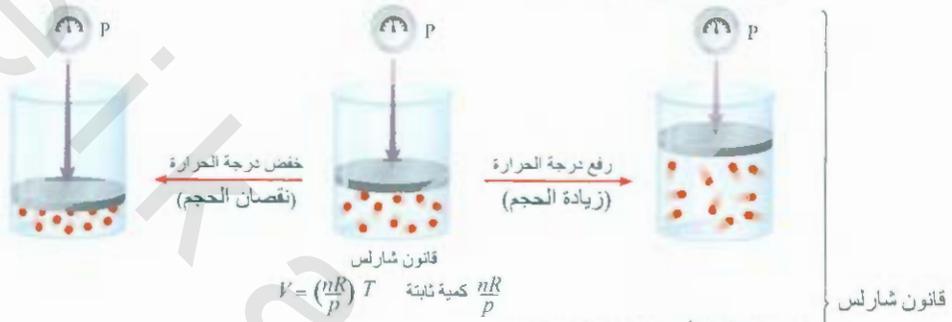
نشاطية: ARIS



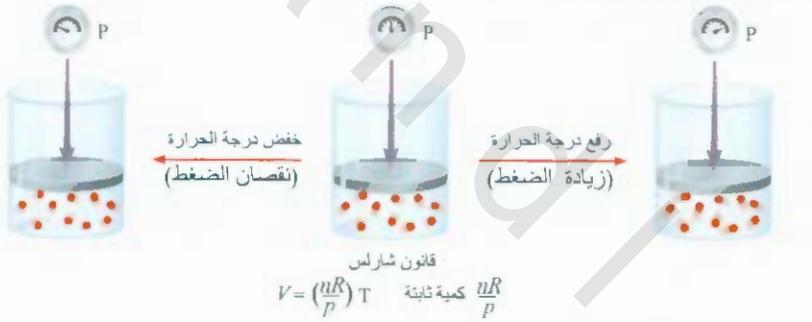
زيادة حجم الغاز أو نقصانه مع ثبات درجة الحرارة



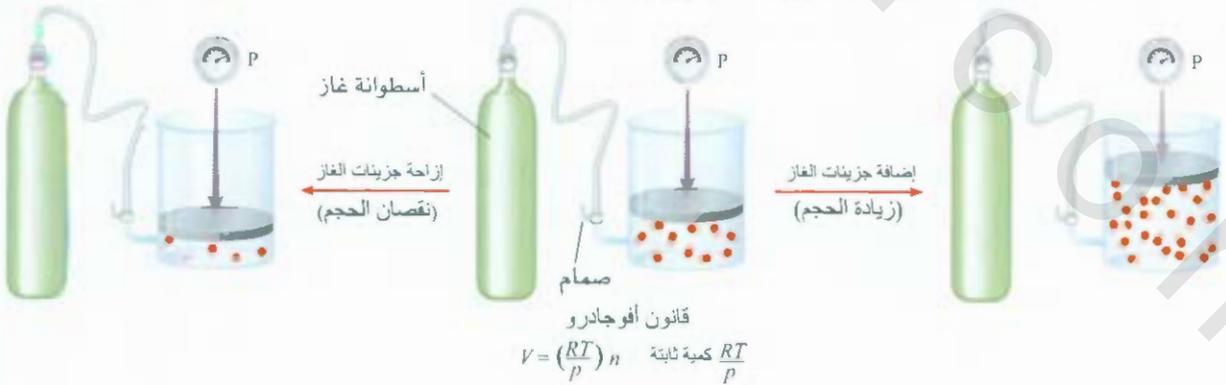
تسخين الغاز أو تبريده مع ثبات الضغط



تسخين الغاز أو تبريده مع ثبات الحجم



اعتماد حجم الغاز على كميته مع ثبات الضغط ودرجة الحرارة

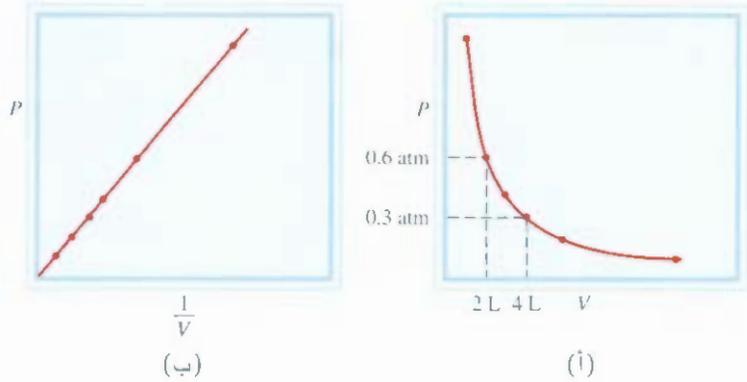


الشكل 5.5

تمثيل تخطيطي لقوانين: بويل، وشارلس، وأفوجادرو.

الشكل 6.5

خطوط بيانية توضح تغير حجم غاز مع الضغط المسلط عليه بثبوت درجة الحرارة P (أ) مقابل V . لاحظ أن حجم الغاز يتضاعف عند اختزال الحجم إلى النصف (ب) مقابل $1/V$.



تمثل كمية n عدد مولات الغاز، في حين يمثل R ثابتاً سوف يتم تعريفه في الفقرة 4.5. وعليه، يكون ثابت التناسب k_1 - المعادلة (1.5) مساوياً إلى nRT .

إن مفهوم تناسب كمية معينة مع كمية أخرى باستخدام ثابت التناسب يمكن توضيحه من خلال التشبيه الآتي إن دخول مسرج للتمثيل يعتمد على كل من سعر تذكرة الدخول (دولار واحد للتذكرة) وعدد التذاكر المبيعة. وعلى افتراض أن السعر واحد للتذاكر كلها، يمكن أن نكتب:

$$\text{الدخول} = (\text{دولار/تذكرة}) \times (\text{عدد التذاكر المبيعة})$$

ولأن عدد التذاكر المبيعة يتغير من يوم إلى آخر، فيمكننا القول: إن مدخول أي يوم يتناسب مع عدد التذاكر المبيعة:

$$\text{الدخول} \propto \text{عدد التذاكر المبيعة}$$

$$C \propto \text{عدد التذاكر المبيعة}$$

حيث C ثابت التناسب الذي يمثل في هذه الحالة سعر التذكرة

مثل الشكل 5.5 إحدى الطرق المناسبة لتوضيح قانون بويل بيانياً. فالشكل 6.5 (أ) شكل بياني للمعادلة $PV = k_1$ ؛ والشكل 6.5 (ب) شكل بياني للمعادلة المكافئة: $P = k_1 \times 1/V$. لاحظ أن الشكل الأخير يمثل شكلاً بيانياً سادلة الخط المستقيم $y = mx + b$ حيث $m = k_1$ و $b = 0$.

على الرغم من أن القيم المنفردة لكل من الضغط والحجم تتغير بشكل كبير بثبوت درجة الحرارة وبقاء كمية الغاز ثابتة، لكن حاصل الضرب PV يساوي دائماً كمية ثابتة. لذا، ولعينة من غاز تحت ظرفين مختلفين بثبوت درجة الحرارة، يكون:

$$P_1V_1 = k_1 = P_2V_2$$

أو

$$P_1V_1 = P_2V_2 \quad (2.5)$$

حيث V_1 و V_2 يمثلان حجم الغاز عند ضغط P_1 و P_2 على التوالي.

علاقة درجة الحرارة - الحجم: قوانين شارلس وجي - لوساك

The Temperature-Volume Relationship: Charles' and Gay-Lussac's Law

يصعد قانون بويل على بقاء درجة النظام ثابتة. ولكن، لنفترض أن درجة الحرارة قد تغيرت، فكيف يؤثر تغير درجة الحرارة في حجم الغاز وضغطه؟ للنظر أولاً إلى تأثير تغير درجة الحرارة في حجم

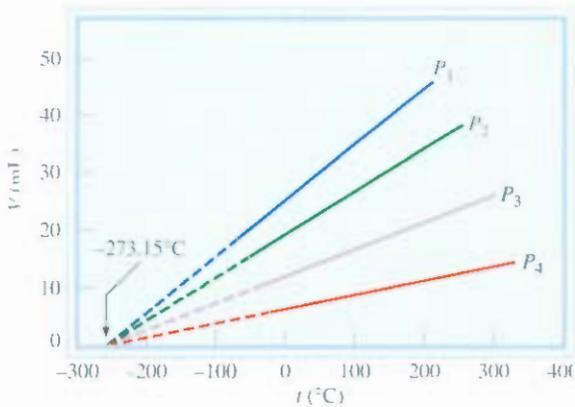
الغاز. أول من تحرى عن هذه العلاقة عالمان فرنسيان هما: جاكوز شارلس (Jacques Charles) وجوزيف جي - لوساك (Joseph Gay - Lussac). لقد بينت دراستهما أنه عند ثبوت الضغط، يتمدد حجم الغاز بالتسخين ويتقلص بالبرودة (الشكل 7.5). إن العلاقة الكمية بين تغير درجة حرارة الغاز وحجمه تتصف بعلاقة مميزة على سبيل المثال، نحن نلاحظ ظاهرة مميزة عندما ندرس علاقة درجة الحرارة - الحجم عند ضغوط مختلفة عند كل ضغط معين يعطي الرسم البياني بين الحجم مقابل درجة الحرارة خطاً مستقيماً، وعند توصيله إلى الحجم صفر، نجد أنه يقطع محور درجة الحرارة عند -273.15°C . وعند أي ضغط معين آخر، سوف نحصل على خطوط مستقيمة مختلفة لرسم علاقة الحجم مقابل درجة الحرارة، ولكن بقيمة التقاطع نفسها مع محور درجة الحرارة -273.15°C (الشكل 8.5). وعملياً، يمكننا قياس حجم الغاز فقط على مدى محدد من درجات الحرارة: بذلك لأن الغازات جميعها سوف تتكثف في درجات الحرارة المنخفضة متحوّلة إلى سوائل).

وعام 1848 انتبه فيزيائي سكتلندي هو لورد كلفن Lord Kelvin إلى أهمية هذه الظاهرة. وشخص أن -273.15°C تمثل **الصفر المطلق**، من الناحية النظرية هي أقل درجة حرارة يمكن الوصول إليها. وعلى هذا الأساس، وضع **كلفن مقياس درجة الحرارة المطلقة** الذي يدعى **مقياس درجة حرارة كلن** الذي يبدأ بدرجة الصفر المطلق. وعلى مقياس كلفن يكون الواحد كلفن (K) مساوياً بقيمته إلى واحد درجة سيليزية. والفرق الوحيد بين مقياس درجة حرارة كلفن ومقياس درجة الحرارة السيليزية هو أن نقطة الصفر يجب إزاحتها. ويصابق المقياسان وفق الآتي:

مقياس سيليزي	مقياس كلفن	
-273.15°C	0K	الصفر المطلق
0°C	273.15K	درجة حرارة تجمد الماء
100°C	373.15K	درجة غليان الماء

تم إعطاء التحويلات بين C و K في الفقرة 5.1:

$$^{\circ}\text{K} = (^{\circ}\text{C} + 273.15^{\circ}\text{C}) \frac{\text{K}}{^{\circ}\text{C}}$$



الشكل 8.5

تغير حجم عينة من الغاز مع درجة الحرارة بثبوت الضغط، ويمثل كل خط مستقيم هذا التغير عند ضغط ثابت معين. تتداد الضغوط من P_1 إلى P_4 ، وبشكل مؤكد تتكثف الغازات جميعها إلى سوائل إذا تم تبريدها إلى درجات حرارة منخفضة جداً (الخطوط الفاتحة تمثل مدى درجات الحرارة فوق نقطة التكاثف، وعند توصيل هذه الخطوط (الخطوط المنقطعة)، تتقاطع جميعها في نقطة واحدة تمثل الحجم صفر. ودرجة الحرارة -273.15°C).



الشكل 7.5

تغير حجم عينة من الغاز مع درجة الحرارة بثبوت الضغط. الضغط المسلط على الغاز هو مجموع الضغط الجوي والضغط الناتج عن وزن الزئبق.

تحت ظروف عملية خاصة تمكن العلماء من الوصول إلى الصفر المطلق بحدود جزء ضئيل جداً من الكلفن.

وفي الحسابات جميعها التي تتطلب العلاقة بين K و °C سوف نستخدم 273 بدلاً من 273.15. وكما هو متفق، ستستخدم T للرمز إلى درجة الحرارة على مقياس كلفن و t للإشارة إلى درجة الحرارة على المقياس السيليزي.

يعطي اعتماد حجم الغاز على درجة الحرارة عن طريق

$$V \propto T$$

$$V = k_2 T$$

أو

$$\frac{V}{T} = k_2 \quad (5.5)$$

حيث k_2 ثابت التناسب. وتعرف المعادلة (3.5) بقانون شارلس وجي - لوساك، أو بشكل مبسط بقانون شارلس الذي ينص على أن حجم كمية معينة من غاز تحت ضغط ثابت تتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة للغاز. ويوضح قانون شارلس أيضاً في الشكل 5.5. نرى أن قيمة ثابت التناسب k_2 في المعادلة 3.5 تساوي nR/P . وبالضبط كما علمنا مع علاقات الضغط - الحجم بثبوت درجة الحرارة، يمكننا مقارنة مجموعتين من شروط الحجم - درجة الحرارة لعينة من غاز، بثبوت الضغط. ومن المعادلة 3.5 يمكن أن نكتب:

$$\frac{V_1}{T_1} = k_2 = \frac{V_2}{T_2}$$

أو

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (4.5)$$

حيث V_1 و V_2 حجما غاز معين عند درجتي حرارة T_1 و T_2 (كلاهما بدرجة كلفن)، على التوالي.

يبين الشكل الآخر لقانون شارلس أنه بثبوت كمية معينة وحجمها من غاز يتناسب ضغط الغاز طردياً مع درجة الحرارة.

$$P \propto T$$

$$P = k_3 T$$

$$\frac{P}{T} = k_3$$

=

(5.5)

عن الشكل 5.5 نرى أن قيمة $k_3 = nR/V$. وبدءاً من المعادلة 5.5 نجد أن:

$$\frac{P_1}{T_1} = k_3 = \frac{P_2}{T_2}$$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (6.5)$$

حيث P_1 و P_2 ضغطا الغاز عند درجتي الحرارة T_1 و T_2 على التوالي

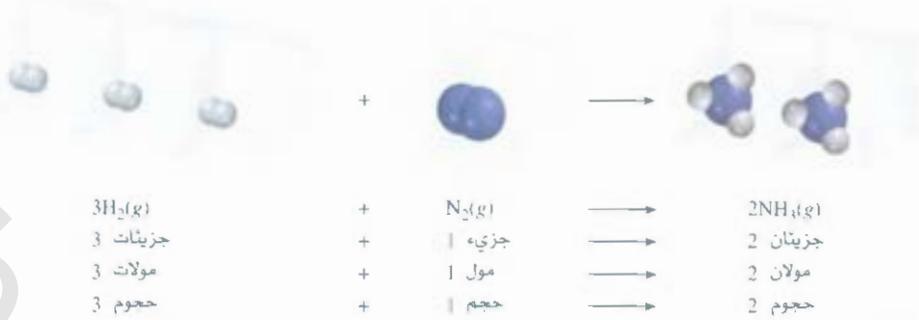
علاقة الحجم - كمية الغاز: قانون أفوجادرو

The Volume - Amount Relationship: Avogadro's Law

ظهر اسم أفوجادرو أولاً في الفقرة 2.3

جاء عمل العالم الإيطالي أميدو أفوجادرو (Amedeo Avogadro) متمماً لأعمال بويل وشارلس وجي - لوساك. فقام 111 نشر أفوجادرو فرضية تنص على أنه عند ثبوت كل من الضغط ودرجة الحرارة

يجب استخدام وحدة الكلفن في حسابات قانون الغاز.



الشكل 9.5

العلاقة بين حجم الغازات في التفاعل الكيميائي. النسبة بين حجوم الهيدروجين الجزيئي إلى النيتروجين الجزيئي هي 3:1 وللأمونيا (الناتج) إلى الهيدروجين الجزيئي والنيتروجين الجزيئي المتحددة (المتفاعلات) هي 2:1 أو 4:2.

فإن الحجوم المتساوية تمتلك من الغازات العدد نفسه من الجزيئات (أو العدد نفسه من الذرات في حالة الغازات أحادية الذرة). ويتبع ذلك أن حجم غاز معين يجب أن يتناسب طردياً مع عدد مولات جزيئات الغاز الموجودة: أي إن:

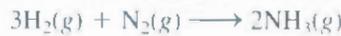
$$V \propto n$$

$$V = k_p n \quad (7.5)$$

حيث n يمثل عدد مولات الغاز، وثابت التناسب. والمعادلة 7.5 تسمى بقانون أفوجادرو الذي ينص على أنه يشعرت الضغط ودرجة الحرارة فإن حجم k_p أي غاز يتناسب طردياً مع عدد مولات ذلك الغاز. ومن الشكل 5.5 ترى أن قيمة $k_p = RT/P$.

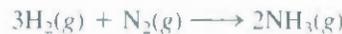
وحسب قانون أفوجادرو، نرى أنه عند تفاعل غازين مع بعضهما، فإن النسبة تكون بفهم بسيطة. وعندما يكون الناتج غازاً يرتبط حجمه مع حجوم المواد المتفاعلة بنسب بسيطة أيضاً (وهذه حقيقة وضحت سابقاً بواسطة جي - لوساك).

وعلى سبيل المثال، لنفترض تحضير الأمونيا من الهيدروجين الجزيئي والنيتروجين الجزيئي:



مولان مول واحد 3 مولات

ولأنه عند ثبوت درجة الحرارة والضغط، تتناسب حجوم الغازات طردياً مع عدد مولات الغازات الموجودة. يمكننا الآن كتابة:



حجمان حجم واحد 3 حجوم

نسبة حجم الهيدروجين الجزيئي إلى النيتروجين الجزيئي هي 3:1، والأمونيا (الناتج) إلى الهيدروجين الجزيئي والنيتروجين الجزيئي المتحددة (المتفاعلات) هي: 2:1 أو 4:2 (الشكل 9.5)

4.5 معادلة الغاز المثالي The Ideal Gas Equation

دعنا نلخص قوانين الغاز التي تعرفنا إليها:

$V \propto \frac{1}{P}$ (بثبوت T و n)	قانون بويل:
$V \propto T$ (بثبوت P و n)	قانون شارلس:
$V \propto n$ (بثبوت T و P)	قانون أفوجادرو:

نشاط تفاعلي
الحجم في قوانين الغاز
رسوم متحركة ARIS

نشاط تفاعلي
الحجم في قوانين الغاز
رسوم متحركة ARIS

وبصننا دمج هذه التعابير لنحصل على معادلة رئيسة تصف سلوك الغازات:

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

$$V = R \frac{nT}{P}$$

أو

$$PV = nRT$$

(8.5)

لا يمكن أن نعلم أن معادلة الغاز المثالي ليست كقوانين الغاز التي نوقشت في الفقرة 3.5. و التي لا يمكن تطبيقها على الأنظمة التي تعاني تغيراً في الضغط والحجم ودرجة الحرارة وكمية الغاز

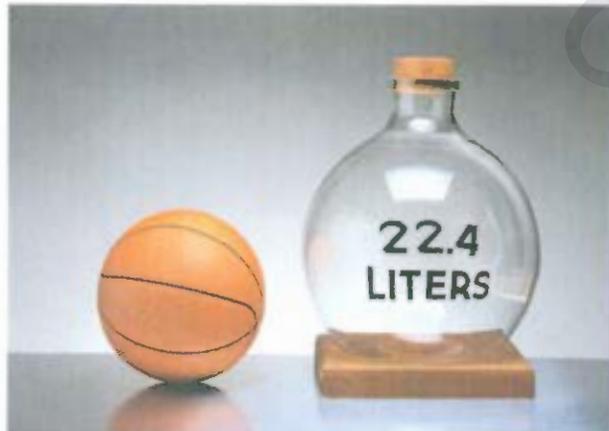
حيث R ، ثابت التناسب، ويدعى ثابت الغاز. وتسمى المعادلة (8.5)، بمعادلة الغاز المثالي التي تصف العلاقة بين المتغيرات الأربعة: P و V و T و n . والغاز المثالي غاز افتراضي، حيث يمكن حساب سلوك كل من الحجم والضغط ودرجة الحرارة بشكل تام بواسطة معادلة الغاز المثالي. وجزئيات الغاز المثالي لا تتجاذب أو تتنافر مع بعضها، ويعد حجم هذا الغاز مهملاً مقارنة بحجم الإناء الذي يحتويه. وعلى الرغم من عدم وجود غاز مثالي في الطبيعة، فإن وجود تناقض في سلوك الغازات غير المثالية على مدى واسع من درجات الحرارة والضغط لا يؤثر في الحسابات. وعليه يمكننا استخدام معادلة الغاز المثالي بأمان في حل كثير من المسائل المتعلقة بالغازات.

قبل أن نطبق معادلة الغاز المثالي على النظام غير المثالي، لا بد لنا من إيجاد قيمة ثابت الغاز R . فعند درجة حرارة 0°C (273.15 K) وضغط 1 atm فإن أغلب الغازات غير المثالية تسلك سلوك الغاز المثالي. أظهرت التجارب أنه في ظل هذه الظروف، فإن مولاً واحداً من الغاز المثالي يحتل حجماً مقداره 22.414 L ، الذي يكون نوعاً ما أكبر من حجم كرة السلة. كما هو موضح في الشكل 10.5. وظروف 0°C و 1 atm هي درجة الحرارة والضغط القياسي التي نالها ما تختصر بـ STP . يمكننا من المعادلة (8.5) كتابة الآتي:

$$\begin{aligned} R &= \frac{PV}{nT} \\ &= \frac{(1\text{ atm})(22.414\text{ L})}{(1\text{ mol})(273.15\text{ K})} \\ &= 0.082057 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \\ &= 0.082057 \text{ L} \cdot \text{atm}/\text{K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

الشكل 10.5

مقارنة للحجم المولي في ظل ظروف STP (المساوي تقريباً 22.4 L) مع حجم كرة السلة.



إن النقاط الموضوعية بين L و atm، وتلك التي بين K و mol، تذكرنا بأن كلاً من L و atm في مقام الكسر، وأن K و mol في بسطه. وفي الحسابات جميعها سنقرب قيمة R إلى ثلاثة أرقام معنوية (0.0821 L · atm · K · mol) ونستخدم قيمة 22.4 L للحجم المولي للغاز تحت ظروف STP.

مثال 2.5

سداسي فلوريد الكبريت (SF_6) غاز عديم اللون والرائحة وغير فعال. احسب الضغط (بوحدة atm) المسلط عن طريق 1.82 moles من هذا الغاز في وعاء معدني حجمه 5.43 L وعند $45^\circ C$.

الاستراتيجية: أعطت المسألة كمية الغاز وحجمه ودرجة حرارته. هل يعاني الغاز تغيراً في إحدى خواصه ما المعادلة التي نستخدمها؟

الحل: لأنه لا يظهر لتغير في خواص الغاز، فإننا، سنستخدم معادلة الغاز المثالي بحساب الضغط، وبإعادة ترتيب المعادلة (8.5)، نكتب:

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{(1.82 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/\text{K} \cdot \text{mol})(45 + 273) \text{ K}}{5.43 \text{ L}} = 8.75 \text{ atm}$$

تمرين تطبيقي: احسب الحجم (باللتر) الذي يحتله 2.12 moles من أكسيد النيتريك (NO) تحت $76^\circ C$ و 6.54 atm.



SF6

مسائل مشابهة 32.5، 33.5

مثال 3.5

احسب الحجم (باللتر) الذي يحتله 7.40 g من الأمونيا عند STP.

الاستراتيجية: ما الحجم الذي يحتله مول واحد من الغاز المثالي عند STP؟

ما عدد المولات الموجودة في 7.40 g من الأمونيا؟

الحل: بمعرفة أن المول الواحد من الغاز المثالي يحتل حجم 22.4 L عند STP وباستخدام الكتلة المولية لـ NH_3 (17.03 g) نكتب تسلسل التحويلات كالآتي:

$$\text{grams of } NH_3 \longrightarrow \text{moles of } NH_3 \longrightarrow \text{liters of } NH_3 \text{ at STP}$$

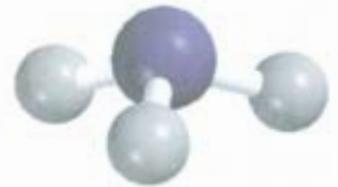
لذلك يعطى حجم NH_3 عن طريق:

$$V = 7.40 \text{ g } NH_3 \times \frac{1 \text{ mol } NH_3}{17.03 \text{ g } NH_3} \times \frac{22.4 \text{ L}}{1 \text{ mol } NH_3} = 9.73 \text{ L}$$

غالباً، في الكيمياء وخصوصاً في حسابات قانون الغاز، يمكن حل المسألة الواحدة بأكثر من طريقة. وهنا يمكن حل المسألة أعلاه بتحويل 7.40 g من NH_3 إلى عدد مولات NH_3 ، وبعدها نطبق معادلة الغاز المثالي ($V = nRT/P$). جرب ذلك.

تحقق: لأن 7.40 g NH_3 أقل من كتلتها المولية، فسيكون حجمها تحت STP أقل من 22.4. لذلك، فإن نتيجة المثال أعلاه منطقية.

تمرين تطبيقي: ما الحجم (باللتر) الذي يحتله 49.8 g من HCl تحت STP؟



NH3

مسائل مشابهة 41.5، 43.5

تستخدم معادلة الغاز المثالي للأسئلة التي لا تحتوي على تغيرات في P ، و V ، و T و n لعينة من الغاز. وفي الوقت نفسه، نحتاج إلى التعامل مع غاز تحدث له تغيرات في كل من الضغط والحجم ودرجة الحرارة، وحتى في كميته. وعند تغير الظروف لا بد لنا من استخدام المعدل بمعادلة الغاز المثالي لتأخذ في الحسبان الظروف الابتدائية والنهائية. نشق المعادلة المعدلة على النحو الآتي، من المعادلة (8.5):

$$R = \frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} \quad (\text{قبل التغير}) \quad \text{و} \quad R = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2} \quad (\text{بعد التغير})$$

إذن

$$\frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} = R = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2} \quad (9.5)$$

الأرقام التحتية 1 و 2 تشير إلى الحالة الابتدائية والنهائية للغاز. جميع قوانين الغاز التي تمت مناقشتها إلى حد الآن يمكن اشتقاقها من المعادلة (9.5)

فإذا كان $n_1 = n_2$ كما هي العادة في هذه الحالة، وبسبب أن كمية الغاز لا تتغير عادة، فإن المعادلة تصبح كالآتي:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (10.5)$$

4.5 مثال

تتسع فقاعة صغيرة من قاع بحيرة، حيث تساوي درجة الحرارة والضغط 8°C و 6.4 atm إلى سطح الماء حيث درجة الحرارة 25°C والضغط 1.0 atm . احسب الحجم النهائي بـ (mL) لهذه الفقاعة إذا كان حجمها الابتدائي يساوي 2.1 mL .

الاستراتيجية: في حل مثل هذه الأسئلة، حيث تكون كمية المعلومات المعطاة كثيرة، يكون من المناسب عمل مصطلح للحالة كم هو مبين هنا:

ابتدائي	نهائي	
$P_1 = 6.4 \text{ atm}$ $V_1 = 2.1 \text{ mL}$ $T_1 = 8^\circ\text{C}$	$P_2 = 1.0 \text{ atm}$ $V_2 = ?$ $T_2 = 25^\circ\text{C}$	$n_1 = n_2$

ما وحدات درجة الحرارة التي يجب استخدامها في الحسابات؟

البح: نسبة إلى المعادلة (9.5):

$$\frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2}$$

نفتض أن كمية الهواء داخل الفقاعة تبقى ثابتة، أي إن $n_1 = n_2$ ، لذلك:

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

(يتبع)

التي هي المعادلة (10.5) تلخص المعاملات المعطاة كآلاتي:

الحالة الابتدائية	الحالة النهائية
$P_1 = 6.4 \text{ atm}$	$P_2 = 1.0 \text{ atm}$
$V_1 = 2.1 \text{ mL}$	$V_2 = ?$
$T_1 = (8 + 273) \text{ K} = 281 \text{ K}$	$T_2 = (25 + 273) \text{ K} = 298 \text{ K}$

وبترتيب المعادلة (10.5) نحصل على:

$$\begin{aligned} V_2 &= V_1 \times \frac{P_1}{P_2} \times \frac{T_2}{T_1} \\ &= 2.1 \text{ mL} \times \frac{6.4 \text{ atm}}{1.0 \text{ atm}} \times \frac{298 \text{ K}}{281 \text{ K}} \\ &= 14 \text{ mL} \end{aligned}$$

تحقق: نرى أن الحجم النهائي يشمل ضرب الحجم الابتدائي في نسبة الضغطين (P_1/P_2) ونسبة درجتي الحرارة (T_2/T_1). ومن معرفة أن الحجم يتناسب عكسياً مع الضغط، وطردياً مع درجة الحرارة. ولأن الضغط يقل، ودرجة الحرارة تزداد عندما ترتفع الفقاعة، فإننا نتوقع زيادة في حجم الفقاعة. وفي الحقيقة، فإن تغير الضغط هنا يتجم بدور كبير في تغيير الحجم.

تمرين تطبيقي: يخضع غاز ابتدائياً عند 4.0 L و 1.2 atm و 66°C إلى تغيير ليصبح حجمه النهائي ودرجة حرارته 1.7 L و 42°C على الترتيب. ما ضغطه النهائي؟ افترض ثبات عدد مولاته.

يمكننا استخدام الوحدات المناسبة للحجم (أو الضغط) على شرط أن تكون هي نفسها في كلا طرفي المعادلة.

مسائل مشابهة 35.5، 39.5

الكثافة والكتلة المولية للمواد الغازية

Density and Molar Mass of a Gaseous Substance

يمكن استخدام معادلة الغاز المثالي لحساب الكثافة والكتلة المولية للمواد الغازية. بترتيب المعادلة (8.5) نكتب:

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

ويعبر عن عدد مولات الغاز n عن طريق:

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

حيث m كتلة الغاز بالجرامات، و M الكتلة المولية له. لذا،

$$\frac{m}{MV} = \frac{P}{RT}$$

ولأن الكثافة d هي الكتلة في وحدة الحجم، نكتب

$$d = \frac{m}{V} = \frac{P \cdot M}{RT} \quad (11.5)$$

وتمكننا المعادلة (11.5) من حساب كثافة الغاز (بوحد الجرام على اللتر). وغالباً، يمكن قياس كثافة الغاز. **نص:** يمكن

ترى هذه المعادلة لتمكننا من حساب الكتلة المولية للمواد الغازية:

$$M = \frac{dRT}{P} \quad (1.5)$$

ويجرب مثالية، ملئت بوتقة بمادة غازية. وسجلت درجة حرارة هذه العينة من الغاز وضغطها، وتم إيجاد الكتلة الكفة للبوتقة وعينة الغاز (الشكل 11.5). فرغت البوتقة من الغاز وأعيد وزنها، والفرق بين الوزنين يساوي كتلة الف. كثافة الغاز تساوي كتلته مقسومة على حجم البوتقة. وبهذه الطريقة، تم حساب الكتلة المولية للغاز حسب المعادلة (12.5).

مثال 5.5

حضر كيميائي مركباً غازياً أصفر مخضراً، يحتوي على الكلور والأكسجين وأوجد كثافته، فكانت 7.71 g/L عند 36°C وضغط 2.88 atm . احسب الكتلة المولية لهذا المركب. وأوجد صيغته الجزيئية.

استراتيجية: لأن المعادلتين (11.5) و (12.5) رُتَّبَ بعضهما مع بعض فإنه، يمكننا حساب الكتلة المولية لأي Z إذا عُرفت كثافته ودرجة حرارته وضغطه. يجب أن تتوافق الصيغة الجزيئية للمركب مع كتلته المولية. وحدة درجة الحرارة التي يجب أن نستخدمها؟

الحل: من المعادلة (12.5):

$$M = \frac{dRT}{P} = \frac{(7.71 \text{ g/L})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(36 + 273) \text{ K}}{2.88 \text{ atm}} = 67.9 \text{ g/mol}$$

ونمكن من إيجاد لصيغة الجزيئية للمركب بطريقة المحاولة والخطأ. باستخدام معرفة الكتلة المولية للكلور (35.45 g/mol) وللأكسجين (16.00 g/mol) فقط. ونعرف أنه إذا احتوى المركب على ذرة كلور واحدة، وذرة أكسجين واحدة فستكون كتلته المولية 51.45 g/mol . وهذه القيمة أقل من التي تم إيجادها، أما إذا احتوى المركب على ذرتي كلور، وذرة أكسجين، فإن كتلته المولية 86.90 g/mol . وهذه قيمة عالية. إذن، لا بد أن الغاز مكون من ذرة كلور، وذرتي أكسجين؛ أي إن صيغته الجزيئية ClO_2 وكتلته المولية تساوي 67.45 g/mol .

تمين تطبيقي: كثافة مركب عضوي غازي هي 3.38 g/L عند 40°C و 1.97 atm . ما كتلته المولية؟

حسابات التكافئية للغاز Gas Stoichiometry

استخدماً في الفصل الثالث العلاقات بين الكميات (بالمول) والكتل (بالجرامات) للمفاعلات والنواتج لحل أسئلة الحسابات التكافئية. وعندما تكون المتفاعلات و/ أو النواتج في حالتها الغازية، يمكننا استخدام العلاقات بين الكميات (بالمولات، n) والحجم (V) أيضاً لحل هذا النوع من الأسئلة (الشكل 12.5).



الشكل 11.5

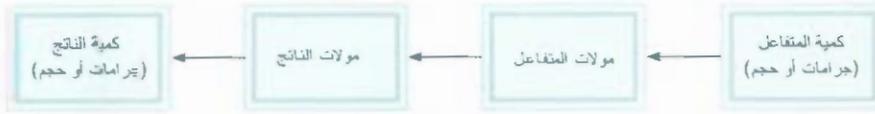
جهاز لقياس كثافة الغاز. تملأ بوتقة معروف حجمها بغاز تحت ظروف معينة من درجة الحرارة والضغط. يتم وزن البوتقة أولاً، ثم تفرغ من الغاز. ويتم وزنها ثانية. والفرق بين الوزنين يساوي وزن عينة الغاز. ومن معرفة حجم البوتقة نتمكن من حساب كثافة الغاز.

لاحظ أنه يمكننا إيجاد الكتلة المولية للمركب دون معرفة صيغته الجزيئية



ClO_2

مسائل مشابهة 47.5، 49.5



الشكل 12.5

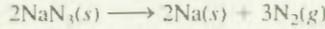
الحسابات التفاضلية المشتقة
على الغازات

مثال 6.5



تحمي الاكياس الهوائية السائق عند
اصطدام السيارة.

يستخدم أزيد الصوديوم (NaN_3) في الأكياس الهوائية للسيارات. ويؤدي اصطدام السيارة إلى تفكك NaN_3 كالآتي:



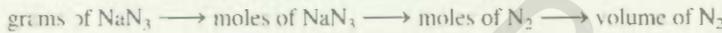
ينفخ غاز النيتروجين المتحرر الأكياس الهوائية لتفصل بين السائق من جهة وزجاج ولوحة العدادات في السيارة من جهة أخرى. احسب حجم غاز N_2 المتولد عند 80°C و 823 mmHg من تفكك 50.0 g من NaN_3 .

الاستراتيجية: من المعادلة الموزونة أن $2 \text{ mol NaN}_3 \approx 3 \text{ mol N}_2$ ، لذلك يكون عامل التحول بين NaN_3 و N_2 هو:

$$\frac{3 \text{ mol N}_2}{2 \text{ mol NaN}_3}$$

لأن كتلة NaN_3 معروفة. فإنه، يمكن استخدامها لحساب عدد مولات NaN_3 ، ومنها نحسب عدد المولات من N_2 الناتج. ومن هنا، يمكننا حساب حجم N_2 باستخدام معادلة الغاز المثالي.

الحل: إن تسلسل التحويلات هو كالآتي:



نحسب أولاً عدد مولات من N_2 الناتجة 60.0 g من NaN_3 :

$$\begin{aligned} \text{moles of N}_2 &= 60.0 \text{ g NaN}_3 \times \frac{1 \text{ mol NaN}_3}{65.02 \text{ g NaN}_3} \times \frac{3 \text{ mol N}_2}{2 \text{ mol NaN}_3} \\ &= 1.38 \text{ mol N}_2 \end{aligned}$$

يمكن الحصول على حجم 1.38 مول من N_2 باستخدام معادلة الغاز المثالي:

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{P} = \frac{(1.38 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/\text{K} \cdot \text{mol})(80 + 273 \text{ K})}{(823/760) \text{ atm}} \\ &= 36.9 \text{ L} \end{aligned}$$

تمرين تطبيقي: تشبه معادلة التفسر الحيوي للجلوكوز ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) معادلة احتراق الكلور في الهواء



احسب حجم CO_2 الناتج عند 37°C و 1.00 atm عند استخدام 5.60 g من الجلوكوز في التفاعل.

مسائل مشابهة 51.5، 52.5

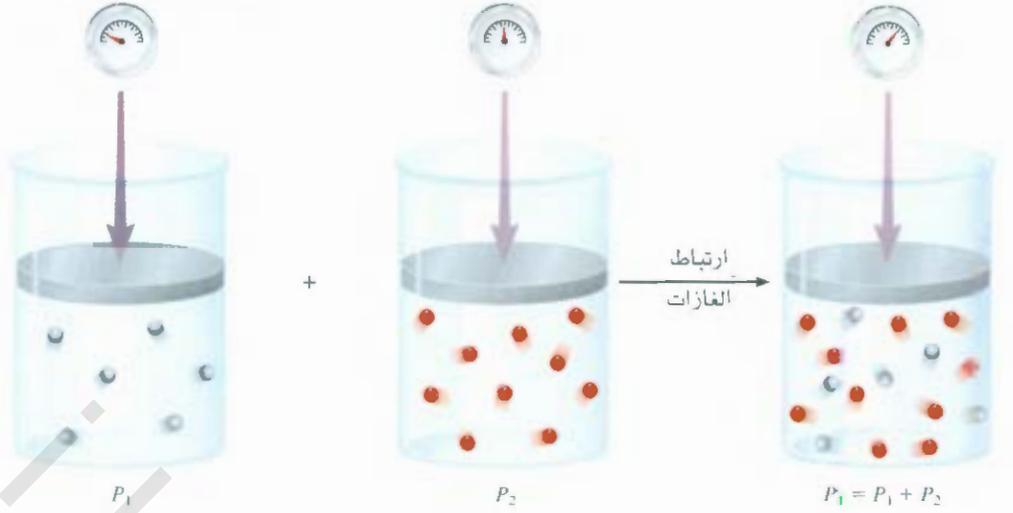
5.5 قانون دالتون للضغوط الجزئية Dalton's Law of Partial Pressures

حتى الآن، ركزنا في دراستنا على سلوك المواد الغازية النقية. ولكن غالباً ما تشتمل التجارب العملية على دراسات مزيج من الغازات. فعلى سبيل المثال، عند دراسة تلوث الهواء، قد نهتم بدراسة علاقات الضغط - الحجم - درجة الحرارة لنموذج من الهواء المحتوي على عدد من الغازات. في هذه الحالة والحالات جميعها التي تشتمل على

نشاط تفاعلي:
قانون دالتون
انشطة ARIS



ثبوت الحجم ودرجة الحرارة



الشكل 13.5 توضيح تخليفي لقانون دالتون للضغوط الجزئية.

مزيج من الغازات، يرتبط الضغط الكلي مع الضغوط الجزئية المنفردة لكل مكون غازي في المزيج. عام 1801 صاغ دالتون قانوناً سمي بقانون دالتون للضغوط الجزئية، حيث ينص على أن الضغط الكلي لمزيج من الغازات يساوي مجموع الضغوط الجزئية لكل غاز، كما وكأنه موجود وحده.

كما أشير سابقاً أن ضغط الغاز ناتج من اصطدام جزيئات الغاز مع جدران الإناء الذي يحتويه.

لنفترض حالة وجود غازين فقط: A و B موجودين في إناء حجمه V . الضغط الذي يسببه الغاز A وفق معادلة الغاز المثالي هو:

$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

حيث عدد مولات n_A الموجودة. وبشكل مشابه، الضغط الذي يسببه الغاز B هو:

$$P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

عند مزج الغازين: A و B ينتج الضغط الكلي P_T نتيجة للاصطدامات الحاصلة بين كلا نوعي جزيئات A و B مع جدران الإناء الذي يحتوي عليها. وعليه. وحسب قانون دالتون:

$$\begin{aligned} P_T &= P_A + P_B \\ &= \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} \\ &= \frac{RT}{V} (n_A + n_B) \\ &= \frac{n RT}{V} \end{aligned}$$

حيث n عدد المولات الكلي من الغازات الموجودة الذي يعطى بـ $n = n_A + n_B$ و P_A و P_B عما الضغط الجزئي لكل من غازي A و B على التوالي. ويعتمد الضغط الكلي P_T لمزيج على العدد الكلي من مولات الغاز الموجود فقط، ولا يعتمد على طبيعة جزيئات الغاز.

وبشكل عام، يعطى الضغط الكلي لمزيج من الغازات بالمعادلة الآتية:

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

حيث P_1 ، P_2 ، و P_3 هي الضغوط الجزئية للمكونات 1، و 2، و 3... ولنتعرف كيفية ارتباط الضغط الجزئي مع الضغط الكلي لنفترض ثانية أن مزيجاً يتكون من غازين A، و B، وبقسمة P_A على P_T نحصل على

$$\begin{aligned} \frac{P_A}{P_T} &= \frac{n_A RT/V}{(n_A + n_B) RT/V} \\ &= \frac{n_A}{n_A + n_B} \\ &= X_A \end{aligned}$$

حيث X_A يمثل الكسر المولي لـ A، والكسر المولي كمية خالية من الوحدات تعبر عن النسبة بين عدد مولات أي مكون إلى العدد الكلي لمولات المكونات الموجودة جميعها. وبشكل عام، يعطى الكسر المولي للمكون i في مزيج من الغازات بالمعادلة الآتية:

$$X_i = \frac{n_i}{n_T}$$

(13.5)

حيث n_i و n_T عدد مولات المكون i والعدد الكلي لمولات الغازات الموجودة على التوالي. والكسر المولي دائماً X_i من الواحد الصحيح. ويمكن أن نعبر الآن عن الضغط الجزئي للمكون A كالآتي:

$$P_A = X_A P_T$$

وبشكل مشابه:

$$P_B = X_B P_T$$

لاحظ أن مجموع الكسور المولية لمزيج من الغازات يساوي الواحد الصحيح. وإذا احتوى المزيج على مكونين فقط، يكون:

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

وإذا احتوى نظام على أكثر من غازين، فإن الضغط الجزئي للمكون i يرتبط مع الضغط الكلي بواسطة:

$$P_i = X_i P_T$$

(14.5)

كيف يمكننا إيجاد الضغوط الجزئية؟ فالمانومتر يقيس الضغط الكلي لمزيج من الغازات فقط، وللحصول على الضغوط الجزئية، لا بد لنا من معرفة عدد مولات كل مكون من المكونات. وهذا يحتاج إلى طرق تحليل كيميائية متقنة. وأغلب الطرق المباشرة لقياس الضغوط الجزئية هي جهاز مطياف الكتلة. إن شدة القمة في طيف الكتلة تتناسب طردياً مع كمية الغازات، وهذا بدوره يتناسب مع الكسور المولية للغازات الموجودة.

مثال 7.5

يحتوي مزيج من الغازات على 4.46 moles من النيون (Ne) و 0.74 moles من الأرجون (Ar) و 2.15 moles من الزينون (Xe). احسب الضغط الجزئي لكل غاز إذا علمت أن الضغط الكلي يساوي 2.00 atm عند درجة حرارة ثابتة.

لاستراتيجية: ما العلاقة بين الضغط الجزئي للغاز والضغط الكلي؟ كيف نحسب الكسر المولي للغاز؟
الحل: حسب المعادلة (14.5)، فإن الضغط الجزئي لـ Ne (P_{Ne}) يساوي حاصل ضرب الكسر المولي (X_{Ne}) في الضغط الكلي (P_T)

$$P_{Ne} = X_{Ne} P_T$$

يجب إيجاده
 يعطى

استخدام المعادلة (13.5)، نحسب الكسر المولي لـ Ne حسب الآتي:

$$X_{Ne} = \frac{n_{Ne}}{n_{Ne} + n_{Ar} + n_{Xe}} = \frac{4.46 \text{ mol}}{4.46 \text{ mol} + 0.74 \text{ mol} + 2.15 \text{ mol}} = 0.607$$

$$P_{Ne} = X_{Ne} P_T = 0.607 \times 2.00 \text{ atm} = 1.21 \text{ atm}$$

$$P_{Ar} = X_{Ar} P_T = 0.10 \times 2.00 \text{ atm} = 0.20 \text{ atm}$$

$$P_{Xe} = X_{Xe} P_T = 0.293 \times 2.00 \text{ atm} = 0.586 \text{ atm}$$

تحقق: تأكد من أن مجموع الضغوط الجزئية يساوي الضغط الكلي المعطى في المسألة. أي إن:

$$(1.21 + 0.20 + 0.586) \text{ atm} = 2.00 \text{ atm}$$

تطبيق: عينة من غاز طبيعي يحتوي على 8.24 moles من الميثان (CH_4) و 0.421 mole من الإيثان (C_2H_6) و 0.116 mole من البروبان (C_3H_8). فإذا كان الضغط الكلي للغازات 1.37 atm. ما الضغوط الجزئية هذه الغازات؟

قانون دالتون فائدة في حساب أحجام الغازات المتجمعة فوق الماء. فعلى سبيل المثال، عند تسخين كلورات البوتاسيوم ($KClO_3$) فإنه يتفكك إلى KCl و O_2 :



يمكن تجميع غاز الأوكسجين المتحرر فوق الماء كما هو موضح في الشكل 14.5. بداية، تملأ الفئينة المقلوبة بالماء. عند تولد غاز الأوكسجين

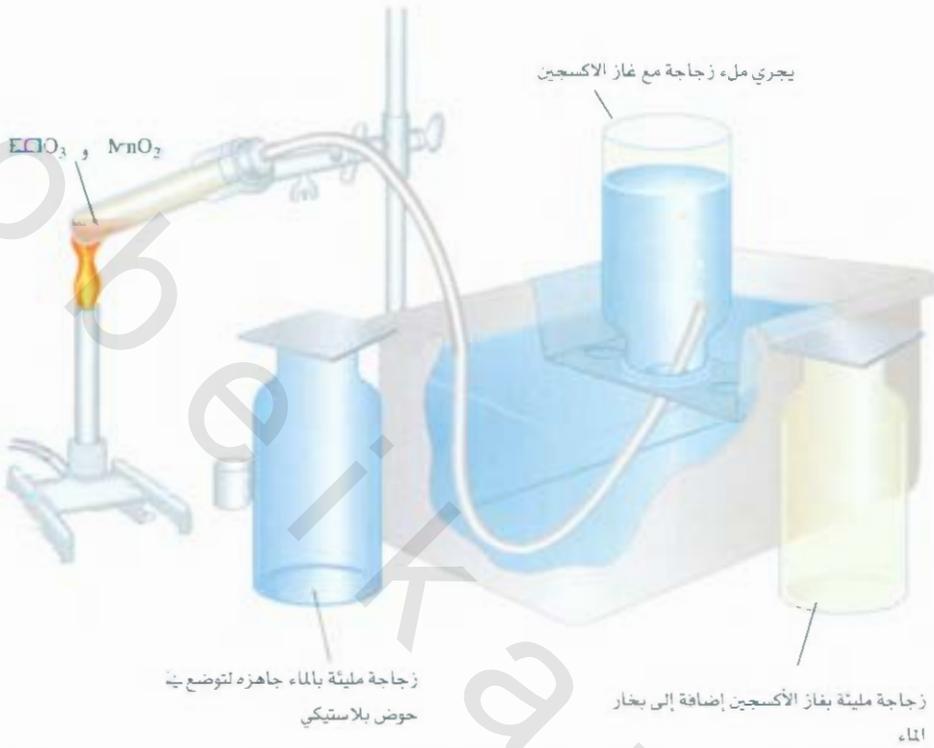
مسائل مشابهة: 57.5، 58.5

رسوم متحركة
 جمع الغاز فوق الماء.
 رسوم متحركة ARIS



الشكل 14.5

جهاز لجمع الغاز فوق الماء. يتولد الأوكسجين من تسخين كلورات البوتاسيوم ($KClO_3$) بوجود كمية قليلة من ثنائي أكسيد المنجنيز (MnO_2)، الذي يسرع التفاعل، وتتم الفقاعات من خلال الماء وتجمع فوقه في القنينة كما هو موضح في الشكل. يدفع غاز الأوكسجين الماء الموجود أصلاً في القنينة إلى أسفلها.



الجدول 2.5

ضغط بخار الماء عند درجات حرارة مختلفة.

درجة الحرارة (°C)	ضغط بخار الماء (mmHg)
0	4.58
5	6.54
10	9.21
15	12.79
20	17.54
25	23.76
30	31.82
35	42.18
40	55.32
45	71.88
50	92.51
55	118.04
60	149.38
65	187.54
70	233.7
75	289.1
80	355.1
85	433.6
90	525.76
95	633.90
100	760.00

ترتفع فقاعات الغاز إلى أعلى مزيحة الماء من القنينة. وتعتمد هذه الطريقة على افتراض أن الغاز لجمع لا يتفاعل مع الماء، ولا تذوب أي كمية منه في الماء. وهذه الفرضية مناسبة مع غاز الأوكسجين. ولكنها ليست صحيحة مع غازات مثل NH_3 الذي يذوب بسرعة في الماء، ولا يكون غاز الأوكسجين المجمع بهذه الطريقة نقياً. وعلى كل حال، ولأن بخار الماء موجود أيضاً في القنينة، فإن الضغط الكلي يساوي مجموع الضغط الممارس عن طريق الأوكسجين وبخار الماء:

$$P_T = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

وبناءً على ذلك، لا بد أن نأخذ في الحسبان الضغط الناتج عن بخار الماء عند حساب كمية الأوكسجين المتولدة. يبين الجدول 2.5 ضغط بخار الماء عند درجات حرارة مختلفة.

مثال 8.5

تم جمع غاز الأوكسجين الناتج من تفكك كلورات البوتاسيوم كما هو موضح في الشكل 14.5. كان حجم غاز الأوكسجين المنتج عند $24^\circ C$ وضغط جوي 762 mmHg مساوياً 128 mL . احسب كتلة الأوكسجين (بالجرامات) الحاصل عليه.

ضغط بخار الماء عند درجة حرارة $24^\circ C$ يساوي 22.4 mmHg .

الإستراتيجية: للحصول على كتلة الأوكسجين المتحرر، لا بد أولاً من حساب الضغط الجزئي للأوكسجين في المزيج. ما قانون الغاز الذي نحتاج إليه؟ كيف نحول ضغط غاز الأوكسجين إلى كتلة الأوكسجين بالجرامات؟ **الحل:** نعرف من قانون دالتون للضغوط الجزئية أن:

$$P_T = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

(مع)

إذن،

$$\begin{aligned} P_{O_2} &= P_T - P_{H_2O} \\ &= 762 \text{ mmHg} - 22.4 \text{ mmHg} \\ &= 740 \text{ mmHg} \end{aligned}$$

من معادلة الغاز المثالي، نكتب:

$$PV = nRT = \frac{m}{M}RT$$

حيث m و M كتلة الأكسجين المتجمع وكتلته المولية على التوالي. وبترتيب المعادلة، نحصل على:

$$\begin{aligned} m &= \frac{PV \cdot M}{RT} = \frac{(740/760) \text{ atm} (0.128 \text{ L})(32.00 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(273 + 24) \text{ K}} \\ &= 0.164 \text{ g} \end{aligned}$$

تمرين تطبيقي: يتحرر الهيدروجين من تفاعل فلز الكالسيوم مع الماء كما هو موضح في الشكل 14.5. حجم غاز المتجمع عند 30°C وضغط 988 mmHg يساوي 641 mL . ما كتلة غاز الهيدروجين الذي سنحصل عليه (بالجرامات). ضغط بخار الماء عند درجة حرارة 30°C يساوي 31.82 mmHg .

مسائل مشابهة 61.5 62.5

5. النظرية الحركية الجزيئية للغازات

The Kinetic Molecular Theory of Gases

تساعدنا قوانين الغاز على التنبؤ بسلوك الغازات. ولكنها لا تبين لنا ماذا يحدث على المستوى الجزيئي ليسبب هذه التغيرات التي نلاحظها في العالم الماكروسكوبي. فعلى سبيل المثال، لماذا يتمدد الغاز عند تسخينه؟

في القرن التاسع عشر، وجد عدد من الفيزيائيين أشهرهم العالم النمساوي لودج بولتزمان (Ludwig Boltzmann) والعالم الأسكتلندي جيمس كلرك ماكسويل (James Clerk Maxwell) أن الخواص الفيزيائية للغازات يمكن توضيحها بدلالة حركة جزيئاتها المنفردة. وهذه الحركة الجزيئية هي شكل من أشكال الطاقة التي نعرفه بأنها القابلية على عمل شغل أو إنتاج تغيير. وفي الميكانيك، يعرف الشغل بأنه حاصل ضرب القوة في المسافة. ولأن حفاقة يمكن قياسها بوصفه شغلاً، إذن يمكننا كتابة:

$$\text{الطاقة} = \text{الشغل المنجز}$$

$$= \text{القوة} \times \text{المسافة}$$

والجمل (J) هو الوحدة الدولية للطاقة (SI):

$$\begin{aligned} 1 \text{ J} &= 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2 \\ &= 1 \text{ N m} \end{aligned}$$

وعلى سبيل الخيار، يمكن قياس الطاقة بوحدة الكيلوجول (kJ):

$$1 \text{ kJ} = 1000 \text{ J}$$

وكما سنرى في الفصل 6، هناك أنواع عدة مختلفة من الطاقة. والطاقة الحركية (KE) هي ذلك النوع من الطاقة المنطلقة في حركة الأجسام أو طاقة الحركة.

وصلت الدراسات التي قام بها ماكسويل وبولتزمان وغيرهما إلى عدد من الفرضيات التي تصف سلوك الغاز، التي عرفت بالنظرية الحركية الجزيئية للغازات. أو ببساطة، النظرية الحركية للغازات.

وتستند النظرية الحركية للغازات إلى الفرضيات الآتية:

1. يتكون الغاز من جزيئات مفصولة عن بعضها بمسافات هي أكبر بكثير من أبعاد هذه الجزيئات. ويمكن اعتبار هذه الجزيئات "نقاطاً"؛ أي إن هذه النقاط تمتلك كتلة، ولكن حجمها مهملاً.
2. جزيئات الغاز في حالة حركة مستمرة وعشوائية في الاتجاهات جميعها، تصطدم ببعضها بصورة دائمة على شكل مرن تماماً. بمعنى آخر، تنتقل الطاقة من جزيئة إلى جزيئة أخرى نتيجة لهذا التصادم. وعلى الرغم من هذا، فإن الطاقة الكلية للجزيئات في هذا النظام تبقى نفسها ثابتة.
3. لا تمارس جزيئات الغاز قوى تنافر ولا قوى تجاذب على بعضها.
4. يتناسب متوسط الطاقة الحركية للجزيئات طردياً مع درجة الحرارة بوحدة الكلفن. وفي غزيرين عند درجة الحرارة نفسها سوف يمتلكان متوسط الطاقة الحركية ذاته. يعطى متوسط الطاقة الحركية للجزيئة عن طريق:

$$\overline{KE} = \frac{1}{2} m \overline{u^2}$$

حيث m كتلة الجزيئة و u سرعتها. ويعني الخط الأفقي على الرمز متوسط، وتسمى الكمية $\overline{u^2}$ متوسط مربع السرعة التي تساوي متوسط مربع السرعة للجزيئات جميعها:

$$\overline{u^2} = \frac{u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_N^2}{N}$$

حيث N عدد الجزيئات

وتتيح لنا الفرضية 4 أن نكتب:

$$\begin{aligned} \overline{KE} &\propto T \\ \frac{1}{2} m \overline{u^2} &\propto T \\ \frac{1}{2} m \overline{u^2} &= CT \end{aligned} \quad (15.5)$$

حيث C ثابت التناسب، و T درجة الحرارة المطلقة.

وبحسب النظرية الحركية الجزيئية للغازات، فإن ضغط الغاز ينتج من اصطدام جزيئات الغاز بجدران الإناء الذي يحتويه. ويمتد الضغط على تردد الاصطدامات في وحدة المساحة، إضافة لصلادة اصطدام الجزيئات بالجدار. وتزود النظرية أيضاً تفسيراً جزيئياً لدرجة الحرارة. فبحسب المعادلة (15.5) تعد درجة الحرارة المطلقة مقياساً لمتوسط الطاقة الحركية للجزيئات. أو بكلمات أخرى، تعد درجة الحرارة المطلقة مقياساً لحركة العشوائية للجزيئات، وتعني درجة حرارة أعلى جزيئات بطاقة أكثر. وبسبب ارتباط الحركة العشوائية مع درجة حرارة الغاز فإن هذه الحركة تسمى أحياناً الحركة الحرارية.

التطبيقات على قوانين الغاز

على الرغم من استناد النظرية الحركية للغازات إلى نموذج بسيط، لكن تقاصيلها الرياضية معقدة جداً. وعلى كل حال، فمن الناحية الوصفية، يمكن استخدام هذه النظرية لدراسة الخواص العامة للمواد في حالتها الغازية. والأمثلة الآتية توضح مدى فائدتها:

- انضغاطية الغازات: لأن الجزيئات في الطور الغازي تفصل بينها مسافات كبيرة (فرصية 1)، فلغازات يمكن ضغطها بسهولة لتحتل حجماً أقل.

• **قانون بويل:** إن الضغط الممارس عن طريق الغاز ناتج عن اصطدام جزيئاته مع جدران الإناء الذي يحتويه. وتتناسب سرعة الاصطدامات أو عدد الاصطدامات الجزيئية مع الجدران في الثانية الواحدة تناسباً طردياً مع كثافة العدد (أي عدد الجزيئات في وحدة الحجم) لهذا الغاز. ويتقصر حجم كمية معينة من الغاز، تزداد كلما قل حجم زاد الضغط، والعكس صحيح.

• **قانون شارل:** برفع درجة حرارة عينة من الغاز، يزداد متوسط طاقته الحركية بسبب تناسب متوسط الطاقة الحركية طردياً مع درجة الحرارة المطلقة (الفرضية 4)، بناءً على ذلك، فإن زيادة درجة الحرارة سوف يزيد من عدد الاصطدامات الحاصلة بين الجزيئات وجدران الإناء الذي يحتويها، إضافة إلى أن الاصطدامات ستكون أقوى، ما يسبب زيادة في الضغط. سيتمدد حجم الغاز حتى يتعادل ضغطه مع الضغط الخارجي الثابت (انظر الشكل 7.5).

• **قانون أفوجادرو:** سبق أن بينا أن ضغط الغاز يتناسب طردياً مع كل من كثافته ودرجة حرارته، ولأن كتلة الغاز تتناسب طردياً مع عدد مولاته (n). يمكن أن نمثل الكثافة بـ n/V ، إذن،

$$P \propto \frac{n}{V} T$$

وللغازين 1 و 2 يمكن أن نكتب:

$$P_1 \propto \frac{n_1 T_1}{V_1} = C \frac{n_1 T_1}{V_1}$$

$$P_2 \propto \frac{n_2 T_2}{V_2} = C \frac{n_2 T_2}{V_2}$$

حيث C ثابت التناسب. وهكذا، فالغازان تحت ظروف الضغط والحجم ودرجة الحرارة نفسها (أي، عندما $P_1 = P_2$ و $T_1 = T_2$ و $V_1 = V_2$) يكون $n_1 = n_2$ الذي هو الصيغة الرياضية لقانون أفوجادرو.

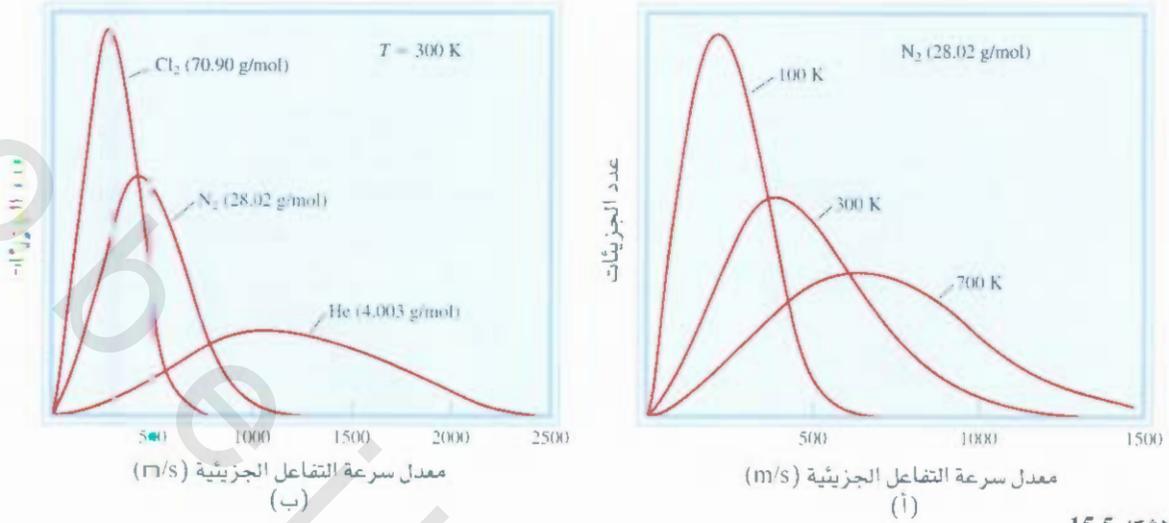
• **قانون دالتون للضغط الجزيئية:** لأن الجزيئات لا تتجاذب، ولا تتنافر مع بعضها (الفرضية 3)، فالضغط الممارس عن طريق أحد الغازات لا يتأثر بوجود الغاز الآخر. وبناءً على ذلك، سيكون الضغط الكلي مساوياً لمجموع الضغط الجزيئية للغازات المنفردة.

توزيع السرعة الجزيئية Distribution of Molecular Speeds

تتيح لنا النظرية الحركية الجزيئية للغازات أن نحري بالتفصيل عن الحركة الجزيئية. ولنفترض أن لدينا عدداً كبيراً من الجزيئات، ولنقل: إن لدينا مولاً واحداً منها في وعاء. وبقدر ما نستطيع إبقاء درجة الحرارة ثابتة، لن تتغير قيمة متوسط الطاقة الحركية، ولا متوسط مربع السرعة مع مرور الوقت. وكما نتوقع، فإن حركة الجزيئات عشوائية، وفي الاتجاهات جميعها بشكل كلي. وفي لحظة معينة، ماذا نتوقع أن يكون عدد الجزيئات التي تمتلك سرعة محددة؟ للإجابة عن هذا السؤال: حلل بولتزمان سلوك جزيئات الغاز عند درجات حرارة مختلفة.

يظهر الشكل 15.5 (أ) منحنى نموذجياً لتوزيع ماكسويل للسرعة لغاز النيتروجين عند ثلاث درجات حرارة مختلفة. وفي درجة حرارة معينة، يخبرنا المنحنى عن عدد الجزيئات التي تتحرك بسرعة محددة. وتمثل قمة أي منحنى السرعة الأكثر احتمالاً، التي هي عبارة عن سرعة أكبر عدد من الجزيئات.

الصيغة الأخرى لقانون أفوجادرو أنه تحت لظروف نفسها من ضغط ودرجة حرارة تحتوي الحجم المتساوية من الغازات (فيما إذا كانت نفسها أو غازات مختلفة) على العدد نفسه من الجزيئات.



(أ) توزيع السرعة لسرع غاز النيتروجين عند ثلاث درجات حرارة مختلفة. عند أعلى درجة حرارة، تتحرك جزيئات أكثر بسرع أعلى.
 (ب) توزيع السرع لثلاثة غازات عند 300 K. عند درجة حرارة معينة، تتحرك الجزيئات الخفيفة أسرع من الجزيئات الثقيلة.

ولاحظ أن معدل سرعة التفاعل الأكثر احتمالاً تزداد بزيادة درجة الحرارة (تتحرف القمم في اتجاه اليمين). انصف إلى ذلك، أن المنحنى ينبسط أكثر عند زيادة درجة الحرارة، ما يدل على أن العدد الأكبر من الجزيئات يتحرك بسرع أعلى. ويبيّن الشكل 15.5 (ب) توزيع السرع لثلاثة غازات عند درجة حرارة معينة. والسرّ الذي تبينه هذه المنحنيات هو أن الجزيئات الأخف وزناً تتحرك بشكل أسرع من الجزيئات الثقيلة.

متوسط الجذر التربيعي للسرعة Root-Mean-Square Speed

كيف تتحرك الجزيئة بالمتوسط عند أي درجة حرارة T ؟ إحدى الطرق لإيجاد معدل سرعة التفاعل الجزيئية هي بحساب متوسط الجذر التربيعي (rms) للسرعة (u_{rms})، وهي عبارة عن متوسط معدل سرعة التفاعل الجزيئية. إحدى نتائج النظرية الحركية الجزيئية للغازات هي أن مجموع الطاقة الحركية لمول واحد من أي غاز يساوي $\frac{3}{2}RT$. ولقد بينا سابقاً أن متوسط الطاقة الحركية لجزيئة واحدة هو $\frac{1}{2}mu^2$. لذلك، يمكننا كتابة:

$$N_A \left(\frac{1}{2} m \overline{u^2} \right) = \frac{3}{2} RT$$

حيث N_A عدد أفوجادرو. فإن $N_A m = M$ ، حيث M هو الكتلة المولية، ويمكن إعادة ترتيب هذه المعادلة:

$$\overline{u^2} = \frac{3RT}{M}$$

وبأخذ الجذر التربيعي لكلا الطرفين نحصل على:

$$\sqrt{\overline{u^2}} = u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (16.5)$$

وتبين المعادلة (16.5) أن متوسط الجذر التربيعي لمعدل سرعة التفاعل الجزيئية يزداد بزيادة الجذر التربيعي لدرجة الحرارة (بالكلفن). وبسبب ظهور M في مقام المعادلة، فإن هذا يؤدي إلى تحرك الغاز الأثقل بسرعة بطيئة.

تذكر أن m تمثل كتلة جزيئة واحدة

وإذ عوضنا $8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ عن قيمة R (انظر الملحق 1) وبتغير وحدة M إلى kg/mol سيمنح حساب u_{rms} بوحدة المتر لكل ثانية (m/s).

مثال 9.5

احسب متوسط الجذر التربيعي لمعدل سرعة التفاعل الجزيئية لذرات الهيليوم، وجزيئات النيتروجين بوحدة m/s عند 25°C .

لاستراتيجية: لحساب متوسط الجذر التربيعي للسرعة نحتاج إلى المعادلة (16.5) ما الوحدات لكل من M و u_{rms} الواجب أن نستخدمها حتى يعبر عن u_{rms} بوحدة m/s .

لحل: لحساب u_{rms} يجب أن نستخدم R بوحدة $8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ ، ولأن $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$ يجب أن تكون وحدة الكتلة المولية هي kg/mol .

كتلة المولية للهيليوم He هي 4.003 g/mol أو $4.003 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$. ومن المعادلة (16.5):

$$\begin{aligned} u_{\text{rms}} &= \sqrt{\frac{3RT}{M}} \\ &= \sqrt{\frac{3(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{4.003 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}} \\ &= \sqrt{1.86 \times 10^6 \text{ J/kg}} \end{aligned}$$

استخدام عامل التحويل $\text{J} = \text{kg m}^2/\text{s}^2$ نحصل على:

$$\begin{aligned} u_{\text{rms}} &= \sqrt{1.86 \times 10^6 \text{ kg m}^2/\text{kg} \cdot \text{s}^2} \\ &= \sqrt{1.86 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{s}^2} \\ &= 1.36 \times 10^3 \text{ m/s} \end{aligned}$$

وستستخدم الطريقة نفسها بالنسبة إلى النيتروجين الذي كتلته المولية 28.02 g/mol أو $2.802 \times 10^{-2} \text{ kg/mol}$ نلحظ نكتب

$$\begin{aligned} u_{\text{rms}} &= \sqrt{\frac{3(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{2.802 \times 10^{-2} \text{ kg/mol}}} \\ &= \sqrt{2.65 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{s}^2} \\ &= 515 \text{ m/s} \end{aligned}$$

نتحقق: بسبب أن الهيليوم غاز خفيف، فإننا نتوقع أن تكون حركته أسرع من غاز N_2 . للتحقق من صحة الحواب بطريقة سريعة، نلاحظ أن النسبة بين قيمتي u_{rms} $(1.36 \cdot 10^3 / 515 \approx 2.6)$ يجب أن تساوي النذر التربيعي للنسبة بين الكتلة المولية لكل من N_2 إلى He ، أي $\sqrt{28/4} = 2.6$.

تدوين تطبيقي: احسب متوسط الجذر التربيعي لمعدل سرعة تفاعل الكلور الجزيئي بوحدة m/s عند 20°C .



المشتري تشتمل معظم الكتلة الداخلية لهذا الكوكب الكبير بشكل رئيس على الهيدروجين.

ترتبط الحسابات في المثال 9.5 بعلاقة مهمة مع مكونات الغلاف الجوي للأرض. وعلى خلاف كوكب المشتري، لا تمتلك الأرض كمية كبيرة من الهيليوم والهيدروجين في غلافها الجوي. لماذا هذه الحالة؟ تمتلك الأرض الكوكب الأصغر من المشتري قوة جذب أرضية ضعيفة تجاه الجزيئات الخفيفة، وبحساب بسيط يمكن تبيان أنه للهروب من مجال الجاذبية الأرضية، لا بد لجزيئة أن تمتلك سرعة هروب تساوي $1.1 \times 10^4 \text{ m/s}$ أو أكثر. وبسبب أن متوسط سرعة هيليوم أكبر بتأثير من سرعة النيتروجين والأكسجين الجزيئي، فإن ذرات الهيليوم تهرب بسرعة كبيرة من الغلاف الجوي للأرض إلى الفضاء الخارجي. لهذا، لا توجد إلا كمية قليلة جداً من الهيليوم في غلافنا

هذا، ومن جهة أخرى، يحتفظ كوكب المشتري ذو الكتلة الأكبر بـ 320 مرة من كتلة الأرض بكلا الفئات الثقيلة والخفيفة في محيطه الجوي.



انتشار الغاز وانتشاره Gas Diffusion and Effusion

انتشار الغاز Gas Diffusion

تزدوننا ظاهرة الانتشار بدلالة مباشرة على الحركة العشوائية للجزيئات. إن الاختلاط التدريجي لجزيئات غازين هي من مزايا الخواص الحركية للغازات. وعلى الرغم من أن السرعة الجزيئية عالية جداً، لكن عملية الانتشار تأخذ وقتاً طويلاً لاكتوائها. فعلى سبيل المثال، عند فتح قنينة من غاز الأمونيا المركز في طرف منضدة موجودة في محبّر، فإن الشخص الموجود على الطرف الآخر من المنضدة لن يشمها إلا بعد حين. ويعود السبب في ذلك لأن الجزيئات تعاني اصطدامات عدة عند تحركها من طرف المنضدة إلى الطرف الآخر، كما هو موضح في الشكل 16.5. وعليه، فإن ظاهرة الانتشار تحدث بصورة تدريجية، وليست مرة واحدة، كما يبدو من افتراض السرعة الجزيئية. علاوة على ذلك، وبسبب أن متوسط الجذر التربيعي لمعدل سرعة تفاعل الغاز الخفيف أكبر منه للغاز الثقيل (انظر الشكل 9.5)، فإن الغاز الخفيف سينتشر خلال فضاء محدد ما أسرع بكثير من انتشار الغاز الثقيل. ويوضح الشكل 17-5 انتشار الغازات.

عام 1832 وجد العالم الأسكتلندي توماس جراهام (Thomas Graham) أنه تحت الظروف نفسها من ضغط ودرجة حرارة فإن سرعة انتشار الغازات تتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي لكتلتها المولية. تسمى هذه الصيغة بقانون جراهام للانتشار، ويعبر عنه رياضياً كالآتي:

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (17.5)$$

حيث r_1 و r_2 سرعة انتشار الغازين 1 و 2 بكتلتين موليتين M_1 و M_2 ، على التوالي.

انتشار الغاز Gas Effusion

حيث إن الانتشار عملية يختلط بها غاز معين تدريجياً مع غاز آخر، فإن عملية الانتشار هي عملة هروب غاز محبّر عليه ضغط من مقصورة تحتويه في اتجاه آخر مروراً بفتحة صغيرة. يبين الشكل 18.5 انتشار غاز إلى الفراغ.



الشكل 17.5

تبيان انتشار غاز NH_3 (من قنينة تحتوي على محلول مائي للأمونيا) واتحاده مع غاز HCl (من قنينة تحتوي على حمض الهيدروكلوريك) فيكون NH_4Cl الصلب. وبسبب أن NH_3 أخف لذا، سينتشر بصورة أسرع. إذن، سيظهر NH_4Cl الصلب أولاً أقرب لقنينة HCl (على اليمين).

الشكل 16.5

الطريق الذي تسلكه جزيئة غاز منفردة. كل تغيير في الاتجاه يعني اصطدام الجزيئة مع جزيئة أخرى.

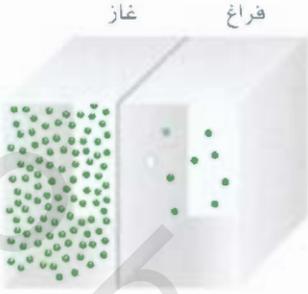
تجري عملية الانتشار دائماً من المنطقة ذات التركيز العالي في اتجاه المنطقة ذات التركيز المنخفض.

رسوم متحركة:

انتشار الغازات.

رسوم متحركة ARIS





الشكل 18.5

انتشار الغاز، تتحرك جزيئات الغاز من المنطقة ذات الضغط العالي (اليسار) في اتجاه منطقة الضغط المنخفض خلال ثقب صغير.

وعى الرغم من اختلاف طبيعة الانتشار عن الانتشار، لكن سرعة الانتشار تمتلك صيغة قانون جراهام للانتشار نفسها [انظر معادلة (17.5)]. إن تفرغ بالون مطاطي مملوء بالهيليوم أسرع من تفرغ بالون مطاطي مملوء بالهواء؛ لأن سرعة الانتشار من خلال مسامات المطاط أسرع لذرات الهيليوم الأخف مقارنة مع جزيئات الهواء. وتستخدم عمدة الانتشار في صناعة لفصل نظائر اليورانيوم بشكلها الغازي $^{235}\text{UF}_6$ و $^{238}\text{UF}_6$. ويخضع هذه الغازات إلى مراحل متعددة من الانتشار. يمكن للعلماء الحصول على نظير $^{235}\text{UF}_6$ المخضب الذي استخدم لبناء القنبلة الذرية خلال الحرب العالمية الثانية.

مثال 10.5

انتشار غاز قابل للاحتراق مكون فقط من الكربون والهيدروجين من خلال حاجز مسامي بزم من 1.50 min. تحت الظروف نفسها من ضغط ودرجة حرارة، فإنه يحتاج إلى حجم مساوٍ من بخار البروم للانتشار من خلال الحاجز 4.73 min نفسه. احسب الكتلة المولية للغاز المجهول. واقترح ما هو هذا الغاز.

الإستراتيجية: إن سرعة الانتشار هي عدد الجزيئات المارة خلال الحاجز المسامي خلال زمن معين. وإذا استغرق الانتشار وقتاً طويلاً فهذا يعني أن سرعته بطيئة. لذا، فإن السرعة تتناسب عكسياً مع الزمن اللازم للانتشار. ويمكن كتابة المعادلة (17.5) بشكل $r_1/r_2 = t_2/t_1 = \sqrt{M_2/M_1}$ (بشكل (17.5)) حيث t_2 و t_1 هي الزمن اللازم للانتشار الغازين 1 و 2 على التوالي.

حل: من الكتلة المولية لـ Br_2 ، نكتب:

$$\frac{1.50 \text{ min}}{4.73 \text{ min}} = \sqrt{\frac{M}{159.8 \text{ g/mol}}}$$

حيث M ، الكتلة المولية للغاز المجهول. ولحل المعادلة بالنسبة إلى M ، نحصل على:

$$M = \left(\frac{1.50 \text{ min}}{4.73 \text{ min}}\right)^2 \times 159.8 \text{ g/mol} \\ = 16.1 \text{ g/mol}$$

وتكون الكتلة المولية للكربون 12.01 g، وللهدروجين 1.008 g، فالغاز هو الميثان (CH_4).

تمرين تطبيقي: يستغرق غاز مجهول 192 s لانتشار من خلال جدار مسامي، في حين يستغرق الحجم نفسه من غاز N_2 لانتشار خلال الجدار المسامي ذاته تحت الظروف نفسها من ضغط ودرجة حرارة 84 s. ما الكتلة المولية للغاز المجهول؟

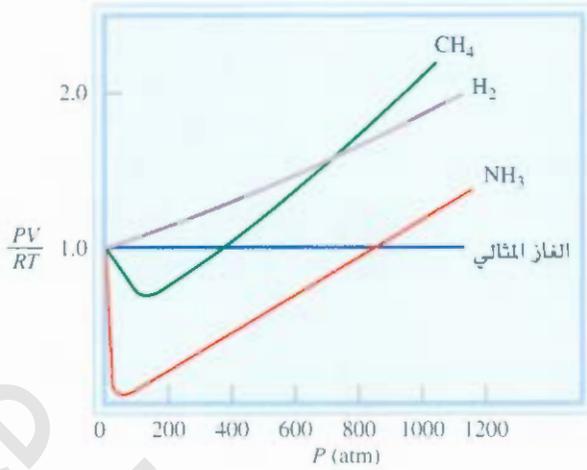
مسائل مشابهة 108.5 • 109.5

7.5 الحيود عن السلوك المثالي Deviation from Ideal Behavior

تفترض قوانين الغاز والنظرية الحركية الجزيئية أن الجزيئات في الحالة الغازية لا تسلط أي قوى تجاذب أو تنافر على بعضها. والفرضية الأخرى هي أن حجم الجزيئات يكون مهملًا بالمقارنة مع حجم الإناء الذي يحتويها. إن الغاز الذي طبع هاتين الفرضيتين يقال عنه: إنه يسلك سلوكاً مثاليًا.

على الرغم من أننا فرضنا أن الغازات غير المثالية تسلك سلوك الغاز المثالي، لكن لا يمكن التغاضي عن أن هذا السلوك لا يبقى تحت الظروف جميعها. فعلى سبيل المثال، لا يمكن تكثيف الغازات إلى سوائل دون وجود القوى الجزيئية البينية. السؤال المهم هنا هو: تحت أي ظروف سوف تسلك الغازات سلوكاً قريباً من السلوك غير المثالي؟

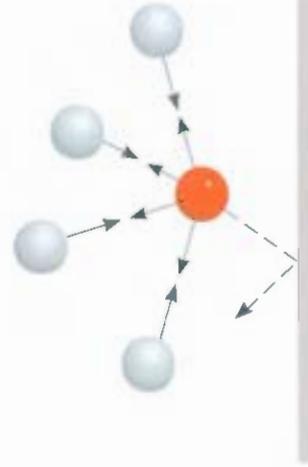
يبين الشكل 19.5 رسم PV/RT مقابل P لثلاثة غازات غير مثالية، وغاز مثالي تحت درجة حرارة معينة. يزود هذا الرسم البياني باختبار لسلوك الغاز المثالي. وبحسب معادلة الغاز المثالي (لمول واحد من الغاز) تساوي PV/RT ، ا بغض النظر عن القيمة الحقيقية لضغط الغاز.



الشكل 19.5

رسم PV/RT مقابل P لمول واحد من غاز عند 0°C ولول واحد من غاز مثالي PV/RT يساوي واحدة بغض النظر عن قيمة ضغط الغاز. أما الغازات الحقيقية، فلاحظ انحرافات متنوعة عن الغازات المثالية عند الضغوط العالية. ولكن عند الضغوط المنخفضة جداً، فإن الغازات جميعها تسلك سلوكاً مثالياً؛ أي إن قيم PV/RT لها تتلاقى عند الواحد الصحيح عند اقتراب الضغط من الصفر.

عندما $n = 1$ ، تصبح $PV = nRT$ كما يأتي $PV = RT$ أو $PV/RT = 1$. وللغازات غير المثالية، فإن $PV/RT = 1$ فقط عند الضغوط المنخفضة ($5 \leq \text{atm}$)؛ ويظهر انحراف حقيقي بزيادة الضغط. وتؤثر قوى التجاذب في الجزيئات نسبياً عند المسافات القصيرة. وعند الضغوط العالية، تزداد كثافة الغاز، وتقرب الجزيئات من بعضها. حيث تكون قوى التجاذب مهمة. وعند الضغوط العالية، تزداد كثافة الغاز، وتقرب الجزيئات من بعضها. القوى الجزيئية البينية عندئذ مؤثرة جداً بشكل كاف لتؤثر في حركة الجزيئات، عندها لا يسلك الغاز سلوكاً مثالياً. والطريقة الأخرى لملاحظة السلوك غير المثالي للغازات هي بخفض درجة الحرارة. إن تبرد الغاز يقلل متوسط الطاقة الحركية للجزيئات، وهذا منطقي يحرم الجزيئات من الدافع الذي تحتاج إليه لكسر قوى التجاذب المتبادلة فيما بينها. ولدراسة الغازات الحقيقية بشكل دقيق، لا بد لنا من تحويل معادلة الغاز المثالي، آخذين في الحسبان القوى الجزيئية البينية، والهجوم الجزيئية المكددة. تم التحليل من قبل فيزيائي ألماني هو فان در فالز Van der Waals عام 1873، إضافة إلى الرياضيات البسيطة التي استخدمها فان در فالز في هذه التحليل، فقد زودنا بتفسير لسلوك الغازات الحقيقية على المستوى الجزيئي.



الشكل 20.5

نعتبر أن جزيئة معينة تقترب من جدار الإناء الذي يحتويها (الشكل 20.5). إن قوى التجاذب الجزيئية التي تمارسها الجزيئات المجاورة على هذه الجزيئة سوف تقلل من شدة اصطدامها بالجدار. إن لمحصلة النهائية هي خفض ضغط الغاز الحقيقي، وجعله أقل مما هو متوقع للغاز المثالي. اقترح فان در فالز أن الضغط الممارس بواسطة الغاز المثالي، يرتبط بالضغط المقيس تجريبياً؛ أي الضغط الذي نلاحظه P_{obs} بالمعادلة الآتية:

$$P_{\text{ideal}} = P_{\text{real}} + \frac{an^2}{V^2}$$

\uparrow \uparrow
 عامل تصحيح الضغوط الذي نلاحظه

تأثير القوى الجزيئية البينية في الضغط المسلط عن طريق غاز. معدل سرعة تفاعل جزيئية الغاز المتجهة في اتجاه جدار الإناء الذي يحتويها (الكرات الحمراء) سوف تختزل بتأثير قوى التجاذب المسلطة عليها من الجزيئات المجاورة (الكرات الرمادية). وبناء على ذلك، ستكون شدة اصطدام هذه الجزيئات مع الجدار أقل مما هو متوقع بغياب هذا النوع من القوى الجزيئية. وبشكل عام سيكون ضغط الغاز المقيس أقل من الضغط المتوقع تسليطه عن طريق الغاز إذا سلك سلوكاً مثالياً.

حيث a ثابت، و n عدد مولات الغاز وحجمه، على التوالي. وعامل تصحيح الضغط (an/V^2) يمكن فهمه على الصورة الآتية. إن التأثيرات المتبادلة بين الجزيئات المسببة للسلوك غير المثالي تعتمد في الأعلب على مدى اقتراب أي جزيئين من بعضهما. ويزداد عدد هذه الأزواج من الجزيئات بزيادة مربع العدد من الجزيئات في وحدة الحجم $(n/V)^2$ ، لأن كل زوج من هذه الجزيئات الموجودة في منطقة معينة يتناسب طردياً مع (n/V) وكمية الضغط P_{ideal} تمثل الضغط الذي نقيسه بغياب قوى التجاذب الجزيئية البينية، وكذلك، قيمة a هي مجرد ثابت تناسب.

والتصحيح الآخر هو بالنسبة إلى الحجم الذي تحتله جزيئات الغاز. ففي معادلة الغاز المثالي تمثل V حجم

الجدول 3.5

ثوابت فان در فالز لبعض الغازات الشائعة.

$\frac{b}{\left(\frac{\text{L}}{\text{mol}}\right)}$	$\frac{a}{\left(\frac{\text{atm} \cdot \text{L}^2}{\text{mol}^2}\right)}$	الغاز
0.0237	0.034	He
0.0171	0.211	Ne
0.0322	1.34	Ar
0.0398	2.32	Kr
0.0266	4.19	Xe
0.0266	0.244	H ₂
0.0391	1.39	N ₂
0.0318	1.36	O ₂
0.0562	6.49	Cl ₂
0.0427	3.59	CO ₂
0.0428	2.25	CH ₄
0.138	20.4	CCl ₄
0.0371	4.17	NH ₃
0.0305	5.46	H ₂ O

الإناء الذي يحتوي على الغاز. وعلى كل حال، فكل جزيئة تحتل حجماً محدداً (على الرغم من صغره)، لكنه حجم جوهري. ولهذا يصبح الحجم المؤثر للغاز ($V - nb$)، حيث n عدد مولات الغاز، و h قيمة ثابتة. والحد nb يمثل الحجم الذي يحتله n مول من الغاز.

وبالأخذ في الحسبان تصحيحات الضغط والحجم، يمكننا أن نكتب معادلة الغاز المثالي على الصورة الآتية:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (1.5)$$

الضغط الصحيح
الحجم المصحح

وترط المعادلة (1.5) قيم P, V, T و n للغاز غير المثالي التي تعرف بمعادلة فان در فالز. وثوابت فان در فالز a, b التي تم اختيارها لتعطي أحسن توافق بين المعادلة (1.5) والسلوك الملاحظ لغاز معين.

يسطر الجدول 3.5 قيم a و b لعدد من الغازات. وتوضح قيمة a مدى قوة جزيئات نوع معين من غاز لجذب بعضها. ونرى أن جزيئات غاز الهيليوم تمتلك أضعف قوى تجاذب فيما بينها. وذلك لأن غاز الهيليوم يمتلك أصغر قيمة a . وهناك أيضاً علاقة تقريبية بين الثابت h والحجم الجزيئي. وبشكل عام، أكبر جزيئية (أو ذرة) تمتلك أعلى قيمة للثابت h والحجم الجزيئي. وبشكل عام، كلما كانت الجزيئة (أو الذرة) كبيرة، فإنها تمتلك قيمة أعلى للثابت h . ولكن العلاقة بين h والحجم الجزيئي (أو الذري) ليست بهذه البساطة.

11.5 مثال

أعطيت أن 3.50 moles من NH₃ تحتل حجماً 5.20 L عند 47°C. احسب ضغط الغاز (ب atm) باستخدام (أ) معادلة الغاز المثالي و (ب) معادلة فان در فالز.

الاستراتيجية: لحساب ضغط الغاز باستخدام معادلة الغاز المثالي، نعمل كما في المثال 2.5. ما التصحيحات التي يجب عملها لحدود الحجم والضغط في معادلة فان در فالز؟ **الحل:** (أ) نمتلك المعلومات الآتية:

$$\begin{aligned} V &= 5.20 \text{ L} \\ T &= (47 + 273) \text{ K} = 320 \text{ K} \\ n &= 3.50 \text{ mol} \\ R &= 0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

و عويض هذه القيم في معادلة الغاز المثالي نكتب:

$$\begin{aligned} P &= \frac{nRT}{V} \\ &= \frac{(3.50 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(320 \text{ K})}{5.20 \text{ L}} \\ &= 17.7 \text{ atm} \end{aligned}$$

(ب) نحتاج إلى المعادلة (1.5) والأفضل أن نحسب أولاً تصحيح الحدود كل على حدة في المعادلة (1.5) ومن الجدول 3.5 نحصل على:

$$\begin{aligned} a &= 4.17 \text{ atm} \cdot \text{L}^2/\text{mol}^2 \\ b &= 0.0371 \text{ L/mol} \end{aligned}$$

(يتبع)

لذا، فإن عوامل التصحيح لحدود الضغط أو الحجم هي:

$$\frac{an^2}{V^2} = \frac{(4.17 \text{ atm} \cdot \text{L}^2/\text{mol}^2)(3.50 \text{ mol})^2}{(5.20 \text{ L})^2} = 1.89 \text{ atm}$$

$$nb = (3.50 \text{ mol})(0.0371 \text{ L/mol}) = 0.130 \text{ L}$$

وأخيراً، نعوض هذه القيم في معادلة فان در فالز لنحصل على:

$$(P + 1.89 \text{ atm})(5.20 \text{ L} - 0.130 \text{ L}) = (3.50 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(320 \text{ K})$$

$$P = 16.2 \text{ atm}$$

تحقق: بالاعتماد على فهمنا للسلوك غير المثالي للغاز، فمن المنطقي أن يكون الضغط المحسوب وفق معادلة فان در فالز أصغر من الضغط المحسوب وفق معادلة الغاز المثالي. بين لماذا؟

مسائل متشابهة 80.5، 79.5

تمرين تطبيقي: استخدم القيم الموجودة في الجدول 3.5، احسب الضغط الممارس عن طريق 3.7 moles من الكلور الجزيئي المضغوط إلى حجم 2.45 L عند 38°C. قارن الضغط مع الضغط المحسوب وفق معادلة الغاز المثالي.

المعادلات المفتاحية

$$P_1 V_1 = n_2 V_2 \quad (2.5)$$

قانون بويل. لحساب التغير في الحجم أو الضغط.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (4.5)$$

قانون شارلس. لحساب التغير في درجة الحرارة أو الحجم.

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (6.5)$$

قانون شارلس. لحساب التغير في درجة الحرارة أو الضغط.

$$V = \kappa_4 n \quad (7.5)$$

قانون أفوجادرو. بثبوت P و T.

$$PV = nRT$$

معادلة الغاز المثالي.

$$\frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2} \quad (8.5)$$

دمج معادلة الغاز المثالي للحالتين: الابتدائية والنهائية.

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (9.5)$$

لحساب التغيرات في: الضغط، والحجم، ودرجة الحرارة بثبوت n.

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (10.5)$$

لحساب الكثافة أو الكتلة المولية.

$$d = \frac{P \cdot M}{RT} \quad (11.5)$$

تعريف الكسر المولي.

$$X_i = \frac{n_i}{n_T} \quad (13.5)$$

قانون دالتون للضغوط الجزئية. لحساب الضغوط الجزئية.

$$P_i = X_i P_T \quad (14.5)$$

لحساب متوسط الجذر التربيعي لمعدل سرعة التفاعل لجزيئات الغاز.

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (16.5)$$

قانون جراهام للانتشار والانتشار.

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (17.5)$$

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (18.5)$$

معادلة فان در فالز. لحساب ضغط الغاز غير المثالي.

ملخص الحقائق والمفاهيم

1. تحت الظروف الجوية، يكون عدد من المواد غازات: H_2 ، N_2 ، و O_2 و F_2 ، و Ar وعناصر المجموعة 8A (الغازات النبيلة).
 2. تمارس الغازات ضغطاً بسبب أن جزيئاتها تتحرك بحرية وتصطدم بأي سطح يلاقيها في مسارها. تشمل وحدات الضغط على ملمتر زئبق (mmHg)، تور (torr) وباسكال (Pascal) وجو (atmosphere). ووحد جو يساوي 760 ملمتر زئبق أو 760 توراً.
 3. تمثل علاقات الضغط - حجم للغاز المثالي بقانون بويل. يتناسب الحجم عكسياً مع الضغط (بثبوت n و T). وتمثل علاقات درجة الحرارة - الحجم للمغاز المثالية بقانون شارلس وجي - لوساك: يتناسب الحجم طردياً مع درجة الحرارة (بثبوت n و P). ودرجة الصفر المطلق ($-273.15^\circ C$) هي أقل درجة حرارة يمكن الوصول إليها نظرياً. وعلى مقياس كلفن فإن درجة الصفر المطلق هي 0 K. وفي حسابات قوانين الغاز جميعها، يجب التعبير عن درجة الحرارة بالكلفن. توصف علاقة كمية الغاز - الحجم للغازات المثالية بقانون أفوجادرو: الحجم المتساوية من الغازات تحتوي على عدد الجزيئات نفسه (بثبوت T و P).
 4. معادلة الغاز المثالي $PV = nRT$ ، ناتجة عن دمج قوانين بويل، وشارلس، وأفوجادرو. وتصف هذه المعادلة سلوك الغاز المثالي.
 5. ينص قانون هـ التون للضغوط الجزئية أنه لمزيج من الغازات يمارس كل غاز
6. النظرية الحركية الجزيئية للغازات طريقة رياضية لوصف سلوك جزيئات الغاز. وتعتمد على الفرضيات الآتية: تفصل بين جزيئات الغاز مسافات كبيرة أكبر من أبعادها نفسها، وتمتلك كتلة وحجماً مهملاً. وهي في حالة حركة دائمة، وغالباً ما يصدم بعضها ببعضاً. لا تتجاذب الجزيئات مع بعضها ولا تتنافر. ويظهر توزيع ماكسويل للسرع أن عدداً من جزيئات الغاز يتحرك بسرعة مختلفة عند درجة حرارة معينة، وبزيادة درجة الحرارة، تتحرك جزيئات أكثر بسرعة أكبر.
 7. في الانتشار، يمتزج غازان مع بعضهما تدريجياً. وفي الانتشار، تتحرك جزيئات الغاز في اتجاه فتحة صغيرة تحت تأثير الضغط. وتوصف العمليتان بقانون رياضي واحد.
 8. معادلة فان در فالز هي تحويل لمعادلة الغاز المثالي، حيث تأخذ في الحسبان السلوك غير المثالي للغازات الحقيقية. وهي معادلة صحيحة بسبب حقيقتين:
 - تمارس بعض جزيئات الغاز الحقيقي قوة على بعضها الآخر.
 - تمتلك جزيئات هذا الغاز حجماً فعلياً، ويمكن إيجاد ثوابت فان در فالز تجريبياً لكل غاز.

الكلمات المفتاحية

مقياس درجة الحرارة المطلقة، ص 140	قانون دالتون للضغوط الجزئية، ص 149	درجة حرارة كلفن، ص 140	باسكال (Pa)، ص 134
الصفة المطلقة، ص 140	الانتشار، ص 158	الطاقة الحركية (KE)، ص 153	الضغط، ص 134
الضغط الجوي، ص 135	الانتشار، ص 158	النظرية الحركية الجزيئية للغازات، ص 153	متوسط الجذر التربيعي (rms) للسرعة
قانون أفوجادرو، ص 142	ثابت الغاز (R)، ص 143	مانومتر، ص 136	(u_{rms})، ص 156
باروميتر، ص 135	قانون جراهام في الانتشار، ص 138	الكسر المولي، ص 150	الضغط الجوي القياسي، (1 atm)، ص 153
قانون بويل، ص 137	الغاز المثالي، ص 143	نيوتن (N)، ص 134	درجة الحرارة والضغط القياسي، (STP)، ص 143
قانون شارلس وجي - لوساك، ص 141	معادلة الغاز المثالي، ص 143	الضغط الجزئي، ص 149	معادلة فان در فالز، ص 161
قانون شارلس، ص 141	جول (J)، ص 153		

الأسئلة

2.5 سطر المميزات الفيزيائية للغازات.

ضغط الغاز Pressure of a Gas

أسئلة مراجعة

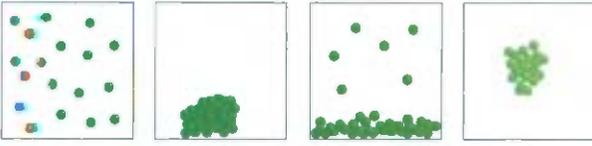
3.5 عرف الضغط، وأعط وحداته الشائعة.

المواد في الحالة الغازية

Substances That Exist as Gases

أسئلة مراجعة

1.5 سد خمسة عناصر وخمسة مركبات تكون في الحالة الغازية عند درجة حرارة الغرفة.



(أ) (ب) (ج) (د)

18.5 افترض أن لدينا عينة من الغازات الآتية مصنوعة في أسطوانة مجهزة بمكبس متحرك. ويوجد n مول من الغاز عند درجة حرارة T وضغط P ، وحجم V .



اختر الأسطوانة الموضحة أدناه التي تمثل الغاز بشكل صحيح بعد إجراء التغييرات الآتية عليه. (1) مضاعفة الضغط على المكبس ثلاث مرات مع بقاء n و T ثابتا. (2) مضاعفة درجة الحرارة مع بقاء n و P ثابتا. (3) إضافة n مول من غاز آخر للأسطوانة مع بقاء T و P ثابتا. (4) خفض T إلى النصف، واختزال الضغط على المكبس إلى ربع قيمته الأصلية.



(أ) (ب) (ج)

19.5 يحتل الغاز حجم 725 mL تحت ضغط 0.9×10^{-1} atm. سمح له بالتمدد عند درجة حرارة ثابتة حتى وصل ضغطه إلى 0.541 atm. ما حجمه النهائي؟

20.5 لعينة من غاز الأمونيا عند درجة حرارة 46°C ضغط مقدار 5.3 atm. كم سيكون الضغط عند اختزال حجم العينة لعشر (0.1) من حجمها الأصلي عند درجة الحرارة نفسها؟

21.5 قيس حجم غاز 5.80 L تحت ضغط 1.00 atm. كم سيكون ضغط الغاز عند تغير الحجم إلى 9.65 L (مع بقاء درجة الحرارة ثابتة).

22.5 تحتل عينة من الهواء حجم 3.8 L عندما يكون الضغط (أ) 1.2 atm. كم سيكون الحجم المحتل عند 6.6 atm (ب) ما الضغط المدروس لكي

4.5 صف كيفية استخدام المانومتر، والبارومتر لقياس ضغط الغاز؟

5.5 لماذا يعد الزئبق أكثر ملاءمة من الماء لملاءمات البارومتر؟

6.5 بين لماذا لا يعتمد ارتفاع عمود الزئبق على مساحة المقطع العرضي للأنبوبة. هل يستمر البارومتر في العمل إذا وضعت الأنبوبة بشكل مائل، لنقل 15° (انظر الشكل 2.5)؟

7.5 أي المكانين أسهل لشرب الماء بقصبة بلاستيكية: على قمة جبل إيفرست أم على سطح الأرض؟ وضع ذلك.

8.5 هل الضغط الجوي في منجم عمقه 500 m تحت سطح الأرض أعلى من atm أم أقل؟

9.5 ما الفرق بين البخار والغاز؟ عند درجة حرارة 25°C ، أي من المادتين الآتيتين في حالتها الغازية يمكن أن نسميها بشكل صحيح غازاً أو بخاراً: النيتروجين الجزيئي (N_2) والزئبق؟

10.5 إذا عرفت أن أقصى مسافة يمكن أن يسحب بها ماء من بئر عن طريق مكنة ماصة هي 34 ft (10.3 m)، كيف يمكن الحصول على الماء أو الزيت على مسافة مئات الأقدام تحت سطح الأرض؟

11.5 لماذا تنخفض قراءة البارومتر في مكان ما من العالم، في حين يجب أن ترتفع في مكان آخر؟

12.5 لماذا يلبس رواد الفضاء بذلات واقية عندما يكونون على سطح القمر؟

الأسئلة

13.5 حول 562 mmHg إلى atm.

14.5 إن الضغط الجوي على قمة جبل ماكنلي هو 606 mmHg في يوم معين. ما هو الضغط بوحدة atm و kPa؟

قوانين الغاز The Gas Laws

أسئلة مراجعة

15.5 ضع صيغ قوانين الغاز الآتية وكذلك معادلتها: قانون بريل، وقانون شارلس، وقانون أفوجادرو. وضع في كل حالة الظروف التي يطبق فيها القانون، وأعطِ الوحدات لكل كمية موجودة في القانون.

16.5 وضع لماذا يتمدد منطاد الطقس المملوء بالهيليوم عندما يرتفع في أعالي الجو. افترض أن درجة الحرارة تبقى ثابتة.

الأسئلة

17.5 تم تبريد عينة من مادة غازية تحت ضغط ثابت. ما أحسن المخططات الآتية التي تمثل الوضعية إذا كانت درجة الحرارة النهائية (أ) أعلى من درجة غليان المادة (ب) تحت درجة الغليان للمادة، ولكن فوق درجة انجمادها؟

- 38.5 يتحرر غاز خلال عملية تخمير الجلوكوز حجمه 0.78 L عند قياسه عند 20.1°C وضغط 1.00 atm. ما حجم هذا الغاز عند درجة حرارة تخمر 36.5°C وضغط جوي 1.00 atm؟
- 39.5 سمح لغاز مثالي بالتمدد. كان في الأصل عند 0.85 atm و 66°C حتى أصبح حجمه النهائي. وضغطه. ودرجة حرارته 94 mL و 0.60 atm و 45°C على التوالي. ما حجمه الابتدائي؟
- 40.5 حجم غاز عند STP يساوي 488 mL. احسب حجمه عند 22.5 atm و 150°C .
- 41.5 يحتل غاز عند 772 mmHg و 35.0°C حجماً مقداره 6.85 L. احسب حجمه عند STP.
- 42.5 الثلج الجاف هو ثنائي أكسيد الكربون الصلب. تم وضع 0.050 g من الثلج الجاف في وعاء حجمه 4.6 L مفرغ من الهواء عند درجة حرارة 30°C . احسب الضغط داخل الوعاء بعد تحول الثلج الجاف كله إلى غاز CO_2 .
- 43.5 يزن حجم 0.280 L من غاز عند 0.400 STP. احسب الكتلة المولية لهذا الغاز.
- 44.5 تزن كمية من غاز 7.10 g عند 741 torr و 44°C وتحتل حجم 5.40 L. ما الكتلة المولية لهذا الغاز؟
- 45.5 تمتص جزيئات الأوزون الموجودة في الغلاف الجوي معظم أشعة الشمس الضارة. نموذجياً، تكون درجة حرارة غاز الأوزون وضغطه في الغلاف الجوي هي 250 K و 1.0×10^{-3} على التوالي. ما عدد جزيئات الأوزون الموجود في 1.0 L من الهواء تحت هذه الظروف؟
- 46.5 افترض أن الهواء يحتوي على $78\% \text{N}_2$ و $21\% \text{O}_2$ و $1\% \text{Ar}$ من حجمه. ما عدد جزيئات كل نوع من الغاز موجودة في 1.0 L من الهواء عند STP؟
- 47.5 يحتوي وعاء حجمه 2.10 L على 4.65 g من غاز عند 1.00 atm و 27.0°C . احسب كثافة الغاز بوحدة جرام/ لتر. (ب) ما الكتلة المولية للغاز؟
- 48.5 احسب كثافة بروميد الهيدروجين (HBr) بالجرام/ لتر عند 733 mmHg و 46°C .
- 49.5 يحتوي مخدر معين على 64.9 في المئة C و 13.5 في المئة H و 21.6 في المئة O بالكتلة. وعند 120°C و 750 mmHg يزن 1.00 L من هذا المركب الغازي 2.30 g. ما الصيغة الجزيئية لهذا المركب؟
- 50.5 مركب صيفته الوضعية SF_4 . وعند 20°C تحتل 0.100 g من هذا المركب الغازي حجماً مقداره 22.1 mL. ويسلط ضغطاً مقداره 1.02 atm، ما صيفته الجزيئية؟
- 51.5 إذابة 3.00 g عينة غير نقية من كربونات الكالسيوم في حمض الهيدروكلوريك ينتج 0.656 L من غاز ثنائي أكسيد الكربون (مقيس عند 20.0°C و 792 mmHg). احسب النسبة المئوية بالكتلة لكربونات الكالسيوم في العينة. ضع أي فرضيات مناسبة.

تنضط العينة لحجم 0.075 L (تم إبقاء درجة الحرارة ثابتة).

- 3.5 تم تسخين حجم 36.4-L من غاز الميثان من درجة حرارة 25°C إلى 88°C تحت ضغط ثابت. ما الحجم النهائي للغاز؟
- 24.5 تحت ظروف ضغط ثابت، برّدت عينة من غاز الهيدروجين عند 88°C حتى أصبح حجمها 3.4 L ما درجة حرارة الغاز النهائية؟
- 25.5 تم حرق الأمونيا مع الأكسجين ونتاج أكسيد النتريك (NO) وبخار الماء. ما عدد الحجم التي يحصل عليها من حرق حجم واحد من الأمونيا عند درجة حرارة والضغط نفسيهما؟
- 26.5 تم الحصول على ناتج غازي من اتحاد الكلور الجزيئي والفلور الجزيئي. تحت الظروف نفسها من ضغط ودرجة حرارة وجد أن حجماً واحداً من Cl_2 تحد مع ثلاثة حجوم من F_2 . ويتكون حجمان من الناتج. ما صيغة الناتج؟

معادلة الغاز المثالي The Ideal Gas Equation

أسئلة مراجعة

- 27.5 تعدد أهم مميزات الغاز المثالي.
- 28.5 كتب معادلة الغاز المثالي وعبر عنها بالكلمات. أعط الوحدات لكل عامل من عواملها.
- 29.5 ما درجة الحرارة القياسية والضغط القياسي (STP)؟ ما علاقة STP بتباطؤها مع حجم مول واحد من أي غاز مثالي؟
- 30.5 إذا تكون كثافة الغاز أقل من كثافة السائل أو الصلب تحت الضغط الجوي؟ = الوحدة الاعتيادية التي يعبر فيها عن كثافة الغاز؟

الأسئلة

- 31.5 سلط عينة من غاز النيتروجين في وعاء حجمه 2.3 L عند درجة حرارة 32°C وضغطاً مقداره 4.7 atm. احسب عدد مولات الغاز الموجودة.
- 32.5 لنا أعطيت 6.9 moles من أحادي أكسيد الكربون موجودة في وعاء حجمه 30. L. ما ضغط الغاز (ب atm) إذا كانت درجة الحرارة هي 62°C ؟
- 33.5 الحجم الذي تحتله 5.6 moles من غاز سداسي فلوريد الكبريت (SF_6) إذا كانت درجة الحرارة وضغط الغاز هما 128°C و 9.4 atm على التوالي؟
- 34.5 ضعت كمية محددة من غاز في وعاء زجاجي عند 25°C وضغط 0.800 atm. افترض أن الوعاء يتحمل ضغطاً مقداره 2.00 atm. إلى كم درجة يمكن رفع حرارة الغاز دون انفجار الوعاء؟
- 35.5 سمح لمنطاد مملئ بغاز حجمه 2.50 L عند 1.2 atm و 25°C للارتفاع إلى أدنى الجو (نحو 30 Km فوق سطح الأرض)، حيث درجة الحرارة والضغط 23°C و 3.00×10^{-3} atm على التوالي. احسب حجم المنطاد النهائي.
- 36.5 كتبت درجة حرارة غاز عند ظروف STP إلى 250°C عند حجم ثابت. احسب الضغط النهائي للغاز بوحدة atm.
- 37.5 = الحجم النهائي لضغط غاز مثالي محصور في وعاء مرن عند تخفيف الضغط الواقع عليه إلى الثابت وتخفيف درجة الحرارة المطلقة إلى النصف؟

61.5 تتفاعل قطعة من الصوديوم تفاعلاً تاماً مع الماء بحسب الآتي:



تم جمع غاز الهيدروجين فوق الماء عند 25.0°C حجم الغاز انحصاراً يساوي 2.46 L مقيس عند ضغط 1.00 atm. احسب عدد جرامات الصوديوم المستخدمة في هذا التفاعل (ضغط بخار الماء عند $25^\circ\text{C} = 0.0313 \text{ atm}$).

62.5 تتفاعل عينة من فلز الخارصين تفاعلاً تاماً مع قلّص من حمض الهيدروكلوريك:



تم جمع غاز الهيدروجين فوق الماء باستخدام ترتيب مشابه لذلك الموضح في الشكل 14.5. حجم الغاز المتحرر 7.80 L تحت ضغط جوي 0.980 atm. احسب كمية فلز الخارصين بالجرامات المستهلكة في هذا التفاعل (ضغط بخار الماء عند $25^\circ\text{C} = 23.8 \text{ mmHg}$).

63.5 يخلط غاز الهيليوم مع الأكسجين للفوص في عمق البحر. احسب النسبة المئوية بالحجم لغاز الأكسجين في المزيج الذي يستخدمه غوص لينزل إلى عمق، حيث يكون الضغط الكلي يساوي 4.2 atm مع هواء الضغط الجزئي لغاز الأكسجين مساوياً 20 atm. تحت هذا العمق

64.5 عينة من غاز الأمونيا (NH_3) تم تفككها بشكل تام لغازي النيتروجين والهيدروجين عند تسخينها فوق الصوف الحديدي. فإذا كان الضغط الكلي يساوي 866 mmHg. احسب الضغط الجزئي لكل من غازي N_2 و H_2 .

النظرية الحركية الجزيئية للغازات Kinetic Molecular Theory of Gases

أسئلة مراجعة

65.5 ما الفرضيات الأساسية للنظرية الحركية الجزيئية للغازات؟

66.5 ما الحركة الحرارية؟

67.5 بماذا يخبرنا منحني توزيع السرعة لماكسويل؟ هل تعمل نظرية ماكسويل مع عينة مكونة من 200 جزيئة؟ وضع ذلك.

68.5 اكتب تعبيراً عن متوسط الجذر التربيعي للسرعة لغاز عند درجة حرارة T . عرّف كل حد من حدود المعادلة، وبين الوحدات المستخدمة في الحسابات.

69.5 أي من الصفتين الآتيتين هي الأصح (أ) تم إنتاج حرارة من التصادم الحاصل بين الجزيئات مع بعضها. (ب) عندما يسخن غاز، فإن جزيئاته تصطدم ببعضها بشكل أكثر علر الأعلب.

70.5 كما نعلم، فإن غاز UF_6 أثقل من غاز الهليوم. ومع هذا، فقد ورجة حرارة معينة، يكون متوسط الطاقة الحركية لنساذج من الغازين متساوياً، وضع ذلك.

الأسئلة

71.5 قارن بين متوسط الجذر التربيعي للسرعة لـ O_2 و UF_6 عند 64°C .

52.5 احسب الكتلة بالجرامات لكلوريد الهيدروجين الناتج عن تفاعل 5.6 L من الهيدروجين الجزيئي مقيس عند STP مع كمية فائضة من الكلور الجزيئي.

53.5 كمية 0.225 g من فلز M (كتلته المولية 27.0 g/mol) تحرر 0.303 L من الهيدروجين الجزيئي (مقيس عند 17°C و 741 mmHg) من تفاعلها مع فائض من حمض الهيدروكلوريك. استنتج من هذه المعلومات المعادلة الكيميائية، واكتب صيغ كل من أكسيد الفلز M وكبريتاته.

54.5 تم تحليل مركب يحتوي على P و F على الشكل الآتي: تم تسخين 0.2324 g من هذا المركب في إناء حجمه 378-cm^3 فتحول جميعه إلى غاز يمتلك ضغطاً مقداره 97.3 mmHg و 77°C . تم مزج هذا الغاز مع محلول كلوريد الكالسيوم، حيث تم تحويل F جميعها إلى CaF_2 . جد الصيغة الجزيئية لهذا المركب.

قانون دالتون للضغوط الجزئية Dalton's Law of Partial Pressures

أسئلة مراجعة

55.5 عرف قانون دالتون للضغوط الجزئية والكسر المولي. هل يمتلك الكسر المولي وحدات؟

56.5 عينة من الهواء تحتوي على نيتروجين وأكسجين، الضغط الجزئي لكل منهما 0.80 atm و 0.20 atm على التوالي. احسب الضغط الكلي والكسور المولية للغازات.

الأسئلة

57.5 مزيج من غازات يحتوي على CH_4 و C_2H_6 و C_3H_8 . فإذا كان الضغط الكلي يساوي 1.50 atm وعدد مولات الغازات الموجودة هي 0.31 mole من CH_4 ، و 0.25 mole من C_2H_6 ، و 0.29 mole من C_3H_8 . احسب الضغوط الجزئية للغازات.

58.5 دورق حجمه 2.5 L عند 15°C يحتوي على مزيج من ثلاثة غازات، N_2 و He ، و Ne بضغط جزئية 0.32 atm لـ N_2 ، و 0.15 atm لـ He ، و 0.42 atm لـ Ne (أ) احسب الضغط الكلي للمزيج. (ب) احسب الحجم بالتر عند STP الذي يشغله He و Ne إذا تمت إزالة N_2 بشكل انتقائي.

59.5 يمتلك هواء جاف قرب سطح البحر التراكيب الآتية بالحجم: N_2 78.08% و O_2 20.94% و Ar 0.93% و CO_2 0.05%. الضغط الجوي 1.00 atm. احسب (أ) الضغط الجزئي لكل غاز بوحدة atm تركيز كل غاز بالمول/ لتر عند 0°C (معلومة: لأن الحجم يتناسب مع عدد المولات الموجودة، يمكن أن يعبر عن الكسور المولية للغازات كنسبة بين الحجم تحت الظروف نفسها من درجة حرارة وضغط).

60.5 تم جمع مزيج من غازات الهيليوم والنيتون فوق الماء عند درجة حرارة 28.0°C و 745 mmHg. إذا علمت أن الضغط الجزئي للهيليوم 368 mmHg. ما الضغط الجزئي للنيتون؟ (ضغط بخار الماء عند $28^\circ\text{C} = 28.3 \text{ mmHg}$).

2.5 تساوي درجة الحرارة في أعالي الجو 23°C ، احسب متوسط الجذر التربيعي

سرعة لكل من جزيئات N_2 و O_2 في هذه المنطقة.

73.5 تسمى المسافة التي تقطعها الجزيئات بين كل اصطدامين متتاليين متوسط

مسار الحر. ولكمية معينة من غاز، بين كيف يعتمد متوسط المسار الحر للغاز

على (أ) الكثافة (ب) درجة الحرارة بثبوت الحجم (ج) الضغط بثبوت درجة

حرارة (د) الحجم بثبوت درجة الحرارة (هـ) حجم الذرات.

74.5 عند درجة حرارة معينة، تكون سرعة جزيئات ستة غازات في وعاء يحتويها

هي 2.0 m/s و 2.2 m/s و 2.6 m/s و 2.7 m/s و 3.3 m/s و 3.5 m/s احسب

متوسط الجذر التربيعي للسرعة، ومتوسط هاتين سرعتين للجزيئات، يكون

متوسط القيمتين مقارباً لبعضهما، ولكن متوسط الجذر التربيعي للسرعة

يكون أعلى دائماً ماذا؟

الانحراف عن السلوك المثالي

Deviation from Ideal Behavior

أسئلة مراجعة

75.5 عط حقيقتين لبيان أن الغازات لا تسلك سلوكاً مثالياً تحت الظروف جميعها.

76.5 حت أي مجموعة من الظروف يتوقع أن يسلك الغاز على الأغلب سلوكاً مثالياً

(أ) درجة حرارة عالية وضغط منخفض (ب) درجة حرارة عالية وضغط عال

(ج) درجة حرارة منخفضة وضغط عال (د) درجة حرارة منخفضة وضغط منخفض؟

77.5 كتب معادلة فاي در فالز للغاز الحقيقي، وبين بشكل واضح معاني عوامل

الصحيح لحدود لضغط والحجم.

78.5 من ماذا تنخفض درجة حرارة الغاز الحقيقي عندما يسمح له بالتمدد نحو

وتاء مفرغ من الهواء؟

الأسئلة

79.5 ستخدم المعلومات في الجدول 3.5 لحساب الضغط الممارس بواسطة

1.0 mol من CO_2 محصور في حجم 5.00 L و 450 K . قارن هذا الضغط مع

الضغط المحسوب وفق معادلة الغاز المثالي.

80.5 حد 27°C تسلط 10.0 mol من غاز في وعاء حجمه 1.50 L ضغطاً مقداره

130 atm . هل هذا الغاز مثالي؟

أسئلة إضافية Additional Problems

81.5 نعتش الظواهر الآتية بدلالة قوانين الغاز: (أ) يزداد ضغط عجلة السيارة في

اليوم الحار. (ب) فرقة حقيية ورقية. (ج) تمدد منطاد الطقس عند ارتفاعه

في هواء. (د) سما صوت عال عند تهشم مصباح ضوئي.

82.5 التيتروجلسرين مة منفجرة تتفكك بحسب المعادلة الآتية:



احسب الحجم الكلي للغازات الناتجة التي تم جمعها عند 25°C و 1.2 atm

مر $2.6 \times 10^2\text{ g}$ من النايتروجلسرين. ما الضغوط الجزئية للغازات

تحت هذه الظروف؟

83.5 السيفة الوضعية لمركب هي CH . يشغل 0.145 g من هذا المركب عند

2°C و 2 atm وضغط 0.74 atm حجماً مقداره 97.2 mL . ما الصيغة الجزيئية لهذا

المركب؟

84.5 عند تسخين نترت الأمونيا (NH_4NO_2) تتفكك لتعطي غاز

النيتروجين، وتستخدم هذه الخاصية لماء بعض كرات التنس.

(أ) اكتب المعادلة الموزونة لهذا التفاعل. (ب) احسب كمية NH_4NO_2

بالجرامات التي نحتاج إليها لماء كرة تنس حجمها 86.2 mL عند

1.20 atm و 22°C .

85.5 النسبة المئوية بالكتلة للبيكربونات (HCO_3^-) في منتج دوائي يساوي

32.5% . احسب حجم CO_2 المتحرر (بالمليترات) عند 37°C

و 1.00 atm عندما يتناول شخص حبة تزن 3.29 g من هذا الدواء.

(معلومة: يحصل التفاعل بين HCO_3^- و HCl في المعدة).

86.5 إن درجة غليان النيتروحين السائل هي -196°C ، بالاعتماد على هذه

المعلومة فقط، هل تمتد أن غاز النيتروجين مثالي؟

87.5 في عملية التعدين لتنقية النيكل، يمزج المعدن أولاً مع أحادي أكسيد

الكربون ليكون تتراكاربونييل نيكل الذي هو مادة غازية عند 43°C .



هذا التفاعل يفصل النيكل عن الشوائب الصلبة. (أ) ابدأ مع 86.4 g

من Ni واحسب ضغط $\text{Ni}(\text{CO})_4$ في وعاء حجمه 4.00 L . (افترض

أن التفاعل أعلاه تام). (ب) لوحظ عند تسخين العينة فوق 43°C . أن

ضغط الغاز يزداد بسرعة غير متوقعة بالاعتماد على معادلة الغاز المثالي.

وضح ذلك.

88.5 يتغير الضغط الجزئي لغاز ثنائي أكسيد الكربون بتغير الفصول. في

أي فصل يكون الضغط الجزئي في القطب الشمالي عالياً؛ في الصيف

أم في الشتاء؟ وضح ذلك.

89.5 يستشق شخص بالغ صحيح البنية $5.0 \times 10^2\text{ mL}$ من مزيج

غازي في كل تنفس. احسب عدد الجزيئات الموجودة في هذا الحجم عند

37°C و 1.1 atm . وعدد المكونات الرئيسة لمكونات هذا المزيج الغازي.

90.5 تسمى بيكربونات الصوديوم (NaHCO_3) بصودا الطبخ؛ لأنها عند

تسخينها تحرر غاز ثنائي أكسيد الكربون المسؤول عن انتفاخ الكيك

والخبز (أ) احسب الحجم (بالتر) من CO_2 الناتج عن تسخين 5.0 g

من NaHCO_3 عند 180°C و 1.3 atm . (ب) تستخدم بيكربونات

الأمونيا (NH_4HCO_3) للغرض نفسه في عمليات الطبخ. اقترح منفعة

واحدة وضرراً واحداً باستخدام NH_4HCO_3 بدلاً من NaHCO_3 في

عملية الطبخ.

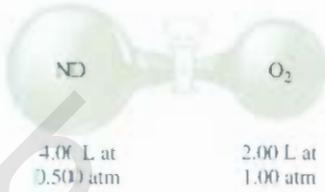
91.5 يمتلك بارومتر مساحة مقطع عرضي 1.00 cm^2 عند سطح البحر،

يقيس ضغط 76.0 cm من الزئبق. إن الضغط الممارس بواسطة عمود

الزئبق هذا يساوي الضغط الممارس عن طريق الهواء كله على 1 cm^2

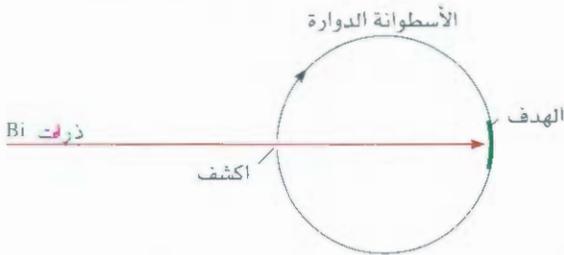
من سطح الأرض. إذا علمت أن كثافة الزئبق 13.6 g/mL

الصمام، اكتمل التفاعل بسرعة. ما الغازات التي بقيت في النهاية؟ واحسب ضغوطها الجزئية. افترض أن درجة الحرارة بقيت ثابتة عند 25°C .



97.5 الجهاز الموضح في التخطيط أدناه يمكن استخدامه لقياس السرعة الذرية والجزئية. افترض أنه تم توجيه حزمة من ذرات الفلز في اتجاه الأسطوانة الدائرية في الفراغ، وتسمح الفتحة الصغيرة في الأسطوانة للذرات، بالارتطام بالهدف، ولكون الأسطوانة دوارة، فهذا يسمح للذرات بأن تنتقل بسرعات مختلفة وتضرب الهدف بمواقع مختلفة. في هذا الوقت، تترسب طبقة من الفلز على سطح الهدف، وجد أن سمك الطبقة يتوافق مع توزيع ماكسويل للسرعة. وفي تجربة باستخدام هذا الجهاز، وجد أنه عند 850°C فإن بعض ذرات البزموت (Bi) تضرب الهدف عند نقطة من 2.80 cm من بقعة مقابلة بشكل مباشر للشق. قطر الأسطوانة 15.0 cm وتدور 130 دورة في الثانية. (أ) احسب السرعة (m/s) التي يتحرك فيها الهدف. (ب) احسب الزمن اللازم بالثانية اللازم لانتقال الهدف مسافة 2.80 cm .

(ج) جد سرعة ذرات البزموت Bi. قارن النتائج لتي تم الحصول عليها من (ب) مع u_{rms} لـ Bi عند 850°C علق على انحراف حاصل.

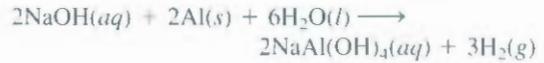


98.5 تتفاعل الأكاسيد الحامضية مثل ثنائي أكسيد الكربون مع الأكاسيد القاعدية مثل أكسيد الكالسيوم (CaO) أو كسيد الباريوم (BaO) لتكون أملاحاً (كربونات الفلز). (أ) اكتب معادلات تفاعل هذه التفاعلات (ب) وضع طالب مزيجاً من BaO و CaO بكتلة مدموجة تساوي 4.88 g في دورق حجمه 1.46 L يحتوي على غاز ثنائي أكسيد الكربون عند 35°C و 746 mmHg . وبعد اكتمال التفاعل، وجد الطالب أن ضغط CO_2 قد انخفض إلى 252 mmHg . احسب النسبة المئوية لتركيب المزيج.

99.5 تنتج مكنة سيارة شغالة غازاً ساماً هو أحادي أكسيد الكربون (CO).

ومتوسط نصف قطر الأرض 6371 km . احسب الكتلة الكلية لغللاف الأرض بالكيلوجرامات (معلومة: المساحة السطحية للكرة $4\pi r^2$ ، حيث r نصف قطر الكرة C).

92.5 تحتوي بعض منظفات تصريف المجاري عادة على مكونين هما: هيدروكسيد الصوديوم ومسحوق الأمونيوم. عندما يضاف هذا المزيج إلى المجاري المفلقة يحدث التفاعل الآتي:



والحرارة الناتجة عن هذا التفاعل تساعد على انصهار المواد المسببة للانسداد كالدّهون، وتحرر غاز الهيدروجين الذي يهيج المواد الصلبة ويدفعها خارج المجاري. احسب حجم الهيدروجين المتحرر عند STP، إذا تم تفاعل 3.12 g من Al مع كمية فائضة من NaOH.

93.5 حجم عينة من غاز HCl النقي تساوي 189 mL عند 25°C وضغط 108 mmHg . أذيب بشكل تام في نحو 60 mL من الماء، وتم تسحيح المحلول مع محلول NaOH. لزم حجم 15.7 mL من محلول NaOH لتعادل HCl. احسب مولارية محلول NaOH.

94.5 يحترق البروبان مع الأكسجين مكوناً غاز ثنائي أكسيد الكربون وبخار الماء (أ) اكتب معادلة التفاعل الموزونة. (ب) احسب عدد لترات ثنائي أكسيد الكربون المقيسة عند STP، والناتجة عن حرق 7.45 g من البروبان.

95.5 لتأخذ في الحسبان الجهاز الموضح أدناه. عند إدخال كمية قليلة من الماء بالضغط على مطاظة القطار الطبية، يسيل الماء خارج الأنبوبة الزجاجية الطويلة. وضح هذه الملاحظات (معلومة: يذوب غاز كلوريد الهيدروجين في الماء).



96.5 يتفاعل أكسيد النيتريك (NO) مع الأكسجين الجزيئي على الصورة الآتية:



بداية، NO و O_2 مفصولان عن بعضهما كما هو مبين في الشكل أدناه. عند فتح

للماء السائل عند 100°C ، إذا علمت أن كثافة الماء هي 0.96 g/cm^3 عند هذه الدرجة، وعلق على النتائج التي حصلت عليها (افترض أن جزيئات الماء كروية الشكل بنصف قطر قدره 0.3 nm) (معلومة: احسب أولاً كثافة عدد جزيئات الماء، ثم حول كثافة العدد إلى الكثافة الخطية أي إلى عدد الجزيئات في اتجاه واحد).

106.5 قاس المشرف على مخزن المذيبات محتويات برميل من الأسيتون مملوء جزئياً يستوعب 25.0 جالون في يوم درجة حرارته 18.0°C وضغطه الجوي 750 mmHg ووجد أنه يحتوي على 15.47 جالون. وبعد إغلاق البرميل بإحكام، حملة أحد المساعدين إلى مختبر الكيمياء العضوية بشكل عمودي، لكنه سقط من يده وانبعج حيث أصبحت سعته تستوعب 20.4 جالون. ما الضغط الكلي داخل البرميل بعد وقوعه؟ الضغط البخاري للأسيتون عند 18.0°C يساوي 400 mmHg (معلومة: في الوقت الذي تم فيه إغلاق البرميل، يكون الضغط داخل البرميل عبارة عن مجموع ضغط الهواء والأسيتون، ويكون مساوياً للضغط الجوي الخارجي).

107.5 يتفاعل هيدريد الصوديوم مع الماء حسب الآتي:



خلال الحرب العالمية الثانية، كان طيار أمريكي يحمل حبواً من نوع LiH سقطت طيارته في البحر، فتفاعلت حبوب LiH مع مياه البحر، فامتلاً كيس نجاته بالهيدروجين المتحرر. ما عدد الجرامات التي نحتاج إليها من LiH اللازمة لملء كيس نجاة حجمه 4.1 L عند ضغط 0.97 atm و 12°C ؟

108.5 عينة من الغاز الذي تمت مناقشته في سؤال 5.38، وجد أنه ينتشر من خلال حاجز مسامي بزمن قدره 15.0 min . تحت الظروف نفسها من ضغط ودرجة الحرارة لزم زمن 12.0 min لانتشار غاز N_2 خلال الحاجز المسامي نفسه. احسب الكتلة المولية للغاز، واقترح ماذا يكون هذا الغاز.

109.5 يكون النيكل مركباً غازياً صيفته $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ، ما قيمة x إذا علمت حقيقة أنه تحت الظروف نفسها من ضغط ودرجة حرارة ينتشر غاز الميثان (CH_4) أسرع بـ 3.3 مرات من هذا المركب؟

بمعنى 188 g من CO في الساعة الواحدة. تركت السيارة تتياباً عند 20°C في راب عديم التهوية طوله 6.0 m وعرضه 4.0 m وارتفاعه 2.2 m . احسب سرعة إنتاج CO بالمول/ دقيقة. (ب) ما الزمن اللازم لتكون تركيزاً مميتاً من CO بحدود 1000 ppm (جزء من المليون بالحجم).

100.5 يدخل الهواء إلى الرئة لينتهي في أكياس ضئيلة الحجم تسمى بالحجيرات. من هذه الحجيرات ينتشر الأكسجين في الدم. متوسط نصف قطر هذه حجيرات 0.005 cm ويحتوي الهواء بداخلها على 14% أكسجين. افترض أن الضغط في هذه الحجيرات 1.0 atm ، ودرجة الحرارة 37°C . احسب عدد جزيئات الأكسجين في حجيرة واحدة (معلومة: حجم الكرة التي نصف قطرها r يساوي $\frac{4}{3}\pi r^3$).

101.5 يقال: إن كل نفس نستشقّه، يحتوي بالمعدل على جزيئات زفرة واحدة لموزارت (179 – 1756 Mozart). والحسابات الآتية توضح لنا صحة ذلك. (ا) احسب عدد الكلي للجزيئات في الجو (معلومة: استخدم نتائج المسألة 5.91 واعتبر في الكتلة المولية لهواء (ب) 29.0 g/mol افترض أن حجم كل نفس (شهقة أو نبرة) هي 500 mL . احسب عدد الجزيئات التي تزفر في كل نفس عند 37°C ، درجة حرارة الجسم البشري. (ج) إذا كان موزارت قد عاش 35 سنة بالضبط. عدد الجزيئات التي زفرها خلال هذه المدة (إذا أعطيت أن كل شخص يفس في المتوسط 12 مرة في الدقيقة الواحدة)؟ (د) احسب عدد الجزيئات التي تنفسها موزارت في الجو. ما عدد جزيئات موزارت التي تنفسها نحن فعلاً مع كل استنشاق من الهواء؟ قرب إجابتك إلى رقم معنوي واحد. (هـ) اذكر ثلاث ضيات مهمة في هذه الحسابات.

102.5 تحت الظروف نفسها من ضغط ودرجة حرارة، أي من هذه الغازات يسلك سلوكاً مثاليّاً على الأغلب: N_2 أو Ne أو CH_4 . وضع إجابتك.

103.5 بالاعتماد على معلوماتك من النظرية الحركية الجزيئية للغازات، اشتق قانون جراهام للانتشار [المعادلة (17.5)].

104.5 تتفاعل 6.11 g من سبيكة مكونة من $\text{Cu} - \text{Zn}$ مع حمض الهيدروكلوريك لإنتاج غاز الهيدروجين. فإذا كان حجم الهيدروجين 1.26 L عند 22°C و ضغط 724 mmHg ما النسبة المئوية لعنصر Zn في السبيكة؟ (معلومة: لا يتفاعل Cu مع حمض الهيدروكلوريك).

105.5 جد المسافة (بالنانومتر) بين جزيئات بخار الماء عند 100°C وضغط 1.0 atm على افتراض سلوك البخار بوصفه غازاً مثاليّاً. أعد الحسابات

أسئلة خاصة

10.5 طبق المعلومات التي تعرفها من النظرية الحركية الجزيئية للغازات على الحالات الآتية:

(أ) هل تمتلك جزيئة منفردة درجة حرارة؟
(ب) دورقان حجمهما V_1 و V_2 ($V_2 > V_1$) يمتلكان العدد نفسه من ذرات الهيليوم عند درجة الحرارة نفسها (أ) قارن بين متوسط الجذر التربيعي للسرعة مع متوسط الطاقة الحركية لذرات الهيليوم في الدورقين. (ii) قارن

(ج) تم وضع عدد متساوٍ من ذرات الهيليوم في دورقين متساويين في الحجم عند درجة حرارة T_1 و T_2 ($T_2 < T_1$). (i) قارن بين سرعة

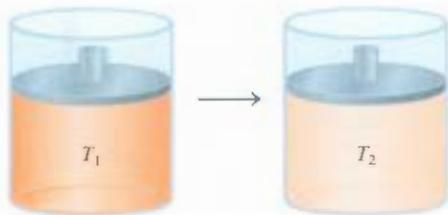
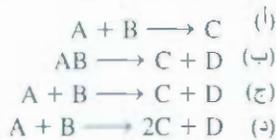
114.5 إحدى الطرق للحصول على فهم فيزيائي للثابت b في معادلة فان در فالز هي في حساب "الحجم المستثنى". افترض أن قرب مسافة بين ذرتين تساوي مجموع أنصاف أقطابها (أ). (ب) من النتيجة الحجم حول كل ذرة لا يبعجها مركز الذرة الأخرى. (ب) من النتيجة (أ) احسب الحجم المستثنى لمول واحد من الذرات، أي قيمة b . كيف يقارن هذا الحجم مع مجموع حجوم مول واحد من الذرات؟

115.5 مول من عينة من غاز NH_3 موجودة في وعاء حجمه 92 L عند 300 K. فإذا افترض أن معادلة فان در فالز تعطي الجواب الصحيح لضغط الغاز. احسب النسبة المئوية للخطأ الحاصل من استخدام معادلة الغاز المثالي لحساب الضغط.

116.5 الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة لتكسيد غازي يسوي 493 m/s عند $20^\circ C$. ما الصيغة الجزيئية لهذا المركب؟

117.5 يستغرق حجم 29.7 mL من غاز الهيليوم للانتشار خلال فتحة صغيرة 2.00 min. تحت الظروف نفسها من ضغط ودرجة حرارة. ينتشر مزيج من CO_2 و CO خلال الفتحة في الوقت نفسه علاه. احسب النسبة المئوية بالحجم لهذا المزيج.

118.5 يحدث تفاعل غازي عند ثبوت الحجم واضغط في الأسطوانة أدناه. أي من المعادلات أدناه تصف التفاعل وصفاً دقيقاً؟ إذا عمت أن درجة الحرارة الابتدائية (T_1) هي ضعف درجة الحرارة (T_2)

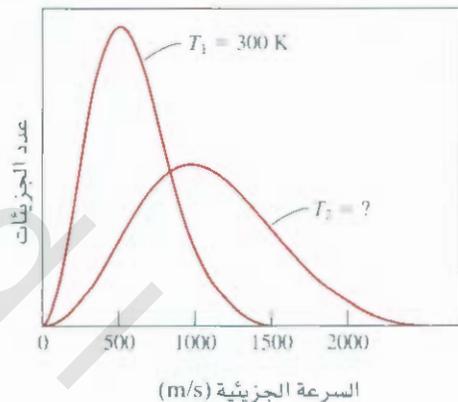


rms في الدورقين. (ii) قارن بين كل من التردد والقوة التي تصطدم بها ذرات الهيليوم مع جدران الإناء الذي تحتويها.

(د) تم وضع عدد متساوٍ من ذرات He، و (Ne) في دورقين متساويين في الحجم. وكانت درجة الحرارة لكلا الغازين $74^\circ C$. علق على إمكانية حدوث ما يأتي: (i) سرعة rms لغاز He تساوي سرعة rms لغاز Ne. (ii) يتساوى متوسط الطاقة الحركية لكلا الغازين. (iii) سرعة rms لكل ذرة He تساوي 1.47×10^3 m/s.

111.5 استناداً إلى الرسم في الشكل (أ) لماذا تنزل منحنيات الغازات قبل أن ترتفع؟ (ب) لماذا تلتقي جميعها عند 1، عند الضغوط المنخفضة جداً (ج) ما معنى التقاطع على خط الغاز المثالي؟ هل يعني التقاطع أن الغاز أصبح مثالياً؟

112.5 استناداً إلى الرسم في الشكل 15.5، نرى أن رسم أقصى توزيع للسرعة يسمى السرعة الأكثر احتمالاً (u_{mp}) وهذا يسبب امتلاك هذه السرعة لأكثر عدد من الجزيئات. وتعطى بالعلاقة $u_{mp} = \sqrt{2RT/M}$. (أ) قارن بين u_{mp} و u_{rms} لغاز النيتروجين عند $25^\circ C$. المخطط أدناه يبين منحنيات توزيع ماكسويل للسرعة للغاز المثالي، عند درجتى حرارة T_1 و T_2 . احسب قيمة T_2 .



113.5 استخدم النظرية الحركية الجزيئية لتفسير ارتفاع الهواء إلى الأعلى.

إجابة التمارين التطبيقية

321 m/s 9.5 0.0653 g 8.5
30.0 atm 5.5 atm 11.5 146 g/mol 10.5
باستخدام معادلة الغاز المثالي

30.6 L 3.5 9.29 L 2.5 0.986 atm 1.5
4.75 L 6.5 44.1 g/mol 5.5 2.6 atm 4.5
 CH_4 : 1.29 atm; C_2H_6 : 0.0657 atm; C_3H_8 : 0.0181 atm 7.5

حرائق الغابات هي نوع من التفاعلات الباعثة للحرارة غير المرغوب فيها.



علاقات الطاقة في التفاعلات الكيميائية Energy Relationships in Chemical Reactions

المفاهيم الأساسية

الطاقة: أشكال الطاقة المختلفة استناداً إلى مبدأ تحولها من بعضها بعضاً.

قانون الديناميكا الحرارية الأول: يعتمد القانون الأول في الديناميكا الحرارية على قانون حفظ الطاقة، وهو يعزو تغير طاقة النظام الداخلية إلى التغير في الحرارة والشغل المبذول. ويمكن التعبير عن العلاقة بين التغير في الطاقة الداخلية وتغير الإنثالبي للعملية.

الكيمياء الحرارية: تتضمن معظم التفاعلات الكيميائية إطلاق الحرارة أو امتصاصها. والتغير في الحرارة يساوي التغير في الإنثالبي، وذلك عند ثبوت الضغط. ويقاس التغير في الحرارة بالمسعر. مسعر الضغط الثابت ومسعر الحجم الثابت هما أداتان لقياس التغيرات في الحرارة تحت ظروف معينة.

الإنثالبي القياسية في التفاعلات هي: التغير في الإنثالبي في أثناء حدوث التفاعل عند ضغط 1 atm. ويمكن أن تحسب من إنثالبي التكوين القياسية للمتفاعلات والنواتج. ويمكننا قانون (هس) من قياس إنثالبي التكوين القياسية لمركب ما بطريقة غير مباشرة.

موضوعات الفصل

- 1.6 طبيعة الطاقة وأنواعها 172
- 2.6 حولات الطاقة في التفاعلات الكيميائية 173
- 3.6 مقدمة للديناميكا الحرارية 174
- قانون الأول في الديناميكا الحرارية • الشغل والحرارة
- 4.6 إنثالبي التفاعلات الكيميائية 180
- إنثالبي • إنثالبي التفاعلات • المعادلات الكيميائية الحرارية
- مقارنة بين ΔE و ΔH
- 5.6 قياس كمية الحرارة 185
- حرارة النوعية و لسة الحرارية • حساب الحرارة بثبوت الحجم
- حساب الحرارة بثبوت الضغط
- 6.6 إنثالبي التكوين والتفاعل القياسية 191
- الطريقة المباشرة • الطريقة غير المباشرة



نشاط تفاعلي

مخصص النشاط

- 1 غشاط تفاعلي: حفظ الطاقة (6.3)
- 2 رسوم متحركة: انتقال الحرارة (6.4)

1.6 طبيعة الطاقة وأنواعها

The Nature of Energy and Types of Energy

الطاقة : مصطلح يستخدم بكثرة ويمثل مفهوماً مجرداً. فمثلاً عندما نشعر بالتعب، نقول: لا يوجد لدينا **طاقة**. والحاجة ملحة دائماً لإيجاد مصادر بديلة للطاقة غير المتجددة. وعلى العكس من المادة، فإن **الطاقة** يمكن معرفتها وتمييزها من خلال تأثيراتها؛ فهي لا ترى، ولا تلمس، ولا تشم، ولا توزن.

تمرّف **الطاقة** عادة بأنها المقدرة على القيام بالشغل. وقد عرفنا الشغل في الفصل الخامس بأنه "القوة × المسافة"، وسوف نلاحظ بعد قليل أن هناك أنواعاً أخرى من الشغل. إن أشكال **الطاقة** جميعها لها القدرة على القيام بالشغل (وهو إحداث قوة على مسافة)، ولكن ليست جميعها بالأهمية نفسها للكيمياء. فمثلاً، يمكن تسخير طاقتي المد والعجز لعمل شغل مفيد، ولكن العلاقة بين أمواج المد والعجز من جهة، والكيمياء من جهة أخرى ضعيفة، ويعرّف الكيميائيون الشغل بأنه التغير المباشر في الطاقة الناتجة عن عملية ما. إن **طاقة** الحركة - الطاقة الناتجة عن الأجسام المتحركة - هي أحد أشكال **الطاقة** المهمة للكيميائيين بشكل خاص. وتتضمن الأشكال الأخرى للطاقة كلاً من: الطاقة الشمسية، والطاقة الحرارية، والطاقة الكيميائية، و**طاقة** الوضع.

طاقة الإشعاع : أو طاقة الشمس، حيث تأتي منها، وهي المصدر الأولي للطاقة على الأرض. تُسخّن الطاقة الشمسية كلاً من الغلاف الجوي، وسطح الأرض، وهي تحفز نمو النباتات خلال عملية تعرف باسم التركيب الضوئي، وإن هذه **طاقة** تؤثر في أنماط المناخ العالمي.

الطاقة الحرارية : هي الطاقة المقترنة بالحركة العشوائية للذرات والجزيئات. بشكل عام، يمكن حساب **الطاقة الحرارية** من قياسات درجة الحرارة. فكلما كانت حركة الذرات والجزيئات أكثر شدة في عينة من المادة، كانت العينة أكثر سخونة، وطاقتها الحرارية أكبر كذلك. وعلى كل حال، يجب أن نميز بين **كثافة** الحرارة ودرجة الحرارة؛ فمثلاً، درجة حرارة فنجان من القهوة عند 70°C أعلى من درجة حرارة حوض استحمام مملوء بماء ساخن عند 40°C . ولكن، كمية **الطاقة** الحرارية المختزنة في حوض الماء أكبر: لأن كتلة الماء بحجمه أكبر من كتلة القهوة وحجمها، وذلك لأن حوض الاستحمام يحتوي على عدد أكبر من الجزيئات، وحرارة هذه الجزيئات أكثر.

الطاقة الكيميائية : هي الطاقة المختزنة ضمن الوحدات البنائية للمواد الكيميائية؛ وتحدد كميتها بنوع الذرات المكونة وترتيبها. وعندما تشارك المواد في التفاعلات الكيميائية، فإن **الطاقة** الكيميائية تنبعث، أو تتخزن، أو تتحول إلى شكل آخر من **الطاقة**.

طاقة الوضع : هي **الطاقة** المتوافرة بسبب موقع الجسم. فمثلاً، بسبب الارتفاع، فإن انصخرة موجودة على قمة منحدر تمتلك **طاقة** وضع أكبر. وعند سقوطها في الماء سوف تنتثر كميات أكبر من الماء مقارنة بصخرة موجودة أسفل المنحدر. ويمكن اعتبار **الطاقة** الكيميائية شكلاً من أشكال **طاقة** الوضع لأنها ترتبط بالمواقع النسبية، وترتيب الذرات ضمن مادة معينة.

ومن حيث المبدأ، يمكن تحويل **الطاقة** من شكل إلى آخر. فنحن نشعر بالدفء عندما تتعرض لأشعة الشمس؛ لأن **الطاقة** الضوئية تتحول إلى **طاقة** حرارية على جلدنا. وعندما نقوم بتمرين رياضي فإننا نستخدم **الطاقة** الكيميائية المختزنة في أجسامنا لإنتاج **طاقة** حركية. وعندما تبدأ كرة بالسقوط من أعلى التلة، فإن **طاقة** الوضع المختزنة فيها تتحول إلى **طاقة** حركية. ويمكنك التفكير في كثير من الأمثلة الأخرى. ومع أنه يمكن تحويل **طاقة** إلى أكثر من شكل، لكن العلماء استنتجوا أن **الطاقة** لا تفنى ولا تستحدث. فعندما يخفّي شكل من أشكال **الطاقة**، يجب أن يظهر شكل آخر من **الطاقة** (مساوٍ له في المقدار) وبالعكس. ويمكن تلخيص هذا المبدأ بـ **قانون حفظ الطاقة** : أي كمية **الطاقة** الكلية الموجودة في الكون ثابتة.

قدم مفهوم الطاقة الحركية في الفصل 5



عندما تسقط المياه من فوق السد، تتحول **طاقة** الوضع إلى **طاقة** حركية. واستخدام هذه **الطاقة** لتوليد الكهرباء يسمى **الطاقة** الكهرومائية.

2.6 تحولات الطاقة في التفاعلات الكيميائية Energy Changes in Chemical Reactions



تبين هذه الصورة باستخدام الأشعة تحت الحمراء أماكن تسرب الطاقة (الحرارة) خلال المنزل. كلما زادت درجة اللون الأحمر، زادت الطاقة المفقودة إلى الخارج.

إن تحولات الطاقة التي تحدث خلال التفاعلات الكيميائية يكون لها تطبيقات عملية غالباً كما في علاقات الكتلة التي نوقشت في الفصل الثالث. فمثلاً، الهدف من تفاعلات احتراق الغاز الطبيعي والبتروال الذي يتم يومياً هو الحصول على الطاقة الحرارية، وليس الحصول على نواتج الاحتراق من ماء وثاني أكسيد الكربون.

في الغالب، التفاعلات الكيميائية جميعها تمتص الطاقة أو تنتجها على شكل حرارة. ومن المهم أن نفهم الفرق بين الطاقة الحرارية والحرارة. فالحرارة هي انتقال الطاقة الحرارية بين جسمين مختلفين في درجة الحرارة. ولهذا، نتكلم غالباً عن انتقال الحرارة من جسم ساخن إلى جسم بارد. ومع أن مصطلح الحرارة يتضمن انتقال الطاقة، فمن المعتاد أن نتحدث عن "الحرارة الممتصة" أو "الحرارة المنبعثة" عندما نصف تغيرات الطاقة التي تحدث خلال عملية ما. أما الكيمياء الحرارية فهتتم بدراسة تغير الحرارة في التفاعلات الكيميائية.

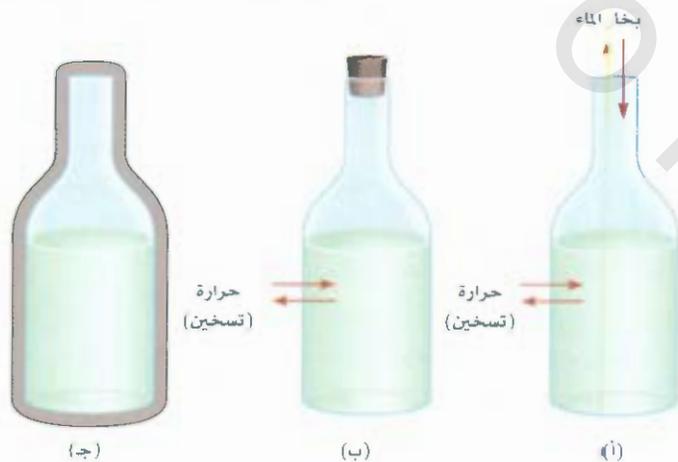
ولتحليل تغيرات الطاقة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية، علينا أن نعرف النظام أو ذلك الجزء المحدد من الكون الذي يعيننا أولاً. أما الكيميائيون، فإن الأنظمة تتضمن عادة المواد التي تخضع للتغيرات الكيميائية والفيزيائية. فمثلاً في تجربة تعادل الحمض والقاعدة، قد يكون النظام هو الكأس التي تحتوي على 50 mL من HCl التي أضيف إليها 50 mL من NaOH. أما المحيط فهو باقي الكون خارج النظام.

هناك ثلاثة أنواع من الأنظمة هي: النظام المفتوح الذي يحدث فيه تبادل للكتلة والطاقة مع المحيط. وفي العادة، يكون تبادل لطاقة على شكل حرارة. فمثلاً، قد يتكون النظام المفتوح من كمية من الماء في وعاء مفتوح، كما هو مبين في الشكل 1.6 (أ). وإذا أغلقنا الدورق كما في الشكل 1.6 (ب)، بحيث لا يتسرب بخار الماء، ولا يدخل إلى الوعاء، فإننا ننشئ نظاماً مغلقاً يسمح بانتقال الطاقة. ولكنه لا يسمح بانتقال الكتلة. وعند وضع الماء في وعاء معزول كلياً، فإننا ننشئ نظاماً معزولاً لا يسمح بنقل الكتلة أو الطاقة. كما هو مبين في الشكل 1.6 (ج).

يعتد احتراق غاز الهيدروجين في الأكسجين أحد التفاعلات الكيميائية الكثيرة التي تبعث كميات كبيرة من الطاقة (الشكل 2.6)



في هذه الحالة، فإن مزيج التفاعل (الهيدروجين، والأكسجين، وجزيئات الماء) هو النظام، أما بقية الكون فهو المحيط. ولأن الطاقة لا تفنى ولا تستحدث، فإن الطاقة المفقودة من النظام يجب أن يكتسبها المحيط. وهكذا،



الشكل 1.6

ثلاثة أنظمة تم تمثيلها باستخدام الماء في

الدورق:

(أ) نظام مفتوح، يسمح بتبادل كل من الطاقة والكتلة مع المحيط.

(ب) نظام مغلق، يسمح بتبادل الطاقة وليس

الكتلة. (ج) نظام معزول لا يسمح بتبادل

الطاقة أو الكتلة (في هذه الحالة يكون الدورق

مغلقاً بغلاف مفرغ من الهواء).



الشكل 2.6

كارثة هيندنبيرغ: هيندنبيرغ هو منطاد مملوء بنياز الهيدروجين، تحطم مخلفاً حريقاً هائلاً في ليكهيرست، نيوجرسي، عام 1937

فإن الطاقة الناتجة عن عملية الاحتراق انتقلت من النظام إلى المحيط، وهذا التفاعل مثال على لعملية الطاردة للحرارة التي تعني أي عملية تعطي طاقة - بمعنى انتقال الحرارة إلى المحيط. ولتأخذ مثالاً آخر، تحلل أكسيد الزئبق (II) (HgO) عند درجات حرارة عالية.



يمتد هذا التفاعل عملية ماصة للحرارة، بمعنى أنه يجب تزويد النظام بالحرارة من المحيط. (النظام هو HgO). في التفاعلات الطاردة للحرارة، تكون الطاقة الكلية للنواتج أقل من الطاقة الكلية للمواد المتفاعلة. والفرق هو الطاقة التي يعطيها النظام إلى المحيط، ويحدث العكس في التفاعلات الماصة للحرارة. حيث إن الفرق بين طاقة كل من النواتج والمواد المتفاعلة يساوي الطاقة التي يأخذها النظام من المحيط.

Exo - طرفاً أصلها كلمة يونانية تعني «الخارج» endo+ ماص تعني «داخل»



عند التسخين يتحلل HgO ليعطي Hg، و O₂.

3.6 مقدمة للديناميكا الحرارية Introduction to Thermodynamics

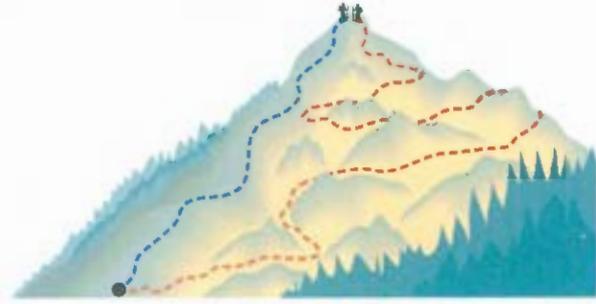
إن الكيمياء الحرارية هي جزء من موضوع أشمل يسمى الديناميكا الحرارية التي تعني الدراسة العلمية لتغيرات الحرارة، والأنواع الأخرى من الطاقة. وتزودنا قوانين الديناميكا الحرارية بإرشادات مفيدة لهم لعملية متعلقة بالطاقة واتجاهاتها، وفي هذه الفقرة، سوف نركز على القانون الأول في هذه الديناميكا، الذي له علاقة بشكل خاص بدراسة الكيمياء الحرارية، وسوف نكمل النقاش حول الديناميكا الحرارية في الفصل 18.

وفي الديناميكا الحرارية، ندرس التغيرات في حالة النظام الذي يمكن التعبير عنه ببقية الخصائص الجاحرية ذات العلاقة جميعها، مثل: المكونات، والطاقة، ودرجة الحرارة، والضغط والحجم، ويُسمى كل من الطاقة، والضغط، والحجم، ودرجة الحرارة، خصائص دالة للحالة يمكن تحديدها بحالة النظام، بغض النظر عن الظروف التي تمت بها العملية، وبكلمات أخرى، عندما تتغير حالة النظام، فإن مقدار التغير يعتمد على حالتها الابتدائية والنهائية، وليس على كيفية حدوث التغير، أي إن مقدار التغير في أي من دالات الحالة يعتمد فقط على كل من الحالة الابتدائية والنهائية للنظام، وليس على كيفية حدوث التغير.

يتم تحديد حالة كمية معينة من الغاز من خلال حجمها، وضغطها، ودرجة حرارتها. إذا أخذنا غازاً ضغطه 2atm، ودرجة حرارته 300K، وحجمه 1L (الحالة الابتدائية)، ولنفرض أنه تم تقليل ضغط الغاز

الشكل 3.6

ان طاقة الوضع المكتسبة عندما يتسلق شخص الجبل من القاعدة إلى القمة لا تعتمد على الطريق الذي يسلكه.



إلى 1 atm عند درجة حرارة ثابتة. ووفقاً لقانون بويل، فإن الحجم يجب أن يزيد إلى 2 L. ولهذا، فإن الحالة النهائية تكون عند 1 atm، 300 K، 2 L. إذن، التغير في الحجم (ΔV) هو:

$$\begin{aligned}\Delta V &= V_f - V_i \\ &= 2 \text{ L} - 1 \text{ L} \\ &= 1 \text{ L}\end{aligned}$$

حيث يشير كل من V_i و V_f إلى الحجمين الابتدائي والنهائي على الترتيب. بغض النظر عن طريقة الوصول إلى الحالة النهائية (فمثلاً، يمكن زيادة ضغط الغاز أولاً ثم تقليله إلى 1 atm)، فإن التغير في الحجم يكون لتراً واحداً دائماً. وهكذا، فإن حجم الغاز هو دالة للحالة.

وبالسرقة نفسها، يمكن أن تبين أن الضغط ودرجة الحرارة هي دالة للحالة أيضاً.

وان الطاقة كذلك تُعد دالة للحالة. وباستخدام طاقة الوضع على سبيل المثال، فإننا عندما نصعد إلى قمة جبل من نقط لبداية نفسها، فإن قيمة الزيادة في طاقة الوضع تكون هي نفسها. بغض النظر عن طريقة الصعود (الشكل 3.6).

تذكر ان الجسم يمتلك طاقة وضع بسبب موقعه او تركيبه الكيميائي

القانون الأول في الديناميكا الحرارية The First Law of Thermodynamics

ينص القانون الأول في الديناميكا الحرارية الذي يركز على قانون حفظ الطاقة على أن الطاقة يمكن أن تتحول من شكل إلى آخر، ولكنها لا تضيع ولا تستحدث.¹ كيف عرفنا ذلك؟ من المستحيل أن نثبت صحة القانون الأول في الديناميكا الحرارية إذا كان علينا تحديد محتوى الطاقة الكلية للكون. وحتى تحديد محتوى الطاقة الكلي لـ 1 ج من الحديد على سبيل مثال، سيكون صعباً جداً. لحسن الحظ، يمكن اختبار صحة القانون الأول - فقط - عن طريق قياس التغير في الصاقة الداخلية للنظام بين حالته الابتدائية وحالته النهائية في العملية. إن التغير في الطاقة الداخلية ΔE يعطى بـ

$$\Delta E = E_f - E_i$$

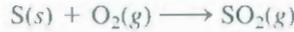
حيث E_i و E_f هي الصاقات الداخلية للنظام في حالته الابتدائية والنهائية على الترتيب. للطاقة الداخلية للنظام مكونان هما: طاقة الحركة، وطاقة الوضع. وتتضمن طاقة الحركة الأنواع المختلفة من الحركة الجزيئية، وحركة الإلكترونات في الجزيء. أما طاقة الوضع فإنها تتحدد بقوى التجاذب بين الإلكترونات والأنوية، وقوى التناثر بين الإلكترونات، وقوى التناثر بين الأنوية في الجزيء الواحد، وكذلك القوى بين الجزيئات. ومن مستحيل قياس هذه المساهمات جميعها بدقة. لذلك، لا نستطيع حساب الطاقة الكلية للنظام بدقة. ويمكن تحديدًا لتغيرات في الطاقة بشكل تجريبي.

نشاط تفاعلي حفظ الطاقة ARIS، تفاعلي

الفصل 6 - علاقات الطاقة في التفاعلات الكيميائية

لنأخذ التفاعل بين مول واحد من الكبريت، ومول واحد من غاز الأوكسجين لإنتاج مول واحد من ثاني

أكسيد الكبريت:



في هذه الحالة، يتألف هذا النظام من جزيئات المواد المتفاعلة S و O_2 ، و المتفاعلة O_2 ، وجزيئات الناتج SO_2 . نحن لا نعرف محتوى الطاقة الداخلية لأي من الجزيئات المتفاعلة، أو الجزيئات الناتجة، ولتسليحنا نستطيع حساب التغير في محتوى الطاقة، ΔE بدقة، على النحو الآتي:

$$\Delta E = E(\text{نواتج}) - E(\text{مواد متفاعلة})$$

$$= \text{محتوى طاقة مول واحد } SO_2(g) - \text{محتوى طاقة [مول واحد } S(s) + \text{مول واحد } O_2(g)]$$

إن تفسير إطلاق الحرارة في هذا التفاعل يعني أن بعض الطاقة الكيميائية الموجودة في الجزيئات قد تحولت إلى طاقة حرارية. ونستنتج أن انتقال الطاقة من النظام إلى المحيط لا يغير من الطاقة الكلية للكون. وهذا يعني أن مجموع تغيرات الطاقة يجب أن يكون صفراً:

$$\Delta E_{\text{sys}} + \Delta E_{\text{surr}} = 0 \quad \text{أو}$$

$$\Delta E_{\text{sys}} = -\Delta E_{\text{surr}}$$

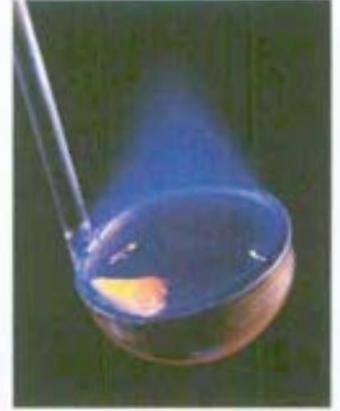
حيث يشير الرمز "sys" إلى كل من النظام، والمحيط على الترتيب، وهكذا، إذا تعرضت لكمال إلى تغير في الطاقة ΔE_{sys} ، فإن بقية المحيط أو الكون يجب أن يتعرض لتغير في الطاقة مساوٍ في المقدار، ولكن بإشارة مختلفة ($-\Delta E_{\text{surr}}$): أي إن الطاقة المكتسبة في مكان ما يجب أن تفقد من مكان آخر. وعلاوة على ذلك، ولأن الطاقة يمكن أن تتغير من شكل إلى آخر، فإن الطاقة التي يفقدها نظام ما، يمكن أن تكتسب من نظام آخر على شكل ثانٍ من أشكال الطاقة. فمثلاً، تتحول الطاقة الناتجة عن حرق الوقود في محطة توليد الكهرباء في منازعاً إلى طاقة كهربائية، أو حرارة، أو ضوء ... إلخ.

وفي الكيمياء، نهتم عادة بتغيرات الطاقة المصاحبة للنظام (الذي قد يكون دورقاً يحتوي على متفاعلات ونواتج)، ولكننا لا نهتم بتغيرات الطاقة المرتبطة بالمحيط. لذلك، فإن أفضل تعبير عن القانون الأول هو:

$$\Delta E = q + w \quad (1.6)$$

وقد حذفنا "sys" للتبسيط، والمعادلة (1.6) تشير إلى أن التغير في الطاقة الداخلية للنظام " ΔE "، هي حاصل جمع التبادل الحراري q بين النظام والمحيط، والشغل المبذول من النظام، أو الواقع عليه. الإشارة المتفق عليها لكل من q ، w هي: تكون q موجبة للعملية الماصة للحرارة، وسالبة للعملية الطاردة للحرارة. أما w فتكون موجبة عندما يقوم المحيط بإجراء الشغل على النظام، وتكون سالبة عندما يقوم النظام بإجراء الشغل على المحيط. يمكن أن نفكر في القانون الأول للديناميكا الحرارية بوصفه ميزانية من الطاقة، وهو يشبه إلى حد كبير المال الذي يوضع في مصرف يتعامل بتحويل العملات، حيث يمكنك أن تسحب المال، أو تودعه بعاملتين مختلفتين (وهذا يشبه تغير الطاقة الناتج عن تغير الحرارة، والشغل المبذول). وعلى أي حال، فإن قيمة حسابك المصرفي تعتمد فقط على صافي كمية المال المتبقي بعد القيام بهذه التحويلات. ولا تعتمد على نوع العملة التي استخدمتها.

وقد تبدو معادلة (1.6) مختصرة، ولكنها في الحقيقة تعد منطقية تماماً. فإذا خسر النظام الطاقة إلى المحيط، أو بذل شغلاً عليه، فإننا نتوقع تناقص الطاقة الداخلية: لأن هذه العمليات مستهلكة للطاقة. ولهذا السبب، تكون كل من q ، w سالبة. وعلى العكس من ذلك، إذا أضيفت الطاقة إلى النظام، أو تم عمل شغل عليه، فإن الطاقة



كبريت يحترق في الهواء لتكوين SO_2

تستخدم الأحرف السفلى مثل (q و w) لتمثل الكميات الديناميكية الحرارية والتي ليست دالة للحالة.

للتسهيل، نحذف أحيانا كلمة "داخلي" عندما نناقش طاقة النظام.

دلالات الإشارة لكل من الشغل والحرارة

الجدول 1.6

الإشارة	العملية
-	لشغل المبدول من النظام على المحيط
+	لشغل المبدول من المحيط على النظام
+	الحرارة التي يتصاحبها النظام من المحيط (العملية الماصة للحرارة)
-	الحرارة التي يتصاحبها المحيط من النظام (العملية الطاردة للحرارة)

الدالة لدية للنظام سوف تزيد. وفي هذه الحالة، تكون كل من q ، و موجبة w . ويلخص الجدول 1.6 دلالات الإشارة المتى عليها لكل من q ، و w .

الشغل والحرارة Work and Heat

سوف ندرس الآن طبيعة الشغل والحرارة بالتفصيل.

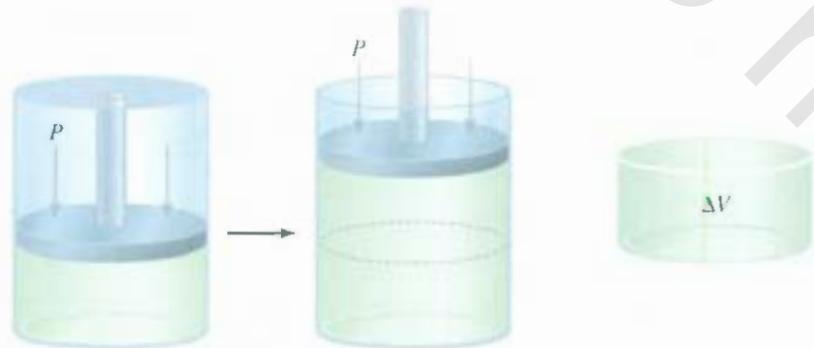
الشغل

لقد عرفنا سابقاً أن لشغل يعرف بوصفه قوة F مضروبة في المسافة d :

$$w = Fd \quad (2.6)$$

وللشغل في الديناميكا الحرارية معنى أوسع، حيث يشمل: (أ) الشغل الميكانيكي (رافعة ترفع كتلاً حديدية). (ب) لشغل كهربائي (بطارية تعطي إلكترونات لإضاءة مصباح). (ج) شغل السطح (انفجار فقاعات الصابون). وسنركز في هذه الفقرة على الشغل الميكانيكي. وسوف نناقش في الفصل 19 طبيعة الشغل الكهربائي. ومن الطرق المستخدمة لتوضيح الشغل الميكانيكي دراسة تمدد الغاز وتقلصه. كثير من العمليات البيولوجية والكيميائية تتضمن تغيرات في حجم الغاز. إن عمليتي الشهيق والزفير تتضمن كل منهما تقلص وتمدد حويصلات صغرية في الرئتين تسمى الحويصلات الرئوية. ومثال آخر هو الاحتراق الداخلي في محرك المركبات. فالتمدد والتقلص المتتالي في غرف الاحتراق بسبب احتراق مزيج الجازولين والهواء يزود العربة بالقوة. ويبين الشكل 4.6 تاراً موجوداً في أسطوانة مركب عليها مكبس عديم الوزن، عديم الاحتكاك، يمكن تحريكه عند درجة حرارة وضغط، وحجم معين، وعندما يتمدد الغاز، فإنه يدفع المكبس إلى الأعلى، وذلك ضد الضغط الجوي الخارجي الثابت P . الشغل الذي يقوم به الغاز على المحيط هو:

$$w = -P\Delta V \quad (3.6)$$



الشكل 6.4 تمدد الغاز عكس ضغط خارجي

ثابت (مثل الضغط الجوي). يحصر الغاز في الأسطوانة باستخدام مكبس متحرك عديم الوزن حيث يعطى الشغل المبدول بالعلاقة $P\Delta V$

حيث ΔV ، هي التغير في الحجم، وتحسب من $V_f - V_i$. تعبر الإشارة السالبة في المعادلة (3.6) عن الاصطلاح المتعلق بالشغل w . عند تمدد الغاز، $\Delta V > 0$ ، ولهذا؛ فإن $-P\Delta V$ كمية سالبة. وعند تقلص الفرز تكون (شغل w على النظام)، $\Delta V < 0$ ، وتكون $-P\Delta V$ كمية موجبة.

تشتق المعادلة (3.6) من حقيقة أنه يمكن التعبير عن الضغط \times الحجم بـ (القوة \div المساحة) \times الحجم:

$$P \times V = \frac{F}{d^2} \times d^3 = Fd = w$$

الضغط الحجم

حيث F هي القوة المعاكسة، و d لها بعد الطول. d^2 لها أبعاد المساحة، و d^3 لها أبعاد الحجم. ولهذا، فإن حاصل ضرب الضغط في الحجم يساوي القوة مضروبة في المسافة، أو الشغل. وتستطيع أن تتبين أن الشغل المبذول عند زيادة معينة في الحجم (أي قيمة معينة لـ ΔV) يعتمد على قيمة الضغط الخارجي المعاكس P . فإذا كان P يسوي صفرًا (أي إن الغاز يتمدد ضد الفراغ)، فإن الشغل المبذول يجب أن يساوي صفرًا أيضاً. وإذا كان P قيمة موجبة، وليس صفرًا، فإن الشغل المبذول هو $-P\Delta V$.

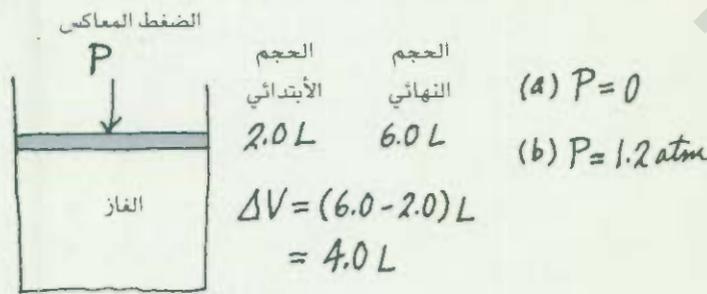
وفقاً للمعادلة (3.6)، فإن وحدات الشغل من الغاز، أو عليه هي لترات ضغط جوية. ونعبر عن الشغل المبذول بوحدات الجول المألوفة أكثر باستخدام معامل التحويل (انظر الملحق 2).

$$1 \text{ L} \cdot \text{atm} = 101.3 \text{ J}$$

مثال 1.6

تمدد حجم غاز معين من 2.0 L إلى 6.0 L عند درجة حرارة ثابتة. احسب الشغل المبذول الذي قام به الغاز إذا تمدد: (أ) ضد الفراغ (ب) ضد ضغط ثابت يساوي 1.2 atm

الاستراتيجية: يفضل رسم الحالة بصورة مبسطة:



إن الشغل المبذول يساوي حاصل ضرب الضغط الخارجي المعاكس والتغير في الحجم ما معامل التحسين بين L · atm و J.

الحل، (أ) لأن الضغط الخارجي يساوي صفرًا، لم يُبذل شغل خلال التمدد:

$$\begin{aligned} w &= -P\Delta V \\ &= -(0)(6.0 - 2.0) \text{ L} \\ &= 0 \end{aligned}$$

(يتبع)

(ب) الضغط الخارجي المعاكس 1.2 atm ، لذلك:

$$\begin{aligned} w &= -P\Delta V \\ &= -(1.2 \text{ atm})(6.0 - 2.0) \text{ L} \\ &= -4.8 \text{ L} \cdot \text{atm} \end{aligned}$$

تحويل الإجابة وحدة ل، نكتب:

$$\begin{aligned} w &= -4.8 \text{ L} \cdot \text{atm} \times \frac{101.3 \text{ J}}{1 \text{ L} \cdot \text{atm}} \\ &= -4.9 \times 10^2 \text{ J} \end{aligned}$$

تحقق، بسبب تمدد الغاز (شغل قام به النظام على المحيط)، تكون قيمة الشغل سالبة.

تطبيق، تمدد غاز من 264 mL إلى 971 mL عند درجة حرارة ثابتة. احسب الشغل المبدول من غاز (بوحدة الجول) عندما يتمدد: (أ) ضد الفراغ (ب) ضد ضغط خارجي ثابت هو 4.00 atm.

مسائل مشابهة 15.6، 16.6

لان درجة الحرارة بقيت ثابتة، فإننا نستطيع استخدام قانون بويل لتوضيح أن الضغط النهائي بقي نفسه في (أ) و(ب)

يبين المثال 16 أن الشغل ليس دالة للحالة. وعلى الرغم من أن الحالتين الابتدائية والنهائية في الفرعين (أ)، (ب) نفسهما لكن كمية الشغل المبدول مختلفة؛ لأن الضغوط الخارجية المعاكسة مختلفة. لا نستطيع كتابة $w = w_2 - w_1 = \Delta w$ للتعبير عن التغير في الشغل. يعتمد الشغل على مسار العملية وكيف تمت، وليس على كل من الحالة الابتدائية والنهائية فقط.

الحرارة

المكين الآخر للطاقة الداخلية هو الحرارة، q . وكان الشغل، فإن الحرارة ليست دالة للحالة. فمثلاً، نحتاج إلى 84 J من الطاقة لرفع درجة حرارة 100 g من الماء من 20°C إلى 30°C. وتكتسب هذه الطاقة عن طريق: (أ) مباشر، بوصفها طاقة حرارية من لهب بنسن، دون عمل أي شغل على الماء (ب) عمل شغل على الماء دون إضافة طاقة حرارية (مثلاً، بتحريك الماء بمحرك مفاطيسي) (ج) عمل توليفة من الإجراءات المذكورة في (أ)، (ب). يبين هذا التوضيح البسيط أن الحرارة المرتبطة بعملية معينة، كالشغل، تعتمد على كيفية إجراء العملية. وبغض النظر عن أي إجراءات اتخذت، علينا ملاحظة أن التغير في الطاقة الداخلية للنظام، ΔE ، يعتمد على حاصل جمع $(q - w)$. وإذا أدى تغير الطريق من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية إلى زيادة قيمة q ، فإن ذلك سيؤدي إلى تقليل قيمة w بالمقدار نفسه، وبالعكس. لذلك، تبقى ΔE دون تغيير.

باختصار، لا تعد الحرارة ولا الشغل دالة للحالة؛ لأنهما ليسا خصائص للنظام. حيث يظهر أن خلال العملية فقط (خلال التغير). وهكذا، فإن قيمهما تعتمد على الطريق التي تمت بها العملية، حيث تختلف باختلاف الطريق.

مثال 2.6

إذا علمت أن مقدار الشغل اللازم لضغط غاز في أسطوانة كالمبينة في الشكل 4.6 يبلغ 462 J. وخلال هذه العملية، انتقل 128 J من الحرارة من الغاز إلى المحيط. احسب تغير الطاقة لهذه العملية.

الإستراتيجية، لأن الضغط هو شغل تم عمله على الغاز. فما هي إشارة w ؟ لقد انبعت الحرارة من الغاز إلى المحيط. هل هذه العملية ماصة، أم طاردة للحرارة؟ ما هي إشارة q ؟

(يتبع)

الحل: لحساب تغير طاقة الغاز، نحتاج إلى معادلة (1.6)، قيمة الشغل اللازم لضغط الغاز موجبة. ولتر الحرارة انبعثت من الغاز، فإن q سالبة. إذن لدينا

$$\begin{aligned}\Delta E &= q + w \\ &= -128 \text{ J} + 462 \text{ J} \\ &= 334 \text{ J}\end{aligned}$$

ونتيجة لذلك، فإن طاقة الغاز زادت بمقدار 334 J.

تمرين تطبيقي: تمدد غاز، وعمل شغلاً $P-V$ على المحيط مقداره 279 J، وفي الوقت نفسه، امتص حرارة من المحيط مقدارها 216 J. ما مقدار التغير في طاقة النظام؟

مسائل مشابهة 17.6، 18.6

4.6 إنثالبي التفاعلات الكيميائية Enthalpy of Chemical Reactions

إن الخطوة المقبلة لنا هي معرفة كيفية تطبيق القانون الأول في الديناميكا الحرارية على العميات التي تجري تحت ظروف مختلفة. وبالتحديد، سوف ندرس الحالة التي يبقى بها حجم النظام ثابتاً، والحالة التي يبقى بها الضغط المؤثر على النظام ثابتاً أيضاً، وهاتان الحالتان نتعرض لهما كثيراً في المختبر.

إذا تم إجراء التفاعل الكيميائي عند حجم ثابت، فإن $\Delta V = 0$ ولن ينتج شغل $P-V$ من هذا التغير. وباستخدام المعادلة 1.6 تتوصل إلى ما يأتي:

$$\begin{aligned}\Delta E &= q - P\Delta V \\ &= q_v\end{aligned}\quad (4.6)$$

وقد أضفنا الرمز السفلي "v" ليدكرنا بأن العملية تتم عند حجم ثابت، وقد يبدو هذا التساوي غريباً للوهلة الأولى، وخاصة أننا بينا سابقاً أن q ليست دالة للحالة. هذه العملية تمت تحت ظروف الحجم الثابت ولهذا، فإن تغير الحرارة يمكن أن يمتلك فقط قيمة محددة مساوية لـ ΔE .

الشغل $P-V$ يعني شغل تمدد الغاز أو انضغاطه.

الإنثالبي Enthalpy

إن ظروف الحجم الثابت تكون غير مناسبة على الأغلب، ومن المستحيل تحقيقها، لذا، تتم معظم التفاعلات تحت ظروف الضغط الثابت (عادة الضغط الجوي العادي). فإذا نتج عن هذه التفاعلات زيادة صافية في محمولات الغاز، فإن النظام يكون قد عمل شغلاً على المحيط (تمدد). وهذا يُستنتج من حقيقة أنه حتى يدخل الهواء - الناتج الغلاف الجوي، فإنه يجب أن يدفع الهواء المحيط إلى الخلف. وعلى العكس، إذا كانت جزيئات الغاز المستهلكة أكثر من الناتجة، فإن المحيط يكون قد عمل شغلاً على النظام (تقلص). وأخيراً، لا يوجد شغل مبدول إذا لم يكن هناك تغير صافي في عدد مولات الغاز من المتفاعلات إلى النواتج. بشكل عام، في العملية ذات الضغط الثابت يكون

$$\begin{aligned}\Delta E &= q + w \\ &= q_p - P\Delta V \\ q_p &= \Delta E + P\Delta V\end{aligned}\quad \text{أو} \quad (5.6)$$

حيث يشير الرمز السفلي "P" إلى ظرف الضغط - الثابت.

سوف نعرض لأن دالة ديناميكا حرارية جديدة للنظام تسمى **إنثالبي (H)** التي تعرّف بالمعادلة

$$H = E + PV \quad (6.6)$$

حيث E هي الطاقة الداخلية للنظام، و P و V هما ضغط النظام وحجمه على الترتيب، ولأن E ، PV تمتلك كل منهما وحدة طاقة، فإن للإنثالبي وحدات طاقة أيضاً. أضف إلى ذلك، فإن E ، P ، V دوال للحالة، أي إن، التغير في $(E+PV)$ يعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية فقط. ويترتب على ذلك، أن التغير في H ، أو ΔH يعتمد أيضاً على الحالة الابتدائية والنهائية فقط. ولهذا، فإن H هي دالة للحالة. في أي عملية، فإن التغير في الإنثالبي وفقاً للمعادلة (6.6) هو:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) \quad (7.6)$$

وإذا بقي الضغط ثابتاً، فإن:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad (8.6)$$

وبمقارنة المعادلة (8.6) بالمعادلة (5.6)، فإننا نرى أنه للعملية عند الضغط الثابت، $q_p = \Delta H$ ، ومرة أخرى، وعلى الرغم من أن q ليست دالة للحالة، فإن التغير في الحرارة عند ضغط ثابت يساوي ΔH لأن "المسار" معرّف. ومن ثم، فمن الممكن أن يكون لها قيمة محددة.

سوف نناقش في البند 5.6 طرقاً لقياس تعبير الطاقة عند حجم وضغط ثابتين.

دينا الآن كميان ΔE ، و ΔH — يمكن أن ترتبطا بالتفاعل. وتقيس كلا الكميتين التغير في الطاقة. ولكر تحت ظروف مختلفة. فإذا جرى التفاعل تحت ظروف ثبات الحجم، فإن التغير في الحرارة، q_v ، يساوي ΔE من ناحية أخرى، عندما يجري التفاعل تحت ظروف ثبات الضغط، فإن التغير في الحرارة، q_p ، يساوي ΔH .

إنثالي التفاعلات Enthalpy of Reactions

نستطيع أن نساوي بين التغير في كل من الحرارة والإنثالبي: لأن معظم التفاعلات تتم عند ضغط ثابت، وفي أي تفاعل من النوع

متفاعلات \rightarrow نواتج

فإننا نعرّف التغير في الإنثالبي — يسمى **إنثالبي التفاعل**، ΔH — بأنه الفرق بين إنثالبي كل من النواتج والمتفاعلات:

$$\Delta H = H(\text{نواتج}) - H(\text{متفاعلات}) \quad (9.6)$$

هذه الماشلة تفترض أنك لن تحسب رصيدك البنكي كله. إنثالبية المادة لا يمكن أن تكون سالبة.

تكون إنثالبي لتفاعل موجبة أو سالبة. في حين تكون ΔH موجبة ($\Delta H > 0$) في العمليات الماصة للحرارة (يتمص النظام الحرارة من المحيط). أما ΔH فتكون سالبة ($\Delta H < 0$) في العمليات الطاردة للحرارة (يطلق النظام حرارة إلى المحيط).

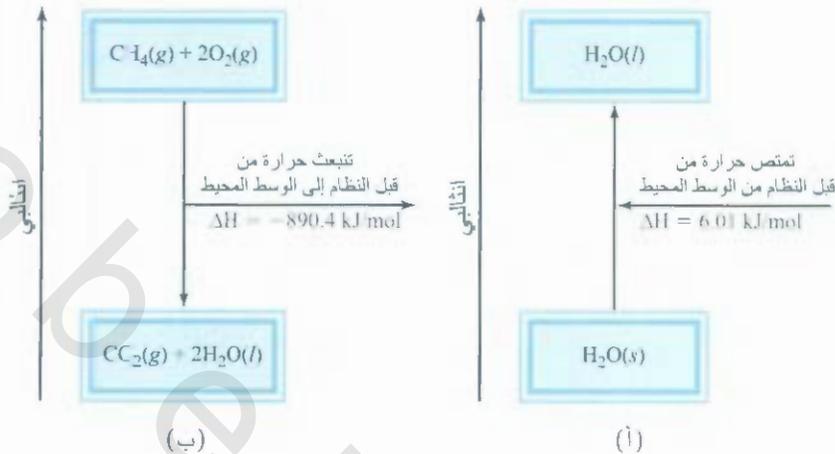
يمكن عمل مائة بين التغير في الإنثالبي من جهة والتغير في حسابك المصرفي من جهة أخرى؛ لنفرض أن حسابك الابتدائي هو \$100، وبعد إجراء عملية مصرفية (إيداع أو سحب) فإن التغير في رصيد حسابك، ΔX ، هو:

$$\Delta X = X_{\text{نهائي}} - X_{\text{ابتدائي}}$$

حيث تمثل X الحساب المصرفي، فإذا أودعت \$80 في حسابك فإن $\Delta X = \$180 - \$100 = \$80$.

الشكل 5.6

(أ) ذوبان مول واحد من الثلج عند درجة حرارة 0°C (عملية ماصة للحرارة) يؤدي إلى زيادة إنتالبي النظام بمقدار 6.01 kJ
 (ب) حرق مول واحد من الميثان بوجود غاز الأكسجين يؤدي إلى نقصان إنتالبي النظام بمقدار 890.4 kJ



وهذا يناظر التفاعل الماص للحرارة. (يزداد الرصيد، وكذلك تفعل إنتالبي النظام). ومن ناحية أخرى، فإن سحب 60 S تعني أن $\Delta X = -100 - (-100 - 40) = -40$ وتعني إشارة ΔX السالبة أن الرصيد قد نقص. وبالمثل، فإن قيمة ΔH السالبة تعكس نقصاناً في إنتالبي النظام نتيجة للعملية الطاردة للحرارة. والفرق بين هذا القياس والمعادلة (9.6)، هو أنك تستطيع دائماً أن تعرف رصيد حسابك المصرفي بالضبط. ولكن لا توجد طريقة لمعرفة إنتالبي النواتج والمتفاعلات كل على حدة. عملياً، نستطيع قياس الفرق بين قيمتهما فقط.

دعنا الآن نطبق فكرة التغيرات في الإنتالبي على عمليتين شائعتين: الأولى، تتضمن تياراً فيزيائياً والأخرى تتضمن تياراً كيميائياً.

المعادلات الكيميائية الحرارية Thermochemical Equations

يذوب الثلج، ويتحول إلى ماء سائل عند درجة 0°C . وضغط 1 atm . وقد بينت القياسات أن كل مول من الثلج يحتاج إلى 6.01 كيلو جول (kJ) من الطاقة الحرارية التي يمتصها النظام (الثلج) عند تحوله إلى ماء سائل. ولأن الضغط ثابت، فإن التغير في الحرارة يساوي التغير في الإنتالبي، ΔH . وكذلك، فإن هذه العملية ماصة للحرارة، كما هو متوقع للتغير في الطاقة - الممتصة للثلج المذاب (الشكل 5.6 أ). ولهذا، فإن ΔH كمية موجبة. وللمعادلة لهذا التغير الفيزيائي هي:

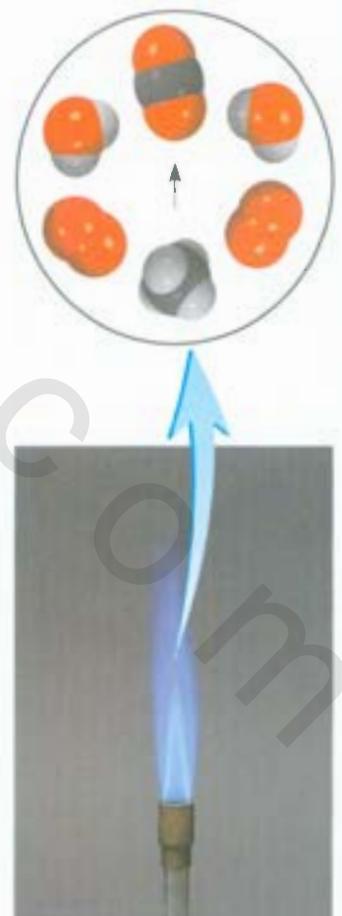


وتمني "لكل مول" في وحدة ΔH أن التغير في الإنتالبي هو لكل مول من التفاعل، أو لعملية وكما هي مكتوب بالمعادلة. أي: عندما يتحول مول واحد من الثلج إلى مول واحد من الماء السائل. ومثال آخر، لنأخذ حرق الميثان (CH_4)، وهو المكون الرئيس للغاز الطبيعي:



نحن نعرف من خبرتنا أن حرق الغاز الطبيعي يعطي طاقة للمحيط. ولهذا، فهي عملية طاردة للحرارة. وتحت ظرف الضغط الثابت، فإن هذا التغير في الحرارة يساوي التغير في الإنتالبي. ويجب أن تكون إشارة ΔH سالبة (الشكل 5.6 ب). أيضاً، فإن وحدة لكل مول للتفاعل ΔH تعني أنه، عندما يتفاعل مول واحد من CH_4 مع 2 مولين من O_2 لإعطاء مول واحد من CO_2 ومولين من الماء السائل ينطلق 890.4 kJ من الحرارة للمحيط.

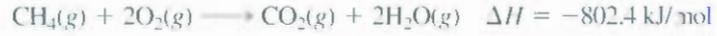
إن معادلتَي ذوبان الثلج، واحتراق الميثان هي أمثلة لمعادلات كيميائية حرارية تبين التغير في الإنتالبي إضافة



احتراق غاز الميثان في لهب بنسن.

إلى العلاقات الكتلية. ومن الضروري كتابة معادلة موزونة عند تدوين التغير في الإنتالبي للتفاعل. تساعد الحسابات الآتية على كتابة المعادلات الكيميائية الحرارية وتفسيرها.

1. عند كتابة المعادلات الكيميائية الحرارية، يجب تحديد الحالة الفيزيائية للمتفاعلات والنواتج جميعها: لأنها تساعد على تحديد تغيرات الإنتالبي الحقيقية. فمثلاً، في معادلة احتراق الميثان، إذا ظهر في النواتج بخار الماء بدل سائل الماء بوصفه ناتجاً.



فإن التغير في الإنتالبي هو -802.4 kJ بدلاً من -890.4 kJ وذلك لأنه يلزمنا 88.0 kJ لتحويل مولين من الماء السائل إلى بخار الماء، أي:



2. إذا ضربنا طرفي المعادلة الكيموحرارية بمعامل n ، فإن ΔH يجب أن تتغير بالمعامل نفسه. ولهذا، عند انصهار الثلج، إذا كانت $n = 2$ ، فنحننا



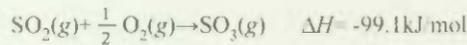
3. عندما نعكس المعادلة، فإننا نغير أحوال المتفاعلات والنواتج، ومن ثم، فإن قيمة ΔH في المعادلة تبقى كما هي، ولكن إشارتها تتغير. فمثلاً، إذا استهلك التفاعل طاقة حرارية من المحيط (أي، إذا كان ماصاً للحرارة)، فإن التفاعل عكسي يجب أن يطلق طاقة حرارية تعود إلى المحيط (أي، إنه طارد للحرارة) ويجب عكس إشارة قيمة التغير في الإنتالبي. ولهذا، فعند عكس الميثان وحرقة، فإن المعادلات الكيميائية الحرارية تصبح:



وهكذا، فإن العملية التي كانت ماصة للحرارة تصبح طاردة لها، والعكس صحيح.

مثال 3.6

لمعادلة الكيمياء الحرارية الآتية:



احسب الحرارة الناتجة عند تحويل 74.6 g من SO_2 (الكتلة المولية = 64.07 g/mol) إلى SO_3

استراتيجية: تبين المعادلة الكيميائية الحرارية أنه ينطلق 99.1 kJ من الحرارة عند حرق كل مول من SO_2 (لاحظ الإشارة السالبة). ولهذا، فإن معامل التحويل

$$\frac{-99.1 \text{ kJ}}{1 \text{ mol SO}_2}$$

كم مولاً في 4.6 g من SO_2 ما معامل التحويل بين الجرامات والمولات؟

(يتبع)

الحل: نحتاج أولاً إلى حساب عدد المولات الموجودة في 74.6 g من SO_2 ثم إيجاد عدد التيلوجولات الناتجة من التفاعل الطارد للحرارة. سلسلة التحويلات هي كما يأتي:

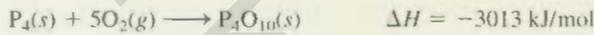
جرامات SO_2 ← مولات SO_2 ← الحرارة الناتجة بوحدة كيلو جول

ولهذا، فالحرارة الناتجة تعطى بـ

$$74.6 \text{ g} \cdot \text{SO}_2 \times \frac{1 \text{ mol} \cdot \text{SO}_2}{64.07 \text{ g} \cdot \text{SO}_2} \times \frac{-99.1 \text{ kJ}}{1 \text{ mol} \cdot \text{SO}_2} = -115 \text{ kJ}$$

التحقق: لأن 74.6 g أكبر من الكتلة المولية لـ SO_2 ، فإننا نتوقع أن تكون الحرارة الناتجة أكبر من -99.1 kJ. الإشارة السالبة تبين أن التفاعل طارد للحرارة.

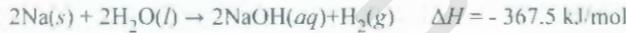
تمرين تطبيقي: احسب الحرارة الناتجة عندما يحترق 266 g من الفوسفور الأبيض P_4 في الهواء بحسب المعادلة



مسائل مشابهة 26.6

مقارنة بين ΔE و ΔH A Comparison of ΔH and ΔE

ما العلاقة بين ΔH ، و ΔE لعملية ما؟ لبيان ذلك، دعنا ندرس التفاعل بين معدن الصوديوم والماء:

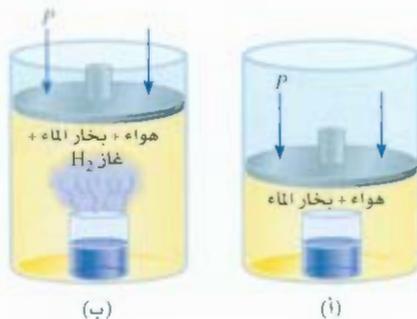


تشير هذه المعادلة إلى أنه عندما يتفاعل مولان من الصوديوم مع كمية وافرة من الماء، يطلق 367.5 kJ من الطاقة. لاحظ أن أحد النواتج هو غاز الهيدروجين الذي يجب أن يدفع الهواء إلى الخلف ليدخل إلى الغلاف الجوي. لذلك، فإن جزءاً من الطاقة الناتجة عن التفاعل تُستخدم لعمل شغل لدفع جزء من هواء الجوّ (ΔV) بعكس ضغط الهواء الجوي P (الشكل 6.6). ولحساب التغير في الطاقة الداخلية، نعيد كتابة معادلة (8.6) كما يأتي:

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

إذا افترضنا أن درجة الحرارة هي 25°C ، وأهمّلنا التغير الصغير في حجم المحلول، فإننا نستطيع أن نبين أن حجم مول واحد من غاز H_2 عند 1.0 atm و 298 K هو 24.5 L. لذا، فإن $P\Delta V = 2.5 \text{ kJ}$ أو -2.5 kJ وأخيراً،

$$\begin{aligned} \Delta E &= -367.5 \text{ kJ/mol} - 2.5 \text{ kJ/mol} \\ &= -370.0 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$



الشكل 6.6

(أ) كأس من الماء داخل أسطوانة تُبَت عليها مكبس متحرك. حيث إن الضغط في الداخل يساوي الضغط الجوي. (ب) عندما يتفاعل معدن الصوديوم مع الماء، فإن غاز الهيدروجين يدفع المكبس إلى الأعلى (عمل شغل على المحيط) حتى يتساوى الضغط في الداخل مع الضغط في الخارج



يتفاعل الصوديوم مع الماء لتكوين غاز الهيدروجين.

تفاعلات لا تؤدي إلى تغير في عدد مولات الغاز من المواد المتفاعلة إلى الناتجة مثل،



تكون $\Delta E = \Delta H$

تبين هذه الحسابات أن ΔE ، و ΔH متساويتان تقريباً. والسبب في أن قيمة ΔH أصغر من ΔE هو أن بعض الطاقة البخارية الناتجة تستخدم لإنجاز الشغل المتعلق بتمدد الغاز، ولذلك تقل كمية الحرارة الناتجة. وفي التفاعلات التي لا تتضمن غازات، تكون ΔH عادة صغيرة جداً وعملياً تكون ΔE مساوية لـ ΔH .

طريقة أخرى لحساب التغير في الطاقة الداخلية للتفاعلات الغازية هي بافتراض سلوك الغاز المثالي وثبات درجة الحرارة. وفي هذه الحالة

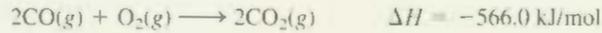
$$\begin{aligned}\Delta E &= \Delta H - \Delta(PV) \\ &= \Delta H - \Delta(nRT) \\ &= \Delta H - RT\Delta n\end{aligned}\quad (10.6)$$

حيث تُعرف Δn كما يأتي

$$\Delta n = \text{عدد مولات الغازات الناتجة} - \text{عدد مولات الغازات المتفاعلة.}$$

مثال 4.6

حسب التغير في الطاقة الداخلية عندما يتحول مولان من CO إلى مولين من CO₂ عند 25°C و 1 atm



الاستراتيجية: لقد تم إعطاء التغير في الإنثالبي ΔH لهذا التفاعل. وطلب منا حساب التغير في الطاقة الداخلية ΔE . لذا، نحتاج إلى المعادلة (10.6). ما التغير في عدد مولات الغازات؟ قيمة ΔH معطاة بـ كيلو جول. لذا، ما الوحدات التي يجب استخدامها لـ R ؟

الحل: من المعادلة الكيميائية، نلاحظ أن 3 مولات من الغاز تحولت إلى مولين من الغاز. لذلك

$$\Delta n = \text{عدد مولات الغاز الناتجة} - \text{عدد مولات الغاز المتفاعلة}$$

$$2 - 3 =$$

$$-1 =$$

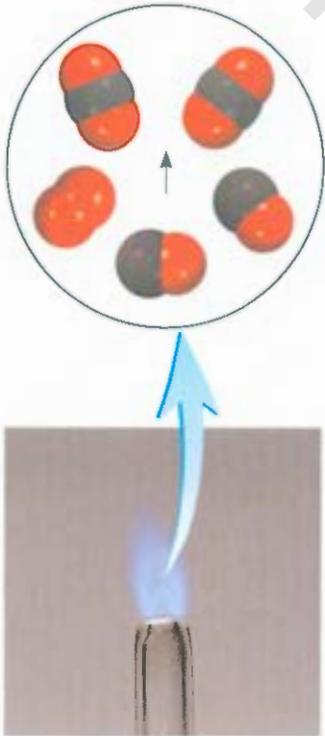
و استخدام $R = 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ و $T = 298 \text{ K}$ في المعادلة (10.6)، نكتب

$$\begin{aligned}\Delta E &= \Delta H - RT\Delta n \\ &= -566.0 \text{ kJ/mol} - (8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) \left(\frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \right) (298 \text{ K})(-1) \\ &= -563.5 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

الحقق: بمعرفة أن الغازات المتفاعلة في النظام تتعرض للانضغاط (3 مولات إلى مولين)، هل من

الحقول أن تكون قيمة $\Delta E > \Delta H$ ؟

تحريين تطبيقي: ما قيمة ΔE عند تكوين مول واحد من CO عند 25°C و 1 atm



يحترق أول أكسيد الكربون في الهواء لتكوين ثاني أكسيد الكربون

مسألة مشابهة 27.6

5.6 قياس كمية الحرارة Calorimetry

في المختبر، تقاس تغيرات الحرارة في العمليات الفيزيائية والكيميائية باستخدام المسعر، وهو وعاء مغلق مصمم بالتحديد لهذا العمل. وسيتمتع نقاشنا حول قياس الحرارة، أي قياس التغيرات في الحرارة على فهمنا للحرارة النوعية والسعة الحرارية. لذلك، سوف ندرسهما أولاً.

الحرارة النوعية والسعة الحرارية Specific Heat and Heat Capacity

الحرارة النوعية (s) للمادة هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة الكيميائية درجة سيليزية واحدة. أما السعة الحرارية (C) للمادة فهي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كمية معينة من المادة الكيميائية درجة سيليزية واحدة. والحرارة النوعية خاصية كمية، في حين أن السعة الحرارية خاصة لا كمية. والعلاقة بين الحرارة النوعية والسعة الحرارية هي:

$$C = ms \quad (11.6)$$

حيث m هي كتلة المادة بالجرامات. فمثلاً، الحرارة النوعية للماء هي $4.184 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$ والسعة الحرارية لـ 60.0 g من الماء هي:

$$(60.0 \text{ g})(4.184 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}) = 251 \text{ J/}^\circ\text{C}$$

لاحظ أن وحدات الحرارة النوعية هي $\text{J/g} \cdot ^\circ\text{C}$ ووحدات السعة الحرارية هي $\text{J/}^\circ\text{C}$. يبين لجول 2.6 الحرارة النوعية لبعض المواد الكيميائية الشائعة.

إذا عرفنا الحرارة النوعية وكمية المادة، فإن التغير في درجة حرارة العينة (Δt) سوف يعطى فكرة عن كمية الحرارة (q) التي امتصت، أو انطلقت في عملية معينة. ومعادلات حساب التغير في الحرارة هي:

$$q = ms\Delta t \quad (12.6)$$

$$q = C\Delta t \quad (13.6)$$

حيث إن Δt هي التغير في درجة الحرارة

$$\Delta t = t_{\text{النهائي}} - t_{\text{الابتدائي}}$$

والإشارة المتفق عليها لـ q مشابهة لإشارة التغير في الإنثالبي؛ وتكون q موجبة للعمليات الماصة للحرارة، أما في العمليات الطاردة للحرارة فتكون سالبة.

مثال 5.6

عينة من الماء كتلتها 466 g ، سخنت من 8.50°C إلى 74.60°C . احسب كمية الحرارة التي امتصها الماء (بوحدة كيلوجول).

الاستراتيجية: نحن نعرف كمية الماء والحرارة النوعية لها. ومن هذه المعلومات، ومن معرفة الارتفاع في درجة الحرارة كذلك، نستطيع حساب كمية الحرارة الممتصة (q).

الحل: باستخدام معادلة (12.6)، نكتب

$$\begin{aligned} q &= ms\Delta t \\ &= (466 \text{ g})(4.184 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C})(74.60^\circ\text{C} - 8.50^\circ\text{C}) \\ &= 1.29 \times 10^5 \text{ J} \times \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \\ &= 129 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(تج)

الجدول 2.6

الحرارة النوعية لعدد من المواد الشائعة

المادة	الحرارة النوعية ($\text{J/g} \cdot ^\circ\text{C}$)
Al	0.900
Au	0.129
C (جرافيت)	0.720
C (الماس)	0.502
Cu	0.385
Fe	0.444
Hg	0.139
H_2O	4.184
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (إيثانول)	2.46

التحقق: "تختصر وحدات g و °C، وتبقى الوحدة المطلوبة kJ. وبسبب امتصاص الماء للحرارة من محيط فإن إشارتها موجبة.
تمرين تطبيقي: قضيب من الحديد كتلته 869 g، برد من 94°C إلى 5°C. احسب الحرارة المنبعثة من معدن (بوحدات كيلو جول).

مسألة مشابهة 34.6

حساب الحرارة بثبوت الحجم Constant-Volume Calorimetry

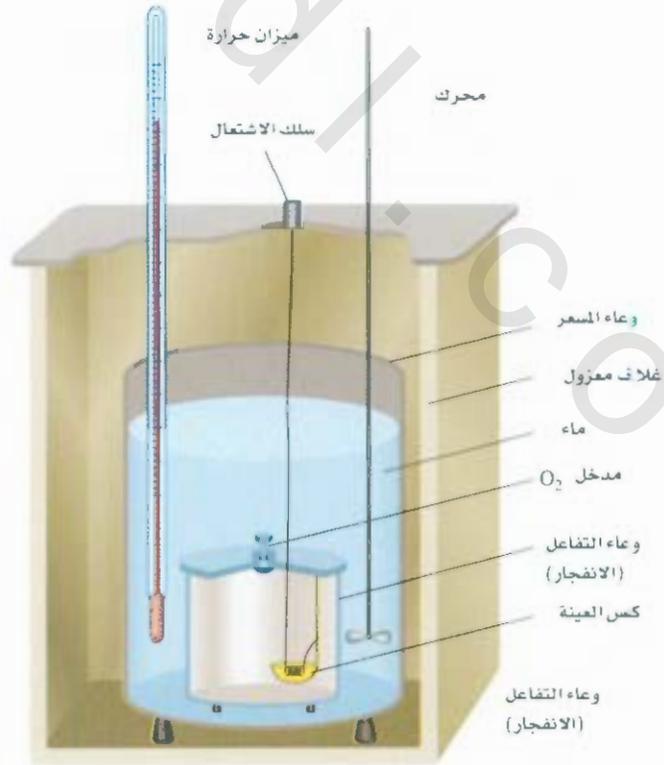
"الحجم الثابت" يشير إلى حجم الوعاء، الذي لا يتغير خلال التفاعل. لاحظ أن الوعاء يبقى كما هو بعد القياس. مصطلح "مسعر - التسخين" يشير إلى الطبيعة المتفجرة للتفاعل على (نطاق ضيق) بوجود وفرة من غاز الأكسجين).

تقاس حرارة الاحتراق عادة بوضع كمية معلومة من المركب في وعاء من الفولاذ يسمى مسعر التسخين ثابت الحجم، حيث يعملاً بالأكسجين تحت ضغط 30 atm تقريباً. يغمس هذا الوعاء المغلق في كمية معلومة من الماء، كما هو مبين في الشكل 7.6. يتم إشعال العينة كهربائياً، ويمكن حساب الحرارة الناتجة عن تفاعل الاحتراق بدقة من خلال تسجيل الارتفاع في درجة حرارة (أو كتلة) الماء. الحرارة المنبعثة من احتراق العينة يمتصها الماء والمسعر. والتصميم الخاص بهذا المسعر يسمح لنا بافتراض عدم وجود حرارة (أو كتلة) مفقودة إلى المحيط خلال المدة اللازمة لأخذ القياسات. ولهذا، يمكن القول: إن المسعر والماء المغمور به هو نظام معزول. ولعدم وجود حرارة داخل النظام أو خارجة منه خلال هذه العملية، فإن التغير في حرارة النظام (q_{system}) يجب أن يكون صفراً. وتستطيع أن تكتب

$$q_{\text{system}} = q_{\text{cal}} + q_{\text{rxn}} = 0 \quad (4.6)$$

الشكل 7.6

مسعر التسخين للحجم الثابت. يتم ملء المسعر بغاز الأكسجين قبل وضعه في الوعاء. يتم إشعال العينة كهربائياً ويمكن تحديد الحرارة الناتجة عن التفاعل بقياس الزيادة في درجة حرارة كمية معروفة من الماء المحيط.



حيث q_{rxn} و q_{cal} هي التغير في حرارة المسعر والتفاعل، على الترتيب، ولهذا

$$q_{\text{rxn}} = -q_{\text{cal}} \quad (15.6)$$

ولحساب q_{cal} ، نحتاج إلى معرفة السعة الحرارية للمسعر (C_{cal}) والارتفاع في درجة الحرارة، يكون

$$q_{\text{cal}} = C_{\text{cal}}\Delta t \quad (16.6)$$

وتتم معايرة C_{cal} بحرق مادة معلوم حرارة احتراقها بصورة دقيقة. فمثلاً، من المعروف أن حرق 1 g من حمض البنزويك ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) يطلق 26.42 kJ من الحرارة. فإذا كان الارتفاع في درجة الحرارة 4.673°C فإن السعة الحرارية للمسعر هي:

$$\begin{aligned} C_{\text{cal}} &= \frac{q_{\text{cal}}}{\Delta t} \\ &= \frac{26.42 \text{ kJ}}{4.673^\circ\text{C}} = 5.654 \text{ kJ/}^\circ\text{C} \end{aligned}$$

لاحظ أن C_{cal} تشمل كلا من القنبلة والماء المحيط.

وعندما تحدد قيمة C_{cal} ، فإنه يمكن استخدام المسعر لقياس حرارة الاحتراق لمواد أخرى. لاحظ أنه بسبب أن التفاعلات في مسعر التفجير تجري بظروف الحجم - الثابت، وليس الضغط - الثابت، فإن التغيرات في الحرارة لا تطابق التغير في الإنثالبي ΔH (راجع فقرة 4.6). ويمكن تصحيح قيمة التغيرات في الحرارة المقاسة، بحيث تطابق قيم ΔH . ولكن هذه التصحيحات تكون صغيرة جداً، لذا، لا ضرورة لمناقشة التصحيح هنا. وأخيراً، من المهم ملاحظة أن محتويات الطاقة في الغذاء والوقود (يعبر عنها عادة بوحدة كالوري، حيث إن $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$) تقاس بمساعير ثابتة الحجم.

مثال 6.6

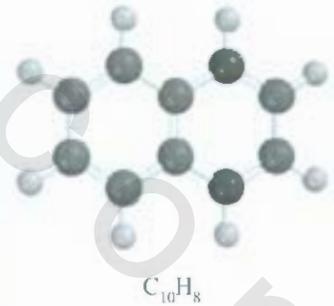
كمية من النفثالين (C_{10}H_8) (النفثالين مادة لها رائحة قوية تستخدم لطرد العُث) كتلتها 1.435 g حُرقت بمسعر التفجير ثابت الحجم. ومن ثم ارتفعت درجة حرارة الماء من 20.28°C إلى 25.95°C . إذا كانت السعة الحرارية للمسعر والماء $10.17 \text{ kJ/}^\circ\text{C}$ ، احسب حرارة احتراق النفثالين على الأساس المولاري. احسب حرارة الاحتراق المولارية.

الاستراتيجية: بمعرفة السعة الحرارية والارتفاع في درجة الحرارة، كيف نحسب الحرارة التي امتصها المسعر؟ ما كمية الحرارة المنبعثة عن حرق 1.435 g نفثالين؟ ما معامل التحويل بين جرامات النفثالين ومولاته؟

الحل: كمية الحرارة الممتصة من المسعر والماء تساوي حاصل ضرب السعة الحرارية والتغير في درجة الحرارة. باستخدام المعادلة (16.6)، ونفرض أنه لا تفقد حرارة للمحيط، نكتب

$$\begin{aligned} q_{\text{cal}} &= C_{\text{cal}}\Delta t \\ &= (10.17 \text{ kJ/}^\circ\text{C})(25.95^\circ\text{C} - 20.28^\circ\text{C}) \\ &= 57.66 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(تبع)



لأن $-q_{\text{rxn}} = q_{\text{cal}} + q_{\text{sys}} = q_{\text{cal}} + q_{\text{rxn}} = 0$ ، التغير في حرارة التفاعل هو -57.66 kJ . وهي الحرارة المنبعثة من حرق 1.435 g من C_{10}H_8 . ولهذا، تستطيع كتابة معامل التحويل الآتي:

$$\frac{-57.66 \text{ kJ}}{1.435 \text{ g C}_{10}\text{H}_8}$$

امتتلة المولية للنفتالين 128.2 g . لذلك، فإن حرارة احتراق مول واحد من النفتالين هي:

$$\begin{aligned} \text{الحرارة المولية للاحتراق} &= \frac{-57.66 \text{ kJ}}{1.435 \text{ g C}_{10}\text{H}_8} \times \frac{128.2 \text{ g C}_{10}\text{H}_8}{1 \text{ mol C}_{10}\text{H}_8} \\ &= -5.151 \times 10^3 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

تحقق: بمعرفة أن تفاعل الاحتراق طارد للحرارة، وأن الكتلة المولية للنفتالين أكبر من 1.4 g . هل الإجابة مقبولة؟ تحت ظروف التفاعل، هل يمكن للتغير في الحرارة (-57.66 kJ) أن يساوي التغير في إنثالبي السائل؟

تحريين تطبيقي: حرق 1.922 g من الميثانول (CH_3OH) في مسعر التفتجير ثابت الحجم. ومن ثم، ارتفعت درجة حرارة الماء بمقدار 4.20°C . فإذا كانت السعة الحرارية للمسعر والماء $10.4 \text{ kJ/}^\circ\text{C}$ ، احسب حرارة الاحتراق المولية لميثانول.

مسألة مشابهة 37.6

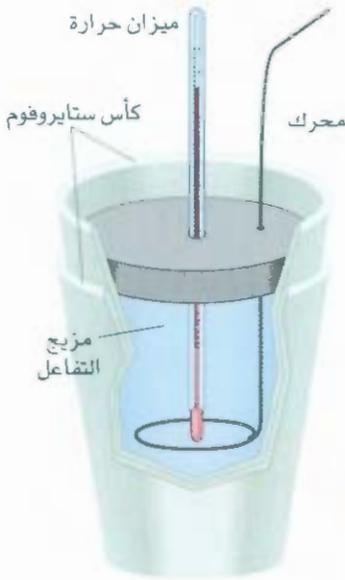
حساب الحرارة ببيوت الضغط Constant-Pressure Calorimetry

هناك جهاز أبسط من مسعر ثابت الحجم هو مسعر ثابت الضغط، ويستخدم هذا المسعر لتحديد التغير في حرارة التفاعلات غير تفاعلات الاحتراق. يمكن عمل مسعر ثابت الضغط من كأس قهوة من مادة ستايروفوم، كما هو مبين في الشكل 3.6. وتقيس هذه الأداة التأثيرات الحرارية لتفاعلات متنوعة، مثل تعادل الحامض - القاعدة، إضافة إلى حرارة المحلول، وحرارة التخفيف. ولأن الضغط ثابت، فإن التغير في الحرارة للعملية (q_{rxn}) يساوي التغير في الإنثالبي (ΔH). وكما هو الحال في مسعر الحجم الثابت، فإننا نعامل هذا المسعر بوصفه نظاماً معزولاً. إضافة إلى ذلك، فإننا نهمّل السعة الحرارية الصغيرة لكأس القهوة في عملياتنا الحسابية. وبين الجدول 3.6 بعض التفاعلات التي درست باستخدام مسعر ثابت الضغط.

جدول 3.6 حرارة بعض التفاعلات مقاسة عند ضغط ثابت

ΔH (kJ)	مثال	نوع التفاعل
-56.2	$\text{HCl}(aq) + \text{NaOH}(aq) \longrightarrow \text{NaCl}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$	حرارة التعادل
56.2	$\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}^+(aq) + \text{OH}^-(aq)$	حرارة التأين
6.01	$\text{H}_2\text{O}(s) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$	حرارة الانصهار
44.0*	$\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$	حرارة التبخر
-180.2	$\text{MgCl}_2(s) + 2\text{Na}(l) \longrightarrow 2\text{NaCl}(s) + \text{Mg}(s)$	حرارة التفاعل

* مقاسة عند درجة 25°C وعند 100°C القيمة هي 40.79 kJ

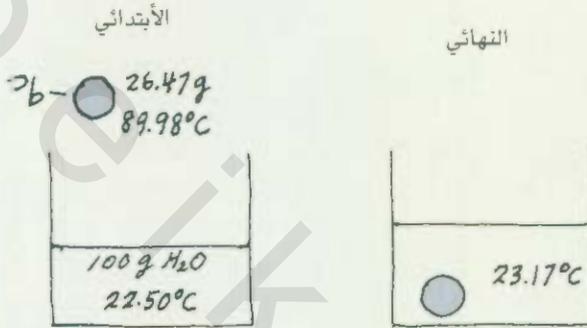


الشكل 8.6

مسعر الضغط - الثابت مصنوع من كأس قهوة من نوع ستايروفوم. الكأس الخارجية تساعد على عزل المزيج المتفاعل عن المحيط. يتم خلط محلولين بعذريّة المسعر لهما حجم معروف ودرجة الحرارة نفسها. يتم تحديد الحرارة المنبعثة أو الممتصة بقياس التغير في درجة الحرارة.

مثال 7.6

قطعة من الرصاص (Pb) كتلتها 26.47 g ودرجة حرارتها 89.98°C وضعت في مسعر ثابت الضغط مهمل السعة الحرارية يحتوي على 100.0 mL من الماء. ارتفعت درجة حرارة الماء من 22.50°C إلى 23.17°C. ما الحرارة النوعية لقطعة الرصاص؟
الإستراتيجية: فيما يأتي رسم للوضع الابتدائي والنهائي للحالة:



نحن نعرف كتلتي الماء وقطعة الرصاص. إضافة إلى درجتي الحرارة الابتدائية والنهائية. بفترض عدم تسرب الحرارة إلى المحيط، نستطيع مساواة الحرارة المفقودة من الرصاص بالحرارة المكتسبة من الماء. وبمعرفة الحرارة النوعية للماء، نستطيع حساب الحرارة النوعية للرصاص.

الحل: بمعاملة المسعر بوصفه نظاماً معزولاً (لا تفقد الحرارة للمحيط)، نكتب:

$$q_{Pb} + q_{H_2O} = 0$$

$$q_{Pb} = -q_{H_2O}$$

أو

الحرارة المكتسبة للماء تعطى بالعلاقة:

$$q_{H_2O} = ms\Delta t$$

حيث m ، s هي الكتلة والحرارة النوعية، و $t_{(النهائية)} - t_{(الابتدائية)} = \Delta t$ ، ولهذا

$$q_{H_2O} = (100.0 \text{ g})(4.184 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C})(23.17^\circ\text{C} - 22.50^\circ\text{C}) \\ = 280.3 \text{ J}$$

ولأن الحرارة المفقودة من قطعة الرصاص تساوي الحرارة المكتسبة من الماء، إذن $q_{Pb} = -280.3 \text{ J}$. ولحساب الحرارة النوعية للرصاص: نكتب المعادلة الآتية:

$$q_{Pb} = ms\Delta t$$

$$-280.3 \text{ J} = (26.47 \text{ g})(s)(23.17^\circ\text{C} - 89.98^\circ\text{C})$$

$$s = 0.158 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$$

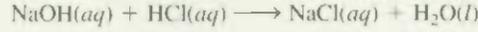
التحقق: تقع قيمة الحرارة النوعية ضمن قيم المعادن المبينة في الجدول 2.6.

تمرين تطبيقي: كرة من الفولاذ المقاوم للصدأ كتلتها 30.14 g، ودرجة حرارتها 117.82°C، وضعت في مسعر ثابت الضغط يحتوي على 120.0 mL من الماء عند 18.44°C. إذا كانت الحرارة النوعية لـ كرة $0.474 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$ ، فاحسب درجة الحرارة النهائية للماء. افتراض أن الحرارة النوعية للمسعر مهملة.

مسألة مشابهة: 76.6

8.6 مال

مُجِّت كمية مقدارها 1.00×10^2 mL من محلول 0.500 M HCl مع 1.00×10^2 mL من محلول 0.500 M NaOH في مسعر الضغط الثابت مهمل الحرارة النوعية. فإذا علمت أن درجة الحرارة الابتدائية لحلولي HCl و NaOH هي نفسها، وهي 22.50°C ، وأن درجة الحرارة النهائية لمزيج المحلول هي 25.86°C ، فاحسب التغير الحراري لتفاعل التعادل على الأساس المولاري



اعرض أن الكثافة والحرارة النوعية لكل من المحاليل والماء هي نفسها (1.00 g/mL و 4.184 J/g \cdot $^\circ\text{C}$) على الترتيب).

السؤال 1: سترا تيجية: بسبب الارتفاع في درجة الحرارة، فإن تفاعل التعادل طارد للحرارة. كيف نحسب الحرارة التي اكتسبها المحلول المشترك؟ ما حرارة التفاعل؟ ما معامل التحويل لبيان حرارة التفاعل على الأساس المولاري؟

الحل: بافتراض أنه لم يتم فقد حرارة للمحيط، $q_{\text{sys}} = q_{\text{soln}} + q_{\text{rxn}} = 0$ ، لذا $q_{\text{rxn}} = -q_{\text{soln}}$ ، حيث q هي الحرارة التي اكتسبها المحلول المشترك. ولأن كثافة المحلول هي 1.00 g/mL، فإن كتلة 100 -mL من المحلول هي 100 g، إذن،

$$\begin{aligned} q_{\text{soln}} &= ms\Delta t \\ &= (1.00 \times 10^2 \text{ g} + 1.00 \times 10^2 \text{ g})(4.184 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C})(25.86^\circ\text{C} - 22.50^\circ\text{C}) \\ &= 2.81 \times 10^3 \text{ J} \\ &= 2.81 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\text{لذا } q_{\text{rxn}} = -q_{\text{soln}} = q_{\text{rxn}} = -2.81 \text{ kJ}$$

با نسبة إلى المولية المعطاة، عدد مولات كل من HCl و NaOH في 1.00×10^2 mL من المحلول هي:

$$\frac{0.500 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \times 0.100 \text{ L} = 0.0500 \text{ mol}$$

ولهذا، فإن حرارة لتعادل عندما يتفاعل 1.00 مول HCl و 1.00 مول NaOH هي:

$$\text{حرارة تفاعل التعادل} = \frac{-2.81 \text{ kJ}}{0.0500 \text{ mol}} = -56.2 \text{ kJ/mol}$$

التحقق: هل الإشارة تتسجم مع طبيعة التفاعل؟ تحت ظروف التفاعل، هل تتساوى قيم التغير في الحرارة مع التغير في الإنتالبي؟

تمرين تطبيقي: مزج 4.00×10^2 mL من محلول 0.600 M HNO_3 مع 4.00×10^2 mL من محلول 0.300 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$ في مسعر ثابت الضغط مهمل السعة الحرارية. إذا كانت درجة الحرارة الابتدائية للمحلولين نفسها، وهي 18.46°C ، فما درجة الحرارة النهائية للمحلول؟ (استخدم النتيجة في المثال، 8.6، في حساباتك).

مسألة مشابهة 38.6

6.6 إنتالبي التكوين والتفاعل القياسية

Standard Enthalpy of Formation and Reaction

لقد تعلمنا أننا نستطيع تحديد التغير في الإنتالبي المصاحبة لتفاعل بقياس الحرارة الممتصة أو المنطلقة (تحت ضغط بت). ومن المعادلة (9.6) نقول: يمكن حساب ΔH إذا عرفنا قيم الإنتالبي الحقيقية للمتفاعلات والنواتج. ولكن بما بيّنا سابقاً، لا توجد طريقة لقياس القيمة المطلقة لإنتالبي المادة. يمكن فقط - تحديد قيم نسبة إلى مرجع مختار عشوائياً. وهذه المشكلة تشبه المشكلة التي واجهها الجغرافيون في بيان ارتفاعات الجبال أو انخفاضات

الوديان. فبدلاً من محاولة استنباط مقياس للارتفاع "المطلق" (ربما بالاستناد إلى مسافة من مركز الأرض)، وباتساق مشترك، فإن الارتفاعات والانخفاضات الجغرافية جميعها يعبر عنها بالنسبة إلى مستوى سطح البحر، وهو مرجع مختار، وارتفاعه محدد، وهو "صفر" متر أو قدم. وعلى نحو مشابه، فقد اتفق الكيميائيون على نقطة مرجعية للإنثالبي.

تسمى النقطة المرجعية "سطح البحر" لتعابير الإنثالبي جميعها **إنثالبي التكوين المعياري** (ΔH_f°). ويقال للمواد: إنها في **الحالة المعيارية** عند ضغط 1 atm. وفي الرمز الدال على "الإنثالبي المعياري". تمثل "0" المرتفعة ظروف الحالة المعيارية (1 atm) في حين تمثل "f" السفلى التكوين. بالاصطلاح، فإن الإنثالبي القياسي للتكوين لأي عنصر في شكله الأكثر ثباتاً تساوي صفرًا.

خذ عنصر الأكسجين مثلاً. يعدّ جزيء الأكسجين (O_2) أكثر ثباتاً من متآصلة الأكسجين الأخرى، **الأوزون** (O_3)، عند 1 atm و $25^\circ C$. ولهذا، نستطيع أن نكتب $\Delta H_f^\circ(O_2) = 0$ ، ولكن $\Delta H_f^\circ(O_3) \neq 0$ ، والطريقة نفسها، فإن الجرافيت أكثر ثباتاً من متآصلة الكربون الماس عند 1 atm و $25^\circ C$. لذا، فإن $\Delta H_f^\circ(C, \text{جرافيت}) = 0$ و $\Delta H_f^\circ(C, \text{ماس}) \neq 0$. بالاعتماد على هذه العناصر المرجعية، فإننا نستطيع تعريف الإنثالبي المعياري لتكوين مركب بأنها: التغير الحراري الناتج عند تكوين مول واحد من المركب من عناصره الأساسية عند ضغط 1 atm. يورد الجدول 4.6 إنثالبي التكوين المعياري لعدد من العناصر والمركبات (القائمة الكاملة لقيم ΔH_f° ، انظر الملحق 2). لاحظ أنه على الرغم من أن الحالة المعيارية لا تحدد درجة الحرارة، لكننا نستخدم قيم ΔH_f° المقاسة عند $25^\circ C$ دائماً في نقاشنا، وذلك لأن معظم بيانات الديناميكا الحرارية قد جمعت عند درجة حرارة هذه.

تكمّن أهمية إنثالبي التكوين المعياري في أنها متى عرفنا قيمتها، فإننا نستطيع حساب إنثالبي التكوين للتفاعل بسهولة، وتعرف بأنها إنثالبي التفاعل عند ضغط 1 atm. فمثلاً، ادرس التفاعل لافتراض الآتي:



حيث a, b, c, d معاملات المعادلة الموزونة. ولهذا التفاعل، فإن $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ$ تعطى بـ

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = [c\Delta H_f^\circ(C) + d\Delta H_f^\circ(D)] - [a\Delta H_f^\circ(A) + b\Delta H_f^\circ(B)] \quad (17.6)$$

ونستطيع تعميم معادلة (17.6) كما يأتي:

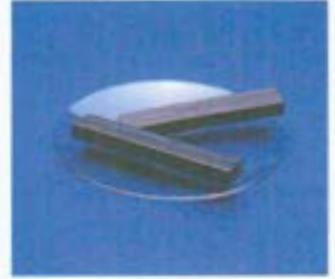
$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = \sum n\Delta H_f^\circ(\text{نواتج}) - \sum m\Delta H_f^\circ(\text{متفاعلات}) \quad (18.6)$$

حيث m و n تشير إلى المعاملات الموزونة للمتفاعلات والنواتج. أما \sum فتعني "مجموع". لاحظ أن المعاملات أرقام دون وحدات في الحسابات.

ولاستخدام المعادلة (18.6) لحساب $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ$ ، يجب أن نعرف ΔH_f° للمركبات المتضمنة في التفاعل. ولتحديد هذه القيم؛ نتبع الطريقة المباشرة أو غير المباشرة.

الطريقة المباشرة The Direct Method

تستخدم هذه الطريقة لقياس ΔH_f° وتطبق على المركبات التي تصنع من عناصرها الأساسية. إذا أردنا معرفة إنثالبي التكوين لثاني أكسيد الكربون، فعلينا أن نقيس إنثالبي التفاعل عندما يتحول كل من الكربون (الجرافيت) والأكسجين الجزيئي في الحالة المعيارية إلى ثاني أكسيد الكربون في حالته المعيارية:



الجرافيت (الأعلى) الماس (الأسفل)

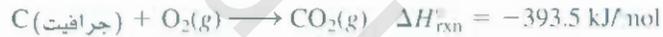
في الديناميكا الحرارية يعرف الضغط المعياري بأنه bars، حيث يساوي كل 10^5 bar = 1 bar و يساوي 0.987 atm. مستثمراً باستخدام 1 atm بوضوح ضغطاً معيارياً لأنها تختلف قليلاً عند bar بمقدار 1.3% فقط، ولاحظ أيضاً أن درجتي التوبان والغليان الاعتياديين لأي مادة مرتبطة بوحدة 1 atm.

إنتالبي التكوين المعيارية لبعض المواد غير العضوية عند 25°C

الجدول 4.6

ΔH_f° (kJ/mol)	المادة	ΔH_f° (kJ/mol)	المادة
-187.6	H ₂ O ₂ (l)	0	Al(s)
0	Hg(l)	-127.04	AgCl(s)
0	I ₂ (s)	0	F ₂ (g)
25.94	HI(g)	-1669.8	Al ₂ O ₃ (s)
0	Mg(s)	0	B ₂ O ₃ (l)
-601.8	MgO(s)	-36.2	HF(g)
-1112.9	MgCO ₃ (s)	0	C (جرافيت)
0	N ₂ (g)	1.90	C (المس)
-46.3	NH ₃ (g)	-110.5	C ₂ H ₂ (g)
90.4	NO(g)	-393.5	CCl ₄ (g)
33.85	NO ₂ (g)	0	CCl ₄ (s)
9.66	N ₂ O ₄ (g)	-635.6	CaO(s)
81.56	N ₂ O(g)	-1206.9	CaC ₂ (s)
249.4	O(g)	0	C ₂ H ₆ (g)
0	O ₂ (g)	-92.3	HCl(g)
142.2	O ₃ (g)	0	Cl ₂ (s)
0	S(معيّني)	-155.2	Cl ₂ (g)
0.30	S(منشوري)	0	Br ₂ (g)
-296.1	SO ₂ (g)	-268.61	H ₂ (g)
-395.2	SO ₃ (g)	218.2	I ₂ (g)
-20.15	H ₂ S(g)	0	F ₂ (g)
-347.98	ZnO(s)	-241.8	H ₂ O(g)
-202.9	ZnS(s)	-285.8	H ₂ O(l)

ونحن نعرف من خبرتنا أن تفاعل الاحتراق يكتمل بسهولة. ولهذا، فمن المعادلة (17.6) نكتب



نحن نعرف من الخبرة العملية أن هذا الاحتراق يكون تاماً. ولذلك، وبالاعتماد على المعادلة (17.6) نستطيع كتابة

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = \Delta H_f^\circ(CO_2, g) - [\Delta H_f^\circ(C, \text{جرافيت}) + \Delta H_f^\circ(O_2, g)]$$

$$= -393.5 \text{ kJ/mol}$$

ولأن كل من الجرافيت، و O₂ أشكال ثابتة لمتأصلات العناصر، فإن (جرافيت و O₂)، ΔH_f° هي صفر ذن.

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = \Delta H_f^\circ(CO_2, g) = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

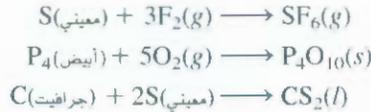
$$\Delta H_f^\circ(CO_2, g) = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

أو

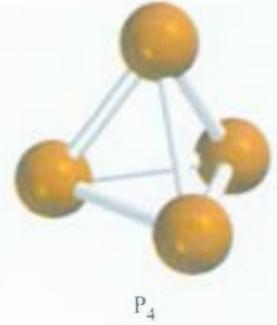
نلاحظ أن تحديد النقطة المرجعية صفر ΔH_f° لكل عنصر في شكله الأكثر ثباتاً عند الظروف المعيارية لا يؤثر في حساباتنا بأي طريقة. تذكر أننا في الكيمياء الحرارية، نهتم فقط بتغير الإنتالبي؛ لأنها تعدد تجريبياً، ولكننا نستطيع تحديد القيم المطلقة للإنتالبي. واختيار الصفر "مستوى مرجعي" للإنتالبي يسهل العمليات الحسابية.

وبالعودة إلى مماثلة قياس الارتفاع عن سطح الأرض، نجد أن ارتفاع قمة إفرست أعلى بـ 8708 ft من قمة ماك كينلي Mckinely. وهذا الفرق في الارتفاع لا يتأثر فيما إذا كان مستوى سطح البحر عند 0 ft، أو 1000 ft.

ومن المركبات الأخرى التي يمكن أن تدرس بالطريقة المباشرة SF₆، وP₄O₁₀ وCS₂، وفيما يأتي المعادلات التي تبين تكوينها:



لاحظ أن S (معيّني) و P (أبيض) أشكال المتأصلات الأكثر ثباتاً للفوسفور والكبريت على الترتيب. عند 1 atm و 25°C، فإن قيم ΔH_f° لها تكون صفراً.



الطريقة غير المباشرة The Indirect Method

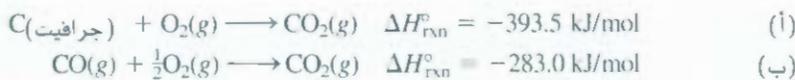
هنالك كثير من المركبات التي لا يمكن تصنيعها بشكل مباشر من عناصرها. في بعض الحالات، يسير التفاعل ببطء، أو تُنتج التفاعلات الجانبية مركبات أخرى غير المطلوبة. وفي هذه الحالات، يمكن تحديد ΔH_f° معادلة بطريقة غير مباشرة، وهي تعتمد على قانون (هس) لجمع الحرارة، أو بصورة أبسط قانون هس، نسبة إلى الكيميائي السويسري جيرمان هس. ويمكن تعريف هذا القانون كما يأتي: عند تحويل المتفاعلات إلى نواتج، فإن التغيير في الإنثالبي هو نفسه، سواء تم التفاعل على خطوة واحدة أو في سلسلة من الخطوات.

وبكلمات أخرى، إذا استطعنا تجزئة التفاعل إلى سلسلة من تفاعلات يمكن قياس $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ$ لها، فإنه يمكن حساب $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ$ للتفاعل الكلي. يعتمد قانون هس على حقيقة أن H هي دالة للحالة، وأن ΔH تعتمد على كل من الحالة الابتدائية والنهائية فقط (أي، على طبيعة المتفاعلات والنواتج). ويمكن عمل مماثلة لقانون هس كما يأتي: لنفرض أنك صعدت من الطابق الأول إلى الطابق السادس لعمارة باستخدام المصعد، ستجد أن طاقة الوضع المكتسبة الناتجة عن الجاذبية (وهي التي تقابل التغيير في الإنثالبي لإجمالي العملية) هي نفسها، سواء صعدت مباشرة، أو وقفت عند كل طابق خلال صعودك إلى الأعلى (تجزأ الرحلة إلى سلسلة من الخطوات).

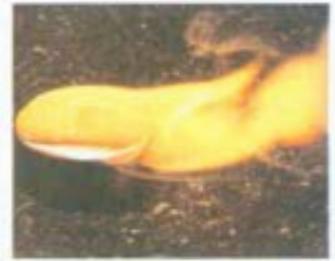
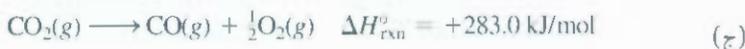
ننقل: إننا مهتمون في الإنثالبي التكوين المعياري لأول أكسيد الكربون (CO)، عندها يمكن كتابة تفاعل كما يأتي:



ولكن، حرق الجرافيت ينتج بعضاً من ثاني أكسيد الكربون (CO₂) أيضاً، لذا، لا نستطيع قياس التغير في الإنثالبي لـ CO بشكل مباشر. وكما هو مبين، وبدلاً من ذلك، يجب اتباع طريقة غير مباشرة استناداً إلى قانون هس. ومن الممكن إجراء التفاعلين المنفصلين الآتيين، وهي تفاعلات تكتمل إلى النهاية.



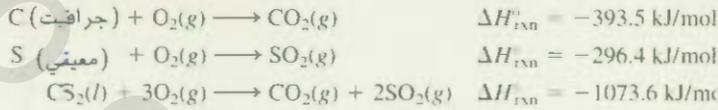
أولاً، نعكس المعادلة (ب) لنحصل على:



يحترق الفوسفور الأبيض في الهواء لتكوين P₄O₁₀

ولهذا، $\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{rxn}}^\circ = 226.6 \text{ kJ/mol}$ وتعني قيمة ΔH_f° عند تحضير مول واحد من C_2H_2 من مولين من C (جرافيت) ومول واحد من الهيدروجين، فإن النظام المتفاعل يمتص طاقة مقدارها 226.6 kJ من المحيط. إذن، فالعملية ماصة للحرارة.

تمرين تطبيقي: احسب حرارة التكوين القياسية لثاني كبريتيد الكربون (CS_2) من عناصره. المعادلات المعطاة هي:



مسائل مشابهة 62.6، 63.6

مثال 10.6

يتضمن تفاعل الثيرمايت الألمنيوم وأكسيد الحديد (III)



هذا التفاعل طارد جداً للحرارة، ويستخدم سائل الحديد الناتج في لعم المعادن. احسب الحرارة الناتجة لكل جرام من Al الذي يتفاعل مع Fe_2O_3 بوحدة كيلوجول/ جرام. ΔH_f° لـ $\text{Fe}(l)$ هي 12.40 kJ/mol. **الاستراتيجية:** إنثالي التفاعل هي الفرق بين مجموع إنثالي النواتج ومجموع إنثالي المتفاعلات. وتعدّ إنثالي كل مادة (متفاعل أو ناتج) بضرب معامل المعادلة الموزونة في الإنثالي القياسية لتكوين كل مادة **الحل:** باستخدام قيمة ΔH_f° لـ $\text{Fe}(l)$ وقيم ΔH_f° الواردة في الملحق 3 ومعادلة (18.6)، نكتب

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{rxn}}^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2\Delta H_f^\circ(\text{Fe}) - [2\Delta H_f^\circ(\text{Al}) + \Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3)] \\ &= (-1669.8 \text{ kJ/mol}) + 2(12.40 \text{ kJ/mol}) - [2(0) + (-822.2 \text{ kJ/mol})] \\ &= -822.8 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

وهذه هي كمية الحرارة الناتجة عند تفاعل مولي Al. نستخدم النسبة الآتية:

$$\frac{-822.8 \text{ kJ}}{2 \text{ mol Al}}$$

وللتحويل إلى kJ/g Al، الكتلة المولية Al هي 26.98، فإن

$$\begin{aligned} \text{الحرارة الناتجة لكل جرام Al} &= \frac{-822.8 \text{ kJ}}{2 \text{ mol Al}} \times \frac{1 \text{ mol Al}}{26.98 \text{ g Al}} \\ &= -15.25 \text{ kJ/g} \end{aligned}$$

التحقق: هل تسجّم الإشارة السالبة مع طبيعة التفاعل الطارد للحرارة؟ تحقق سريع، نرى أن مولياً Al يزنان 54 g لإعطاء 823 kJ من الحرارة تقريباً عندما تتفاعل مع Fe_2O_3 . ومن هنا، فإن لطافة الناتجة عن تفاعل كل جرام Al هي 830 kJ/54 g أو -15.4 kJ/g تقريباً.

تمرين تطبيقي: يحترق البنزين (C_6H_6) في الهواء لإعطاء ثاني أكسيد الكربون والماء السائل. احسب الحرارة الناتجة لكل جرام من المركب عند تفاعله مع الأكسجين بوحدة كيلوجول. حرارة التكوين القياسية للبنزين هي 49.04 kJ/mol.



الحديد المنصهر الذي تكوّن في تفاعل الثيرمايت يصطدم بقالب بين نهايات قضيبين من قضبان السكك الحديدية. وعندما يبرد، تلتحم القضبان مع بعضها.

مسائل مشابهة 54.6، 57.6

وبشكل عام، كلما ازدادت القيمة السالبة لإنتالبي التكوين القياسية، زاد ثبات المركب، لذا، ففي تفاعل التثبيت، فإن Fe_2O_3 الأقل ثباتاً يتحول إلى Al_2O_3 الأكثر ثباتاً، ويتوقع أن يطلق التفاعل كمية كبيرة من الحرارة.

المعادلات المفتاحية

$$\Delta E = q + w \quad (1.6)$$

$$w = -P\Delta V \quad (3.6)$$

$$H = E + PV \quad (6.6)$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad (8.6)$$

$$\Delta E = \Delta H - RT\Delta n \quad (10.6)$$

$$C = ms \quad (11.6)$$

$$q = ms\Delta t \quad (12.6)$$

$$q = C\Delta t \quad (13.6)$$

$$\Delta H_{rxn}^\circ = \sum n\Delta H_f^\circ \quad (18.6)$$

(نواتج) $\sum m\Delta H_f^\circ$ (متفاعلات)

تعبير رياضي للقانون الأول في الديناميكا الحرارية.

حسب الشغل المعمول عند تمدد الغازات أو انضغاطها.

تعريف الإنتالبي.

حسب التغير في الإنتالبي (أو الطاقة) للعملية عند ثبات الضغط.

حسب التغير في الإنتالبي (أو الطاقة) للعملية عند ثبات درجة الحرارة.

تعريف السعة الحرارية.

حسب التغير في الحرارة بدلالة الحرارة النوعية.

حسب التغير في الحرارة بدلالة السعة الحرارية.

حسب الإنتالبي القياسية للتفاعل.

ملخص الحقائق والمفاهيم

1. الصافي هي القدرة على القيام بالشغل. ولها أشكال عدة، وتتحول من شكل إلى آخر. وينص القانون حفظ الطاقة على أن مجموع طاقة الكون تبقى كما هي.
2. تسمى العملية التي تطلق حرارة إلى المحيط عملية طاردة للحرارة. في حين تسمى العملية التي تمتص حرارة من المحيط عملية ماصة للحرارة.
3. تعرف حالة النظام بمتغيرات عدة مثل: التركيب، والحجم، ودرجة الحرارة، والضغط ويعتمد التغير في دالة حالة النظام على حالتي النظام الابتدائية والنهائية فقط، وليس على كيفية حدوث التغير. الطاقة هي دالة حالة: الشغل والحرارة ليسا دالة حالة.
4. يمكن للطاقة أن تتحول من شكل إلى آخر. ولكن لا يمكن استحداثها أو إفنائها (القانون الأول في الديناميكا الحرارية). في الكيمياء، نهتم بصورة رئيسة بكل من الطاقة الحرارية، والطاقة الكهربائية، والطاقة الميكانيكية التي ترافق شغل الضغط - الحجم عادة.
5. التغير في الإنتالبي (ΔH)، تعطى بوحدة كيلوجول) هو مقياس لحرارة التفاعل (أو أي عملية أخرى) عند ثبات الضغط. الإنتالبي هي دالة حالة. التغير في الإنتالبي للعملية ΔH يساوي $\Delta E + P\Delta V$ عند ثبات الضغط. وتعطى ΔH للمتفاعلات الكيميائية عند ثبات درجة الحرارة بالعلاقة $\Delta E + RT\Delta n$ ، حيث Δn هي الفرق بين عدد مولات كل من النواتج الغازية والمتفاعلات الغازية.
6. يُستخدم مسعرا الحجم - الثابت، والضغط - الثابت لقياس تغيرات الحرارة في كل من العمليات الفيزيائية والكيميائية.
7. ينص قانون هس على أن التغير الكلي في إنتالبي تفاعل يساوي مجموع التغير في إنتالبي الخطوات الجزئية المفردة التي تُكوّن التفاعل الكلي. ويمكن حساب الإنتالبي القياسية للتفاعل من الإنتالبي القياسية للمتفاعلات والنواتج.

الكلمات المفتاحية

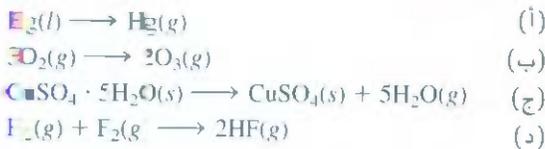
طاقة وضع ص 172	مقاييس كمية الحرارة ص 185
طاقة الإشعاع ص 172	الطاقة الكيميائية ص 172
الحرارة النوعية ص 186	نظام مغلق ص 173
إنتالبي التكوين القياسية، (ΔH_f°) ص 192	عملية ماصة للحرارة ص 174
إنتالبي التفاعل القياسية (ΔH_{rxn}°) ص 192	الطاقة ص 172
حالة قياسية ص 192	الإنتالبي ص 181
دالة حالة ص 174	إنتالبي التفاعل ص 181
حالة النظام ص 174	عملية طاردة للحرارة ص 174
المحيط ص 173	القانون الأول للديناميكا الحرارية ص 175
النظام ص 172	الحرارة ص 173
طاقة حرارية ص 182	السعة الحرارية ص 186
معادلة كيميائية حرارية ص 173	قانون هس ص 194
كيمياء حرارية ص 174	نظام معزول ص 173
الديناميكا الحرارية ص 174	قانون حفظ الطاقة ص 172
الشغل ص 172	نظام مفتوح ص 173

الأسئلة

القانون الأول في الديناميكا الحرارية
First Law of Thermodynamics

أسئلة مراجعة

- 11.6 ما القانون الذي يعتمد عليه القانون الأول في الديناميكا الحرارية؟ هسر
الإشارات المتفق عليها في المعادلة $\Delta E = q + w$
- 12.6 فسر ماذا تعني بدالة الحالة. أعط مثالين على كميتين تعدان دالتحالة، ومثالين على كميتين لا تعدان دالة حالة.
- 13.6 تعتمد الطاقة الداخلية للغاز المثالي على درج حرارته فقط. حلل القانون الأول لهذه العملية. سمح لعينة غاز مثالي بالتمدد ضد الضغط الجوي عند درجة حرارة ثابتة. (أ) هل عمل الغاز شغلاً على المحيط. (ب) هل هناك تبادل حراري بين النظام والمحيط؟ وإذا حصل، فما اتجاهه؟ (ج) ما مقدار ΔE لغاز في هذه العملية.
- 14.6 في التغيرات الآتية:



عند ثبات الضغط، في أي التفاعلات يعمل النظام شغلاً على المحيطة وفي أيها يعمل المحيط شغلاً على النظام؟ وفي أيها لا يتة عمل شغل؟

الأسئلة

- 15.6 تمدد حجم عينة من غاز النيتروجين من 1.6 L إلى 5.4 L عند درجة حرارة ثابتة. احسب الشغل المبذول بالجول إذا تمدد الغاز: (أ) ضد الفراغ.

تعريفات

أسئلة مراجعة

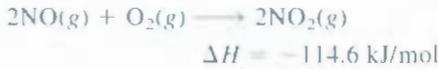
- 1.6 عرف المصطلحات الآتية: نظام، محيط، نظام مفتوح، نظام مغلق، نظام معزول، الطاقة الحرارية، الطاقة الكيميائية، طاقة الوضع، طاقة الحركة، قانون حفظ الطاقة.
- 2.6 ما هي الحرارة؟ كيف تختلف الحرارة عن الطاقة الداخلية؟ ما شروط انتقال الحرارة من نظام إلى آخر؟
- 3.6 ما وحدات الطاقة الشائع استخدامها في الكيمياء؟
- 4.6 تسير شاحنة بسرعة 60 km في الساعة، وقفت عند الإشارة الضوئية بشكل تام. هل هذا التغير يخرق قانون حفظ الطاقة؟ فسر.
- 5.6 فيما يأتي أشكال مختلفة من الطاقة: الكيميائية، والحرارية، والضوئية، والميكانيكية، والكهربائية. اقترح طريقاً للتحويل بين هذه الأشكال المختلفة.
- 6.6 صف التحولات التي تحدث بين أشكال الطاقة في العمليات الآتية: (أ) رميت كرة في الهواء ثم أمسكتها. (ب) أشعلت مصباحاً. (ج) صعدت بالزلاجة إلى قمة تلة ثم نزلت. (د) أشعلت عود ثقاب وتركته يحترق.

تغيرات الطاقة في التفاعلات الكيميائية
Energy Changes in Chemical Reactions

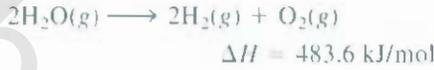
أسئلة مراجعة

- 7.6 عرف المصطلحات الآتية: الكيمياء الحرارية، عملية طاردة للحرارة، عملية ماصة للحرارة.
- 8.6 تعتمد الحسابات الكيميائية على قانون حفظ المادة. ما القانون الذي تعتمد عليه الكيمياء الحرارية؟
- 9.6 صف عمليتين طارديتين للحرارة، وعمليتين ماصتين للحرارة.
- 10.6 تفاعلات الانحلال ماصة للحرارة عادة، أما تفاعلات الاتحاد فطاردة للحرارة. أعط تفسيراً كيفياً لهذا الاتجاه.

26.6 حدد كمية الحرارة (kJ) المنبعثة عندما ينتج $1.26 \times 10^4 \text{ g}$ إلى NO_2 وفقاً للمعادلة

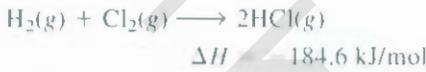


27.6 في التفاعل



إذا تحول 2.0 mol $\text{H}_2\text{O}(g)$ إلى $\text{H}_2(g)$ و $\text{O}_2(g)$ ضد ضغط 1.0 atm و 125°C . ما هي ΔE لهذا التفاعل؟

28.6 في التفاعل



إذا تفاعل 3 مولات H_2 مع 3 مولات Cl_2 لتكوين HCl . احسب الشغل المبذول ضد ضغط 1.0 atm و 25°C . ما هي ΔE لهذا التفاعل؟ افترض اكتمال التفاعل.

قياس كمية الحرارة Calorimetry أسئلة مراجعة

29.6 ما الفرق بين الحرارة النوعية والسعة الحرارية؟ ما وحدات هاتين الكميتين؟ أيهما له خصائص كمية؟ وأيها له خصائص لا كمية؟

30.6 عرف مقياس كمية الحرارة. وصف مسعرين شائعين في قياس كمية الحرارة. لماذا يعدّ تحديد السعة الحرارية للمسعر مهمّاً؟ كيف يتم تحديد هذه القيمة؟

الأسئلة

31.6 في البيانات الآتية:

المعدن	Al	Cu
الكتلة (g)	10	30
الحرارة النوعية ($\text{J/g} \cdot ^\circ\text{C}$)	0.900	0.385
درجة الحرارة ($^\circ\text{C}$)	40	60

عند وضع المعدنين بشكل متلامس، أي الآتي سوف يحدث:

(أ) الحرارة سوف تنتقل من Al إلى Cu لأن Al له حرارة نوعية أكبر.

(ب) الحرارة سوف تنتقل من Cu إلى Al؛ لأن كتلة Cu أكبر.

(ج) الحرارة سوف تنتقل من Cu إلى Al؛ لأن Cu له سعة حرارية أكبر.

(د) الحرارة سوف تنتقل من Al إلى Cu؛ لأن درجة حرارة Cu أعلى.

(هـ) لا تنتقل الحرارة إلى أي اتجاه.

(ب) تمد ضغط ثابت مقداره 0.80 atm . (ج) ضد ضغط ثابت مقداره 3.7 atm .

6.6 تمدد غاز من حجم 26.7 mL إلى 89.3 mL عند درجة حرارة ثابتة. احسب الشغل المبذول (بالجول) إذا تمدد الغاز: (أ) ضد الفراغ. (ب) ضد ضغط ثابت مقداره 1.5 atm . (ج) ضد ضغط ثابت مقداره 2.8 atm .

17.6 تمدد غاز وعمل شغل $P-V$ على المحيط بلغ 325 J . وفي الوقت نفسه انخفض حرارة مقدارها 127 J من المحيط. احسب التغير في طاقة الغاز.

18.6 شغل المبذول لضغط غاز هو 74 J . ونتيجة لذلك انبعثت حرارة مقدارها 23 J للمحيط. احسب التغير في طاقة الغاز.

19.6 حسب الشغل المبذول عندما يذوب 50.0 g قصدير في كمية وافرة من انمض عند 1.00 atm و 25°C .



على افتراض السلوك المثالي للغاز.

20.6 حسب الشغل المبذول بالجول عندما يتبخر 1.0 mol من الماء عند 1.0 atm و 100°C . افرض أن حجم سائل الماء مهمل بالنسبة إلى البخار عند 100°C ، وأنه يسلك سلوك الغاز المثالي.

الإنكليبي والتفاعلات الكيميائية Enthalpy of Chemical Reactions أسئلة مراجعة

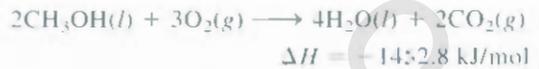
21.6 عرف المصطلحات الآتية: الإنتالبي، إنتالبي التفاعل. ما الشروط التي تتساوى عندها حرارة التفاعل والتغير في الإنتالبي للتفاعل نفسه؟

22.6 م يُعدّ بيان الحالة الفيزيائية ضرورياً عند كتابة معادلات الكيمياء الحرارية (أي، غاز، سائل، صلب، أو محلول مائي) لكل مادة؟

23.6 من ماذا تعني معادلة الكيمياء الحرارية الآتية:



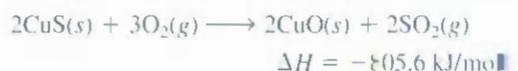
24.6 في التفاعل الآتي:



ما قيمة ΔH : (أ) عند ضرب مكونات المعادلات جميعها في 2. (ب) عند عكس اتجاه التفاعل، بحيث تصبح النواتج متفاعلات، والمتفاعلات نواتج. (ج) عند استبدال بخار الماء في النواتج بالماء السائل.

الأسئلة

25.6 الخطوة الأولى في استرجاع النحاس من خام كبريتيد النحاس هي الشّيء أو حميص، أي، تحويل CuS إلى CuO بالتسخين:



احسب الحرارة المنبعثة (kJ) لكل جرام من CuS المحمص.

46.6 قيم ΔH_f° لتأصلات الأكسجين O_2 ، و O_3 هي 0 و 42.2 kJ/mol على الترتيب عند 25°C . ما القيمة الأكثر ثباتاً عند هذه الحرارة؟

47.6 أي القيم الآتية أكثر سالبية عند 25°C : ΔH_f° لـ $H_2O(l)$ أم ΔH_f° لـ $H_2O(g)$ ؟

48.6 تتباً بـقيم ΔH_f° (أكبر من، أقل من، أو تساوي صفرًا) للعناصر الآتية عند 25°C (أ) $Br_2(g)$ و $Br_2(l)$ (ب) $I_2(g)$ و $I_2(s)$.

49.6 بشكل عام، المركبات التي قيم ΔH_f° لها سالبية تكون أكثر ثباتاً من المركبات التي تكون قيم ΔH_f° لها موجبة (انظر الجدول 4.6). لماذا يميل $H_2O_2(l)$ للتفكك لإعطاء $H_2O(l)$ ، و $SO_2(g)$ ؟

50.6 اقترح طرقاً (مع المعادلات المناسبة) يمكنك من قياس قيم ΔH_f° لـ $CaCl_2(s)$ ، و $Ag_2O(s)$ من عناصرهما. لا داعي لإجراء حسابات.

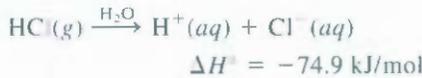
51.6 احسب حرارة التفكك للعملية الآتية عند ثبات الضغط و 25°C :



انظر إلى قيم إنثالبي التكوين المعيارية للمفاعلات والناتج في الجدول 4.6.

52.6 يتم تحديد قيم إنثالبي التكوين القياسية للأيونات في المحاليل المائية بتحديد القيمة المرجعية صفر لأيونات H^+ : أي إن، $\Delta H_f^\circ = [H^+(aq)] = 0$.

(أ) في التفاعل الآتي:



احسب ΔH_f° لأيونات Cl^- .

(ب) إذا كانت ΔH_f° لأيونات OH^- هي -229.9 kJ/mol ، احسب إنثالبي التبادل إذا تمت معايرة مول واحد من حمض قوي أحادي البروتون (مثل HCl) مع مول واحد من قاعدة قوية (مثل KOH) عند 25°C .

53.6 احسب حرارة الاحتراق للتفاعلات الآتية باستخدام قيم إنثالبي التكوين القياسية الواردة في الملحق 2:



54.6 احسب حرارة الاحتراق للتفاعلات الآتية باستخدام قيم إنثالبي التكوين القياسية الواردة في الملحق 2:



55.6 الميثانول، والإيثانول و n -بروبانول من الكحولات الشائعة. عند حرق 1.00 g من كل من هذه الكحولات في الهواء، انبثقت حرارة كما هو مبين في البيانات الآتية: (أ) ميثانول -22.6 kJ ؛ (ب) إيثانول -29.7 kJ ؛ (ج) n -بروبانول -33.4 kJ . احسب

32.6 كتلة كل من المعدنين A، و B هي 100 g ودرجة حرارتهما الابتدائية 20°C . الحرارة النوعية للمعدن A أكبر منها للمعدن B. تحت ظروف التسخين نفسها، أي المعدنين سوف يستغرق مدة أطول للوصول إلى درجة الحرارة 21°C ؟

33.6 قطعة من الفضة كتلتها 362 g ، وسعتها الحرارية $85.7 \text{ J/}^\circ\text{C}$. احسب حرارتها النوعية.

34.6 قطعة من النحاس كتلتها 6.22 kg سخنت من 20.5°C إلى 324.3°C . احسب كمية الحرارة (kJ) التي امتصها المعدن.

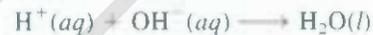
35.6 احسب كمية الحرارة المنبعثة (kJ) من 366 g زئبق عند تبريدها من 77.0°C إلى 12.0°C .

36.6 وزن صفيحة من الذهب 10.0 g ، ودرجة حرارتها 18.0°C ، وضعت على صفيحة من حديد وزن 20.0 g ، ودرجة حرارتها 55.6°C . ما درجة الحرارة النهائية للمعدنين؟ افترض أنه لا يفقد حرارة للمحيط. (مساعدة: كمية الحرارة التي اكتسبها الذهب مساوية لكمية الحرارة التي فقدها الحديد، الحرارة النوعية للمعدنين مبينة في الجدول 2.6).

37.6 حُرقت عينة كتلتها 0.1375 g من الماغنسيوم الصلب في مسعر التفجير ثابت-الحجم سعته الحرارية $3024 \text{ J/}^\circ\text{C}$. ارتفعت درجة الحرارة بمقدار 1.126°C . احسب كمية الحرارة الناتجة عن حرق الماغنسيوم بوحدة kJ/g و kJ/mol .

38.6 مُزج $2.00 \times 10^2 \text{ mL}$ من محلول HCl تركيزه 0.862 M مع $2.00 \times 10^2 \text{ mL}$ من $Ba(OH)_2$ تركيزه 0.431 M في مسعر ثابت-الضغط، وسعته الحرارية مهملة، وكانت درجة الحرارة الابتدائية لكل من محلولي

HCl و $Ba(OH)_2$ متساوية حيث تبلغ 20.48°C . في التفاعل



تبلغ حرارة التبادل -56.2 kJ/mol . ما درجة الحرارة النهائية للمحلول الناتج؟

إنثالبي التكوين القياسية والتفاعلات Standard Enthalpy of Formation and Reaction

أسئلة مراجعة

39.6 ماذا تعني ظروف الحالة القياسية؟

40.6 كيف يمكن تحديد إنثالبي التكوين القياسية للعنصر والمركب؟

41.6 ما معنى إنثالبي التفاعل القياسية؟

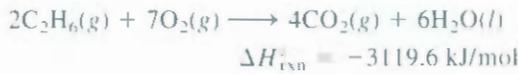
42.6 اكتب معادلة لحساب إنثالبي التفاعل. عرف المصطلحات جميعها.

43.6 اكتب نص قانون هس. وفسر فائدته في الكيمياء الحرارية مستخدماً مثلاً واحداً.

44.6 بين كيف يستخدم الكيمائيون قانون هس لتحديد ΔH_f° لمركب عن طريق قياس حرارة (إنثالبي) الاحتراق.

الأسئلة

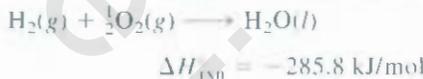
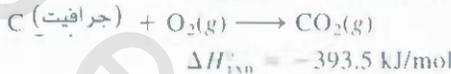
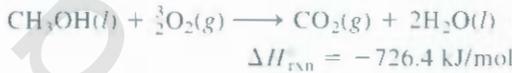
45.6 أي قيم إنثالبي التكوين القياسية ليست صفرًا عند 25°C للمركبات والعناصر الآتية: $Na(s)$ ، $Ne(g)$ ، $CH_4(g)$ ، $S_8(s)$ ، $Hg(l)$ ، $H(g)$.



احسب تغير الإنتالبي للتفاعل الآتي:



63.6 من حرارة الاحتراق الآتية:



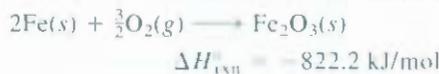
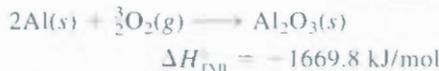
احسب إنتالبي تكوين الميثانول (CH₃OH) من عناصره الأساسية:



64.6 احسب التغير في إنتالبي التكوين القياسية للتفاعل الآتي:



معطى المعادلات الآتية:



أسئلة إضافية Additional Problems

65.6 تم الاصطلاح على القيمة المرجعية صفر لإنتالبي الشكل الأكثر ثباتاً من كل عنصر في الظروف القياسية عند 25°C، وهي طريقة مناسبة للتعامل مع إنتالبي التفاعلات. فسر ماذا لا يمكن تطبيق هذا الاصطلاح للتفاعلات النووية؟

66.6 في التفاعلات الآتية:



حدد التغير في الإنتالبي للعملية



67.6 التغير في الإنتالبي القياسية لتحلل الحراري لمادة نترات الفضة بحسب المعادلة الآتية هو 78.67 kJ/mol +:



إنتالبي التكوين القياسية لـ AgNO₃(s) هي -123.02 kJ/mol. احسب الإنتالبي القياسية لتكوين AgNO₂(s).

68.6 يتحلل الهيدرازين N₂H₄ بحسب المعادلة الآتية:



حرارة احتراق هذه الكحول بوحدة kJ/mol.

6.6 التغير في الإنتالبي القياسية للتفاعل الآتي هي 436.4 kJ/mol:



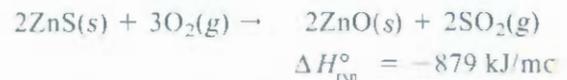
احسب إنتالبي التكوين القياسية لتكوين ذرة هيدروجين (H).

7.6 صن إنتالبي التكوين القياسية، احسب ΔH_{rxn}° للتفاعل الآتي:



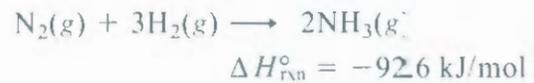
لـ C₆H₁₂(l), $\Delta H_f^\circ = -151.9 \text{ kJ/mol}$ كج

8.6 الخطوة الأولى في استرجاع الزنك من خام كبريتيد الزنك هي تحميص، أي، تحويل ZnS إلى ZnO بالتسخين.



احسب الحرارة القيعنة (بالكيلو جول) لكل جرام ZnS تم تحميصه.

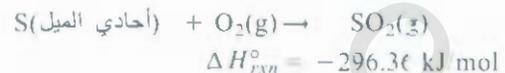
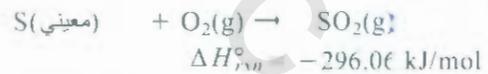
59.6 حدد كمية الحرارة (kJ) المنبعثة عندما ينتج 1.26 × 10⁴ g أمونيا بحسب المعادلة



إذ أن التفاعل يتم تحت الظروف القياسية عند 25°C.

60.6 عند درجة حرارة 850°C، يتحلل المركب CaCO₃ لإعطاء CaO و CO₂. افترض أن قيم ΔH_f° معادلة للتفاعلات والنواتج عند 850°C هي القيم عند 25°C نفسها. احسب التغير في الإنتالبي (kJ) عندما ينتج 66.6 g من CO₂ في تفاعل معين.

61.6 من البيانات الآتية:

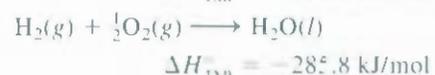
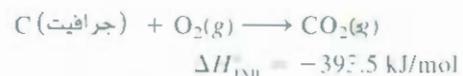


احسب نثالبي التغير في التحول الآتي:



(معيني أحادي الميل متآصلان مختلفان لعنصر الكبريت)

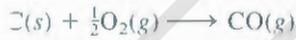
62.6 من البيانات الآتية



76.6 وضع 44.0-g من معدن غير معروف عند 99.0°C في مسعر اخضعط - الثابت، ويحتوي على 80.0 g من الماء عند 24.7°C . وجد أن درجة الحرارة النهائية للنظام هي 28.4°C . احسب الحرارة النوعية للمعدن. (السعة الحرارية للمسعر هي $12.4 \text{ J}^{\circ}\text{C}$).

77.6 وضعت عينة 1.00 مول من الأمونيا عند 25°C و 14.0 atm في أسطوانة مثبت عليها مكبس متحرك ضد ضغط خارجي 1.00 atm . وعند الاتزان، أصبح ضغط الغاز وحجمه 1.00 atm و 23.5 L ، على التوالي. (أ) احسب درجة الحرارة النهائية للعينة. (ب) احسب q ، w ، و ΔE للعملية. احسب الحرارة النوعية للأمونيا هي $0.0258 \text{ J/g} \cdot ^{\circ}\text{C}$

78.6 يحضر منتج الغاز (أول أكسيد الكربون) بتمرير الهواء خلال الفحم الأحمر - الساخن:



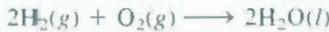
يحضر غاز الماء (مزيغ من أول أكسيد الكربون والهيدروجين) بتمرير بخار الماء خلال الفحم الأحمر الساخن.



سنوات عدة، استخدم كل من منتج الغاز، وغاز الماء وقوداً في الصناعة والطبخ المنزلي. ويتم تحضير هذين الغازين بكميات كبيرة بالتناوب، حيث يحضر منتج الغاز أولاً، ومن ثمَّ يحضر غاز الماء. وهكذا. فسر لماذا تم اختيار طريقة العمل هذه باستخدام الكيمياء الحرارية.

79.6 إذا كانت الطاقة محفوظة، كيف تقدر وجود أزمة في الطاقة.

80.6 يعتمد ما يسمى اقتصاد الهيدروجين على إنتاج الهيدروجين من الماء باستخدام الطاقة الشمسية. ويتم بعد ذلك حرق لغاز بوصفه وقوداً.

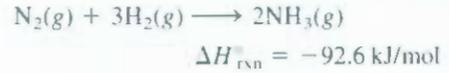


الميزة الأولية للهيدروجين بوصفه وقوداً أنه غير ملوث. ولكن عيبه الرئيس يكمن في صعوبة تخزينه كالمواد السائلة والصلبة. احسب حجم غاز الهيدروجين عند 25°C و 1.00 atm اللازم لإنتاج كمية من الطاقة تعادل الكمية الناتجة عن حرق جالون واحد من الأوكتان (C_8H_{18}) كثافة الأوكتان هي 2.66 kg/gal وحرارة تكوينه القياسية هي -249.9 kJ/mol .

81.6 ما حجم الإيثان (C_2H_6)، عند 23.0°C ، و 752 mm Hg اللازم لرفع درجة حرارة 855 g ماء من 25.0°C إلى 98.0°C ؟

82.6 حرارة التبخير لسائل ما (ΔH_{vap}) هي كمية لطاقة اللازمة لتبخير 1.00 g من السائل عند درجة غليانه. في تجربة، وضع 60 g من سائل النيتروجين (درجة غليانه -196°C) في كأس ستيروفوم تحتوي على $2.00 \times 10^2 \text{ g}$ ماء عند 55.3°C . احسب حرارة التبخر المولية لسائل النيتروجين إذا كانت درجة الحرارة النهائية للماء هي 41.0°C .

(أ) إذا كانت إنتالبي التكوين القياسية للهيدرازين 50.42 kJ/mol احسب ΔH° لتحلل الهيدرازين. (ب) يحترق كل من الهيدرازين والأمونيا بالأكسجين لإعطاء $\text{N}_2(g)$ و $\text{H}_2\text{O}(l)$. اكتب معادلة موازنة للعمليتين، واحسب ΔH° لكل منهما. أيهما أفضل بوصفه وقوداً من الناحية الكتلية. (لكل kg مثلاً) الهيدرازين أم الأمونيا؟



إذا تفاعل 2.0 مول N_2 مع 6.0 مول H_2 لتكوين NH_3 ، احسب الشغل (بالجول) ضد ضغط مقداره 1.0 atm عند 25°C . ما هي ΔE لهذا التفاعل؟ افرض أن التفاعل يتم حتى نهايته.

70.6 احسب الحرارة المنبعثة عندما يتفاعل 2.00 L من $\text{Cl}_2(g)$ الذي كثافته 1.88 g/L مع كمية وفيرة من معدن الصوديوم عند 25°C ، وضغط 1 atm لتكوين كلوريد الصوديوم.

71.6 يُنتج البناء الضوئي مركب جلوكوز $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ، والأكسجين من ثاني أكسيد الكربون والماء:



(أ) كيف تحدد قيمة $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ}$ لهذا التفاعل تجريبياً؟ (ب) تنتج أشعة الشمس نحو $7.0 \times 10^{14} \text{ kg}$ جلوكوز سنوياً على الأرض. ما قيمة التغير في ΔH° المقابل؟

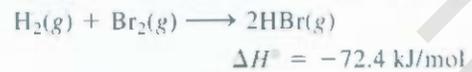
72.6 عينة 2.10-mol من حمض الأستيك البلوري عند 17.0°C ، صهرت عند 17.0°C ، ثم سخنت إلى 118.1°C (درجة غليان الحمض) عند 1.00 atm . ثم بخرت عند 118.1°C ، ومن ثمَّ كثفت بسرعة إلى 17.0°C لتكوين البلورات. احسب ΔH° للعملية كاملة كما وصفت.

73.6 احسب الشغل المبذول بالجول للتفاعل:

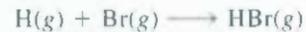


وذلك عندما يتفاعل 0.34 g Na مع الماء لتكوين غاز الهيدروجين عند 1.0 atm و 0°C .

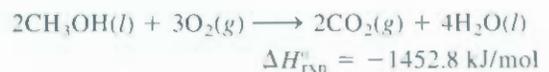
74.6 أعطيت البيانات الآتية:



احسب ΔH° للتفاعل



75.6 الميثانول مذيب عضوي يستخدم وقوداً لبعض السيارات. باستخدام البيانات الآتية، احسب إنتالبي التكوين القياسية للميثانول.



3.6 احسب الشغل المبذول (بالجول) إذا جُمِدَ مول واحد من الماء عند 0°C ، 1.0 atm حجماً المول الواحد من الماء والتلج عند 0°C هما 0.0180 L و 0.0196 ، على الترتيب.

4.6 لأي التفاعلات الآتية تكون $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}$



35.6 كمية من غاز عقدها 0.020 mol وحجمها الابتدائي 0.050 L عند 20°C ، فإذا تمدت عند درجة حرارة ثابتة، بحيث أصبح حجمها 0.50 L .

حسب الشغل الذي قام به الغاز (بالجول) إذا تم التمدد: (أ) ضد الفراغ.

(ب) ضد ضغط ثابت مقداره 0.20 atm (ج) إذا سمح للغاز في الفرع

(ب) بالتمدد حتى أصبح ضغطه مساوياً للضغط الخارجي، ما مقدار

حجمها النهائي قبل التوقف عن التمدد؟ وما مقدار الشغل المبذول؟

36.6 (أ) لكي تستعدم ثلاثة التجميد بشكل فاعل، فيجب أن تعباً بالفداء

تامة. ما أسس الكيمياء الحرارية لهذه التوصية؟ (ب) ابتداءً من درجة

حرارة نفسها، يبقى الشاي والقهوة ساخنين، مدة أطول مقارنة مع

سخونة شوربة الكرونة بالدجاج. فسر.

87.6 حسب تغير الإنتالبي القياسية لعملية التخمر (انظر مسألة 72.3).

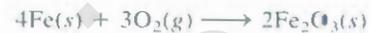
88.6 يتم توفير الكادات الساخنة للمتزلجين والأشخاص المشاركين في

النشطة في الهواء الطلق في مناطق المناخ البارد. يحتوي المغلف الورقي

حتى مزيج من مسحوق الحديد، وكلوريد الصوديوم ومكونات أخرى،

وهي مرطبة بقلبي من الماء. والتفاعل الطارد للحرارة الذي ينتج الحرارة

هو تفاعل شائع جداً، وهو صدأ الحديد.



وعدهما يتم نزع القلاف البلاستيكي الخارجي، تعبر جزيئات الأكسجين

مرحلاً خلال الورق، وتسبب بدء التفاعل. ويحتوي المغلف الواحد على 250 g

من الحديد، وهي كافية لتدفئة اليدين والشعور بالدفء مدة أربع ساعات.

كم حرارة الناتجة (kJ) من هذا التفاعل؟ (مساعدة: انظر الملحق 2

لقم ΔH_f°).

89.6 كل شخص 0.50 h من الجين (يعطي 4000 kJ من الطاقة).

افتض أنه لم يخزن أي كمية من هذه الطاقة في جسمه. كم كمية الماء

(بجرام) التي يجب أن تخرج على شكل عرق للحفاظ على ثبات

درجة حرارة الجسم الأصلية؟ (تحتاج إلى 44.0 kJ لتبخير مول واحد

من الماء).

90.6 يشر حجم المحيط الهادي $7.2 \times 10^8 \text{ km}^3$. تنتج قنبلة ذرية متوسطة

الحجم $1.0 \times 10^{15} \text{ J}$ من الطاقة عند انفجارها، احسب عدد القنابل

الذرية اللازمة لرفع درجة حرارة ماء المحيط الهادي 1°C .

91.6 كمية من الثلج الجاف (ثاني أكسيد الكربون الصلب) كتلتها $19.2\text{-}4.6 \text{ g}$ فإذا سمح لها بالتسامي (تبخر) باستخدام أدوات كالمبينة في الشكل 4.6. احسب شغل التمدد الذي تم عمله ضد ضغط خارجي ثابت مقداره 0.995 atm ، ودرجة حرارة ثابتة 22°C . افترض أن الحجم الابتدائي للثلج الجاف مهمل، وأن غاز CO_2 يسلك بوصفه غازاً مثالياً.

92.6 تستخدم إنتالبي التكوين القياسية لحمض البنزويك ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)

بشكل شائع للمعايرة القياسية لسعر التفجير ثابت الحجم؛ وحددت

قيمه بدقة. فكانت $-3226.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ عندما حرق 1.9862 g من حمض

البنزويك في المسعر، ارتفعت درجة الحرارة من 21.84°C إلى 25.67°C .

ما السعة الحرارية للمسعر؟ (افترض أن كمية الماء المحيطة بالمسعر هي

2000 g تماماً).

93.6 يتضمن الجير أكسيد الكالسيوم (CaO)، ويسمى أيضاً الجير الحي)

وهيدروكسيد الكالسيوم $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ ، ويسمى أيضاً الجير المطفأ. وهو

يستخدم في صناعة الفولاذ لإزالة الشوائب الحمضية، ولضبط تلوث الهواء

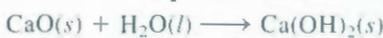
لإزالة الأكاسيد الحمضية مثل SO_2 ، وأيضاً في معالجة المياه. ويحضر الجير

الحي صناعياً بتسخين حجر الكلس (CaCO_3) فوق 2000°C :



$$\Delta H^{\circ} = 177.8 \text{ kJ/mol}$$

أما الجير المطفأ فيحضر من الجير الحي والماء



$$\Delta H^{\circ} = -65.2 \text{ kJ/mol}$$

ولأن تفاعل الجير الحي والماء طارد للحرارة على الرغم من القيم الصغيرة

للحرارة النوعية لكل من الجير الحي ($0.946 \text{ J/g} \cdot ^{\circ}\text{C}$) والجير المطفأ

($1.20 \text{ J/g} \cdot ^{\circ}\text{C}$)، فإن ذلك يجعل الجير مادة خطيرة إذا حفظ أو نقل

عن طريق أوعية خشبية. يمكن للسفن الشراعية الخشبية أحياناً أن تشتعل

عندما تتسرب المياه إليها. (أ) إذا تفاعلت عينة من الماء كتلتها 500 g مع

كمية مولية مكافئة لها من CaO (الحرارة الابتدائية لكليهما 25°C)، ما

درجة الحرارة النهائية للناتج $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ؟ افترض أن الناتج امتص كمية

الحرارة المنبعثة من التفاعل كلها. (ب) إذا كانت إنتالبي التكوين القياسية

لـ CaO ، H_2O هي -635.6 kJ/mol و -285.8 kJ/mol ، على الترتيب،

احسب إنتالبي التكوين القياسية لـ $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

94.6 يستخدم أكسيد الكالسيوم (CaO) لإزالة ثاني أكسيد الكبريت الناتج

عن محطات توليد الطاقة من الفحم.



احسب التغير في الإنتالبي لهذه العملية إذا تمت إزالة $6.6 \times 10^5 \text{ g}$ من

SO_2 بهذه العملية كل يوم.

95.6 إذا ملئ بالون قطره 16 m بالهيليوم عند 18°C . احسب: (أ) كتلة

الهيليوم في البالون، بافتراض سلوك الغاز المثالي. (ب) الشغل المبذول

(بالجول) خلال نفخ البالون إذا كان الضغط الجوي 98.7 kPa .

100°C . افترض أن 50% من الطاقة الناتجة من الاحتراق فقط تستخدم لتسخين الماء. في حين تُفقد بقية كمية الحرارة للمحيط.

100.6 احسب الطاقة الداخلية لمنطاد مملوء بغاز الهيليوم عند 1.2×10^5 Pa حجم المنطاد 5.5×10^3 m³. إذا استخدمت الطاقة كلها لتسخين 10.0 أطنان من النحاس عند درجة حرارة 21°C، احسب الحرارة النهائية للمعدن.
(مساعدة: انظر إلى الفقرة 6.5 للمساعدة على حساب الطاقة الداخلية للغاز.
1 طن = 9.072×10^5 g.)

101.6 تفاعل التحلل يكون ماصاً للحرارة عادة، أما تفاعل الاتحاد فيكون طارداً للحرارة عادة. أعط تفسيراً لهذا الاتجاه في السلوك.

102.6 يحضر الأستيلين (C₂H₂) من تفاعل كربيد الماغنسيوم (CaC₂) مع الماء. (أ) اكتب معادلة التفاعل. (ب) ما أكبر كمية من الطاقة (kJ) يمكن الحصول عليها من حرق الأستيلين، عندما نبدأ بـ 74.6 g من CaC₂؟

103.6 عند حرق 1.034 g من النفثالين (C₁₀H₈) في مسعر التفجير ثابت الحجم عند 298 K، ينتج 41.56 kJ من الحرارة، احسب ΔH و ΔE للتفاعل على أسس مولارية.

96.6 (أ) يشرب شخص أربع كؤوس من الماء البارد (3.0°C) يومياً. فإذا كان حجم الماء في كل كأس 2.5×10^2 mL. ما مقدار الحرارة (بوحدة kJ) التي يجب أن يملكها الجسم لرفع درجة حرارة الماء إلى 37°C، أي إلى درجة حرارة الجسم؟ (ب) ما مقدار الحرارة التي سوف يخسرها جسمك إذا كان عليك أن تشرب 8.0×10^2 g من الثلج عند درجة حرارة 0°C لتروي عطشك؟ (كمية الحرارة الضرورية لصهر الجليد هي 6.01 kJ/mol).

97.6 حدد إنتالبي التكوين القياسية للإيثانول (C₂H₅OH) من إنتالبي الاحتراق المعياري له (-1367.4 kJ/mol).

98.6 وضعت كمية من الثلج عند درجة حرارة 0°C في كأس من الستايروفوم تحتوي على 361 g من شراب غازي عند درجة حرارة 23°C. فإذا كانت الحرارة النوعية للمشروب الغازي هي الحرارة النوعية للماء نفسها تقريباً، وبعد أن وصل الثلج والمشروب إلى الاتزان عند 0°C بقي بعض الثلج في الكأس. حدد كتلة الثلج التي انصهرت. أهمل السعة الحرارية للكأس. (ملحوظة: نحتاج إلى 334 J لإذابة 1 g من الثلج عند درجة 0°C).

99.6 تتقاضى شركة غاز 1.30 دولاراً لكل 15 ft³ من الغاز الطبيعي (CH₄) المقيس عند 20°C و 1.0 atm. احسب تكلفة تسخين 200 mL من الماء (كمية كافية لعمل فنجان من القهوة أو الشاي) من درجة 20°C إلى

مسائل خاصة

105.6 لماذا يكون الهواء الرطب البارد والساخن مزججاً بعكس الهواء الجاف عند درجة الحرارة نفسها؟

(الحرارة النوعية لبخار الماء والهواء هي 1.0 J/g °C و 1.9 J/g °C تقريباً على الترتيب).

106.6 تكون درجة الحرارة المتوسطة في الصحراء مرتفعة خلال النهار، وباردة جداً ليلاً. أما في المناطق الساحلية فتكون معتدلة. فسر.

107.6 فسر من خلال الديناميكا الحرارية لماذا لا يمكن استخدام طاقة ثاني أكسيد الكربون أو الماء في حرائق الماغنسيوم.

108.6 حرقت عينة من الجلوكوز (C₆H₁₂O₆) كتلتها 4.117 g في مسعر ثابت الحجم سعته الحرارية 19.65 kJ/°C. فإذا كان الارتفاع في درجة الحرارة هو 3.134°C. احسب النسبة المئوية للجلوكوز في العينة. فترض أن الشوائب لا تتأثر بعملية الاحتراق. انظر الملحق 3 للبيانات المتعلقة بالديناميكا الحرارية.

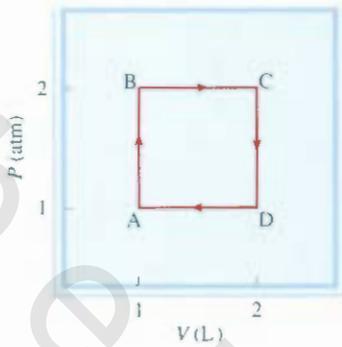
109.6 كوّن جدولاً يحتوي على العناوين w, g و ΔH و ΔE واستنتج فيما إذا كانت الكميات المبوبة موجبة (+) أو سالبة (-) وذلك في العمليات الآتية:
(أ) تجمد البنزين (ب) انضغاط غاز مثالي عند درجة حرارة ثابتة

104.6 (أ) تحتوي آلة لصنع الثلج على مزيج من الهواء المضغوط، وبخار الماء عند 20 atm. وعندما يطلق المزيج إلى المحيط، فإنه يتمدد بسرعة، ولا يحصل تبادل حراري بين النظام (الماء والهواء) ومحيطه. (في الديناميكا الحرارية تسمى هذه العملية إدياباتية). حلل القانون الأول للديناميكا الحرارية لبيان كيفية تكوين الثلج تحت هذه الظروف.

(ب) إذا قمت يوماً ما بنفخ عجل دراجة هوائية، فإنك ربما لاحظت أن فتحة الصمام تسخن قليلاً. وعمل المضخة هو ضغط الهواء داخل العجل. العملية سريعة، بحيث يمكن اعتبارها إدياباتية. طبق القانون الأول للديناميكا الحرارية لبيان عملية التسخين هذه.

(ج) تنص تعليمات قيادة السيارة على أن مضاعفة السرعة يضاعف المسافة التي يمكن للسيارة أن تتوقف عندها إلى أربعة أضعاف: أي إنه إذا نزم 30 ft لتتوقف سيارة سرعتها 25 mph، فإنه يلزم 120 ft لتتوقف سيارة سرعتها 50 mph. برر هذه العبارة باستخدام القانون الأول للديناميكا الحرارية، افترض أنه عند توقف السيارة، فإن طاقتها الحركية ($\frac{1}{2}mu^2$) كلها تتحول إلى حرارة.

الكلية. هل تدعم إجابتك فكرة أن الشغل ليس دالة حالة.



جـ) تفاعل الصوديوم مع الماء (د) غلي سائل الأمونيا (هـ) تسخين غاز مع تبات الحجم (و) انصهار الثلج.

1.6.1 انبعث 17.55 kJ من الحرارة عند حرق 0.4196 g من مركب هيدروكربوني. كتل النواتج هي $\text{CO}_2 = 1.419 \text{ g}$ ، و $\text{H}_2\text{O} = 0.290 \text{ g}$.
أ) ما الصيغة التجريبية للمركب؟ (ب) إذا كانت الكتلة المولية للمركب 76 g ، فاحسب إنثالي تكوينها القياسية.

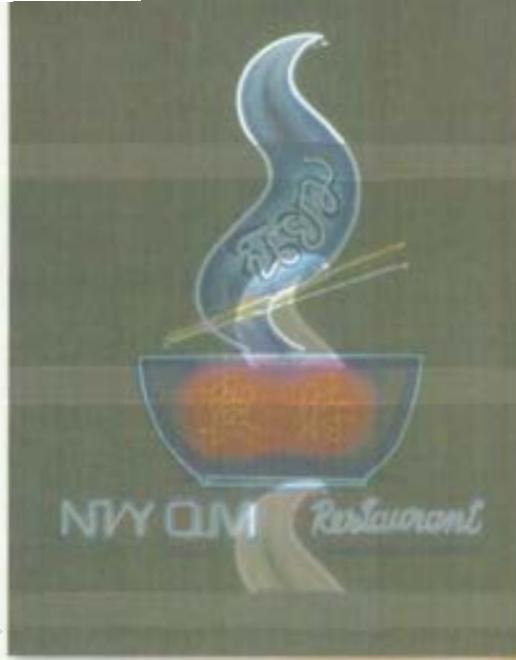
1.6.2 ينتج النشاط الأيضي لجسم الإنسان نحو $1.0 \times 10^4 \text{ kJ}$ من الحرارة في اليوم الواحد. افترض أن الجسم هو 50 kg من الماء. ما مقدار الارتفاع في درجة حرارة الجسم إذا كنا نظاماً معزولاً؟ ما مقدار الماء الذي يجب أن يتخلص منه الجسم على شكل عرق للمحافظة على درجة حرارة 98.8°F . اكتب ملحوظاتك على النتائج. اعتبر أن حرارة تبخر الماء 2.41 kJ^* .

2.6.1 ابتداءً من النقطة A، خضع غاز مثالي لعملية دائرية تتضمن تمدداً

إجابة التمارين التطبيقية

1.6.1 أ) 0 (ب) -285 J 2.6 -63 J 3.6 $-6.47 \times 10^3 \text{ kJ}$ 7.6 21.19°C 8.6 22.49°C 9.6 87.3 kJ/mol
4.6 -1.7 kJ/mol 5.6 -34.3 kJ 6.6 -728 kJ/mol 10.6 -41.83 kJ/g

"أضواء النيون" هو مصطلح عام
للانبعاثات الذرية الذي يشمل عدد من
الغازات النبيلة والزئبق و لفسفور. يسبب
ضوء الأشعة فوق البنفسجية المنبعث من
الزئبق المثار الأنايبب المغطاة بالفسفور
لتتألق باللون الأبيض و تاون أخرى.



البنية الإلكترونية للذرات The Electronic Structure of Atoms

مفاهيم أساسية

نظرية الكم لبلاك لتفسير اعتماد الإشعاع المنبعث من الأجسام على الطول الموجي، اقترح بلانك أن الذرات والجزيئات يمكن أن تبعث منها (أو تمتص) طاقة كميات محددة تسمى كموم. وقد أحدثت نظرية بلانك تغيراً جذرياً (ثورة) في الفيزياء.

تطور نظرية الكم قاد عمل بلانك أينشتاين لتفسير التأثير الكهروضوئي. وذلك بافتراض أن الضوء يتكون من جسيمات تسمى فوتونات. كذلك قاد بور لتفسير طيف الانبعاث الخطي للهيدروجين. وقد أسهم دي برولي بمزيد من تقدم لنظرية الكم. حيث وضع أن الإلكترون يمتلك صفات موجية وجسيمية. أما هيذينرغ فقد اشتق اتصيد (القصور) الملازم لقياس الأنظمة دون المجهرية. وبلغت التطورات أوجها معادلة شرودنجر الذي وصف سلوك وطاقة الإلكترونات، والذرات، والجزيئات.

ذرة الهيدروجين يبين حل معادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين الطاقات الكمّاة للإلكترون، ويظهر مجموعة من الدالات الموجية تسمى الأفلاك العرية توصف **الخطاك** الذرية بأعداد كمية محددة. وتخبرنا هذه الأفلاك عن المناطق التي يمكن أن توجد بها الإلكترونات. ويمكن تطبيق النتائج التي تم الحصول عليها لذرة الهيدروجين على الذرات الأكثر تعقيداً بتعديلات بسيطة.

مبدأ البناء التدريجي يمكن بناء الجدول الدوري عن طريق زيادة العدد الذري، وإضافة الإلكترونات بشكل تدريجي. وبالإستعانة ببعض الارشادات الخاصة (مبدأ باولي في الاستبعاد، وقاعدة هُند) يمكن كتابة البناء الإلكتروني للحالة الأرضية للعناصر، الذي يبين كيفية توزيع الإلكترونات بين الأفلاك الذرية.

موضوعات الفصل

1.7 من الفيزياء الكلاسيكية إلى النظرية 207
الأشعاع الكهرومغناطيسي • نظرية الكم لبلاك.

2.7 التأثير الكهروضوئي 211

3.7 نظرية بور لذرة الهيدروجين 212
طيف الانبعاث • طيف الانبعاث لذرة الهيدروجين.

4.7 الطبيعة المزدوجة للإلكترون 217

5.7 ميكانيكا الكم 219

وصف ميكانيكا الكم لذرة الهيدروجين.

6.7 أعداد الكم 221

عدد الكم الرئيس (n) • عدد الكم الزاوي (l)

• عدد الكم المغناطيسي (m_l) • عدد الكم المغزلي (m_s).

7.7 الأفلاك الذرية 222

أفلاك s • أفلاك p • أفلاك d والأفلاك الأخرى
مرتفعة الطاقة • طاقات الأفلاك.

8.7 التوزيع الإلكتروني 226

مبدأ باولي في الاستبعاد (الاستثناء) • الديامغناطيسية
والبارامغناطيسية.

• تأثير الحجب في الذرات متعددة الإلكترونات • قاعدة هُند
• القواعد العامة لتحديد الإلكترونات في الأفلاك الذرية.

9.7 مبدأ البناء التدريجي 233



نشاط تفاعلي

ملخص النشاط

4. رسوم متحركة: التوزيع الإلكتروني (8.7)

5. فعالية: مبدأ باولي في الاستثناء (8.7)

6. فعالية: قواعد ملء الأفلاك (8.7)

1. فعالية: الطول الموجي، التردد، السعة (1.7)

2. رسوم متحركة: طيف الانبعاث (3.7)

3. فعالية: أشكال الأفلاك والطاقة (7.7)

1.7 من الفيزياء الكلاسيكية إلى النظرية

From Classical Physics to Quantum Theory

لتتحقق المحاولات الأولى لفهم الذرات والجزيئات نجاحاً محدوداً فقط. وبافتراض أن الجزيئات تتصرف كما لو أنها كرات مرتدة، فقد استطاع الفيزيائيون توقع بعض الظواهر الجاهرية وتفسيرها، كالضغط الذي يبذله الغاز. ومع ذلك، فإن نموذجهم لم يأخذ في الحسبان ثبات الجزيئات؛ أي إنه، لم يستطع تفسير القوى التي تربط الذرات ببعضها. لقد استغرق الأمر وقتاً طويلاً للتحقق. بل استغرق وقتاً أطول لقبول أن صفات الذرات والجزيئات لا تغطي بالقياسين نفسها التي تطبق بشكل جيد على الأجسام الكبيرة.

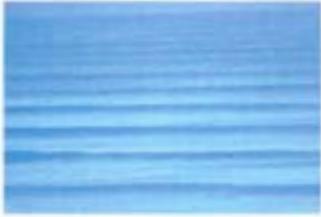
لقد بدأ العصر الجديد للفيزياء عام 1900 مع العالم الفيزيائي الألماني ماكس بلانك. وخلال عملية تحليل بلاك لبيانات عن الأشعة المنبعثة من الأجسام الصلبة المسخنة لدرجات حرارة مختلفة، اكتشف أن الذرات والجزيئات تبعث طاقة بكميات معينة أو كموماً. لقد افترض الفيزيائيون دائماً أن الطاقة متصلة أو مستمرة. وهذا يعني أن أي كمية من الطاقة يمكن أن تبعث خلال عملية الإشعاع. لذلك؛ فإن نظرية الكم لبلاانك قلبت علم الفيزياء رأساً على عقب. في الواقع، فإن الاضطراب في الأبحاث الذي أعقب ذلك غير مفهومنا عن الطبيعة للأبد.

ولفهم نظرية الكم، يجب أن نعرف شيئاً عن طبيعة الأمواج. يمكن أن نفكر في الموجة على أنها اضطراب يتحرك خلال الوسط الناقل يتم بموجبه انتقال للطاقة. وتعتمد سرعة الموجة على نوعها، وطبيعة الوسط الذي تنتقل فيه (مثلاً، هواء، أو ماء أو فراغ). وتسمى المسافة بين نقطتين متماثلتين في الموجات المتعاقبة طول الموجة λ (lambda). أما تردد الموجة ν (nu) فهو عدد الموجات التي تمر في نقطة معينة خلال ثانية واحدة. في حين تشير سعة الموجة إلى المسافة العمودية من منتصف الموجة إلى القمة أو القاع (الشكل 1.7 أ). يبين الشكل 1.7 ب موجتين ولهما سعة وحدة، ولكنهما تختلفان بأطوال أمواجهما وتردداتهما.

والخاصية المهمة للموجة التي تنتقل عبر الفضاء هي سرعتها u ، وهي حاصل ضرب طول الموجة في ترددها:

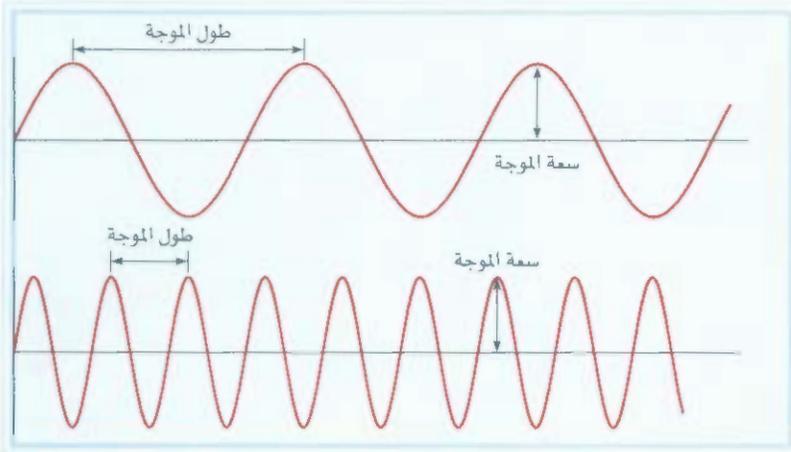
$$u = \lambda \nu$$

(1.7)

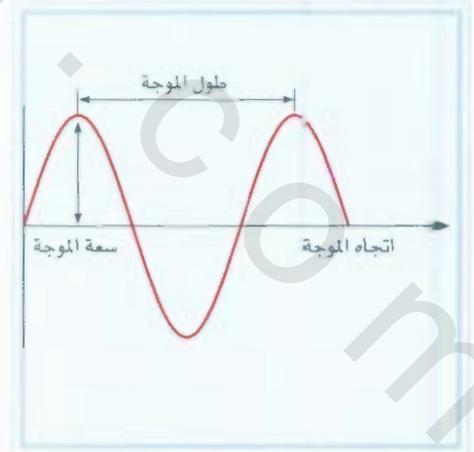


أمواج ماء المحيط

نشاط تفاعلي:
تعاليم طول الموجة لتردد السعة



(ب)



(أ)

الشكل 1.7

(أ) طول الموجة والسعة (ب) موجتان تختلفان في الطول الموجي والتردد. يعادل طول الموجة العليا ثلاثة أضعاف طول الموجة السفلى، ولكن تردد الموجة العليا يعادل ثلث تردد الموجة السفلى، ولكن السرعة والسعة لكليهما واحدة.

وتصبح المعادلة (1.7) أكثر وضوحاً إذا حللنا الوحدات الفيزيائية المتضمنة في المصطلحات الثلاثة (الطول الموجي λ) وبين طول الموجة أو المسافة / الموجة. أما التردد (ν) فإنه يظهر عدد الموجات التي تمر بأي نقطة مرجعية في وحدة الزمن أو موجات/ الزمن. ولهذا، فإن حاصل ضرب هاتين القيمتين ينتج وحدات مسافة/ زمن، التي تعني لسرعة.

$$\frac{\text{المسافة}}{\text{الزمن}} = \frac{\text{المسافة}}{\text{موجة}} \times \frac{\text{موجات}}{\text{الزمن}}$$

ويعبر عن الطول الموجي بوحدة المتر، أو السنتيمتر أو النانومتر في حين يقاس التردد بوحدة الهرتز (Hz) حيث:

$$\text{دورة/ثانية } 1 \text{ Hz} = 1$$

وكلمة دورة يمكن أن تحذف، ويعبر عن التردد كما في المثال، 25/s، (وتقرأ 25 لكل ثانية)

الإشعاع الكهرومغناطيسي Electromagnetic Radiation

هناك كثير من الأمواج، مثل: أمواج الماء، وأمواج الصوت، وأمواج الضوء. عام 1873 اقترح جيمس ماكسويل أن الضوء المرئي يتكون من أمواج كهرومغناطيسية. استناداً إلى هذه النظرية، فإن للأمواج الكهرومغناطيسية مكوناً مجالاً كهربائياً، ومكوناً مجالاً مغناطيسياً. وهذان المكونان لهما الطول الموجي والتردد نفسه ومن ثم، فسرعهما واحدة، ولكنهما يسيران بمستويين متعامدين ومتبادلين (الشكل 2.7).

وتأتي أهمية نظرية ماكسويل في أنها توفر وصفاً رياضياً للسلوك العام للضوء. وبالتحديد، فإن هذا النموذج يصف بدقة كيف تنتشر الطاقة على شكل إشعاع خلال الفضاء بوصفها مجالات كهربائية ومغناطيسية مهتزة. والأشعة الكهرومغناطيسية هي انبعاث الطاقة وانتقالها على شكل أمواج كهرومغناطيسية.

تنتقل الأمواج الكهرومغناطيسية بسرعة 3.00×10^8 متر لكل ثانية (القيمة مقربة) أو 186,000 ميل لكل ثانية في الفراغ. وتختلف هذه السرعة من وسط إلى آخر، ولكن ليس بشكل كبير، بحيث لا تؤثر في حساباتنا. وبالاصطلاح، نستخدم الرمز c للدلالة على سرعة الأمواج الكهرومغناطيسية، أو كما تسمى بشكل شائع سرعة الضوء، وعادة يعبر عن الطول الموجي بوحدة النانومتر (nm).

أمواج كل من الصوت والماء ليست كهرومغناطيسية، ولكن أشعة X وأمواج الراديو تعد كهرومغناطيسية.

إن القيمة الأكثر دقة لسرعة الضوء موجودة على الغلاف الداخلي للكتاب.

مثال 1.7

يتركز الطول الموجي للضوء الأخضر الصادر عن الإشارة الضوئية حول 522 nm. ما تردد هذه الأشعة؟ **الاستراتيجية:** أعطينا طول موجة الإشعاع الكهرومغناطيسي، والمطلوب حساب التردد. يمكن إعادة كتابة

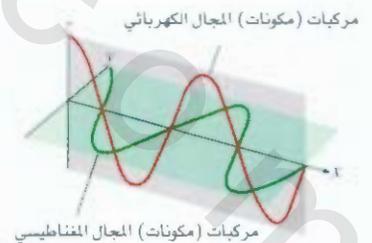
المعادلة (1.7) باستبدال c بسرعة الضوء c فيعطي

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

الحل: لأن سرعة الضوء معطاة بوحدة المتر لكل ثانية، فمن المناسب تحويل الطول الموجي لهذه الوحدة. تذكر أن $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ (انظر الجدول 1.3) نكتب:

$$\begin{aligned} \lambda &= 522 \text{ nm} \times \frac{1 \times 10^{-9} \text{ m}}{1 \text{ nm}} = 522 \times 10^{-9} \text{ m} \\ &= 5.22 \times 10^{-7} \text{ m} \end{aligned}$$

(يتبع)



الشكل 2.7

مكونا المجال الكهربائي والمجال المغناطيسي للأمواج الكهرومغناطيسية، والمكونان لهما الطول الموجي والتردد والسعة نفسها، ولكنهما يترددان بمستويين متعامدين ومتبادلين

يالتعويض بالطول الموجي وسرعة الضوء (3.00×10^8 m/s) فإن التردد هو:

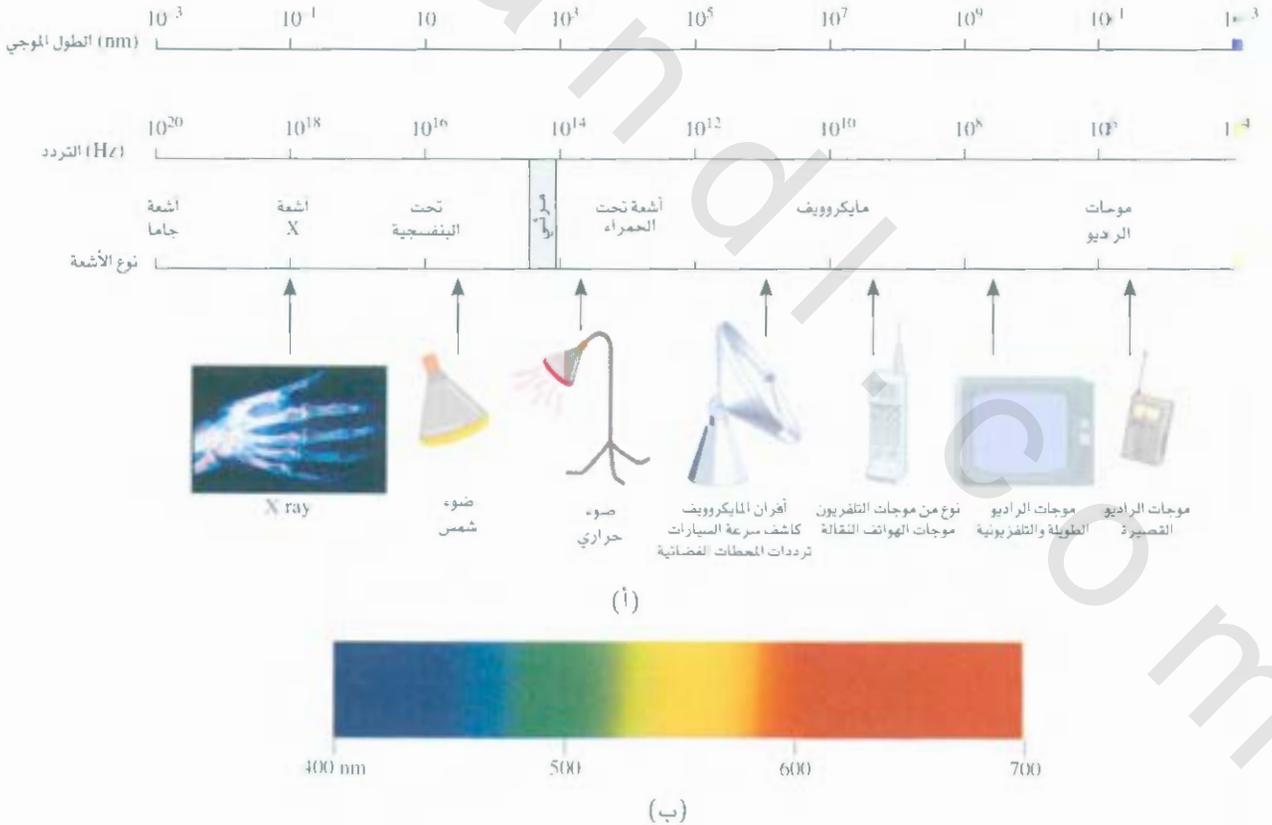
$$\nu = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m/s}}{5.22 \times 10^{-7} \text{ m}} \\ = 5.75 \times 10^{14} / \text{s, أو } 5.75 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

سؤال مشابه: 7.7

حقيق: يبين الحواب أنه يمر 5.75×10^{14} موجة عند نقطة ثابتة كل ثانية، وهذا التردد العالي ينسجم مع سرعة العالية لضوء.

مربين تطبيقي: ما طول الموجة (متر) للموجة الكهرومغناطيسية الذي يكون ترددها 93.64×10^7 Hz

يبين الشكل 3.7 الأنواع المختلفة من الإشعاعات الكهرومغناطيسية التي تختلف عن بعضها بالطول الموجي والتردد. وتبث أمواج الراديو الطويلة من أبراج كبيرة كتلك التي تستخدم في محطات البث. تنتج أمواج الضوء المرئية القصيرة نتيجة لحركة الإلكترونات ضمن الذرات والجزيئات. أما الأمواج الأقصر ذات التردد الأعلى، التي ترتب مع إشعاعات جاما γ ، فإنها تنتج من التغيرات التي تحدث داخل نواة الذرة (انظر الفصل الثاني). وكما



الشكل 3.7

(أ) أنواع الإشعاعات الكهرومغناطيسية. أشعة جاما لها الطول الموجي الأقصر، والتردد الأعلى؛ أما أمواج الراديو، فلها الطول الموجي الأطول، والتردد الأقل، وكل نوع من الأشعة الكهرومغناطيسية تنتشر عن نطاق محدد من أطوال الموجات (والترددات). (ب) الضوء المرئي يمتد من طول موجي 400 nm (بنفسجي) إلى 700 nm (أحمر).

سنرى باختصار، فإنه كلما كان التردد أعلى، زادت طاقة الإشعاع. وهكذا، فإن الأشعة فوق البنفسجية، والسينية، وإشعاعات γ هي إشعاعات ذات طاقة عالية.

نظرية الكم لبلاانك Planck's Quantum Theory

عندما تسخن الأجسام الصلبة، فإنها تبعث أشعة كهرومغناطيسية، وذلك على نطاق واسع من الأطوال الموجية. إن الوهج الأحمر الصادر عن المدفأة الكهربائية، والضوء الأبيض الصادر عن مصباح تتجسستن هما مثالان على الأشعة الصادرة عن المواد الصلبة الساخنة.

بينت القياسات التي تمت في أواخر القرن التاسع عشر أن طاقة الإشعاع المنبعثة من جسم عند درجة حرارة معينة تعتمد على طول موجته. إن المحاولات لبيان سبب هذا الاعتماد من خلال النظرية الموجية، وقوانين الديناميكا الحرارية كانت ناجحة نوعاً ما. وإن هناك نظرية واحدة فسّرت ذلك في حالة الأمواج القصيرة فقط، ولكنها فشلت في بيان سبب الاعتماد في حالة الأمواج الطويلة. وهناك نظرية أخرى فسّرت الاعتماد في حالة الأمواج الطويلة، ولكنها فشلت في حالة الأمواج القصيرة. لذا، فمن الواضح أن هناك شيئاً أساسياً ينقص قوانين الفيزياء الكلاسيكية. بقي الأمر كذلك حتى جاء بلاانك، وحل هذه المشكلة بافتراض بعيد عما هو مألوف من مفاهيم سائدة بصورة جذرية. ففي حين افترضت الفيزياء الكلاسيكية أنه يمكن أن تبعث (أو يمتص) من الذرات أو الجزيئات أي كمية من الطاقة الشعاعية، فإن بلاانك قد افترض في التحابل أن الذرات والجزيئات يمكن أن تبعث منها (أو يمتص) طاقة بكميات محددة، مثل الحزم الصغيرة. وقد أطلق بلاانك اسم "الكم" على أقل كمية من الطاقة يمكن أن تبعث (أو تمتص) على شكل أمواج كهرومغناطيسية. الطاقة E كم واحد من الطاقة معطى بالعلاقة

$$E = h\nu \quad (2.7)$$

حيث h هو ثابت بلاانك، و ν تردد الإشعاع، وقيمة ثابت بلاانك هي 6.63×10^{-34} J·s. لأن $\nu = c/\lambda$ ، ويمكن أن يعبر عن المعادلة (2.7) كما يأتي:

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (3.7)$$

وبحسب نظرية الكم، فإن الطاقة تبعث بوصفها مضاعفات لـ $h\nu$ دائماً مثلاً $h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \dots$ ، ولكنها لا تكون أبداً $1.67h\nu$ أو $4.98h\nu$ على سبيل المثال. وفي الوقت الذي قدم فيه بلاانك نظريته، فإنه لم يتمكن من تفسير لماذا يجب أن تكون الطاقات محددة، أو كمما بهذا الشكل. ولكنه لم يجد مشكلة في ربط النتائج التجريبية للإشعاعات المنبعثة من الأجسام الصلبة على مدى كامل من الأطوال الموجية، حيث دعمت هذه النتائج نظرية الكم.

تبدو فكرة أن الطاقة يجب أن تكون كمية غريبة، ولكن مبدأ الكم له مماثلات عدة. فمثلاً الشحنة الكهربائية هي أيضاً كمماة: حيث يمكن ضرب شحنة الإلكترون برقم صحيح فقط. المادة نفسها كمماة لأن عدد الإلكترونات والبروتونات، والنيوترونات وعدد الذرات في عينة مادة معينة يجب أن يكون أيضاً رقماً صحيحاً. والنظام المائي مبني على "كم" يسمى السنت. وكذلك، فإن العمليات في الأنظمة الحيوية تتضمن ظواهر كمماة. بيض الدجاجة مكوّن، والقطة الحامل تضع عدداً صحيحاً من القطط الصغيرة، ولا تضع أنصاف قطط صغيرة أو اثلاثاً، أو أياعاً، أو غير ذلك.

2.7 التأثير الكهروضوئي The Photoelectric Effect

عام 1905، وبعد 5 سنوات فقط من تقديم بلانك لنظريته، استخدم العالم الألماني - الأمريكي ألبرت أينشتاين نظرية بلانك لحل غز آخر في الفيزياء، وهو التأثير الكهروضوئي. حيث يعدّ ظاهرة تنبعث بها الإلكترونات من سطح معادن معينة عند تعرضها لضوء له حد أدنى من التردد على الأقل، يسمى التردد الحرج (الشكل 4.7). ويتناسب عدد الإلكترونات المنبعثة مع شدة الضوء (سقوط) الضوء، ولكنه لا يتناسب مع طاقات الإلكترونات المنبعثة. وعندما يكون التردد أقل من قيمة التردد الحرج، فإنه لا ينبعث أي إلكترون مهما كانت شدة الضوء.

التأثير الكهروضوئي لا يمكن تفسيره بالنظرية الموجية للضوء. ولكن أينشتاين قدّم افتراضاً غير عادي، حيث افترض أن حزمة الضوء هي في الحقيقة سيل من الجسيمات. وجسيمات الضوء هذه تسمى الآن فوتونات. استنتج أينشتاين باستخدام نظرية بلانك أن كل فوتون يجب أن يمتلك طاقة E معطاة بالمعادلة

$$E = h\nu$$

حيث ν تردد الضوء. تُمسك الإلكترونات على سطح المعدن بقوة جذب، ولذلك، فإن إزالتها من المعدن يتطلب ضوءاً بتردد عالٍ يكفي لتحرير الإلكترونات (طاقة عالية لتحرير الإلكترونات). إن تسليط حزمة من الضوء الساطع على سطح المعدن يشبه إصلاق سيل من الجسيمات - الفوتونات - على ذرات المعدن. فإذا كان تردد الفوتونات ν / h يكافئ تماماً الطاقة التي تسلك الإلكترونات بالمعدن، عندها فإن الضوء يمتلك الطاقة اللازمة لإطلاق الإلكترونات. وإذا استخدمنا ضوءاً ذو تردد أعلى، فإن الإلكترونات لا تمتلك الطاقة اللازمة لإطلاقها فقط، بل تكسب بعض طاقة الحرية. تلخص هذه الحالة بالمعادلة الآتية:

$$h\nu = KE + W$$

حيث KE هي طاقة الحركة للإلكترون المنطلق، وتسمى W دالة الشغل، وهي مقياس لمدى قوة إمساك الإلكترونات بالمعدن. ويمكن إعادة كتابة المعادلة كما يأتي:

$$KE = h\nu - W$$

حيث بين أنه كلما ازدادت طاقة الفوتون (أي كلما ازداد تردده) فإن طاقة الحركة للإلكترون المنطلق تكون أعلى. لو كان لديك حزمتان من الضوء لهما التردد نفسه (وهو أعلى من التردد الحرج) ولكن شدتهما مختلفة، فإنك ستجد أن الحزمة الضوئية العالية الشدة تحتوي على عدد أكبر من الفوتونات. ومن ثم، فإنها تطلق عدداً أكبر من الإلكترونات من سطح المعدن مقارنة بحزمة الضوء الضعيف. وهكذا، فكلما كانت شدة الضوء أعلى، ازداد عدد الإلكترونات المنبعثة من المعدن. وكلما كان تردد الضوء أعلى، فإن طاقة الحركة للإلكترونات المنبعثة تكون أكبر.

مثال 2.7

احسب الطاقة (جول) (أ) لفوتون بطول موجي $5.00 \times 10^4 \text{ nm}$ (منطقة الأشعة تحت الحمراء)،
(ب) لفوتون بطول موجي $5.00 \times 10^{-2} \text{ nm}$ (منطقة أشعة X).

الاستراتيجية: في كل من (أ) و (ب) أعطينا الطول الموجي للفوتون، وطلب منا حساب الطاقة. نحتاج إلى استخدام المعادلة (3.7) لحساب الطاقة. قيمة ثابت بلانك معطاة في النص، وعلى الغلاف الداخلي الخلفي للكتاب.

(يتبع)

هذه المعادلة لها الشكل نفسه كمعادلة (2.7) وذلك، كما سنرى قريباً، فإن الإشعاع الكهرومغناطيسي ينبعث، أو يتم امتصاصه على شكل فوتونات.



جهاز كشف مصدر فولتية

الشكل 4.7

أداة لدراسة التأثير الكهروضوئي. عندما يقع ضوء بتردد معين على سطح معدني نظيف، فإن الإلكترونات المنطلقة تنجذب نحو القطب الموجب. يقاس تدفق الإلكترونات بجهاز كشف.

الحل: (أ) من المعادلة (3.7)،

$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

$$= \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})(3.00 \times 10^8 \text{ m/s})}{(5.00 \times 10^4 \text{ nm}) \frac{1 \times 10^{-9} \text{ m}}{1 \text{ nm}}}$$

$$= 3.98 \times 10^{-21} \text{ J}$$

هذه طاقة فوتون واحد طولُه الموجي $5.00 \times 10^4 \text{ nm}$

(ب) باتباع الطريقة نفسها كما في (أ) فإن طاقة الفوتون الذي طولُه الموجي $5.00 \times 10^{-2} \text{ nm}$ هي $3.98 \times 10^{15} \text{ J}$

تحقق: لأن طاقة الفوتون تزداد بتقصان الطول الموجي، نلاحظ أن طاقة فوتون أشعة γ تعادل 1×10^6 مليون ضعف طاقة فوتون الأشعة تحت الحمراء.

تمرين تطبيقي: طاقة فوتون $5.87 \times 10^{-20} \text{ J}$. ما طولُه الموجي (بالنانومتر)؟

سؤال مشابه: 15.7

شكلت نظرية أينشتاين في الضوء مأزقاً للعلماء. فهي من ناحية، تفسر التأثير الكهروضوئي بشكل مقبول. وأما من ناحية أخرى، فإن النظرية الجسيمية في الضوء لا تتسجم مع السلوك الموجي المعروف للضوء. والحقيقة الوحيدة لحل هذه المعضلة هي في قبول فكرة أن الضوء يمتلك خواص جسيمية وموجية. بالاعتماد على التجربة، فإن الضوء يتصرف كموجة، أو كسيل من الجسيمات. هذا المبدأ كان قريباً تماماً عن طريقة تكبير الفيلسوفين حول المادة والإشعاع. ولقد استغرق الأمر وقتاً طويلاً لقبول ذلك. وسوف نرى في الفقرة 3.7 أن الطبيعة المتحوجة (جسيمات وأمواج) لا تقتصر على الضوء فقط، ولكنها خاصية للمواد جميعها، بما في ذلك الإلكترونات.

3.7 نظرية بور لذرة الهيدروجين Bohr's Theory of the Hydrogen Atom

لقد مهد أينشتاين الطريق لحل لغز آخر من أغاز القرن التاسع عشر في الفيزياء: طيف الانبعاث في الذرات

طيف الانبعاث Emission Spectra

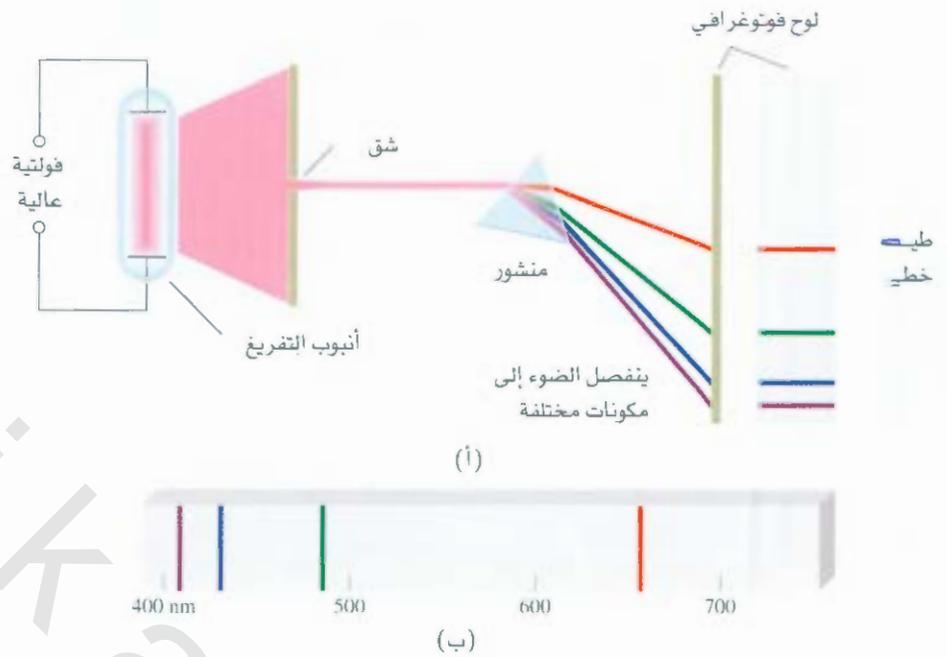
منذ القرن السابع عشر، عندما بين نيوتن أن ضوء الشمس يتكون من مجموعة من الألوان تعطي الضوء الأبيض، درس الكيميائيون والفيزيائيون مميزات طيف الانبعاث، سواء أكان الطيف الصادر عن المواد حليفاً مستمراً أم طيف انبعاث خطي. ويمكن رؤية طيف الانبعاث لمادة ما بتشغيل عينة من المادة عن طريق الطلقة الحرارية. بعض الأشكال الأخرى من الطاقة (مثل التفريغ الكهربائي بجهد عالٍ إذا كانت المادة غازية). يصدر وهج مميز من قطعة الحديد المسخنة لدرجة حرارة عالية عندما ترفع مباشرة من النار. وهذا الوهج المرئي، جزء من طيف انبعاث المرئي الذي تحس به العين. وتمثل حرارة قطعة الحديد نفسها جزءاً آخر من طيف الانبعاث - منطقة الأشعة تحت الحمراء. والصفة المشتركة بين طيف كل من الشمس والأجسام الساخنة هي أن كليهما طيف متصل: أي إن أطوال الموجية للضوء المرئي جميعها ممثلة في الطيف (انظر الجزء المرئي من الشكل 3.7).

نشاط تفاعلي:

فعالية طيف الانبعاث مركز التعلم.

الشكل 5.7

(أ) ترتيب تجربة لدراسة طيف الانبعاث للذرات والجزيئات. يكون الغاز موضع الدراسة في أنبوب التفريغ المحتوي على قطبين. عندما تتدفق الإلكترونات من القطب السالب إلى القطب الموجب، فإنها تصطدم بالغاز. وتؤدي عملية الاصطدام إلى انبعاث الضوء من الذرات (أو الجزيئات). ويتم تحليل الضوء المنبعث إلى مكوناته بواسطة منشور. ويتمركز كل مكون لوني في مكان محدد، وذلك حسب طوله الموجي. ويكون صورة ملونة للشق على لوح فوتوغرافي. وتسمى الصورة الملونة هذه خطوط الطيف. (ب) طيف الانبعاث الخطي لذرات الهيدروجين.



الشكل 6.7

الألوان الصادرة عن ذرات الهيدروجين في أنبوب التفريغ، واللون الظاهر تنتج من اتحاد الألوان المنبعثة في الطيف المرئي.

من ناحية أخرى، فإن طيف الانبعاث للذرات في الحالة الغازية لا يظهر أطوالاً موجية متصلة من الأحمر إلى الفسجي، ولكن ذرات تُنتج خطوطاً ساطعة في أجزاء مختلفة من الطيف المرئي. وهذه الأطياف الخطية هي الضوء المنبعث عند أطوال موجية محددة. ويبين الشكل 5.7 رسماً تخطيطياً لأنبوب التفريغ المستخدم لدراسة طيف الانبعاث، ويبين الشكل 6.7 الألوان المنبعثة من ذرات الهيدروجين في أنبوب التفريغ.

كل عنصر طيف انبعاث مميز. ويمكن استخدام الخطوط المميزة في الطيف الذري في التحليل الكيميائي للتعرف إلى الذرات غير المعروفة، كما في البصمة التي تستخدم للتعرف إلى الأشخاص. فعندما تتطابق خطوط طيف عنصر معروف مع خطوط طيف الانبعاث لعينة غير معروفة، حينئذ تعرف هوية العينة. وعلى الرغم من أن تائدة هذه الطريقة معروفة منذ وقت في التحليل الكيميائي، لكن أصل هذه الخطوط كانت غير معروفة حتى وقت مكر من القرن العشرين.

طيف الانبعاث لذرة الهيدروجين

Emission Spectrum of the Hydrogen Atom

قدم 'إيزياثي الدانماركي نيلز بور تفسيراً نظرياً لطيف الانبعاث لذرة الهيدروجين عام 1913، في وقت غير بعيد عن اكتشاف بلانك وإينشتاين، لكن دراسة بور معقدة جداً، ولم تعد صحيحة في تفاصيلها كلها. ولهذا، سوف نركز على الاستعراضات المهمة، والنتائج النهائية التي تفسر خطوط الطيف فقط.

حسب قوانين الفيزياء الكلاسيكية، فإن الإلكترون الذي يتحرك في فلك حول ذرة الهيدروجين يمكن أن يعاني تسارعاً نحو النواة، ويضع طاقة على شكل أشعة كهرومغناطيسية، ولهذا، فإن الإلكترون سوف يتخذ مساراً لولبياً بسرعه نحو النواة، ويذمر نفسه مع البروتون. ولتفسير لماذا لا يحصل ذلك، افترض بور أن الإلكترون يسمح له أن يكون موجوداً في مدارات ذات طاقة محددة. وبكلمات أخرى، فإن طاقات الإلكترون كمماة. فالإلكترون الموجود في أي المدارات المسموحة لن يبعث طاقة، ولن يتخذ مساراً لولبياً نحو النواة. لقد عزا بور انبعاث إشعاع ذرة الهيدروجين المثارة إلى انتقال إلكترون من مدار ذي طاقة عالية إلى مدار ذي طاقة أقل. ومن ثم، إطلاق طاقة كمماة (فوتون)

على شكل ضوء (الشكل 7.7). وبين بور أن الطاقات التي يمكن أن يشغلها الإلكترون في ذرة الهيدروجين تعطى بالمعادلة الآتية:

$$E_n = -R_H \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad (4.7)$$

R_H هي ثابت رايدبرج (نسبة إلى العالم السويدي جيمس رايدبرج)، وقيمتها $2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$. والرقم n هو رقم صحيح يسمى العدد الكمي الرئيس، ويأخذ القيم $n = 1, 2, 3, \dots$

والإشارة السالبة في المعادلة (4.7) هي اصطلاح متفق عليه لبيان أن طاقة الإلكترون في الذرة أقل من طاقة الإلكترون الحر، وهو الإلكترون الموجود في اللانهاية بعيداً عن النواة. وقد تم الاتفاق على أن طاقة الإلكترون الحر تساوي صفراً. وحسابياً، يماثل هذا جعل قيمة n تساوي لانهاية في المعادلة (4.7)، ولهذا فإن $E_\infty = 0$. وكلما اقترب الإلكترون من النواة (عندما تقل n)، فإن القيمة المطلقة لـ E_n تصبح أكبر، ولكن E_n تصبح أكثر سالبة. ونحصل على القيمة الأكثر سالبة عند $n = 1$ ، التي تمثل طاقة الحالة الأكثر ثباتاً. ونسمي هذه الحالة الطبيعية (الأرضية) أو المستوى الطبيعي، وهي تشير إلى حالة الطاقة الأدنى للنظام (وهي الذرة في نقاشنا)، ويقال فيات الإلكترون المثار لقيم $n = 2, 3, \dots$ وكل مستوى من هذه المستويات يسمى الحالة المثارة (المهيجة)، أو المستوى المثار، الذي تكون طاقته أعلى من طاقة الحالة الطبيعية. ويعد إلكترون ذرة الهيدروجين الذي تكون فيه قيمة n أكثر من 1 في الحالة المثارة (المهيجة). ويعتمد نصف قطر المدار الدائري في نموذج بور على n^2 . ولهذا، فـ عندما تزداد n من 1 إلى 2 إلى 3 فإن نصف قطر المدار يزداد بسرعة كبيرة، وكلما ارتفعت حالة الإثارة، ابتعد الإلكترون عن النواة (قل ارتباطه بالنواة).

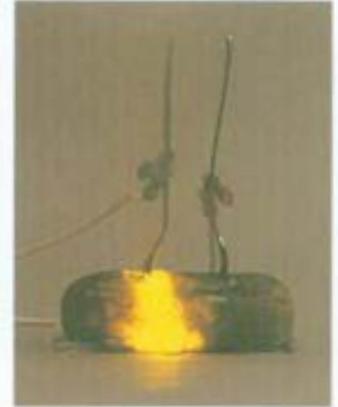
تمكننا نظرية بور من تفسير خطوط الطيف لذرة الهيدروجين. فالطاقة الإشعاعية التي تمتصها الذرة، تسبب انتقال الإلكترون من حالة الطاقة الأقل (تتميز بقيمة n الصغيرة)، إلى حالة الطاقة الأعلى (تتميز بقيمة n الكبيرة). وعلى العكس، فإن الطاقة الأعلى الإشعاعية (على شكل فوتون) تنبعث عندما ينقل إلكترون من حالة طاقة أعلى إلى حالة طاقة أقل. حركة الإلكترون المكّمة من مستوى طاقة إلى حالة طاقة أخرى مماثلة لحركة كرة التنس على درج سواء إلى الأعلى أو إلى الأسفل (الشكل 8.7). ويمكن للكرة أن تكون على أي درجة، ولكنها لن تكون بين الدرجات. والرحلة من درجة سفلى إلى درجة أعلى عملية تحتاج إلى طاقة، أما عملية الحركة من درجة عليا إلى درجة أسفل، فإنها تعطي طاقة. وكمية الطاقة اللازمة في كلا النوعين من التغير تُحدد بالمسافة بين نقطتي البداية والنهاية. وبالمثل، فإن كمية الطاقة اللازمة لانتقال إلكترون في ذرة بور تعتمد على الفرق بين مستويات الطاقة بين الحالتين الابتدائية والنهاية.

ولتطبيق المعادلة (4.7) لعملية الانبعاث في ذرة الهيدروجين، نفترض أن الإلكترون موجود ابتداءً في الحالة المثارة والموسومة بعدد الكم الرئيس n_i . وخلال الانبعاث، فإن الإلكترون يهبط إلى مستوى طاقة أقل موسوماً بالرقم الكمي الأساسي n_f (حيث $n_f < n_i$ أو تشيران إلى كل من الحالة الابتدائية والنهاية على الترتيب. وحالة الطاقة الأقل يمكن أن تكون حالة أقل إثارة، أو حالة طبيعية. والفرق بين طاقة كل من الحالة الابتدائية والنهاية هو:

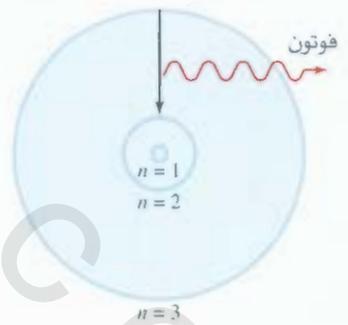
$$\Delta E = E_f - E_i$$

من المعادلة (4.7)

$$E_f = -R_H \left(\frac{1}{n_f^2} \right)$$

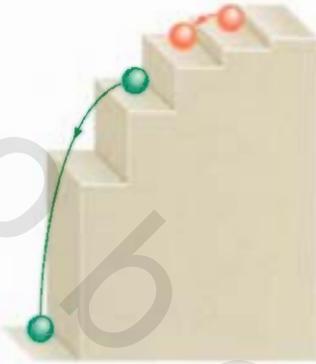


عندما يتم تعريض الشوكتين لفرق جهد كهربائي عالٍ، فإن بعض أيونات الصوديوم الموجودة في المحلول تتحول إلى أيونات صوديوم في الحالة المثارة. وتنبعث هذه الأيونات اللون الأصفر المميز عندما تعود إلى الحالة الطبيعية.



الشكل 7.7

عملية الانبعاث في ذرة الهيدروجين المثارة بحسب نظرية بور. يسقط الإلكترون من مدار الحالة المثارة ($n = 3$) إلى مدار طاقته أقل ($n = 2$). ونتيجة لذلك، يشع فوتون طاقته n_i قيمة n_f تساوي الفرق بين طاقة الفلكين المشغولين بالإلكترون. وذلك خلال عملية الانبعاث. وللتسهيل، تم عرض ثلاثة مدارات فقط.



الشكل 8.7

تشبيه ميكانيكية عملية الانبعاث. قد تستقر الكرة على أي درجة من درجات السلم، ولكنها لا تستقر بينها.

السلاسل المختلفة في طيف إشعاع ذرة الهيدروجين

جدول 1.7

السلسلة	n_f	n_i	منطق الإشعاع على الطيف
ليمان	1	2, 3, 4, ...	في البنفسجي
بالمر	2	3, 4, 5, ...	في فوق البنفسجي
باشن	3	4, 5, 6, ...	تحت الحمراء
براكيت	4	5, 6, 7, ...	تحت الحمراء

$$E_i = -R_H \left(\frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\Delta E = \left(\frac{-R_H}{n_f^2} \right) - \left(\frac{-R_H}{n_i^2} \right)$$

$$= R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

إذ

ولأن هذا الانتقال يؤدي إلى انبعاث فوتون بتردد ν وطاقة $h\nu$ ، فبالاستطاعة كتابة

$$\Delta E = h\nu = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (5.7)$$

وعنما ينبعث فوتون $n_f > n_i$ ، فإن القيمة بين الأقواس تكون سالبة، وتكون سالبة كذلك (تفقد الطاقة إلى المحيط). وعنما تمتص الطاقة $n_f < n_i$ ، فإن القيمة بين الأقواس تكون موجبة، ومن ثم تكون ΔE موجبة أيضاً. وكل خط طيف في طيف الانبعاث يقابل انتقالاً محدداً في ذرة الهيدروجين. وعندما ندرس عدداً كبيراً من ذرات الهيدروجين، فإننا نلاحظ احتمالات الانتقال جميعها، ومن ثم خطوط الطيف المقابلة لها. يمتد سطوع خط الطيف على عدد الفوتونات المنبعثة التي لها الطول الموجي نفسه. ◆

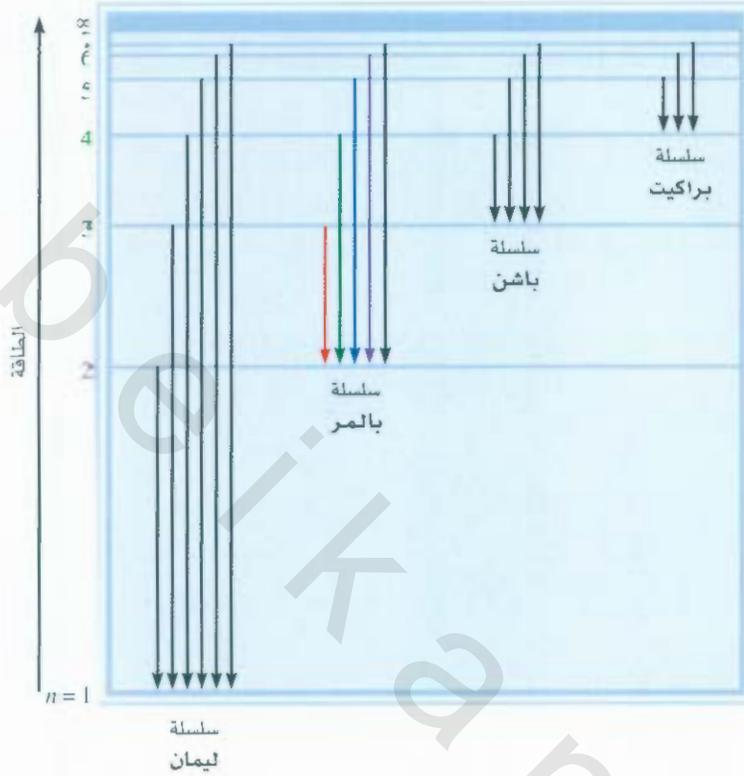
يتضمن طيف الانبعاث للهيدروجين مدى واسعاً من الأطوال الموجية من تحت الحمراء إلى فوق البنفسجية. ويبيد الجدول 1.7 سلاسل من الانتقالات في طيف ذرة الهيدروجين. وقد سميت بأسماء مكتشفها، أسهل المجموعات دراسة هي مجموعة بالمر؛ لأن عدداً من خطوطها يقع في منطقة الضوء المرئي.

يبين الشكل 7.7 انتقالاً مفرداً، ولكن من المفيد توضيح الانتقالات كما هو في الشكل 9.7 حيث إن كل خط أفقي يمثل مستوى طاقة مسموح للإلكترون ذرة الهيدروجين. مستويات الطاقة مصنفة بحسب أرقام الكم الرئيسية.

مسألة 3.7

ما الطول الموجي لفوتون (بالنانومتر) انبعث خلال الانتقال من حالة $n_i = 5$ إلى حالة $n_f = 2$ في ذرة هيدروجين؟

إستراتيجية لقد أعطينا الحالتين الابتدائية والنهائية في عملية الانبعاث. لذا، نستطيع حساب الطاقة المنبعثة من الفوتون باستخدام المعادلة (5.7). ثم من المعادلة (2.7) و (1.7) نستطيع أن نحسب الطول الموجي (يتبع)



الشكل 9.7

مستويات الطاقة في ذرة الهيدروجين ومجموعات الانبعاث المختلفة. وكل مستوى طاقة يقابل طاقة حال مسموحة للفلك كما افترضها بور المبينة في الشكل 7.7. تم تسمية خطوط الانبعاث حسب المخطط في الجدول 1.7.

للفوتون، وقيمة ثابت رايدبرج معطاة بالنص.

الحل: من المعادلة (5.7) نكتب:

$$\begin{aligned}\Delta E &= R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \\ &= 2.18 \times 10^{-18} \text{ J} \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{2^2} \right) \\ &= -4.58 \times 10^{-19} \text{ J}\end{aligned}$$

تبين الإشارة السالبة أن هذه الطاقة مصاحبة لعملية الانبعاث. ولحساب الطول الموجي، سيف نهمل الإشارة السالبة لـ ΔE لأن الطول الموجي للفوتون يجب أن يكون موجياً. ولأن $\Delta E = h\nu$ أو $\Delta E/h = \nu$ نستطيع حسب الطول الموجي للفوتون كالتالي:

تتفق الإشارة السالبة مع المفهوم القائل إن الطاقة تنبعث إلى الوسط المحيط.

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{c}{\nu} \\ &= \frac{ch}{\Delta E} \\ &= \frac{(3.00 \times 10^8 \text{ m/s})(6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})}{4.58 \times 10^{-19} \text{ J}} \\ &= 4.34 \times 10^{-7} \text{ m} \\ &= 4.34 \times 10^{-7} \text{ m} \times \left(\frac{1 \text{ nm}}{1 \times 10^{-9} \text{ m}} \right) = 434 \text{ nm}\end{aligned}$$

(يتبع)

حقيق، يقع الصول الموجي في منطقة الضوء المرئي في الطيف الكهرومغناطيسي (انظر الشكل 7.3). وهذا تسق مع حقيقة أنه بسبب أن $n_1=2$ ، فإن هذا الانتقال يعود لخط في مجموعة بالمر (انظر الجدول 1.7).
مريين تطبيقي : ما الطول الموجي بالنانوميتر لفوتون انبعث خلال انتقال من حالة $n_1 = 6$ إلى حالة $n_2 = 1$ في ذرة H ؟

مسائل مشابهة: 31.7، 32.7.

7.- الطبيعة المزدوجة للإلكترون The Dual Nature of the Electron

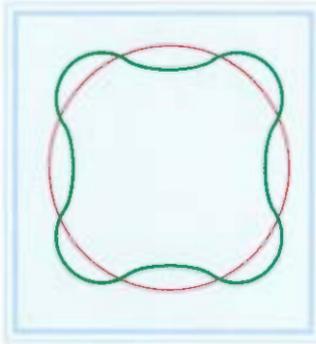
لقد كان الفيزيائيون مدهوشين ومهتمين بنظرية بور، وسألوا: لماذا تكون طاقات إلكترون الهيدروجين مكمأة؟ أو يمكن توجيه السؤال بصورة أكثر حسية: لماذا الإلكترون في ذرة بور مقيد للدوران على مسافات محددة من النواة؟ ومدة عقد من الزمن، لم يستطع أحد حتى بور نفسه إعطاء تفسير منطقي لهذا السؤال. حتى جاء عام 1924 وقدم الفيزيائي لويي دي برولي حلاً لهذا اللغز. لقد فسر دي برولي ذلك بأنه: إذا سلكت موجات الضوء كسيل من الجسيمات (فوتونات)، فإن هذه الجسيمات، يمكن أن تمتلك صفات موجية مثل الإلكترونات. وتبعاً لما توصل إليه برولي، فإن الإلكترون المرتبط بالنواة يسلك كموجة مستقرة (أو متوقفة). ويمكن أن تولد الموجات المستقرة بالنقر على الأوتار، مثل وتر الجيتار (الشكل 10.7). توصف الأمواج بأنها متوقفة: لأنها لا تنتقل على طول الوتر. بعض النقاط على الوتر لا تتحرك نهائياً وتسمى عقداً، أي إن سعة الموجة عند هذه النقاط تساوي صفراً. وهناك عقدة عند كل طرف، كما يمكن أن يكون هناك عقد بين الأطراف. وكلما زاد تردد الاهتزاز، قلّ طول الموجة المستقرة، وزاد عدد العقد. وكما يبين شكل 10.7 هناك أطوال موجية محددة في أي من الحركات المسموحة للوتر.

لقبرهن دي برولي أنه إذا سلك إلكترون ذرة الهيدروجين، مثل الموجة المتوقفة، فإن طول الموجة يجب أن يناسب محيط المدار تماماً (لشكل 11.7). وبعبس ذلك، فإن الموجة سوف تلغي بعضها جزئياً في كل مدار متعاقب، وأخيراً، فإن سعة الموجة تنضبل إلى الصفر. ولن تعود الموجة موجودة.

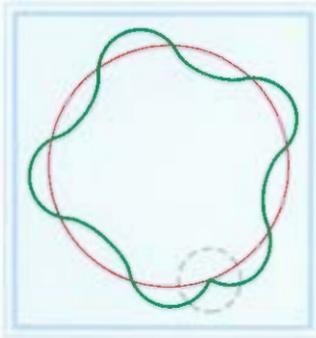
العلاقة بين محيط المدار المسموح ($2\pi r$) وطول موجة الإلكترون (λ) معطاة بالعلاقة:

$$2\pi r = n\lambda \quad (5.7)$$

حيث هي نصف قطر المدار. λ هي طول موجة الإلكترون. $n = 1, 2, 3, \dots$ ولأن n عدد صحيح، فإن r تأخذ قيماً محددة عندما تزداد n من 1 إلى 2، إلى 3 وهكذا. ولأن طاقة الإلكترون تعتمد على حجم المدار (أو قيمة r) فإن طاقة الفلك يجب أن تكون مكمأة.



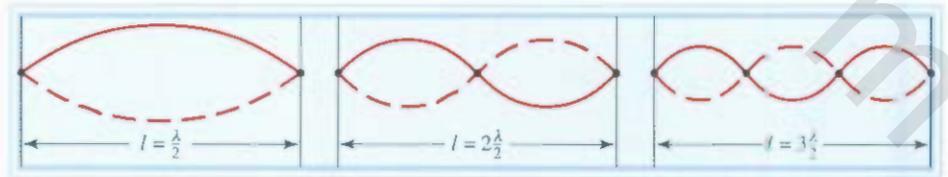
(أ)



(ب)

الشكل 11.7

(أ) يساوي محيط المدار عدداً صحيحاً من الأطوال الموجية. وهذا هو المدار المسموح. (ب) لا يساوي محيط المدار عدداً صحيحاً من الأطوال الموجية. ونتيجة لذلك، فإن موجة الإلكترون لا تفلق على نفسها. وهذا مدار غير مسموح به.



الشكل 10.7

تولد الموجة المستقرة بالنقر على وتر الجيتار. كل نقطة تسمى عقدة. طول الوتر (l) يجب أن يساوي عدداً صحيحاً مضروباً في نصف الطول الموجي ($2/\lambda$).

وتفسير دي برولي أدى إلى استنتاج أن الأمواج يمكن أن تسلك كالجسيمات، والجسيمات تظهر صفات موجية. استنتج دي برولي أن خصائص الجسيم والموجة يرتبطان بالعلاقة الآتية:

$$\lambda = \frac{h}{mu} \quad (7.7)$$

حيث إن λ ، m ، u هي الطول الموجي المصاحب للجسيم المتحرك، وكتلته، وسرعته على الترتيب. وتعني المعادلة (7.7) أن الجسيم في حالة الحركة يمكن أن يعامل كموجة، وأن الموجة يمكن أن تظهر خصائص الجسيم. لاحظ أن الجزء الأيسر من المعادلة (7.7) يتضمن الخصائص الموجية للطول الموجي، في حين يشير الشق الأيمن إلى الكتلة، وهي خاصية مميزة للجسيم.

مثال 4.7

احسب الطول الموجي "لجسيم" في الحالتين الآتيتين: (أ) تبلغ أعلى سرعة إرسال في كرة التنس الأرض 150 ميلاً في الساعة أو 68 m/s، احسب الطول الموجي المرتبط بكرة تنس كتلتها 6.0×10^{-2} kg تسير بهت السرعة. (ب) احسب الطول الموجي المرتبط بالكترون (9.1094×10^{-31} kg) يسير بسرعة 68 m/s. **الإستراتيجية:** لقد أعطينا كتلة الجسم وسرعته في (أ) و (ب) وطلب إلينا حساب الطول الموجي، ولهذا نحتاج إلى المعادلة (7.7). لاحظ أنه بسبب أن وحدات ثابت بلانك هي $J \cdot s$ فإن m و u يجب أن تكون بوحدات kg و m/s ($1 J = 1 kg \cdot m^2/s^2$) على الترتيب. **الحل:** (أ) باستخدام المعادلة (7.7) تكتب:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{mu} \\ &= \frac{6.63 \times 10^{-34} J \cdot s}{(6.0 \times 10^{-2} kg) \times 68 m/s} \\ &= 1.6 \times 10^{-34} m \end{aligned}$$

تعقيب: هذا الطول الموجي صغير جداً، إذا أخذنا في الحسبان أن حجم الذرة نفسها هو في حدود $m = 10^{-10}$. ولهذا السبب، فإن الصفات الموجية لكرة المضرب لا يمكن ملاحظتها بأي أداة قياس موجودة. (ب) في هذه الحالة:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{mu} \\ &= \frac{6.63 \times 10^{-34} J \cdot s}{(9.1094 \times 10^{-31} kg) \times 68 m/s} \\ &= 1.1 \times 10^{-5} m \end{aligned}$$

تعقيب: يقع هذا الطول الموجي ($1.1 \times 10^{-5} m$ أو $1.1 \times 10^4 nm$) في المنطقة تحت الحمراء، تن هذه الحسابات أن الإلكترونات فقط (والجسيمات دون المجهرية) لها أطوال قابلة للقياس.

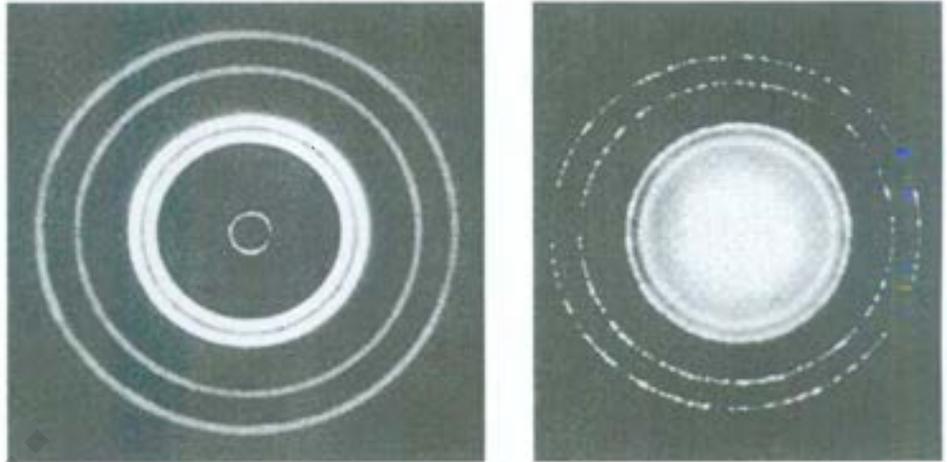
تمرين تطبيقي: احسب الطول الموجي (بالنانومتر) لذرة H (الكتلة = $1.674 \times 10^{-27} kg$) تتحرك بسرعة $7.00 \times 10^2 cm/s$

مسائل مشابهة 41.7.40.7.

يبين المثال 4.7 أنه على الرغم من أن معادلة دي برولي يمكن تطبيقها لأنظمة مختلفة (متنوعة)، لكن الصفات الموجية تصبح قابلة للملاحظة للأجسام دون المجهرية فقط. وهذه الميزة بسبب صغر قيمة ثابت بلانك، h ، الذي يظهر في بسط المعادلة (7.7).

الشكل 12.7

يسار: نمط حيود أشعة X لرفاعة الألمنيوم.
 يمين: حيود الإلكترون لرفاعة الألمنيوم.
 يبين التشابه بين هذين النمطين أن الإلكترونات
 يمكن أن تتصرف كأشعة X وتظهر خواص
 موجية.



بعد مدة قصيرة من تقديم دي برولي معادلته، أثبت العالمان الأمريكيان كلنتون دايفسون Clinton Davisson ولستر جيرمير Lester Germer والعالم البريطاني تومسون G.P. Thomson أن الإلكترونات تمتلك خصائص موجية فعلاً. بتسليط حزمة من الإلكترونات خلال قطعة رقيقة من الذهب، حصل تومسون على مجموعة من الحلقات المتميزة على شاشة وهو يشبه النمط الذي لوحظ عند استخدام أشعة إكس (وهي أمواج). يبين الشكل 12.7 مثل هذا النمط، عند استخدام الألمنيوم.

5.7 ميكانيكا الكم Quantum Mechanics

التجارب المذهلة لنظرية بور، تبعه سلسلة من خيبات الأمل. فقد فشل منهج بور في تفسير طيف الانبعاث في الذرات المحتوية على أكثر من إلكترون واحد، مثل ذرات الهيليوم والليثيوم. ولم تفسر ظهور خطوط إضافية في طيف الانبعاث للهيدروجين عند تعرضها لمجال مغناطيسي. وظهرت مشكلة أخرى باكتشاف أن الإلكترونات تشبه الموجة، وهي كيف يمكن تحديد "موقع" الموجة؟ نحن لا نستطيع تحديد موقعها بشكل دقيق: لأنها تنتشر في الفضاء.

في الواقع، فإن نظرية بور تفسر طيف الانبعاث للأيونات He^+ و Li^{2+} وكذلك الهيدروجين وعلى كل حال، فإن الأنظمة الثلاثة تتكون من إلكترون واحد. ولهذا، فإن نظرية بور تعمل بنجاح لذرة الهيدروجين والأيونات شبيهة الهيدروجين.

إن الطبيعة ازدوجة للإلكترونات كانت تمثل عقدة بسبب كتلة الإلكترون الصغيرة جداً، ولوصف مشكلة محاولة تحديد مكان جسيم ذري يتصرف كموجة، صاغ الفيزيائي الألماني فيرنر هايزنبرج Werner Heisenberg ما يعرف الآن بـ (مبدأ الشك لهايزنبرج): الذي يشير إلى أنه من المستحيل تحديد الزخم (المسافة في الزمن) وموقع جسيم بدقة معاً في وقت واحد. وبكلمات أخرى، للحصول على قياس زخم جسيم بدقة، يجب أن تقبل بمعرفة أقل حدة عن موقع الجسيم، والعكس صحيح. وبتطبيق هذا المبدأ على ذرة الهيدروجين، فإنه من المستحيل معرفة كل من موقع الجسيم الدقيق وزخم الإلكترون بدقة في الوقت نفسه. ولهذا، فمن غير الملائم تصور إلكترون يحيط بالنواة في أفلاك واضحة المعالم.

لتأكيد، فإن نور قدم مساهمة مهمة لمعرفةنا عن الذرات، واقترحه بأن طاقة الإلكترون في الذرة المكمأة بقيت دون تغيير. لكن نظريته لم توفر وصفاً كاملاً عن السلوك الإلكتروني في الذرات. وعام 1926 صاغ الفيزيائي الأسترالي إروين شرودنجر Erwin Schrödinger معادلة تصف سلوك الجسيمات دون المجهرية وطاقتها بشكل عام، استخدام تقنية رياضية معقدة، وهي معادلة مشابهة لقوانين نيوتن للأجسام الجاهرية. ويحتاج حل معادلة

شروندجر إلى معادلات تفاضلية متقدمة، ولن نناقش ذلك هنا. ومن المهم معرفة أن معادلة دمج كلا من سلوك الجسيم بدلالة الكتلة m وسلوك الموجة المعبّر عنه بالدالة الموجية ψ (psi) التي تعتمد على الموقع في فضاء النظام (مثل إلكترون في ذرة).

ليس للدالة الموجية معنى فيزيائي مباشر. ولكن، احتمالية إيجاد الإلكترون في منطقة ما في الفضاء يتناسب مع مربع الدالة الموجية ψ^2 . وتبعاً للنظرية الموجية، فإن شدة الضوء تتناسب مع مربع سعة الموجة أو ψ^2 . المكان الأكثر احتمالاً لإيجاد الفوتون هو حيث تكون الشدة أعلى ما يمكن، أي، حيث تكون قيمة ψ^2 هي الأكبر. مع احتمال إيجاد الإلكترون في المناطق المحيطة بالنواة.

بدأ عهد جديد في الفيزياء والكيمياء بمعادلة شروندجر؛ لأنها أطلقت مجالاً جديداً، ميكانيكا الكم (وتسمى أيضاً الميكانيكا الموجية). ويشار إلى التطورات في نظرية الكم من عام 1913 في الوقت الذي قدم به بور تحليله لذرة الهيدروجين - إلى 1926 "بنظرية الكم القديمة".

وصف ميكانيكا الكم لذرة الهيدروجين

الشكل 13.7

تمثيل لتوزيع الكثافة الإلكترونية حول نواة ذرة الهيدروجين. وهي تبين احتمالية عالية لإيجاد الإلكترون بالقرب من النواة.

The Quantum Mechanical Description of the Hydrogen Atom

تحدد معادلة شروندجر حالات الطاقة الممكنة التي يمكن أن يحتلها الإلكترون في ذرة الهيدروجين. وتعرف الدالة الموجية (ψ) المقابلة. توصف حالات الطاقة والدالة الموجية (ψ) بمجموعة من أعداد الكم التي بموجبها نستطيع بناء نموذج شامل لذرة الهيدروجين.

على الرغم من أن ميكانيكا الكم تخبرنا أنه لا يمكن تحديد موقع الإلكترون بدقة في الذرة، لكنها تحدد المنطقة التي يمكن أن يوجد بها الإلكترون في وقت معين. يعطي مفهوم الكثافة الإلكترونية احتمالية وجود إلكترون ضمن منطقة معينة في الذرة. ويحدد مربع الدالة الموجية، ψ^2 ، توزيع الكثافة الإلكترونية في فضاء ثلاثي الأبعاد حول النواة. وتمثل المناطق ذات الكثافة الإلكترونية العالية احتمالية عالية لتحديد مكان الإلكترون. والعكس صحيح للمناطق ذات الكثافة الإلكترونية المنخفضة (الشكل 13.7).

ولتمييز وصف ميكانيكا الكم لذرة الهيدروجين من نموذج بور، نتحدث عن أفلاك ذرية بدلاً من الحديث عن فلك أو مدار. ويمكننا أن نفكر في الفلك الذري بوصفه دالة موجية للإلكترون في الذرة. وعندما نقول: إن إلكتروناً يقع في فلك محدد، فإننا نعني بذلك أن توزيع الكثافة الإلكترونية أو احتمالية تحديد موقع إلكترون في الفضاء. تعرف بأنها مربع الدالة الموجية المرتبطة بهذا الفلك. ولهذا، فإن للفلك الذري طاقة محددة، وتوزيعاً محدداً لكثافة الإلكترونية أيضاً.

تعمل معادلة شروندجر بشكل جيد لذرة الهيدروجين البسيطة بإلكترون وبروتون واحد ولكنها لا تعمل بشكل صحيح لأي ذرة تحتوي على أكثر من إلكترون واحد لحسن الحظ، فإن الكيميائيين والفيزيائيين تعلموا كيفية الالتفاف على هذه المشكلة بالتقريب. فمثلاً، على الرغم من أن سلوك الإلكترونات في الذرات متعددة الإلكترونات (أي الذرات المحتوية على إلكترونين أو أكثر) ليس نفسه كما في ذرة الهيدروجين، فغالباً ما نعتبر أن الفلك ربما لا يكون كبيراً جداً. ولهذا، فإننا نستطيع استخدام انطاقات والدالات الموجية لذرة الهيدروجين بوصفها تقريباً جيداً لسلوك الإلكترونات في الذرات الأكثر تعقيداً. في الحقيقة، هذا المنحى يوفر وصفاً مودّفاً إلى حد ما لسلوك الإلكترونات للذرات متعددة الإلكترونات.

مع أن ذرة الهليوم لديها إلكترونان فقط، فإنها تصنف على أنها ذرة متعددة الإلكترونات وفقاً لميكانيكا الكم.

5.7 أعداد الكم Quantum Numbers

في ميكانيكا الكم، هناك ثلاثة أرقام كمية ضرورية لوصف توزيع الإلكترونات في ذرة الهيدروجين والذرات الأخرى. هذه الأرقام مشتقة من الحل الرياضي لمعادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين. وتسمى هذه الأرقام عدد الكم الرئيسي، وعدد الكم الزاوي، وعدد الكم المغناطيسي. وسوف تستخدم هذه الأعداد لوصف الأفلاك الذرية، وتمييز الإلكترونات الموجودة فيها. ويصف عدد كم رابع، وهو عدد الكم المغزلي، سلوك إلكترون محدد، وبذلك يكمل وصف الإلكترونات في الذرات.

عدد الكم الرئيسي (n) The Principal Quantum Number

يأخذ عدد الكم الرئيسي (n) قيم الأرقام الصحيحة 1، 2، 3، وهكذا. وهي تقابل رقم الكم في المعادلة (4.7). وتُحدد قيمة n في ذرة الهيدروجين طاقة الفلك. وكما سنرى بعد قليل، فإن هذه ليست حالة الذرة متعددة الإلكترونات. يرتب عدد الكم الرئيسي أيضاً بمعدل المسافة بين الإلكترون والنواة. وكلما كبرت n ، ازداد متوسط المسافة بين الإلكترون في الفلك والنواة، ومن ثم، ازداد حجم الفلك.

المعادلة (4.7) تنطبق على ذرة الهيدروجين فقط.

عدد الكم الزاوي (ℓ) The Angular Momentum Quantum Number

يعطى عدد الكم الزاوي (ℓ) فكرة عن "شكل" الفلك (انظر الفقرة 7.7). تعتمد قيم ℓ على قيمة العدد الكمي الرئيسي، n . ولقيمة معينة من n ، فإن قيم ℓ المحتملة تأخذ الأرقام الصحيحة من 0 إلى $(n-1)$. فإذا كانت $\ell = 0$ فإن هناك قيمة محتملة واحدة لـ $\ell = n-1 = 1-1 = 0$ أما إذا كانت $n = 2$ ، فإن هناك قيمتين لـ ℓ هما 0 و 1. وإذا كانت $n = 3$ ، فإن هناك ثلاث قيم لـ ℓ هي 0، 1، 2. ويعبر عن قيم ℓ بشكل عام بالأحرف s, p, d, \dots كما يأتي:

ℓ	0	1	2	3	4	5
اسم الفلك	s	p	d	f	g	h

ولهذا إذا كانت $\ell = 0$ ، فإن لدينا فلك s أما إذا كانت $\ell = 1$ فإن لدينا فلك p. وهكذا.

تسمى مجموعة الأفلاك التي لها قيمة n نفسها بالمستوى الرئيسي. ويشار إلى الفلك، أو مجموعة الأفلاك التي لها قيم n و ℓ نفسها المستوى الفرعي. فمثلاً، تحت الفلك الرئيسي $n = 2$ هناك مستويان فرعيان. $\ell = 0$ و $\ell = 1$ (القيم المسمية لـ $n = 2$). وتسمى هذان المستويان الفرعيان $2s$ و $2p$ حيث 2 ترمز إلى قيمة n ، و s و p ترمز إلى قيمة ℓ .

تذكر أن "2" في $2s$ تشير إلى قيمة n ، وأن "s" ترمز إلى قيمة ℓ .

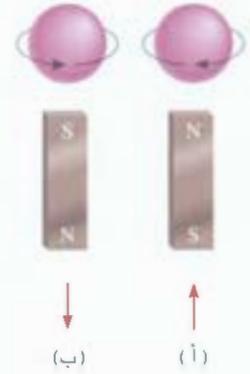
عدد الكم المغناطيسي (m_ℓ) The Magnetic Quantum Number

يصف عدد الكم المغناطيسي (m_ℓ) اتجاه الفلك في الفضاء (سوف يناقش في الفقرة 7.7). تعتمد قيمة m_ℓ في المستوى الفرعي على عدد الكم الزاوي، ℓ . ولكل قيمة معينة ℓ ، هنالك $(2\ell + 1)$ قيم صحيحة لـ m_ℓ كما يأتي:

$$-\ell, (-\ell + 1), \dots, 0, \dots, (\ell - 1), +\ell$$

إذا كانت $\ell = 0$ ، فإن $m_\ell = 0$ ، وإذا كانت $\ell = 1$ فإن هناك $(2 \times 1 + 1) = 3$ ، أو ثلاث قيم لـ m_ℓ هي: 1، 0، -1. ولكن إذا كانت $\ell = 2$ ، فإن هناك $(2 \times 2 + 1) = 5$ ، أو خمس قيم لـ m_ℓ هي: 2، 1، 0، -1، -2. ويشير عدد قيم m_ℓ إلى عدد الأفلاك في المستوى الفرعي. لكل قيمة معينة ℓ .

ولتلخيص مناقشتنا لهذه الأرقام الكمية الثلاثة، لنفترض الحالة التي تكون فيها $l = 1$ و $m_l = 1$ و $m_s = 1/2$. تشير قيم l و m_l إلى أن لدينا مستوى فرعياً $2p$. وفي هذا المستوى الفرعي، لدينا ثلاثة أفلاك من $2p$. (لأن هناك ثلاث قيم m_l وهي $1, 0, -1$).



الشكل 14.7

غزل الإلكترون (أ) مع اتجاه عقارب الساعة (ب) عكس اتجاه عقارب الساعة. والمجال المغناطيسي الناتج من الحركة المغزلية كما في المغناطيسين. ويستخدم الاتجاه إلى الأعلى وإلى الأسفل للدلالة على اتجاه الغزل.

عدد الكم المغزلي (m_l) The Electron Spin Quantum Number

بينت التجارب على طيف الانبعاث لذرات الهيدروجين والصوديوم أن خطوط طيف الانبعاث يمكن أن تنقسم إذا تعرضت لمجال مغناطيسي خارجي. والطريقة الوحيدة التي يمكن أن يفسر الفيزيائيون بها هذه النتيجة هي بافتراض أن الإلكترونات تعمل كمغانط صغيرة. وإذا اعتبرنا أن الإلكترونات تغزل (تدور) حول محور z مثل الأرض، فإنه يمكن تفسير خصائصها المغناطيسية. وحسب النظرية الكهرومغناطيسية، فإن الشحنة التي تغزل تولد مجالاً مغناطيسياً، وهذه الحركة هي التي تجعل الإلكترون يتصرف كمغناطيس. يبين الشكل 14.7 حركتين مغزليتين محتملتين لإلكترون ما، واحدة في اتجاه عقارب الساعة، والأخرى عكسها. ولأخذ الحركة المغزلية في الحسبان، فمن الضروري إضافة رقم كم رابع يسمى عدد الكم المغزلي (m_s) الذي يأخذ القيمة $1/2$ أو $-1/2$.

7.7 الأفلاك الذرية Atomic Orbitals

يبين الجدول 2.7 العلاقة بين أعداد الكم والأفلاك الذرية. فمعد $l = 0$ ، $l = 1$ ، $l = 2$ نجد فقط قيمة واحدة m_l ، وهكذا يكون لدينا فلك s . وعند $l = 1$ ، فإن $l = 3$ ، ولهذا يكون لدينا ثلاث قيم m_l ، أو ثلاثة أفلاك p تسمى p_x ، p_y ، p_z . وعند $l = 2$ ، يكون لدينا 5 قيم m_l . وأفلاك d المناظرة تسمى رموزاً سطحية أكثر تفصيلاً. وفي الفقرات القادمة، سوف نتحدث عن أفلاك s ، p ، d كل على حدة.

نشاط تفاعلي:
أشكال الأفلاك وطاقاتها.

أفلاك s Orbitals

كان أحد الأسئلة المهمة التي طرحت، عندما درسنا صفات الأفلاك الذرية هو: ما أشكال الأفلاك؟ بالمعنى الصحيح، لا يوجد شكل واضح المعالم للأفلاك: لأن الدالة الموجية التي تميز الفلك تمتد من انبعاث إلى اللانهاية. وعلى ضوء ذلك،

تشير الدالة الموجية للفلك نظرياً إلى عدم وجود حدود خارجية عند التحرك من انبعاث نحو الخارج، وهذا يطرح أسئلة فلسفية مهمة فيما يتعلق بحجم الذرات. وقد اتفق الكيميائيون على تعريف جراثي لحجم الذرة كما سنرى في الفصل 8.

العلاقة بين أعداد الكم والأفلاك الذرية

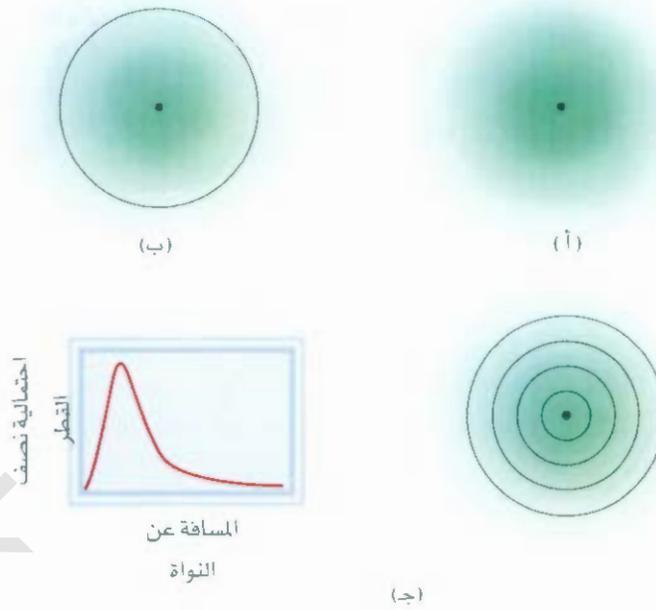
الجدول 2.7

l	m_l	عدد الأفلاك	تحديد الأفلاك الذرية
0	0	1	$1s$
1	0	1	$2s$
1	-1, 0, 1	3	$2p_x, 2p_y, 2p_z$
2	0	1	$3s$
2	-1, 0, 1	3	$3p_x, 3p_y, 3p_z$
2	-2, -1, 0, 1, 2	5	$3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{zx}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$
...

إن s له فلك فرعي واحد، أما فلك p فله ثلاثة أفلاك فرعية، في حين أن فلك d خمسة أفلاك فرعية.

الشكل 15.7

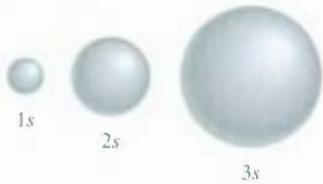
(أ) رسم يبين توزيع الكثافة الإلكترونية في فلك $1s$ لذرة الهيدروجين وعلاقتها بالبعد عن النواة. تقل الكثافة الإلكترونية بشكل كبير عند الابتعاد عن النواة. (ب) مخطط حدود الطوق لفلك $1s$ في ذرة الهيدروجين. (ج) طريقة أكثر واقعية لبيان توزيع الكثافة الإلكترونية، وذلك بتقسيم فلك $1s$ إلى طبقات كروية رقيقة. ويبين رسم العلاقة بين احتمالية إيجاد الإلكترون في كل فلك تسمى احتمالية نصف القطر كدالة على المسافة - إن الذرة تكون عند 52.9 pm من النواة، ومن المثير للاهتمام، أن هذه القيمة تساوي نصف القطر لمدار بور الداخلي.



فإنه من الصعب القول كيف يبدو الفلك. ومن ناحية أخرى، من المناسب التفكير في الأفلاك على أن لها شكلاً محدداً، خاصة عند مناقشة تكوين الروابط الكيميائية بين الذرات، كما سنعلم في الفصلين 9 و 10.

على الرغم من أن الإلكترون يمكن أن يوجد في أي مكان من حيث المبدأ، لكننا نعرف أنه موجود بالقرب من النواة في معظم الوقت. يبين الشكل 15.7 (أ)، توزيع الكثافة الإلكترونية في فلك $1s$ لذرة الهيدروجين من النواة إلى الخارج. وكما ترى، فإن الكثافة الإلكترونية تقل بشكل كبير، عندما يبتعد الإلكترون عن النواة. وبشكل تقريبي، فإن احتمالية وجود الإلكترون داخل كرة حول النواة نصف قطرها هو 90%. ولهذا، فإننا نمثل فلك $1s$ على أنه رسم طوق يحيط بنحو 90% من الكثافة الإلكترونية الكلية في الفلك، كما هو مبين في الشكل 15.7 ب. وفلك $1s$ الممثل طوقاً يحيط بنحو 10 pm ($1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$) بهذه الطريقة هو مجرد كرة.

يظهر الشكل 16.7 الحدود التي تطوق الرسوم البيانية للأفلاك الذرية $1s$ ، $2s$ ، $3s$ لذرة الهيدروجين. وأفلاك s جميعها كروية الشكل، ولكنها تختلف في الحجم الذي يزداد كلما ازداد العدد الكمي الرئيسي. وعلى الرغم من أن تفاصيل الكثافة الإلكترونية داخل كل طوق مجهولة، إلا أنه ليس هناك عيب خطير. وبالنسبة إلينا، فإن أهم مميزات الأفلاك هي أشكالها وأحجامها النسبية، وهي ممثلة بشكل كافٍ في الرسوم البيانية لحدود الطوق.

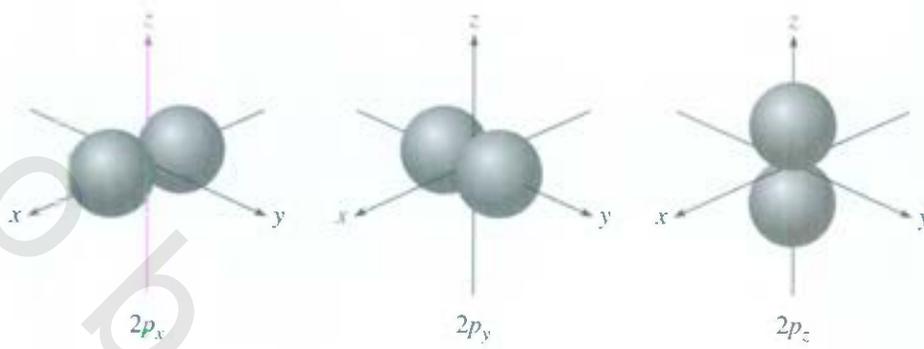


الشكل 16.7

مخطط حدود الطوق لأفلاك $1s$ ، $2s$ ، $3s$ لذرة الهيدروجين. وكل كرة تمثل 90% من مجموع الكثافة الإلكترونية. كل أفلاك s كروية. وبشكل تقريبي، فإن حجم الفلك يتناسب مع n^3 ، حيث n هي عدد الكم الرئيسي.

أفلاك p Orbitals p

يجب أن يكون واضحاً أن أفلاك p تبدأ بعدد الكم الأساسي $n = 2$. وإذا كانت $n = 1$ ، فإن عدد الكم الزاوي ℓ يأخذ قيمة صفراً. لذلك، يكون هناك فلك واحد $1s$. وكما رأينا سابقاً، فعند $\ell = 1$ فإن عدد الكم المغزلي m_ℓ يمكن أن يأخذ القيم 0 ، -1 ، وعند البدء بـ $n = 2$ و $\ell = 1$ ، يكون لدينا ثلاثة أفلاك من نوع $2p$: (الشكل 71.7). يبين الحرف السفلي المحاور المتجه إليه الفلك. وهذه الأفلاك متماثلة في حجمها وطاقتها؛ ولكن الاختلاف في الاتجاه فقط. مع ذلك، لاحظ أنه لا توجد علاقة بسيطة بين قيم m_ℓ والاتجاهات x ، y ، و z . ولتحقيق هدفنا، علينا أن



الشكل 17.7

مخطط حدود الطوق لأفلاك $2p$ الثلاثة. هذه الأفلاك متماثلة في الشكل والطاقة. ولكن اتجاهاتها الفراغية مختلفة. أفلاك p التي لها أعداد كمية رئيسة أعلى لها أشكال متشابهة.

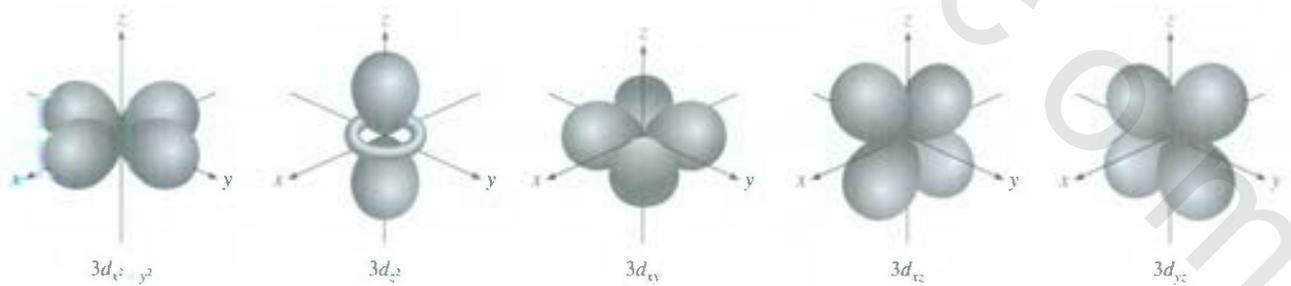
نتذكر فقط أنه بسبب وجود ثلاث قيم محتملة لـ m_l ، فإن هناك ثلاثة أفلاك p باتجاهات مختلفة. ويبين الشكل 7.17 الرسم البياني لحد الطوق لأفلاك p حيث يمكن تشبيه كل فلك من أفلاك p بأنه فلقتان على جانبي **الاتجاه** في اتجاهين متعاكسين. وكما هو في أفلاك s فإن أفلاك p يزداد حجمها من $2p$ إلى $3p$ إلى $4p$ وهكذا.

أفلاك d والأفلاك الأخرى مرتفعة الطاقة

d Orbitals and Other Higher-Energy Orbitals

عند $\ell = 2$ هناك خمس قيم لـ m_l تعود إلى أفلاك d الخمسة. أقل قيمة لـ n لفلك d هي 3 لأن ℓ لا يمكن أن تكون أكبر من $n - 1$ ، فعند $n = 3$ و $\ell = 2$ إذن، سيكون لدينا خمسة أفلاك من نوع $3d$ ($3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{xz}$, $3d_{x^2 - y^2}$, $3d_{z^2}$) كما هو مبين في الشكل 18.7. وكما هو في حالة أفلاك p ، فإن الاتجاهات المختلفة لأفلاك d تعود لقيم m_l المختلفة. ولكن مرة أخرى، لا يوجد رابط مباشر بين اتجاه معين وقيمة محددة لـ m_l . أفلاك $3d$ في الذرة جميعها متكافئة في الطاقة. وإن أشكال أفلاك d التي لها قيمة n أعلى من 3 ($4d$, $5d$, ...) متشابهة.

الأفلاك التي لها طاقة أعلى من طاقة أفلاك d يرمز إليها بـ f , g , ... وهكذا. إن أفلاك f مهمة لتفسير سلوك العناصر التي يزيد عددها الذري على 57، ويصعب تمثيل أشكالها. وفي الكيمياء العامة، لا نهتم بدراسة الأفلاك التي يزيد قيمة ℓ لها على 3 (أفلاك g وما بعدها).



الشكل 18.7

مخطط حدود الطوق لأفلاك $3d$ الخمسة. على الرغم من أن فلك $3d_{z^2}$ يبدو مختلفاً، لكنه يشبه الأفلاك الأربعة الأخرى في النواحي الأخرى جميعها. أفلاك d التي لها أعداد كمية رئيسة أعلى لها أشكال متشابهة.

مثال 5.7

حمل قائمة بقيه ℓ ، و m_ℓ للأفلاك في المستوى الفرعي d .

استراتيجية: ما العلاقة بين ℓ ، و n ، و m_ℓ لإم يشير كل من "4"، و "d" في $4d$ ؟

حل: كما رأينا سابقاً، فإن العدد المعطى في تسمية المستوى الفرعي هو عدد الكم الرئيسي. ولهذا، فإن $n = 4$ في هذه الحالة. أما الحرف فيشير إلى نوع الفلك. ولأننا نتعامل مع أفلاك d ، إذن، $\ell = 2$. ولهذا، فإن قيم m_ℓ الممكنة هي $-2, -1, 0, 1, 2$.

تحقق: قيم n و ℓ ثابتة لـ $4d$ ، ولكن تأخذ أي قيمة من القيم الخمس التي تعود إلى أفلاك d الخمسة.

تبرين تطبيقي: أعط قيماً لأعداد الكم المرتبطة بالمستوى الفرعي $3p$.

مسألة مشابهة: 55.7.

مثال 6.7

العدد الكلي للأفلاك المرتبطة بالعدد الكمي الرئيسي $n = 3$ ؟

استراتيجية: لحساب العدد الكلي للأفلاك لقيمة n المعطاة، نحتاج أولاً إلى كتابة قيم ℓ الممكنة. ثم نحدد قيم m_ℓ المتصلة لكل قيمة من قيم ℓ . إن عدد الأفلاك الكلي هو مجموع قيم m_ℓ جميعها.

حل: لـ $n = 3$ القيم الممكنة لـ ℓ هي: 0، 1، 2. ولهذا، هناك فلك واحد من نوع $3s$ ($n = 3, \ell = 0, m_\ell = 0$)؛ وثلاثة أفلاك من نوع $3p$ ($n = 3, \ell = 1, m_\ell = -1, 0, 1$)؛ وخمسة أفلاك من نوع $3d$ ($n = 3, \ell = 2, m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$). إذن، فعدد الأفلاك الكلي هو $1 + 3 + 5 = 9$.

تسقق: عدد الأفلاك الكلي لقيمة معينة من n هو n^2 . لدينا هنا $9 = 3^2$. هل تستطيع إثبات صحة هذه العلاقة؟

تبرين تطبيقي: ما العدد الكلي للأفلاك المرتبطة بعدد الكم الرئيسي $n = 4$ ؟

مسألة مشابهة: 60.7.

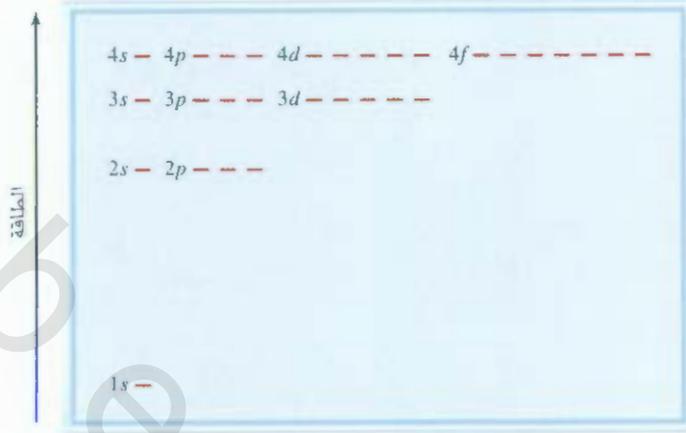
طاقات الأفلاك The Energies of Orbitals

لدينا الآن فكرة عن أشكال الأفلاك وأحجامها، لذا، فنحن الآن مستعدون للتساؤل عن طاقتها النسبية، والنظر إلى كيف يثر مستويات الطاقة في ترتيب الإلكترونات في الذرات.

تبعاً للمعادلة (4.7)، فإن طاقة الإلكترون في ذرة الهيدروجين تحدد فقط بالعدد الكمي الرئيسي. ولهذا، فإن طاقة فلك ذرة الهيدروجين تزداد كما يأتي (الشكل 19.7):

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < \dots$$

وعلى الرغم من أن توزيع الكثافة الإلكترونية في أفلاك $2s$ يختلف عن توزيعها في أفلاك $2p$ ، لكن إلكترون الهيدروجين له طاقة نفسها، سواء كان في فلك $2s$ ، أو في فلك $2p$ ، يمثل فلك $1s$ في ذرة الهيدروجين الوضع الأكثر ثباتاً، الحالة الطبيعية. والإلكترون الموجود في هذا الفلك هو الأكثر ارتباطاً بالنواة بسبب قربها منها. والإلكترون في فلك $2s$ ، أو $2p$ ، آ في الأفلاك الأعلى في ذرة الهيدروجين هو في الحالة المثارة (المهيجة).

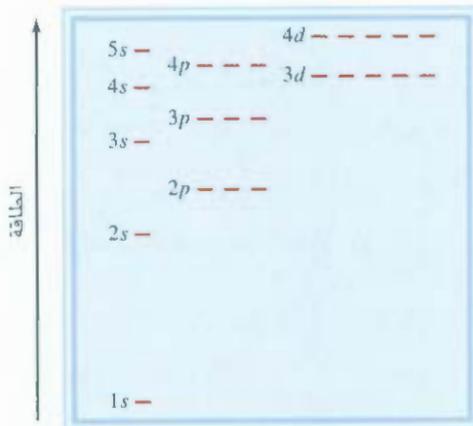


إن صورة الطاقة في الذرات متعددة الإلكترونات أكثر تعقيداً من الهيدروجين. وطاقة الإلكترون في مثل هذه الذرات تعتمد على عدد الكم الزاوي، وكذلك على عدد الكم الرئيسي (الشكل 20.7). في الذرات متعددة الإلكترونات، يكون مستوى الطاقة $3d$ قريباً جداً من مستوى الطاقة $4s$. تعتمد الطاقة الكلية لذرة ما على طاقة التنافر بين الإلكترونات في هذه الأفلاك، وليس فقط على مجموع طاقات الأفلاك (يستطيع كل فلكت أن يتوحد إلكترونين، كما سوف نرى في الفقرة 8.7). يتضح أن الطاقة الكلية للذرة سوف تقل عندما يبدأ الفلكت الفرعي $4s$ قبل الفلكت الفرعي $3d$. يقدم الشكل 21.7 وصفاً مصوراً للترتيب الذي تعبأ به الأفلاك الذرية في الذرات متعددة الإلكترونات. سوف نتناول أمثلة محددة في الفقرة 8.7

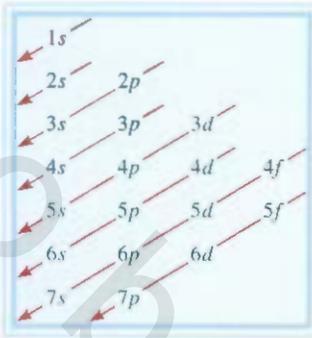
8.7 التوزيع الإلكتروني Electron Configuration

تمكننا الأرقام الكمية الأربعة m_s, m_l, m, n من وصف الإلكترون في فلكت أي ذرة بشكل كامل. بمعنى أن نعدّ مجموعة الأرقام الكمية الأربع "عنوان" الإلكترون في الذرة. نوعاً ما، وبالطريقة نفسها التي يحدد بها الشارع، أو المدينة، أو المحافظة (الولاية) أو الرمز البريدي، أو عنوان فرد ما. فمثلاً، الأعداد الكمية لإلكترون في فلكت هي: $n = 2, \ell = 0, m_\ell = 0, m_s = +\frac{1}{2}$ أو $-\frac{1}{2}$. من غير المناسب كتابة الأرقام الكمية جميعها بشكل مستقل،

رسوم متحركة:
التوزيع الإلكتروني، مركز التعليم
المتنوع، رسوم متحركة



الشكل 20.7: مستويات طاقة الفلكت في الذرة متعددة الإلكترونات. لاحظ أن مستوى الطاقة يعتمد على قيم n و ℓ .



الشكل 21.7

الترتيب الذي يتم به ملء المستويات الفرعية في الذرات متعددة الإلكترونات. تبدأ بـ $1s$ ، ثم تتجه إلى الأسفل باتجاه السهم. ولذلك، يكون الترتيب كما يأتي:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < \dots$$

مسألة مشابهة 56.7

لذلك نستطيع استخدام الرموز المبسطة (n, ℓ, m_ℓ, m_s) في المثال السابق، تكون الأعداد الكمية إما $(2, 0, 0, -\frac{1}{2})$ أو $(2, 0, 0, \frac{1}{2})$. وليس لقيمة m_ℓ تأثير في طاقة الفلك أو حجمه، أو شكله، أو اتجاهه. ولكنها تحد كيفية ترتيب الإلكترونات في الفلك.

مثال 7.7

كتب أعداد الكم الأربعة لإلكترون في فلك $3p$.
استراتيجية: علام يدل "3" و "p" في $3p$ ما عدد الأفلاك (قيم m_ℓ) الموجودة في المستوى الفرعي $3p$ ما القيم المحتملة لعدد الكم المغزلي؟

حل: في البداية، نحن نعرف أن عدد الكم الرئيسي هو 3، وعدد الكم الزاوي ℓ يجب أن يكون 1 (لأننا عامل مع فلك p). ولذا $\ell = 1$ ، هناك ثلاث قيم لـ m_ℓ وهي: $0, -1, 1$. ولأن عدد الكم المغزلي يمكن أن يكون $+\frac{1}{2}$ أو $-\frac{1}{2}$ ، فإننا نستنتج أن هناك ست طرق للدلالة على الإلكترون باستخدام مجموعة الرموز (n, ℓ, m_ℓ, m_s) .

$$\begin{array}{ll} (3, 1, -1, +\frac{1}{2}) & (3, 1, -1, -\frac{1}{2}) \\ (3, 1, 0, +\frac{1}{2}) & (3, 1, 0, -\frac{1}{2}) \\ (3, 1, 1, +\frac{1}{2}) & (3, 1, 1, -\frac{1}{2}) \end{array}$$

تحقق: في الدلالات الست السابقة، نلاحظ أن قيم n, ℓ ثابتة، ولكن قد تختلف قيم كل من m_ℓ و m_s .
تدريب تطبيقي: اكتب أعداد الكم الأربعة لإلكترون في المستوى الفرعي $4d$.

تعد ذرة الهيدروجين بشكل خاص نظاماً بسيطاً؛ لأنها تحتوي على إلكترون واحد فقط، ويمكن أن يوجد الإلكترون في فلك $1s$ (الحالة الأرضية)، وقد يوجد في أي فلك أعلى في الطاقة (حالة مثارة). ولكن في الذرات متعددة الإلكترونات، يجب علينا نحدد البنية الإلكترونية للذرة، أي كيف يمكن أن تتوزع الإلكترونات بين الأفلاك الذرية المختلفة، ولفهم السلوك الإلكتروني؛ سوف نستخدم الذرات العشر الأولى (من الهيدروجين إلى النيون) لتوضيح قواعد كتابة البنية الإلكترونية للذرات في الحالة الطبيعية. (سوف نستعرض في الفقرة 9.7 كيف تطبق هذه القواعد على باقي العناصر في الجدول الدوري. وفي هذا النقش، تذكر أن عدد الإلكترونات في الذرة يساوي عددها الذري Z).

يبين الشكل 19.7 أن إلكترون ذرة الهيدروجين في الحالة الأرضية يجب أن يقع في فلك $1s$. ولهذا، فإن البنية الإلكترونية له هي $1s^1$:

يشير إلى عدد الإلكترونات في الفلك أو الفلك الفرعي $1s^1$
 يشير إلى عدد الكم الزاوي ℓ
 يشير إلى عدد الكم الرئيسي n

يمكن أيضاً تمثيل البنية الإلكترونية بمخطط الأفلاك الذي يظهر غزل الإلكترون (انظر الشكل 14.7):

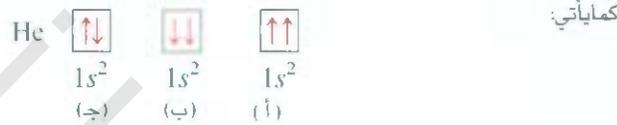


ويشير السهم في اتجاه الأعلى إلى أحد الاحتمالين لحركة الغزل للإلكترون (وبدلاً من ذلك نستطيع أن نمثل الإلكترون بسهم إلى الأسفل) ، ويمثل الصندوق فلماً ذرياً.

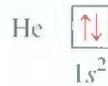
تذكر أن اتجاه غزل الإلكترون ليس له تأثير في طاقة الإلكترون.

مبدأ باولي في الاستبعاد (الاستثناء) The Pauli Exclusion Principle

يستخدم مبدأ باولي في الاستبعاد (نسبة إلى الفيزيائي الأسترالي ولفجانج باولي) لتحديد البناء الإلكتروني للذرات متعددة الإلكترونات. وينص هذا المبدأ على أنه لا يمكن للإلكترونين في الذرة نفسها أن يكون لهما الأعداد الكمية l, m, n نفسها (أي إن هذين الإلكترونين يقعان في السلك ذاته) ، فيجب أن يكون لهما قيم m_l مختلفة. وبكلمات أخرى، فإنه يمكن للإلكترونين فقط أن يشغلا الفلك نفسه. ويجب أن يكون لهما غزل متعاكس. ادرس ذرة الهيليوم التي تملك إلكترونين. إن الطرق الثلاث الممكنة لوضع إلكترونين في فلك هي



الرسمان (أ) ، و(ب) مستبعدان حسب مبدأ باولي في الاستبعاد. في (أ) كلا الإلكترونين لهما اتجاه الغزل إلى الأعلى نفسه، وتكون أرقامهما الكمية $(1, 0, 0, +\frac{1}{2})$ ؛ وفي (ب) كلا الإلكترونين لهما اتجاه الغزل إلى الأسفل نفسه. تكون أرقامها الكمية $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$. البناء في (ج) فقط يمدّ مقبولاً فيزيائياً؛ لأن الإلكترون الأول له الأرقام الكمية $(1, 0, 0, +\frac{1}{2})$ والإلكترون الثاني له الأرقام الكمية $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$ ولهذا، فإن لذرة الهيليوم البناء الإلكتروني التالي:

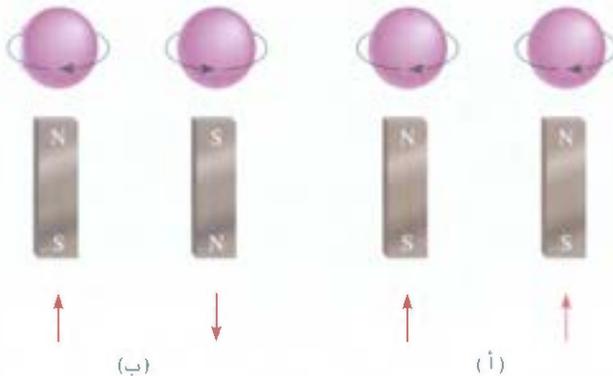


لاحظ أن $1s^2$ تقرأ "One s squared" وليس "One s two"

الديامغناطيسية والبارامغناطيسية

Diamagnetism and Paramagnetism

يعدّ مبدأ باولي في الاستبعاد أحد المبادئ الأساسية في ميكانيكا الكم. ويمكن اختياره بملاحظة بسيطة. كان للإلكترونين في فلك $1s$ لذرة الهيليوم الغزل نفسه، أو غزل مواز ($\uparrow\uparrow$ أو $\downarrow\downarrow$) فإنهما يدعمان بعضهما في محصلة مجال المغناطيسي [الشكل (أ) 22.7]، ومثل هذا الترتيب سوف يجعل غاز الهيليوم بارامغناطيسياً. المواد البارامغناطيسية هي



الشكل 22.7

(أ) الغزل المتماثل (ب) غزل غير متماثل للإلكترونين. في (أ) يتعد المجالان المغناطيسيان ممأ (ب) يلغي المجالان المغناطيسيان بعضهما.

نشاط تفاعلي:

مبدأ باولي في الاستبعاد

مركز التعلم المفتوح. التفاعلي

يكون غزل الإلكترونين مزدوجاً عندما يكون الغزلان متعاكسين في الهيليوم. $m_l = +\frac{1}{2}$ وللإلكترون الآخر $m_l = -\frac{1}{2}$



الشكل 23.7

في البداية، توزن المادة البارامغناطيسية عن طريق ميزان. وعندما يشغل المغناطيس، فإنه يحدث عدم توازن للميزان بسبب سحب أنبوب العينة بفعل المجال المغناطيسي. وإذا عرفنا التركيز، والكتلة الإضافية اللازمة لإعادة التوازن، فإننا نستطيع حساب عدد الإلكترونات المفردة في المادة.

التي تحتوي على محصلة غزل مفرد، وتتجذب للمغناطيس. ومن ناحية أخرى، إذا كان غزل الإلكترونات مزدوجاً، أو يعاكس بعضها بعضاً (↑↓ أو ↓↑) فإن التأثير المغناطيسي يُلغى [الشكل 22.7 (ب)]. أما المواد انديامغناطيسية فإنها لا تحتج على غزل مفرد، وتتنافر نوعاً ما مع المغناطيس.

تروا قياسات الصفات المغناطيسية بأهم دليل مباشر حول البناء الإلكتروني الدقيق للعناصر. وقد مكنتنا التقدم الكبير في تصميم الأجهزة خلال ثلاثين سنة ماضية من تحديد عدد الإلكترونات المفردة في ذرة ما (الشكل 23.7). وقد جددنا تجريبياً أن ذرة الهيليوم في حالتها الطبيعية لا يوجد لها محصلة مجال مغناطيسي. ولهذا، فإن الإلكترونين في ذلك $1s$ يجب أن يكونا أزواجاً حتى ينسجما مع مبدأ باولي في الاستبعاد. ولهذا، فإن غاز الهيليوم ديامغناطيسي. ومن المفيد تذكر القاعدة البسيطة، وهي أن أي ذرة فيها عدد فردي من الإلكترونات تحتوي دائماً على إلكترون واحد أو أكثر مفرد؛ لأنها تحتاج إلى عدد زوجي من الإلكترونات لإكمال الأزواج. ومن ناحية أخرى، فإن الذرات المحتوية على عدد زوجي من الإلكترونات يمكن أن تحتوي على إلكترون غزل فردي، ويمكن ألا تحتوي على ذلك. وسوف ترى السبب في ذلك قريباً.

وذرة الليثيوم ($Z = 3$) مثال آخر، حيث تملك ثلاثة إلكترونات، والإلكترون الثالث فيها لا يمكن أن يقع في ذلك $1s$ لأنه سيكون له أرقام الكم الأربع نفسها التي لأحد الإلكترونين السابقين بصورة مؤكدة. ولهذا، فإن هذا الإلكترون سوف يدخل في الفلك الذي يليه في الطاقة، وهو فلك $2s$ (انظر الشكل 20.7). البناء الإلكتروني لليثيوم هو $1s^2 2s^1$ ومخطط الأعداد كـ له هو:



تحتوي ذرة الليثيوم على إلكترون مفرد. ولهذا، فإن معدن الليثيوم بارامغناطيسي.

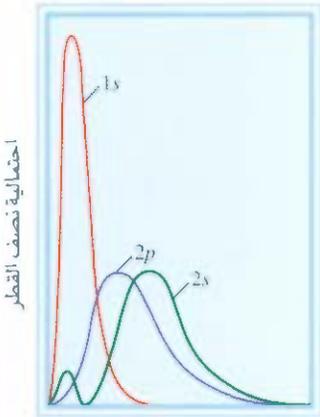
تأثير الحجب في الذرات متعددة الإلكترونات

The Shielding Effect in Many-Electron Atoms

تجريبياً، نجد أن فلك $2s$ يقع في مستوى طاقة أقل من مستوى طاقة فلك $2p$ في الذرات متعددة الإلكترونات. لماذا؟ بمقارنة البناء الإلكتروني لـ $1s^2 2s^1$ و $1s^2 2p^1$ ، نلاحظ أنه في كلتا الحالتين أن فلك $1s$ ممتلئ بالإلكترونين. يبين الشكل 24.7 رسماً بيانياً لاحتمالية نصف القطر لأفلاك $1s$ ، $2s$ ، و $2p$. ولأن أفلاك $2s$ و $2p$ أكبر من فلك $1s$ ، فإن الإلكترون في أي من هذه الأفلاك يقضي مدة أطول بعيداً عن النواة مقارنة بالإلكترون في فلك $1s$. ولهذا، يمكن القول: إن إلكترون $2s$ يكون "محبوباً" جزئياً عن قوة جذب النواة بفعل إلكترونات $1s$. إن النتيجة المهمة لتأثير الحجب، هي تقليل قوى جذب الكهروستاتيكي بين البروتونات في الأنوية والإلكترونات في أفلاك $2s$ ، أو $2p$.

تعتمد الطريقة التي تتغير بها الكثافة الإلكترونية كلما تحركنا من النواة إلى الخارج على نوع الفلك. وعلى الرغم من أن إلكترون $2s$ يقضي معظم وقته (في المتوسط) أبعد قليلاً عن النواة من إلكترون $2p$ ، لكن الكثافة الإلكترونية بالقرب من النواة تكون أكبر لفلك $2s$ (انظر إلى القمة الصغيرة لفلك $2s$ في الشكل 24.7). ولهذا السبب، يقال: إن فلك $2s$ له "اختراق" أكبر من فلك $2p$. وبناء عليه، فإن إلكترون فلك $2s$ أقل تأثراً بحجب إلكترونات، ويكون مجذباً بقوة عبر إلى النواة. في الحقيقة، فإن قوة الاختراق تقل في عدد الكم n الرئيس نفسه كلما ازداد عدد الكم الزاوي l أو

$$s > p > d > f > \dots$$



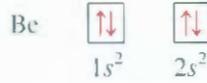
بعده عن النواة

الشكل 24.7

رسم بياني لاحتمالية نصف القطر لأفلاك $1s$ ، $2s$ و $2p$. تحجب إلكترونات أفلاك $1s$ بعضاً من إلكترونات $2s$ و $2p$ عن النواة. فلك $2s$ له قوة اختراق أكبر من قوة اختراق فلك $2p$.

لأن ثبات الإلكترون يتحدد بقوة انجذابه إلى النواة، ويتبع ذلك أن طاقة الإلكترون في فلك $2s$ أقل منها لإلكترون $2p$ ، أي: تحتاج إلى طاقة أقل لإزالة إلكترون $2p$ مقارنة بإلكترون $2s$ ، وذلك لأن فلك $2p$ مجذوب بقوة أقل إلى النواة. فإن ذرة الهيدروجين تحتوي على إلكترون واحد، ولذلك لا تتأثر بالحجب.

نواصل نقاشنا لذرات العناصر العشر الأولى، ننتقل إلى البريليوم ($Z = 4$). التوزيع الإلكتروني للحالة الطبيعية للبريليوم هي $1s^2 2s^2$ أو:



كما توقعنا، فإن البريليوم هو ديامغناطيسي.

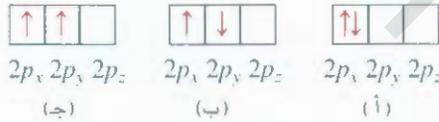
البناء الإلكتروني للبورون ($Z = 5$) هو $1s^2 2s^2 2p^1$



لاحظ أن الإلكترون المفرد يمكن أن يكون في أفلاك $2p_x$ ، $2p_y$ ، أو $2p_z$ ، ويكون الاختيار عشوائياً؛ لأن الأفلاك الثلاثة متكافئة في الطاقة. وكما يبين المخطط، فإن البورون بارامغناطيسي.

قاعدة هُند Hund's Rule

البناء الإلكتروني للكربون ($Z = 6$) هو $1s^2 2s^2 2p^2$. وفيما يأتي، نجد طرقاً مختلفة لتوزيع الإلكترونين في أفلاك p الثلاثة.



لا تخالف أي من هذه التوزيعات مبدأ باولي في الاستبعاد، ولهذا، يجب أن نقرر أيها له أعلى ثبات. والجواب وارد في قاعدة هُند (نسبة إلى الفيزيائي الألماني فريدريك هُند) التي تنص على أن الترتيب الأكثر ثباتاً للإلكترونات في المستويات الفرعية هو الذي يمتلك أكبر غزل متماثل (متوازن). والترتيب المبين في (ج) يحقق هذا الشرط. ويلغى الغزل بعضه في كل من (أ)، و (ب). ولهذا، فإن مخطط الأفلاك للكربون هو:



ومن ناحية نوعية، نستطيع أن نفهم لماذا تكون (ج) مفضلة على (أ)؛ يقع كلا الإلكترونين في (أ) الفلك $2p_x$ نفسه، وهذا التجاور يزيد من التنافر المتبادل إذا قورنا بوقوعهما في فلكين منفصلين، لنقل $2p_x$ و $2p_y$. إن خيار (ج) على (ب) يكون أكثر دقة، ولكن يمكن تبريره بالاعتماد على أسس نظرية. وحقيقة أن ذرة الكربون تحتوي على إلكترونين مفردين تتفق مع قاعدة هُند.

البناء الإلكتروني للنيتروجين ($Z = 7$) هو $1s^2 2s^2 2p^3$



من أخرى، فإن قاعدة هُند تملئ علينا أن إلكترونات $2p$ الثلاثة جميعها لها غزل مواز لبعضها؛ تحتوي ذرة النيتروجين على ثلاثة إلكترونات مفردة.

البناء الإلكتروني للأوكسجين ($Z = 8$) هو $1s^2 2s^2 2p^4$ وتملك ذرة الأوكسجين إلكترونين مفردين:

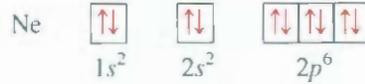


أما لبناء الإلكترون للفلور ($Z = 9$) فهو $1s^2 2s^2 2p^5$ والتوزيع الإلكتروني للإلكترونات التسعة هو:



ويوجد في ذرة الفلور إلكترون مفرد واحد.

ويكمن المستوى الفرعي $2p$ في النيون ($Z = 10$) ممتلئاً. والبناء الإلكتروني للنيون هو $1s^2 2s^2 2p^6$ والإلكترونات جميعها أزواج كما يأتي:



ويجب أن يكون غاز النيون ديامغناطيسياً. والشواهد التجريبية تؤيد هذا التوقع.

القواعد العامة لتعيين الإلكترونات في الأفلاك الذرية

General Rules for Assigning Electrons to Atomic Orbitals

بالإتماد على الأمثلة السابقة، نستطيع صياغة بعض القواعد العامة لتحديد الحد الأعلى للإلكترونات التي يمكن أن تصب للمستويات الفرعية، والأفلاك المختلفة بحسب قيمة n المعطاة:

1. n مدار مستوٍ أو رئيس له عدد كم أساسي n يحتوي على n من المستويات الفرعية. فمثلاً، إذا كانت $n = 2$ ، فإن هك مستويين فرعيين (قيمتان ل l) ولها أعداد الكم الزاوي 0 و 1.
2. n مستوى فرعي من أعداد الكم l يحتوي على $(2l+1)$ من الأفلاك. فمثلاً، إذا كانت $l = 1$ ، فهناك ثلاثة أفلاك من نوع p .
3. n يمكن وضع أكثر من إلكترونين في كل فلك. ولهذا، فإن العدد الأعلى للإلكترونات هو ضعف عدد الأفلاك المستخدمة.
4. الطريقة السريعة لمعرفة الحد الأعلى من الإلكترونات التي يمكن أن تمتلكها ذرة ما في مستوى رئيس n هي باستخدام المعادلة $2n^2$.

مثال 8.7

ما الحد الأعلى لعدد الإلكترونات التي توجد في المستوى الرئيس الذي له $n = 3$ ؟

إستراتيجية: قد أعطينا عدد الكم الرئيس (n) وبذلك نستطيع تحديد القيم الممكنة جميعها لعدد الكم الزاوي (l)، وتبين القاعدة السابقة أن عدد الأفلاك لكل قيمة من l هي $(2l+1)$. ولهذا؛ نستطيع تحديد العدد الأعلى من الأفلاك. ما عدد الإلكترونات التي يمكن لكل فلك أن يستوعبها؟ (يتبع)

نشاط تفاعلي:

موجود على الشبكة من خلال مركز التعلم التفاعلي

الحل: $n = 3$ ، $\ell = 0$ ، 1 و 2 . وعدد الأفلاك لكل قيمة من قيم ℓ معطاة كما يأتي:

عدد الأفلاك ($2\ell + 1$)	قيمة ℓ
1	0
3	1
5	2

عدد الأفلاك الكلي هو 9. ولأن كل فلك يمكن أن يستوعب إلكترونين، فإن الحد الأعلى لعدد الإلكترونات التي يمكن أن توجد في الأفلاك هو $2 \times 9 = 18$.

تحقق: إذا استخدمنا الصيغة (n^2) في المثال 6.7 نجد أن العدد الكلي للأفلاك هو $3^2 = 9$ والعدد الكلي للإلكترونات $2(3^2) = 18$. وبشكل عام، فإن عدد الإلكترونات في مستوى طاقة رئيس n هو $2n^2$.

تمرين تطبيقي: احسب العدد الكلي للإلكترونات التي يمكن أن توجد في المستوى الرئيس الذي له $n = 4$.

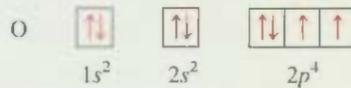
مسائل مشابهة: 62.7، 63.7

مثال 9.7

تمتلك ذرة الأكسجين ثمانية إلكترونات. اكتب الأعداد الكمية الأربعة لكل من الإلكترونات الثمانية في الحالة الطبيعية.

الاستراتيجية: نبدأ بـ $n = 1$ ، ثم نملأ الأفلاك كما هو مبين في الشكل 21.7. ولكل قيمة n نحدد قيم ℓ المحتملة. ونحدد لكل قيمة ℓ قيم m_ℓ المحتملة. ونستطيع كذلك أن نضع الإلكترونات في الأفلاك وفقاً لمبدأ باولي في الاستبعاد، وقاعدة هوند.

الحل: نبدأ بـ $n = 1$ ، لذا، فإن $\ell = 0$ والمستوى الفرعي يعود إلى الفلك $1s$. ويمكن لهذا الفلك أن يستوعب إلكترونين. الآتي $n = 2$ يمكن أن تكون 0 أو 1. يحتوي المستوى الفرعي $\ell = 0$ فلكاً واحداً هو $2s$ ، الذي يمكن أن يستوعب إلكترونين. وأما الإلكترونات الأربعة المتبقية فتوضع في المستوى الفرعي $\ell = 1$ الذي يضم ثلاثة أفلاك $2p$. ومخطط الأفلاك هو:



والجدول الآتي يلخص النتائج:

الإلكترون	n	ℓ	m_ℓ	m_s	الفلك
1	1	0	0	$+\frac{1}{2}$	$1s$
2	1	0	0	$-\frac{1}{2}$	
3	2	0	0	$+\frac{1}{2}$	$2s$
4	2	0	0	$-\frac{1}{2}$	
5	2	1	-1	$+\frac{1}{2}$	$2p_x, 2p_y, 2p_z$
6	2	1	0	$+\frac{1}{2}$	
7	2	1	1	$+\frac{1}{2}$	
8	2	1	1	$-\frac{1}{2}$	

وبالتبع، فإن وضع الإلكترون الثامن في الفلك الذي له $m_\ell = 1$ يتم عشوائياً، ومن الممكن أن يتم تعيينه في $m_\ell = 0$ أو $m_\ell = -1$.

تمرين تطبيقي: اكتب أعداد الكم الأربعة لكل إلكترون في البيورون (B).

مسألة مشابهة: 85.7

عقد هذه النقطة. دعنا نلخص ماذا اكتشفت لك دراستنا حول البناء الإلكتروني للحالة الطبيعية للعناصر وصفات الإلكترونات في الذرات أيضاً.

- 1- يوجد إلكترون في الذرة الواحدة لهما أعداد الكم الأربعة ذاتها، وهذا هو مبدأ الاستبعاد لباولي.
- 2- يمكن أن يضمه الفلك الواحد إلكترونين بحد أعلى، ويكون الإلكترونان متعاكسين في الغزل، أو مختلفين في عدد الكم المغزلي.
- 3- توزيع الإلكترونات الأكثر ثباتاً في المستوى الفرعي هو الذي يحتوي على أكبر عدد من الإلكترونات المفردة التي لها الاتجاه نفسه. وهذه هي قاعدة هُند.
- 4- ذرات التي تضم إلكترونات أو أكثر مفرداً تكون بارامغناطيسية. ولكن الذرات التي يكون فيها غزل الإلكترونات وجيماً تكون ديامغناطيسية.
- 5- تعتمد طاقة الإلكترون في ذرة الهيدروجين على عدد الكم الرئيس n . في حين تعتمد طاقة الإلكترون في الذرات متعددة الإلكترونات على كل من n ، وعدد الكم الزاوي l .
6. في الذرات متعددة الإلكترونات، يتم تعبئة الإلكترونات بحسب الترتيب المبين في الشكل 21.7.
7. إلكترونات التي لها عدد الكم الرئيس نفسه، تقل قوة الاختراق. والقرب من النواة بحسب الترتيب الآتي $s > p > d$. وهذا يعني أن الطاقة اللازمة لنزع إلكترون من فلك $3s$ أعلى من الطاقة اللازمة لنزع إلكترون من أفلاك $3p$ في الذرات متعددة الإلكترونات.

7. مبدأ البناء التدريجي The Building-Up Principle

سكّ توسع القواعد التي استخدمت لكتابة البنية الإلكترونية للعناصر العشر الأولى لتشمل بقية العناصر. وتعتمد هذه العملية على مبدأ أوفباو الذي ينص على أنه: تضاف البروتونات إلى النواة الواحد تلو الآخر لبناء العناصر. وبالترتيب نفسها كذلك. تضاف الإلكترونات إلى الأفلاك الذرية. وخلال هذه العملية، نكتسب معرفة مفصلة عن البناء الإلكتروني للحالة الطبيعية للعناصر. وكما سوف نرى لاحقاً، فإن معرفة البناء الإلكتروني تساعدنا على فهم صفت العناصر وتوقعها. وتفسر أيضاً لماذا يعمل الجدول الدوري بنجاح.

الكلمة الألمانية "أوفباو" تعني "البناء التدريجي".

الغازات النبيلة

يعطي الجدول 3.7 البناء الإلكتروني للحالة الطبيعية (الأرضية) للعناصر من $H (Z = 1)$ إلى $Rg (Z = 11)$. ويعبر عن البناء الإلكتروني للعناصر جميعها ما عدا الهيدروجين والهيليوم بكتابة لب العنصر النبيل الذي يسبق العنصر الذي ندرسه بين قوسين، يليه رمز الأفلاك الفرعية الأعلى والممتلئة بالإلكترونات، وذلك في الفلك الخارجية المحيطة. لاحظ أن البناء الإلكتروني للأفلاك الفرعية العليا والممتلئة في المستويات الفرعية الخارجية للعناصر من الصوديوم ($Z = 11$) إلى الأرجون ($Z = 18$) تتبع نمط العناصر ذاته من الليثيوم ($Z = 3$) إلى النيون ($Z = 10$).

وكما هو مبين في الفقرة 7.7، فإن الفلك الفرعي $4s$ يملأ قبل الفلك الفرعي $3d$ في الذرات متعددة الإلكترونات (انظر شكل 21.7). ولهذا، فإن البناء الإلكتروني للبووتاسيوم ($Z = 19$) هو $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. ولأن $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ هو البناء الإلكتروني للأرجون، فباستطاعتنا تبسيط البنية الإلكترونية للبووتاسيوم بالعنصر $4s^1 [Ar]$ ، حيث $[Ar]$ تمثل "لب الأرجون". وبالطريقة نفسها، نستطيع كتابة البناء الإلكتروني للكالسيوم ($Z = 20$) كالآتي $4s^2 [Ar]$. ووضع الإلكترون الأبعد في فلك $4s$ (بدلاً من $3d$) في ذرة البوتاسيوم مدعم بأدلة تجريبية. وتشير المقاومة الآتية إلى أن هذا هو البناء الصحيح. إن كيمياء البوتاسيوم مشابه كثيراً لكيمياء الليثيوم والصوديوم، وهما لهما عنصرين في المعادن القلوية، والإلكترون الأبعد في كل من الليثيوم والصوديوم يقع في فلك s (ليس هناك التباس في كتابة بنائهما الإلكتروني) ولهذا، فإننا نتوقع أن يحتل الإلكترون الأخير في البوتاسيوم فلك $4s$ بدلاً من $3d$.

المعادن الانتقالية

الجدول 3.7

الأيونية الإلكترونية للحالة الطبيعية للعناصر*

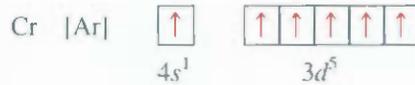
العدد الذري	الرمز	البناء الإلكتروني	العدد الذري	الرمز	البناء الإلكتروني	العدد الذري	الرمز	
1	H	$1s^1$	38	Sr	$[\text{Kr}]5s^2$	75	Re	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^5$
2	*He	$1s^2$	39	Y	$[\text{Kr}]5s^2 4d^1$	76	Os	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^6$
3	Li	$[\text{He}]2s^1$	40	Zr	$[\text{Kr}]5s^2 4d^2$	77	Ir	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^7$
4	Be	$[\text{He}]2s^2$	41	Nb	$[\text{Kr}]5s^1 4d^4$	78	Pt	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^9$
5	B	$[\text{He}]2s^2 2p^1$	42	Mo	$[\text{Kr}]5s^1 4d^5$	79	Au	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10}$
6	C	$[\text{He}]2s^2 2p^2$	43	Tc	$[\text{Kr}]5s^2 4d^5$	80	Hg	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10}$
7	N	$[\text{He}]2s^2 2p^3$	44	Ru	$[\text{Kr}]5s^1 4d^7$	81	Tl	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$
8	O	$[\text{He}]2s^2 2p^4$	45	Rh	$[\text{Kr}]5s^1 4d^8$	82	Pb	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$
9	F	$[\text{He}]2s^2 2p^5$	46	Pd	$[\text{Kr}]4d^{10}$	83	Bi	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$
10	*Ne	$[\text{He}]2s^2 2p^6$	47	Ag	$[\text{Kr}]5s^1 4d^{10}$	84	Po	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^4$
11	Na	$[\text{Ne}]3s^1$	48	Cd	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10}$	85	At	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^5$
12	Mg	$[\text{Ne}]3s^2 2p^6$	49	In	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^1$	86	*Rn	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$
13	Al	$[\text{Ne}]3s^2 3p^1$	50	Sn	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^2$	87	Fr	$[\text{Rn}]7s^1$
14	Si	$[\text{Ne}]3s^2 3p^2$	51	Sb	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^3$	88	Ra	$[\text{Rn}]7s^2$
15	P	$[\text{Ne}]3s^2 3p^3$	52	Te	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^4$	89	Ac	$[\text{Rn}]7s^2 6d^1$
16	S	$[\text{Ne}]3s^2 3p^4$	53	I	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^5$	90	Th	$[\text{Rn}]7s^2 6d^2$
17	Cl	$[\text{Ne}]3s^2 3p^5$	54	Xe*	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^6$	91	Pa	$[\text{Rn}]7s^2 5f^2 6d^1$
18	*Ar	$[\text{Ne}]3s^2 3p^6$	55	Cs	$[\text{Xe}]6s^1$	92	U	$[\text{Rn}]7s^2 5f^3 6d^1$
19	K	$[\text{Ar}]4s^1$	56	Ba	$[\text{Xe}]6s^2$	93	Np	$[\text{Rn}]7s^2 5f^4 6d^1$
20	Ca	$[\text{Ar}]4s^2$	57	La	$[\text{Xe}]6s^2 5d^1$	94	Pu	$[\text{Rn}]7s^2 5f^6$
21	Sc	$[\text{Ar}]4s^2 3d^1$	58	Ce	$[\text{Xe}]6s^2 4f^1 5d^1$	95	Am	$[\text{Rn}]7s^2 5f^7$
22	Ti	$[\text{Ar}]4s^2 3d^2$	59	Pr	$[\text{Xe}]6s^2 4f^3$	96	Cm	$[\text{Rn}]7s^2 5f^7 6d^1$
23	V	$[\text{Ar}]4s^2 3d^3$	60	Nd	$[\text{Xe}]6s^2 4f^4$	97	Bk	$[\text{Rn}]7s^2 5f^9$
24	Cr	$[\text{Ar}]4s^1 3d^5$	61	Pm	$[\text{Xe}]6s^2 4f^5$	98	Cf	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{10}$
25	Mn	$[\text{Ar}]4s^2 3d^5$	62	Sm	$[\text{Xe}]6s^2 4f^6$	99	Es	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{11}$
26	Fe	$[\text{Ar}]4s^2 3d^6$	63	Eu	$[\text{Xe}]6s^2 4f^7$	100	Fm	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{12}$
27	Co	$[\text{Ar}]4s^2 3d^7$	64	Gd	$[\text{Xe}]6s^2 4f^7 5d^1$	101	Md	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{13}$
28	Ni	$[\text{Ar}]4s^2 3d^8$	65	Tb	$[\text{Xe}]6s^2 4f^9$	102	No	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{14}$
29	Cu	$[\text{Ar}]4s^1 3d^{10}$	66	Dy	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{10}$	103	Lr	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{14} 6d^1$
30	Zn	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10}$	67	Ho	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{11}$	104	Rf	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{14} 6d^2$
31	Ga	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^1$	68	Er	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{12}$	105	Db	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{14} 6d^3$
32	Ge	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^2$	69	Tm	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{13}$	106	Sg	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{14} 6d^4$
33	As	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^3$	70	Yb	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14}$	107	Bh	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{14} 6d^5$
34	Se	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^4$	71	Lu	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^1$	108	Hs	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{14} 6d^6$
35	Br	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^5$	72	Hf	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^2$	109	Mt	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{14} 6d^7$
36	*Kr	$[\text{Ar}]4s^2 3d^4 p^6$	73	Ta	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^3$	110	Ds	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{14} 6d^8$
37	Rb	$[\text{Kr}]5s^1$	74	W	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^4$	111	Rg	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{14} 6d^9$

* يطلق على الرمز [He] قلب الهيليوم ويُرمز بـ $1s^2$. [Ne]. كما يطلق على هذا الرمز قلب النيون ويمثل بـ $1s^2 2s^2 2p^6$ [Ar]. ويطلق على هذا الرمز قلب الأرجون ويمثل

بـ $[\text{Kr}]$. [Ne] $3s^2 3p^6$. كما يطلق على هذا الرمز قلب الكريبتون ويمثل بـ $[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^6$. [Xe]. ويطلق على هذا الرمز قلب الزينون ويمثل بـ $[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^6$. كما يطلق على الرمز

[Rn] قلب الرادون ويمثل بـ $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$.

إلى لعناصر من السكندريوم ($Z = 21$) إلى النحاس ($Z = 29$) هي عناصر انتقالية، وتكون مستوياتها الفرعية d غير مكتملة بطبيعتها أو أنها تكون بسهولة كاتيونات تكون مستوياتها الفرعية d غير مكتملة. لندرس سلسلة العناصر الانتقالية الأولى من السكندريوم إلى النحاس. وفي هذه السلسلة توضع الإلكترونات الإضافية في أفلاك $3d$ بحسب قاعدة هوند. ولكن هناك حالتان استثنائيتان: الأولى، البناء الإلكتروني للكروم ($Z = 24$) هو $[Ar]4s^13d^5$ وليس $[Ar]4s^23d^4$ كما يمكن أن نتوقع. والثانية، لعنصر النحاس فله $[Ar]4s^13d^{10}$ بدلاً من $[Ar]4s^23d^9$ والسبب في هذه الاستثناءات هو الاستقرار الأكثر قليلاً للمستويات الفرعية نصف الممتلئة ($3d^5$) أو الممتلئة تماماً ($3d^{10}$). ويتسبب للإلكترونات الواقعة في المستوى الفرعي نفسه (في هذه الحالة أفلاك d) الطاقة ذاتها. ولكنها تختلف في التوزيعات الفضائية. ومن ثم، فإن حجبتها لبعضها قليل نسبياً. وتكون الإلكترونات مرتبطة بالنواة أكثر عندما يكون لها لبناء الإلكتروني $3d^5$. وبحسب قاعدة هوند، فإن مخطط البناء الإلكتروني للكروم هو:



ولهذا، فإن للكروم ستة إلكترونات مفردة. أما المخطط الإلكتروني للنحاس فهو:



ومر أخرى، فإن الاستقرار يزداد عندما يكون المستوى الفرعي $3d$ ممتلئاً تماماً. وفي العناصر من Zn ($Z = 30$) إلى Kr ($Z = 36$)، يملأ المستويان الفرعيان $4s$ و $4p$ بطريقة مباشرة. وعند الراديوم ($Z = 37$)، تبدأ الإلكترونات بالدخول في مستوى الطاقة الخامس ($n = 5$). الأبنية الإلكترونية للمجموعة الثانية في العناصر الانتقالية (من اليتريوم ($Z = 39$) حتى الفضة ($Z = 47$)) هي أيضاً غير منتظمة، ولكننا لن ندخل في التفاصيل هنا.

تبدأ الدورة السادسة من الجدول الدوري بالسيزيوم ($Z = 55$) والباريوم ($Z = 56$)، حيث إن البناء الإلكتروني لهما هو $[Xe]6s^1$ ، و $[Xe]6s^2$ ، على الترتيب. ثم نأتي إلى الإنثانيوم ($Z = 57$). واستناداً إلى الشكل 1.7 فإننا نتوقع أنه بعد ملء فلك $6s$ ستضع الإلكترونات الإضافية في أفلاك $4f$. في الواقع، فإن طاقة الأفلاك $5d$ ، $4f$ متقاربة جداً وفي الحقيقة، تكون طاقة $4f$ ، في الإنثانيوم أعلى بقليل من طاقة $5d$. وعليه، سيكون البناء الإلكتروني للإنثانيوم هو $[Xe]6s^25d^1$ وليس $[Xe]6s^24f^1$.

ويتبع الإنثانيوم 14 عنصراً تعرف بالإنثانيدات، أو العناصر الترابية النادرة [من سيريوم ($Z = 58$) إلى لوتيتيم ($Z = 71$)]. وتكون المستويات الفرعية $4f$ للعناصر الترابية النادرة غير ممتلئة، أو أن هذه العناصر تكون بسهولة كاتيونات تكون أفلاكها الداخلية $4f$ غير ممتلئة. وفي هذه السلسلة، وضعت الإلكترونات المضافة في أفلاك $4f$. وقد إكمال ملء للمستويات الفرعية $4f$ ، تبدأ الإلكترونات بدخول المستوى الفرعي $5d$ في لوتيتيوم.

لاحظ أن البناء الإلكتروني للجادولينيوم ($Z = 64$) هو $[Xe]6s^24f^75d^1$ بدلاً من $[Xe]6s^24f^8$. ويشبه الجادولينيوم الكروم في أن كليهما يكتب ثباتاً أعلى عندما يمتلك مستوى فرعياً نصف ممتلئ ($4f^7$).

تتضمن سلسلة لعناصر الانتقالية الثالثة كلاً من الإنثانيوم والهافنيوم ($Z = 72$) وتمتد لغاية الذهب ($Z = 79$)، وتتميز هذه السلسلة بملء الفلك الفرعي $5d$. ومع Hg ($Z = 80$)، فإن كلاً من أفلاك $6s$ و $5d$ مملوءة الآن.

ثم تبدأ الإلكترونات بالدخول في $6p$ حتى تصل إلى عنصر الرادون ($Z = 86$). يعود الصف الأخير من العناصر إلى سلسلة الأكتينيدات التي تبدأ بعنصر الثوريوم ($Z = 90$). معظم هذه العناصر غير موجودة في الطبيعة، ولكن تم تصنيعها.

مع بعض الاستثناءات، باستطاعتنا الآن كتابة البناء الإلكتروني لأي عنصر، مستعينين بالشكل 1.7 بوصفه مرشحة. العناصر التي ينبغي التعامل معها بحذر هي العناصر التي تعود إلى سلسلة العناصر الانتقالية: الإنثانيدات والأكتينيدات. وكما ذكرنا سابقاً، فعدد قيم عدد الكم الرئيس n العليا، يمكن أن ينعكس ترتيب طاقات الأفلاك من عنصر إلى العنصر الذي يليه. ويوضح الشكل 25.7 مجاميع العناصر على أساس نوع المستوى الفرعي الذي توضع فيه الإلكترونات الخارجية.

المعادلات المفتاحية

$u = \lambda\nu$	(1.7)	علاقة سرعة الموجة بطولها الموجي والتردد.
$E = h\nu$	(2.7)	علاقة طاقة الكم (فوتون) بالتردد.
$E = h\frac{c}{\lambda}$	(3.7)	علاقة طاقة الكم (فوتون) بالطول الموجي.
$E_n = -R_H\left(\frac{1}{n^2}\right)$	(4.7)	طاقة الإلكترون في المستوى n في ذرة الهيدروجين.
$\Delta E = h\nu = R_H\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$	(5.7)	طاقة الفوتون المبعث (أو الممتص) عندما يتم انتقال إلكترون من مستوى n_i إلى مستوى n_f .
$\lambda = \frac{h}{mu}$	(7.7)	علاقة الطول الموجي لجسيم كتلته m وسرعته u .

ملخص الحقائق والمفاهيم

- لقد فسرت نظرية الكم التي طورها بلانك بنجاح انبعاث الأشعة من الأجسام الصلبة الساخنة. وتتنص هذه النظرية على انبعاث طاقة إشعاعية من الذرات وجزئيات كميات معينة (كموم) بدلاً من الافتراض الكلاسيكي الذي يشير إلى أن الطاقة متصلة أو مستمرة. وهذا السلوك مفطى بالعلاقة $E = h\nu$ ، حيث E طاقة الإشعاع و h ثابت بلانك، و ν تردد الموجة. تتبعث الطاقة دائماً بـ قام صحيحة مضاعفة لـ $h\nu$ ($1 h\nu, 2 h\nu, 3 h\nu, \dots$).
- بستخدام نظرية الكم، حل أينشتاين لغزاً آخر في الفيزياء - التأثير الكهروضوئي. حيث افترض أينشتاين أن الضوء يسلك كسيل من الجسيمات (فوتونات).
- طلب الانبعاث الخطي للهيدروجين، هو أيضاً لغز آخر لفيزيائي القرن التاسع عشر، وقد فسّر بتطبيق نظرية الكم. لقد طور بور نموذجاً لذرة الهيدروجين، بحيث تكون طاقة الإلكترون الواحد كمّاة - محصورة بقيم معينة من الطاقة، يحددها رقم صحيح، وهو عدد الكم الرئيسي.
- يقى للإلكترون في مستوى الطاقة الدنيا: إنه في الحالة الطبيعية، أما الإلكترون التي يقع في مستوى طاقة أعلى من مستوى طاقة الحالة الطبيعية فيقال: إنه في الحالة المثارة. وفي نموذج بور، فإن فوتوناً ينبعث من الإلكترون عندما يهبط هذا الإلكترون من حالة طاقة أعلى (حالة مثارة) إلى حالة طاقة أقل (حالة الطبيعية، أو حالة قليلة الإثارة). إن إطلاق كمية محددة من الطاقة من الفوتونات يفسر خطوط طيف الانبعاث لذرة الهيدروجين.
- لقد وسع دي برولي وصف أينشتاين حول الطبيعة الموجية والجسيمية ليشمل الأجسام جميعها في حالة الحركة. الطول الموجي لجسيم متحرك كتلته m وسرعته u معطى بمعادلة دي برولي ($\lambda = h/mu$).
- تصف معادلة شرودنجر حركات الجسيمات دون المجهرية وطاقتها. وتمتد هذه المعادلة منطلق الميكانيكا الكمية، حيث كانت بداية عصر جديد في الفيزياء.
- تعطي معادلة شرودنجر حالات الطاقة الممكنة للإلكترون ذرة الهيدروجين، واحتمال إيجاد ذلك الإلكترون في مكان محدد حول النواة. يمكن تطبيق هذه النتائج بقدر معقول من الدقة للذرات متعددة الإلكترونات.
- الفلك الذري هو دالة (ψ) تعرف توزيع الكثافة الإلكترونية (ψ^2) في الفضاء. تمثل الأفلاك بمخطط الكثافة الإلكترونية أو بمخططات سطح الحدود.
- يميز كل إلكترون في الذرة بأربعة أعداد كمية، هي: (أ) عدد الكم الرئيسي n الذي هو مستوى الطاقة الرئيس للإلكترون. (ب) عدد الكم l الزاوي الذي يبين شكل الفلك. (ج) عدد الكم المغناطيسي m_l الذي يحدد اتجاهات الأفلاك في الفضاء. (د) عدد الكم المغزلي الذي يشير إلى اتجاه غزل الإلكترون حول محوره.
- يتمركز فلك s الكروي حول النواة في كل مستوى طاقة. وأفلاك p الثلاثة موجودة عند $n = 2$ أو أكثر، وكل منها له فلقتان، ويترتب بزوايا عمودية مع الأفلاك الأخرى. وبدءاً من $n = 3$ ، هناك أفلاك d الخمسة التي لها أشكال واتجاهات معقدة أكثر من حالة أفلاك p .

- لقد فسرت نظرية الكم التي طورها بلانك بنجاح انبعاث الأشعة من الأجسام الصلبة الساخنة. وتتنص هذه النظرية على انبعاث طاقة إشعاعية من الذرات وجزئيات كميات معينة (كموم) بدلاً من الافتراض الكلاسيكي الذي يشير إلى أن الطاقة متصلة أو مستمرة. وهذا السلوك مفطى بالعلاقة $E = h\nu$ ، حيث E طاقة الإشعاع و h ثابت بلانك، و ν تردد الموجة. تتبعث الطاقة دائماً بـ قام صحيحة مضاعفة لـ $h\nu$ ($1 h\nu, 2 h\nu, 3 h\nu, \dots$).
- بستخدام نظرية الكم، حل أينشتاين لغزاً آخر في الفيزياء - التأثير الكهروضوئي. حيث افترض أينشتاين أن الضوء يسلك كسيل من الجسيمات (فوتونات).
- طلب الانبعاث الخطي للهيدروجين، هو أيضاً لغز آخر لفيزيائي القرن التاسع عشر، وقد فسّر بتطبيق نظرية الكم. لقد طور بور نموذجاً لذرة الهيدروجين، بحيث تكون طاقة الإلكترون الواحد كمّاة - محصورة بقيم معينة من الطاقة، يحددها رقم صحيح، وهو عدد الكم الرئيسي.
- يقى للإلكترون في مستوى الطاقة الدنيا: إنه في الحالة الطبيعية، أما الإلكترون التي يقع في مستوى طاقة أعلى من مستوى طاقة الحالة الطبيعية فيقال: إنه في الحالة المثارة. وفي نموذج بور، فإن فوتوناً ينبعث من الإلكترون عندما يهبط هذا الإلكترون من حالة طاقة أعلى (حالة مثارة) إلى حالة طاقة أقل (حالة الطبيعية، أو حالة قليلة الإثارة). إن إطلاق كمية محددة من الطاقة من الفوتونات يفسر خطوط طيف الانبعاث لذرة الهيدروجين.

11. تتحدد طاقة الإلكترون في ذرة الهيدروجين بعدد الكم الرئيسي. في حين تحدد طاقة الإلكترون بعدد الكم الرئيسي وعدد الكم الزاوي في الذرات متعددة الإلكترونات.
12. لا يوجد إلكترونان في الذرة الواحدة لهما أعداد الكم الأربعة نفسها (مبدأ باولي في الاستبعاد).
13. التوزيع الإلكتروني الأكثر ثباتاً في الفلك الفرعي هو الذي يحتوي على أكبر عدد من الإلكترونات المتماثلة الغزل (قاعدة هُند). الذرات التي تضم إلكترونات أو

الكلمات المفتاحية

الإنتانيدات (العناصر الترابية النادرة) ص 235	سلسلة الأكتينيدات ص 235
الطياف الخطي ص 213	السعة ص 207
ذرة متعددة الإلكترونات ص 220	الفلك الذري ص 220
لب الغاز الثبيل ص 233	مبدأ أوفباو ص 235
عقدة ص 217	مخطط سطح الحدود ص 223
بارامغناطيسية ص 229	ديامغناطيسية ص 229
مبدأ باولي في الاستبعاد ص 228	أشعة كهرومغناطيسية ص 208
التأثير الكهروضوئي ص 211	موجة كهرومغناطيسية ص 208
فوتون ص 211	البناء الإلكتروني ص 227
الكم ص 210	الكثافة الإلكترونية ص 220
أعداد الكم ص 221	طيف الانبعاث ص 212
سلسلة العناصر الترابية النادرة ص 235	مستوى مدار (أو حالة) ص 214
العناصر الانتقالية ص 233	تردد ص 207
موجة ص 207	المستوى (الأرضي) الطبيعي (الحالة) ص 214
طول الموجة ص 207	مبدأ الشك لهيزنبرج ص 219
	قاعدة هُند ص 230

الأسئلة

أسئلة

- 7.7 (أ) ما طول الموجة (بالنانومتر) لضوء تردد 8.6×10^3 Hz (ب) ما التردد (بوحدة) لضوء طول موجته 566 nm
- 8.7 (أ) ما تردد الضوء الذي طول موجته 5456 nm (ب) ما طول موجة الإشعاع (بالنانومتر) إذا علمت أن تردد الإشعاع 2.45×10^9 Hz (يستخدم هذا النوع من الإشعاعات في أفران المايكروويف).
- 9.7 متوسط المسافة بين المريخ والأرض نحو 1.3×10^8 miles ما المدة الزمنية اللازمة لوصول صورة تلفزيونية تم نقلها من مركبة فضائية على سطح المريخ إلى الأرض؟ (1 mile = 1.61 km)
- 10.7 ما المدة الزمنية بالدقائق التي تحتاج إليها موجة راكبي تنقل من كوكب الزهرة إلى الأرض؟ (متوسط المسافة بين الزهرة والأرض = 28 مليون مي).
- 11.7 وحدة الزمن في نظام الوحدات العالمي SI هي ثانية، التي تُعرف كـ 9,192,631,770 دورة من الأشعة المصاحبة لعملية انبعاث معينة في ذرة السيزيوم. احسب طول موجة هذا الإشعاع (الأرقام الثلاثة معنوية) في أي مجال من الطيف الكهرومغناطيسي يوجد هذا الطول الموجي؟

نظرية الكم والأشعة الكهرومغناطيسية

Quantum Theory and Electromagnetic Radiation

أسئلة المراجعة

- 1.7 ما هي الموجة؟ فسر المصطلحات الآتية المرتبطة بالموجات: طول الموجة، التردد، سعة الموجة.
- 2.7 ما هي وحدات كل من طول الموجة، وتردد الأمواج الكهرومغناطيسية؟ ما سرعة الضوء بالتر لكل ثانية، وبالميل لكل ساعة؟
- 3.7 ضع قائمة بالإشعاعات الكهرومغناطيسية، مبتدئاً بالإشعاعات التي لها طول موجة أطول، ومنتهياً بالإشعاعات التي لها طول موجة أقصر.
- 4.7 أعط أعلى قيمة وأدنى قيمة لطول الموجة التي تميز منطقة الضوء المرئي للطيف الكهرومغناطيسي.
- 5.7 فسر باختصار النظرية الكمية لبلاك، وفسر المقصود بالكم. ما هي وحدات ثابت بلانك؟
- 6.7 أعط مثالين تلاحظهما يومياً يوضحان مفهوماً التكميم.

24.7 فسر معنى الإشارة السالبة في المعادلة (4.7).

أسئلة

25.7 فسر لماذا تنتج العناصر ألوانها المميزة عندما تشع الفوتونات.

26.7 تشع بعض مركبات النحاس ضوءاً أخضر عندما يتم تسخينها على لهب.

كيف تُحدد ما إذا كان لهذا الضوء طول موجي واحد، أو مزيج من أطوال موجتين أو أكثر؟

27.7 هل من الممكن لمادة فلورسنتية أن تشع ضوءاً في منطقة الأشعة فوق البنفسجية بعد امتصاص الضوء المرئي؟ فسر إجابتك.

28.7 فسر كيف يتمكن رواد الفضاء من معرفة العناصر الموجودة في النجوم البعيدة من خلال تحليل الأشعة الكهرومغناطيسية المنبعثة من النجوم.

29.7 تمعن في مستويات الطاقة الآتية لذرة افتراضية:

$$E_4 = 1.0 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_3 = -5.0 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_2 = -10 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_1 = -15 \times 10^{-19} \text{ J}$$

(أ) ما طول موجة الفوتون المطلوبة لإثارة إلكترون من E_1 إلى E_4 ؟ (ب) ما مقدار الطاقة (بالجول) التي يجب أن يملكها الفوتون لإثارة إلكترون من E_2 إلى E_3 ؟ (ج) عندما يهبط إلكترون من المستوى E_3 إلى المستوى E_1 ، فإن الذرة تشع ضوءاً. احسب طول موجة الفوتون المنبعث في هذه العملية.

30.7 يحدث الخط الأول في سلسلة بالمر عند طول موجة 656.3 nm ما فرق الطاقة بين مستويي الطاقة المشاركة في الإشعاع الناتج في هذا الخط الطيفي؟

31.7 احسب طول الموجة (بالنانومتر) للفوتون المنبعث من ذرة الهيدروجين عندما يهبط إلكترون من المستوى $n = 5$ إلى المستوى $n = 3$ في ذرة الهيدروجين.

32.7 احسب التردد (Hz) وطول الموجة (nm) للفوتون المنبعث عندما يهبط الإلكترون من المستوى $n = 4$ إلى المستوى $n = 2$ في ذرة الهيدروجين.

33.7 يظهر التحليل الطيفي المتأني أن الضوء الأصفر المألوف للمبات الصوديوم (مثل لمبات الشوارع) يتألف من فوتونات لها الأطوال الموجية 589.0 nm و 589.6 nm. ما الفرق في الطاقة (بالجول) بين الفوتونات التي لها هذه الأطوال الموجية؟

34.7 انتقل إلكترون في ذرة الهيدروجين من مستوى طاقة رئيس n_i إلى مستوى طاقة $n_f = 2$. فإذا كان طول موجة الفوتون المنبعث 434 nm، ما قيمة n_i ؟

7-1 وحدة قياس لطول بنظام الوحدات العالمي SI هو المتر، الذي يعرف بأنه الطول المساوي 1.650,763.73 (أطوال موجية) للضوء المنبعث من انتقال معين للطاقة في ذرة الكربون. احسب تردد الضوء لثلاثة أرقام معنوية.

التأثير الكهروضوئي The Photoelectric Effect

أسئلة مراجعة

7-1 اوضح المقصود بالتأثير الكهروضوئي.

7-1 ما هي الفوتونات؟ ما الدور الذي قام به تفسير أينشتاين حول لتأثير الكهروضوئي في تطوير التفسير الموجي الجسيمي لطبيعة الأشعة كهرومغناطيسية.

أسئلة

7-1 فوتون طول موجته 624 nm احسب طاقة الفوتون بالجول.

7-1 ينتج اللون الأزرق للسماء من تشتت أشعة الشمس من قبل جزيئات الهواء. إن تردد الضوء الأزرق نحو 7.5×10^{14} Hz (أ) احسب طول الموجة، (بالنانومتر)، المصاحبة لهذا الإشعاع. (ب) احسب الطاقة بالجول لفوتون واحد له تردد ضوء الأزرق.

7-1 فوتون تردده 6.0×10^{14} Hz (أ) حوّل هذا التردد إلى طول موجي (بالنانومتر). هل يقع هذا التردد في منطقة الضوء المرئي؟ (ب) احسب طاقة (بوحدة الجول) لهذا الفوتون. (ج) احسب الطاقة بوحدة (الجول) مول واحد من الفوتونات التي لها التردد نفسه.

7-1 ما طول الموجة (بالنانومتر) للإشعاع الذي له محتوى طاقة 1.0×10^3 kJ/mol في أي منطقة من الطيف الكهرومغناطيسي يقع هذا الإشعاع؟

7-1 عندما يقذف النحاس بالكثرونات عالية الطاقة، تنبعث الأشعة السينية X. احسب الطاقة (بالجول) المصاحبة للفوتونات إذا كان طول موجة الأشعة السينية هو 0.154 nm.

7-1 مقدار تردد نوع معين من الأشعة الكهرومغناطيسية 8.11×10^{14} Hz (أ) ما طول موجته بالنانومتر؟ بالمتر؟ (ب) في أي منطقة من الطيف كهرومغناطيسي يمكن وصفه؟ (ج) ما الطاقة (بالجول) لكم واحد من هذا الإشعاع؟

نظرية بور لذرة الهيدروجين

Bohr's Theory of the Hydrogen Atom

أسئلة مراجعة

7-1 اشرح المقصود بطيف الانبعاث؟ كيف يختلف الطيف الخطي عن الطيف المتصل؟

7-2 اشرح المقصود بمستوي الطاقة؟ فسر الاختلاف بين كل من الحالتين: الطبيعية والمثارة.

7-3 اشرح باختصار نظرية بور لذرة الهيدروجين. كيف تفسر هذه النظرية صف الانبعاث؟ بـ تختلف نظرية بور عن مفاهيم الفيزياء الكلاسيكية؟

الطبيعة المزدوجة (الجسمية والموجبة) Particle-Wave Duality

أسئلة مراجعة

35.7 فسر: "المادة والأشعة لهما طبيعة مزدوجة".

36.7 كيف تعدّ فرضية دي بروجلي مسؤولة عن حقيقة أن طاقات الإلكترون في ذرة الهيدروجين لها صفة كمية؟

37.7 لماذا تعدّ معادلة (7.7) ذات معنى فقط للجسيمات تحت المجهرية، مثل الإلكترونات والذرات، وليس للأجسام الجاهرية؟

38.7 هل تمتلك كرة البيسبول والطائرة خصائص الموجة، إذا كانت كذلك، لماذا لانحد خصائصها الموجية؟

أسئلة

39.7 النيوترونات الحرارية هي نيوترونات تتحرك بسرعات مقارنة بالنيوترونات الموجودة في جزيئات الهواء عند درجة حرارة الغرفة، وتعد هذه النيوترونات الأكثر فعالية في بدء التفاعل النووي المتسلسل بين نظائر ^{235}U . احسب طول الموجة (بوحدة النانومتر) المصاحبة لحزمة من النيوترونات تتحرك بسرعة مقدارها $7.00 \times 10^2 \text{ m/s}$. (كتلة النيوترون = $1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}$).

40.7 يمكن تسريع البروتون إلى سرعات قريبة من سرعة الضوء في مسارات الجسيمات. قدر طول الموجة (بالنانومتر) لبروتون يتحرك بسرعة مقدارها $2.90 \times 10^8 \text{ m/s}$ (كتلة البروتون هي $1.675 \times 10^{-27} \text{ kg}$).

41.7 ما طول الموجة دي بروجلي مقبسة (بالسم) لطائر الطنان الذي تبلغ كتلته 12.4 g ويطير بسرعة $1.20 \times 10^2 \text{ mph}$ ($1 \text{ mile} = 1.61 \text{ km}$)؟

42.7 ما طول موجة دي بروجلي (بالنانومتر) المصاحبة لكرة بنج - بونج (تس طاولة) كتلتها 2.5 g وسرعتها 35 mph ؟

ميكانيكا الكم Quantum Mechanics

أسئلة مراجعة

43.7 ما نواحي القصور في نظرية بور؟

44.7 ما مبدأ الشك لهايزنبرج؟ وما هي معادلة شرودنجر؟

45.7 ما الأهمية الفيزيائية للدالة الموجية؟

46.7 كيف يستخدم مفهوم كثافة الإلكترون لوصف موقع الإلكترون في المعادلة الميكانيكية الكمية؟

47.7 ما المقصود بالأفلاك الذرية؟ كيف يختلف الفلك الذري عن المدار؟

48.7 صف خصائص كل من فلك s ، وفلك p وفلك d . أي الأفلاك الآتية غير موجودة: $4g$ ، $3f$ ، $3d$ ، $3p$ ، $2d$ ، $2s$ ، $1p$ ؟

49.7 لماذا يعدّ مخطط حدود سطح الطوق مفيداً في تمثيل الفلك الذري؟

50.7 صف الأرقام الكمية الأربعة المستخدمة لوصف الإلكترون في الذرة؟

51.7 أي رقم كمي يمثل المستوى؟ أي الأرقام الكمية تشير إلى المستوى الفرعي؟

52.7 أي الأرقام الكمية الأربعة (n ، ℓ ، m_ℓ ، m_s) تحدد كلاً من: (أ) طاقة

الإلكترون في ذرة الهيدروجين وفي الذرة متعددة الإلكترونات؟ (ب) حجم

الفلك؟ (ج) شكل الفلك؟ (د) اتجاه الفلك في الفراغ؟

أسئلة

53.7 إلكترون في ذرة معينة يوجد في المستوى الكمي $n = 2$. كتب القيم الممكنة لـ ℓ ، و m_ℓ التي يمكن أن تملكها.

54.7 إلكترون في ذرة معينة يوجد في المستوى الكمي $n = 3$. كتب القيم الممكنة لـ ℓ ، m_ℓ التي يمكن أن تملكها.

55.7 أعط قيم الأرقام الكمية المرتبطة بالأفلاك الآتية:

(أ) $2p$ ، (ب) $3s$ ، (ج) $5d$.

56.7 أعط قيم الأرقام الكمية الأربعة للإلكترون في الأفلاك الآتية:

(أ) $3s$ ، (ب) $4p$ ، (ج) $3d$.

57.7 ناقش أوجه الشبه والاختلاف بين فلكي $1s$ ، و $2s$.

58.7 ما الفرق بين أفلاك $2p_x$ ، و $2p_y$ ، و $2p_z$ ؟

59.7 ضع قائمة بالمستويات الفرعية والأفلاك المرتبطة برقم الكم الرئيسي n جميعها، إذا كانت $n = 5$.

60.7 ضع قائمة بالمستويات الفرعية والأفلاك المرتبطة برقم الكم الرئيسي n جميعها، إذا كانت $n = 6$.

61.7 احسب العدد الكلي للإلكترونات التي يمكن أن تشغل (أ) فلكاً واحداً من نوع s (ب) ثلاثة أفلاك من نوع d (ج) خمسة أفلاك من نوع d (د) سبعة أفلاك من نوع f .

62.7 ما العدد الكلي من الإلكترونات التي يمكن أن توجد في أفلاك جميعها التي لها رقم الكم الرئيسي n نفسه؟

63.7 حدد الحد الأعلى من الإلكترونات التي يمكن أن توجد في كل من المستويات الفرعية الآتية: $3s$ ، $3d$ ، $4p$ ، $4f$ ، $5f$.

64.7 حدد العدد الكلي لكل من: (أ) إلكترونات p في ذرة ($Z = 7$) N (ب) إلكترونات s في ذرة ($Z = 14$) Si (ج) إلكترونات $3d$ في ($Z = 16$) S.

65.7 اعمل مخططاً للأفلاك المسموح بها جميعها في مستويات الطاقة لـ أربعة الأولى الرئيسية في ذرة الهيدروجين. صنف كلاً منها بحسب النوع (متى s ، p) وحدد عدد الأفلاك لكل نوع منها.

66.7 لماذا تمتلك الأفلاك $3s$ ، $3p$ ، $3d$ الطاقة نفسها في ذرة الهيدروجين؟ في حين تختلف طاقات الأفلاك في الذرات متعددة الإلكترونات؟

67.7 حدّد الطاقة الأعلى لكل من الأزواج الآتية لأفلاك الهيدروجين: (أ) $2s$ ، $1d$ (ب) $3p$ ، $2p$ (ج) $3d_{xy}$ ، $3d_{yz}$ (د) $3d$ ، $3s$ (هـ) $4f$ ، $5s$.

68.7 أي الأفلاك في الأزواج الآتية لها أقل طاقة في الذرات متعددة الإلكترونات؟

B, Ne, P, Sc, Mn, Se, Kr, Fe, Cd, I, Pd

83.7 اكتب البناء الإلكتروني في الحالة الطبيعية للعناصر الآتية:

B, V, Ni, As, I, Au

84.7 اكتب البناء الإلكتروني للذرة في الحالة الطبيعية للعناصر الآتية:

Ce, Fe, Zn, Ni, W, Tl

85.7 البناء الإلكتروني لذرة متعادلة هو $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. اكتب مجموعة كاملة من الأرقام الكمية لكل إلكترون. سمِّ العنصر.

86.7 أي الآتي يمتلك أكبر عدد من الإلكترونات المفردة؟ S ، أو S^- . وضح كيف توصلت إلى الإجابة؟

مبدأ أوفباو The Aufbau Principle

أسئلة المراجعة

87.7 اكتب نص مبدأ أوفباو، وفسر دوره في تصنيف العناصر في الجدول الدوري.

88.7 صف خصائص المجموعات الآتية من العناصر: العناصر النبيلة، الإنشائيات، الإنشائيات.

89.7 ما المقصود بلب العنصر النبيل؟ كيف يساعدنا ذلك على تبسيط كتابة البناء الإلكتروني؟

90.7 ما هي دورة ومجموعة عنصر الأوزميوم؟

أسئلة

91.7 استخدم مبدأ أوفباو لكتابة البناء الإلكتروني في الحالة الطبيعية لعنصر السلينيوم.

92.7 استخدم مبدأ أوفباو لكتابة البناء الإلكتروني في الحالة الطبيعية لعنصر التكنيشيوم.

أسئلة إضافية Additional Problems

93.7 عند تسخين مركب يحتوي على أيونات السيريوم على لهب بنسن، تبعث فوتونات طاقتها 4.30×10^{-19} ج. ما لون لهب السيريوم؟

94.7 ما أقصى عدد من إلكترونات في الذرة يمكن أن يكون لها الأرقام الكمية الآتية؟ حدد الأفلاك التي توجد فيها الإلكترونات.

$$(أ) n = 2, m_s = +\frac{1}{2} \quad (ب) n = 4, m_r = +1 \quad (ج) n = 3, \ell = 2$$

$$(د) n = 2, \ell = 0, m_s = -\frac{1}{2} \quad (هـ) n = 4, \ell = 3, m_r = -2$$

95.7 اكتب ما تعرفه عن الآتية أسماؤهم، ووضح دور كل منهم في تطوير نظرية

الكم: بور، دي بروجلي، أينشتاين، بلانك، هايزنبرج، شرودنجر

96.7 ما خصائص الإلكترونات المستخدمة في تشغيل الميكروسكوب الإلكتروني؟

() $2s, 2p$; (ب) $3p, 3d$; (ج) $4s, 4p, 5d$; (د) $4d, 5f$

١٠ فلاك الذرية Atomic Orbitals

أسئلة المراجعة

6-7 صف أشكال أفلاك s, p, d كيف ترتبط هذه الأفلاك مع الأرقام الكمية l, m_l, m_s .

7-7 ضع قائمة بأفلاك الهيدروجين مرتبة تصاعدياً بحسب الطاقة.

التناء الإلكتروني Electron Configuration

أسئلة مراجعة

٦-7 ما المقصود بكتابة البناء الإلكتروني؟ صف دور كل من مبدأ باولي في الاستبعاد قاعدة هُند في كتابة البناء الإلكتروني للعناصر؟

٧-7 فسر معنى الرمز $4d^6$.

٣-7 فسر معنى بارامغناطيسي وديامغناطيسي. أعط مثالاً على عنصر يعدّ بارامغناطيسياً وسائلاً آخر على عنصر بارامغناطيسي. ماذا يعني قولنا: إن إلكترونات تكون على شكل أزواج؟

٤-7 ماذا نعني بمصطلح "حجب الإلكترونات" في الذرة؟ استخدم ذرة Al مثالاً. صف تأثير الحجب في طاقة الإلكترونات في الذرة.

5-7 حدد المقصود بالمصطلحات الآتية، وأعط مثالاً على كل منها: العناصر الانتقالية، الإنشائيات، الأكتينيدات.

6-7 فسر لماذا يختلف البناء الإلكتروني في الحالة الطبيعية لذرتي Cu و Cr عما هو متوقع؟

7-7 فسر المقصود بلب الفلز النبيل. اكتب البناء الإلكتروني للزنيون.

8-7 أعط ملاحظتك على صحة العبارة الآتية: إن إمكانية إيجاد إلكترونين لهما رقم الكمية الأربعة نفسها في الذرة هي صفر.

أسئلة

9-7 حدد أي المجموعات الآتية من الأرقام الكمية في الذرة غير متوقعة، وفسر هذا: (أ) $(1, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (ب) $(3, 0, 0, \frac{1}{2})$.

$$(ج) (2, 2, 1, \frac{1}{2}) \quad (د) (4, 3, -2, \frac{1}{2}) \quad (هـ) (3, 2, 1, 1)$$

10-7 البناءات الإلكترونية في الحالة الأرضية للذرات الآتية غير صحيحة. وضح خطأ التي تم عملها في كل منها، ثم اكتب البناء الإلكتروني الصحيح لها:

$$1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^3 \quad 1$$

$$1s^2 2s^2 2p^5 \quad 3$$

$$1s^2 2s^2 2p^6 \quad 4$$

11-7 هل هذا العنصر بارامغناطيسي أم ديامغناطيسي؟

12-7 حدد عدد الإلكترونات المفردة الموجودة في كل من الذرات الآتية:

احسب أطوال الموجات للانتقالات الأربعة الأولى في سلسلة بالمر لأنيون He^+ تصاعدياً. قارن هذه الأطوال الموجية بالانتقالات في ذرة الهيدروجين نفسها. واكتب ملاحظاتك عن الاختلافات (إن ثابت ريبيرج لـ He^+ هو $8.72 \times 10^{-18} \text{ J}$).

107.7 يمتص الأوزون (O_3) الموجودة في طبقة الستراتوسفير الأشعة الضارّة من الشمس في أثناء تحلله حسب المعادلة الآتية: $\text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$. (أ) بالعدد إلى الجدول (4.6) احسب ΔH° لهذه العملية. (ب) احسب أعلى حول موجي للفوتونات (نانوميتر) التي تمتلك هذه الطاقة لتسبب تحلل الأيون الكيموضوئي.

108.7 يمكن أن تحس شبكية العين البشرية بالضوء عندما تكون طاقة الشعاع الساقط عليها على الأقل $4.0 \times 10^{-17} \text{ J}$. فإذا كان طول موجة الضوء 600 nm . فما عدد الفوتونات المقابلة لهذا الطول الموجي؟

109.7 يمكن أن يعود إلكترون في الحالة المثارة في ذرة الهيدروجين إلى حالته الطبيعية بطريقتين مختلفتين: (أ) بواسطة الانتقال المباشر، حيث ينبعث فوتون طول موجته λ_1 (ب) بواسطة الحالة المثارة لتوسيط عن طريق إشعاع فوتون طول موجته λ_2 . وهذه الحالة المثارة الوسيطة يمكن أن تعث فوتوناً طول موجته λ_3 وتتحول إلى الحالة الطبيعية. اشتق معادلة تربط λ_1 مع λ_2 و λ_3 .

110.7 تم إجراء تجربة التأثير الكهروضوئي عن طريق ليزر طول موجته 450 nm (لون أزرق) وليزر طول موجته 560 nm (لون أصفر) بشكل متصل على سطح معدن نظيف. وتم معرفة عدد الإلكترونات المطلقة وطاقتها الحركية. أي ضوء هو الذي سينتج عدداً أكبر من الإلكترونات؟ أي ضوء سوف يطلق إلكترونات طاقتها الحركية أكبر؟ افترض أن المعدن تعرض لكمية الطاقة نفسها في كلتا الحالتين، وأن تردد ضوء الليزر أكبر من تردد العتبة.

111.7 يقع الضوء فوق البنفسجي المسؤول عن اللون الأصفر للبشرة في المدى ما بين 320 nm إلى 400 nm . احسب الطاقة الكلية (بالجول) الممتصة من قبل شخص تعرض للإشعاع مدة 2.0 h . إذا علمت أنه يصل إلى سطح الأرض 2.0×10^{16} فوتون لكل سنتيمتر مربع لكل ثانية أعلى من 80 nm يتراوح مداه ما بين 320 nm إلى 400 nm ، ومساحة الجسم المعرضة للشمس 0.4 m^2 . افترض أن الجسم يمتص نصف الأشعة الساقطة، ويعكس النصف الآخر (ملحوظة: استخدم متوسط طول الموجة 360 nm في حساب طاقة الفوتون).

112.7 احسب طول موجة ذرة الهيليوم التي تمتلك سرعة مساوية للجذر التربيعي لمتوسط مربع الساعة عند درجة حرارة 20°C .

113.7 تحاط الشمس بدائرة بيضاء من المواد الغازية تسمى الهالة، التي تصبح مرئية خلال الدورة الكلية للشمس. وتقدر درجة حرارة الهالة بملايين الدرجات السيليزية التي تكون كافية لتعطيم الحزيبات وإزالة بعض الإلكترونات من الذرات أو كلها. ومن الطرق التي يستخدمها رواد الفضاء لتقدير درجة حرارة الهالة، هي دراسة خطوط الانبعاث لأيونات عناصر

97.7 ما عدد الفوتونات بطول الموجة 660 nm التي يجب امتصاصها لإذابة $5.0 \times 10^2 \text{ g}$ من الجليد؟ وما متوسط عدد جزيئات الماء التي يمكن أن يحولها فوتون واحد من الجليد إلى الماء.

(ملحوظة: نحتاج إلى 334 J لإذابة 1 g من الجليد عند 0°C).

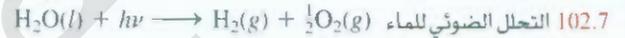
98.7 سجلت رمية سريعة في لعبة بيسبول كانت سرعتها نحو 100 mph .

(أ) احسب طول الموجة لكرة بيسبول كتلتها 0.141 kg (بوحدة نانوميتر) عند هذه السرعة. (ب) ما طول موجة ذرة الهيدروجين عند السرعة نفسها؟ ($1 \text{ mile} = 1609 \text{ m}$)

99.7 اعتمد فقط على البناء الإلكتروني للحالة الطبيعية، هل يوجد مزيد من العناصر الديامغناطيسية أو البارمغناطيسية؟

100.7 ينتج ليزر الياقوت إشعاعات طول موجتها 633 nm على شكل نبضات مدتها $1.00 \times 10^{-9} \text{ s}$. (أ) إذا أنتج الليزر 0.376 J من الطاقة لكل نبضة، كم عدد الفوتونات الناتجة في كل نبضة؟ (ب) احسب القدرة (بالواط) التي يعطيها الليزر لكل نبضة ($1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$).

101.7 عينة من الماء كتلتها 368 g تمتص الأشعة تحت الحمراء عند $1.06 \times 10^4 \text{ nm}$ من ليزر ثاني أكسيد الكربون. افترض أن الأشعة الممتصة جميعها قد تحولت إلى حرارة. احسب عدد الفوتونات عند هذا الطول الموجي اللازمة لرفع درجة حرارة الماء 5.00°C .



تم اقتراحه بوصفه مصدراً للهيدروجين. وقد وجد أن $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$ المحسوبة من بيانات الكيمياء الحرارية هي 285.8 kJ لكل مول من الماء المتحلل. احسب أعلى طول موجة (نانوميتر) ستزودنا بالطاقة الضرورية. من حيث المبدأ، هل من الممكن استخدام ضوء الشمس بوصفه مصدراً للطاقة في هذه العملية؟

103.7 إن خطوط الطيف لمتتالية بالمر ولا يمتد لتقاطع. أثبت هذه العبارة عن طريق حساب الموجة الأطول المتعلقة بمتتالية لا يمتد، والموجة الأقل المتعلقة بمتتالية بالمر (بوحدة نانوميتر).

104.7 تتحول نسبة قليلة فقط من الطاقة الكهربائية التي تزود بها لمبات التنجستون إلى ضوء مرئي. أما بقية الطاقة فتظهر على شكل أشعة تحت الحمراء (أي، حرارة). فإذا حوّل مصباح 75 W ما نسبته 15.0% في المئة من الطاقة التي وصلته إلى ضوء مرئي (افترض أن طول الموجة 550 nm). ما عدد الفوتونات المنبعثة من المصباح الضوئي كل ثانية؟ ($1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$).

105.7 استخدم فرن (مايكروويف) يعمل على طول موجة مقدارها $1.22 \times 10^8 \text{ nm}$ لتسخين 150 mL من الماء (حجم فنجان شاي تقريباً) من 20°C إلى 100°C . احسب عدد الفوتونات اللازمة إذا تحولت 92.0% في المئة من طاقة المايكروويف إلى طاقة حرارية في الماء.

106.7 يحتوي أيون He^+ على إلكترون واحد فقط. ولذلك فهو يشبه الهيدروجين.

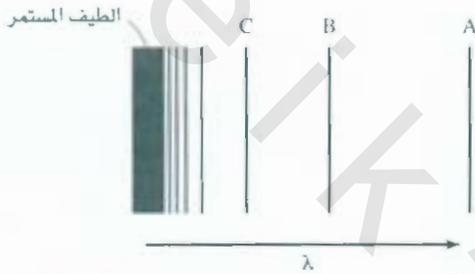
التي تمتلك طاقة مقدارها $1.29 \times 10^{11} \text{ J/mol}$ اكتب ملحوظاتك عن صحة العبارات الآتية (صح أم خطأ).

115.7 تم إثارة الإلكترون في ذرة الهيدروجين من الحالة الطبيعية إلى حالة $n = 4$.

مسددة. مثلاً، ثم تسجيل طيف الانبعاث لأيون Fe^{14+} وتحليله. إذا علمت أننا نحتاج إلى $3.5 \times 10^4 \text{ kJ/mol}$ لتحويل Fe^{14+} إلى Fe^{13+} . قَدِّر درجة حرارة هالة الشمس (ملحوظة: معدل طاقة الحركة لمول واحد من الغاز هو $\frac{3}{2} RT$).

7-11 يستخدم النظير المشع Co-60 في الطب النووي لمعالجة أنواع معينة من الأمراض السرطانية. احسب طول موجة وتردد جسيمات جاما المنبعثة

مسائل خاصة



118.7 احسب الطاقات اللازمة لإزالة الإلكترون من الحالة $n = 1$ ، و $n = 5$ في أيون Li^{+2} . ما طول موجة (بالنانومتر) الفوتون المنبعث عند انتقاله من $n = 5$ إلى $n = 1$ ؟ إن ثابت ريديبرج للأيونات الشبيهة بالهيدروجين هو $2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$ ، حيث Z هو العدد الذري.

119.7 وفقاً لنظرية أينشتاين في النسبية، فإن كتلة الجسم المتحرك، m ، عند الحركة ترتبط بكتلته عند السكون، m_0 ، حسب المعادلة الآتية:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{u}{c}\right)^2}}$$

حيث m ، و c هما سرعة كل من الجسم والضوء على التوالي، (أ) في مسارع الجسيمات، تتم مسارعة البروتونات، والإلكترونات، والجسيمات المشحونة الأخرى غالباً بسرعات قريبة من سرعة الضوء. احسب طول الموجة بالنانومتر لبروتون يتحرك عند 50.0 في المئة من سرعة الضوء. كتلة البروتون هي $1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}$ (ب) احسب كتلة $6.0 \times 10^{-2} \text{ kg}$ من كرات تنس تتحرك بسرعة 63 m/s. اكتب تعليماً مناسباً على نتائجك.

120.7 المعادلة الرياضية لدراسة التأثير الكهروضوئي هي:

$$h\nu = W + \frac{1}{2} m_e u^2$$

حيث ν تردد الضوء الساطع على المعدن، و W دالة الشغل (انظر الصفحة 211)، m_e و u هي كتلة الإلكترون المنطلق وسرعته. أجرت طالبة تجربة، ووجدت أن أعلى طول موجي يلزم لإزالة الإلكترون من سطح معدن الزنك هو 351 nm. احسب السرعة (بوحدة m/s) للإلكترون المنطلق إذا استخدمت الطالبة ضوءاً بطول موجي 313 nm.

121.7 يستخدم مصطلح إشعاع الجسم الأسود لوصف اعتماد الطاقة الإشعاعية

اكتب ملحوظاتك عن صحة العبارات الآتية (صح أم خطأ).

- (أ) $n = 4$ هي الحالة المثارة الأولى.
 (ب) نحتاج إلى طاقة أكبر لتأيين (إزالة) إلكترون من $n = 4$ مقارنة بالحالة الطبيعية.
 (ج) يكون الإلكترون أبعد عن النواة (في المتوسط) عند $n = 4$ مقارنة بالحالة الطبيعية.

(د) عندما يعود الإلكترون من $n = 4$ إلى $n = 1$ فإن طول موجة الضوء المنبعث تكون أطول مقارنة بطول موجة الضوء المنبعث عند عودة الإلكترون من $n = 4$ إلى $n = 2$.

(هـ) طول الموجة التي تمتصها الذرة عندما ينتقل الإلكترون من $n = 1$ إلى $n = 4$ تكون مساوية لطول الموجة التي تشعها الذرة عند انتقال الإلكترون من $n = 4$ إلى $n = 1$.

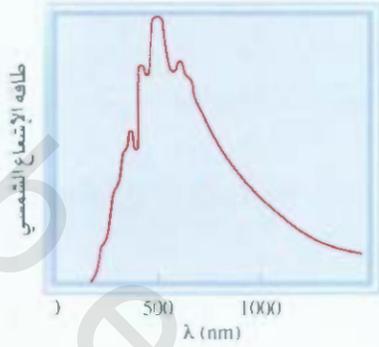
7-12 عندما ينتقل الإلكترون بين مستويات الطاقة في ذرة الهيدروجين، لا توجد عيود على القيد الابتدائية أو النهائية لرقم الكم الرئيس n . ولكن هناك قاعدة ميكانيكية كمية تعيد القيم الابتدائية والنهائية لرقم الكم الزاوي l . وهذا ما يطلق عليه مبدأ الاختيار الذي ينص على أن $\Delta l = \pm 1$ ، وهذا يعني أن قيمة l يمكن أن تزيد وتقل بـ 1 عند الانتقال بين المستويات. وفقاً لهذه لقاعدة، أي الانتقالات الآتية مسموحة:

- (أ) $2s \rightarrow 1s$ ، (ب) $1s \rightarrow 2p$ ، (ج) $3d \rightarrow 1s$ ،
 (د) $4f \rightarrow 3d$ ، (هـ) $3s \rightarrow 5d$

7.7 1 فيما يتعلق بالأيونات التي تشبه الهيدروجين، أي الأيونات التي تحتوي على إلكترون واحد فقط، فقد تم تعديل المعادلة (4.7) كما يأتي: $E_n = -R_H Z^2 (1/n^2)$ حيث Z تشير إلى العدد الذري للذرة الأم. والشكل ما يمثل طيف الانبعاث لأيون شبه الهيدروجين في الحالة الغازية.

الخطوط جميعها نتجت عن الانتقالات الإلكترونية من الحالات المثارة إلى الحالة $n = 2$

- (أ) الانتقالات الإلكترونية المتعلقة بالخطين B و C؟
 (ب) إذا كان طول موجة الخط C هو 27.1 nm، احسب طول موجة الخطين A، و B.
 (ج) احسب الطاقة اللازمة لإزالة الإلكترون من الأيون في الحالة $n = 4$.
 (د) الدلالة الفيزيائية للخط المتصل؟



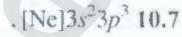
المنبعثة من جسم على الطول الموجي عند درجة محددة. اقترح بلانك النظرية الكمية لتفسير ذلك. ويظهر الشكل رسماً لطاقة الإشعاع المنبعثة من الشمس مقابل طول الموجة. وهذا المنحنى سمة مميزة للأجسام عند نحو 6000 K التي تمثل درجة الحرارة على سطح الشمس. عند درجات حرارة أعلى يكون للمنحنى الشكل نفسه، ولكن القمة سوف تنزاح إلى طول موجة أقصر. (أ) ماذا يكشف لنا هذا المنحنى حول اثنتين من النتائج لأهميته البيولوجية على الأرض؟

(ب) كيف يتمكن رواد الفضاء - بشكل عام - من تحديد درجة الحرارة على سطح النجوم؟

إجابة التمارين التطبيقية

$$9.7 \quad (+\frac{1}{2}, 0, 0, 1), (-\frac{1}{2}, 0, 0, 1), (+\frac{1}{2}, 0, 0, 2), (-\frac{1}{2}, 0, 0, 2), (2)$$

1, $-\frac{1}{2}$, $+\frac{1}{2}$, يوجد خمس طرق أخرى مقبولة لكتابة أعداد الكم للإلكترون الأخير.



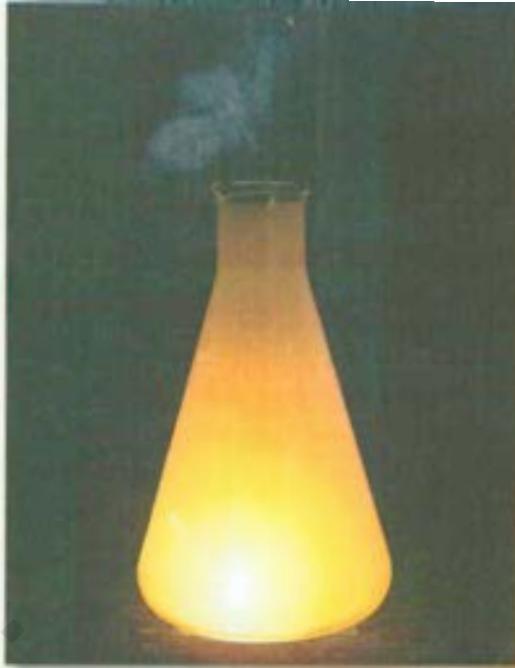
$$1.7 \quad 8.24 \text{ m} \quad 2.7 \quad 3.39 \times 10^3 \text{ nm} \quad 3.7 \quad 2.63 \times 10^3 \text{ nm}$$

$$4.7 \quad 56.6 \text{ nm} \quad 5.7 \quad 1, 0, 1 \quad \ell = 1, n = 3$$

$$7.7 \quad (+\frac{1}{2}, -2, 2, 4), (+\frac{1}{2}, -1, 2, 4), (+\frac{1}{2}, 0, 2, 4), (+\frac{1}{2}, 1, 2, 4)$$

$$(4, 2, 2, +\frac{1}{2}), \text{ خمسة أخرى لها } m_s = -\frac{1}{2} \quad 8.7 \quad 32$$

توجد المعادن الأكثر نشاطاً في المجموعة 1A في الجدول الدوري، أما اللامعادن الأكثر نشاطاً، فتوجد في المجموعة 7A. عندما تمزج هذه العناصر معاً، فإننا نتوقع حدوث تفاعل قوي، كما يتضح من تكون كلوريد الصوديوم من الصوديوم والكلور.



الجدول الدوري The Periodic Table

مفاهيم أساسية

تطور الجدول الدوري: لاحظ الكيميائيون في القرن التاسع عشر نهجاً منتظماً دورياً للخصائص الكيميائية والفيزيائية للعناصر. وتحديدًا، فإن الجدول الدوري الذي وضعه مندليف قد جمع بين العناصر بطريقة صحيحة، وقد تمكن من التنبؤ بخصائص كثير من العناصر التي لم تكن مكتشفة بعد.

التصنيف الدوري للعناصر: يتم الجمع بين العناصر وفقاً للتوزيع الإلكتروني في مستوياتها الخارجية، الذي يُعزى إليه تشابه سلوكها الكيميائي. وهناك تسميات خاصة تطلق على هذه المجموعات المختلفة.

التفاوت الدوري للخصائص: بشكل عام، فإن الخصائص الفيزيائية، مثل نصف القطر الذري والأيوني للعناصر، تتغير بصورة منتظمة ودورية. ويلاحظ تغير مشابه في خصائصها الكيميائية أيضاً. طاقة التأين من الخصائص الكيميائية ذات الأهمية الخاصة التي تقيس ميل الذرة لعنصر ما لأن تفقد إلكترونًا. أما الألفة الإلكترونية فهي التي تقيس ميل الذرة لاكتساب إلكترون. تشكل طاقة التأين والألفة الإلكترونية الأساس لفهم تكوين الروابط الكيميائية.

موضوعات الفصل

- 2.8 تطور الحدود الدورية 246
- 2.8 التصنيف الدوري للعناصر 247
- التوزيع الإلكتروني للكاثيونات والأنيونات
- 2.8 التغير الدوري للصفات الفيزيائية 250
- الشحنة النووية الفعالة • نصف القطر الذري • نصف القطر الأيوني
- 4.8 طاقة التأين 256
- 5.8 الألفة الإلكترونية 259
- 5.8 تفاوت الصفات الكيميائية للعناصر الممثلة 261
- مناخ عامة للخصائص الكيميائية • خصائص الأكاسيد ضمن الدورة.



نشاط تفاعلي

ملخص النشاط

4. نشاط تفاعلي: أنصاف الأقطار الأيونية (3.8)
5. نشاط تفاعلي: طاقة التأين (4.8)

1. نشاط تفاعلي: جذب النواة (3.8)
2. رسوم متحركة: نصف القطر الذري والأيوني (3.8)
3. نشاط تفاعلي: أنصاف الأقطار الذرية (3.8)

1.8 تطور الجدول الدوري Development of the Periodic Table

في القرن التاسع عشر، كانت المعلومات عن الذرات والجزيئات غير واضحة في أذهان الكيميائيين. الذين لم يعرفوا كذلك شيئاً عن وجود الإلكترونات والبروتونات. لذا، فقد اقترحوا جدولاً دورياً مستخدمين معوماتهم عن الكتل الذرية. وكانت قد توافرت قياسات دقيقة للكتل الذرية آنذاك. لقد بدا للكيميائيين أن تنظيم العناصر في الجدول الدوري وفقاً لكتلتها الذرية أمر منطقي، معتقدين ضرورة وجود علاقة ما بين السلوك الكيميائي والكتلة الذرية.

لاحظ الكيميائي الإنجليزي John Newlands عام 1864 أنه عند ترتيب العناصر المعروفة حسب الكتلة الذرية، فإن كل عنصر يتشابه في الخصائص مع العنصر ذي المرتبة الثامنة بالنسبة إليه. وقد عبر نيولاندز عن هذه العلاقة بقانون ترتيب الكتل الذرية في مجموعات ثمانية. لكن سرعان ما اتضح أن هذا "القانون" لا ينطبق على العناصر التي بعد الكالسيوم. ولم يتم قبول أفكار نيولاندز من قبل المجتمع العلمي.

وبعد ذلك بخمس سنوات، اقترح كل من الكيميائي الروسي ديمتري مندليف والكيميائي الألماني لوثر ميير بشكل مستقل ترتيباً موسّعاً للعناصر، استناداً إلى التدرج الدوري المنتظم للخصائص. لقد أضاف تصنيف مندليف تحسناً كبيراً إلى تصنيف نيولاندز لسببين: أولهما، أنه جمع العناصر بشكل أدق وفقاً لخصائصها. وثانيهما، ويوازي ذلك في الأهمية، أنه مكّن من التنبؤ بخصائص كثير من العناصر التي لم تكن قد اكتشفت بعد. اقترح مندليف مثلاً، وجود عنصر مجهول أطلق عليه اسم إيكّا - ألنيوم. (إيكّا هي كلمة سنسكريتية تعني "أول": أي إن إيكّا ألنيوم هو العنصر الأول تحت الألنيوم في المجموعة نفسها). وعندما تم اكتشاف الجاليوم بعد أربع سنوات، طبقت خصائصه تلك التي كانت متوقعة لإيكّا. ألنيوم مثلما هو مبين هنا.

جاليوم (Ga)	إيكّا ألنيوم (Ea)	
69.7 amu	68 amu	الكتلة الذرية
29.78°C	منخفضة	درجة الانصهار
5.94 g/cm ³	5.9 g/cm ³	الكثافة
Ga ₂ O ₃	Ea ₂ O ₃	صيغة الأكسيد

على أي حال، فإن الإصدارات الأولية من الجدول الدوري احتوت على تناقضات صارخة فعلى سبيل المثال، كتلة الأرجون الذرية (39.95 amu) هي أكبر الكتل الذرية للبووتاسيوم (39.10 amu). ولو رُتبت العناصر بحسب تزايد الكتلة الذرية، لظهر الأرجون في الموقع الذي يحتله البوتاسيوم في جدولنا الدوري الحديث (انظر الغلاف الأمامي). لكن لن يقدم أي كيميائي على وضع الأرجون، وهو غاز خامل، في المجموعة نفسها مع الليثيوم والصوديوم، وهما عنصران نشيطان جداً. لقد ألمح ذلك، وغيره من التناقضات إلى أن خاصية أخرى، غير الكتلة الذرية هي الأساس في الترتيب الدوري الذي نراه الآن. ولقد تبين أن هذه الخاصية مرتبطة بالعدد الذري. استطاع رذرفورد، استخدام نتائج تجارب حيود أشعة ألفا (α).



الجاليوم وهو ينصهر في يد أحدهم (حرارة الجسم نحو 37°C).

إن العدد الذري يعني: تقدير عدد الشحنات الموجبة في نواة بعض العناصر. ولكن وجود طريقة لتحديد الأعداد الذرية لم تعرف حتى عام 1913. وذلك عندما اكتشف فيزيائي إنجليزي شاب، وهو هري موسلي، في ذلك العام، توافقاً بين العدد الذري وتردد أشعة X الصادرة من قذف العنصر قيد الدراسة بواسطة إلكترونات ذات طاقة عالية. وجد موسلي أن اتجاه تزايد العدد الذري، مع القليل من الاستثناءات، هو اتجاه تزايد الكتلة الذرية نفسه. فالكالسيوم، على سبيل المثال، هو العنصر العشرون في ترتيبه بحسب تزايد الكتلة الذرية، وإن عدده الذري 20. إذن، فهذه التناقضات التي أقلقت العلماء قد أصبح لها معنى. فالعدد الذري للأرجون هو 18، وأما للبووتاسيوم فهو 19. لذلك، فالبوتاسيوم يجب أن يلي الأرجون في الجدول الدوري.

ملحق 4 يقتر أسماء العناصر ورموزها

يُظهر الجدول الدوري الحديث عادة العدد الذري إلى جانب رمز العنصر. كما تعلم، فإن العدد الذري يدل أيضاً على عدد الإلكترونات في ذرة العنصر. ويسهم التوزيع الإلكتروني للعناصر في تفسير تدرج الخصائص الفيزيائية والكيميائية. وتكمن أهمية الجدول الدوري وفائدته في حقيقة أننا نستطيع أن نستخدم فهمنا للخصائص العام والاتجاهات ضمن مجموعة أو دورة للتنبؤ بخصائص أي عنصر بدرجة معقولة من الصحة، حتى لو كان العنصر غير مألوف لنا.

2.8 التصنيف الدوري للعناصر

Periodic Classification of the Elements

يُظهر شكل 1.8 الجدول الدوري إضافةً إلى التوزيع الإلكتروني الخارجي للحالة المستقرة للعناصر. (التوزيع الإلكتروني مُميّز أيضاً في الجدول 3.7) إننا نرى بدءاً بالهيدروجين، أن المستويات الفرعية (subshells) تُملأً تقاً للترتيب الموضح في الشكل 2.1.7. وبحسب نوع المستوى الفرعي الذي يُملأ، فإن العناصر يمكن أن تُقسم إلى فئات: العناصر الممثلة (representative elements)، والغازات النبيلة (noble gases)، والعناصر الانتقالية (transition elements) (أو المعادن الانتقالية)، واللانثانيدات (lanthanides)، والأكتينيدات (actinides). بالرجوع إلى الشكل 1.8، نجد أن العناصر الممثلة (وتُعرف أيضاً بعناصر المجموعة الرئيسية) هي العناصر الموجودة في المجموعة 1A إلى 7A، وتمتلك جميعها مستويات فرعية من نوع s أو p غير ممتلئة، ولها أعلى عدد كم رئيسي. وتمتلك الغازات النبيلة (عناصر المجموعة 8A)، باستثناء الهيليوم، مستوى فرعياً ممتلئاً من نوع p . (التوزيع الإلكتروني هو $1s^2$ للهيليوم، و ns^2np^6 لباقي الغازات النبيلة، حيث n عدد الكم الرئيسي للمستوى الخارجي) المعادن الانتقالية هي عناصر لمجموعات 1B، و 3B إلى 8B، وهي التي تمتلك مستويات d فرعية غير ممتلئة، أو أنها تُكوّن كاتيونات ذات مستويات d فرعية غير ممتلئة.

1A												18						
1A												8A						
1	2											13	14	15	16	17	18	
1	2											3A	4A	5A	6A	7A	8A	
1	H $1s^1$																2 He $1s^2$	
2	3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$											5 B $2s^2 2p^1$	6 C $2s^2 2p^2$	7 N $2s^2 2p^3$	8 O $2s^2 2p^4$	9 F $2s^2 2p^5$	10 Ne $2s^2 2p^6$
3	11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 Al $3s^2 3p^1$	14 Si $3s^2 3p^2$	15 P $3s^2 3p^3$	16 S $3s^2 3p^4$	17 Cl $3s^2 3p^5$	18 Ar $3s^2 3p^6$
4	19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $4s^2 3d^1$	22 Ti $4s^2 3d^2$	23 V $4s^2 3d^3$	24 Cr $4s^1 3d^5$	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 $4s^1 3d^{10}$	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 $5s^1 4d^4$	42 Mo $5s^1 4d^5$	43 Tc $5s^2 4d^5$	44 Ru $5s^1 4d^7$	45 Rh $5s^1 4d^8$	46 Pd $4d^{10}$	47 Ag $5s^1 4d^{10}$	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 $6s^1 5d^9$	79 Au $6s^1 5d^{10}$	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 Rf $7s^2 6d^2$	105 Db $7s^2 6d^3$	106 Sg $7s^2 6d^4$	107 Bh $7s^2 6d^5$	108 Hs $7s^2 6d^6$	109 Mt $7s^2 6d^7$	110 Ds $7s^2 6d^8$	111 Rg $7s^2 6d^9$	112 $7s^2 6d^{10}$	(113)	114 $7s^2 7p^2$	(115)	116 $7s^2 7p^4$	(117)	(118)
		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 $7s^2 5f^2 6d^1$	92 U $7s^2 5f^3 6d^1$	93 Np $7s^2 5f^4 6d^1$	94 Pu $7s^2 5f^6$	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 $7s^2 5f^{14} 6d^1$			

الشكل 1.8

التوزيع الإلكتروني للحالة المستقرة للعناصر. للتبسيط، فإن توزيع الإلكترونات الخارجية فقط هو المبين.

(يُشار إلى هذه المعادن أحياناً بمعادن مستطيل- d الانتقالية). عناصر المجموعة 2B هي Zn، و Cd، و Hg، وهي ليست عناصر انتقالية ولا ممتلئة. وتُعرف اللانثيدات والأكتينيدات أحياناً بعناصر مستطيل- f الانتقالية؛ لأنها تمتلك مستويات f فرعية غير ممتلئة.

يظهر لنا اتجاه واضح إذا تفحصنا التوزيع الإلكتروني لعناصر مجموعة معينة. التوزيع الإلكتروني لعناصر المجموعة 1A، و 2A مبيّنة في الجدول 1.8. نرى أن أفراد المجموعة 1A جميعها، وهي المعادن القلوية لها التوزيع الإلكتروني الخارجي نفسه؛ ولكلٍّ منها لبُّ أحد الغازات النبيلة و ns^1 للإلكترون الخارجي. بالمثل، فإن لعنصر القلوويات الترابية في المجموعة 2A لبُّ غاز نبيل و ns^2 للإلكترونين الخارجيين. تُعرف الإلكترونات الخارجية للذرة، وهي التي تشارك في الترابط الكيميائي، بالإلكترونات التكافؤ (*valence electrons*). ويرجع التشابه في السلوك الكيميائي بين عناصر كل مجموعة إلى امتلاكها عدد إلكترونات التكافؤ نفسه. وتطبيق هذه الملاحظة على الهالوجينات (عناصر المجموعة 7A) أيضاً، التي تمتلك توزيعاً إلكترونياً خارجياً هو ns^2np^5 ، وتُظهر صفات متشابهة جداً. ولكن يجب أن نتوخى الحذر في تنبئنا لخصائص المجموعات 3A إلى 6A.

عناصر المجموعة 4A جميعها مثلاً لها التوزيع الإلكتروني، ns^2np^2 نفسه. ولكن هناك تنوع كبيراً في الخصائص الكيميائية بين هذه العناصر: فالكربون ليس معدناً، أما السيليكون والجرمانيوم فهما شبه معدن، في حين أن القصدير والرصاص من المعادن.

تشابه الغازات النبيلة جداً في سلوكها؛ لأنها في مجموعة واحدة، باستثناء الكربون والزنون، حيث إنهما خاملان تماماً كيميائياً. والسبب هو أن هذه العناصر جميعها تمتلك مستويات فرعية خارجية ممتلئة بالكامل ns^2np^6 . وهي حالة تمثل ثباتاً كبيراً. وعلى الرغم من أن التوزيع الإلكتروني الخارجي للمعادن الانتقالية في المجموعة الواحدة ليس نفسه دائماً، وليس هناك منحنى منتظم للتغير في التوزيع الإلكتروني من معدن ما إلى المعدن الذي يليه في الدورة نفسها، فإن المعادن الانتقالية جميعها تشارك في كثير من الخصائص التي تنأى بها عن العناصر الأخرى؛ لأن هذه العناصر جميعها تمتلك مستويات d فرعية غير ممتلئة. بالمثل، فإن عناصر اللانثيدات (و الأكتينيدات) يشبه كلٌّ منها الآخر في السلسلة نفسها؛ لأن جميعها تمتلك مستويات f فرعية غير ممتلئة. يوضح الشكل 2.8 مجموعات العناصر التي تعرضنا لها هنا.

الجدول 1.8

التوزيع الإلكتروني لعناصر المجموعة 1A و 2A

مجموعة 2A	مجموعة 1A
Be [He] $2s^2$	Li [He] $2s^1$
Mg [Ne] $3s^2$	Na [Ne] $3s^1$
Ca [Ar] $4s^2$	K [Ar] $4s^1$
Sr [Kr] $5s^2$	Rb [Kr] $5s^1$
Ba [Xe] $6s^2$	Cs [Xe] $6s^1$
Ra [Rn] $7s^2$	Fr [Rn] $7s^1$

الإلكترونات التكافؤ للعناصر الإلكترونية الموجودة في أعلى مستوى رئيس n .

مثال 1.8

تمتلك ذرة عنصر ما 15 إلكترونًا. أجب عن الأسئلة الآتية، دون الرجوع إلى الجدول الدوري: (أ) ما التوزيع الإلكتروني للحالة المستقرة للعنصر؟ (ب) كيف تصنف العنصر؟ (ج) هل العنصر دايامغناطيسيًا أم بارامغناطيسيًا؟

الاستراتيجية: (أ) نعود إلى مبدأ البناء الذي تمت مناقشته في الفقرة 9.7 ونبدأ بكتابة التوزيع الإلكتروني لعدد الكم الرئيسي $n = 1$ ونستمر صعوداً إلى حين الانتهاء من الإلكترونات جميعها. (ب) ما مميزات التوزيع الإلكتروني لكل من: العناصر الممتلئة؟ العناصر الانتقالية؟ الغازات النبيلة؟ (ج) تأمل ازواج الإلكترونات في المستوى الخارجي ما الذي يحدد ما إذا كان العنصر دايامغناطيسيًا أم بارامغناطيسيًا؟

الحل: (أ) نعلم أنه عندما تكون $n = 1$ ، فإن لدينا فلك 1s (إلكترونان)؛ وفلك 2s (إلكترونان) وثلاثة أفلاك 2p (6 إلكترونات) عندما تكون $n = 2$ ؛ ولدينا فلك 3s (إلكترونان) في حال $n = 3$. عدد الإلكترونات الباقية هو $15 - 12 = 3$ ، وتوضع هذه الإلكترونات في أفلاك 3p. ويكون توزيع الإلكترونات $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.

(يتبع)

1A		2A		معادن تمثيلية										معدن انتقالية										معدن تمثيلية					8A
1		2		معدن تمثيلية										معدن انتقالية										معدن تمثيلية					8
H		He		معدن تمثيلية										معدن انتقالية										معدن تمثيلية					Ne
3		4		معدن تمثيلية										معدن انتقالية										معدن تمثيلية					10
Li		Be		معدن تمثيلية										معدن انتقالية										معدن تمثيلية					Ne
11		12		معدن تمثيلية										معدن انتقالية										معدن تمثيلية					18
Na		Mg		معدن تمثيلية										معدن انتقالية										معدن تمثيلية					Ar
19		20		معدن تمثيلية										معدن انتقالية										معدن تمثيلية					36
K		Ca		معدن تمثيلية										معدن انتقالية										معدن تمثيلية					Kr
37		38		معدن تمثيلية										معدن انتقالية										معدن تمثيلية					54
Rb		Sr		معدن تمثيلية										معدن انتقالية										معدن تمثيلية					Xe
55		56		معدن تمثيلية										معدن انتقالية										معدن تمثيلية					86
Cs		Ba		معدن تمثيلية										معدن انتقالية										معدن تمثيلية					Rn
87		88		معدن تمثيلية										معدن انتقالية										معدن تمثيلية					(118)
Fr		Ra		معدن تمثيلية										معدن انتقالية										معدن تمثيلية					(118)

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

الشكل 2.8

تصنيف العناصر. لاحظ أن عناصر المجموعة 2B كثيراً ما تُصنّف بوصفها معادن انتقالية على الرغم من أنها لا تُظهر خصائص المعادن الانتقالية.

- (-) هذا هو أحد العناصر المثلثة: لأن فلك $3p$ الفرعي غير ممتلئ. استناداً إلى ما يتوافر من معلومات، فلها لا نستطيع القول: إنه معدن، أو إنه ليس معدناً، أو إنه شبه معدن.
- (-) بحسب قاعدة هند، للإلكترونات الثلاثة في أفلاك $3p$ غزل متوازٍ (ثلاثة إلكترونات غير مزدوجة). لذلك، فالعنصر برامغناطيسي.
- تحقق**، بخصوص (ب)، لاحظ أن المعدن الانتقالي يمتلك مستوى d فرعياً غير ممتلئ. وأن للغاز النبيل مستوى خارجياً ممتلئاً تماماً.
- بحسب (ج)، مذكّر أنه إذا احتوت ذرات العنصر عدداً فردياً من الإلكترونات، فإن العنصر يكون برامغناطيسياً.

مسألة مشابهة: 16.8

التوقع الإلكتروني للكاتيونات والأنيونات

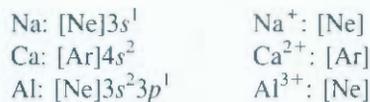
Electron Configurations of Cations and Anions

لأن كلاً من المركبات الأيونية تتألف من أيونات و/أو كاتيونات أحادية الذرة، فمن المفيد معرفة كيفية كتابة التوزيع الإلكتروني لهذه الكينونات الأيونية.

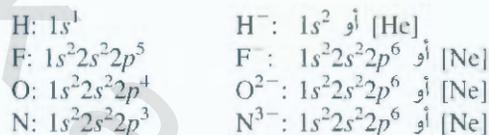
لا تتطلب طريقة كتابة التوزيع الإلكتروني للأيونات سوى إضافة طفيفة للنهج المستخدم للذرات المتعادلة. سوف نضم الأيونات في فئتين لمناقشتها.

أيونات مشتقة من عناصر ممثلة

عند تكون كاتيون من ذرة متعادلة لأحد العناصر الممثلة، يُستغنى عن إلكترون واحد أو أكثر من مستوى n الأعلى المشغول. فيما يأتي التوزيعات الإلكترونية لبعض الذرات المتعادلة وكاتيوناتها المقابلة:



لاحظ أن كل أيون منها له توزيع ثابت بوصفه أحد الغازات النبيلة. يُضاف إلكترون واحد أو أكثر إلى مستوى n الأعلى الممتلئ جزئياً عند تكوين أيون. تأمل هذه الأمثلة:



مرة أخرى، فإن للأيونات جميعها توزيع الغاز النبيل الثابت. لذلك، من مميزات العناصر الممثلة أن الأيونات المشتقة من ذراتها المتعادلة تمتلك توزيع الغاز النبيل لإلكتروناتها الخارجية ns²np⁶. تُعرف الأيونات، أو الذرات والأيونات، التي تمتلك عدد الإلكترونات نفسه، ومن ثم التوزيع الإلكتروني نفسه لحالتها المستقرة، بأنها متساوية الإلكترونات (أيزو إلكترونية) (isoelectronic) لذلك، فإن H⁻ و He متساوية الإلكترونات؛ و F⁻ و Na⁺، و Ne أيضاً متساوية الإلكترونات؛ وهكذا.

الكاتيونات المشتقة من المعادن الانتقالية

رأينا في الفقرة 9.7 أن فلك 4s، في الصف الأول من المعادن الانتقالية (Sc إلى Cu)، يُملأ دائماً قبل أفلاك 3d. تأمل المنجيز الذي له التوزيع الإلكتروني [Ar]4s²3d⁵. عندما يتكوّن أيون Mn²⁺، فإننا نتوقع أن يخسر الإلكترونين من أفلاك 3d ليعطي [Ar] 4s²3d⁵. لكن التوزيع الإلكتروني لأيون Mn²⁺ هو في الحقيقة [Ar]3d⁵؛ وسبب ذلك أن تبادل تأثير نوع إلكترون، وإلكترون، وإلكترون - نواة يمكن أن يختلف تماماً في الذرة المتعادلة عنها في أيونها. ففي حين يُملأ فلك 4s دائماً قبل فلك 3d في Mn، فإن الإلكترونات تُفقد من فلك 4s عند تكوين Mn²⁺ لأن فلك 3d أكثر استقراراً من فلك 4s في أيونات المعادن الانتقالية. لذلك، فعندما يتكون كاتيون من ذرة معدن انتقالي، فإن الإلكترونات تُفقد دائماً من فلك ns أولاً، ثم من أفلاك (n-1)d.

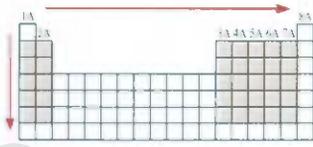
تذكر أن معظم المعادن الانتقالية تستطيع أن تكون أكثر من كاتيون واحد، وأن هذه الكاتيونات كثيراً ما لا تكون أيزوإلكترونية مع الغازات النبيلة التي قبلها.

تذكر أن الترتيب الذي تُملأ وفقه الإلكترونات لا يحدّد ترتيب إزالة الإلكترونات للمعادن الانتقالية.

3.8 التغير الدوري للصفات الفيزيائية

Periodic Variation in Physical Properties

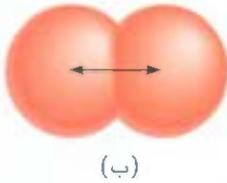
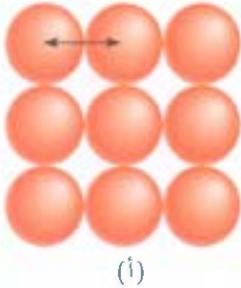
يُظهر التوزيع الإلكتروني للعناصر، كما رأينا تغييراً دورياً مع ازدياد العدد الذري. ونتيجة لذلك، فإن هناك أيضاً تغييرات دورية في السلوك الفيزيائي والكيميائي. سوف نخبر، في هذه الفقرة والفقرتين 4.8 و 5.4، بعض الخصائص الفيزيائية لعناصر في المجموعة أو الدورة نفسها، وخصائص أخرى تؤثر في السلوك الكيميائي للعناصر.



ازدياد الشحنة النووية الفعالة من اليسار إلى اليمين في الدورة ومن أعلى إلى أسفل في المجموعة للعناصر الممثلة.



انظر الشكل 24.7 لخططات الاحتمال القطري لأفلاك 1s و 2s.



الشكل 3.8

(أ) يعرف نصف القطر الذري للمعادن مثل البيريليوم بأنه نصف المسافة بين مركزي ذرتين متجاورتين. (ب) يعرف نصف القطر الذري للعناصر التي توجد على شكل جزيئات ثنائية الذرة بأنه نصف المسافة بين مركزي الذرتين في الجزيء.

سنلق نظرة أولاً على مصطلح الشحنة النووية الفعالة، التي لها تأثير مباشر في كل من الحجم الذري والميل للتأين.

الشحنة النووية الفعالة Effective Nuclear Charge

ناقش في الفصل 7 عامل الحجب الذي يؤثر به الإلكترونات القريبة من النواة في إلكترونات المستوى الخارجي في الذرات كثيرة الإلكترونات. إن وجود إلكترونات حاجبة يقلل التجاذب الإلكترونيستاتيكي بين البروتونات موجبة الشحنة في النواة والإلكترونات الخارجية. وإن قوى التنافر بين الإلكترونات في الذرة كثيرة الإلكترونات تحد من قوة جذب النواة. ويمكن اصطلاح الشحنة النووية الفعالة من تليل تأثير الحجب في الخصائص الدورية.

عأم على سبيل المثال ذرة الهيليوم التي لها التوزيع الإلكتروني $1s^2$ في الحالة المستقرة. للهيليوم بروتونات في نواته تكسبها شحنة +2 ولكن التنافر بين الإلكترونات يحد من قوة جذب هذه الشحنة لإلكترون $1s$. بالنتيجة، فإننا نقول: إن إلكترونات $1s$ يحجب بعضها بعضاً عن النواة. وتكون الشحنة النووية الفعالة (Z_{eff}) ، وهي الشحنة التي تشعر بها الإلكترون، حيث Z هي شحنة النواة الفعلية (أي العدد الذري للعنصر) ويُعرف σ (سيجما) بثابت الحجب. وثابت الحجب أكبر من صفر، لكنه أصغر من Z .

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$$

عن أجل أن يتضح لنا الحجب الإلكتروني، دعنا نتأمل مقدار الطاقة اللازمة للتخلص من الإلكترون في ذرة الهيليوم. تُبين القياسات أن إزالة الإلكترون الأول من مول واحد من ذرات He تتطلب 2373 kJ. في حين، تتطلب إزالة إلكترون الثاني المتبقي 5251 kJ من الطاقة لكل مول واحد من أيونات He^+ . ويعود السبب في المقدار الكبير من الطاقة المطلوبة لإزالة الإلكترون الثاني إلى وجود إلكترون واحد فقط. لذا، لا يوجد حجب، وهذا ما يجعل الإلكترون يتأثر بكامل شحنة النواة، وهي +2.

تحجب الإلكترونات في مستوى ما، ففي الذرات ذات الثلاثة إلكترونات أو أكثر، فإنها تحجب بواسطة الإلكترونات الموجودة في المستويات الداخلية (أي المستويات الأقرب للنواة) وليس عن طريق الإلكترونات في المستويات الخارجية. ففي ذرة الليثيوم التي لها التوزيع الإلكتروني $1s^2 2s^1$ ، يُحجب إلكترون $2s$ بواسطة إلكترون $1s$ ، في حين لا يملك إلكترون $2s$ تأثير حجب على إلكترون $1s$. كذلك، فإن المستويات الداخلية الممتلئة تحجب بفعالية أكبر مما تحجب الإلكترونات في المستوى الفرعي الواحد بعضها بعضاً.

نصف القطر الذري Atomic Radius

يتمتعّد من الخصائص الفيزيائية، بما فيها الكثافة، ودرجة الانصهار، ودرجة الغليان على حجم الذرات، ولكن هناك صعوبة في تعريف الحجم الذري. تمتد الكثافة الإلكترونية في الذرة، كما رأينا في الفصل 7، إلى ما بعد النواة، لكننا هادة ما نفكر في الحجم الذري بأنه الحيز الذي يضم نحو 90 في المئة من الكثافة الإلكترونية الكلية حول النواة. وإذا ما تعيّن علينا أن نكون أكثر دقة، فإننا نعرّف حجم الذرة بدلالة نصف قطرها، وهو نصف المسافة بين نواتي ذرتين متجاورتين من المعدن.

في حالة الذرات المترابطة معاً التي تكون نسيجاً شبكياً ثلاثي الأبعاد، فإن نصف القطر الذري هو نصف المسافة بين ذرتين متجاورتين [الشكل 3.8 (أ)]. إن نصف القطر الذري للعناصر التي توجد على شكل جزيئات بسيطة ثنائية لذرة، هو نصف المسافة بين نواتي الذرتين في واحد من الجزيئات [الشكل 3.8 (ب)].

الشكل 4.8

زيادة الأنصاف القطرية الذرية

أنصاف الأقطار الذرية (بالبيكومتر)

للعناصر الممثلة بحسب مواقعها في الجدول

الدوري. لاحظ أنه ليس هناك اتفاق عام

بخصوص مقدار نصف القطر الذري، لذا

سيكون تركيزنا على منحى أنصاف الأقطار

الذرية، لا على مقاديرها الدقيقة.

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H 37							He 31
Li 152	Be 112	B 85	C 77	N 75	O 73	F 72	Ne 70
Na 186	Mg 160	Al 143	Si 118	P 110	S 103	Cl 99	Ar 98
K 227	Ca 197	Ga 135	Ge 123	As 120	Se 117	Br 114	Kr 112
Rb 248	Sr 215	In 166	Sn 140	Sb 141	Te 143	I 133	Xe 131
Cs 265	Ba 222	Tl 171	Pb 175	Bi 155	Po 164	At 142	Rn 140

زيادة الأنصاف القطرية الذرية

يبين الشكل 4.8 أنصاف الأقطار الذرية لكثير من العناصر حسب مواقعها في الجدول الدوري. ويوضح المخطط في الشكل 5.8 أنصاف أقطار هذه العناصر مقابل أعدادها الذرية. إن المناحي العمودية ظاهرة **يصوح**. تذكر، عند دراسة هذه المناحي، فإن نصف القطر الذري يتأثر إلى حد كبير بقوة التجاذب بين النواة والإلكترونات الخارجية؛ فكلما كانت الشحنة النووية الفعالة أكبر، كان جذب النواة لهذه الإلكترونات أقوى، وكان نصف القطر الذري أصغر. تأمل عناصر الدورة الثانية من Li إلى F، على سبيل المثال. عدد الإلكترونات في المستوى **لداخلي** ($1s^2$) يبقى ثابتاً، في حين تزداد شحنة النواة إذا انتقلنا من اليسار إلى اليمين. إن الإلكترونات التي تتم **إضافتها** لموازنة شحنة النواة المتزايدة هي غير فعالة في حجب بعضها بعضاً. لذلك، فإن الشحنة النووية الفعالة **تعاظم** بانتظام مع بقاء عدد الكرم الرئيسي ثابتاً ($n = 2$). يُجذب إلكترون $2s$ الخارجي في الليثيوم، مثلاً عن النواة (التي تمتلك ثلاثة بروتونات) بواسطة إلكتروني $1s$. نفترض، في طريقة تقريبية، أن تأثير الحجب بواسطة إلكتروني $1s$ يُغني شحنتين موجبتين في النواة. لذلك، لا يتأثر إلكتروننا $2s$ إلا بجذب بروتون واحد فقط في القوة فالشحنة النووية الفعالة هي $+1$. يُجذب كلٌّ من إلكتروني $2s$ في البيريليوم ($1s^2 2s^2$) بواسطة إلكتروني $1s$ الداخليين، اللذين يُغنيان شحنتين من الشحنات الأربع الموجبة في النواة. ولأن إلكترون $2s$ لا يحجب أحدهما الآخر بشكل فعال، فالنتيجة النهائية هي أن الشحنة النووية الفعالة للإلكترون الواحد من $2s$ أكبر من $+1$. وهكذا، فكلما **إدات** الشحنة النووية الفعالة، انخفض نصف القطر الذري بانتظام من الليثيوم إلى الفلور.

نشاط تفاعلي:

نصف القطر الذري والأبوني

نشاط تفاعلي، ARIS

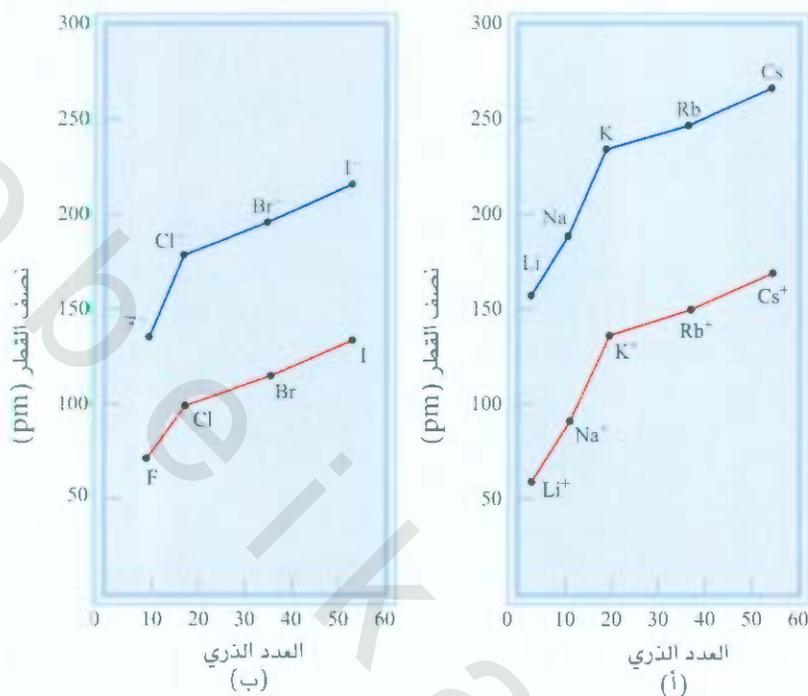
نشاط تفاعلي:

أنصاف الأقطار الذرية

نشاط تفاعلي، ARIS

الشكل 6.8

مقارنة بين أنصاف الأقطار الذرية والأيونية.
 (أ) المعادن القلوية وكاتيونات المعادن القلوية.
 (ب) الهالوجينات وأنيونات الهاليدات.



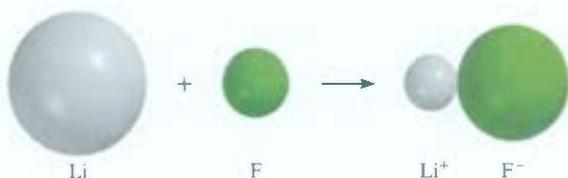
فإذا تحولت الذرة إلى أنيون، فإن حجمها (أو نصف قطرها) يزداد؛ لأن الشحنة النووية تبقى نفسها، لكن تتناثر الناشئ عن الإلكترون (الإلكترونات) الإضافية يزيد من نطاق الغيمة الإلكترونية. من ناحية أخرى، فإن إزالة إلكترون أو أكثر من الذرة يقلل التناثر بين الإلكترونات مع بقاء الشحنة النووية نفسها، ما يقلص الغيمة الإلكترونية، ويصبح الكاتيون أصغر حجماً من الذرة. يبين الشكل 6.8 التغييرات التي تحدث للحجم عند تحويل المعادن لقلوية إلى كاتيونات، والهالوجينات إلى أنيونات؛ الشكل 7.8 تغيرات الحجم التي تحدث عندما تتفاعل ذرة ليثيوم مع ذرة فلور لتكوين وحدة من LiF.

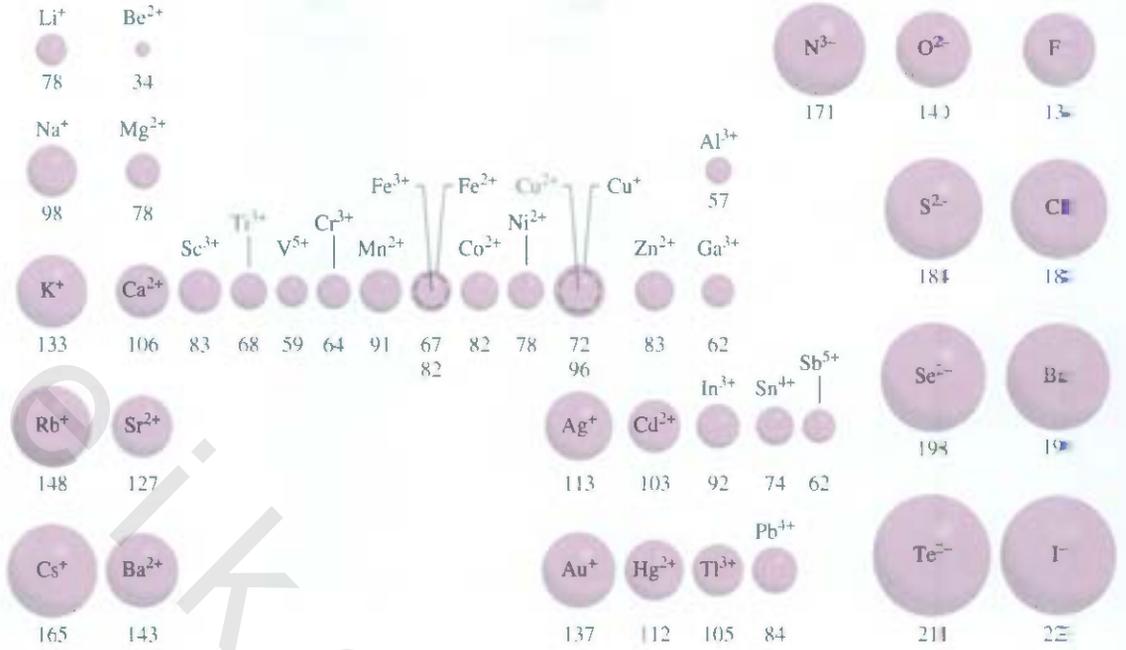
يُبين الشكل 8.8 أنصاف أقطار الأيونات المشتقة من العناصر المألوفة، مرتبة بحسب مواقع العناصر في الجدول الدوري. بالإمكان ملاحظة المناحي المتوازية بين أنصاف الأقطار الذرية والأيونية. على سبيل المثال، تزداد أنصاف الأقطار الذرية والأيونية من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة. أما في حالة الأيونات المشتقة من عناصر في مجموعات مختلفة، فإن مقارنة الحجم تكون ذات معنى فقط عندما تكون الأيونات أيونات أيزوالكترونية، وإذا تخصصنا أيونات أيزوالكترونية، فإننا نجد أن الكاتيونات أقل من الأنيونات. Na^+ مثلاً أقل من F^- ، إذ يمتلك الأيون عدد الإلكترونات نفسه، ولكن بروتونات Na ($Z = 11$) أكثر من بروتونات F ($Z = 9$). وتسبب شحنة Na^+ نووية الفعالة الأكبر في نصف قطر أقل.

عند التدقيق في الكاتيونات الأيزوالكترونية نجد أن أنصاف أقطار الأيونات ثلاثية الشحنة الموجبة هي أقل من أنصاف أقطار الأيونات ثنائية الشحنة الموجبة التي أنصاف أقطار أيوناتها أقل من أنصاف أقطار الأيونات أحادية الشحنة الموجبة. يتضح هذا المنحى جيداً في أحجام ثلاثة من الأيونات الأيزوالكترونية في الدورة الثالثة: Al^{3+} ، Mg^{2+} و Na^+ (انظر الشكل 8.8). يمتلك أيون Al^{3+} عدد الإلكترونات التي للأيون Mg^{2+} ، ولكن لديه بروتوناً إضافياً. لذلك، فإن الغيمة الإلكترونية في Al^{3+} تتجذب أكثر نحو الداخل منها في Mg^{2+} . ومن الممكن

الشكل 7.8

تغيرات الحجم التي تحدث عندما تتفاعل ذرة ليثيوم مع ذرة فلور لتكوين وحدة من LiF.





الشك 8.8

أنصاف أقطار الأيونات (بالبيكومتر) لعناصر مألوفة مرتبة بحسب مواقع العناصر في الجدول الدوري.

تعل صغر قطر Mg^{2+} مقارنة بنصف قطر Na^+ بطريقة مماثلة. نعود إلى الأيونات الأيزوإلكترونية، إذ نجد أن نصف القطر يزداد عندما تنتقل من أيونات أحادية الشحنة السالبة (-) إلى أيونات ثنائية الشحنة السالبة (2-) وهكذا، فأيون الأكسيد أكبر من أيون الفلوريد؛ لأن الأكسجين ينقصه بروتون واحد عن الفلور؛ ما يجعل السعة الإلكترونية تتشر أكثر نحو الخارج في O^{2-} .

مثال 3.8

لك زوجين من الكيونات الآتية، بين أيهما الأكبر:

(أ) N^{3-} ، أم F^- ؛ (ب) Mg^{2+} ، أم Ca^{2+} ؛ (ج) Fe^{2+} ، أم Fe^{3+} .

الاستراتيجية: من المفيد تصنيف الأيونات إلى ثلاث فئات عند مقارنة أنصاف أقطارها:

(-) أيونات أيزوإلكترونية (2) أيونات تحمل الشحنات نفسها، وهي من ذرات في الدورة نفسها،

(+) أيونات تحمل شحنات مختلفة، لكنها من الذرة نفسها.

في الحالة (1) حجم الأيونات ذات الشحنة السالبة هي الأكبر دائماً. في الحالة (2) أيونات الذرات ذات العدد العري الأكبر هي دائماً أكبر. وأما في الحالة (3) فإن الأيونات ذات الشحنة الموجبة الأقل هي دائماً الأكبر.

الحل: (أ) N^{3-} ، أم F^- هما أيونان أيزوإلكترونيان، ويحتوي كلاهما على 10 إلكترونات؛ لأن N^{3-} لا يحتوي إلا على سبعة بروتونات، و F^- يحتوي على تسعة منها، لذا، فإن الجذب الأضعف الذي تقوم به النواة على الإلكترونات يؤدي إلى حجم أكبر لأيون N^{3-} .

(ب) ينتمي كل من Mg ، و Ca للمجموعة 2A (المعادن القلوية الترابية). أيون Ca^{2+} أكبر من Mg^{2+} لأن إلكترونات Ca التكافئية توجد في مستوى أعلى ($n = 4$) منها في ($n = 3$) Mg .

(ج) كلا الأيونين لهما الشحنة النووية نفسها، ولكن Fe^{2+} لديه إلكترونات إضافياً (24 إلكترونات مقابل 23 إلكترونات لدى Fe^{3+}) ما يؤدي إلى تنافر أكبر بين الإلكترونات. لذلك، فتصغر قطر Fe^{2+} أكبر.

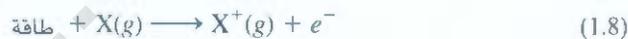
تمين تطبيقي: اختر الأيون الأصغر من بين كل من الأزواج الآتية:

() K^+ ، Li^+ ؛ (ب) Au^+ ، Au^{3+} ؛ (ج) P^{3-} ، N^{3-} .

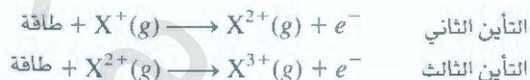
4.8 طاقة التأين Ionization Energy

مثلما سنرى في هذا الكتاب، فإن الصفات الكيميائية لأي ذرة تتحدد من خلال توزيع إلكتروناتها التكافئية. وينعكس ثبات هذه الإلكترونات الخارجية بشكل مباشر على طاقات تأين الذرة. طاقة التأين هي أدنى طاقة (kJ/mol) تكفي لانتزاع إلكترون من الذرة في وضعها المستقر وحالتها الغازية. بتعبير آخر، فإن طاقة التأين هي مقدار الطاقة بالكيلوجول اللازمة لنزع مول واحد من الإلكترونات من مول واحد من الذرات الغازية. وقد خصصت الذرات الغازية في هذا التعريف؛ لأنه من المفترض أن الذرة في الطور الغازي لا تتأثر بمجاورتها. ولذلك، فلا وجود للقوى بين الجزيئية (أي قوى ما بين الجزيئات) لتؤخذ في الحسبان عند قياس طاقة التأين.

إن مقدار طاقة التأين هو مقياس لشدة تمسك الذرة بالإلكترون. فكلما ازدادت طاقة التأين أصبحت إزالة الإلكترون أكثر صعوبة. يُعرف مقدار الطاقة اللازمة لإزالة الإلكترون الأول، في حالة الذرة كثيرة الإلكترونات



بطاقة التأين الأولى (I_1). تمثل X، في المعادلة (1.8)، ذرة عنصر ما، و e^- هو إلكترون. ووضع المعادلات الآتية طاقتي التأين الثانية (I_2) والثالثة (I_3):



وتتواصل إزالة الإلكترونات الآتية على هذا النحو.

ينخفض التنافر بين الإلكترونات الباقية، عند إزالة إلكترون من ذرة ما. نظراً لبقاء الشحنة النووية ثابتة، فإنه يلزم طاقة أكثر لإزالة إلكترون آخر من الأيون موجب الشحنة. لذلك، فإن طاقات التأين تتزايد وفقاً للترتيب الآتي:

$$I_1 < I_2 < I_3 < \dots$$

يبين جدول 2.8 طاقات التأين لأول 20 عنصراً. عملية التأين هي دائماً ماصة للحرارة (endothermic). وقد اصطلح على أن تكون الطاقة الممتصة من قبل الذرات (أو الأيونات) في أثناء عملية التأين موجبة. وهكذا، فإن طاقات التأين جميعها مقادير موجبة. يوضح الشكل 9.8 تغير طاقة التأين الأولى مع العدد الذري. يُظهر المخطط بوضوح الدورية في ثبات الإلكترون الأضعف انجذاباً. لاحظ - ناهيك عن عدم الانتظام الضئيل - أن طاقات التأين الأولى لعناصر الدورة تزداد مع زيادة العدد الذري. إن سبب هذا المنحى هو ازدياد الشحنة النووية الفعالة من اليسار إلى اليمين (مثلما هو الحال في تغير أنصاف الأقطار الذرية). إن شحنة نووية فعالة أكبر تعني تمسكاً أشد بالإلكترون الخارجي، ومن ثم طاقة تأين أولى أعلى. لعل ما يستدعي الانتباه في الشكل 9.8، القمم المقابلة للغازات النبيلة. إن طاقات التأين المرتفعة للغازات النبيلة، والمشتقة من البناءات الإلكترونية لحالاتها الأكثر استقراراً، تفسر حقيقة أن معظم هذه العناصر غير نشطة كيميائياً. وفي الحقيقة، فإن للهيليوم ($1s^2$) أعلى طاقة تأين أولى من بين العناصر جميعها.

توجد عناصر المجموعة IA (المعادن القلوية) في أسفل المنحنى البياني في الشكل 9.8، وهي تمتلك أقل طاقات تأين أولى. يمتلك كلٌّ منها إلكترون تكافؤ واحداً (التوزيع الإلكتروني الخارجي هو ns^1)، وهو محجوب بشكل فعال بواسطة المستويات الداخلية الممتلئة. لذلك، فإن من السهل - من حيث الطاقة - إزالة إلكترون من ذرة المعدن القلوي لتكوين أيون أحادي الشحنة موجبة (Li^+ , Na^+ , K^+ ...). ومن الأهمية بمكان، أنه من حيث التوزيع الإلكتروني، فإن هذه الأيونات هي أيوزو إلكترونية مع الغازات النبيلة التي تتقدمها مباشرة في الجدول الدوري.



تتزايد طاقة التأين الأولى من اليسار إلى اليمين عبر الدورة ومن أسفل المجموعة إلى أعلاها للعناصر الممتلئة.

طاقات التأين لأول 20 عنصر							الجدول 8.2
العنصر	الأولى	الثانية	الثالثة	الرابعة	الخامسة	السادسة	Z
H	1,312						1
He	2,373	5,251					2
Li	520	7,300	11,815				3
Be	899	1,757	14,850	21,005			4
B	801	2,430	3,660	25,000	32,820		5
C	1,086	2,350	4,620	6,220	38,000	47,261	6
N	1,400	2,860	4,580	7,500	9,400	53,000	7
O	1,314	3,390	5,300	7,470	11,000	13,000	8
F	1,680	3,370	6,050	8,400	11,000	15,200	9
Ne	2,080	3,950	6,120	9,370	12,200	15,000	10
Na	495.9	4,560	6,900	9,540	13,400	16,600	11
Mg	738.1	1,450	7,730	10,500	13,600	18,000	12
Al	577.9	1,820	2,750	11,600	14,800	18,400	13
Si	786.3	1,580	3,230	4,360	16,000	20,000	14
P	1,012	1,904	2,910	4,960	6,240	21,000	15
S	999.5	2,250	3,360	4,660	6,990	8,500	16
Cl	1,251	2,297	3,820	5,160	6,540	9,300	17
Ar	1,521	2,666	3,900	5,770	7,240	8,800	18
K	418.7	3,052	4,410	5,900	8,000	9,600	19
Ca	589.5	1,145	4,900	6,500	8,100	11,000	20

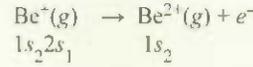
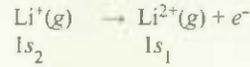
الشكل 9.8

تغير طاقة التأين الأولى مع العدد الذري.
لاحظ أن للغازات النبيلة طاقات تأين مرتفعة،
في حين أن طاقات التأين منخفضة للمعادن
القلوية والمعادن القلوية الترابية.



(ب) التوزيع الإلكتروني لكل من Li و Be هو على الترتيب $1s^2 2s^1$ و $1s^2 2s^2$.

طاقة التأين الثانية هي الطاقة الدنيا المطلوبة لإزالة إلكترون من الأيون أحادي الشحنة الموجبة في حالته العزلة الأكثر استقراراً. وبإمكاننا أن نكتب الآتي لعملية التأين الثانية:



لأن إلكترونات $1s$ تحجب إلكترونات $2s$ بكفاءة أكثر مما تحجب بعضها بعضاً، فإننا نتوقع أن تكون إزالة إلكترون $2s$ من Be^+ أسهل من إزالة إلكترون $1s$ من Li^+ .

الحقق: قارن إجابتك بالمعلومات المبينة في الجدول 2.8. هل يتوافق ما توقعته في (أ) مع حقيقة أن العناصر المعدنية للعناصر تتزايد من أعلى المجموعة الدورية إلى أسفلها؟ وهل يُفسّر توقعك في

(ب) حقيقة أن المعادن القلوية تكوّن أيونات +1 في حين أن المعادن القلوية الترابية تكوّن أيونات +2؟

تمين تطبيقي: (أ) أي الذرات الآتية لها أكبر طاقة تأين أولى: N أم P

(ب) أي الذرات الآتية لها أقل طاقة تأين ثانية: Na أم Mg

مسألة مشابهة 5.3.8

5.8 الألفة الإلكترونية Electron Affinity

من الصفات الأخرى التي تؤثر في السلوك الكيميائي للذرات قدرتها على اكتساب إلكترون أو أكثر. وتعرف هذه الخاصية بالألفة الإلكترونية (electron affinity). وهي معكوس الطاقة المصاحبة لعملية اكتساب الذرة إلكترونًا في حالتها الغازية لتكوّن عيونًا.



تأمل دالة فلور غازية تتناسب إلكترونًا:



فعندم تكون الألفة الإلكترونية كبيرة وموجبة، فإنها تدل على أن الأيون السالب عالي الثبات (أي إن للذرة ميلاً كبيراً لكسب إلكترون). تماماً مثلما أن طاقة التأين المرتفعة للذرة تعني أن الإلكترون في الذرة عالي الثبات.



يتم تعيين الألفة الإلكترونية عملياً عن طريق إزالة الإلكترون الإضافي من الأيون. إنه لمن الصعوبة بمكان تعيين الألفة الإلكترونية مقارنة بطاقة التأين؛ لأن أيونات كثير من العناصر غير ثابتة. يبيّن الجدول 3.8 الألفة الإلكترونية لبعض العناصر الممثلة للغازات النبيلة. إن المنحنى العام هو ازدياد قابلية اكتساب الإلكترونات (تصبح الألفة الإلكترونية موجبة أكثر) من اليسار إلى اليمين في الدورة. الألفة الإلكترونية للمعادن عموماً أقل منها للمعادن. وتتفاوت المقادير قليلاً ضمن المجموعة الواحدة. أما الألفة الإلكترونية لهاالوجينات (مجموعة 7A) فهي الأعلى على الصفاق.

الجدول 3.8

الألفة الإلكترونية (kJ/mol) لبعض العناصر الممثلة والغازات النبيلة *

8A	7A	6A	5A	4A	3A	2A	1A
H							H
He							73
Li	F	O	N	C	B	Be	Li
60	328	141	0	122	27	≤ 0	60
Na	Cl	S	P	Si	Al	Mg	Na
53	349	200	72	134	44	≤ 0	53
K	Br	Se	As	Ge	Ga	Ca	K
48	325	195	77	118	29	2.4	48
Rb	I	Te	Sb	Sn	In	Sr	Rb
47	295	190	101	121	29	4.7	47
Cs	At	Po	Bi	Pb	Tl	Ba	Cs
45	?	?	110	110	30	14	45

* الألفة الإلكترونية للغازات النبيلة، Be و Mg لم يتم تعيينها عملياً، لكن من المتوقع أنها تقارب الصفر أو أنها سالبة

ولا يؤثر ذلك دهشتنا؛ فنحن نعلم أن ذرة الهالوجين باكتسابها الإلكترون. تكون قد وصلت إلى البنية الإلكترونية للغاز النبيل الواقع مباشرة إلى يمينها. إن التوزيع الإلكتروني مثلاً في F هو $1s^2 2s^2 2p^6$ أو $[Ne]$ ؛ وفي Cl هو $[Ne] 3s^2 3p^6$ أو $[Ar]$ ؛ وهكذا. تظهر الحسابات أن الألفة الإلكترونية للغازات النبيلة جميعها هي أقل من صفر. لذلك، فإن أيونات هذه الغازات - لو أنها تكوّنت - بطبيعتها غير مستقرة.

الألفة الإلكترونية للأكسجين موجبة (141 kJ/mol)، وهذا يعني أن العملية



مفضّلة (طاردة للحرارة). من ناحية أخرى، فإن الألفة الإلكترونية لأيون O مرتفعة وسالبة (-780 kJ/mol)، ما يعني أن العملية



ماصة للحرارة على الرغم من أن أيون O^{2-} هو أيزوإلكتروني مع الغاز النبيل Ne. إن هذه لعملية غير مفضّلة في الطور الغازي؛ لأن الزيادة الناشئة عن التنافر الإلكتروني تفوق الشبات المكتسب بالوصول إلى البنية الإلكترونية للغاز النبيل. لاحظ، على أي حال، أن O^{2-} شائع في المركبات الأيونية (مثل MgO و Li_2O)؛ ويصبح O^{2-} مستقرّاً في الحالة الصلبة بفضل الكاتيونات المجاورة.

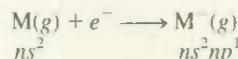
مثال 5.8

لماذا كانت الألفة الإلكترونية للمعادن القلوية الترابية مُبيّنة في الجدول 3.8 سالبة أو موجبة منخفضة القيمة؟ **الإستراتيجية:** ما التوزيع الإلكتروني للمعادن القلوية الترابية؟ هل يجذب الإلكترون بقوة إلى نواة هذه الذرات.

(يتبع)

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H	He						
Li	Be						
Na	Mg						
K	Ca						
Rb	Sr						
Cs	Ba						

الحل: إن البنية الإلكترونية التكافئية للمعادن القلوية الترابية هي ns^2 ، حيث n هو عدد الكم الرئيسي الأعلى. ستذهب الإلكترون الإضافية في العملية.



حيث تشير M إلى أحد أفراد المجموعة 2A، إلى المستوى الفرعي np ، الذي يحجبه إلكترونات ns بشكل فعال (إلكترونات ns هي أكثر اختراقاً من إلكترونات np) وكذلك الإلكترونات الداخلية. بسبب ذلك، فإن للمعادن القلوية الترابية ميلاً قليلاً لاكتساب إلكترون إضافي.

تممين تطبيقي: هل من المرجح أن يكون Ar أيون Ar^+ ؟

مسألة مشابهة 6.8.

6.8 تفاوت الصفات الكيميائية للعناصر الممثلة

Variation in Chemical Properties of the Representative Elements

تُمكن ساقّة التأيّن والشفّة الإلكترونية الكيميائيين من فهم أنواع التفاعلات الخاصّة بالعناصر وطبيعة مركباتها. من حيث المبدأ، فإن هناك علاقة واضحة بين هذين المعيارين: تدلّ طاقة التأيّن على قوة جذب الذرة للإلكترونات الخاصّة بها، في حين تُعبّر الألفة الإلكترونية عن جذب الذرة للإلكترون إضافي جاء من مصدر ما. وهما معاً، يُلقبان الضوء على جذب الذرة للإلكترونات بشكل عام. ونستطيع بهذه المفاهيم أن ندرس السلوك الكيميائي للعناصر بشكل تهجي، مع لفت الانتباه بشكل خاص إلى العلاقة بين الخصائص الكيميائية والتوزيع الإلكتروني.

بد عرفنا أن الخاصية المعدنية للعناصر تتناقص من اليسار إلى اليمين في الدورة، وتزداد من الأعلى إلى الأسفل في المجموعة. على ضوء هذا النهج، ومعرفتنا بأن طاقة تأيّن المعادن هي في العادة منخفضة في حين أن اللا معدن لها ألفة إلكترونية مرتفعة، فإننا كثيراً ما يمكننا التنبؤ بما سوف يُفضي إليه تفاعل هذه العناصر.

مناخ عامة للخصائص الكيميائية General Trends in Chemical Properties

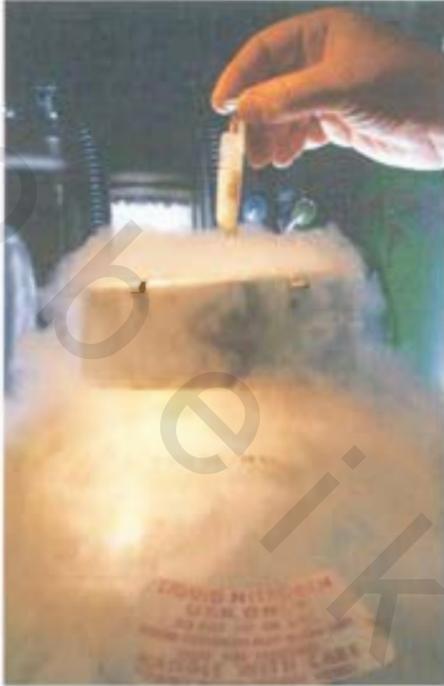
دعنا قد أن نتناول عناصر كل مجموعة على حدة، نلقي نظرة على النهج العام. لقد ذكرنا أن عناصر المجموعة الواحد يمثل الواحد منها الآخر من حيث السلوك الكيميائي؛ لأنها تمتلك التوزيع الإلكتروني الخارجي نفسه. على الرغم من أن هذه العبارة صحيحة بالمفهوم العام، ولكن علينا توخي الحذر عند تطبيقها. لقد أدرك الكيميائيون منذ أمّ طويل اختلاف أول فرد في المجموعة (عناصر الدورة الثانية من الليثيوم وحتى الفلور) عن باقي أفراد مجموعة. يُظهر الليثيوم كثيراً من الخصائص التي تميز بها المعادن القلوية، ولكن ليس جميعها. وبالمثل، فإن الحال كذلك مع البيريلايوم في المجموعة 2A، وهكذا. ويُعزى ذلك إلى الصغر غير العادي لحجم العنصر الأول من كل مجموعة (انظر الشكل 4.8).

1A	2A	3A	4A
Li	Be	B	C
Na	Mg	Al	Si

الشكل 10.8

العلاقات القطرية في الجدول الدوري.

سأنا منحى آخر للسلوك الكيميائي للعناصر الممثلة، وهو العلاقة القطرية. وهي التشابه بين أزواج العناصر في مجديّات ودورات مختلفة من الجدول الدوري. وتظهر العناصر الثلاثة الأولى من الدورة الثانية (Li، Be، B) الكثير من التشابه مع تلك العناصر التي تقع أسفل منها في الجدول الدوري وبشكل قطري (الشكل 10.8). إن سبب هذه الصاهرة هو التقارب في كثافة شحنة كاتيوناتها. (كثافة الشحنة هي شحنة الأيون مقسومة على حجمه). تتفاعل الكاتيونات المتقاربة في كثافة الشحنة بطريقة متشابهة مع الأنيونات. ولذلك، فإنها تكوّن نوع المركبات نفسه. لهذا، فإن كيمياء الليثيوم تماثل كيمياء الماغنسيوم في بعض الجوانب. والأمر كذلك بين البيريلايوم والألمنيوم، وكذلك بين البورون والسيليكون. إذ يُظهر كل من هذه الأزواج علاقة قطرية. وسوف نرى أمثلة أخرى لمثل هذه العلاقة لاحقاً.

النيتروجين (N_2)

الفوسفور الأبيض والأحمر (P)



الزرنيخ (As)



الأنتموني (Sb)



الزموث (Bi)

الشكل 15.8

عناصر لمجموعة 5A، النيتروجين الجزيئي غاز عديم اللون والرائحة.

الكبريت (S_8)السيلينيوم (Se_8)

التيليريوم (Te)

الشكل 16.8

عناصر لمجموعة 6A: الكبريت، والسيلينيوم، والتيليريوم والأكسجين الجزيئي غازات عديمة اللون والرائحة، البولونيوم (غير موضح صراحة).



الشكل 17.8

عناصر المجموعة 7A الكلور، والبروم، واليود، الفلور غاز أصفر مخضر يهاجم الأواني الزجاجية العادية. الأستاتين مشع.

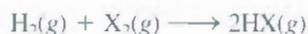
عناصر المجموعة 7A ($ns^2p^5, n \geq 2$).

الهالوجينات جميعها لا معادن، ولها الصيغة العامة X_2 ، حيث تشير X إلى عنصر هالوجين. الشكل 17.8، نظراً لشدة فاعلية الهالوجينات فإنها لا توجد أبداً في حالتها العنصرية في الطبيعة. (العنصر الأخير من المجموعة 7A، وهو الأستاتين عنصر مشع، ولا يعرف سوى القليل عن خصائصه). الفلور بالغ النشاط إلى درجة أنه يهاجم الماء مولداً الأكسجين:



إن التفاعل بين الفلور والماء - في واقع الحال - بالغ التعقيد، وتتوقف النواتج المتكونة منه على ظروف التفاعل والتفاعل الموضح أعلاه واحدٌ من كثيرٍ منها.

للهالوجينات طاقات تأين عالية، وألفة إلكترونية موجبة كبيرة. تُعرف الأنيونات المنتمية من الهالوجينات (I^- ، F^- ، Cl^- ، Br^-) بالهاليدات، وهي أيونات إلكترونية مع الغازات النبيلة الواقعة إلى يميننا مباشرةً في الجدول الدوري. مثلاً، F^- أيون إلكتروني مع Cl^- ، Ne مع Ar . وهكذا. الغالبية العظمى من هاليدات المعادن القلوية والمعادن القلوية الترابية مركبات أيونية. وإن الهالوجينات تكوّن كثيراً من المركبات الجزيئية فيما بينها (مثل BrF_3 و ICl) ومع العناصر اللامعدنية من المجموعات الأخرى (مثل PCl_5 ، NF_3 و SF_6). تتفاعل الهالوجينات مع الهيدروجين لتكوّن هاليدات الهيدروجين:



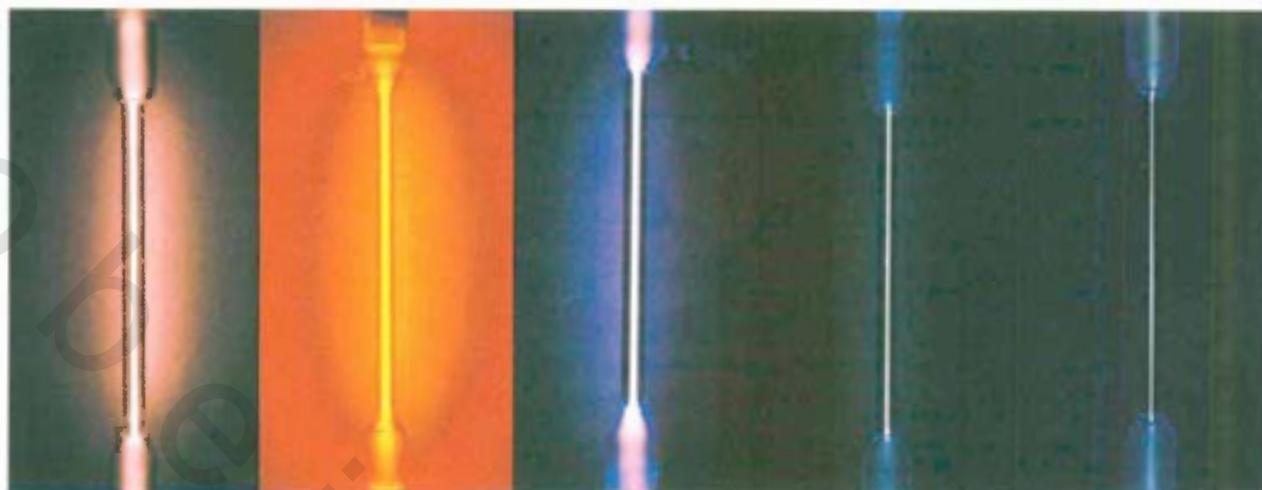
في حالة الفلور، يحدث هذا التفاعل بشكل انفجار، لكنه يصبح أقل شدة إذا ما انتقلنا إلى الكلور والبروم واليود. وتذوب هاليدات الهيدروجين في الماء لتعطي الأحماض الهيدروهاليكية. حمض هيدروفلوريك (HF) هو حمض ضعيف (أي إلكتروني ضعيف)، لكن أحماض الهيدروهاليك الأخرى (HCl ، HBr ، HI) جميعها أحماض قوية (إلكترونيات قوية).

عناصر المجموعة 8A ($ns^2np^6, n \geq 2$)

الغازات النبيلة جميعها أحادية الذرة (الشكل 18.8). الأفلوك الفرعية ns ، و np لذراتها مستتة تماماً؛ ما منحها ثباتاً عالياً. (الهيليوم $1s^2$). طاقات التأين للمجموعة 8A من الأكثر ارتفاعاً بين العناصر كفة. ولا تشمل هذه الغازات لاكتساب إلكترونات إضافية. لقد عُرفت هذه العناصر سنين طويلة بالغازات الخاملة، وكان ذلك خطأً. فلم يكن بالإمكان تحضير مركب يحتوي أيّاً من هذه العناصر حتى عام 1962.

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
							He
							Ne
							Ar
							Kr
							Xe
							Rn

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
							He
							Ne
							Ar
							Kr
							Xe
							Rn



(He) هيليوم

(Ne) نيون

(Ar) أرجون

(Kr) كريبتون

(Xe) زنون

الشكل 18.8

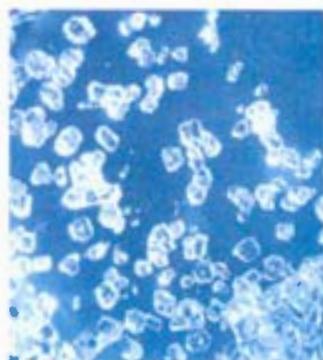
الغازات النبيلة جميعها عديمة اللون والرائحة. وتبين هذه الصور الألوان التي تشعها الغازات من أنبوب تفريغ.

وقد وضع الكيميائي الإنجليزي نيل بارتلت (Neil Bartlett) نهاية لمعتقدات الكيميائيين السائدة عن هذه العناصر عندما قام بتعريض الزنون لسادس فلوريد البلاتين، وهو عامل مؤكسد قوي، حيث حصل التفاعل الآتي (الشكل 19.8):



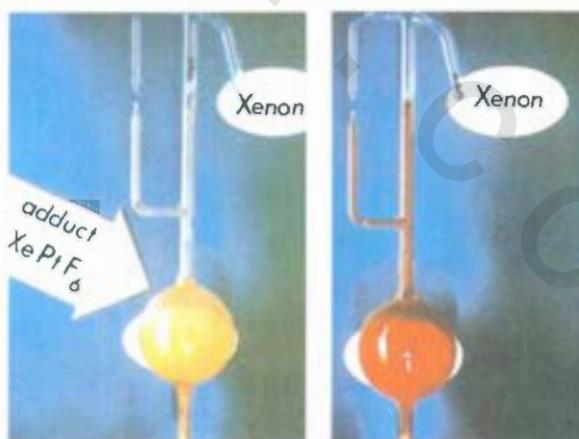
حصر الكيميائيون عام 2000 مركبا يحتوي
الأرجون (ArF₂)، وهو ثالث عند درجات
حرارة منخفضة فقط.

منذ ذلك الحين، تم تحضير عدد من مركبات الزنون (XeOF₄، XeO₄، XeO₃، XeF₄) ومركبات الكربون (XeF₂، مثلاً) (الشكل 20.8). على الرغم من الاهتمام البالغ بكيمياء الغازات النبيلة، فلا يوجد لمركباتها تطبيقات تجارية واسعة النطاق، وليس لها تداخلات في العمليات البيولوجية الطبيعية. ولا توجد مركبات معروفة للهليوم والنيون.



الشكل 20.8

بلورات رباعي فلوريد الزنون (XeF₄).



(ب)

(أ)

الشكل 19.8

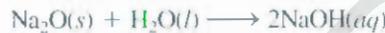
(أ) غاز زنون (عديم اللون) و PtF₆ (غاز أحمر) منفصلان عن بعضهما. (ب) عندما يختلط الغازان، يتكون مركب صلب برتقالي مُصفر. تذكر أن الاعتقاد غير الصحيح لهذا المركب أن صيغته هي XePtF₆.

خصائص الأكاسيد ضمن الدورة

Properties of Oxides Across a Period

إن واحدة من الطرق لمقارنة خصائص العناصر الممتلئة ضمن دورة ما، هي أن نتفحص خصائص سلملة من المركبات المتشابهة. ونظراً لأن الأكسجين يتحد مع العناصر جميعها تقريباً، فإننا سنقارن خصائص الأاسيد لعناصر الدورة الثالثة لنستنتج كيفية اختلاف المعادن عن أشباه المعادن واللامعادن. إن بعض عناصر الدورة لثالثة (C، Si، P، S) تكون أنواعاً متعددة من الأكاسيد، لكننا سنأخذ فقط تلك الأكاسيد التي توجد فيها العناصر بعلى حالة أكسدة لها، وذلك بغرض التبسيط. يبين الجدول 4.8 بعض الخصائص العامة لهذه الأكاسيد. لقد رأينا سابقاً أن هناك تعيلاً للأكسجين لتكوين أيون الأكسيد، وهذا الميل يتعاطم عندما يتحد الأكسجين بمعادن ذات طاقات تأين منخفضة. أي من المجموعة 1A، و 2A، إضافة إلى الألمنيوم. لذلك، فإن Na_2O ، MgO ، و Al_2O_3 هي مركبات أيونية كما نشير إلى ذلك درجات انصهارها وغلوانها المرتفعة. وهي تمتلك بنايات ثلاثية الأبعاد مكثفة يكون فيها كل كاتيون محاطاً بعدد محدد من الأنيونات، وبالعكس. وكلما ازدادت طاقات تأين العناصر من اليسار إلى اليمين، ازدادت كذلك الطبيعة الجزيئية للأكاسيد. السيليكون شبه معدن، ويمتلك أكسيده (SiO_2) بناءً شبكياً ثلاثي الأبعاد على الرغم من عدم وجود أي أيونات. أكاسيد الفوسفور، والكبريت، والكلور مركبات جزيئية مؤلفة من وحدات بسيطة مستقلة. وتؤدي قوى التجاذب الضعيفة بين هذه الجزيئات إلى درجات انصهار وغلوان منخفضة نسبيًا.

يمكن تصنيف معظم الأكاسيد إلى حمضية أو قاعدية، وذلك بالنظر إلى ما ينتج عند إذابتها بالماء إن كانت أحماضاً أو قواعد. أو من حيث تفاعلها بوصفها أحماضاً أو قواعد في حالات معينة. بعض الأكاسيد أمفوتورية، أي إنها تظهر خصائص حمضية وقاعدية. إن أول أكسجين من الدورة الثالثة، Na_2O ، و MgO من الأكاسيد القاعدية. ويتفاعل Na_2O -مثلاً- مع الماء ليكون هيدروكسيد الصوديوم:



أكسيد الماغنسيوم غير ذائب، وهو لا يتفاعل مع الماء إلى مدى معقول. لكنه يتفاعل مع الأحماض على نحو مماثل لتفاعل حمض. قاعدة:



لاحظ أن نواتج هذا التفاعل هي ملح (MgCl_2) وماء، وهما النواتج المعتادة من تعادل حمض. قاعدة.

إن أكسيد الألمنيوم أقل ذائبية من أكسيد الماغنسيوم، وهو كذلك لا يتفاعل مع الماء، لكنه يُظهر خصائص قاعدية، حيث يتفاعل مع الأحماض:



بعض خصائص أكاسيد عناصر الدورة الثالثة

الجدول 4.8

Cl_2O_7	SO_3	P_4O_{10}	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O	نوع المركب
← جزيئي →			← أيوني →				
← وحدات جزيئية مستقلة →			← ثلاثي الأبعاد مكثف →				البناء
91.5	16.8	580	1610	2045	2800	1275	درجة الانصهار (°C)
82	44.8	؟	2230	2980	3600	؟	درجة الغلوان (°C)
← حمضي →			← قاعدي أمفوتوري →				الطبيعة الحمضية أو القاعدية

وإنه ظهر خصائص حمضية، حيث يتفاعل مع القواعد:

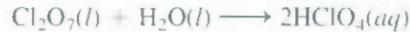
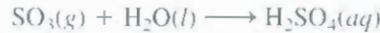
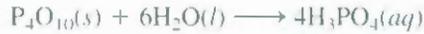


لذلك يُصنّف Al_2O_3 على أنه أكسيد أمفوتوري لأنه يمتلك خصائص الأحماض والقواعد معاً. من الأكاسيد المترتبة الأخرى BeO ، ZnO ، و Bi_2O_3 .

ثنائي أكسيد سيليكون غير ذائب، ولا يتفاعل مع الماء، لكنه يمتلك خصائص حمضية؛ لأنه يتفاعل مع القواعد المركزة:



لذلك يجب عدم تخزين محاليل القواعد القوية، مثل $\text{NaOH}(aq)$ في أواني البايريكس الزجاجية المصنوعة من SiO_2 .
بسي أكاسيد الدورة الثالثة حمضية، وهي تتفاعل مع الماء لتكوّن حمض الفوسفوريك (H_3PO_4)، وحمض الكبريتيك (H_2SO_4)، وحمض البيركلوريك (HClO_4):



بعض لأكاسيد مثل CO و NO متعادلة، أي إنها لا تتفاعل مع الماء لتعطي محلولاً حمضياً أو قاعدياً. وعموماً، فإن أكاسد العناصر اللامعدنية ليست قاعدية.

يُبين هذا الاستعراض الموجز لأكاسيد عناصر الدورة الثالثة أنه مع انخفاض الخاصية المعدنية للعناصر من يسار الدورة إلى يمينها، فإن أكاسيدها تتحول من قاعدية إلى أمفوتورية، ومن ثم إلى حمضية. الأكاسيد المعدنية في العدة قاعدية، ومعظم أكاسيد اللامعادن حمضية. أما الأكاسيد ذات الخصائص المتوسطة (مثل الأكاسيد الأمفوتورية) فهي لتلك العناصر التي تتوسط مواقعها الدورة. لاحظ أنه لأن الخصائص المعدنية للعناصر الممثلة تزداد من أعلى المجموعة إلى أسفلها، فإننا نتوقع أن تكون أكاسيد العناصر ذات الأعداد الذرية الأعلى أكثر قاعدية منها كأكاسيد العناصر الخفيفة. وهكذا هو الحال في واقع الأمر.

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne
											Al	Si	P	S	Cl	Ar
	Rb															

مثال 6.8

صنف الأكاسيد الآتية إلى: حمضية، أو قاعدية، أو أمفوتورية:

(أ) Rb_2O ، (ب) BeO ، (ج) As_2O_5 .

الحسنة: ما نوع العناصر التي تكوّن الأكاسيد: الحمضية؟ القاعدية؟ الأمفوتورية؟

الحل: (أ) نظراً لأن الروبيديوم من المعادن القلوية، فإننا نتوقع أن يكون Rb_2O أكسيداً حمضياً.

(ب) البيرييليوم معدن قلوي ترابي. لكن، لأن أول أفراد المجموعة 2A، فإننا نتوقع أن يختلف نوعاً ما عن باقي أفراد المجموعة. لقد رأينا أن Al_2O_3 أمفوتوري. ولأن البيرييليوم والألمنيوم يُظهران علاقة قُطرية،

فإن BeO قد يماثل Al_2O_3 في خصائصه. وهكذا يتبين أن BeO هو الآخر أكسيد مُتردد.

(ج) لأن الزرنيخ من اللامعادن، فإننا نتوقع أن يكون As_2O_5 أكسيداً حمضياً.

تمارين تطبيقي: صنف الأكاسيد الآتية إلى: حمضي، أو قاعدي، أو أمفوتوري:

(أ) ZnO ، (ب) P_4O_{10} ، (ج) CaO .

ملخص الحقائق والمفاهيم

1. طوّر كيميائيو القرن التاسع عشر الجدول الدوري عن طريق ترتيب العناصر وفقاً لتزايد كتلتها الذرية. ثم جرى حلّ التناقضات التي وجدت في النسخ المبكرة للجدول الدوري بترتيب العناصر وفقاً لأعدادها الذرية.
2. التوزيع الإلكتروني هو الذي يحدّد خصائص العنصر. في الجدول الدوري الحديث تُصنّف العناصر وفقاً لأعدادها الذرية، ومن ثم بحسب التوزيع الإلكتروني لها أيضاً. هناك تأثير مباشر للتوزيع الإلكتروني التكافئي في خصائص ذرات العناصر الممتلئة.
3. تعكس الاختلافات الدورية في الخصائص الفيزيائية للعناصر اختلافاً في البناءات الذرية. يتناقص السلوك المعدني في الدورة الواحدة، بدءاً بالمعادن، مروراً بأشباه المعادن، ووصولاً إلى اللامعادن. ويزداد من الأعلى إلى الأسفل ضمن المجموعة بالنسبة إلى العناصر الممتلئة.
4. يتغيّر نصف القطر الذري بشكل دوري تبعاً لترتيب العناصر في الجدول
5. طاقة التأين مقياسٌ لقدرة الذرة على مقاومة فقدائها لإلكترون. علاقة التأين المرتفعة تعني قوة جذب أشدّ بين النواة والإلكترون. لآلفة الإلكترونية مقياس لميل الذرة إلى اكتساب إلكترون. للمعادن طاقات تأين منخفضة، وأما اللامعادن فإن ألفتها لإلكترون مرتفعة.
6. الغازات النبيلة ثابتة جداً؛ لأن مستوياتها الفرعية من نوع ns و np ممتلئة تماماً. تميل المعادن الواقعة ضمن العناصر الممتلئة (في المجموعات 1A، 2A، 3A) إلى فقدان إلكترونات بالقدر الذي صبح فيه كافٍ لنيلها أيوناً إلكترونياً مع الغازات النبيلة التي قبلها في الجدول الدوري. تميل اللامعادن في المجموعات 5A، 6A و 7A، إلى اكتساب إلكترونات حيث تصبح أيوناتها أيوناً إلكترونياً مع الغازات النبيلة التي تليها في الجدول الدوري.

الكلمات المفتاحية

أكسيد أمفوتوري، ص 270	الآلفة الإلكترونية، ص 259	أيون إلكترون، ص 250
نصف القطر الذري، ص 251	نصف القطر الأيوني، ص 253	عناصر ممتلئة، ص 247
علاقة قطرية، ص 261	طاقة التأين، ص 256	إلكترونات تكافئية، ص 248

الأسئلة

.Li, B, Cl, Ba, P, I, Si

- 6.8 قارن الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمعادن و اللامعادن.
- 7.8 ارسم مخططاً تقريبيّاً لجدول دوري (دون تفاصيل) . بين أين تقع اعدن. واللامعادن، وأشباه المعادن.
- 8.8 ما العنصر الممثل؟ اذكر أسماء أربعة عناصر منها ورمزها.
- 9.8 اكتب اسم عنصر من كل من هذه المجموعات ورمزها: 1A، 2A، 3A، 4A، 5A، 6A، 7A، 8A، من العناصر الانتقالية.
- 10.8 بين فيما إذا كانت العناصر توجد على شكل كينونات ذرية، أم جزيئية، أم بناءات متشابكة ثلاثية الأبعاد في حالتها الأكثر ثباتاً عند 25°C و 1 atm، واكتب الصيغة الجزيئية أو الأولية لعناصر: لفوسفور، واليود، والمغنسيوم، والنيون، والزرنيخ، والكبريت، والكريون، والسيزيوم، والأكسجين.

تطور الجدول الدوري

Development of the Periodic Table

أسئلة مراجعة

- 1.8 اشرح باختصار أهمية جدول مندليف الدوري.
- 2.8 ما مساهمة موسلي في الجدول الدوري الحديث؟
- 3.8 صف التقسيم العام للجدول الدوري الحديث.
- 4.8 ما العلاقة الأهم بين العناصر في المجموعة الواحدة في الجدول الدوري؟

التصنيف الدوري للعناصر

Periodic Classification of the Elements

أسئلة مراجعة

- 5.8 صنف العناصر الآتية معادن، ولا معادن، وأشباه معادن: As, Xe, Fe,

22.8 لأيون أحد المعادن شحنة مقدارها 3-، ولديه خمسة إلكترونات في مستوى 3d الفرعي. حدّد هوية المعدن.

التوزيع الإلكتروني للأيونات

Electron Configurations of Ions

أسئلة مراجعة

- 23.8 ما مميزات التوزيع الإلكتروني للأيونات الثابتة المشتقة من العناصر الممثلة؟
 24.8 ما الذي نقصده بقولنا: إن أيونين أو أيوناً وذرةً هما أيزوإلكترونيان؟
 25.8 ما الخطأ في العبارة "ذرات العنصر X هي أيزوإلكترونية مع ذرات العنصر Y"؟
 26.8 هات ثلاثة أمثلة لأيونات معادن الصف الأول الانتقالية (Sc إلى Cu) ذات توزيع إلكتروني يمثله لبّ الأرجون.

مسائل

- 27.8 اكتب التوزيعات الإلكترونية للحالة المستقرة للأيونات الآتية:
 (أ) Li، (ب) H، (ج) N³⁻، (د) F⁻، (هـ) S²⁻، (و) Al³⁺، (ز) Se²⁻، (ح) Br⁻، (ط) Rb⁻، (ي) Sr²⁻، (ك) Sn²⁻.
- 28.8 اكتب التوزيعات الإلكترونية للحالة المستقرة للأيونات الآتية التي تقوم بأدوار مهمة في العمليات الحيوية في أجسامنا:
 (أ) Na، (ب) Mg²⁺، (ج) Cl، (د) K، (هـ) Ca²⁺، (و) Fe²⁺، (ز) Cu²⁺، (ح) Zn²⁺.
- 29.8 اكتب التوزيعات الإلكترونية للأيونات المعادن الانتقالية الآتية:
 (أ) Sc³⁺، (ب) Ti⁴⁺، (ج) V⁵⁺، (د) Cr³⁺، (هـ) Mn²⁺، (و) Fe²⁺، (ز) Fe³⁺، (ح) Co²⁺، (ط) Ni²⁺، (ي) Cu⁺، (ق) Cu²⁺، (ج) Ag⁺، (م) Au⁻، (ن) Au³⁻، (ص) Pt²⁺.
- 30.8 اذكر أسماء الأيونات التي شحنتها +3، ولها التوزيعات الإلكترونية الآتية:
 (أ) [Ar]3d³، (ب) [Ar]، (ج) [Kr]4d⁶، (د) [Xe]4f¹⁴5d⁶.
- 31.8 أي الكينونات الآتية هي أيزو إلكترونية لبعضها:
 Sc، Cl، Mn²⁺، B، Ar، Zn، Fe³⁺، Ge²⁺.
- 32.8 اجمع بين الأيونات الأيزو إلكترونية:
 Be²⁺، F⁻، Fe²⁺، N³⁻، He، S²⁻، Co³⁺، Ar.

التغيرات الدورية في الخصائص الفيزيائية

Periodic Variation in Physical Properties

أسئلة مراجعة

- 33.8 عرّف نصف القطر الذري. هل هناك معنى دقيق لنصف قطر الذرة؟
 34.8 كيف يتغير نصف القطر الذري عندما تنتقل: (أ) من اليسار إلى اليمين عبر الدورة (ب) من الأعلى إلى الأسفل في المجموعة؟
 35.8 عرّف نصف القطر الأيوني. كيف يتغير حجم الذرة عندما تتحول إلى: (أ) أيون (ب) كاتيون؟
 36.8 فسّر لماذا حجم الأيونات أكبر من حجم الكاتيونات في حالة الأيونات الأيزوإلكترونية.

8. أعطيت مادة صلبة لامعة داكنة. وطلب إليك تحديد فيما إذا كانت هي عنصر اليود أم عنصراً معدنياً. اقترح طريقة غير مدمرة توصلك للإجابة الصحيحة:

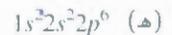
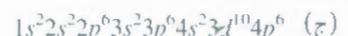
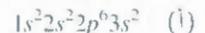
8. عرف إلكترونات التكافؤ. إن عدد إلكترونات التكافؤ لعنصر ما يساوي رقم مجموعته بالنسبة إلى العناصر الممثلة. وضّح صحة ذلك للعناصر الآتية: Al, Sr, K, Br, F, S, C.

8. اكتب التوزيع الإلكتروني الخارجي لكل من: (أ) المعادن القلوية (ب) المعادن اقلوية الترابية (ج) الهالوجينات (د) الغازات النبيلة.

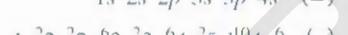
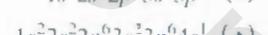
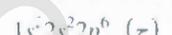
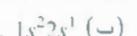
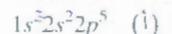
8. استخدم معادن الصف الأول الانتقالية (Sc إلى Cu) بوصفها مثالاً لتوضيح ما يميز به التوزيع الإلكتروني للمعادن الانتقالية.

مسائل

- 5.8 يوضع عنصر الهيدروجين في الجدول الدوري أحياناً مع مجموعة المعادن القلوية (كما في هذا الكتاب) وأحياناً مع الهالوجينات. اشرح لماذا يمكن للهيدروجين أن يماثل عناصر المجموعتين 1A و 7A.
8. تمتلك الذرة المتعادلة لعنصر ما 17 إلكترونًا. دون الرجوع إلى جدول دوري، اكتب التوزيع الإلكتروني للحالة المستقرة للعنصر. (ب) صنف العنصر. (ج) حدد إن كانت ذرات هذا العنصر بارامغناطيسية أم دايامغناطيسية.
- 7.8 ضع التوزيعات الإلكترونية الآتية في مجموعات من زوجين متشابهين في الخصائص الكيميائية للذرات:



8.8 ضع التوزيعات الإلكترونية الآتية في مجموعات من زوجين متشابهين في الخصائص الكيميائية للذرات:



9.8 دون الرجوع إلى جدول دوري، اكتب التوزيع الإلكتروني للعناصر ذات الأعداد الذرية: (أ) 9، (ب) 20، (ج) 26، (د) 33. صنف العناصر.

8. حدد المجموعة التي يوجد فيها كل من العناصر الآتية بالجدول الدوري:
 (أ) [Ne]3s¹ [Ne]3s²3p³، (ب) [Ne]3s²3p⁶، (ج) [Ne]3s²3p⁶، (د) [Ar]4s²3d⁸.

1.8 اكتب الأيون M²⁺ المشتق من أحد معادن السلسلة الأولى للمعادن الانتقالية ربعة إلكترونات فقط في مستوى 3d الفرعي. أي العناصر هو M؟

مسائل

37.8 استناداً إلى الموقع في الجدول الدوري، اختر الذرة ذات القطر الذري الأكبر في كل من الأزواج الآتية: (أ) Cs، Na، (ب) Ba، Be، (ج) Sb، N، (د) Br، F، (هـ) Xe، Ne.

38.8 رتب الذرات الآتية بحسب تناقص القطر الذري: Na، Al، P، Cl، Mg.

39.8 ما الذرة الأكبر حجماً في المجموعة 4A؟

40.8 ما الذرة الأصغر حجماً في المجموعة 7A؟

41.8 لماذا كان نصف قطر ذرة الليثيوم أكبر من نصف قطر ذرة الهيدروجين بصورة واضحة؟

42.8 استخدم الدورة الثانية في الجدول الدوري بوصفها مثالاً لتوضيح أن أحجام الذرات تصغر عند انتقالنا من اليسار إلى اليمين. فسّر هذا النهج.

43.8 في كل من الأزواج الآتية، بيّن أي الكينونات هو الأصغر: (أ) Cl أم Cl⁻، (ب) Na أم Na⁻، (ج) O²⁻ أم S²⁻، (د) Mg²⁺ أم Al³⁺، (هـ) Au³⁺ أم Au⁻.

44.8 رتب الأيونات الآتية وفقاً لتزايد نصف القطر الأيوني: F⁻، Na⁻، N³⁻، O²⁻، Mg²⁺.

45.8 اشرح أي هذه الأيونات هو الأكبر. لماذا: Cu⁺ أم Cu²⁺؟

46.8 اشرح أي هذه الأيونات هو الأكبر. لماذا: Se²⁻ أم Te²⁻؟

47.8 عيّن الحالات الفيزيائية (غاز، أم سائل، أم صلب) للعناصر الممتلئة في الدورة الرابعة عند 1 atm و 25°C: K، Ca، Ge، As، Se، Br.

48.8 درجات غليان النيون والكريبتون هي -245.9°C و -152.9°C على الترتيب. مستخدماً هذه المعلومات، قدر درجة غليان الأرجون. (مساعدة: صفات الأرجون هي حالة وسطى بين صفات الكريبتون والنيون).

طاقة التأين Ionization Energy

أسئلة مراجعة

49.8 عرّف طاقة التأين. لماذا تقاس طاقة التأين عادة في الحالة الغازية؟

لماذا كانت طاقة التأين الثانية لأي عنصر أكبر من طاقة التأين الأولى؟

50.8 ارسم مخططاً عاماً للجدول الدوري موضعاً النهج الذي تنتهجه طاقة التأين الأولى للعناصر في المجموعات والدورات. ما أنواع العناصر التي لها: أ- أعلى طاقات تأين؟ ب- الأنواع التي لها أقل طاقات تأين؟

أسئلة

51.8 مستخدماً الدورة الثالثة في الجدول الدوري بوصفها مثالاً، وضع التغيّر في طاقة التأين الأولى للعناصر عند الانتقال من اليسار إلى اليمين. فسّر هذا النهج.

52.8 تزداد طاقة التأين عادةً من اليسار إلى اليمين عبر دورة معينة. لكن

الألنيوم له طاقة تأين أقل من طاقة تأين الماغنسيوم فسّر ذلك.

53.8 تبلغ طاقتا التأين الأولى والثانية للبتاسيوم 419 kJ/mol و 3052 kJ/mol. وهما للكالسيوم 590 kJ/mol و 1145 kJ/mol على الترتيب. قارن بين هذه المقادير وعلّق على الاختلافات.

54.8 التوزيع الإلكتروني لذرتين هو 1s²2s²2p⁶3s¹ و 1s²2s²2p⁶3s²، حيث بلغ طاقة التأين الأولى لإحدهما 2080 kJ/mol، وللأخرى 446 kJ/mol. زواج بين كل طاقة تأين وذرة من الذرتين بالتوزيع الإلكتروني المذكور. علّل اختيارك.

55.8 الأيون شبيه الهيدروجين هو الأيون الذي يحتوي إلكترون واحد فقط. وطاقة الإلكترون في الأيون شبيه الهيدروجين هي:

$$E_n = -(2.18 \times 10^{-18} \text{ J}) Z^2 \left(\frac{1}{n^2} \right)$$

حيث n عدد الكم الرئيسي، و Z العدد الذري للعنصر. احسب طاقة الأيون (كيلو جول/مول) لأيون He⁺.

56.8 انبلازما حالة من المادة، يتشكل فيها نظام غازي مؤلف من أيّات موجبة والكاتيونات. يمكن في حالة البلازما، تحريد ذرة زئبق من إلكتروناتها جميعها وعددها 80 لتوجد على شكل Hg⁸⁰⁺. مستخدماً

المعادلة في المسألة 55.8، احسب الطاقة اللازمة لآخر خطوة تأين: لي



الألفة الإلكترونية Electron Affinity

أسئلة مراجعة

57.8 (أ) عرّف الألفة الإلكترونية. لماذا تقاس الألفة الإلكترونية عادة باستخدام ذرات في حالتها الغازية؟

(ب) طاقة التأين موجبة دائماً، أما الألفة الإلكترونية، فإنها يمكن أن تكون موجبة أو سالبة. فسّر ذلك.

58.8 فسّر النهج الذي تنحوه الألفة الإلكترونية من الألنيوم إلى الكلور (انظر الجدول 3.8).

أسئلة

59.8 رتب العناصر في كل من هذه المجموعات بحسب تزايد الألفة الإلكترونية: (أ) Li، Na، K (ب) F، Cl، Br، I.

60.8 أيّ هذه العناصر تتوقع أن له أعلى ألفة إلكترونية: He، K، Co، S، Cl.

61.8 بناء على مقادير الألفة الإلكترونية للمعادن القلوية سهل تعتقد أنه يسكن هذه العناصر أن تكون أيون M حيث M ترمز إلى المعدن القلوي؟

62.8 فسّر لماذا تقبّل المعادن القلوية للإلكترونات أكبر من تقبّل المعادن القلوية الترابية؟

التفاوت في الصفات الكيميائية

Variation in Chemical Properties

أسئلة مراجعة

- 3.8 فسّر المتصوّد بالعلاقة القطرية. اذكر زوجين من العناصر يُظهران هذه العلاقة.
4.8 ما العناصر التي من المرجح أنها تكون الأكاسيد: الحمضية؟ أم القاعدية؟ أم الأمفوتورية؟

مسائل

- 5.8 استخدم المعادن القلوية والمعادن القلوية الترابية أمثلة لتوضيح كيف يمكن ببساطة التنبؤ بالخصائص الكيميائية للعناصر من التوزيع الإلكتروني لها.

- 6.8 استناداً إلى معرفتك بالخصائص الكيميائية للمعادن القلوية، تنبأ ببعض الخصائص الكيميائية للفرانسيوم: آخر أفراد المجموعة.

- 7.8 الغازات النبيلة بوصفها مجموعة ثابتة جداً كيميائياً (Xe, Kr) فقط عما المعروف أنهما يكونان مركبات). لماذا؟

- 8.8 لماذا كانت عناصر المجموعة 1B أكثر ثباتاً من عناصر المجموعة 1A على الرغم من أنها تبدو أنها تمتلك التوزيع الإلكتروني ns^1 نفسه؟ حيث عدد الكم الرئيسي للمستوى الخارجي الأخير؟

- 9.8 كيف تتغير الخصائص الكيميائية للأكاسيد عندما تنتقل من يسار الدورة إلى يمينها؟ ومن أعلى المجموعة إلى أسفلها؟

- 10.8 تخطياً بالتفاعلات (واكتب معادلات موزونة لها) بين كل من هذه الأكاسيد مع الماء: (أ) Li_2O ، (ب) CaO ، (ج) CO_2 .

- 11.8 اكتب صيغاً لمركبات عناصر الدورة الثانية (Li إلى F) الهيدروجينية. اذكر أسماءها صف التغيرات في خصائص هذه المركبات الفيزيائية الكيميائية عندما تنتقل من اليسار إلى اليمين عبر الدورة.

- 12.8 تهما الأكسيد الأكثر قاعدية، MgO أم BaO ؟ لماذا؟

مسائل إضافية

- 13.8 ذكر إن كانت كل من الخصائص الآتية تزداد أم تتناقص بشكل عام: (أ) من يسار الدورة إلى يمينها (ب) من أعلى المجموعة إلى أسفلها: خاصية المعدنية، الحجم الذري، طاقة التأين، أحماضه الأكاسيد.

- 14.8 مستقيماً بالجدول الدوري، اذكر اسم: (أ) عنصر هالوجيني في الدورة الرابعة (ب) عنصر يشبه الفوسفور في الخصائص الكيميائية (ج) المعدن الأكثر نشاطاً في الدورة الخامسة (د) عنصر يشبه سترونشيوم وعدده الذري أقل من 20.

- 15.8 لماذا ألفة العناصر الإلكترونية التي طاقة تأينها مرتفعة موجبة أكثر.

- 16.8 تَب الكينونات لأيزوالكترونية الآتية بحسب: (أ) ازدياد نصف القطر أيوني (ب) ازدياد طاقة التأين: O^{2-} ، F^- ، Na^+ ، Mg^{2+} .

- 17.8 تكتب الصيغ الأولية (أو الجزيئية) للمركبات التي يُتوقع أن تكونها عناصر الدورة الثالثة (من الصوديوم إلى الكلور) مع: (أ) الأكسجين

الجزيئي (ب) الكلور الجزيئي. بَيّن في كل حالة إن كنت تتوقع أن يكون المركب أيونياً أو جزيئياً.

- 78.8 العنصر M معدن بَرّاق عالي النشاط (درجة انصهاره $63^\circ C$)،

والعنصر X لا فلز عالي النشاط (درجة انصهاره $-7.2^\circ C$). يتفاعل العنصران لتكوين مركب صيغته الأولية MX، وهو صلب هش ينصهر عند $734^\circ C$. عندما يذاب في الماء، أو ينصهر، فإنه يوصل الكهرباء. عند تمرير غاز الكلور في محلول مائي يحتوي MX، فإن سائلاً لونه بني. محمّر يظهر، وتتكوّن أيونات Cl. تعرّف إلى M و X. من هذه المشاهدات. (قد تحتاج إلى البحث في مرجع كيمياء بالنسبة إلى درجات الانصهار).

- 79.8 صل بين كل من العناصر في العمود الأيسر مع الوصف الخاص بها في العمود الأيمن:

(أ) سائل أحمر غامق	كاليوم (Ca)
(ب) غاز عديم اللون يشتعل في غاز الأكسجين	ذهب (Au)
(ج) معدن نشط يتفاعل مع الماء	هيدروجين (H_2)
(د) معدن بَرّاق يستخدم في الجواهر	نيون (Ne)
(هـ) غاز خامل تماماً	بروم (Br_2)

- 80.8 اجمع الكينونات الآتية في أزواج أيزوالكترونية:

O^+ ، Ar، S^{2-} ، Ne، Zn، Cs^+ ، N^{3-} ، As^{3+} ، N، Xe

- 81.8 أي من هذه الكينونات مرتبة بحسب تناقص نصف القطر؟

(أ) Be، Mg، Ba (ب) O^{2-} ، N^{3-} ، F^- (ج) Tl^+ ، Tl^{2+} ، Tl^{3+} .

- 82.8 أي من هذه الخصائص تُظهر تفاوتاً دورياً واضحاً؟ (أ) طاقة التأين الأولى. (ب) كتلة العناصر المولية. (ج) عدد نظائر العنصر، (د) نصف القطر الذري.

- 83.8 عندما يمرّر ثاني أكسيد الكربون في محلول رائق من هيدروكسيد الكالسيوم، يصبح المحلول حليبياً. اكتب معادلة التفاعل. وفسّر كيف أن التفاعل يشير إلى أن CO_2 أكسيد حمضي.

- 84.8 لديك أربع مواد: سائل أحمر مُدخّن، ومادة صلبة غامقة ذات مظهر معدني، وغاز أصفر باهت، وغاز أصفر. مخضر يهاجم الزجاج. وقد أُخبرت أن هذه المواد هي أول أربعة عناصر من المجموعة 7A، الهالوجينات. عيّن اسم كل منها.

- 85.8 لكل من أزواج العناصر الآتية، اذكر ثلاث صفات تجسّد تشابهها الكيميائي: (أ) الصوديوم والبوتاسيوم. (ب) الكلور والبروم.

- 86.8 ما العنصر الذي يكون مركبات، تحت ظروف ملائمة. مع عناصر الجدول الدوري كلها باستثناء He و Ne؟

- 87.8 فسّر لماذا الألفة الإلكترونية الأولى للكبريت هي 200 kJ/mol ، لكن الألفة الإلكترونية الثانية له -649 kJ/mol .

واحد من العناصر القلوية، أحد عناصر المجموعة 4A، وأحد عنصر المجموعة 5A. وقد جمع الملاحظات الآتية عنها: العنصر له بريق معني ويوصل الكهرباء، ويتفاعل ببطء مع حمض الهيدروكلوريك مُطلقاً غاز الهيدروجين. أما العنصر Y فهو صلب ولونه أصفر فاتح، ولا يحل الكهرباء. العنصر Z له بريق معدني ويوصل الكهرباء وعند تعرضه للهواء، يكوّن مسحوقاً أبيض اللون له تأثير قلوي بصورة بطيئة. عاذاً يمكن أن تستنتج بخصوص العناصر من هذه الملاحظات؟

96.8 مستعيناً بهذه البيانات عن درجات الانصهار، تدرّ درجة انصهار الفرانسيوم، الذي هو عنصر مُشع:

المعدن	Li	Na	K	Rb	Cs
درجة الانصهار (°C)	180.5	97.8	63.3	38.9	28.4

(مساعدة: ارسم بيانياً درجة الانصهار مقابل العدد الذري).

97.8 يمكن تعيين الألفة الإلكترونية لعنصر ما باستخام أشعة ليزر تآين أنيون العنصر في حالته الغازية بصورة عملية:



مستعيناً بجدول 3.8 احسب طول موجة الفوتون (دنانومتر) امة طرة لألفة الكلور الإلكترونية. في أي الأجزاء من الطيف الكهرومغناطيسي تقع هذه الموجة؟

98.8 اذكر اسم العنصر من المجموعة 1A، أو 2A الذي هو من المكونات المهمة لكل من هذه المواد: (أ) وصفة علاجية لأحماض المعدة (ب) مُبرّد في المفاعلات النووية (ج) ملح إسيوم (د) مسحوق الخبز (هـ) مسحوق البارود (و) سبكة خفيفة (ز) سماد زراعي يعادل المطر الحمضي أيضاً (ح) الأسمنت (ط) رشية للطلاء المتجمدة. قد تحتاج إلى الاستعانة بمعلمك.

99.8 فسّر لماذا الألفة الإلكترونية للنيروجين هي صفراً تقريباً، على الرغم من أن الألفة الإلكترونية للعناصر من حوله، الكربون والأكسجين موجبة لا يُستهان بها.

100.8 المعلومات المتوافرة عن كيميائ الأستاتين العض الأخير من المجموعة 7A قليلة. اذكر ما تتوقعه من خصائص فيزيائية قد يتميز بها هذا الهالوجين. تنبأ بنواتج التفاعل بين أستاتيد لصوديوم (NaAt) وحمض الكبريتيك. (مساعدة: حمض الكبريتيك عامل مؤكسد).

101.8 تبلغ طاقات تآين الصوديوم (kJ/mol)، ابتداءً بطاقة التآين الأولى، وانتهاءً بالحادية عشرة 495.9، 900.4560، 1300.954، 16,600، 20,120، 25,490، 28,930، 141,360، 170,000. ارسم بيانياً لوغاريتم (Log) طاقة التآين (محور Y) مقابل عدد لتآين (محور X)؛ مثلاً 495.9 Log مقابل 1 (ويشار إليها بالرمز I_1 ، أي طاقة التآين الأولى)، 4560 Log مقابل 2 (ويشار إليه بالرمز I_2 ، أي طاقة

88.8 يمتلك أيون H^- ، وذرة He إلكتروني 1s لكل منهما. أيهما الأكبر؟ فسّر. 89.8 الأكاسيد الحمضية هي التي تتفاعل مع الماء لإعطاء محاليل حمضية. في حين ينتج من تفاعلات الأكاسيد القاعدية مع الماء محاليل قاعدية. الأكاسيد اللامعدنية هي حمضية عادة، والأكاسيد المعدنية قاعدية. ما نواتج تفاعلات هذه الأكاسيد مع الماء:

90.8 اكتب صيغ أكاسيد عناصر الدورة الثانية وأسماءها (من Li إلى N).

صنف الأكاسيد إلى حمضية، قاعدية، أمفوتورية.

91.8 اذكر إن كان كل من العناصر المذكورة هنا هو: غازاً، أم سائلاً، أم صلباً في الظروف العادية؟ واذكر أيضاً هل يوجد في حالته العنصرية على هيئة ذرات، أم جزيئات، أم شبكة ثلاثية الأبعاد:

Mg, Cl, Si, Kr, O, I, Hg, Br

92.8 ما العوامل التي تُعزى إليها الطبيعة الفريدة للهيدروجين؟

93.8 المعادلة التي تُحسب بها طاقات الإلكترون في الأيون المشابه للهيدروجين هي:

$$E_n = -(2.18 \times 10^{-18} \text{ J}) Z^2 \left(\frac{1}{n^2} \right)$$

لا تُستخدم هذه المعادلة للذرات متعددة الإلكترونات. واحدة من الطرق لتعديلها من أجل الذرات الأكثر تعقيداً هي أن تستبدل Z بـ $(Z - \sigma)$ حيث Z العدد الذري، و σ هي قيمة موجبة لا وحدة لها، وتُعرف بثابت الحجب. تأمل ذرة الهيليوم بوصفها مثلاً. إن مدلول σ الفيزيائي هو أنها تمثل مدى الحجب الذي يؤثر به إلكترونات 1s كل منهما في الآخر. لذلك، فإن المقدار $(Z - \sigma)$ يُسمى بحق "الشحنة النووية الفعالة". احسب قيمة σ إذا كانت طاقة التآين الأولى للهيليوم هي $3.94 \times 10^{-18} \text{ J}$ للذرة الواحدة. (تجاهل الإشارة السالبة للمعادلة في أثناء الحسابات).

94.8 هناك تقنية تسمى مطيافية الفوتو الإلكترونية التي تستخدم لقياس طاقة تآين الذرات. تشع العينة بضوء فوق بنفسجي (UV)، فتنتقل الإلكترونات من مستوى التكافؤ. وتقاس الطاقة الحركية للإلكترونات المنطلقة. ولأن طاقة فوتون UV والطاقة الحركية للإلكترون المنطلق معلومتان، فإننا نستخدم المعادلة

$$h\nu = IE + \frac{1}{2}mv^2$$

حيث v هي تردد ضوء UV، و m و u هما كتلة الإلكترون وسرعته على الترتيب. وُجد في إحدى التجارب أن الطاقة الحركية للإلكترون المنطلق من البوتاسيوم هي $5.34 \times 10^{-19} \text{ J}$ وذلك عند استخدام مصدر UV بطول موجة 162 nm. احسب طاقة تآين البوتاسيوم. كيف تستطيع أن تتأكد أن طاقة التآين هذه تخصّ فعلاً الإلكترون الموجود في مستوى التكافؤ (أي الإلكترون الأضعف ارتباطاً)؟

95.8 أعطيت لطالب عينات لثلاثة من العناصر: X و Y و Z التي تعود إلى

- (ج) شبه معدن قاس وله درجة انصهار مرتفعة (النيوم Al)
- (د) غاز عديم اللون والرائحة (فلور F_2)
- (هـ) معدن أكثر نشاطاً من الحديد، ولا يتآكل في الهواء. صوديوم (Na)
- 105.8 عندما يُحرق معدن الماغنسيوم في الهواء، يتكون ناتجان A و B. يتفاعل A مع الماء مكوناً محلولاً قاعدياً، ويتفاعل B مع الماء ليكوّن محلولاً مماثلاً مثلما هو A. إضافة إلى غاز له رائحة نفاذة، تعرّف إلى A و B واكتب معادلات التفاعلات.

التأين الثانية)، وهكذا للباقي. (أ) وضع لكل من I_1 وحتى I_{11} الإلكترونات التي في الأغلاف. أي $1p$ ، $2s$ ، $2p$ و $3s$. (ب) ماذا تستنتج بخصوص المستويات الإلكترونية الرئيسة من خلال الفواصل الظاهرة في المنحنى؟

102.8 احسب أقصى طول للموجة الضوئية (بالنانومتر) اللازمة لتأين ذرة صوديوم واحد.

103.8 طاقات التأين الأربع الأولى لأحد العناصر هي 1450، 738، 1.1×10^4 kJ mol⁻¹، 7.7×10^3 kJ mol⁻¹، أي من المجموعات ينتمي هذا العنصر؟ لماذا؟

104.8 صل بين العناصر في العمود الأيسر والوصف الملائم لها في العمود الأيمن:

- (أ) غاز أخضر مُصفرُّ يتفاعل مع الماء (نيتروجين N_2)
- (ب) معدن ليّز يتفاعل مع الماء لينتج الهيدروجين (بورون B)

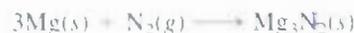
مسائل خاصة

- (أ) أوضح Ramsay و Rayleigh فيما بعد، بمعاونة Sir William Crookes، وهو مخترع أنبوب التفريغ. أن الأرجون عنصر جديد. صف طبيعة التجربة التي أوصلتهم إلى هذا الاستنتاج.
- (ب) لماذا استغرق اكتشاف الأرجون وقتاً طويلاً؟
- (ج) لماذا لم يستغرق اكتشاف باقي الغازات النبيلة سوى القليل من الوقت نسبياً بعد اكتشاف الأرجون؟
- (د) لماذا كان الهيليوم آخر ما اكتشف من الغازات النبيلة على الأرض؟
- (هـ) المركب الوحيد المؤكد للرادون هو فلوريد الرادون، RnF_2 . اذكر سببين لقلّة عدد المركبات المعروفة للرادون.
- 107.8 ارسم بيانياً، وعلى المنحنى نفسه، الشحنة النووية الفعّالة (بين الأقواس) ونصف القطر الذري (انظر الشكل 4.8) مقابل العدد الذري لعناصر الدورة الثانية: N(3.90)، O(4.55)، F(5.20)، Ne(5.85). علّق على المنحنى.

108.8 عيّن الفيزيائي البريطاني (Lord Rayleigh) أعوام 1800 المتأخرة للكتل الذرية لعدد من العناصر بشكل دقيق. لكنه حصل على نتيجة مـحيرة في حاة النيتروجين. من الطرق التي استخدمها لتحضير نيتروجين التفكك الحراري للأمونيا.



تبدأ الطريقة الأخرى بالهواء، حيث يتم التخلص من الأكسجين، وثاني أكسيد الكربون وبخار الماء. كان النيتروجين المستخلص من الهواء على الدوام، أكثر (بمقدار 0.5 المئة تقريباً) من النيتروجين المستخلص من الأمونيا. فيما بعد، قام الكيميائي الإنجليزي (Sir William Ramsay) بتمرير النيتروجين، الذي حصل عليه من الهواء بطريقة (Rayleigh)، على ماغنسيوم ساخن لدرجة الاحمرار بهدف تحويله إلى نيتريد تاغنسيوم



بعد أن تفاعل النيتروجين كله مع الماغنسيوم، بقي غاز مجهول لم يتحد مع أي شيء. تمّ قياس الكتلة الذرية لهذا الغاز، فكانت 39.95 amu. أطلق Ramsay على هذا الغاز اسم أرجون، ويعني "الكسلان" باللاتينية.

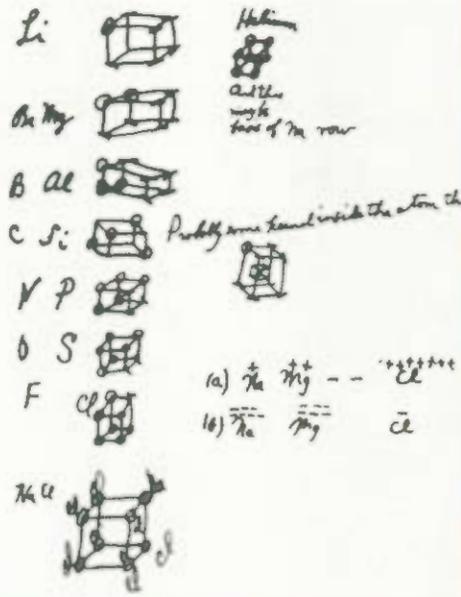
- 108.8 طاقة التأين لعنصر ما هي 412 kJ/mol. ولكن عندما تكون ذرات هذا العنصر في حالتها المثارة الأولى، فإن طاقة تأينها هي 126 kJ/mol فقط. استناداً إلى هذه المعلومات، احسب طول موجة الضوء المنبعث نتيجة الانتقال من الحالة المثارة الأولى إلى الحالة المستقرة.
- 109.8 بالرجوع إلى الجدول 2.8، فسّر لماذا طاقة التأين الأولى للهيليوم أقل من ضعفي طاقة تأين الهيدروجين، أمّا طاقة التأين الثانية للهيليوم فهي أكبر من ضعفي طاقة تأين الهيدروجين. (مساعدة: حسب قانون

كولومب، فإن طاقة شحنتي Q_1 و Q_2 متباعدتان بمسافة r تتناسب مع $(Q_1 Q_2 / r)$
 110.8 إن نترات الأمونيوم ($NH_4 NO_3$) هي أهم سماد نيتروجيني في العالم. اشرح كيف يحضّر هذا المركب. انطلاقاً من الهواء، والماء بوصفها مواد بادئة، يتوافر لديك كل ما تحتاج إليه من تجهيزات لهذا الغرض

إجابة التمارين التطبيقية

- 1.8 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ (أ) هو أحد العناصر المثلثة (ب) $Li > Be > C$ 2.8 (ج) مغناطيسي. N^3 (ج) Au^3 (ب) Li^+ (أ) 3.8 N (أ) 4.8 Mg (ب) 5.8 لا
- 6.8 (أ) أمفوتيري، (ب) حمضي، (ج) قاعدي.

قام لويس بوضع مخطط لفكرته بخصوص قاعدة الأوكتت على غلاف إحدى الرسائل.



الروابط الكيميائية I: الرابطة التساهمية Chemical Bonding I: The Covalent Bond

مفاهيم أساسية

الرابطة الأيونية: هي القوة الإلكترونية التي تجمع بين الكاتيونات والأيونات في المركب الأيوني. طاقة الشبكة البلورية تحدد ثبات المركبات الأيونية.

الرابطة التساهمية: اقترح لويس تكوين رابطة تساهمية تتقاسم فيها الذرات زوجين من الإلكترونات أو أكثر. وقد جاءت نظرية الأوكتت (الثماني) للتحقق من صحة بنائات لويس. وتنص هذه القاعدة على أن الذرة تسعى لتكون روابط إلى أن تصبح محاطة بثمانية إلكترونات تكافؤية باستثناء الهيدروجين.

مميزات بنائات لويس: إضافة إلى الروابط التساهمية يظهر بناء لويس أيضًا المزدوجات الحرة (Lone pairs). وهي الأزواج الإلكترونية غير المشاركة في الربط. بناء الرنين هو واحد من بنائي لويس أو أكثر للجزيء نفسه الذي لا يمكن وصفه بشكل تام بواسطة بناء لويس واحد فقط.

استثناءات قاعدة الأوكتت: تنطبق قاعدة أوكتت بشكل رئيس على عناصر الدورة الثانية. الأصناف الثلاثة لاستثناءات قاعدة أوكتت هي: أ- الأوكتت غير التام؛ حيث تمتلك ذرة في جزيء ما أقل من ثمانية إلكترونات تكافؤ. ب- الجزيئات ذات الإلكترونات الفردية؛ وهي التي تمتلك عددًا فرديًا من إلكترونات التكافؤ. ج- الأوكتت الممتد، وفيه تمتلك الذرة أكثر من ثمانية إلكترونات تكافؤ. ومن الممكن تفسير هذه الاستثناءات بنظريات ترابط أكثر تطورًا.

الكيمياء الحرارية المستندة إلى إنثالبي الرابطة: يقدر تغير إنثالبي التفاعل من خلال معرفة قوة الروابط التساهمية أو إنثالبي الروابط.

موضوعات الفصل

9. رموز لويس النقطية 280.
9. الرابطة الأيونية 281
9. الطاقة الشبكية للمركبات الأيونية 283.
- دورة بورن - هابر لتعيين الطاقات الشبكية.
9. الرابطة التساهمية 285.
9. الكهروسلبية 287.
- الكهروسلبية وعدد التأكسد.
9. كتابة بنائات لويس 291.
9. الشحنة الرسمية وبناء لويس 293.
9. مفهوم الرنين 296.
9. استثناءات قاعدة الأوكتت 298.
- الأوكتت غير المكتمل • الجزيئات فردية الإلكترونات.
- الأوكتت الممتد.
9. إنثالبي الرابطة 302.
- استخدام إنثالبي الرابطة في الكيمياء الحرارية.



نشاط تفاعلي

ملخص النشاط

5. نشاط تفاعلي: بناء لويس النقطي (6.9).
6. نشاط تفاعلي: الرنين (8.9).
7. رسم متحرك: الرنين (8.9).
8. نشاط تفاعلي: استثناءات قاعدة أوكتت (9.9).
9. نشاط تفاعلي: الروابط الأيونية (2.9).
9. نشاط تفاعلي: دورة بورن - هابر فلوريد الليثيوم (3.9).
9. رسم متحرك: الروابط الأيونية مقابل التساهمية (4.9).
9. نشاط تفاعلي: الروابط التساهمية (4.9).

1.9 رموز لويس النقطية Lewis Dot Symbols

لقد أدى تطوير الجدول الدوري ومفهوم التركيب الإلكتروني إلى تمكين الكيميائيين من تفسير تكوّن الجزيئات والمركبات. في هذا التفسير الذي وضعه الكيميائي الأمريكي جلبرت لويس، فإن الذرات تقترب بهدف الوصول إلى بناء إلكتروني أكثر استقراراً. وتكون حالة الاستقرار القصوى بأن تصبح ذرة أحد الغازات النبيلة أيّزو إلكترونية. عند تكوين الذرات لرابطة، فإن اتصالها يتم عن طريق أجزاءها الخارجية فقط. لذا، فمنه ما ندرس الترابط الكيميائي، فإننا نمنى أساساً بالإلكترونات الذرات التكافئية. ومن أجل تتبّع إلكترونات التكافؤ في التفاعل الكيميائي، وللتأكد أن عدد الإلكترونات الكلي لم يتغير، يستخدم الكيميائيون نظام النقط الذي ابتدعه لويس، ويسمى رموز لويس النقطية. يتألف رمز لويس النقطي من رمز العنصر ونقطة واحدة لكل إلكترون تكافؤ لذرة العنصر. يوضح الشكل 1.9 رموز لويس النقطية للعناصر الممثلة والغازات النبيلة. لاحظ أن - باستثناء الهيليوم - عدد إلكترونات التكافؤ التي تمتلكها الذرة هو رقم مجموعة العنصر نفسه؛ فمثلاً، Al هو عنصر من المجموعة 1A وله نقطة واحدة للإلكترون تكافؤ واحد؛ Be عنصر من المجموعة 2A، وله إلكترونات تكافؤ (نقطتان)؛ وهكذا. لعناصر المجموعة الواحدة تراكيب إلكترونية خارجية متشابهة. ولذلك، لها بناءات لويس نقطية متشابهة. إن المعان الانتقالية؛ للإنتانييدات، والأكتينيدات جميعها لها مستويات داخلية غير ممتلئة تماماً، ولذلك ليس بمقدورنا - بشكل عام - أن نكتب لها بناءات لويس نقطية.

سوف نتعلم في هذا الفصل استخدام الجدول الدوري والتراكيب الإلكترونية؛ لكي نتنبأ بنوع الروابط التي سوف تكونها الذرات، وكذلك عدد الروابط التي تستطيع ذرة لعنصر ما أن تكونها، إضافة إلى نيات الناتج.

1 1A	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A	
·H	·Be·											·B·	·C·	·N·	·O·	·F·	·Ne·	
Li	Mg	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B		9	10	11 1B	12 2B	·Al·	·Si·	·P·	·S·	·Cl·	·Ar·
K	Ca											·Ga·	·Ge·	·As·	·Se·	·Br·	·Kr·	
Rb	Sr											·In·	·Sn·	·Sb·	·Te·	·I·	·Xe·	
Cs	Ba											·Tl·	·Pb·	·Bi·	·Po·	·At·	·Rn·	
Fr	Ra																	

الشكل 1.9

بناءات لويس النقطية للعناصر الممثلة والغازات النبيلة، يمثل عدد النقاط غير المزدوجة عدد الروابط التي يمكن لذرة العنصر تكوينها في مركب.

2.9 الرابطة الأيونية The Ionic Bond

نشاط تفاعلي
الروابط الأيونية ARIS



فلوريد الليثيوم. يتم الحصول على LiF صناعياً (مثل غالبية المركبات الأيونية) عن طريق تنقية الخامات المعدنية التي تحتوي على المركب.

رأيت في الفصل 8 كيف أن ذرات العناصر ذات طاقات التأيين المنخفضة تميل إلى تكوين كاتيونات، أما الذرات تلك التي لها ألفة إلكترونية مرتفعة فإنها تميل إلى تكوين أنيونات. كقاعدة. فإن العناصر التي تكوّن الكاتيونات في تركيبات الأيونية هي على الأغلب المعادن القلوية والقلويات الترابية. والعناصر التي تكون الأنيونات هي على الأغلب الهالوجينات والأكسجين. لذلك، فإن كثيراً من المركبات الأيونية تجمع بين أحد عناصر المجموعة IA أو 2A المعتية مع واحد من الهالوجينات أو الأكسجين. إن **الرابطة الأيونية** هي القوة الإلكترونية التي تعمل على تماسك الأيونات معاً في مركب أيوني. تأمل - على سبيل المثال - تفاعل الليثيوم مع الفلور لتكوين فلوريد الليثيوم. وهو مسحوق أبيض سام يستخدم لخفض درجة انصهار مادة اللعاب. وفي صناعة السيراميك. التركيب الإلكتروني لليثيوم هو $1s^2 2s^1$ وللفلور $1s^2 2s^2 2p^5$. وعند اتصال ذرتي الليثيوم والفلور معاً، فإن إلكترون $2s^1$ التكافئي الخرجي في الليثيوم ينتقل إلى ذرة الفلور. باستخدام رموز لويس النقطية، فإننا نمثل التفاعل على هذه الصورة:



للتبسيط: دعنا نتخيل أن هذا التفاعل يحدث بخطوات منفصلة - أولاً تأين الليثيوم:



ومن ثم اكتساب الفلور للإلكترون:



وبمبدء، تخيل أن الأيونين المنفصلين يقترنان لتكوين وحدة LiF:



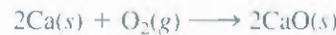
لاحظ أن مجموع هذه المعادلات الثلاثة هو:



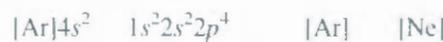
وهي المعادلة (9.9) نفسها. الرابطة الأيونية في LiF هي التجاذب الإلكتروني بين أيون الليثيوم موجب الشحنة وأيون الفلوريد سالب الشحنة. أما المركب نفسه فهو متعادل كهربائياً.

هناك كثير من التفاعلات الأخرى المعروفة التي تؤدي إلى تكوين روابط أيونية. يحترق الكالسيوم مع الأكسجين

على سبيل المثال - ليكون أكسيد الكالسيوم:



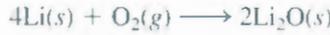
فإذا حترضنا أن جزيء O_2 ثنائي الذرة ينفصل بداية إلى ذرات من الأكسجين (سوف نلقي نظرة لاحقاً على طاقة هذه الخطوة). فإننا نستطيع أن نمثل التفاعل برمز لويس هكذا.



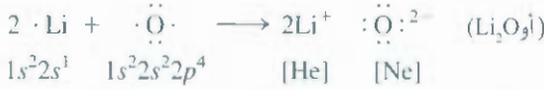
هناك انتقال للإلكترونين من ذرة الكالسيوم إلى ذرة الأكسجين.

لاحظ أن أيون الكالسيوم الناتج (Ca^{2+}) يمتلك التركيب الإلكتروني للأرجون. وأن أيون الأكسيد (O^{2-}) هو أيون إلكتروني مع النيون، وأن المركب (CaO) متعادل كهربائياً.

في كثير من الحالات، لا يحمل كل من الكتيون والأيون الشحنات نفسها، ومعادلة احتراق الليثيوم في الهواء مثلاً، تتكوّن أكسيد الليثيوم (Li_2O)، هي:

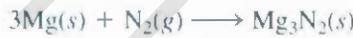


وباستخدام رموز لويس النقطية، نكتب

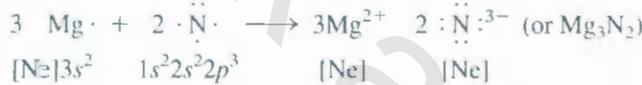


تكتسب ذرة الأكسجين إلكترونين في هذه العملية (واحد من كل ذرة من ذرتي الليثيوم) لتكوّن أيون الأكسيد. يون الليثيوم أيزو إلكتروني مع الهيليوم.

عندما يتفاعل الماغنسيوم مع النيتروجين عند درجات حرارة مرتفعة، يتكون مركب صلب أيضاً من نيتريد الماغنسيوم (Mg_3N_2):



أو



يشتمل التفاعل على انتقال ستة إلكترونات (اثنان من كل ذرة Mg) إلى ذرتين من النيتروجين إن أيون الماغنسيوم (Mg^{2+}) وأيون النيترايد (N^{3-}) الناتجين هما أيزو إلكترونيان مع النيون. ولأن هناك ثلاثة أيونات $+2$ وأيونين -3 ، فإن الشحنات موزونة، والمركب متعادلاً كهربائياً كذلك.

مثال 1.9

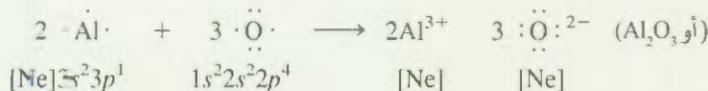
استخدم رموز لويس النقطية لتوضيح تكوّن أكسيد الألمنيوم (Al_2O_3).

الاستراتيجية: نستخدم التبادل الكهربائي مرشداً لنا في كتابة صيغ المركبات الأيونية، أي إن مجموع الشحنات الموجبة للكاتيونات يجب أن يساوي مجموع الشحنات السالبة للأنيونات.

الحل: إن رموز لويس النقطية لكل من Al و O. وفقاً للشكل 1.9، هي:



ولأن الألمنيوم يميل إلى تكوين الكاتيون (Al^{3+}) والأكسجين الأنيون (O^{2-}) في المركبات الأيونية، فإن انتقال الإلكترونات هو من Al إلى O. هناك ثلاثة إلكترونات تكافؤ لكل ذرة Al؛ وتحتاج كل ذرة O لثلاثة إلكترونات لتكوّن أيون O^{2-} ، الذي هو أيزو إلكتروني مع النيون. لذلك، فإن أبسط نسبة للتبادل بين Al^{3+} و O^{2-} هي 3:2؛ الشحنة الكلية لأيونين Al^{3+} هي +6، والشحنة الكلية لثلاثة أيونات O^{2-} هي -6. وبذلك، فالصيغة الأولية لأكسيد الألمنيوم هي Al_2O_3 ، والتفاعل هو:



التحقق: تأكد أن عدد إلكترونات التكافؤ (24) هو نفسه في طرفي المعادلة. هل المعاملات في Al_2O_3 هي أصغر أعداد صحيحة ممكنة؟

مثال تطبيقي: استخدم رموز لويس النقطية لتمثيل تكوّن هيدريد الباريوم.



الخام المعدني كوروندم (Al_2O_3).

مسائل مشابهة: 17.9، 18.9.

3.9 الطاقة الشبكية للمركبات الأيونية Lattice Energy of Ionic Compounds

نستطيع التنبؤ بقابلية العناصر لتكوين مركبات أيونية من طاقة التأين والألفة الإلكترونية. ولكن، كيف بمقدورنا أن نُقدِّر ثبات المركب الأيوني؟ يتعلق تعريف طاقة التأين والألفة الإلكترونية بعملية تتم في الوسط الغازي، غير أن المركبات الأيونية جميعها هي في حالة الصلابة عند 1 atm و 25°C. إن الحالة الصلبة هي وسط مختلف تماماً لأن كل تايون في الطور الصلب يكون محاطاً بعدد معين من الأنيونات، وبالعكس. ولذلك، فإن الاستقرار الكلي لمركب أيوني صلب يعتمد على الأفعال المتبادلة لكل هذه الأيونات، وليس فقط على الفعل المتبادل بين كاتيون منفرد وأنيون منفرد أيضاً. إن المعيار الكمي لاستقرار أي مركب أيوني صلب هو **طاقته الشبكية**. وتعرف بأنها الطاقة اللازمة لفصل مول واحد من مركب أيوني صلب فصلاً تاماً إلى أيونات غازية.

دورة بورن - هابر لتعيين الطاقات الشبكية

The Born-Haber Cycle for Determining Lattice Energies

من غير الممكن قياس الطاقة الشبكية (أو الشبكية) بشكل مباشر. ولكن، إذا كنا نعرف تركيب المركب الأيوني وتكوينه، فإن بمقدورنا أن نحسب الطاقة الشبكية للمركب باستخدام قانون كولب الذي ينص على أن طاقة الوضع (E) بين أيونين تتناسب طردياً مع حاصل ضرب شحنتاهما، وعكسياً مع المسافة الفاصلة بينهما. إن طاقة الوضع لأيون Li^+ وأيون F^- المنفصلين، بينهما مسافة مقدارها r ، هي:

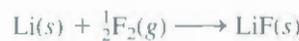
$$E \propto \frac{Q_{\text{Li}^+} Q_{\text{F}^-}}{r}$$

$$E = k \frac{Q_{\text{Li}^+} Q_{\text{F}^-}}{r} \quad (9.9)$$

حيث Q_{Li^+} و Q_{F^-} هما الشحنتان على أيوني Li^+ و F^- ، وأن k هو ثابت التناسب. ولأن Q_{Li^+} شحنة موجبة و Q_{F^-} سالبة، فإن E هي كمية سالبة، وأن تكون الرابطة الأيونية بين Li^+ و F^- هي عملية طاردة للحرارة. لذلك، فإن معكس العملية يتطلب طاقة (أي إن طاقة LiF الشبكية موجبة). لذا، فإن زوج أيونات Li^+ و F^- المرتبط هو أكثر استقراراً من أيوني Li^+ و F^- المنفصلين.

ويمكننا أيضاً تعيين الطاقة الشبكية بشكل غير مباشر، وذلك بأن نفترض أن تكون المركب الأيوني يحدث بسلسلة خطوات. تعتمد هذه الطريقة - تعرف **بدورة بورن هابر** - على الصلة بين الطاقة الشبكية للمركبات الأيونية وطاقات التأين، والألفة الإلكترونية، وخصائص ذرية وجزئية أخرى. وأساسها قانون هيس (راجع الفقرة 6.6) تُحدِّد دورة بورن هابر - التي وضعها كل من الفيزيائي الألماني ماكس بورن والكيميائي الألماني فريتز هابر، الخطوات المختلفة التي تسبق عملية تكوين المركب الأيوني الصلب. سوف نوضح استخدامها من خلال إيجاد الطاقة الشبكية لفلوريد الليثيوم.

تأمل التفاعل بين الليثيوم والفلور:



إن **تغير الإنثالبي القياسي** لهذا التفاعل هو -594.1 kJ/mol . (لأن المتفاعلات والنواتج هي في حالاتها القياسية، أي عند 1 atm فإن تغير الإنثالبي هو أيضاً إنثالبي التكوين لـ LiF). وحيث إننا نذكر أن مجموع تغيرات الإنثالبي لمجموعة الخطوات يساوي تغير الإنثالبي للتفاعل الكلي (-594.1 kJ/mol)، فإننا نستطيع أن نتبع تكون LiF من عناصره من خلال خمس خطوات. قد لا تحدث العملية بهذه الطريقة تماماً، ولكن يمكننا أن نُحلل تغيرات الطاقة

لأن الطاقة = القوة × المسافة، فإن قانون كولب يمكن أن يصاغ هكذا

$$F = k \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$$

حيث F هي القوة بين الأيونين.

نشاط تفاعلي

دورة بورن - هابر لفلوريد

الليثيوم ARIS

تفاعلات

لعملية تكوّن المركب الأيوني بتطبيق قانون هيس عن طريق ما يأتي:

1. حوّل الليثيوم الصلب إلى بخار ليثيوم (تحول الصلب مباشرة إلى غاز هو تسام):



طاقة التسامي لليثيوم هي 155.2 kJ/mol.

2. قم بتفكيك $\frac{1}{2}$ مول غاز F_2 إلى ذرات F غازية منفصلة:



الطاقة اللازمة لكسر الروابط في مول واحد من جزيئات F_2 هي 150.6 kJ. إننا نعمل هنا على كسر الرابطة

الموجودة في نصف مول F_2 . لذلك، فإن التغير في الإنثالبي هو 150.6/2، أو 75.3 kJ/mol.

3. قم بتأيين مول واحد من ذرات Li الغازية (انظر الجدول 3.8):



تتعلق هذه العملية بتأيين الليثيوم الأول.

4. أضف مولاً واحداً من الإلكترونات إلى مول واحد من ذرات F الغازية. إن تغير الطاقة لهذه العملية هو معكوس

الألفة الإلكترونية كما نوقش في صفحة 259 (انظر الجدول 3.8):



5. اجمع بين مول واحد من Li^+ الغازي و مول واحد من F^- لتكوّن مولاً واحداً من LiF الصلب:

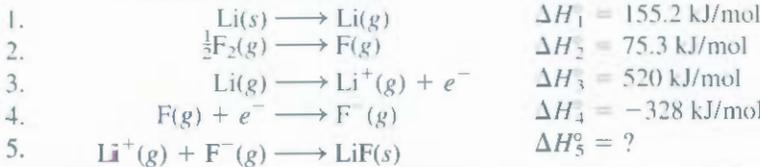


إن معكوس الخطوة 5.



يُعرّف طاقة LiF الشبكية. لذلك، فإن الطاقة الشبكية لها المقدار نفسه مثل ΔH_5° ولكنها معكوسة الإشارة على

الرغم من أننا لا نستطيع تعيين ΔH_5° مباشرة، لكننا نستطيع حساب قيمتها بالطريقة الآتية:



وبحسب قانون هيس، فإن

$$\Delta H_{\text{التفاعل الكلي}}^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ$$

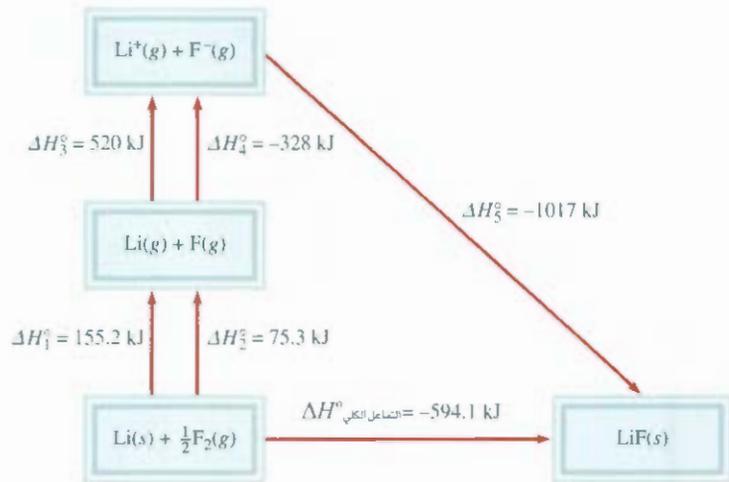
أو

$$-594.1 \text{ kJ/mol} = 155.2 \text{ kJ/mol} + 75.3 \text{ kJ/mol} + 520 \text{ kJ/mol} - 328 \text{ kJ/mol} + \Delta H_5^\circ$$

ترتبط ذرات F في جزيء F_2 برابطة تساهمية. الطاقة اللازمة لكسر الرابطة هي إنثالبي الرابطة (انظر بند 10.9)

الشكل 2.9

دورة بورن - هابر لتكوين مول واحد من
LiF الصلب.



إنه فإن.

$$\Delta H_5^\circ = -1017 \text{ kJ/mol}$$

وطاقة LiF الشبكية هي +1017 kJ/mol.

الجدول 1.9

الطاقة الشبكية ودرجة
الانصهار لبعض المركبات
الأيونية

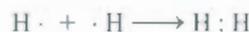
درجة الانصهار (°C)	الطاقة الشبكية (kJ/mol)	المركب
845	1017	LiF
610	828	LiCl
801	788	NaCl
750	736	NaBr
714	2527	MgCl ₂
2800	3890	MgO
2580	3414	CaO

يلخص الشكل 2.9 دورة بورن - هابر لـ LiF. تتطلب الخطوات 1، و2، و3 جميعها طاقة. أما الخطوتان 4 و5 فتتقان طاقة. لأن ΔH_5° هي كمية كبيرة وسالبة. فإن طاقة LiF الشبكية هي كبيرة وموجبة. ما يفسر استقرار LiF الصلب. فكلما كانت الطاقة الشبكية أكبر، كان المركب الأيوني أكثر ثباتاً. تذكر دائماً أن الطاقة الشبكية هي كمية موجبة؛ لأن انفصال الأيونات مادة صلبة إلى أيونات في الطور الغازي هو عملية ماصة للحرارة بحسب قانون كويب.

يبين الجدول 1.9 الطاقات الشبكية ودرجات الانصهار لعدد من المركبات الأيونية المعروفة. وهناك علاقة طرسة بين الطاقة الشبكية ودرجة الانصهار؛ فكلما كانت الطاقة الشبكية أعلى، كانت المادة الصلبة أكثر ثباتاً والأيونات أشد ترابطاً. يتطلب مثل هذا الصلب كمية أكبر من الطاقة لينصهر. ولذلك فإن درجة انصهاره أعلى من درجة انصهار لصلب الذي طاقته الشبكية منخفضة. لاحظ أن لكل من MgO، و CaO، و MgCl₂ طاقات شبكية عالية. إن أولى هذه المركبات الأيونية يحتوي كاتيوناً ثنائي الشحنة (Mg^{2+}) وفي المركب الثاني والثالث منها أفعال متبادلة بين كينونات ثنائية الشحنة (Mg^{2+} أو Ca^{2+} و O^{2-}). إن قوة التجاذب الكولومبي بين أيونين ثنائيي الشحنة. أو بين أيون ثنائي الشحنة وآخر أحادي الشحنة. هي أقوى بكثير منها بين أيونات وكاتيونات أحادية الشحنة.

4.9 الرابطة التساهمية The Covalent Bond

على الرغم من أن مفهوم الجزيئات يعود إلى القرن السابع عشر، لكن إدراك الكيميائيين لكيفية تكوينها وأسبابها لم يتأ إلا في مطلع القرن العشرين. لقد كان أول الإنجازات المهمة هو اقتراح جليبرت لويس أن الرابطة الكيميائية تتضمن تشارك الذرات بالإلكترونات. لقد مثل تكوين الرابطة الكيميائية في H_2 بالآتي:



إن هذا النوع من الازدواج الإلكتروني هو مثال لرابطة تساهمية، وهي رابطة يتم فيها تقاسم إلكترونين بواسطة ذرتين. تحتوي المركبات التساهمية على روابط تساهمية فقط. ومن أجل التبسيط، فإن زوجي الإلكترونات

رسوم متحركة:

الرابطة الأيونية مقابل

التساهمية ARIS. رسوم متحركة



المشتركين يمثلان بخط واحد. لذلك فالرابطة التساهمية في جزيء الهيدروجين تكتب على شكل $H-H$. يجذب كل إلكترون من زوجي الإلكترونات المشتركة إلى نواة كل من الذرتين، ويعمل هذا التجاذب على تماسك الذرتين في H_2 معاً. وأنه المسؤول عن تكوّن الروابط التساهمية في الجزيئات الأخرى كذلك.

تستخدم في الربط التساهمي للذرات متعددة الإلكترونات الإلكترونية التكافئية فقط. تمل جزيء النيتروجين، F_2 التوزيع الإلكتروني لذرة F هو $1s^2 2s^2 2p^5$. إن طاقة إلكترونات $1s$ منخفضة، وتمكث ميطم الوقت قريبة من النواة. لهذا السبب، فإنها لا تشارك في تكوين الرابطة. وهكذا، فإن لكل ذرة F سبعة إلكترونات تكافئية (الإلكترونات $2s$ و $2p$)، وهناك إلكترون منفرد واحد على F ، بحسب الشكل 1.9، ولذلك، فإن تكوّن جزيء F_2 يمكن تمثيله كالآتي:



لاحظ أن إلكتروني تكافؤ فقط شاركا في تكوين F_2 . وتسمى الإلكترونات الأخرى غير الرابطة بالمزدوجات انحرية (Lone pairs) - وهي أزواج الإلكترونات التكافئية غير المشمولة في تكوين الرابطة التساهمية. لذلك، فلك F في F_2 تمتلك ثلاثاً من مزدوجات الإلكترونات الحرة:



تسمى البناءات التي نستخدمها لتمثيل المركبات التساهمية، مثل H_2 و F_2 ، **بناءات لويس** إن بناء لويس عبارة عن تمثيل للربط التساهمي حيث تظهر فيه الإلكترونات المزدوجة المتشاركة إما على شكل خطوط، أو على شكل نقاط مزدوجة بين ذرتين، وتكون المزدوجات الحرة على شكل نقاط مزدوجة على الذرات حينها. ويتم في بناء لويس إظهار إلكترونات التكافؤ فقط.

لنتأمل بناء لويس لجزيء الماء. يبين الشكل 1.9 رمز لويس النقطي للأكسجين ذي النقطتين غير المزدوجتين أو إلكترونين غير مزدوجين، حيث نتوقع أن تتمكن O من تكوين رابطتين تساهميتين. ولأن الهيدروجين يمتلك إلكترونًا واحدًا فقط، فيمكنه تكوين رابطة تساهمية واحدة فقط كذلك. لذا، فإن بناء لويس للماء هو:



تمتلك O ، في هذه الحالة، اثنين من المزدوجات الحرة. أما ذرة الهيدروجين فلا تمتلك أيًا من المزدوجات الحرة لأن إلكترونها الوحيد قد استخدم لتكوين الرابطة التساهمية.

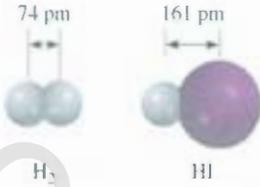
في جزيئات F_2 ، و H_2O ، توصلت ذرات F ، و O إلى تركيبة الغاز النبيل المستقرة بتقاسم الإلكترونات:



إن في تكوّن هذه الجزيئات توضيحًا لقاعدة أوكتت التي وضعها لويس: تميل الذرات - باستثناء ذرة الهيدروجين - إلى تكوين روابط حتى تصبح مُحاطةً بثمانية إلكترونات تكافئية. وبكلمات أخرى، فإن الرابطة التساهمية تتشكل عندما لا يكون هناك ما يكفي من الإلكترونات ليتحقق الأوكنت الكامل لكل ذرة، حيث تتمكن الذرات من إكمال الأوكنت بتقاسم الإلكترونات في الرابطة التساهمية. أما المطلوب بالنسبة إلى ذرة الهيدروجين فهو الوصول إلى البنية الإلكترونية للهيليوم: أي إلكترونين.

ينطبق النقاش على العناصر المثلة فقط. تذكر أن عدد إلكترونات التكافؤ لهذه العناصر يساوي رقم المجموعة (المجموعات 1A - 7A).

نشاط تفاعلي
الروابط التساهمية ARIS.
تفاعلات



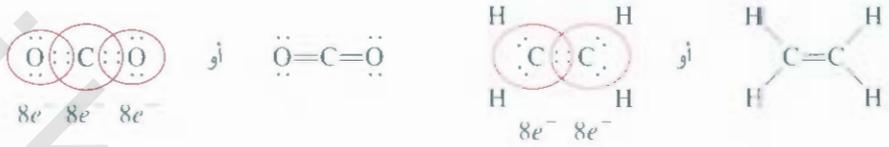
الشكل 3.9

طول الرابطة (نانومتر) في H₂ و HI

فيما بعد، سوف نتعلم كتابة
بناءات لويس المناسبة، ولكننا هنا
نريد فقط أن نستوعب المفردات
المتعلقة بها.

تتطبق نظرية الأوكتت على عناصر الدورة الثانية من الجدول الدوري؛ إذ تمتلك هذه العناصر مستويات فرعية $2s$ و $2p$ فقط، التي بمقدورها استيعاب ما مجموعه ثمانية إلكترونات. عندما تكوّن إحدى ذرات هذه العناصر مركبًا تساهميًا، فإنها تحقق البنية الإلكترونية للغاز النبيل [Ne] بتقاسم الإلكترونات مع الذرات الأخرى في المركب نفسه، سوف نناقش، لاحقًا، عددًا من الاستثناءات لقاعدة الأوكتت، ما يقدم لنا المزيد من الإيضاح حول طبيعة الترابط الكيميائي.

إن الذرات قادرة على تكوين أنواع مختلفة من الروابط التساهمية؛ ففي الرابطة المفردة تماسك ذرتان معًا عن طريق مزدوج إلكتروني واحد، وتتماسك كثير من المركبات بروابط مضاعفة، أي الروابط التي تنشأ عندما تتقاسم ذرتان اثنتان أو أكثر من المزدوجات الإلكترونية. فعندما تتشارك ذرتان بإثنين من المزدوجات الإلكترونية، فإن الرابطة التساهمية تعرف بالرابطة المزدوجة. مثال ذلك، وجود روابط مزدوجة، في جزيئات ثاني أكسيد الكربون (CO_2) وإيثيلين (C_2H_4):



وتنشأ الرابطة الثلاثية عندما تتشارك ذرتان بثلاثة من مزدوجات الإلكترونات. كما في جزيء النيتروجين (N_2):



ويجزيء الأسيثيلين (C_2H_2) رابطة ثلاثية بين ذرتي الكربون في هذه الحالة:



لاحظ أن الإلكترونات التكافئية جميعها في إيثيلين وأسيثيلين قد استخدمت للربط؛ فلا توجد مزدوجات حرّة على ذرات الكربون. وفي الحقيقة، فإن الغالبية العظمى من الجزيئات المستقرة التي تحتوي على الكربون، باستثناء أول أكسيد الكربون، لا تمتلك مزدوجات حرّة على ذرات الكربون.

إن الروابط المضاعفة هي أقل طولًا من الروابط التساهمية المفردة. ويعرف طول الرابطة بأنه المسافة بين نتي ذرتين مرتبطتين برابطة تساهمية في جزيء (الشكل 3.9). يبين الجدول 2.9 أطوال بعض الروابط التي جرى تعيينها عمليًا. إن الروابط الثلاثية بين ذرتين ما، مثل الكربون والنيتروجين، هي أقصر من الروابط الثنائية، التي يبدورها أقصر من الروابط المفردة. وإن الروابط المضاعفة الأقصر هي أكثر ثباتًا من الروابط المفردة، مثل مسترني لاحقًا.

5.9 الكهروسببية Electronegativity

لقد كرنا أن الرابطة التساهمية هي اقتسام زوجين من الإلكترونات بين ذرتين. من المتوقع أن يكون تقاسم الإلكترونات في جزيء مثل H_2 متساويًا - أي إن الإلكترونات تقضي الزمن نفسه، وهي في مجال كل ذرة. غير أنه، في الرابطة التساهمية لجزيء HF، لا تقاسم ذرتا H و F الإلكترونات في الرابطة بشكل متساو؛ لأنهما مختلفان:

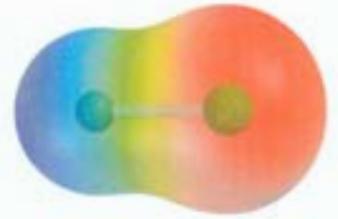


الجدول 2.9

متوسط أطوال الروابط لعدد
من الروابط المفردة، والمزدوجة،
والثلاثية

نوع الرابطة	طول الرابطة (pm)
C—H	107
C—O	143
C=O	121
C—C	154
C=C	133
C≡C	120
C—N	143
C=N	138
C≡N	116
N—O	136
N=O	122
O—H	96

تسمى الرابطة في HF **الرابطة التساهمية المستقطبة**، أو ببساطة رابطة قطبية؛ لأن الإلكترونات تقضي وقتاً أطول وهي قريبة من إحدى الذرتين أكثر من الإلكترونات الأخرى. تشير الدلائل العملية إلى أن إلكترونات في جزيء HF تقضي زمناً أطول قريباً من ذرة F. يمكننا التفكير لهذا الاقتسام غير المتساوي للإلكترونات، بأنه انتقال جزئي للإلكترونات، أو إزاحة للكثافة الإلكترونية، وهذا هو ما يوصف به عادة، من H إلى F (شكل 4.9). يحد هذا الاقتسام غير المتساوي لزوجي الإلكترونات الرابطة إلى كثافة إلكترونية أعلى نسبياً بجوار ذرة الفلور، وبكثافة إلكترونية أقل بجوار ذرة الهيدروجين. يمكن اعتبار الرابطة في HF والروابط القطبية الأخرى بأنها حالة متوسطة بين الرابطة التساهمية (غير القطبية)، حيث تقاسم الإلكترونات متساوياً تماماً من جهة الرابطة الأيونية التي يحدث فيها انتقال كامل تقريباً للإلكترونات من جهة أخرى.



الشكل 4.9

خريطة الجهد الإلكترونيستاتيكي لجزيء HF. يتباين التوزيع بما يشبه قوس قزح. المنطقة الفنية بالإلكترونات هي الحمراء؛ أما الفقيرة إلكترونياً فهي الزرقاء.

إن الخاصية التي تمكننا من التمييز بين رابطة تساهمية غير قطبية وأخرى قطبية هي **الكهروسلبية**، وهي قدرة الذرة على جذب إلكترونات الرابطة الكيميائية نحو نفسها. وللعناصر ذات الكهروسلبية المرتفعة ميل أكبر لجذب الإلكترونات من العناصر ذات الكهروسلبية المنخفضة. مثلما هو متوقع، فإن هناك صلة بين كبر الكهروسلبية، والألفة الإلكترونية، وطاقة التأين. فالكهروسلبية مرتفعة لذرة مثل الفلور، فهي ذات ألفة إلكترونية عالية (تميل لاكتساب الإلكترونات بشدة) وطاقة تأين كبيرة (لا تفقد الإلكترونات بسهولة). من ناحية أخرى فإن الصوديوم له ألفة إلكترونية منخفضة. وطاقة تأين منخفضة أيضاً، وكهروسلبية منخفضة كذلك.

ليس لقيم الكهروسلبية وحدات.

إن الكهروسلبية مصطلح نسبي، أي إنه من غير الممكن قياس الكهروسلبية لعنصر ما إلا قياساً على عنصر أخرى. ابتدع الكيميائي الأمريكي لاينوس باولينج طريقة لحساب الكهروسلبية النسبية لمعظم العناصر. وهذه القيم موضحة في الشكل 5.9. حيث تتكشف، من خلال التفحص الدقيق لها، ميول وعلاقات بين مقادير الكهروسلبية للعناصر المختلفة. إذ تتزايد الكهروسلبية، بشكل عام، من اليسار إلى اليمين ضمن الدورة في الجدول الدوري. كلما تناقصت الخصائص المعدنية للعناصر. وتتناقص الكهروسلبية ضمن كل مجموعة مع ازدياد تعدد الذري، وبإيد الخصائص المعدنية.

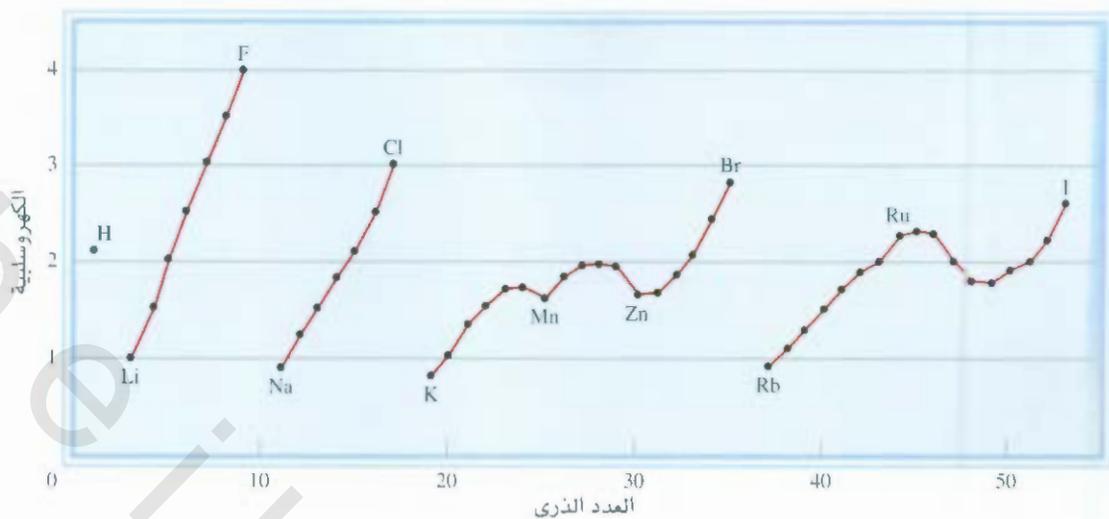
زيادة الكهروسلبية

1A												8A					
H	2A											3A	4A	5A	6A	7A	
2.1	Fe											B	C	N	O	F	
1.0	15											2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	
Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8B	1B	2B	Al	Si	P	S	Cl			
0.9	1.2											1.5	1.8	2.1	2.5	3.0	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.9	1.9	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8	3.0
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5	2.6
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
0.7	0.9	1.0-1.2	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.9	1.9	2.0	2.2	
Fr	Ra																
0.7	0.9																

زيادة الكهروسلبية

الشكل 5.9

الكهروسلبية للعناصر الشائعة.



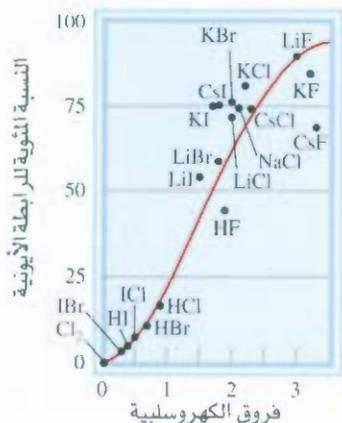
الشكل 6.9

تغير كهروسلبية مع العدد الذري. للهالوجينات أعلى كهروسلبية، وللمعادن القلوية أقلها.

لاحظ أن المعادن الانتقالية لا تساير هذه الميول. توجد العناصر لأعلى كهروسلبية - الهالوجينات، والأكسجين، والنروجين، والكبريت - في الزاوية اليمنى العليا من الجدول الدوري، وتتجمع العناصر الأقل كهروسلبية (المعدن القلوية، والقلوية الترابية) قرب الزاوية اليسرى السفلى. ويوضح الشكل 6.9 هذه التوجهات.

تميل ذرات العناصر ذات الاختلاف الكبير في الكهروسلبية إلى تكوين روابط أيونية (كما جودة في NaCl، وCaO) مع بعضها؛ لأن ذرة العنصر الأقل كهروسلبية تمنح إلكتروناتها لذرة العنصر الأعلى كهروسلبية. تجمع الرابطة الأيونية، بشكل عام، بين ذرة عنصر معدني وذرة عنصر لا معدني. تميل ذرات العناصر ذات كهروسلبية المتقاربة إلى تكوين روابط تساهمية قطبية مع بعضها؛ لأن الإزاحة للكثافة الإلكترونية تكون قليلة عادةً. تتضمن معظم الروابط التساهمية عناصر لا معدنية، إن ذرات العنصر نفسه فقط هي التي يمكن أن ترتبط برابطة تساهمية خالصة، حيث إن لها الكهروسلبية نفسها. إن هذه التوجهات والخصائص هي ما يمكن أن نتنتظره، وذلك بناءً على ما نعرفه بخصوص طاقات التأين والألفة الإلكترونية.

ليس هناك حد فاصل بين الرابطين التساهمية القطبية والأيونية، غير أن القواعد الآتية هي مرشدٌ تقريبي مفيد تتكون رابطة أيونية عندما يكون فارق الكهروسلبية بين الذرتين المترابطتين 2.0 أو أكثر. تنطبق هذه القاعدة على معظم المركبات الأيونية، ولكن ليس جميعها. وتتكون رابطة تساهمية عندما يكون فارق الكهروسلبية دون 0.3، وتصنف الرابطة عادة بأنها رابطة تساهمية ذات قطبية طفيفة، أو غير قطبية. يستخدم الكيميائيون أحياناً الخاصية الأيونية المئوية لتعبير عن طبيعة الرابطة. وللرابطة الأيونية الخالصة ما مقداره 100 في المئة من الخاصية الأيونية، على الرغم من عدم وجود مثل هذه الرابطة، في حين للرابطة التساهمية الخالصة مثل تلك الموجودة في H_2 ما مقداره 0 في المئة من الخاصية الأيونية. مثلما يُظهر الشكل 7.9، فإن هناك صلة بين الخاصية الأيونية المئوية للرابطة وفارق الكهروسلبية بين الذرتين المرتبطتين. وإن هناك صلة بين الكهروسلبية والألفة الإلكترونية، وعلى الرغم أنهما اصطلاحان مختلفان لكن كل منهما يدل على ميل الذرة لجذب الإلكترونات.



الشكل 7.9

العلاقة بين الخاصية الأيونية المئوية واختلاف الكهروسلبية

وفي الوقت الذي تشير فيه الألفة الإلكترونية إلى جذب ذرة معزولة للإلكترون إضافي، فإن الكهر سلبية تحدّد قدرة ذرة ما في رابطة كيميائية (مع ذرة أخرى) على جذب الإلكترونات المشتركة. إضافة إلى ذلك، فإن الألفة الإلكترونية هي مقدار قابل للقياس عملياً، أما الكهرسلبية فهي قيمة تقديرية غير قابلة للقياس.

مثال 2.9

صنّف الروابط الآتية إلى: أيونية، أو تساهمية قطبية، أو تساهمية:

(أ) الرابطة في HCl، و(ب) الرابطة في KF، و(ج) الرابطة CC في H_3CCH_3 .

الاستراتيجية: نتبع قاعدة 2.0 لفارق الكهرسلبية، ونبحث عن المقادير في الشكل 5.9.

الحل: (أ) فارق الكهرسلبية بين H، و Cl هو 0.9، وهو كبير نوعاً ما، ولكنه غير كافٍ (حسب قاعدة 2.0) ليؤهل HCl بوصفه مركباً أيونياً. لذلك، فالرابطة بين H، و Cl هي رابطة تساهمية قطبية.

(ب) فارق السالبة بين K، و F هو 3.2، وهو أكبر بوضوح من علامة 2.0 لذا فالرابطة بين K، و F أيونية.

(ج) إن ذرتي الكربون متماثلتان تماماً، وهما مرتبطتان معاً، وكل منهما مرتبطة بثلاث ذرات H. إذن، فالرابطة بينهما تساهمية خالصة.

تمرين تطبيقي: صنّف الروابط الآتية إلى: تساهمية، تساهمية قطبية، أيونية.

(أ) الرابطة في CsCl، (ب) الرابطة في H_2S ، (ج) الرابطة NN في H_2NNH_2 .

العناصر الأعلى كهرسلبية هي اللامعادن (المجموعات 5A – 7A) والأقل كهرسلبية هي المعادن القلوية والقلوية الترابية (المجموعات 1A – 2A) والألومنيوم. يكون البيريليوم، العضو الأول للمجموعة 2A، مركبات تساهمية غالباً.

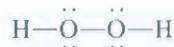
مسائل مشابهة: 37.9، 38.9

الكهرسلبية وعدد التأكسد Electronegativity and Oxidation Number

لقد أوضحنا في الفصل 4 قواعد تحديد أعداد التأكسد للعناصر في مركباتها. إن مصطلح الكهرسلبية يشكل الأسس لهذه القواعد. وتشير أعداد التأكسد في جوهرها إلى عدد الشحنات التي يمكن أن توجد على العرة لو أن الإلكترونات انتقلت انتقالاً تاماً إلى الذرة الأعلى كهرسلبية من بين الذرات المرتبطة معاً في الجزيء.

دعنا نتأمل جزيء NH_3 ، الذي ترتبط فيه ذرة N بثلاثة روابط مفردة مع ذرات H. لأن N أكثر كهرسلبية من H، فإن الكثافة الإلكترونية سيحدث لها إزاحة من H إلى N. ولو أن الانتقال أصبح كاملاً، لقدّمت كل ذرة H إلكترونًا واحدًا إلى N التي سيصبح عليها شحنة مقدارها -3، في حين تكون شحنة كل H هي +. لذلك، فإننا نعطي N عدد تأكسد -3، ونعطي H عدد التأكسد +1 في NH_3 .

إن عدد التأكسد للأكسجين في مركباته -2 عادة، باستثناء بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2)، الذي بناء لويس له هو



إن الرابطة بين ذرتين متماثلتين لا تؤثر في عدد التأكسد لهذه الذرات؛ لأن الإلكترونات في هذه الرابطة متساوية بالتساوي، ولأن عدد التأكسد لذرة H هو +1، فلكل ذرة O عدد تأكسد -1.

هل تستطيع الآن أن تعرف لماذا عدد التأكسد للفلور هو دائماً -1؟ إنه أكثر العناصر المعروفة كهرسلبية، وهو عادة ما يكون رابطة مفردة في مركباته. لذلك سيحمل شحنة مقدارها -1 في حال أن الانتقال الإلكتروني كان تاماً.

9-9 كتابة بنى لويس Writing Lewis Structures

نشاط تفاعلي:
بناء لويس النقطي
ARIS. تفاعلات



على الرغم من أن قاعدة الأوكنت وبنى لويس لا تقدمان صورة متكاملة للربط التساهمي، لكنهما تساعدان على توضيح عملية الترابط في كثير من المركبات، وتفسير خصائص وتفاعلات الجزيئات وتفاعلاتها. لهذا السبب، عليك أن تتدرب على كتابة تراكيب لويس للمركبات حسب الخطوات الأساسية الآتية:

1. اكتب البناء الهيكلي للمركب، مستخدماً الرموز الكيميائية. بحيث تجعل الذرات المرتبطة جنباً إلى جنب. إن هذه المهمة في غاية السهولة في حالة المركبات البسيطة، أما في المركبات الأكثر تعقيداً، فيجب أن تُعطى لنا هذه المعلومة، أو أن نتوصل إليها بذلكنا. عموماً، فإن الذرة الأقل كهروسلبية تحتل الموقع المركزي. ويوجد الهيدروجين والفلور عادة في المواقع الطرفية (النهايات) في بناء لويس.
2. احسب عدد إلكترونات التكافؤ الكلي، مستعيناً عند الضرورة بالشكل. 1.9 أضيف الشحنات السالبة إلى المجموع في حالة الأيونات متعددة الذرات.
(مثلاً، نضيف إلكترونين في حالة أيون CO_3^{2-} لأن الشحنة -2 تدل على أن هناك إلكترونين، إضافة إلى ما تقدمه الذرات). ونطرح عدد الشحنات الموجبة من هذا المجموع في حالة الكاتيونات متعددة الذرات.
(ففي NH_4^+ نطرح إلكترونًا واحدًا؛ لأن شحنة +1 تدل على فقدان إلكترون من مجموعة الذرات).
3. ارسم رابطة مفردة بين الذرة المركزية وكل من الذرات المحيطة بها. ومن ثم أكمل الأوكنت للذرات المرتبطة بالذرة المركزية. (تذكر أن المستوى التكافؤي لذرة الهيدروجين يكتمل بإلكترونين فقط). يجب إظهار الإلكترونات التي تعود للذرة المركزية أو الذرات المحيطة على شكل مزدوجات حرّة إن لم تكن مشاركة في الروابط. العد الكلي للإلكترونات المستخدمة هو الذي تم حسابه في الخطوة 2.
4. بعد الانتهاء من الخطوات 1-3، وفي حال أن الذرة المركزية عليها أقل من ثمانية إلكترونات، حاول عمل روابط مزدوجة أو ثلاثية بين الذرة المركزية والذرات المحيطة مستخدمًا المزدوجات الحرّة من الذرات المحيطة؛ وذلك من أجل إكمال الأوكنت للذرة المركزية.

مثال 3.9

عقب بناء لويس حُراري فلوريد النيتروجين (NF_3) الذي ترتبط فيه ذرات F الثلاثة بذرة N.

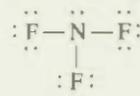
حل: نتبع الخطوات السابقة في كتابة بناء لويس.

خطوة 1: ذرة N أقل كهروسلبية من F؛ لذلك فالبناء الهيكلي لـ NF_3 هو



خطوة 2: التوزيع الإلكتروني للمستوى الخارجي لـ N. و F هو $2s^2 2p^3$ و $2s^2 2p^5$ ، على الترتيب. أي إن لدينا $5 + (3 \times 7) = 26$ إلكترون تكافؤ في NF_3 .

خطوة 3: نرسم رابطة مفردة بين N وكل F، ونكمل الأوكنت لذرات F. ثم نضع الإلكترونين الباقين على N:



(يتبع)

ومن هذا البناء يتوافق مع قاعدة الأوكنت للذرات كافة. فلا حاجة للخطوة 4.



NF_3 غاز غير نشط، عديم اللون والرائحة.

مسألة مشابهة 41.9

التحقق: قم بإحصاء إلكترونات التكافؤ في NF_3 (في الروابط والمزدوجات الحرة). النج هو 26 إلكترونًا، وهو عدد إلكترونات التكافؤ الكلي نفسه على ثلاث ذرات F ($3 \times 7 = 21$) وذرة N واحدة (5).
تمرين تطبيقي: اكتب بناء لويس لسلفيد الكربون (CS_2).

HNO₃ هو إلكتروني قوي.

مثال 4.9

اكتب بناء لويس لحمض نيتريك (HNO_3) الذي تربط فيه ذرات O الثلاثة بذرة النيتروجين للترتيب. وترتبط ذرة الهيدروجين القابلة للتأين بواحدة من ذرات O.

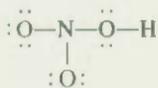
الحل: نتبع الخطوات السابقة في كتابة بناءات لويس.

خطوة 1: البناء الهيكلية لـ HNO_3 هو

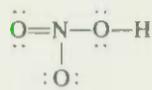


خطوة 2: التوزيع الإلكتروني للمستوى الخارجي لكل من N، O، و H هو $2s^2 2p^3$ ، $2s^2 2p^4$ ، و $1s^1$ على الترتيب، وبذلك، فإن هناك $1 + (3 \times 6) + 5$ ، أي 24 إلكترون تكافؤ في HNO_3 .

خطوة 3: نرسم رابطة تساهمية مفردة بين ذرة N وكل من ذرات الأكسجين الثلاثة. ورابطة تساهمية مفردة بين ذرة O وذرة H. ثم نكمل وضع الإلكترونات لتتوافق وقاعدة أوكتت بالنسبة لذلك:

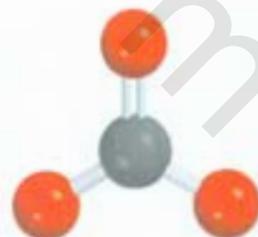


التحقق: تأكد أن الذرات جميعها (عدا H) متوافقة مع قاعدة الأوكتت. قم بإحصاء إلكترونات التكافؤ في HNO_3 (في الروابط والمزدوجات الحرة). النتيجة هي 24 إلكترونًا، وهو العدد الكلي نفسه لإلكترونات التكافؤ على ثلاث ذرات: (3 × 6 = 18) O، و (5) N، و (1) H.



تمرين تطبيقي: اكتب بناء لويس لحمض فورميك (HCOOH).

مسألة مشابهة 41.9

CO₃²⁻

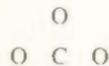
مثال 5.9

اكتب بناء لويس لأيون الكربونات (CO_3^{2-}).

الحل: نتبع الطريقة السابقة في كتابة بناءات لويس، مع ملاحظة أن لدينا أنيونًا بشحنتين سالبتين.

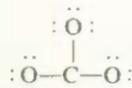
(تجميع)

خطوة 1: يمكننا استنتاج البناء الهيكلي لأيون الكربونات إذا انتبهنا إلى أن C هو أقل كهروسلبية من O. لذلك، فهو على الأغلب يوجد في الموقع المركزي كالآتي:



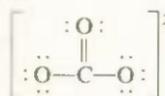
خطوة 2: التوزيع الإلكتروني للمستوى الأخير من C، و O هو $2s^2 2p^2$ و $2s^2 2p^4$ ، على الترتيب، ويمتلك أيون نفسه شحنتين سالبتين. لذا، فالعدد الكلي للإلكترونات هو $2 + (3 \times 6) + 4$ ، أي 24.

خطوة 3: نرسم رابطة تساهمية مفردة بين C وكل من ذرات O، ونجعل ذرات O تحقق قاعدة الأوكنت:



يوضح هذا البناء 24 إلكترونًا بكاملها.

خطوة 4: على الرغم من أن ذرات الأكسجين قد حققت قاعدة الأوكنت، ولكنها لم تتحقق بالنسبة إلى ذرة C. لذا، سنستخدم أحد المزدوجات الحرة من واحدة من ذرات O لتكوين رابطة إضافية مع C. وتكون بذلك قاعدة الأوكنت قد تحققت لذرة C أيضًا:



تحقق، تأكد أن الذرات جميعها متوافقة مع قاعدة الأوكنت. قم بإحصاء الإلكترونات التكافؤ في CO_3^{2-} (في الروابط والمزدوجات الحرة). النتيجة هي 24 إلكترونًا، وهو عدد الإلكترونات التكافؤ الكلي نفسه على ثلاث ذرات: O ($3 \times 6 = 18$)، و C (4)، وشحنتين سالبتين (2).
تدوين تطبيقي: اكتب بناء لويس لأيون النايترات (NO_3^-).

سنستخدم الأقواس لتبيين أن الشحنة $2-$ هي على الجزيء كله

مسألة مشابهة 42.9

7.9 الشحنة الرسمية وبناء لويس

Formal Charge and Lewis Structure

نستطيع تحديد توزيع الإلكترونات في الجزيء ورسم بناء لويس الأكثر صحةً من خلال مقارنة عدد الإلكترونات في الذرة المنفردة بعدد الإلكترونات التابعة لهذه الذرة في بناء لويس. إن الطريقة الحسابية هي كالآتي: عدد الإلكترونات في الذرة المنفردة هو ببساطة عدد الإلكترونات التكافؤ.

(كالمعاد، سنأخذ في حجة إلى الاهتمام بشأن الإلكترونات الداخلية). وإن الإلكترونات التابعة للذرة في الجزيء هي الإلكترونات غير الرابطة إضافة إلى الإلكترونات التي في الروابط بين الذرة وباقي الذرات. لكن، لأن الإلكترونات في الرابطة هي مشتركة، إذن، يجب قسمة الإلكترونات في المزدوجات الرابطة بالتساوي بين الذرات المرتبطة. الشحنة الرسمية لذرة ما هي فرق الشحنة الكهربائية بين إلكترونات التكافؤ للذرة المنفردة وعدد الإلكترونات التابعة لتلك الذرة في بناء لويس.

تحديد عدد الإلكترونات لذرة ما في بناء لويس، تتبع الخطوات الآتية:

إلكترونات الذرة جميعها غير الرابطة هي تابعة للذرة.

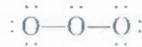
نقوم بكسر الروابط بين الذرة وغيرها من الذرات، ونعد نصف الإلكترونات الرابطة هي لتلك الذرة.

سنفعل عمل على توضيح مفهوم الشحنة الرسمية باستخدام جزيء الأوزون (O_3). وسنسير وفقًا للخطوات التي

الفصل 9 الروابط الكيميائية I: الرابطة المتساهمة

اتبناها في المثاليين 3.9 و 4.9. فترسم بناء O_3 الهيكل، ثم نضع الروابط والإلكترونات لنحقق قاعدة الأوكيت للذرتين الطرفيتين:

يمكنك أن تلاحظ أن قاعدة الأوكيت لم تتحقق للذرة المركزية، على الرغم من استخدام الإلكترونات التي عينا جميعها. لتصويب ذلك: نقوم بتحويل أحد المزدوجات الحرة لواحدة من الذرات الطرفية إلى رابطة ثانية بين الذرة والذرة المركزية، كالآتي:



يمكن الآن حساب الشحنة الرسمية على كل ذرة O وفقاً للمخطط الآتي:

$\ddot{O}=\ddot{O}-\ddot{O}$	
6 6 6	تكافئية -e
6 5 7	تابعة لذرة e-
0 +1 -1	الفرق
	(الشحنة الرسمية)

حيث تشير الخطوط المتعرجة إلى كسر الروابط. لاحظ أن كسر الرابطة المفردة يؤدي إلى انتقال إلكترون واحد، في حين يؤدي كسر الرابطة المزدوجة إلى انتقال إلكترونين لكل ذرة في الرابطة. وهكذا، لذلك فالتحولات الرسمية للذرات في O_3 هي:



يُحذف العدد 1 عادة للشحنات الأحادية الموجبة والسالبة.

سوف تجد القواعد الآتية مفيدة في كتابة الشحنات الرسمية:

1. يجب أن يساوي المجموع الكلي للشحنات الرسمية في الجزيئات صفرًا؛ لأن الجزيئات هي كيونات متعادلة كهربائيًا. (تنطبق هذه القاعدة على جزيء O_3 ، على سبيل المثال).
 2. فيما يتعلق بالكاتيونات، فإن مجموع الشحنات الرسمية يجب أن يساوي الشحنة الموجبة.
 3. يجب أن يكون مجموع الشحنات الرسمية في الأنيونات مساويًا للشحنة السالبة.
- تذكر أن الشحنات الرسمية لا تدل على توزيع حقيقي للشحنات ضمن الجزيء. ليس هنك من دليل، في جزيء O_3 مثلاً، على أن الذرة المركزية تحمل شحنة صافية مقدارها 1- أو أن إحدى الذرات الطرفية تحمل شحنة 1+. إن الغاية من كتابة هذه الشحنات على الذرات هي للمساعدة على التحقق من إلكترونات التكافؤ في الجزيء فقط.

مثال 6.9

اكتب الشحنات الرسمية لأيون الكربونات.

الحل: لقد توصلنا إلى بناء لأيون الكربونات في المثال 5.9:



(يُبع)

يمكن حساب الشحنات الرسمية على الذرات باستخدام الطريقة السابقة.



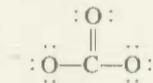
الأوزون السائل دون درجة الغليان (-111.3°C). الأوزون غاز سام، أزرق فاتح برائحة نفاذة.

بناء على ما ذكر، فإن كسر رابطة ثلاثية يؤدي إلى انتقال ثلاثة إلكترونات لكل ذرة في الرابطة.

ذرة C: تمتلك ذرة C أربعة إلكترونات تكافؤ، وليس هناك إلكترونات غير رابطة على الذرة في بناء لويس. ويؤدي كسر الرابطة المزدوجة والرابطين المفردتين إلى انتقال أربعة إلكترونات لذرة C. لذلك فالشحنة الرسمية هي $4 - 4 = 0$.

ذرة O في (C=O): لدى ذرة O ستة إلكترونات تكافؤ، وإن هناك أربعة إلكترونات غير رابطة على الذرة. ويؤدي كسر الرابطة المزدوجة إلى انتقال إلكترونين لذرة O. إذن، تصبح الشحنة الرسمية $6 - 4 - 2 = 0$.

ذرة O في (C-O): لدى هذه الذرة ستة إلكترونات غير رابطة. ويؤدي كسر الرابطة المفردة إلى انتقال إلكترون آخر إليها. لذا، فالشحنة الرسمية هي $6 - 6 - 1 = -1$. وبذلك يكون بناء لويس لـ CO_3^{2-} الذي يظهر الشحنتان الرسمية هو



لتتحقق: لاحظ أن مجموع الشحنتان الرسمية هو 2-، وهي شحنة أيون الكربونات.

تمرين تطبيقي: اكتب الشحنتان الرسمية على أيون النايترات (NO_3^-).

مسألة مشابهة: 42.9.

يوجد أحياناً أكثر من بناء لويس واحد صحيح لكنيون ما. يمكننا، في مثل هذه الحالات اختيار بناء لويس الأكثر قبولاً بناءً على الشحنتان الرسمية، متبعين الإرشادات الآتية:

• النسبة إلى الجزئيات، فإن بناء لويس الذي لا يحتوي على شحنتان رسمية أفضل من البناء الذي يحتوي على شحنتان رسمية.

• بناءات لويس ذات الشحنتان الرسمية الكبيرة ($+3$ ، $+2$ ، -2 ، -3 ، وهكذا) هي أقل قبولاً من البناءات ذات الشحنتان الرسمية الصغيرة.

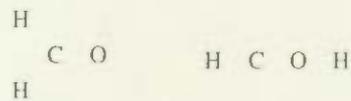
• من بين بناءات لويس المتشابهة في توزيع الشحنتان الرسمية، فإن البناء المفضل هو الذي توجد فيه الشحنتان الرسمية السالبة على الذرات الأعلى كهروسلبية.

مثال 7.9

صمّم الهيدريد (CH_2O) سائل ذو رائحة مُنقّرة، ويستخدم في حفظ العينات المخبرية. ارسم بناء لويس اعض لهذا المركب.

استراتيجية بناء لويس المعقول هو الذي يحقق قاعدة الأوكت للعناصر كلها عدا H. وتوجد فيه الشحنتان الرسمية (إن وجدت) وفقاً لإرشادات الكهروسلبية.

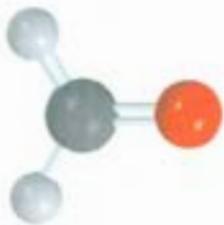
الحل: البناءان الهيكليان الممكنان هما:



(يتبع)

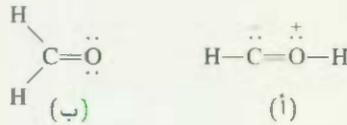
(ب)

(أ)



CH_2O

نرسم بدايةً بناءات لويس لكل من هاتين الإمكانيتين



لإظهار الشحنات الرسمية، نتبع الطريقة المبينة في المثال 6.9.

(أ) تمتلك ذرة C ما مجموعه خمسة إلكترونات (مزدوج حرّ وثلاثة إلكترونات من كسر الرابطة المفردة والرابطة المزدوجة). ونظرًا لأن C لها أربعة إلكترونات تكافؤ، فإن الشحنة الرسمية على الذرة هي $4 - 5 = -1$. يوجد على ذرة O خمسة إلكترونات (مزدوج حرّ وثلاثة إلكترونات من كسر رابطة مفردة، ورابطة مزدوجة). ونظرًا لأن O لها ستة إلكترونات تكافؤ، فإن الشحنة الرسمية على الذرة هي $6 - 5 = +1$.
(ب) تملك ذرة C أربعة إلكترونات من كسر رابطتين مفردتين ورابطة مزدوجة. لذلك، فإن شحنتها الرسمية هي $4 - 4 = 0$. على ذرة O ستة إلكترونات (اثنان من المزدوجات الحرّة، واثنان آخر من كسر الرابطة المزدوجة). لذلك، فإن الشحنة الرسمية على الذرة هي $6 - 6 = 0$. وعلى الرغم من أن البناءين يحققان قاعدة الأوكت، لكن (ب) هو الأكثر قبولًا؛ لأنه لا يحمل شحنات رسمية.

التحقق: تأكد أن العدد الكلي للإلكترونات التكافؤ، في كل حالة، هو 12. هل تستطيع أن تقترح سببين آخرين يجملان (أ) أقل قبولًا؟

تمرين تطبيقي: ارسم بناء لويس الأفضل لجزيء يحتوي على ذرة N، وذرة C، وذرة F.

مسألة مشابهة 43.9

8.9 مفهوم الرنين The Concept of Resonance

إن بناء لويس الذي رسمناه للأوزون (O_3) يحقق قاعدة الأوكت للذرة المركزية؛ لأننا جعلنا بينها وبين وحدة من ذرات O الطرفية رابطة مزدوجة. يمكننا في الواقع أن نجعل الرابطة المزدوجة مع أي من طرفي الجزيء، مثلما يوضح بناء لويس الآتيان:

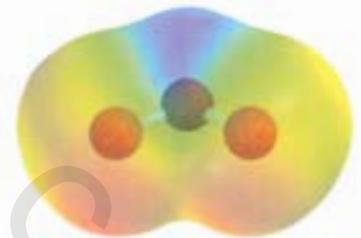


لكنّ أيًا من هذين البناءين لا يتوافق مع أطوال الروابط المعروفة في O_3 .

من المتوقع أن تكون الرابطة O—O أطول من الرابطة O=O لأن الروابط المزدوجة هي أقصر من الروابط المفردة. غير أن الدلائل العملية تبين أن رابطتي الأكسجين - أكسجين متساويتان في الطول (128 pm). ومن أجل التخلص من هذه الإشكالية، نستخدم كلا البناءين لتمثيل جزيء الأوزون:



يُعرف كل من هذين البناءين بأنه **بناء رنين** (resonance structure). فبناء الرنين إذن هو ولد من بين بناءي لويس، أو أكثر، لجزيء واحد لا نستطيع تمثيله بشكل دقيق عن طريق بناء لويس واحد فقط. يدلّ لسهم مزدوج الرأس أن البناءات هي بناءات رنين.



خارطة الجهد الإلكترونيستاتيكي لـ O_3 . تتوزع الكثافة الإلكترونية بانتظام بين ذرتي O طرفيتين.

تشارك تفاعلي الرنين

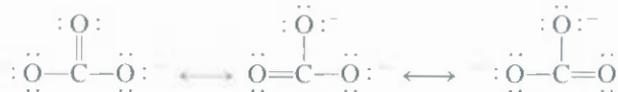
ARIS. تفاعلات

رسوم متحركة الرنين

ARIS. رسوم متحركة

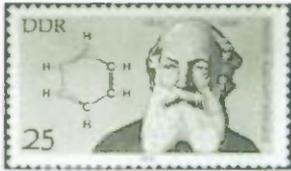
إن تعبير الرنين نفسه يعني استخدام بناءى لوييس، أو أكثر، لتمثيل جزيء معين. فكما أن الرحالة الأوروبي في عصور الوسطى وصف الكركدن بأنه هجين من الجريفين (griffin) ووحيد القرن. وهما حيوانان معروفان. لكنهما خياليان. فإننا كذلك نصف الأوزون، وهو جزيء حقيقي، بدلالة بناءين مألوفين، ولكن لا وجود لهما.

إن الاعتقاد أن جزيئاً مثل الأوزون يتنقل على نحو سريع بين بناء رنين وآخر هو فهم غير صحيح للرنين. ويجب ألا يفيد عن البال أن أي من بناءات الرنين لا يمثل الجزيء الحقيقي على النحو المرصفي، حيث إن له بناء الفريد، الثابت. "البنين" بدعة إنسانية، جاءت لتعالج هذا القصور في نماذج الترابط البسيطة. وعودة إلى التشبيه بالحيوان. فإن الكركدن مخلوق مستقل، وليس شيئاً من التذبذب بين الجريفين ووحيد القرن الأسطوريين! عتل أيون الكربونات مثالاً آخر للرنين:

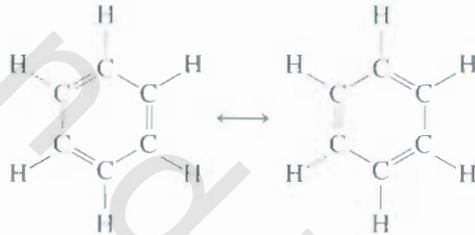


وقسلاً لاثبات العملية. فإن الروابط بين الكربون والأكسجين في CO_3^{2-} جميعها متكافئة. لذلك، فإن خصائص أيون الكربونات يمكن تسجيرها على النحو الأمثل باعتبار بناءات الرنين جميعها معاً.

ينطبق مفهوم الرنين كذلك على الأنظمة العضوية. وخير مثال على ذلك جزيء البنزين (C_6H_6):

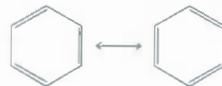


كان أول من اقترح البنية السداسية للبنزين هو الكيميائي الألماني أوجست كيكيولي (1829 - 1896).



لو أن حد بناءات الرنين هذه يمثل البناء الحقيقي للبنزين، لكان هناك طولان مختلفان للروابط بين ذرات C المتجاورة: يدل أحدهما على الرابطة المفردة، والآخر على الرابطة المزدوجة. إن المسافة بين ذرات C المتجاورة جميعها في البنزين هي 140 pm، أي إنها أقصر من رابطة C—C (154 pm) لكنها أطول من رابطة C=C (133 pm).

عناك طريقة أبسط لرسم بناء البنزين وغيره من المركبات التي تحتوي على "حلقة بنزين" وهي بأن يظهر الهيكل فقط دون ذرات الكربون والهيدروجين. واستناداً إلى ذلك، فإن بناءات الرنين تمثل بالآتي:



لاحظ أن ذرات C على زوايا الشكل السداسي، وذرات H قد حُذفت جميعها على الرغم من وجودها، الروابط التي يتم إظهارها هي التي بين ذرات C فقط.

تذكر هذه القاعدة المهمة في رسم بناءات الرنين: يمكن إعادة توزيع مواقع الإلكترونات (أي الروابط) في بناءات الرنين المختلفة ولكن ليس مواقع الذرات. بتعبير آخر، يجب بقاء الذرات نفسها مرتبطة ببعضها في بناءات الرنين كينون ما كلاً.

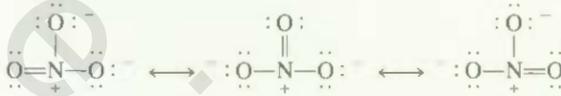
مثال 8.9

ارسم بناءات رنين (شاملة الشحنات الرسمية) لأيون النترات، NO_3^- ، الذي له الترتيب الهيكلية الآتي:



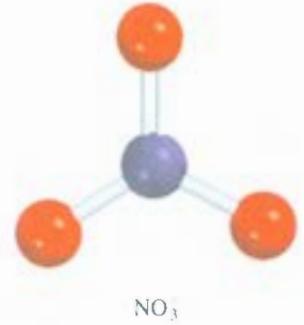
الاستراتيجية: تتبع الطريقة المستخدمة في رسم بناءات لويس، وحساب الشحنات الرسمية في المثال 5.9 و 6.9.

الحل: تمامًا كما في حالة أيون الكربونات، يمكننا رسم ثلاثة بناءات رنين متكافئة لأيون النترات:



التحقق: لأن N تملك خمسة إلكترونات تكافؤ، وكل O ستة إلكترونات تكافؤ، وهناك شحنة سالبة، فإن العدد الكلي للإلكترونات التكافؤ هو $5 + (3 \times 6) + 1 = 24$ ، أي عدد الإلكترونات التكافؤ في أيون NO_3^- نفسه.

تمرين تطبيقي: ارسم بناءات رنين لأيون النيترايت (NO_2^-).



مسائل مشابهة 49.9، 54.9.

9.9 استثناءات قاعدة الأوكتت Exceptions to the Octet Rule

مثلما ذكر سابقًا، فإن قاعدة أوكتت تطبق بشكل رئيس على عناصر الدورة الثانية. وتدرج الاستثناءات لقاعدة أوكتت ضمن ثلاث فئات هي: أ- الأوكتت غير المكتمل، ب- الجزيئات فردية الإلكترونات الغفل من الأوكتت، ج- الأوكتت المكتمل.

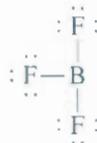
The Incomplete Octet الأوكتت غير المكتمل

نجد أن عدد الإلكترونات المحيطة بالذرة المركزية في بعض المركبات أقل من ثمانية في جزيء مستقر تأمل، على سبيل المثال، التوزيع الإلكتروني للبيروليوم، وهو عنصر من المجموعة 2A (ومن الدورة الثانية) هو $1s^2 2s^2$ ، ولديه إلكترونات تكافؤ في فلك 2s. يوجد هيدريد البيروليوم (BeH_2)، في الطور الغازي بوصفه جزيئات مستقلة، وبناء لويس له هو:



من الواضح أن ذرة البيروليوم محاطة بأربعة إلكترونات، وما من وسيلة للبيروليوم في هذا الجزيء لتحقيق قاعدة الأوكتت.

هناك ميل أيضًا لعناصر المجموعة 3A- خاصة البورون والألمنيوم - لتكوين مركبات كون فيها محاطة بأقل من ثمانية إلكترونات. لنأخذ البورون مثالاً: لأن تركيبه الإلكتروني هو $1s^2 2s^2 2p^1$ ، ولديه ثلاثة إلكترونات تكافؤ. يتفاعل البورون مع الهالوجينات ليكون مجموعة من المركبات، صيغتها العامة BX_3 ، حيث X ذرة هالوجين. في ثالث فلوريد البورون، وهناك ستة إلكترونات فقط حول ذرة البورون:



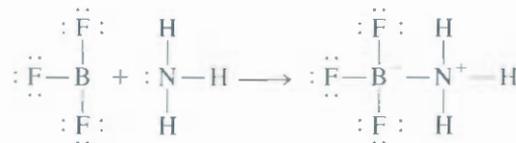
نشاط تفاعلي
استثناءات قاعدة وكتت
ARIS تفاعلات

يكون البيروليوم، بعكس باقي عناصر المجموعة 2A، مركبات تساهمية على الأغلب، مثل BeH_2

تحري بناءات الرنين الآتية جميعها على رابطة مزدوجة بين B، و F وهي كذلك تحقق قاعدة الأوكت بالنسبة إلى البيرون:



إن طول الرابطة B—F في BF_3 (130.9 pm) أقصر من الرابطة المفردة (137.3 pm)، ما يقدم تأييداً لبناءات الرنين، على الرغم من وجود الشحنة الرسمية السالبة على ذرة B، والشحنة الموجبة على ذرة F في الحالات جميعها. ومع أن ثالث فلوريد البورون مستقر، إلا أنه يتفاعل مع الأمونيا بكل يسر. وأفضل طريقة لتمثيل هذا التفاعل باستخدام بناء لويس الذي فيه ستة إلكترونات تكافؤ حول ذرة البورون.

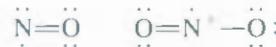


يبدو أن تفسير خصائص جزيء BF_3 بشكل أفضل يكون بأخذ بناءات الرنين الأربعة جميعها.

تختلف الرابطة B—N في المركب السابق عن الروابط التساهمية التي تمت مناقشتها إلى الآن، من حيث الإلكترونين هما من طرف الذرة N. ويسمى هذا النوع من الروابط **بالرابطة التساهمية المتعاضدية (coordinate covalent bond) أو الرابطة التعاونية (dative bond)**. وتعرف بأنها رابطة تساهمية تقوم فيها وحدة من الذرات بتقديم كلا الإلكترونين. وعلى الرغم من أن صفات الرابطة التساهمية المتعاضدية لا تختلف عن صفات الرابطة التساهمية الاعتيادية (لأن الإلكترونات جميعها متشابهة بغض النظر عن مصدرها). إلا أن هذا التمييز مفيد في تتبع إلكترونات التكافؤ وتعيين الشحنات الرسمية.

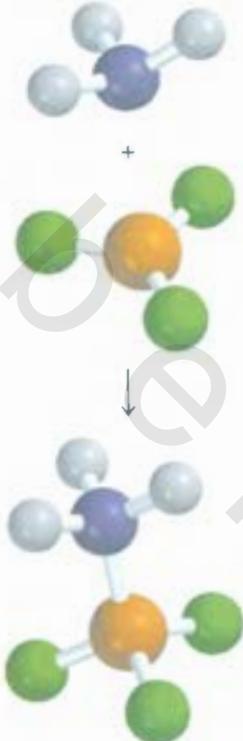
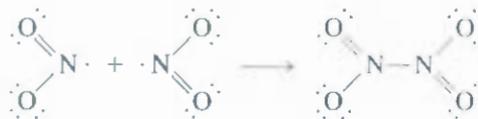
الجزيئات فردية الإلكترونات Odd-Electron Molecules

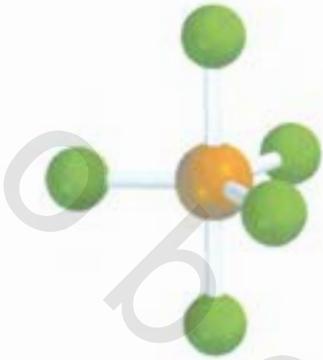
تحتوي بعض الجزيئات عدداً فردياً من الإلكترونات. من بينها أكسيد النيتريك (NO) وثاني أكسيد النيتروجين (NO_2):



ولأننا في حاجة إلى عدد زوجي من الإلكترونات للازدواج التام (للوصول إلى ثمانية)، فمن الواضح أن قاعدة الأوكت لن تتحقق للذرات جميعها في أي من هذه الجزيئات.

تسمى الجزيئات فردية الإلكترونات أحياناً بالجذور (radicals). وكثير من هذه الجذور بالغ النشاط؛ لأن الإلكترون المنفرد يميل إلى تكوين رابطة تساهمية مع إلكترون آخر غير مزدوج من جزيء آخر. وعند تصادم جزيئين من ثاني أكسيد النيتروجين مثلاً، فإنهما يكونان رابع أكسيد نثائي النيتروجين الذي تتحقق فيه قاعدة الأوكت لذرات كل من N، و O:





PF₅ مركب غازي نشط

مسألة مشابهة: 62.9

الاستراتيجية: لاحظ أن P عنصر من الدورة الثالثة. تتبع الطريقة المذكورة في المثالين 5.9 و 6.9 لرسم بناء لويس وحساب الشحنات الرسمية.

الحل: التوزيع الإلكتروني للمستوى الخارجي لكل من P، و F هو $3s^2 3p^3$ ، و $2s^2 2p^5$ على الترتيب. ولذلك، فالعدد الكلي للإلكترونات التكافؤ هو $5 + (5 \times 7)$ ، أي 40. إن الفوسفور كالكبريت من عناصر الدورة الثالثة ولذلك فإنه يستطيع تكوين أوكتت مكتمل. بناء لويس لـ PF₅ هو:



لاحظ عدم وجود شحنات رسمية على ذرات P، و F.

التحقق: مع أن قاعدة الأوكتت متحققة لذرات F، لكن هناك 10 إلكترونات تكافؤ حول ذرة P، تمنحها أوكتتاً مكتملاً.

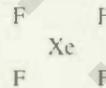
تمرين تطبيقي: ارسم بناء لويس لخامس فلوريد الزرنيخ (AsF₅).

ملحوظة أخيرة بخصوص الأوكتت المكتمل: عند رسم بناءات لويس لمركبات تحتوي على ذرة مركزية من الدورة الثالثة وما بعد، نجد أحياناً أن قاعدة الأوكتت تتحقق للذرات جميعها، ولكن تبقى إلكترونات تكافؤ في حاجة إلى توزيعها. في مثل هذه الحالات، يجب وضع الإلكترونات الفائضة على شكل مزدوجات حرّة على الذرة المركزية.

مثال 11.9

رسم بناء لويس لمركب الغاز النبيل، رابع فلوريد الزينون (XeF₄) الذي ترتبط فيه ذرات F بذرة Xe المركزية. **الاستراتيجية:** لاحظ أن Xe من عناصر الدورة الخامسة. تتبع الطريقة في المثالين 5.9 و 6.9 لرسم بناء لويس وحساب الشحنات الرسمية.

الحل: خطوة 1: البناء الهيكلي لـ XeF₄ هو:



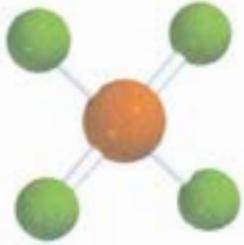
خطوة 2: التوزيع الإلكتروني للمستوى الخارجي لكل من Xe، و F هو $5s^2 5p^6$ ، و $2s^2 2p^5$ على الترتيب. لذا، فإن عدد إلكترونات التكافؤ الكلي هو $8 + (4 \times 7)$ أي 36.

خطوة 3: نرسم رابطة تساهمية مفردة بين الذرات المرتبطة جميعها. إن قاعدة الأوكتت متحققة لذرات F، فلكل منها ثلاثة مزدوجات حرّة. مجموع إلكترونات المزدوجات الحرّة على ذرات F الأربع (4×6) أربعة مزدوجات رابطة (4×2) هو 32. لذلك فالإلكترونات الأربعة الباقية تظهر على ذرة Xe على صورة اثنين من المزدوجات الحرّة:



لاحظ أن ذرة Xe لها أوكتت مكتمل. ليس هناك شحنات رسمية على Xe، و F.

تمرين تطبيقي: اكتب بناء لويس لرابع فلوريد الكبريت (SF₄).



XeF₄

مسألة مشابهة: 41.9

10.9 إنتالبي الرابطة Bond Enthalpy

إن معيار استقرار جزيء ما هو إنتالبي الرابطة له، وهو التغير الإنتالبي المطلوب لكسر رابطة معينة في مول واحتمن الجزيئات الغازية. (تتأثر إنتالبي الروابط في المواد الصلبة والسائلة بالجزيئات المجاورة). إنتالبي الرابطة المقيس عملياً لجزيء الهيدروجين ثنائي الذرة، مثلاً، هي



تشير هذه المعادلة إلى أن كسر الروابط التساهمية في مول واحد من جزيئات H_2 الغازية يتطلب 436.4 kJ من الطاقة. ولجزيء الكلور الأقل ثباتاً،



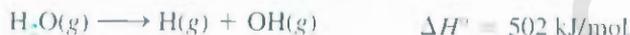
يمكن أيضاً قياس إنتالبي الروابط للجزيئات ثنائية الذرة التي تحتوي على عناصر مختلفة، مثل HCl.



وكذلك الجزيئات التي تحتوي على روابط مزدوجة وثلاثية:



إن قياس قوة الروابط التساهمية في الجزيئات متعددة الذرات أكثر تعقيداً. وتُظهر القياسات - على سبيل المثال - أن الطاقة اللازمة لكسر أول رابطة O—H في H_2O مختلفة عن الطاقة اللازمة لكسر رابطة O—H الثانية يدل الفرق بين قيمتي ΔH° أن هناك تغيراً قد طرأ على رابطة O—H الثانية نفسها. نتيجة لتغير بنيتها الكيميائية.



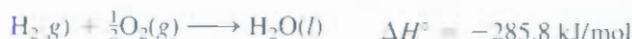
بناء لويس لـ O_2 هو $\text{O}=\text{O}$

يمكننا الآن أن نفهم لماذا كانت إنتالبي الرابطة O—H نفسها في مركبين مختلفين مثل سيتانيل ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) والماء (H_2O) ليست واحدة؛ لأن بيئة كل منهما مختلفة. لذلك، فإننا نتحدث عن متوسط إنتالبي الرابطة R—O—H معينة فيما يتعلق بالجزيئات متعددة الذرات. نستطيع - مثلاً - قياس طاقة رابطة O—H في عشرة من المركبات المختلفة متعددة الذرات لنحصل على متوسط إنتالبي الرابطة بأن نقسم مجموع إنتالبي الروابط على 10. يبين الجدول 3.9 متوسط إنتالبي الروابط لعدد من الجزيئات ثنائية ومتعددة الذرات. الروابط ثلاثية - كما ذكرنا سابقاً - أقوى من الروابط الثنائية التي بدورها أقوى من الروابط المفردة.

استخدام إنتالبي الرابطة في الكيمياء الحرارية

Use of Bond Enthalpies in Thermochemistry

تُظهر المقارنة للتغيرات الحرارية التي تحدث في أثناء عدد من التفاعلات (الفصل ٤) تبايناً مثيراً وكبيراً في إنتالبي التفاعلات المختلفة. فعلى سبيل المثال، فإن احتراق غاز الهيدروجين في غاز الأكسجين يعط طارداً للحرارة:



إنتالبي الروابط لعدد من الجزيئات ثنائية الذرات ومتوسط
إنتالبي الروابط لجزيئات متعددة الذرات

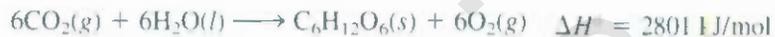
جدول 3.9

إنتالبي الرابطة kJ/mol	الرابطة	إنتالبي الرابطة kJ/mol	الرابطة
255	C—S	436.4	H—H
477	C=S	393	H—N
193	N—N	460	H—O
418	N=N	368	H—S
941.4	N≡N	326	H—P
176	N—O	568.2	H—F
607	N=O	431.9	H—Cl
142	O—O	366.1	H—Br
498.7	O=O	298.3	H—I
502	O—P	414	C—H
469	O=S	347	C—C
197	P—P	620	C=C
489	P=P	812	C≡C
268	S—S	276	C—N
352	S=S	615	C=N
156.9	F—F	891	C≡N
242.7	Cl—Cl	351	C—O
192.5	Br—Br	745	C=O
151.0	I—I	263	C—P

إنتالبي الروابط للجزيئات ثنائية الذرة (ملونة) تحتوي عدداً أكبر من المنازل المعنوية من إنتالبي الروابط للجزيئات متعددة الذرات؛ لأن إيد لبي الروابط للجزيئات ثنائية الذرة هي مقادير قابلة للقياس المباشر، وليست معدلاً لعدد من الجزيئات.

- إنتالبي الرابطة $C=O$ في CO_2 هي 799 kJ/mol .

ومن ناحية أخرى، فإن تكوين الجلوكوز ($C_6H_{12}O_6$) من الماء وثنائي أكسيد الكربون عن طريق التمثيل الضوئي هو ماص للحرارة:



يمكن تفسير مثل هذه الاختلافات بالنظر إلى ثبات الجزيئات المتفاعلة والنتيجة. وعلى كل حال، فإن معظم التفاعلات الكيميائية تشمل على كسر روابط وتكوينها. لذلك، فإن معرفة إنتالبي الروابط، ومن ثم ثبات الجزيئات، يُعلم شيئاً ما عن الطبيعة الترموكيميائية لتفاعلات الجزيئات. ويمكن في كثير من الحالات تقدير الإنتالبي التقريبية للتفاعل باستخدام متوسط إنتالبي الروابط. نظراً لأن كسر الروابط يتطلب دائماً طاقة تتطلق عند تكوين الروابط الكيميائية، فإننا نستطيع تقدير إنتالبي التفاعل بإحصاء العدد الكلي للروابط التي تُكسر والتي تتكون في تفاعل ما وتسجيل تغيرات الطاقة المرافقة. يمكن التعبير عن إنتالبي تفاعل في الحالة الغازية كالآتي:

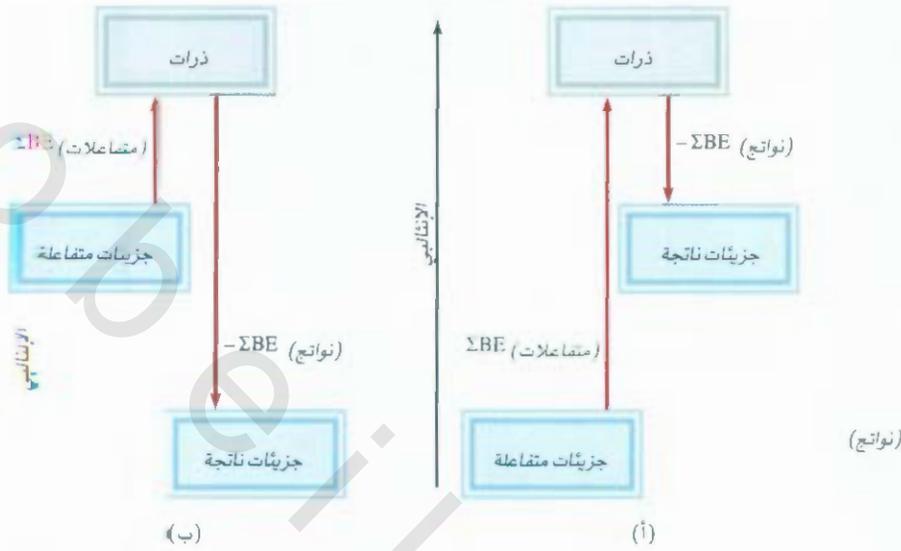
$$\Delta H^\circ = \sum BE(\text{نواتج}) - \sum BE(\text{متفاعلات}) \quad (3.9)$$

مجموع الطاقة المنقودة - مجموع الطاقة المكتسبة =

حيث BE على متوسط إنتالبي الرابطة و \sum هي إشارة الجمع. تراعي المعادلة (3.9)، بالشكل الذي كتبت به، اصطلاح إشارة ΔH° فإذا كان مجموع الطاقة المكتسبة أكبر من مجموع الطاقة المتحررة، فإن ΔH° تكون موجبة، ويكون لتفاعل ماصاً للحرارة.

الشكل 8.9

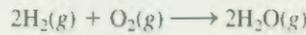
تغير إنتالبية الرابطة في الشكل (أ) على صورة تفاعل ماص للحرارة، أما في الشكل (ب) فتكون على صورة تفاعل طارد للحرارة.



أما إذا كانت الطاقة المتحررة أكثر من الطاقة المكتسبة، فإن ΔH° ستكون سالبة، ويكون التفاعل طارداً للحرارة (الشكل 8.9). في حال أن المتفاعلات والنواتج هي جميعها جزيئات ثنائية الذرة، فسوف تعطي لمعادلة (3.9) نتائج دقيقة؛ لأن إنتالبي الروابط للجزيئات ثنائية الذرة معلومة لدرجة عالية من الصحة. أما إذا كان بعض المتفاعلات والنواتج أو جميعها جزيئات متعددة الذرات، فإن المعادلة (3.9) ستعطي نتائج تقريبية فقط لأن معدلات إنتالبي الروابط هي المستخدمة.

مثال 12.9

قدّر تغير الإنتالبي لاحتراق غاز الهيدروجين:



الاستراتيجية: لاحظ أن H_2O جزيء متعدد الذرات، ولذلك نحتاج إلى استخدام قيمة متوسط إنتالبي الرابطة للرابطة H—O.

الحل: نقوم بعمل الجدول الآتي:

نوع الروابط مكسورة	عدد الروابط المكسورة	إنتالبي الطاقة (kJ/mol)	تغير الطاقة (kJ/mol)
H—H (H_2)	2	436.4	872.8
O=O (O_2)	2	498.7	498.7
نوع الروابط مكتوبة	عدد الروابط المكتوبة	إنتالبي الطاقة (kJ/mol)	تغير الطاقة (kJ/mol)
O—H (H_2O)	4	460	1840

ثم نحسب الطاقة الكلية المكتسبة والمتحررة:

$$872.8 \text{ kJ/mol} + 498.7 \text{ kJ/mol} = 1371.5 \text{ kJ/mol} = \text{الطاقة الكلية المكتسبة}$$

$$1840 \text{ kJ/mol} = \text{الطاقة الكلية المتحررة}$$



وباستخدامنا للمعادنة (3.9) نحصل على

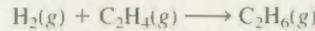
$$\Delta H^\circ = 1371.5 \text{ kJ/mol} - 1840 \text{ kJ/mol} = -469 \text{ kJ/mol}$$

إن هذه النتيجة تقديرية فقط؛ لأن إنثالبي الرابطة O—H هي قيمة متوسطة. لذا، نستطيع بدلاً من ذلك أن نستخدم المعادلة (18.6) والمعطيات التي في الملحق 3 لحساب إنثالبي التفاعل:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - [2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)] \\ &= 2(-241.8 \text{ kJ/mol}) - 0 - 0 \\ &= -483.6 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

التحقق: لاحظ أن القيمة التقديرية الناتجة عن متوسط إنثالبي الروابط هي قريبة من القيمة المحسوبة باستخدام مقادير ΔH_f° . بصورة عامة، فإن المعادلة (3.9) تعمل بصورة أفضل للتفاعلات الطاردة أو الماصة للحرارة بمقدار معقول، أي التفاعلات التي لها $\Delta H_{rxn}^\circ > 100 \text{ kJ/mol}$ أو التي لها $\Delta H_{rxn}^\circ < -100 \text{ kJ/mol}$.

تمرين تطبيقي: للتفاعل



(أ) قَدِّر إنثالبي التفاعل، مستخدماً إنثالبي الروابط التي في الجدول 3.9.

(ب) احسب إنثالبي التفاعل، مستخدماً إنثالبي التكوين القياسية، ΔH_f° لكل من H_2 ، C_2H_4 ، C_2H_6 هي $52.3 \cdot 0$ و -84.7 kJ/mol ، على الترتيب).

مسألة مشابهة: 70.9.

المعادلات المفتاحية

$$\Delta H^\circ = \sum \text{BE} (\text{مفاعلات}) - \sum \text{BE} (\text{نواتج})$$

حساب تغير الإنثالبي لتفاعل (3.9) من إنثالبي الروابط

ملخص الحقائق والمفاهيم

- يُصغر رمز لويس لقطبي عدد الإلكترونات التكافؤ التي تمتلكها ذرة ما لعنصر معين. تفيد رموز لويس النقطية بشكل رئيس للعناصر الممتلئة.
- يت في الرابطة التساهمية اقتسام إلكترونين (مزدوج واحد) بين ذرتين. وفي الروابط المضاعفة، يتم اقتسام اثنين أو ثلاثة من المزدوجات الإلكترونية بواسطة ذرتين. تمتلك بعض الذرات المرتبطة مزدوجات حرة، أي مزدوجات من إلكترونات التكافؤ غير مشمولة في الترابط. يمثل توزيع الإلكترونات الرابطة والمزدوجات الحرة حول كل ذرة في الجزيء بواسطة بناء لويس.
- التسوسلية: مقياس لقدرة الذرة على جذب الإلكترونات في الرابطة الكيميائية.
- تقع قاعدة الأكتت أن الذرات تكوّن من الروابط التساهمية ما يكفي لإحاطة نفسها بثمانية إلكترونات لكل منها. عندما تمنح ذرة مرتبطة برابطة
- تساهمية بأخرى إلكترونين للرابطة، فإن بالإمكان لبناء لويس أن يشتمل على الشحنة الرسمية لكل ذرة بوصفه وسيلة لتتبع إلكترونات التكافؤ. هناك استثناءات لقاعدة الأوكتت، خاصةً لمركبات البيريليوم التساهمية. وعناصر المجموعة 3A، وعناصر الدورة الثالثة وما بعدها في الجدول الدوري.
- هناك بناءان أو أكثر من بناءات لويس تعود إلى البنية الهيكلية نفسها، في بعض الجزيئات والأيونات متعددة الذرات التي تحقق قاعدة الأوكتت وتبدو أنها مقبولة كيميائياً. تؤخذ بناءات الرنين هذه مجتمعة معاً لتمثيل الجزيء أو الأيون.
- يجري قياس قوة الرابطة التساهمية بدلالة إنثالبي الرابطة الذي يمكن استخدامه لتقدير إنثالبي التفاعلات.

الكلمات المفتاحية

رابطة مفردة، ص 287	رابطة تساهمية قطبية، ص. 288	رابطة تساهمية تعاضدية، ص. 299	إنتالبي الرابطة، ص. 302
قاعدة أوكتت، ص 286	رمز لويس النقطي، ص. 280	كهروسلبية، ص. 288	رابطة تساهمية، ص. 285
رابطة ثلاثية، ص 287	رنين، ص. 297	شحنة رسمية، ص. 293	طول الرابطة، ص. 287
	بناء لويس، ص. 286	قانون كولب، ص. 283	مركب تساهمي، ص. 285
	بناء رنين، ص. 296	رابطة أيونية، ص 281	دورة بورن - هابر، ص. 283
	مزوج حرّ، ص. 286	طاقة الشبيكية، ص. 283	رابطة مزدوجة، ص. 287

الأسئلة

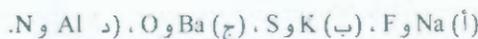
- 11.9 اشرح لماذا توجد أيونات ذات شحنات أكبر من 3 في المركبات الأيونية بصورة نادرة.
- 12.9 لقد ورد تعبير "الكتلة المولية" في الفصل 3. ما الفائدة من استخدام تعبير "الكتلة المولية" عند الحديث عن مركبات أيونية؟
- 13.9 في أي الحالات الآتية يكون NaCl موصلاً كهربائياً؟ (أ) صلب (ب) مصهور (أي تم صهره)، (ج) مذاب في الماء. فسر إجابتك.
- 14.9 يكون البيريليوم مركباً مع الكلور له الصيغة الأولية BeCl_2 كيف يمكنك معرفة أنه مركب أيوني؟ (المركب غير ذائب في الماء).

مسائل

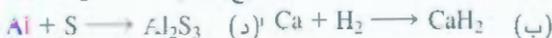
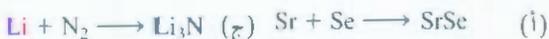
- 15.9 تشكلت رابطة أيونية بين كاتيون A^+ وأنيون B^- . كيف ستأثر ضاقة الرابطة الأيونية [انظر المعادلة (2.9)] بالتغيرات الآتية: (أ) مضاعفة نصف قطر A^+ ؟ (ب) زيادة الشحنة على A^+ لثلاثة أمثاله؟ (ج) مضاعفة الشحنات على A^+ و B^- ؟ (د) إنقاص أنصاف أقطر A^+ و B^- لنصف القيمة الأصلية؟

- 16.9 ما الصيغ الأولية وأسماء المركبات المتشكلة من المِـدوجات الأيونية الآتية: (أ) Rb^+ و I^- ، (ب) Cs^+ و SO_4^{2-} ، (ج) Sr^{2+} و N^{3-} ، (د) Al^{3+} و S^{2-}

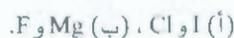
- 17.9 استخدم رموز لويس النقطية لتوضح انتقال الإلكترونات بين الذرات الآتية لتكوّن كاتيونات وأنيونات:



- 18.9 اكتب رموز لويس النقطية للمتفاعلات والنواتج في لتفاعلات الآتية. (قم أولاً بوزن المعادلات).



- 19.9 لكل من المزدوجات الآتية للعناصر، هل المركب الثنائي المتكون منهما أيوني أم تساهمي؟ اكتب الصيغة الأولية واسم المركب:



رموز لويس النقطية

Lewis Dot Symbols

أسئلة مراجعة

- 1.9 ما هو بناء لويس النقطي؟ على أي العناصر ينطبق الرمز بشكل رئيس؟
- 2.9 استخدم العنصر الثاني من كل مجموعة من المجموعة 1A إلى المجموعة 7A لتوضح أن عدد إلكترونات التكافؤ على ذرة عنصر هو رقم مجموعته نفسه.
- 3.9 دون الرجوع إلى الشكل 1.9، اكتب رموز لويس النقطية لذرات العناصر الآتية: (أ) Be ، (ب) K ، (ج) Ca ، (د) Ga ، (هـ) O ، (و) Br ، (ز) N ، (ح) I ، (ط) As ، (ي) F .
- 4.9 اكتب رموز لويس النقطية لكل من الأيونات الآتية: (أ) Li^+ ، (ب) Cl^- ، (ج) S^{2-} ، (د) Sr^{2+} ، (هـ) N^{3+} .
- 5.9 اكتب رموز لويس النقطية لكل من الذرات والأيونات الآتية: (أ) I ، (ب) I^- ، (ج) S ، (د) S^{2-} ، (هـ) P ، (و) P^{3-} ، (ز) Na ، (ح) Na^+ ، (ط) Mg ، (ي) Mg^{2+} ، (ق) Al ، (د) Al^{3+} ، (هـ) Pb ، (و) Pb^{2+} .

الرابطة الأيونية

The Ionic Bond

أسئلة مراجعة

- 6.9 اشرح ماهية الرابطة الأيونية.
- 7.9 اشرح كيف أن طاقة التآين والألفة الإلكترونية تحددان ما إذا كانت ذرات العناصر ستتحّد لتكوّن مركبات أيونية.
- 8.9 اذكر أسماء خمسة معادن وخمسة من اللامعادن التي من المرجح أنها تكوّن مركبات أيونية. اكتب صيغ المركبات التي قد تنتج من اقتران هذه المعادن واللامعادن. سمّ هذه المركبات.
- 9.9 اذكر اسم مركب أيوني يحتوي على عناصر لا معدنية فقط.
- 10.9 اذكر اسم مركب أيوني يحتوي كاتيوناً متعدد الذرات وأنيوناً متعدد الذرات كذلك (انظر الجدول 3.2).

21.9 لكل من المزدوجات الآتية من العناصر، هل المركب الثنائي المتكون منهما أيوني أم تساهمي؟ اكتب الصيغة الأولية واسم المركب: (أ) B و F ، (ب) K و Br

الطاقة الشبكية للمركبات الأيونية

Lattice Energy of Ionic Compounds

أسئلة مراجعة

- 2.9 ما هي الطائفة الشبكية؟ وما هو الدور الذي تقوم به في ثبات المركبات الأيونية؟
- 3.9 اشرح كيف يمكن تعيين الطاقة الشبكية لمركب أيوني مثل KCl باستخدام دورة بورن - هابر. ما القانون الذي تركز عليه هذه الطريقة؟
- 4.9 حدّد المركب لذي له أعلى طاقة شبكية، من بين مزدوجات المركبات الأيونية الآتية: (أ) KCl أو MgO، (ب) LiF أو LiBr، (ج) Mg₃N₂ أو NaCl.
- 5.9 قارن ثبات المركبات الآتية: (في حالة الصلابة) (أ) LiF و LiF₂ (يحتوي الأيون Li²⁺)، (ب) Cs₂O و CsO (يحتوي الأيون O⁻)، (ج) CaBr و CaBr₂ (يحتوي الأيون Ca³⁺).

مسائل

- 5.9 استخدم دورة بورن - هابر الموضحة في الفقرة 3.9 لـ LiF لتحسب الطاقة الشبكية لـ NaCl. (طاقة تسامي Na هي 108 kJ/mol)
6. $\Delta H_f^\circ(\text{NaCl}) = -411 \text{ kJ/mol}$ والطاقة اللازمة لتفكك نصف مول من Cl₂ هي 121.4 kJ.
- 7.9 احسب الطاقة الشبكية لكلوريد الكالسيوم إذا كانت طاقة تسامي Ca 121 kJ/mol هي $\Delta H_f^\circ(\text{CaCl}_2) = -795 \text{ kJ/mol}$ (انظر الجدول 2.8 و 3.8 للمعلومات الأخرى).

الرابطة التساهمية

The Covalent Bond

أسئلة مراجعة

- 7.9 ما دور لويس في فهمنا للرابطة التساهمية؟
- 8.9 كما الفرق بين رمز لويس النقطي وبناء لويس؟
- 9.9 كم من المزدوجات الحرّة يوجد على الذرات التي تحتها خط في المركبات الآتية؟ CH₄، H₂S، HBr.
- 10.9 يبيّن كيف يمكن التمييز بين كل من الروابط المفردة، والمزدوجة، والثلاثية في يزيء ما، اذكر مثالاً على كل منها.

الكهرسلبية ونوع الرابطة

Electronegativity and Bond Type

أسئلة مراجعة

- 1.9 اعرّف الكهرسلبية، و اشرح الفرق بين الكهرسلبية والألفة الإلكترونية.
- 2.9 اشرح كيف تتغير الكهرسلبية للعناصر تبعاً لمواقعها في الجدول الدوري بصورة عامة.
- 3.9 ما هي الرابطة التساهمية القطبية؟ سمّ اثنين من المركبات التي تحتوي على

رابطة تساهمية قطبية واحدة أو أكثر.

مسائل

- 33.9 رتّب هذه الروابط وفقاً لتزايد الصفة الأيونية: (أ) رابطة الليثيوم مع الفلور في LiF، (ب) رابطة البوتاسيوم مع الأكسجين في K₂O، (ج) رابطة النيتروجين مع النيتروجين في N₂، (د) رابطة الكبريت مع الأكسجين في SO₂، (هـ) رابطة الكلور مع الفلور في ClF₃.
- 34.9 رتّب هذه الروابط وفقاً لتزايد الصفة الأيونية: (أ) الكربون مع الهيدروجين، (ب) الفلور مع الهيدروجين، (ج) البروم مع الهيدروجين، (د) الصوديوم مع الكلور، (هـ) البوتاسيوم مع الفلور، (و) الليثيوم مع الكلور.
- 35.9 وُسمت أربع ذرات عشوائياً بـ D، E، F، G. الكهرسلبية لها هي: D = 3.8، E = 3.3، F = 2.8، G = 1.3. فإذا كوّنّت ذرات هذه العناصر الجزيئات DE، DG، EG، DF، فكيف ترتّب هذه الجزيئات وفقاً لتزايد صفة الرابطة التساهمية؟
- 36.9 رتب هذه الروابط وفقاً لتزايد الصفة الأيونية: (أ) السيزيوم مع الفلور، (ب) الكلور مع الكلور، (ج) البروم مع الكلور، (د) السيليكون مع الكربون.

- 37.9 صنّف هذه الروابط إلى: أيونية أو تساهمية قطبية، أو تساهمية، مع ذكر الأسباب: (أ) الرابطة CC في H₃CCH₃، (ب) الرابطة KI في KI، (ج) الرابطة NB في H₃NBCl₃، (د) الرابطة ClO في ClO₂.
- 38.9 صنّف هذه الروابط إلى: أيونية أو تساهمية قطبية، أو تساهمية، مع ذكر الأسباب: (أ) الرابطة SiSi في SiSiCl₄، (ب) الرابطة SiCl في SiCl₄، (ج) الرابطة CaF في CaF₂، (د) الرابطة NH في NH₃.

بناء لويس وقاعدة الأوكنت

Lewis Structure and the Octet Rule

أسئلة مراجعة

- 39.9 لخصّ المعالم الأساسية لقاعدة أوكنت للويس. تنطبق قاعدة الأوكنت بشكل رئيس على عناصر الدورة الثانية. فسّر.
- 40.9 اشرح مفهوم الشحنة الرسمية. هل تمثّل الشحنات الرسمية انفصلاً حقيقياً للشحنات؟

مسائل

- 41.9 كتب بناءات لويس لهذه الجزيئات: (أ) ICl، (ب) PH₃، (ج) P₄ (كل P مرتبطة بثلاث ذرات P أخرى)، (د) H₂S، (هـ) N₂H₄، (و) HClO₃، (ز) COBr₂ (C مرتبطة بذرة O و Br).
- 42.9 اكتب بناءات لويس لهذه الأيونات: (أ) O₂⁻، (ب) C₂²⁻، (ج) NO⁺، (د) NH₄⁺. بيّن الشحنات الرسمية.



53.9 ارسم ثلاثة بناءات رنين معقولة للأيون OCN. بين الشحنت الرسمية.

54.9 ارسم ثلاثة بناءات رنين للجزيء N_2O الذي ترتيب الذرات فيه NNO . بين الشحنت الرسمية.

الاستثناءات لقاعدة الأوكت

Exceptions to the Octet Rule

اسئلة مراجعة

55.9 لماذا لا تُطبق قاعدة الأوكت على كثير من المركبات التي تحتوي على عناصر من الدورة الثالثة من الجدول الدوري وما بعدها؟

56.9 هات ثلاثة أمثلة لمركبات لا تتوافق وقاعدة الأوكت. اكتب بناء لويس لكل منها.

57.9 لأن الكلور يمتلك سبعة إلكترونات تكافؤ ($2s^2 2p^5$)، فإن سبع روابط تساهمية يمكن أن تتكون حول الذرة مبدئياً. يمكن لمثل هذا المركب أن يكون FH_7 أو FCl_7 ، ولكن لم يسبق أن تم تحضير هذه المركبات. لماذا؟

58.9 ما هي الرابطة التساهمية التعاضدية؟ هل هي مختلفة عن الرابطة التساهمية العادية؟

مسائل

59.9 لدى جزيء BCl_3 أوكت غير مكتمل حول B. ارسم ثلاثة بناءات رنين للجزيء تتحقق فيها قاعدة الأوكت لكل من ذرات B و Cl. بين الشحنت الرسمية.

60.9 يتألف كلورد البيريليموم، في الطور الغازي، من وحدات جزيئية BeCl_2 مستقلة. هل قاعدة الأوكت متحققة لـ Be في هذا المركب؟ إن لم يكن كذلك، فهل يمكنك تشكيل أوكت حول Be عن طريق رسم بناء رنين آخر؟ ما معقولة هذا البناء؟

61.9 من بين الغازات النبيلة، فقط Kr، Xe، و Rn هي التي يُعرف أنها تكون بضعة مركبات مع O أو F. اكتب بناءات لويس لهذه الجزيئات: (أ) XeF_2 ، (ب) XeF_4 ، (ج) XeF_6 ، (د) XeOF_4 ، (هـ) XeO_3F_2 . في كل حالة، Xe هي الذرة المركزية.

62.9 اكتب بناءات لويس لـ SbCl_5 . هل قاعدة الأوكت متحققة في هذا الجزيء؟

63.9 اكتب بناءات لويس لكل من SeF_6 و SeF_4 قاعدة الأوكت منحصصة في هذين المركبين Se.

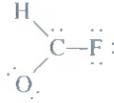
64.9 اكتب بناءات لويس للتفاعل



ما نوع الرابطة بين Al و Cl في الناتج؟

43.9 بناءات لويس هذه هي غير صحيحة. وضح ما الخطأ في كل منها. واذكر بناء لويس الصحيح للجزيء.

(أظهرت المواقع النسبية الصحيحة للذرات).



(و) $\text{H}-\text{C}=\text{N}$ (أ)

$\text{H}=\text{C}=\text{C}=\text{H}$ (ب)

(د) $\text{O}=\text{Sn}=\text{O}$ (ج)

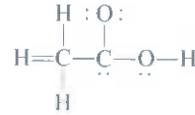


(د) $\text{F} \quad \text{F}$



(هـ) $\text{H}-\text{O}=\text{F}$

44.9 البناء الهيكل لحمض أسيتيك في هذه البنية صحيح، ولكن بعض الروابط غير صحيحة. (أ) تعرف إلى الروابط الخطأ وبين ما الخطأ فيها. (ب) ارسم بناء لويس الصحيح لحمض أسيتيك.



الرنين

Resonance

اسئلة الفصل

45.9 عرف كلاً من: طول الرابطة، والرنين، وبناء الرنين.

46.9 هل من الممكن "اقتصاص" بناء رنين لمركب ما لدراسته؟ فسّر.

مسائل

47.9 يشبه مفهوم الرنين أحياناً بالبغل، وهو تزاوج بين حصان وحمار. قارن هذا التشبيه بذلك الذي ورد في هذا الفصل. ألا هو وصف الكركدن بأنه هجين الجريفيين (حيوان خرافي) ووحيد القرن. أي الوصفين هو الأكثر ملاءمة؟ لماذا؟

48.9 ما السببان الآخران في اختيار (ب) في المثال 57.9

49.9 اكتب بناءات لويس لهذه الكينونات، بما فيها صيغ الرنين جميعها، وبين الشحنت الرسمية: (أ) HCO_2^- ، (ب) CH_3NO_2^- . المواقع النسبية للذرات هي كالآتي:



50.9 ارسم بناءات رنين ثلاثة لأيون الكلورات، ClO_3^- . بين الشحنت الرسمية.

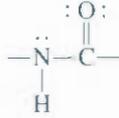
51.9 اكتب ثلاثة بناءات رنين لحمض هايدرازويك، HN_3 . ترتيب الذرات هو HNNN. بين الشحنت الرسمية.

52.9 ارسم بناءي رنين لدايازوميثان، CH_3N_2^+ . بين الشحنت الرسمية. البناء الهيكل للجزيء هو

75.9 اكتب بناءات لويس لكل من BrF_3 ، ClF_3 ، و IF_7 . تعرّف إلى البناءات التي لا تتحقق فيها قاعدة الأوكت.

76.9 اكتب بناءات رنين معقولة لأيون الأزيد N_3^- ، الذي ترتيب ذراته NNN . بين الشحنات الرسمية.

77.9 تقوم مجموعة الأמיד بدور مهم في بناء البروتينات:



ارسم بناء رنين آخر لهذه المجموعة. بين الشحنات الرسمية.

78.9 اذكر مثالاً لأيون أو جزيء يحتوي Al التي (أ) تحقق قاعدة الأوكت، (ب) لها أوكت ممتد، (ج) لها أوكت غير مكتمل.

79.9 ارسم أربعة بناءات رنين معقولة لأيون PO_3F^{2-} . ذرة P المركزية مرتبطة بذرات O الثلاثة وبذرة F . بين الشحنات الرسمية.

80.9 إن المحاولات لتحضير هذه الكينونات لتكون ثابتة تحت الظروف الجوية قد فشلت. ما أسباب هذا الفشل.

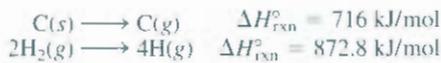


81.9 ارسم بناءات رنين معقولة لهذه الأيونات المحتوية على الكبريت: (أ) HSO_4^- ، (ب) SO_4^{2-} ، (ج) HSO_3^- ، (د) SO_3^{2-} .

82.9 صحيح أم خطأ: (أ) الشحنات الرسمية تمثل انفصلاً حقيقياً للشحنات (ب) يمكن تقدير $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ$ من إنتالبي الروابط للمتفاعلات والنواتج (ج) عناصر الدورة الثانية جميعها تخضع لقاعدة الأوكت في مركباتها (د) يمكن فصل بناءات الرنين لجزيء ما عن بعضها.

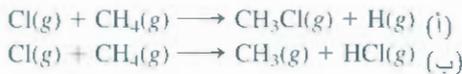
83.9 من قواعد رسم بناءات لويس أن الذرة المركزية تكون دائماً أقل كهروسلبية من الذرات المحيطة. اشرح لماذا هي كذلك.

84.9 مستخدماً هذه المعلومات:



وحقيقة أن متوسط إنتالبي الرابطة C—H هي 414 kJ/mol ، قدر إنتالبي التكوين القياسية للميثان (CH_4)

85.9 استناداً إلى معطيات الطاقة، أي التفاعلين الآتيين أكثر استعداداً للحدوث؟



(مساعدة: راجع الجدول 3.9، وافترض أن متوسط إنتالبي الرابطة C—Cl هو 338 kJ/mol .)

86.9 ما هو المركب الذي فيه أقصر رابطة نيتروجين - نيتروجين؟ فسر.



إنتالبي الروابط Bond Enthalpies

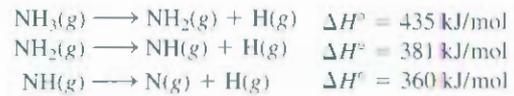
أسئلة مراجعة

9.6 عرف إنتالبي الرابطة. إنتالبي الروابط للجزيئات متعددة الذرات هي قيم متوسطة. لماذا؟

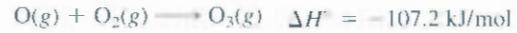
9.6 اشرح لماذا تُعرّف إنتالبي الرابطة لجزيء ما عادةً بدلالة تفاعل في الطور الغازي. لماذا كانت عمليات كسر الروابط ماصة للحرارة دائماً، في حين أن عمليات تكوين الروابط طاردة للحرارة دائماً؟

مسائل

9.9 من هذه المعطيات، احسب متوسط إنتالبي الرابطة N—H:



9.9 احسب متوسط إنتالبي الرابطة في O_3 للتفاعل



9.9 إنتالبي الرابطة في $\text{F}_2(g)$ هي 156.9 kJ/mol . احسب ΔH_f° لـ $\text{F}(g)$.

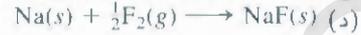


9.9 إنتالبي التفاعل من متوسط إنتالبي الروابط في الجدول 3.9 (ب) احسب إنتالبي التفاعل من إنتالبي التكوين القياسية (انظر ملحق 2) لجزيئات للمتفاعلات والناتج، وقرن النتيجة بإجابتك للفرع (أ).

مسائل إضافية Additional Problems

9.1 وأتم بين كل من تغيرات الطاقة هذه واحدى العمليات المذكورة:

تأينة التأيّن، الأفة الإلكترونية، إنتالبي الرابطة، إنتالبي التكوين القياسية.



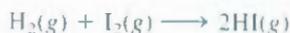
9.2 صيغ فلوريدات عناصر الدورة الثالثة هي: NaF ، MgF_2 ، AlF_3 ، SiF_4 ، PF_5 ، SF_6 ، و ClF_3 . صنّف هذه المركبات إلى: تساهمية أو أيونية.

9.3 استخدم طاقة التأيّن (انظر الجدول 2.8) والألفة الإلكترونية (انظر الجدول 3.8) لحساب تعبير الطاقة (بالكيلو جول) لهذه التفاعلات:



9.4 صف بعض مميزات المركب الأيوني مثل KF التي تميزه عن مركب تساهمي مثل CO_2 .

C=C واحدة، وترتبط باقي ذرات الكربون بروابط C—C
C₄H₈، C₃H₆، C₂H₄F
100.9 حسب ΔH° للتفاعل



وذلك باستخدام (أ) المعادلة (3.9)، و (ب) المعادلة (18.6). مع العلم أن ΔH° لـ I₂(s) هي 61.0 kJ/mol

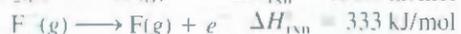
101.9 ارسم بناءات لويس لهذه الجزيئات العضوية: (أ) ميثانول (CH₃OH) (ب) إيثانول (CH₃CH₂OH) (ج) رباعي إيثيل الرصاص [Pb(CH₂CH₃)₄] الذي يُضَاف إلى الحازوين (د) ميثيل أمين (CH₃NH₂) (هـ) غاز الخردل (ClCH₂CH₂SCl) وهو غاز سام استخدم في الحرب العالمية الأولى (و) يوريا [(NH₂)₂CO] (ز) جلايسين (NH₂CH₂COOH)، حمض أميني.

102.9 اكتب بناءات لويس لهذه الكينونات الأيزوالكترونية: (أ) CO₂ (ب) NO⁻ (ج) CN⁻ (د) N₂. أظهر الشحاح الرسمية.

103.9 يكون الأكسجين ثلاثة أنواع من المركبات الأيونية، حيث تكون الأنيونات فيها إما: الأكسيد (O²⁻)، أو البيركسيد (O₂²⁻)، و السوبر أكسيد (O₂⁻). ارسم بناءات لويس لهذه الأيونات.

104.9 علّق على صحة هذه العبارة: المركبات التي تحتوي على ذرة لآح الغازات النبيلة جميعها تشدّ عن قاعدة الأوكنت.

105.9 (أ) من المعطيات الآتية:



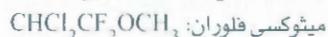
احسب إنثالبي الرابطة لأيون F₂⁻. (ب) اشرح الفرق بين إنثالبي الروابط لكل من F₂ و F₂⁻.

106.9 اكتب ثلاثة بناءات رنين لأيون أيزوسيانات (CNO⁻). تبها بحسب أهميتها.

107.9 المركب المعروف الوحيد الذي يحتوي على الأرجون هو HArF، وقد تم تحضيره عام 2000. ارسم بناء لويس لهذا المركب

108.9 تدل التجارب على أن كسر الروابط في الميثان (CH₄) جميعها يتطلب 1656 kJ/mol في حين يتطلب كسر الروابط في البروبان (C₃H₈) 4006 kJ/mol جميعها. اعتماداً على هذه المعطيات، احسب متوسط إنثالبي الرابطة C—C.

109.9 من بين مواد التخدير التي تعطى عن طريق الاستنشاق ما يأتي:



ارسم بناءات لهذه الجزيئات.

87.9 يمكن تمثيل معظم الأحماض العضوية بـ RCOOH. حيث COOH هي المجموعة الكربوكسيلية. و R هي بقية الجزيء. (مثلاً: في حمض أسيتيك (CH₃COOH، R هي CH₃). (أ) ارسم بناء لويس لمجموعة الكربوكسيل. (ب) تتحول مجموعة الكربوكسيل عند التآين إلى مجموعة كربوكسيلات، أي COO⁻. ارسم بناءات رنين لمجموعة الكربوكسيلات.

88.9 أي من هذه الجزيئات أو الأيونات هي أيزو إلكترونية: NH₄⁺، CO، C₆H₆، CH₄، N₂، B₃N₃H₆

89.9 اكتشفت هذه الكينونات في الفضاء: (أ) CH، (ب) OH، (ج) C₂، (د) HNC، (هـ) HCO. ارسم بناءات لويس لها. و صنفها إلى دايامغناطيسية أو بارامغناطيسية.

90.9 أيون الأميد، NH₂⁻، هو قاعدة برونستد. مثل التفاعل بين أيون الأميد والماء بواسطة بناءات لويس.

91.9 ارسم بناءات لويس لهذه الجزيئات العضوية: (أ) تترافلوروايثيلين (C₂F₄)، (ب) بروبان (C₃H₈)، (ج) بيوتاديين (CH₂CHCHCH₂)، (د) بروبان (CH₃CCH)، (هـ) حمض بنزويك (C₆H₅COOH). (مساعدة: لرسم C₆H₅COOH، استبدل H في البنزين بمجموعة COOH).

92.9 أيون تري أيدوايد (I₃⁻) الذي ترتبط فيه ذرات I على شكل III مستقر. لكن الأيون F₃⁻ لا وجود له. فسّر.

93.9 قارن إنثالبي الرابطة في F₂ بتغيّر الطاقة لهذه العملية:

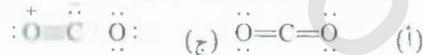


ما التفتك المفضل لـ F₂، من حيث الطاقة؟

94.9 يُستخدم ميثيل أيزوسيانات CH₃NCO لتصنيع مبيدات فطرية. حدث عام 1984، تسرب للماء إلى خزان يحتوي هذه المادة في مصنع كيماويات في بوبال في الهند، ما نجم عنه تكوّن سحابة سامة أدت إلى وفاة آلاف الناس. ارسم بناءات لويس لهذا المركب مبيّناً الشححات الرسمية.

95.9 يُعتقد أن جزيء نايترات الكلور (ClONO₂) يسهم في تدمير الأوزون في ستراتوسفير القطب الجنوبي. ارسم بناء لويس معقولاً لهذا الجزيء.

96.9 كثير من بناءات الرنين لجزيء CO₂ موضحة هنا. اشرح لماذا لبعضها أهمية قليلة في وصف الترابط في هذا الجزيء.



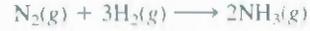
97.9 ارسم بناء لويس لكل من هذه الجزيئات العضوية التي ترتبط فيها ذرات الكربون ببعضها بروابط مفردة: C₅H₁₂، C₄H₁₀، C₂H₆.

98.9 ارسم بناءات لويس لهذه الفلوروكلوروكربونات (CFC_n)، المسؤولة جزئياً عن استنزاف طبقة الأوزون في الستراتوسفير: CF₂Cl₂، CFCl₃، CHF₂Cl، CF₃CHF₂.

99.9 ارسم بناءات لويس لهذه الجزيئات العضوية التي تحتوي كل منها على رابطة

احسب تغير الإنتالبي للتفاعل باستخدام: (أ) إنتالبي الروابط والمعادلة (9.3) (ب) مقادير ΔH_f° في الملحق 2.

11 (*) تحضّر الأونيا صناعياً بعملية هابر عند ضغوط ودرجات حرارة عالية:



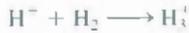
مسائل خاصة

113.9 يتم تحضير حمض الكبريتيك (H_2SO_4)، أكثر مادة كيميائية صناعية أهمية في العالم، بأكسدة الكبريت إلى ثاني أكسيد الكبريت، ومن ثم إلى ثالث أكسيد الكبريت. على الرغم من أن ثالث أكسيد الكبريت يتفاعل مع الماء ليكون حمض كبريتيك، لكنه يؤدي إلى تكوّن رذاذ من نقاط H_2SO_4 غاية في الصغر يصعب تكثيفها. بدلاً من ذلك، يُصار أولاً إلى إذابة ثالث أكسيد الكبريت في 98 في المئة حمض كبريتيك لتكوين الأوليم ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$). ومن معالجته بالماء، ينتج حمض الكبريتيك. اكتب معادلات الخطوات جميعها وارسم بناءات لويس للأوليم.

114.9 إن كينون H_3 هو أبسط أيون متعدد الذرات، والبنية الهندسية للأيون هي مثلث متساوي الأضلاع. (أ) ارسم ثلاثة بناءات رنين لتمثيل الأيون. (ب) من المعلومات الآتية



احسب ΔH° للتفاعل



115.9 يمكن معاملة إنتالبي الرابطة C—N في مجموعة الأميد للبروتينات (انظر المسألة 77.9) على أنها معدّل الروابط C—N و C=N. احسب أقصى طول لموجة ضوء تلزم لكسر الرابطة.

116.9 تم عام 1990 تحضير الكاتيون غير الاعتيادي الذي يحتوي فقط على النيتروجين (N_5^+). ارسم ثلاثة بناءات رنين للأيون، مُظهرًا الشحنات الرسمية. (مساعدة: تتصل ذرات النيتروجين ببعضها بشكل خطّي).

9. 11 يقوم جذر كهيدروكسيل (OH) المتعادل بدور مهم في كيمياء الفضاء. وهو عالي النشاط، وله ميل للاقتزان بذرة H من مركبات أخرى، مسبباً تفككها. لذلك، يسمى أحياناً بالجذر "المنظف" لأنه يساعد على تنظيف الجو.

(أ) اكتب بناء لويس لهذا الجذر.

(ب) بالرجوع إلى الجدول 3.9، فسّر لماذا للجذر ميل شديد لذرات H.

(ج) قدر تغير الإنتالبي للتفاعل الآتي:



(د) يتشكل الجذر عندما تسقط أشعة الشمس على بخار الماء. احسب أقصى طول موجة (بالنانومتر) تلزم لكسر رابطة O—H في H_2O .

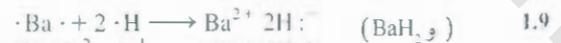
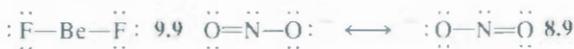
117.9 يُستخدم ثنائي كلوريد إيثيلين ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) للحصول على كلوريد فاينيل ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$)، الذي يستخدم بدوره لتصنيع البلاستيك بولي (كلوريد فاينيل) (PVC)، ويستعمل في الأنابيب، والأرضيات، والألعاب.

(أ) اكتب بناءات لويس لثنائي كلوريد إيثيلين وكلوريد فاينيل. صنّف الروابط إلى: تساهمية أو قطبية.

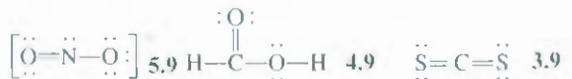
(ب) بولي (كلوريد فاينيل) هو بوليمر، أي إنه جزيء له كتلة مولية عالية (بحدود آلاف إلى ملايين الجرامات). وهو يتكوّن برابط كثير من جزيئات كلوريد فاينيل معاً، الوحدة المتكررة في بولي (كلوريد فاينيل) هي $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$. ارسم جزءاً من الجزيء مبيّناً ثلاثاً من الوحدات المتكررة.

(ج) احسب تغير الإنتالبي عندما تتفاعل $1.0 \times 10^3 \text{ kg}$ من كلوريد فاينيل لتكوّن بولي (كلوريد فاينيل). علّق على إجابتك من حيث صلتها بالتصميم الصناعي مثل هذه العملية.

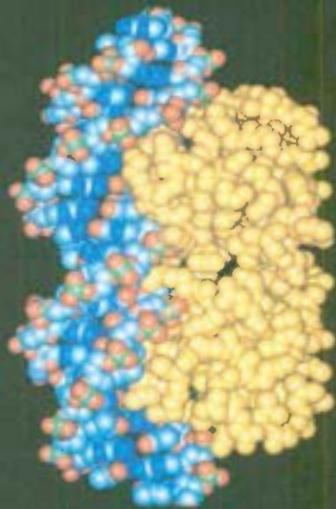
إجابة التمارين التطبيقية



(أ) أيونية (ب) تساهمية قطبية (ج) تساهمية



تستخدم الموديلات الجزيئية لدراسة التفاعلات
الكيميائية الحيوية المعقدة مثل تلك التي تحدث
بين البروتين وجزيئات الـ DNA



الروابط الكيميائية II: الأشكال الهندسية للجزيئات، وتهجين الأفلاك الذرية

Chemical Bonding II: Molecular Geometry and Hybridization of Atomic Orbitals

مفاهيم أساسية

الأشكال الهندسية للجزيئات: تعبر الأشكال الهندسية للجزيئات عن الترتيب ثلاثي الأبعاد للذرات في الجزيء. ويمكن التنبؤ بالأشكال الهندسية للجزيئات الصغيرة نسبياً التي تحتوي ذرتها المركزية على رابطين إلى ست روابط باستخدام نموذج التنافر بين أزواج الإلكترونات في مستوى التكافؤ (VSEPR). ويعتمد هذا النموذج على افتراض أن الروابط الكيميائية، وأزواج الإلكترونات غير الرابطة تميل إلى الابتعاد أكثر ما يمكن عن بعضها لتقليل التنافر.

العزم ثنائي القطب: يؤدي الفرق في الكهروسلبية للذرات الرابطة في الجزيئات ثنائية الذرة إلى استقطاب للرابطة. ومن ثم، يكون العزم ثنائي القطب. ويعتمد العزم ثنائي القطب للجزيئات المكونة من ثلاث ذرات أو أكثر على استقطاب الروابط، والشكل الهندسي للجزيء، كذلك. وتساعد قياسات العزم ثنائي القطب على التمييز بين مختلف الأشكال الهندسية الممكنة للجزيء الواحد.

تهجين الأفلاك الذرية: التهجين هو وصف ميكانيكا الكم لربط الكيمياء. تهجن الأفلاك الذرية أو تخلط من أجل تكوين الأفلاك المهجنة. وتتفاعل هذه الأفلاك مع أفلاك ذرية أخرى لتكوين الروابط الكيميائية. ينتج كثير من الأشكال الهندسية نتيجة للتهجينات المختلفة. يُفسر مفهوم التهجين الاستثناء من قاعدة الثمانية، كما يفسر تكوين الروابط الثنائية والثلاثية.

نظرية الأفلاك الجزيئية: تصف نظرية الأفلاك الجزيئية الروابط من حيث كونها تداخلاً للأفلاك الذرية لتكوين أفلاك مشرعة في الجزيء كله. وتكون الجزيئات ثابتة إذا كان عدد الإلكترونات في الأفلاك الجزيئية الرابطة أكبر من عدد الإلكترونات في الأفلاك المضادة للربط، ويكتب لبناء الإلكتروني للأفلاك الجزيئية بطريقة كتابة الأفلاك الذرية نفسها، بذلك باستخدام مبدأ باولي في الاستبعاد، وقاعدة هُنْد كذلك.

موضوعات الفصل

1.10 الشكل الهندسي للجزيئات 313

- الجزيئات التي لا تمتلك ذرتها المركزية أزواج إلكترونات غير رابطة
- الجزيئات التي تحتوي ذرتها المركزية على زوج من الإلكترونات غير الرابطة أو أكثر
- الأشكال الهندسية للجزيئات المحتوية على أكثر من ذرة مركزية

• إرشادات لتطبيق نموذج VSEPR

2.10 العزم ثنائي القطب 322

3.10 نظرية رابطة التكافؤ 325

4.10 تهجين الأفلاك الذرية 328

تهجين sp^3 • تهجين sp • خطوات تهجين الأفلاك الذرية

• أفلاك d في مفهوم تهجين أفلاك d , p , s

5.10 التهجين في الجزيئات المحتوية على روابط ثنائية وثلاثية 337

6.10 نظرية الأفلاك الجزيئية 340

الأفلاك الجزيئية الرابطة والمضادة للربط. بناء الأفلاك الجزيئية.

نشاط تفاعلي

ملخص النشاط

1. رسوم متحركة: VSEPR (1.10)
2. فعالية: تحديد أشكال الجزيئات (1.10)
3. رسوم متحركة: قطبية الجزيئات (2.10)
4. فعالية: القطبية الجزيئية (2.10)
5. رسوم متحركة: التهجين (4.10)
6. فعالية: تحديد تهجين الأفلاك (4.10)
7. رسوم متحركة: روابط سيجمما وباي (5.10)
8. فعالية: مستويات الطاقة في روابط الجزيئات المتجانسة ثنائية الذرات (6.10).

1. الشكل الهندسي للجزيئات Molecular Geometry

الشكل الهندسي هو الترتيب ثلاثي الأبعاد للذرات في الجزيء. ويؤثر الشكل الهندسي للجزيء في خصائصه العيانية والكيميائية، مثل: درجة الانصهار، ودرجة الغليان، والكثافة، وأنواع التفاعلات التي يجريها الجزيء، بشكل عام، تحدد أطوال الروابط، وقياس زوايا الروابط تجريبياً. ولكن هناك طريقة بسيطة تمكننا من التنبؤ بناح كبير عن الشكل الهندسي للجزيء أو الأيون إذا عرفنا عدد الإلكترونات المحيطة بالذرة المركزية في شكل لو س. وترتكز هذه الطريقة على افتراض أن أزواج الإلكترونات في مستوى التكافؤ للذرة تتناثر مع بعضها. **ومستوى التكافؤ** هو أبعد مدار عن النواة مشغول بالإلكترونات؛ وهو يحتوي على الإلكترونات المشتركة عادة في الرابطة. غالباً ما يسمى زوج الإلكترونات في الرابطة التساهمية بالزوج الرابطة. وهو مسؤول عن ربط الذرتين ببعضهما. أما في لجزيئات متعددة الذرات، حيث تكون رابطتان أو أكثر بين الذرة المركزية والذرات المحيطة بها، فإن التناثر بين إلكترونات الأزواج الرابطة المختلفة يقيها بعيدة عن بعضها إلى أقصى حد ممكن. والشكل النهائي للجزيء يفض أساساً (كما يُعرف بمواقع الذرات جميعها) تخفيض التناثر إلى الحد الأدنى. وتسمى هذه الطريقة في درة الشكل الهندسي **نموذج التناثر بين أزواج الإلكترونات في مستوى التكافؤ (VSEPR)**. وهو يفسر الترتيب الهندسي لأزواج الإلكترونات حول الذرة المركزية من خلال التناثر الكهروستاتيكي بين أزواج الإلكترونات.

هناك قاعدة ن عامتان لضبط استخدام نموذج VSEPR هما:

1. طالما أن الأمر متعلق بالتناثر بين الأزواج الرابطة، فمن الممكن معاملة الرابطة المزدوجة والثلاثية بطريقة الرابطة المفردة نفسها، وهذا التقريب جيد للأغراض الكيفية. ولكن يجب أن تلاحظ أن حجم الروابط المتعددة أكبر من حجم الروابط المفردة على أرض الواقع؛ أي إن الكثافة الإلكترونية تأخذ حجماً أكبر بسبب وجود رابطتين أو ثلاث روابط بين ذرتين.
2. إذا كان للجزيء شكلان رنينيان أو أكثر، فإننا نطبق نموذج VSEPR على أي منهما، وعادة لا تظهر الشحنة المحسوبة. وإذا أخذنا ذلك النموذج في الحسبان، فباستطاعتنا التنبؤ بالأشكال الهندسية للجزيئات (والأيونات) بطريقة منتظمة. ولهذا الغرض، من الملائم تقسيم الجزيئات إلى صنفين بحسب توافر أزواج غير رابطة على الذرة المركزية. أو عدم توافر مثل هذه الأزواج.

الجزيئات التي لا تمتلك ذرتها المركزية أزواج إلكترونات غير رابطة

Molecules in Which the Central Atom Has No Lone Pairs

للتسهيل: سوف ندرس الجزيئات المحتوية على ذرات من عنصرين فقط. هما: A، وB. حيث A هي الذرة المركزية. وهذه الجزيئات لها الصيغة العامة AB_x ، حيث x عدد صحيح 2، 3، ... (إذا كانت $x = 1$ فإن لدينا جزيئاً من ذرتي AB وهو خطي بالتعريف). وفي معظم الحالات، تكون x بين 2، و6.

يبين الجدول 1.10 خمسة احتمالات لتوزيع أزواج الإلكترونات حول الذرة المركزية A. ونتيجة للتناثر المتبادل، فإن أزواج الإلكترونات تبقى أبعد ما يمكن عن بعضها. لاحظ أن الجدول يبين توزيع أزواج الإلكترونات، ولكنه لا يبين مواقع الذرات المحيطة بالذرة المركزية. إن الجزيئات التي لا يحيط بذرتها المركزية أي زوج من الإلكترونات غير الرابطة لها إحدى توزيعات الخمسة للأزواج الرابطة. باستخدام الجدول 1.10 بوصفه مرجعاً، دعنا نلقي نظرة فاحصة على الشكل الهندسي للجزيئات ذات الصيغ AB_2 ، AB_3 ، AB_4 ، AB_5 و AB_6 .

B_2 :- كلوريد البيريليوم ($BeCl_2$)

شكل لويس لكلوريد بيريليوم في الحالة الغازية هو:



مصطلح "ذرة مركزية" يعني ذرة ليست طرفية في جزيء متعدد الذرات.

VSEPR تنظ "vesper"

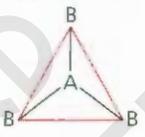
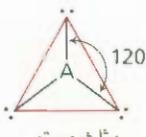
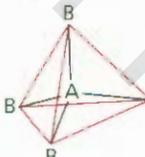
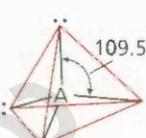
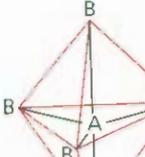
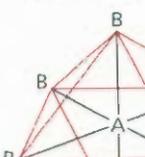
رسوم متحركة:

VSEPR رسوم متحركة .ARIS

نشاط تفاعلي:

تحديد الشكل الهندسي للجزيئات. نشاط تفاعلي .ARIS

الجدول 1.10 ترتيب أزواج الإلكترونات حول الذرة المركزية (A) في الجزيء والشكل الهندسي لبعض الجزيئات البسيطة والأيونات التي لا تحتوي ترتيبها المركزي على أزواج غير رابطة.

أمثلة	الشكل الهندسي*	ترتيب أزواج الإلكترونات*	عدد أزواج الإلكترونات
$\text{BeCl}_2, \text{HgCl}_2$	B—A—B مستقيم خطي	180° :—A—: مستقيم خطي	2
BF_3	 مثلث مستوي	 مثلث مستوي	3
$\text{CH}_4, \text{NH}_4^+$	 رباعي الأوجه	 رباعي الأوجه	4
PCl_5	 هرم ثلاثي مزدوج	 هرم ثلاثي مزدوج	5
SF_6	 ثماني الأوجه	 ثماني الأوجه	6

* تم استخدام الخطوط الملونة لتوضيح الأشكال الكلية فقط، ولا تمثل الروابط.

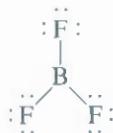
بسبب تناظر أزواج الإلكترونات الرابطة فيما بينها، يجب أن تقع هذه الأزواج على طرفي خط مستقيم: حتى نكون أبعد ما يمكن عن بعضها. ولهذا، نتوقع أن تكون زاوية ClBeCl 180° ، وأن يكون الجزيء خطياً (انظر الجدول 1.10). نموذج "الكرات والعيان" لجزيء BeCl_2 هو



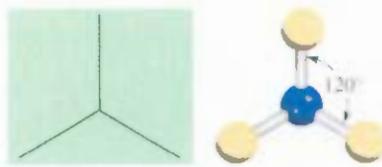
الكرات الزرقاء والصفراء تشير إلى الذرات بصورة عامة

A₃: ثلاثي فلوريد البورون (BF₃)

يحتوي ثلاثي فلوريد البورون على ثلاث روابط، أو ثلاثة أزواج رابطة. وفي الشكل الأكثر ثباتاً، فإن روابط BF الثلاث السخعة على رؤوس مثلث متساوي الأضلاع تتصل مع ذرة B الواقعة في مركز المثلث:



وبسبب الجدول 1.10، فإن الشكل الهندسي للجزيء BF₃ هو مثلث مستوي؛ لأن الذرات الثلاث تقع على رؤوس المثلث المتساوي الأضلاع وهو مثلث مستوي:

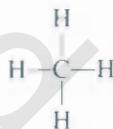


في مستوى واحد

وليساً، فإن قياس كل زاوية FBF هو 120°، وتقع الذرات الأربع في المستوى نفسه.

B₄: الميثان (CH₄)

شكل لويس للميثان هو:



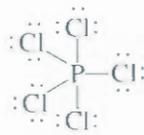
إن شكل الهندسي لـ CH₄ هو رباعي الأوجه منتظم بسبب وجود أربعة أزواج رابطة (انظر الجدول 1.10، ورباعي السطوح له أربعة جوانب أو وجوه؛ كل منها مثلث متساوي الأضلاع. وفي جزيء رباعي الأوجه منتظم، تقع الذرة المركزية (C) في هذه الحالة) في مركز رباعي السطوح، في حين تقع الذرات الأربعة الأخرى على رؤوس الهرم. وتكون زوايا الروابط كلها 109.5°.



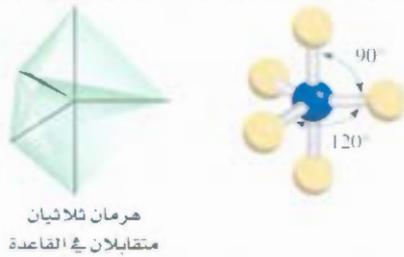
رباعي الأوجه منتظم

B₅: خماسي كلوريد الفوسفور (PCl₅)

شكل لويس لخماسي كلوريد الفوسفور (في الحالة الغازية) هو



إن الطريقة الوحيدة لتقليل قوى التنافر بين الأزواج الرابطة الخمسة هي من خلال توزيع روابط PCl_5 بشكل هرم ثلاثي مزدوج (انظر الجدول 1.10). ويمكن أن ينشأ كذلك عن طريق ضمّ هرمين مثلثين لهما قاعدة مشتركة:



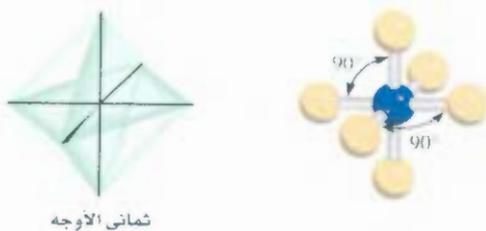
تقع الذرة المركزية (P في هذه الحالة) في النقطة الوسطى في القاعدة المشتركة. أما الذرات الأخرى فتقع على رؤوس الهرم الثلاثي المزدوج. ويشار إلى الذرات الواقعة أعلى القاعدة وأسفلها بأنها تشغل اتجاهاً محورياً، أما الذرات الواقعة في المستوى المثلث فإنها تشغل اتجاهاً استوائياً. إن الزاوية بين أي رابطتين استوائيتين هي 120° ، أما الزاوية بين الرابطة المحورية والاستوائية فهي 90° . والزاوية بين الروابط المحورية هي 180° .

AB_6 : سداسي فلوريد الكبريت (SF_6)

شكل لويس لسداسي فلوريد الكبريت



يعد الشكل ثماني الأوجه الترتيب الأكثر تثبيتاً لأزواج الرابطة SF_6 الستة. المبين في الجدول 1.10 الجسم الثماني له ثمانية أوجه. ويمكن تشكيله من هرمين رباعيين مشتركين في قاعدة مربعة. وتقع الذرة المركزية (S في هذه الحالة) في مركز القاعدة المشتركة بين الهرمين. في حين تقع الذرات الأخرى على الرؤوس الستة. إن تَوَايا الربط جميعها 90° ما عدا الزاوية التي تقع بين الذرة المركزية وزوج الذرات المقابلة تماماً لبعضها، حيث إن مقدارها 180° . ولأن الروابط الست متكافئة في جزيء ثماني الأوجه، فإننا لا نستطيع استخدام مصطلح محوري واستوائي كما في جزيء الهرم الثلاثي المزدوج.



الجزيئات التي تحتوي ذرتها المركزية على زوج أو أكثر من الالكترونات غير الرابطة

Molecules in Which the Central Atom Has No Lone Pairs

يصبح تحديد الشكل الهندسي للجزيء أكثر تعقيداً إذا وجد على الذرة المركزية أزواج إلكترونات رابطة بغير رابطة. وفي هذا النوع من الجزيئات، هناك ثلاثة أنواع من قوى التنافر: أ - بين الأزواج الرابطة، ب - بين الأزواج غير الرابطة، ج - بين الأزواج الرابطة والأزواج غير الرابطة. وبشكل عام، وبحسب نموذج VSEPR، فإن قوى التنافر

تقارب في الاتجاه الآتي:

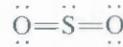
تنافر زوج رابط مقابل > تنافر زوج غير رابط > تنافر زوج غير رابط مقابل زوج رابط

تُثبِت إلكترونات الرابطة بفعل قوى الجذب بين أنوية الذرتين الرابطتين. وهذه الإلكترونات لها «توزيع فضائي» أقل حجماً من إلكترونات الزوج غير الرابط التي تكون تابعة لذرة واحدة فقط. ولأن زوج الإلكترونات غير الرابط في جزيء يحتل حجماً أكبر، فهو يتعرض إلى تنافر أكبر، سواء من أزواج الإلكترونات الرابطة أو غير الرابطة المكونة لها. ولتتبع العدد الكلي لأزواج الإلكترونات الرابطة وغير الرابطة، فإننا نرمز للجزيئات التي تتضمن أزواج إلكترونات غير رابطة على النحو الآتي: AB_nE_x ؛ حيث A الذرة المركزية، B الذرة المحيطة. وE زوج الإلكترونات غير الرابط على A كل من x، وn أرقام صحيحة؛ $x = 2, 3, \dots$ و $n = 1, 2, \dots$ ولهذا، فإن قيم x، وn تحدد عدد الذرات المحيطة، وكذلك عدد أزواج الإلكترونات غير الرابط على الذرة المركزية، على الترتيب. والجزيء الأبسط هو AB_2E هو ثلاثي الذرات مع زوج غير رابط على الذرة المركزية. أما صيغته فهي AB_2E .

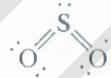
وكما تبين الأمثلة الآتية - وفي معظم الحالات - فإن وجود الزوج غير الرابط على الذرة المركزية يجعل التنبؤ بـ **صيغ** الروابط بدقة صعباً.

1.2.1 AB_2E ثاني أكسيد الكبريت (SO_2)

شكل لويس لثاني أكسيد الكبريت هو:



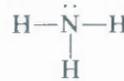
ولأن نموذج VSEPR يعامل الروابط المزدوجة كما لو أنها رابطة مفردة، فإنه يمكن النظر إلى جزيء SO_2 على أنه يحتوي على ثلاثة أزواج إلكترونات حول ذرة S المركزية، منها زوجان رابطان، وزوج واحد غير رابط. ومن الجدول 10- فإن الترتيب الكلي للأزواج الثلاثة من الإلكترونات هو مثلث مستو. ولكن، بسبب أن أحد أزواج الإلكترونات على الذرة المركزية غير رابط، فإن شكل جزيء SO_2 زاوي أو منحني.



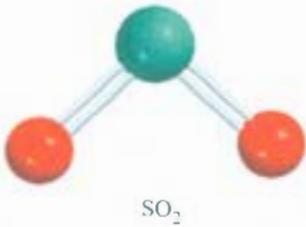
ولأن تنافر بين الزوج غير الرابط مقابل الزوج الرابط أعلى من التنافر بين الزوج الرابط مقابل الزوج الرابط، فإن رابطتي كبريت إلى أكسجين تقترب من بعضهما قليلاً؛ وبذلك تكون الزاوية OSO أقل من 120° .

1.2.2 AB_3E الأمونيا (NH_3)

يحتوي جزيء الأمونيا على ثلاثة أزواج رابطة، وزوج غير رابط:

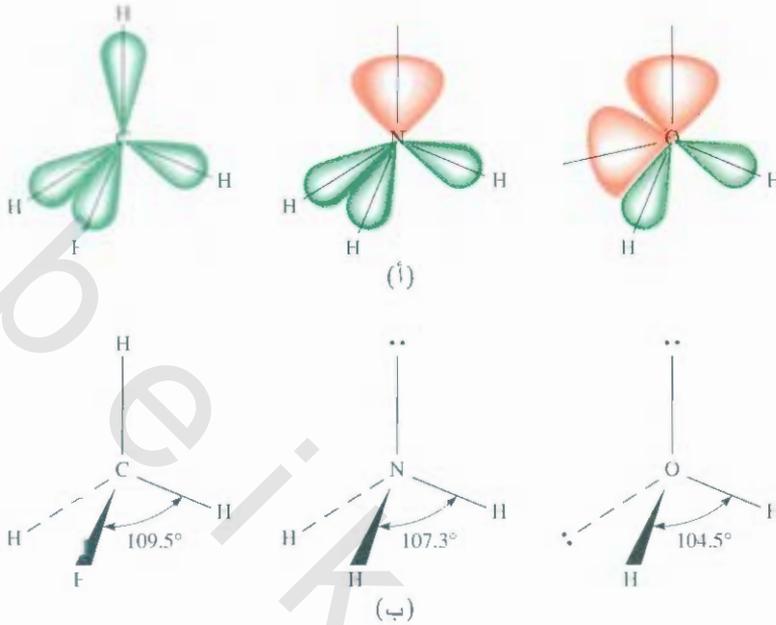


وكيمييين الجدول 10-0 فإن ترتيب أزواج الإلكترونات الأربعة هو رباعي الأوجه منتظم بشكل عام. ولكن أحد أزواج الإلكترونات في جزيء الأمونيا NH_3 غير رابط. ولهذا، فإن الشكل الهندسي هو هرم ثلاثي (يسمى كذلك لأنه يشبه الهرم، حيث تقع ذرة N على قمته). ولأن الزوج غير الرابط يدفع الأزواج الرابطة بقوة، فإن روابط NH الثلاث تُدْفَقُ لتقترب من بعضها.



الشكل 1.10

(أ) الحجم النسبية للأزواج الرابطة وغير الرابطة في CH_4 ، و NH_3 و H_2O (ب) قياس زوايا الرابطة في CH_4 ، و NH_3 و H_2O لاحظ أن الخط المتقطع يمثل رابطة تقع خلف مستوى الورقة، في حين يمثل الخط الإسفيني رابطة تقع أمام مستوى الورقة. أما الخطوط الصلبة فتمثل الروابط في مستوى محور الورقة.



ولهذا، فإن زاوية HNH في الأمونيا أقل من 109.5° وهي زاوية رباعي الأوجه المنتظم المثالية (الشكل 1.10)

 AB_2E_2 الماء (H_2O)

يحتوي جزيء الماء على زوجين رابطتين، وزوجين غير رابطتين:



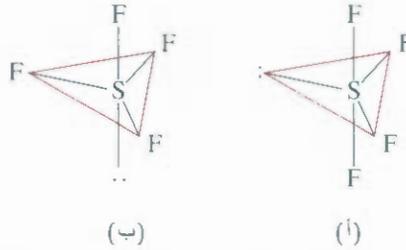
إن ترتيب أربعة أزواج من الإلكترونات في الماء هو رباعي الأوجه منتظم، كما هو في الأمونيا. لئلا يختلف بينهما هو أن الماء يحتوي على زوجين غير رابطتين حول ذرة O المركزية. وبميل هذان الزوجان ليكونا أبعد ما يمكن عن بعضهما. ونتيجة لذلك، فإن الزوجين الرابطتين في OH يقتربان من بعضهما، ونتوقع أن يكون لانحراف عن زاوية رباعي الأوجه أكبر مما هي عليه في حالة الأمونيا. كما يبين الشكل 1.10، فإن الزاوية HOH هي 104.5° . والشكل الهندسي لـ H_2O هو منحني.

 AB_4E رباعي فلوريد الكبريت (SF_4)

شكل لويس لمركب SF_4 هو



تحتوي ذرة الكبريت المركزية على خمسة أزواج من الإلكترونات، وبحسب الجدول 1.10، فإن الشكل هو هرم ثلاثي مزدوج. وفي جزيء SF_4 ، يكون أحد الأزواج غير رابط. ولهذا، فإن الجزيء يجب أن يكون له أحد الأشكال الهندسية الآتية:



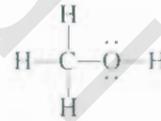
في (أ) يحتل زوج الإلكترونات غير الرابط موقعاً استوائياً، وفي (ب) يحتل زوج الإلكترونات غير الرابط موقعاً محورياً، والموقع المحوري له ثلاثة أزواج مجاورة على زاوية 90°، وزوج واحد على زاوية 180°، أما الموقع الاستوائي فله وجان مجاوران بزاوية 90°، وزوجان آخران بزاوية 120°. وبذلك، فإن الشاغر يكون أقل في (أ). وفي الحقيقة فإن (أ) هو الشكل الملاحظ تجريبياً. ويسمى هذا الشكل أحياناً سيسو Seesaw (دور الشكل 90° في اتجاه دوران عقرب الساعة لتلاحظ ذلك). الزاوية بين ذرات F المحورية، و S هي 173°، أما الزاوية بين ذرات F الاستوائية و S هي 102°.

يبين الجدول 2.10 الأشكال الهندسية للجزيئات البسيطة التي تحتوي ذرتها المركزية على زوج إلكترونات غير رابط أو أكثر، وبعض الأمثلة الواردة لم تتم مناقشتها.

الأشكال الهندسية للجزيئات المحتوية على أكثر من ذرة مركزية

Geometry of Molecules with More Than One Central Atom

إلى الآن، تمت مناقشة أشكال الجزيئات المحتوية على ذرة مركزية واحدة. في معظم الأحيان، يصعب تحديد أشكال الجزيئات المحتوية على أكثر من ذرة مركزية. وغالباً، نستطيع تحديد الشكل الهندسي حول كل ذرة من الذرات المرئية فقط. مثلاً ادرس الميثانول، الذي له شكل لويس الآتي:



الذرتان المركزيتان في الميثانول (ليست ذرات طرفية) هما C، و O. ونستطيع القول: إن أزواج الربط CH الثلاث، والزوج الرابط CO تترتب بشكل رباعي الأوجه حول ذرة C. وزوايا الربطين HCH، و OCH هما 109° تقريباً. أما ذرة O الموجودة معنا فهي كالذرة الموجودة في جزيء الماء التي تحتوي على زوجين رابطتين، وزوجين آخرين غير رابطتين. ولهذا، فإن شكل شق HOC من الجزيء منحني، والزاوية HOC هي 105° تقريباً (الشكل 2.10).

إرشادات لتطبيق نموذج VSEPR

Guidelines for Applying the VSEPR Model

بعد أن درسنا أشكال الجزيئات ضمن فئتين (ذرات مركزية بأزواج رابطة ودون أزواج رابطة)، لندرس بعض القواعد لتطبيق نموذج VSEPR لأنواع الجزيئات جميعها:

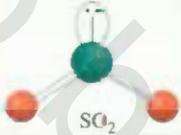
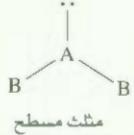
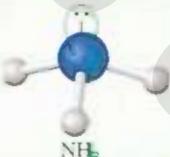
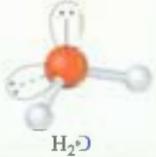
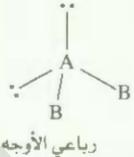
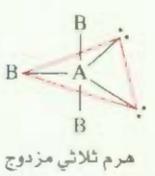
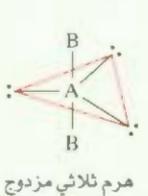
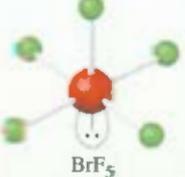
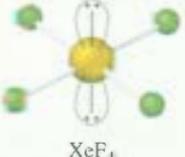
1. عتبت شكل لويس للجزيء، أخذاً في الحسبان أزواج الإلكترونات حول الذرة المركزية (وهي الذرة التي تتصل أكثر من ذرة واحدة).
2. حسب عدد أزواج الإلكترونات حول الذرة المركزية (الأزواج: الرابطة وغير الرابطة). عامل الربطتين الثنائية لثلاثية كما لو هما روابط مفردة. ارجع إلى الجدول 1.10 للتنبؤ بالتوزيع العام لأزواج الإلكترونات.
3. استخدم الجدولين 1.10 و 2.10 للتنبؤ بالشكل الهندسي للجزيء.



الشكل 2.10

البناء الهندسي للجزيء CH₃OH.

الجدول 2.10 البناء الهندسي لجزيئات وأيونات بسيطة تحتوي ذرتها المركزية على زوج غير رابط أو أكثر

أمثلة	الشكل الهندسي	ترتيب أزواج الإلكترونات	عدد الأزواج غير الرابطة	عدد الأزواج الرابطة	العدد الكلي لأزواج الإلكترونات	(نوع) صنف الجزيء
 SO ₂	زاوي	 مثلث مسطح	1	2	3	AB ₂ E
 NH ₃	هرم ثلاثي	 رباعي الأوجه	1	3	4	AB ₃ E
 H ₂ O	زاوي	 رباعي الأوجه	2	2	4	AB ₂ E ₂
 SF ₄	رباعي الأوجه غير منتظم أوسيسو	 هرم ثلاثي مزدوج	1	4	5	AB ₄ E
 ClF ₃	شكل حرف T	 هرم ثلاثي مزدوج	2	3	5	AB ₃ E ₂
 I ₃	خطي	 هرم ثلاثي مزدوج	3	2	5	AB ₂ E ₃
 BrF ₅	هرم رباعي	 ثمانية الأوجه	1	5	6	AB ₅ E
 XeF ₄	مربع مسطح	 ثمانية الأوجه	2	4	6	AB ₄ E ₂

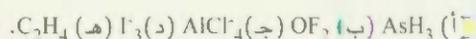
* المقصود من الخطوط الملونة إظهار الشكل الكلي العام، وليس الروابط.

1. وعند التنبؤ بزوايا الروابط، لاحظ أن الزوج غير الرابط يتنافر مع زوج غير رابط آخر أو زوج رابط بقوة أكبر من تنافر زوج رابط مع زوج رابط آخر. تذكر أنه - بشكل عام - ليس من السهل التنبؤ بمقدار زوايا الروابط بشكل دقيق عندما تمتلك الذرة المركزية زوجاً غير رابط أو أكثر.

يعني نموذج VSEPR تنبؤات موثوقة للأشكال الهندسية لكثير من الأشكال الجزيئية. ويستخدم الكيميائيون طريقة VSEPR لبرساطتها. وعلى الرغم من وجود جدل فيما إذا كان "تنافر زوج الإلكترونات" هو الذي يحدد الأشكال الحبيبية، وهو الافتراض الذي أدى إلى تنبؤات مفيدة (وموثوقة بشكل عام)، فإننا لا نحتاج إلى البحث عن نموذج آخر فيما يتعلق بأشكال الجزيئات في هذه المرحلة من دراسة الكيمياء. المثال 1.10 يوضح تطبيق نموذج VSEPR.

مثال 1.10

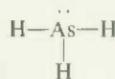
يستخدم نموذج VSEPR للتنبؤ بالشكل الهندسي للجزيئات والأيونات الآتية:



الإستراتيجية: سلسلة خطوات تحديد الشكل الهندسي للجزيء كما يأتي:

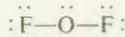
أرسم شكل لويس ← حدد الترتيبات ← حدد أماكن أزواج الإلكترونات المشتركة ← حدد الشكل الهندسي اعتماداً على أزواج الإلكترونات المشتركة

الحل (أ) شكل لويس لمركب AsH_3 هو:



هناك أربعة أزواج إلكترونات حول الذرة المركزية. ولهذا، فإن ترتيب أزواج الإلكترونات هو رباعي الأوجه (انظر الجدول 1.10). تذكر أن الشكل الهندسي للجزيء يحدد فقط بترتيب الذرات (في هذه الحالة ذرات As، H). ولهذا، فإن استبعاد الزوج غير الرابط يُبقي لدينا ثلاثة أزواج رابطة، وشكلاً هرمياً ثلاثياً كما في الأمونيا. لا نستطيع التنبؤ بقياس الزاوية HAsH بدقة، ولكننا نعرف أنها أقل من 109.5° لأن التنافر بين الأزواج الرابطة في روابط H—As من جهة والزوج غير الرابط من جهة أخرى هو أكبر من التنافر بين الأزواج الرابطة.

(ب) شكل لويس للمركب OF_2 هو:

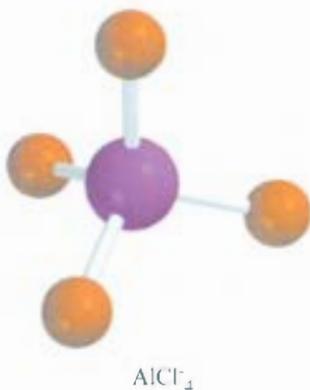
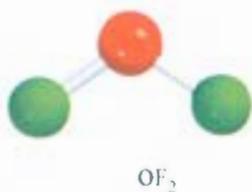
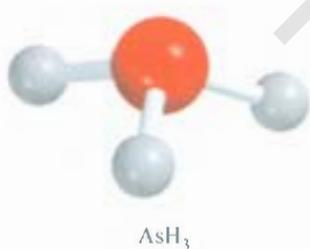


توجد أربعة أزواج من الإلكترونات حول الذرة المركزية. ولهذا، فإن ترتيب أزواج الإلكترونات هو رباعي الأوجه (انظر الجدول 1.10). تذكر أن الشكل الهندسي للجزيء يحدد فقط بترتيب الذرات (في هذه الحالة ذرات O، F). ولهذا، فإن استبعاد الزوجين غير الرابطين يَبقي لدينا زوجين رابطتين، وشكلاً زاوياً، كما في H_2O . لا نستطيع التنبؤ بقياس الزاوية FOF بدقة، ولكن نعرف أنها يجب أن تكون أقل من 109.5° وذلك لأن التنافر بين أزواج الإلكترونات الرابطة في روابط O—F من جهة، وأزواج الإلكترونات غير الرابطة من جهة أخرى على O أكبر من التنافر بين الأزواج الرابطة.

(ج) شكل لويس لأيون $AlCl_4^-$ هو

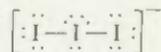


(يتبع)



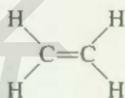
هناك أربعة أزواج من الإلكترونات حول الذرة المركزية. ولهذا، فإن ترتيب أزواج الإلكترونات هو رباعي الأوجه. وبسبب عدم وجود أي زوج غير رابط على الذرة المركزية، فإن ترتيب الأزواج الرابطة هو ترتيب أزواج الإلكترونات نفسه. لذا، فإن شكل $AlCl_4^-$ رباعي الأوجه، وقياس زوايا $Cl-Al-Cl$ جميعها 109.5°

(د) شكل لويس للأيون I_3^- هو:

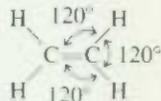


هناك خمسة أزواج من الإلكترونات حول الذرة المركزية I. إذن، فإن ترتيب أزواج الإلكترونات هو هرم ثلاثي مزدوج. وتتوزع أزواج الإلكترونات الخمسة، حيث إن هناك ثلاثة أزواج غير رابطة، وزوجين رابطين. تذكر أن الأزواج غير الرابطة تفضل المواقع الاستوائية في الهرم الثلاثي المزدوج (انظر الجدول 2.10). ولهذا، فإن استبعاد الأزواج غير الرابطة يبقى لدينا الشكل الخطي للأيون I_3^- أي إن ذرات الثلاث تقع على خط مستقيم.

(هـ) شكل لويس للمركب C_2H_4 هو:

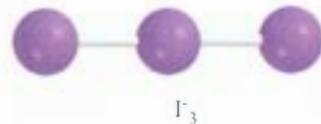


تعامل الرابطة $C=C$ كما لو أنها رابطة مفردة بحسب نموذج VSEPR. وبسبب وجود ثلاثة أزواج من الإلكترونات حول كل ذرة C، وعدم وجود أزواج غير رابطة، فإن الترتيب حول كل ذرة C له شكل مثلث مسطح كما في BF_3 ، الذي ناقش سابقاً. ولهذا، فإن الزوايا المتوقعة في C_2H_4 جميعها هي 120°

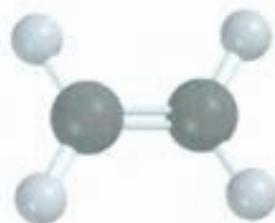


تعقيب (1) أيون I_3^- هو من الأشكال القليلة التي يمكن أن يُتنبأ بزوايا الرابطة (180°) بشكل دقيق على الرغم من أن الذرة المركزية تحتوي على أزواج غير رابطة. (2) تقع الروابط الست جميعها في جزيء C_2H_4 في المستوى نفسه. والشكل المستوي لهذا الجزيء لا يُتنبأ به بالنموذج VSEPR، ولكن سوف نرى لماذا يفضل الجزيء أن يكون مستوياً فيما بعد. في الحقيقة، فإن الزوايا قريبة، ولكنها ليست 120° ؛ لأن الروابط ليست متكافئة.

تمرين تطبيقي: استخدم نموذج VSEPR للتنبؤ بالشكل الهندسي لكل مما يأتي: (أ) $SiBr_4$ (ب) CO_2 (ج) NO_3^- .



I_3^-



C_2H_4

مسائل مشابهة 7.10، 8.10، 9.10

2.10 العزم ثنائي القطب Dipole Moments

تعلمنا في الفقرة 2.9، أن فلوريد الهيدروجين مركب تساهمي برابطة قطبية. وهناك تحول في الكثافة الإلكترونية من H إلى F لأن ذرة F أكثر كهروسلبية من ذرة H (انظر الشكل 3.9). يمثل اتجاه ميل الكثافة الإلكترونية بترمز $(\rightarrow +)$ حيث يوضع فوق الرابطة في شكل لويس للدلالة على اتجاه ميل الكثافة. فمثلاً،

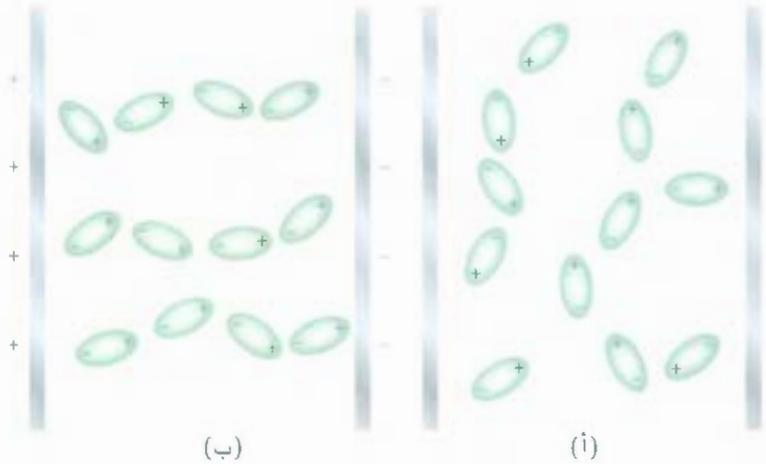


يمكن تمثيل فصل الشحنات الناتج كما يأتي:



الشكل 3.10

سلوك الجزيئات القطبية (أ) بغياب وجود مجال كهربائي خارجي (ب) وعندما يشغل المجال الكهربائي، فإن الجزيئات غير القطبية لا تتأثر بالمجال الكهربائي.



حيث δ (تقرأ دلتا) وهي ترمز إلى شحنة جزئية. ويمكن إثبات فصل الشحنات بمجال كهربائي (الشكل 3.10). وعند تشغيل المجال الكهربائي، توجه جزيئات HF أطرافها السالبة نحو اللوح الموجب، في حين توجه أطرافها الموجبة نحو اللوح السالب. ويمكن ملاحظة ترتيب الجزيئات تجريبياً.

وتقاس قطبية الرابطة كميًا بعزمها ثنائي القطب (μ)، وهو حاصل ضرب الشحنة Q في المسافة الفاصلة بين شحنات r :

$$\mu = Q \times r \quad (1.10)$$

محافظة على التعادل الكهربائي، فإن الشحنات على طرفي الجزيء الثنائي المتعادل يجب أن تتساوى في المقدار، وتعاكس في الاتجاه. ومن ناحية أخرى، في المعادلة (1.10)، فإن Q تشير إلى مقدار الشحنة فقط، ولكنها لا تشير إلى إشارتها. وهذا، فإن μ موجبة دائماً. ويعبر عن العزم ثنائي القطب بوحدة ديباي (D)، وقد سميت بذلك نسبة للكيميائي والفيزيائي الهولندي - الأمريكي بيتر ديباي. ومعامل التحويل هو:

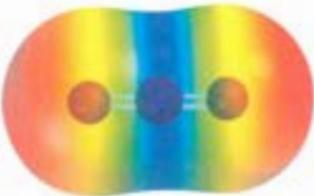
$$1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

حيث m كولوم و m متر.

تسمى الجزيئات ثنائية الذرات المكونة من عناصر مختلفة (مثل، HCl، CO، NO) ولكل منها عزم ثنائي القطب الجزيئات القطبية. أما الجزيئات ثنائية الذرات المكونة من عناصر متشابهة (مثلاً، H_2 ، O_2 ، F_2) فهي أمثلة على جزيئات غير قطبية؛ لأنه ليس لها عزم ثنائي القطب. إن قطبية روابط الجزيء المكون من ثلاث ذرات أو أكثر وشكله الهندسي هما اللذان يحددان فيما إذا كان عزمه ثنائي القطب أم لا. وحتى إذا كانت الروابط قطبية، فإنه ليس بالضرورة أن يكون للجزيء عزم ثنائي القطب. فمثلاً، ثاني أكسيد الكربون (CO_2)، هو جزيء ثلاثي الذرات. ولهذا، فإن الشكل الهندسي له إما خطياً وإما زاوياً:



رسم متحركة:
قطبية الجزيئات ARIS
رسم متحركة.



كل رابطة كربون إلى أكسجين قطبية، وتكون الكثافة الإلكترونية أقرب إلى ذرة الأكسجين الأكثر كهروسلبية، ولكن الشكل الخطي للمركب يؤدي إلى إلغاء قطبية الرابطين.

وتبين لأهم اتجاه كثافة الإلكترونية من ذرة الكربون الأقل كهروسلبية إلى ذرة الأكسجين الأكثر كهروسلبية. وفي كل حالة، فإن العزم ثنائي القطب للجزيء الكامل يتكون من عزمي الرابطين. أي، العزوم القطبية المفردة في الرابطة القطبية $C=O$. إن عزم الرابطة كمية متجهة، بمعنى أن لها مقداراً واتجهاً. والعزم ثنائي القطب المقيد

عزم استقطاب الجزيئات القطبية

الجدول 3.10

عزم الاستقطاب (D)	الشكل الهندسي	الجزيء
1.92	خطي	HF
1.08	خطي	HCl
0.78	خطي	HBr
0.38	خطي	HI
1.37	زاوية (منحني)	H ₂ O
1.10	زاوية (منحني)	H ₂ S
1.46	هرمي ثلاثي القاعدة	NH ₃
1.60	زاوية	SO ₂

يساوي محصلة عزم الروابط، وإن عزمي الرابطين في جزيء CO₂ متساويان في المقدار، لأنه تأخذ اتجاهين متعاكسين في جزيء CO₂ الخطي، فإن مجموع عزم ثنائي القطب يساوي صفراً. ومن ناحية أخرى، فإذا كان جزيء CO₂ زاوياً، فإن عزمي الرابطين يدعم بعضه بعضاً، ولذلك، يمكن أن يكون للجزيء عزم ثنائي القطب. وتجريبياً، وجد أن ثاني أكسيد الكربون غير قطبي، ولهذا، نستنتج أن جزيء ثاني أكسيد الكربون خطي. وقد أكدت تحاب أخرى الشكل الخطي لهذا الجزيء.

يمكن استخدام العزم ثنائي القطب للتمييز بين الجزيئات التي لها الصيغة نفسها، ولكن لها أشكال مختلفة. فمثلاً، الجزيئان الآتيان موجودان في الطبيعة. ولهما الصيغة الجزيئية (C₂H₂Cl₂) نفسها، وعدد الروابط يوعها نفسها، ولكن لهما أشكال جزيئية مختلفة:



ولأن جزيء مفروق - ثنائي كلوروايثين قطبي، في حين أن جزيء مفروق - ثنائي كلوروايثين ليس قطبي. فإنا نستطيع التمييز بينهما بسهولة من خلال قياس العزم ثنائي القطب، إضافة إلى ذلك، وكما سوف نرى في الفصل 11، فإن شدة القوى تتحدد بين الجزيئات بصورة جزئية إذا كان للجزيئات عزم ثنائي القطب ويبين الجدول 3. العزم ثنائية القطب لكثير من الجزيئات القطبية.

يبين المثال 2.10 كيف نتنبأ بأن الجزيء يمتلك عزم ثنائي القطب إذا عرفنا شكله الهندسي.

مثال 2.10

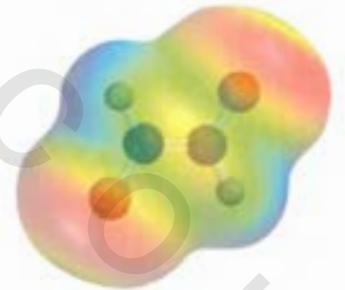
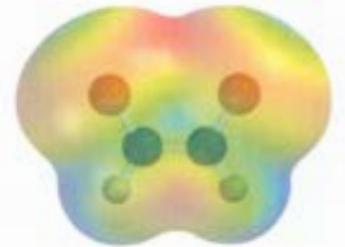
تنبأ فيما إذا كان للجزيئات الآتية عزم قطبي: (أ) HBr، (ب) BF₃ (مثلث مسطح) (ج) CCl₂ (رباعي الأوجه).

{ يتبع }

نشاط تفاعلي:
القطبية الجزيئية ARIS
تفاعلات



نموذج VSEPR تنبأ بأن CO₂
جزيء خطي



في مركب مفروق ثنائي كلوروايثين (الأعلى)، فإن عزمي الرابطين يدعم بعضه بعضاً. والعكس صحيح لمركب مفروق ثنائي كلوروايثين (الأسفل) ويكون الجزيء غير قطبي.

استراتيجية - تذكر أن عزم ثنائي القطب للجزيء يعتمد على كل من الفرق في الكهروسلبية للعناصر فيه وشكله الهندسي. يمكن أن يملك الجزيء روابط قطبية (إذا كان هناك فرق في كهروسلبية عناصر الرابطة)، ولكن قد لا يكون له عزم ثنائي القطب إذا كان له شكل هندسي متماثل.

المحل (أ) لأن جزيء IBr (بروميد اليود) ثنائي الذرة؛ فإن له شكلاً هندسياً خطياً. البروم أكثر كهروسلبية من اليود (انظر الشكل 4.9). ولهذا، فإن جزيء IBr قطبي، والطرف السالب هو البروم.



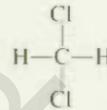
ولهذا، فإن للجزيء عزمًا ثنائي القطب.

المحل (ب) لأن الفلور أكثر كهروسلبية من البورون، فإن كلاً من رابطة B-F في BF_3 (ثلاثي فلوريد البورون) قطبية، وعزم الروابط الثلاث متساوٍ. ولكن التماثل في الشكل المثلث المستوي يعني أن عزوم الروابط الثلاثة تلغي بعضها بعضاً.

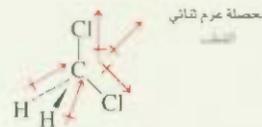


وهذا يشبه جسماً يسحبُ بالاتجاهات المبينة على طول عزوم الروابط الثلاثة. فإذا كانت القوى متساوية، فإن الجسم لن يتحرك. ويتبع ذلك أن BF_3 ليس له عزم ثنائي القطب؛ إنه جزيء غير قطبي.

المحل (ج) شكل لويس لجزيء CH_2Cl_2 (كلوريد الميثيلين) هو:



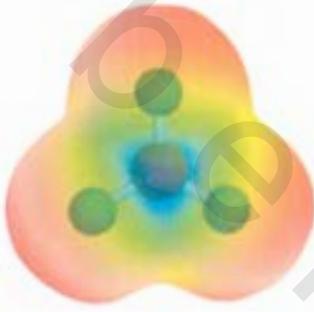
هذا الجزيء مشابه للجزيء CH_4 ، فهو رباعي الأوجه بشكل عام. ولكن، لأن الروابط ليست جميعها متساوية، فإن هناك ثلاث زوايا مختلفة: HCH ، HCCl ، و ClCCl . وهذه الزوايا قريبة من بعضها، ولكنها لا تساوي 109.5° . ولأن الكلور أكثر كهروسلبية من الكربون، والكربون أكثر كهروسلبية من الهيدروجين، فإن الروم ثنائية القطب لا تلغي بعضها بعضاً؛ والجزيء له عزم ثنائي القطب.



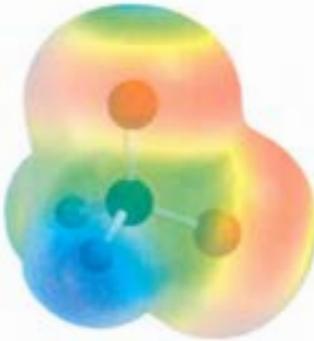
محصلة عزم ثنائي القطب

ولهذا، فإن CH_2Cl_2 جزيء قطبي.

تمرين تطبيقي، هل يملك جزيء AlCl_3 عزمًا ثنائي القطب؟



خارطة الجهد الكهروستاتيكي التي تظهر أن الكثافة الإلكترونية تتوزع بشكل منتظم في مركب BF_3 .



صورة: خارطة الجهد الكهروستاتيكي لمركب CH_2Cl_2 . تكون الكثافة الإلكترونية مزاحة أكثر نحو ذرات Cl الأكثر كهروسلبية.

مسائل متشابهة: 19.10، 21.10، 22.10.

10. نظرية رابطة التكافؤ Valence Bond Theory

يعتمد نموذج VSEPR على أشكال لويس. ويوفر هذا النموذج طريقة سهلة ومباشرة للتنبؤ بالشكل الهندسي للجزيئات. ولكن كما لاحظنا سابقاً، فإن نظرية لويس للروابط الكيميائية لا تفسر بوضوح لماذا توجد الروابط الكيميائية، إن الربط بين تكوين الروابط التساهمية ومزاوجة الإلكترونات كان خطوة في الاتجاه الصحيح، ولكنها لم تذهب أبعد من ذلك. فمثلاً، تصف نظرية لويس الرابطة المفردة بين ذرتي H في H_2 ، وتلك التي بين ذرات F في

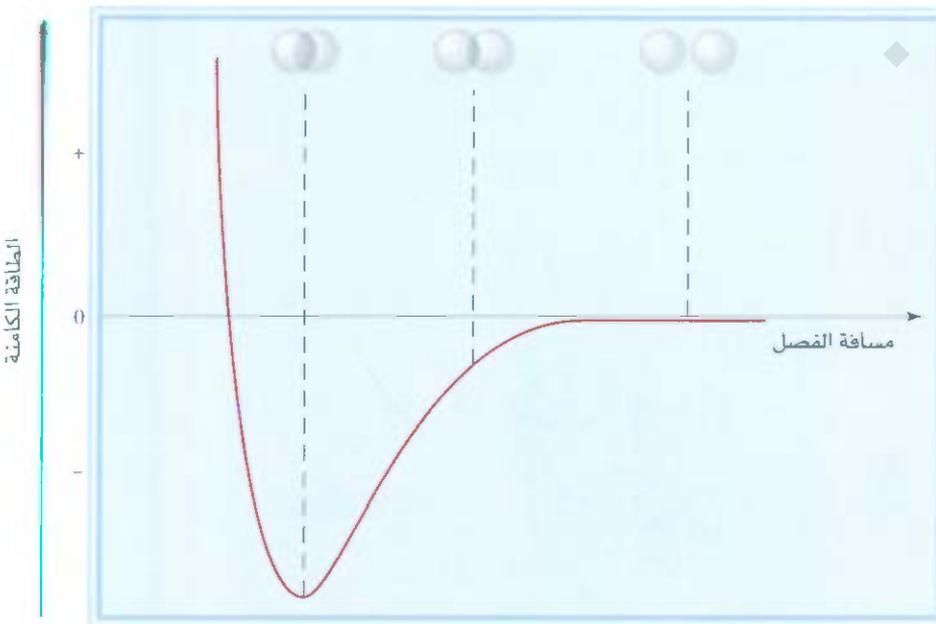
F_2 بالطريقة نفسها - كزوج من الإلكترونات. ومع ذلك، فإن إثنائية رابطة هذين الجزيئين وطولها مختلفة تماماً عن بعضهما (436.4 kJ/mol و 74 pm لجزيء H_2 و 150.6 kJ/mol و 142 pm لجزيء F_2). هذه الحقيقة، وحقائق أخرى، لا يمكن تفسيرها بنظرية لويس. وللحصول على تفسير أكثر وضوحاً لتكوين الروابط الكيميائية، نرجع إلى ميكانيكا الكم: إن دراسة هذه الميكانيكا للروابط الكيميائية تزودنا بوسائل لفهم البناء الهندسي لجزيئات

تستخدم الآن نظريتان في ميكانيكا الكم لوصف تكوين الرابطة التساهمية والبناء الإلكتروني للجزيئات. تفترض نظرية رابطة التكافؤ (VB) أن الإلكترونات في الجزيء تشغل الأفلاك الذرية للذرات المفردة، وتكثفنا كذلك من الاحتفاظ بصورة الذرات المنفردة التي تأخذ دوراً في تكوين الرابطة. في حين تفترض النظرية ثنائية التي تسمى نظرية الأفلاك الجزيئية (MO)، أن الأفلاك الجزيئية تتكون من الأفلاك الذرية. ومن الجدير بالذكر أن هاتين النظريتين لا تفسران جوانب الربط جميعه، ولكنهما تساعدان على فهمنا لكثير من صفات الجزيئات الملاحظة.

لنبدأ نقاشنا لنظرية رابطة التكافؤ بدراسة تكوين جزيء H_2 من ذرتي H . تصف نظرية لويس رابطة $H-H$ من حيث كونها زوج إلكترونات يربط ذرتي H . في الإطار العام لنظرية رابطة التكافؤ، فإن الرابطة التساهمية $H-H$ تتكون من تداخل فلكي $1s$ لذرتي H . ونعني بالتداخل، أن الفلكين يشغلان حيزاً مشتركاً في الفضاء.

ماذا يحدث لذرتي H عندما تقتربان من بعضهما، وتكونان الرابطة في البداية، لا يجد أي تفاعل عندما تكون الذرتان بعيدتين عن بعضهما. ونقول: إن طاقة الوضع لهذا النظام (ذرتا H) تساوي صفرًا. وعند اقتراب الذرتين من بعضهما، فإن كل إلكترون ينجذب إلى نواة الذرة الأخرى؛ وفي الوقت نفسه، تتنافر الإلكترونان مع بعضهما كما تفعل الأنوية. وبينما الذرات مازالت مفصولة، فإن التجاذب يكون أكبر من التنافر. ولهذا، فإن طاقة الوضع للنظام تقل (أي إنها تصبح سالبة) كلما اقتربت الذرات من بعضهما (الشكل 4.10). ويستمر هذا الاتجاه حتى تبلغ طاقة الوضع القيمة الدنيا لها. وعند هذه النقطة يكون النظام أكثر ثباتاً. وهذه الحالة تشبه تداخل الحقيقي بين أفلاك $1s$ وتكوين جزيء H_2 الثابت.

تذكر أن الجسم يمتلك طاقة وضع بسبب موقعه.

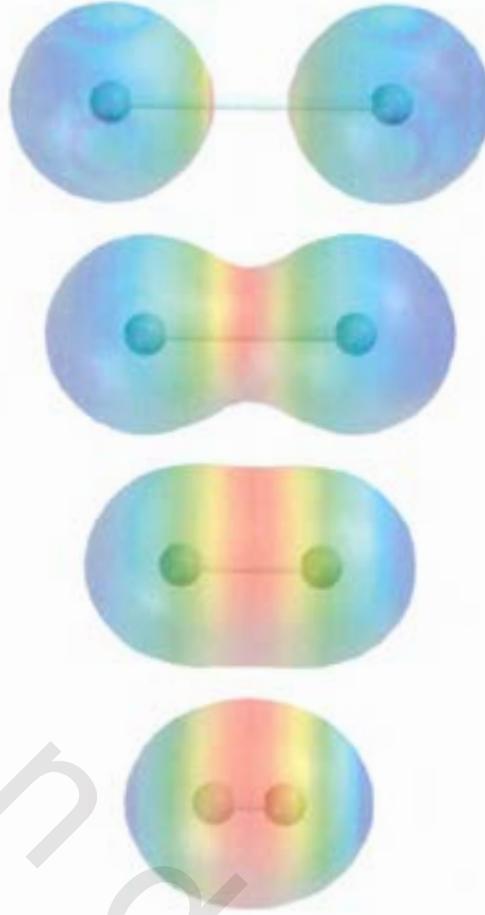


الشكل 4.10

التغير في طاقة الوضع لذرتي الهيدروجين بدلالة المسافة بينهما. وعند النقطة التي تكون فيها طاقة الوضع في حدها الأدنى، يكون جزيء H_2 في حالته الأكثر ثباتاً. وطول الرابطة هي 74 pm. تمثل الكرات أفلاك $1s$.

الشكل 5.10

من الأعلى إلى الأسفل: مع اقتراب ذرتي H من بعضهما، تبدأ أفلاكهما $1s$ بالتداخل، ويبدأ كل إلكترون يشعر بالانجذاب إلى البروتون الآخر. وتدرجياً، تزداد الكثافة الإلكترونية في المنطقة بين النواتين (اللون الأحمر). وأخيراً يتكون جزيء H_2 الثابت عندما تكون المسافة بين النواتين 74 pm



والمسافة من الانخفاض في المسافة بين النواتين، سوف يزيد تدريجياً طاقة الوضع، وأخيراً تصبح موجبة نتيجة لزيادة التنافر بين الإلكترونات نفسها والأنوية نفسها. وانسجاماً مع قانون حفظ الطاقة، فإن النقصان في طاقة الوضع نتيجة لتكوين H_2 يجب أن يترافق مع إطلاق الطاقة. ولقد بينت التجارب أنه عند تكوين جزيء H_2 من ذرتي H ، فإن حرارة تنطلق والعكس أيضاً صحيح؛ فإنه لكسر رابطة $H-H$ ، يجب تزويد الجزيء بالطاقة. الشكل 5.10 هو طريقة أخرى لبيان تكوين جزيء H_2 .

ولهذا، فإن نظرية رابطة التكافؤ تعطي صورة أوضح عن تكوين الرابطة الكيميائية مقارنة بنظرية لويس. وتنحى نظرية رابطة التكافؤ على أن الجزيء الثابت يتكون من الذرات المتفاعلة عندما تقل طاقة الوضع للنظام إلى حد الأدنى. وتهمل نظرية لويس التغيير في الطاقة خلال تكوين الرابطة الكيميائية.

يطبق مفهوم قداخل الأفلاك الذرية بشكل جيد للجزيئات ثنائية الذرة الأخرى غير H_2 ، وهكذا، فإن جزيء F_2 ثابت يتكون عندما تتداخل أفلاك $2p$ المحتوية على إلكترونات غير مفردة لذرتي F لتكوين رابطة تساهمية. وبالطريقة نفسها، فإنه يمكن تفسير تكوين جزيء HF بتداخل فلك $1s$ لذرة H مع فلك $2p$ لذرة F . ومع ذلك، فإن نظرية رابطة التكافؤ تفسر التغيير في طاقة الوضع كلما تغيرت المسافة بين الذرتين المتفاعلتين. ولأن الأفلاك المكونة للروابط ليست من النوع نفسه في كل الحالات، فإننا نستطيع أن نرى لماذا يمكن أن تختلف إنتالبية الروابط وطولها في H_2 ، F_2 ، و HF . وكما بينا سابقاً، فإن نظرية لويس تعامل الروابط التساهمية جميعها بالطريقة نفسها، ولا تقدم تفسيراً للفروق بين هذه الروابط.

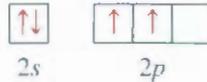
شكل الفلك لذرة F مبين في صفحة 231.

4.10 تهجين الأفلاك الذرية Hybridization of Atomic Orbitals

إن مفهوم تداخل الأفلاك الذرية يجب أن يطبق أيضاً على الجزيئات متعددة الذرات. ومن ناحية ثانية، فإن مخطط الرابطة المقبول يجب أن يفسر الشكل الهندسي للجزيئات. سوف نناقش ثلاثة أمثلة توضح مع لجة نظرية رطة التكافؤ للروابط VB في الجزيئات متعددة الذرات.

تهجين sp^3 Hybridization

أدرس جزيء الميثان CH_4 ، وركز فقط على إلكترونات التكافؤ. نستطيع تمثيل مخطط الأفلاك لـ C كما يأتي:



ولأن ذرة الكربون تحتوي على إلكترونين مفردين (واحد في كل فلك من فلكي $2p$)، فإن باستطاعتها تكوين رابطتين فقط مع ذرة الهيدروجين في حالته الطبيعية. وعلى الرغم من أن CH_2 معروف، لكنه غير ثابت. ولتفسير وجود أربع روابط C—H في الميثان، فإننا نحاول رفع (أي إثارة من ناحية الطاقة) إلكترون من فلك $2s$ إلى فلك $2p$:



تتوافر الآن أربعة إلكترونات مفردة على ذرة C تستطيع تكوين أربع روابط C—H. ولكن الشكل الهندسي غير صحيح؛ لأن قياس الزوايا HCH الثلاث يجب أن يكون 90° (تذكر أن أفلاك $2p$ الثلاثة على ذرة الكربون متعامدة على بعضها). ومع ذلك، فإن قياس الزوايا HCH جميعها هو 109.5° .

ولتفسير الربط في الميثان، تستخدم نظرية VB أفلاكاً مهجنة افتراضية، وهي أفلاك ذرية يحصل عليها عندما يتحد فلكان غير متكافئين أو أكثر للذرة نفسها خلال التحضير لتكوين رابطة تساهمية. والتهجين مصطلح يطلق على مزج الأفلاك الذرية في الذرة (وهي عادة الذرة المركزية) لإنتاج مجموعة أفلاك مهجنة. ونستطيع إنتاج أربعة أفلاك مهجنة متكافئة لذرة الكربون بمزج فلك $2s$ ، وأفلاك $2p$ الثلاثة.



ولأن الأفلاك الجديدة تكونت من فلك s ، وثلاثة أفلاك p ، فإنها تسمى أفلاك sp^3 المهجنة. يبين الشكل 6.10 شكل الأفلاك sp^3 واتجاهاتها. وهذه الأفلاك المهجنة الأربعة تتجه نحو الرؤوس الأربعة لرباعي الأوجه. ويظهر الشكل 7.10 تكوين أربع روابط تساهمية بين أفلاك sp^3 المهجنة على ذرة الكربون، وأفلاك $1s$ لذرة الهيدروجين، وذلك في جزيء CH_4 . ولهذا، فإن شكل رباعي الأوجه، وقياس زوايا HCH جميعها هو 109.5° . لاحظ أنه على الرغم من الحاجة إلى طاقة لإحداث التهجين، لكنها تعوض من الطاقة الناتجة عن تكوين روابط C—H (تذكر أن تكوين الروابط عملية طاردة للحرارة).

التشبيه الآتي مفيد لفهم التهجين. لنفترض أن لدينا كأساً فيها محلول أحمر اللون، وثلاث كؤوس فيها محلول زرقاء اللون، وحجم كل منها 50 mL. يمثل المحلول الأحمر فلك $2s$ واحد، وتمثل المحاليل الزرقاء أفلاك $2p$ ثلاثة. والأحجام المتساوية الأربعة ترمز إلى أربعة أفلاك منفصلة. وبمزج المحاليل، تحصل على 200 mL من محلول أرجواني اللون يمكن تقسيمه إلى أربعة أجزاء، كل منها 50 mL؛ أي إن عملية التهجين تنتج أربعة أفلاك sp^3 .

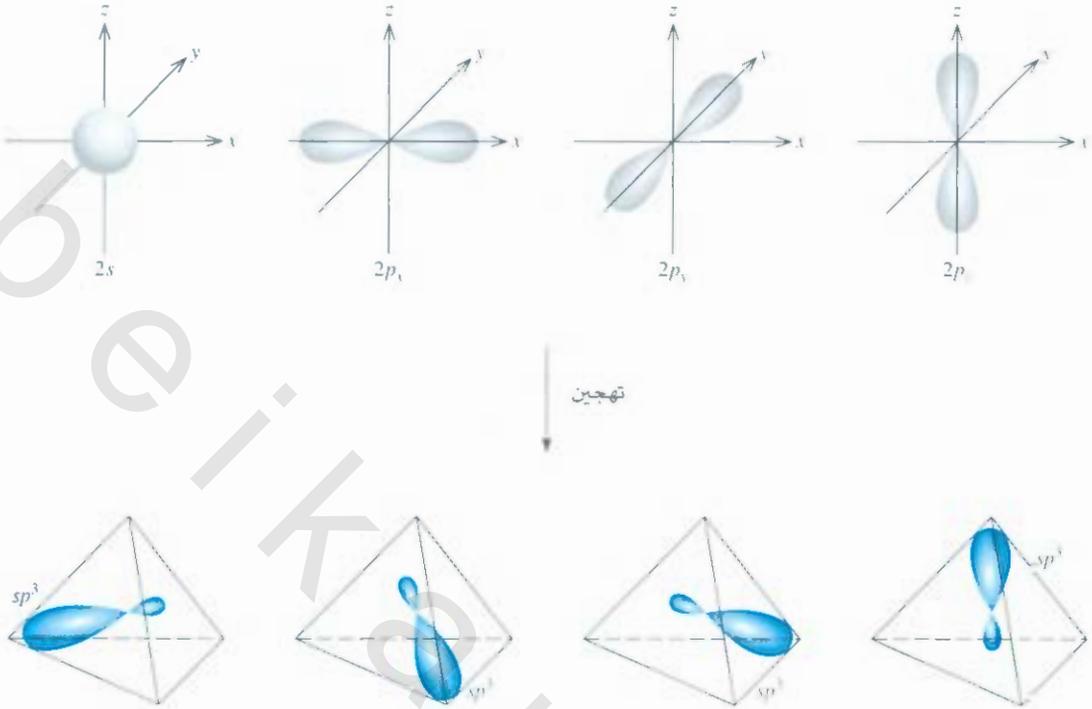
رسوم متحركة:
تهجين صور ARIS
المتحركة



نشاط تفاعلي:
تحديد تهجين المدارات
تفاعلات ARIS



sp^3 تفر $p-s$ ثلاثة

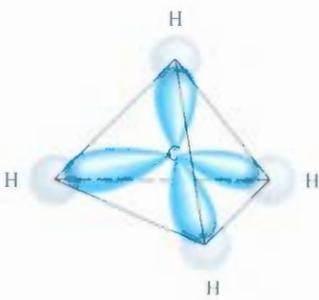


الشكل 6.10

تتكون أفلاك sp^3 المهجنة من فلك واحد من نوع $2s$ و 3 أفلاك من نوع $2p$ ، ويكون موقع أفلاك sp^3 على زوايا الهرم الرباعي.

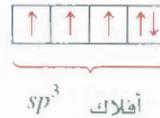
وكما أن اللون الأرجواني مؤلف (مركب) من المكون الأحمر والأزرق للمحالييل الأصلية، فإن أفلاك sp^3 المهجنة تمتد صفات أفلاك s و p .

ومثل آخر لأفلاك sp^3 المهجنة هو الأمونيا (NH_3). يبين الجدول 1.10 أن ترتيب أزواج الإلكترونات الأربعة هو رباعي الأوجه. ولهذا، يمكن تفسير الربط في NH_3 بافتراض أن تهجين N هو sp^3 مثل تهجين C في CH_4 . البناء الإلكتروني للحالة الطبيعية لـ N هو $1s^2 2s^2 2p^3$. ولهذا، فإن مخطط الأفلاك لأفلاك sp^3 المهجنة لذرة N هو:



الشكل 7.10

تكوين الروابط الأربع بين أفلاك ذرة الكربون المهجنة sp^3 ، وأفلاك $1s$ لذرة الهيدروجين في CH_4 .



ثلاث من الأفلاك المهجنة من أصل أربعة تكون روابط N—H التساهمية، ويستوعب الفلك المهجن الرابع زوج الإلكترونات غير الرابط على النيتروجين (الشكل 8.10). إن التنافر بين إلكترونات الزوج غير الرابط والإلكترونات في الفلك الرابطة يؤدي إلى إنقاص قياس الزاوية من 109.5° إلى 107.3° .

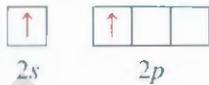
مع المهم فهم العلاقة بين التهجين ونموذج VSEPR، يستخدم التهجين لوصف مخطط الربط فقط عندما يكون قد تم التنبؤ بترتيب أواج الإلكترونات باستخدام نموذج VSEPR. فإذا تنبأ نموذج VSEPR بترتيب رباعي الأوجه لأزواج الإلكترونات، فإننا نفترض أن فلك s ، وثلاثة أفلاك p قد هجنت لتكوين أربعة أفلاك مهجنة sp^3 . وفيما يأتي أمثلة على أنواع أخرى من التهجين:

تهجين sp Hybridization

شكل جزيء كلوريد البيريليوم (BeCl_2) خطي كما يتنبأ به نموذج VSEPR. مخطط الأفلاك الإلكترونية التكافؤ في Be هو:



نحن نعرف أن عنصر Be في حالته الطبيعية لا يُكوّن روابط تساهمية مع Cl؛ لأن زوج إلكتروناتهما مزدوج في أفلاك $2s$. ولهذا، سوف نلجأ للتهجين لتفسير سلوك عنصر Be من ناحية الروابط. أولاً، نرفع إلكترون من $2s$ إلى أفلاك $2p$ ، والنتيجة هي:



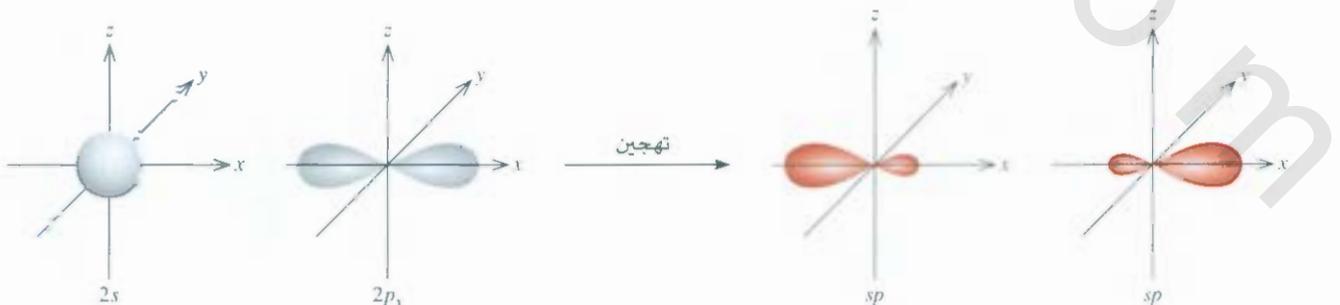
يتوافر الآن أفلاك Be للربط هما $2s$ ، $2p$. ولكن إذا اتحدت ذرتا Cl مع Be في حالته المثارة، فإن ذرة كلور واحدة ستشارك الإلكترون في أفلاك $2s$ ، وأما ذرة الكلور الأخرى فستشارك الإلكترون في أفلاك $2p$ لتكوين رابطتي BeCl_2 غير المتكافئتين. وهذا المخطط يناقض الأدلة التجريبية. في جزيء BeCl_2 الفعلي، حيث تكون رابطتا BeCl_2 متكافئتين في كل شيء. ولهذا، فإن أفلاك $2s$ و $2p$ يجب مزجهما، أو تهجينهما لتكوين أفلاك sp المهجنين والمتكافئتين:



يبين الشكل 9.10 شكل أفلاك sp واتجاهها. وهذان الأفلاك المهجنان يقعان على الخط نفسه، محو x . ولهذا فإن الزاوية بينهما هي 180° . وتتكون كل من رابطتي BeCl_2 من تداخل أفلاك sp المهجن لعنصر Be مع أفلاك $3p$ لكلور. وجزيء BeCl_2 الناتج له شكل خطي (الشكل 10.10).

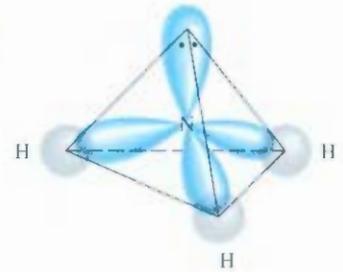
تهجين sp Hybridization

فيما يأتي، سوف ندرس جزيء BF_3 (ثالث فلوريد البورون)، وهو معروف بالشكل الهندسي المسوي حسب VSEPR. مع الأخذ في الحسبان إلكترونات التكافؤ فقط، فإن مخطط أفلاك B هو:



الشكل 9.10

تكوين الأفلاك المهجنة sp من أفلاك واحد من $2s$ ، وفلك واحد من $2p$.

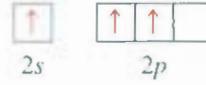


الشكل 8.10

أفلاك sp^3 المهجنة لذرة N في NH_3 . تكون أفلاك sp^3 الثلاثة روابط مع ذرات الهيدروجين، ويكون الفلك الرابع مشغولاً بالزوج غير الرابط لذرة النيتروجين.

sp^2 تقرأ "s-p اثنين"

أنت: نرفع إلكترون $2s$ ليحتل فلك $2p$ الفارغ:

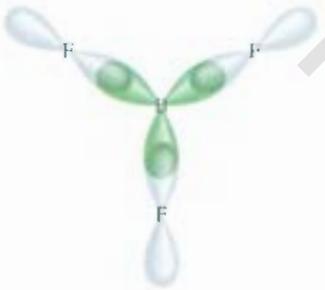


يصبح مزج فلك $2s$ مع فلكي $2p$ ثلاثة أفلاك مهجنة من نوع sp^2 .



الشكل 10.10

يمكن تفسير الشكل الخطي لجزيء $BeCl_2$ بافتراض أن ذرة Be مهجنة sp . ويتداخل فلكا sp المهجنان مع فلكي $3p$ لذرتي الكلور لتكوين رابطتين تساهميتين.



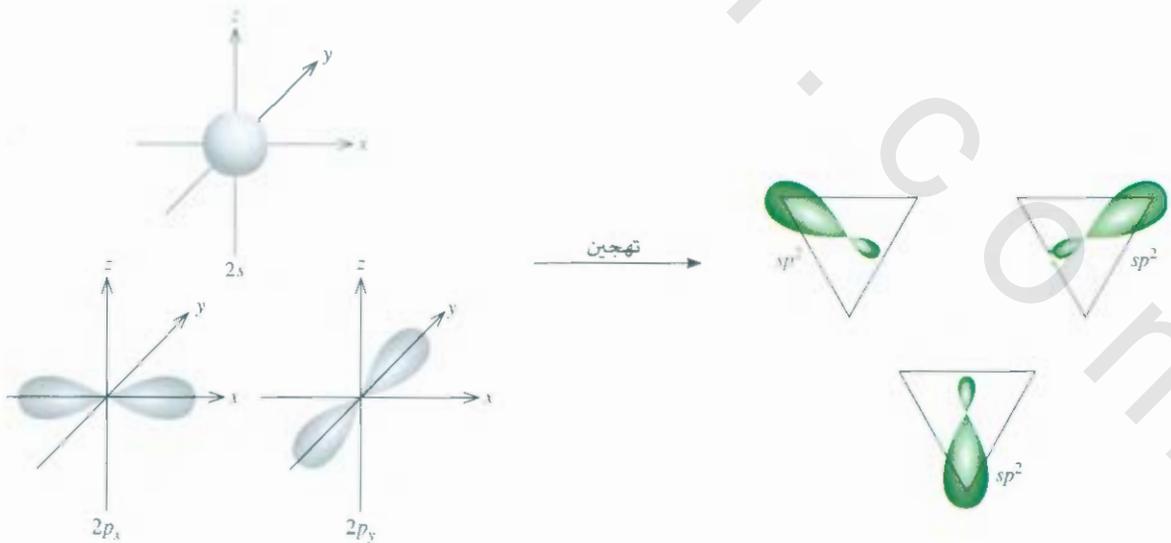
الشكل 12.10

تتداخل أفلاك sp^2 المهجنة لذرة البورون مع أفلاك $2p$ لذرة الفلور. جزيء BF_3 مستوي الشكل، وقياس زوايا FBF جميعها هو 120° .

تقع أفلاك sp^2 الثلاثة في المستوى نفسه، والزوايا بين أي فلكين منهما 120° (الشكل 11.10). تتكون روابط F جميعها من تداخل الفلك المهجن sp^2 لذرة البورون وفلك $2p$ لذرة الفلور (الشكل 12.10). جزيء BF_3 مستوي وقياس زوايا FBF جميعها يساوي 120° . وهذه النتيجة تؤكد النتائج التجريبية، وكذلك تنبؤات VSEPR.

ربما لاحظت الارتباط المثير للاهتمام بين التهجين وقاعدة الثمانية. بغض النظر عن نوع التهجين، فإن ذرة تبدأ بفلك s واحد، وثلاثة أفلاك p ما زالت تملك أربعة أفلاك، وهي كافية لاستيعاب ثمانية إلكترونات في مرتب. وللعناصر في الدورة الثانية من الجدول الدوري، فإن ثمانية إلكترونات هو العدد الأعلى الذي يمكن لأي ذرة في عناصر هذه الدورة استيعابه في مستوى التكافؤ. وهذا هو السبب في أن قاعدة الثمانية تطبق على عناصر الدورة الثانية.

في حين تختلف الحالة للذرة في عناصر الدورة الثالثة. فإذا استخدمنا أفلاك $3s$ ، و $3p$ للذرة فقط لتكوين الأفلاك المهجنة في الجزيء، فإن قاعدة الثمانية تطبق هنا، ولكن، في بعض الجزيئات قد تستخدم الذرة نفسها فلكاً أو أكثر من أفلاك $3d$ ، إضافة إلى أفلاك $3s$ ، و $3p$ ، وذلك لتكوين الأفلاك المهجنة. وفي هذه الحالات، فإن قاعدة الثمانية لا تطبق. سوف ندرس أمثلة محددة لمشاركة فلك $3d$ في التهجين قريباً.



الشكل 11.10

تكوين فلك sp^2 المهجنة من فلك واحد $2s$ ، وفلكين $2p$ ، حيث تقع أفلاك sp^2 المهجنة على زوايا الثلث المسطح.

ولتلخيص نقاشنا حول التهجين، نلاحظ ما يأتي:

1. لا يطبق مفهوم التهجين للذرات المعزولة. إنه نموذج نظري يستخدم لتفسير تكوين الروابط لتساهمية فقط.
 2. التهجين هو مزج فلكين ذريين غير متكافئين على الأقل. مثلاً، أفلاك s ، p . ولهذا، فإن الفلك المهجين ليس متكاملاً ذرياً صرفاً. الأفلاك المهجنة والأفلاك الذرية الصرفة لها أشكال مختلفة كثيراً.
 3. عدد الأفلاك المهجنة الناتجة هو عدد الأفلاك الذرية الصرفة المشتركة نفسها في عملية التهجين.
 4. يحتاج التهجين إلى طاقة، ولكن، يستعيد النظام أكثر من هذه الطاقة خلال عملية تكوين الروابط.
 5. تتكون الروابط التساهمية في الجزيئات متعددة الذرات والأيونات من تداخل الأفلاك المهجنة، أو أفلاك مهجنة مع أفلاك غير مهجنة (ذرية). ولهذا، فإن مخطط أفلاك التهجين ما زال ضمن الهيكل الهام نظرية ربيضة التكافؤ. الإلكترونات في الجزيء يفترض أن تشغل الأفلاك المهجنة للذرات المفردة.
- ويلخص الجدول 4.10 تهجين sp ، sp^2 ، sp^3 (وكذلك الأنواع الأخرى التي سوف تناقش قريباً).

خطوات تهجين الأفلاك الذرية

Procedure for Hybridizing Atomic Orbitals

- قبل البدء في نقاش تهجين أفلاك d ، دعنا نحدد بشكل عام ما نحتاج إلى معرفته لإجراء التهجين لربط في الجزيئات متعددة الإلكترونات. في الحقيقة، يوسع التهجين نظرية لويس ونموذج VSEPR. ولتعيين الحالة المناسبة لتهجين الذرة المركزية في جزيء، يجب أن يكون لدينا فكرة عن الشكل الهندسي للجزيء. والخطوات هي كما يأتي:
1. ارسم شكل لويس للجزيء.
 2. تنبأ بالترتيب العام لأزواج الإلكترونات (الأزواج الرابطة وغير الرابطة) باستخدام نموذج VSEPR (انظر الجدول 1.10).
 3. استنتج تهجين الذرة المركزية بمطابقة ترتيب أزواج الإلكترونات مع الأفلاك المهجنة المبينة في الجدول 4.10.

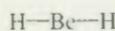
مثال 3.10

حدد حالة التهجين للذرة المركزية (التي تحتها خط) في كل من الجزيئات الآتية: (أ) $\underline{\text{BeH}}_2$ (ب) $\underline{\text{Al}}\text{I}_3$ (ج) $\underline{\text{PF}}_3$. صف عملية التهجين، وحدد الشكل الهندسي في كل حالة.

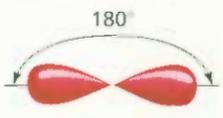
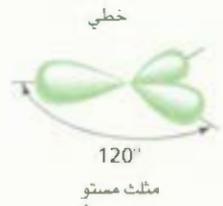
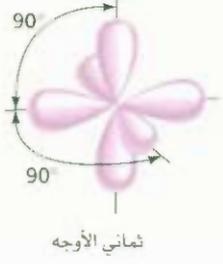
الإستراتيجية: خطوات تحديد تهجين الذرة المركزية في الجزيء هي:

ارسم شكل لويس للجزيء	←	استخدم VSEPR لتحديد ترتيب أزواج الإلكترونات حول الذرة المركزية (الجدول 1.10)	←	استخدم الجدول 4.10 لتحديد حالة التهجين للذرة المركزية
----------------------	---	--	---	---

الحل: (أ) البناء الإلكتروني للحالة الطبيعية لذرة Be هو $1s^2 2s^2$. وتمتلك هذه الذرة إلكتروني تكافؤ. شكل لويس للجزيء BeH_2 هو

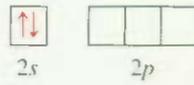


(يتبع)

مدارات مهجنة مهمة وأشكالها				
الأمثلة	شكل الأفلاك المهجنة	عدد الأفلاك المهجنة	تهجين مدارات الذرة المركزية الأصلية	الأفلاك الذرية الأصلية للذرة المركزية
BeCl_2	 <p>180°</p>	2	sp	s, p
BF_3	 <p>خطي 120° مثلث مستوي</p>	3	sp^2	s, p, p
$\text{CH}_4, \text{NH}_4^+$	 <p>109.5° رباعي الأوجه</p>	4	sp^3	s, p, p, p
PCl_5	 <p>90° 120° هرمان ثلاثيان متقابلان في القاعدة</p>	5	sp^3d	s, p, p, p, d
SF_6	 <p>90° 90° ثمانى الأوجه</p>	6	sp^3d^2	s, p, p, p, d, d

هناك زوجان رابطان حول Be. ولهذا، فإن توزيع أزواج الإلكترونات خطي. وتستخدم Be ذرة تستخدم الأفلاك المهجنة sp للربط مع H؛ لأن أفلاك sp لها ترتيب خطي (انظر الجدول 4.10). ويمكن تصور عملية التهجين كما يأتي:

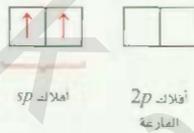
أولاً: نرسم مخطط الأفلاك للحالة الطبيعية لذرة Be



ثانياً: يُرفع إلكترون $2s$ إلى فلك $2p$ ، للحصول على الحالة المثارة:

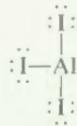


ثالثاً: تُمزج أفلاك $2s$ ، و $2p$ لتكوين فلكين مهجنين:

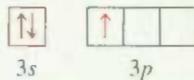


تتكون رابطتا Be—H من تداخل أفلاك sp على ذرة Be مع أفلاك $1s$ لذرات H. ولهذا، فإن جزيء BeH_2 خطي.

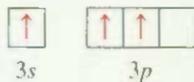
(ب) البناء الإلكتروني للحالة الطبيعية (الأرضية) لذرة Al هو $[Ne]3s^23p^1$. ولهذا، تمتلك ذرة Al ثلاثة إلكترونات تكافؤ. وشكل لويس لجزيء AlI_3 هو:



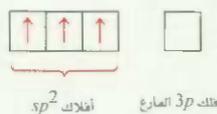
هناك ثلاثة أزواج إلكترونات حول Al. لذا، فإن ترتيب أزواج الإلكترونات هو مثلث مسطح (مستوي) تستخدم أن الألمنيوم يستخدم أفلاك sp^2 المهجنة للربط مع I، وذلك أن أفلاك sp^2 لها ترتيب مثلث مسطح (انظر الجدول 4.10). إن مخطط الأفلاك للحالة الطبيعية لذرة Al هو:



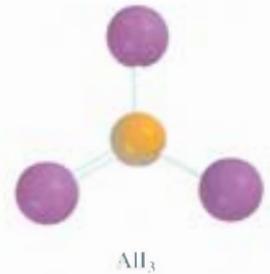
ويُرفع إلكترون $3s$ إلى فلك $3p$ للحصول على الحالة المثارة:

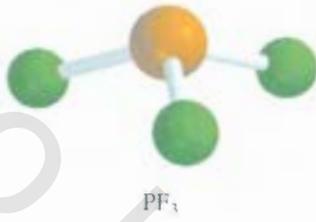


ثم يمزج فلك $3s$ وفلكا $3p$ لتكوين ثلاثة أفلاك مهجنة sp^2 :

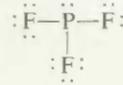


تتداخل الأفلاك المهجنة sp^2 مع أفلاك $5p$ لذرة I لتكوين ثلاث روابط تساهمية Al—I. وينتجاً بأن جزيء AlI_3 مثلث مسطح، وزوايا AlI هي 120° . (يتبع)



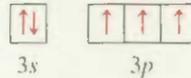


(ج) البناء لإلكتروني للحالة الطبيعية لذرة P هو $3s^2 3p^3$. [Ne]. ولهذا، فإن لذرة P خمسة إلكترونات تكافؤ. وشكل تويس للمركب PF₃ هو:

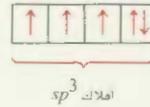


هناك أربعة أزواج إلكترونات حول ذرة P. ولهذا، فإن ترتيب أزواج الإلكترونات رباعي الأوجه. نستنتج أن P تستخدم الأفلاك المهجنة sp^3 للربط مع F. وذلك لأن أفلاك sp^3 لها ترتيب رباعي الأوجه.

(انظر الجدول 4.10). ويمكن تصور أن عملية التهجين تتم بالشكل الآتي. إن مخطط الأفلاك للحالة الطبيعية للذرة P هو:



ويزمج أفلاك 3s، و3p، نحصل على أربعة أفلاك مهجنة sp^3 .



وكما هو في حالة NH₃، فإن أحد أفلاك sp^3 يستخدم ليستوعب الزوج غير الرابط في P. وتكوّن الأفلاك المهجنة sp^3 الثلاثة الأخرى روابط تساهمية P—F مع أفلاك 2p لذرة F. ونتنبأ بأن الشكل الهندسي للجزيء هو هرم ثلاثي، وزاوية FPF يجب أن تكون أقل من 109.5° بقليل.

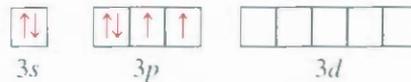
تمرين تطبيقي: حدد حالة التهجين للذرات التي تحتها خط في المركبات الآتية: (أ) SiBr₄ (ب) BCl₃.

مسائل مشابهة: 31.10، 32.10.

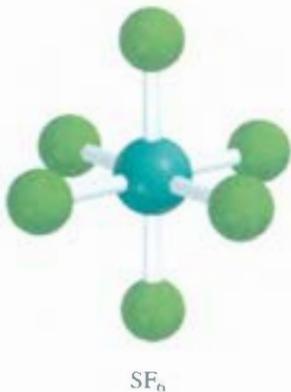
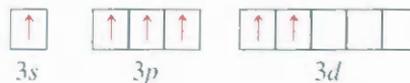
تهجين أفلاك s ، p ، و d Orbitals

لقد رأينا أن التهجين يفسر بدقة الروابط التي تتضمن أفلاك s ، و p ، ولكننا لا نستطيع دائماً تفسير تكوين الروابط في عناصر الدورة الثالثة، والعناصر التي تليها بافتراض أن التهجين يتم بين أفلاك s ، و p فقط. ولفهم تكوين جزات ذات الشكل الهندسي الهرم الثلاثي المزدوج، وثمانية الأوجه على سبيل المثال، يجب أن نضم أفلاك d في مفهوم التهجين.

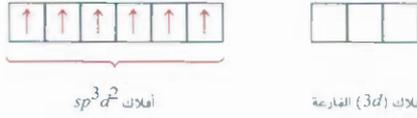
وعلى سبيل إختال، لندرس الجزيء SF₆. لقد رأينا في الفقرة 1.10 أن هذا الجزيء له شكل ثماني الأوجه، وله ترتيب ستة أزواج من الإلكترونات. يبين الجدول 4.10 أن ذرة S في الجزيء SF₆ لها تهجين sp^3d^2 ، والبناء الإلكتروني للحالة الطبيعية لذرة S هو $3s^2 3p^4$: [Ne].



ولأن مستوى 3d قريب جداً في الطاقة من مستويات 3s، و3p، فإننا نستطيع رفع إلكترونات 3s و 3p إلى فلكين من أفلاك 3d.



وينتج مزج فلك $3s$ ، وأفلاك $3p$ الثلاثة، وفلكي $3d$ ستة أفلاك مهجنة sp^3d^2 :



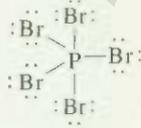
تتكون روابط $S-F$ الست من تداخل الأفلاك المهجنة لذرة S مع أفلاك $2p$ لذرات F . وبسبب وجود 12 إلكترون حول ذرة S ، فإن قاعدة الثمانية قد انتهكت. إن استخدام أفلاك d إضافة إلى أفلاك s ، و p لتوسيع قاعدة الثمانية (انظر الفقرة 9.9) هو مثال على توسيع مستوى التكافؤ. لا تمتلك عناصر الدورة الثانية مستوى طاقة d بعكس عناصر الدورة الثالثة. ولذلك، فإن عناصر الدورة الثانية لا تستطيع أبداً توسيع مستويات تكافؤها. (تذكر أنه عندما تكون $n = 2, l = 0$ و l فإنه يكون لدينا أفلاك $2s$ ، و $2p$ فقط). ولهذا، فإن ذرات عناصر الدورة الثانية لا يمكن أن تكون محاطة بأكثر من ثمانية إلكترونات في أي من مركباتها.

مثال 4.10

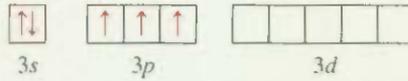
صف حالة تهجين الفوسفور في خماسي بروميد الفوسفور (PBr_5).

الاستراتيجية: اتبع الخطوات المبينة في المثال 3.10 نفسها.

الحل: البناء الإلكتروني للحالة الطبيعية لعنصر P هو $[Ne]3s^23p^3$. إذن، فذرة P تملك خمسة إلكترونات تكافؤ. شكل لويس لمركب PBr_5 هو:



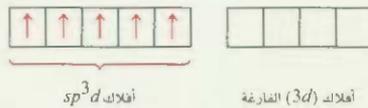
هناك خمسة أزواج من الإلكترونات حول P . ولهذا، فإن ترتيب أزواج الإلكترونات هو هرم ثلاثي مزدوج. تستنتج أن ذرة P تستخدم الأفلاك المهجنة sp^3d للربط مع ذرة Br لأن أفلاك sp^3d لها ترتيب هرم ثلاثي مزدوج (انظر الجدول 4.10). يمكن تصور عملية التهجين كما يأتي. إن مخطط الأفلاك لحالة الطبيعية لذرة P هو:



وينقل إلكترون $3s$ إلى فلك $3d$ ينتج الحالة المثارة:



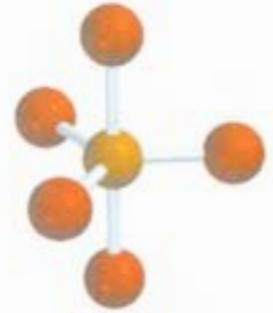
ويمزج فلك $3s$ ، وأفلاك $3p$ الثلاثة، وفلك $3d$ تحصل على خمسة أفلاك مهجنة sp^3d :



وتتداخل هذه الأفلاك المهجنة مع أفلاك $4p$ لذرة Br لتكوين خمس روابط تساهمية $P-Br$. وبسبب عدم وجود أزواج غير رابطة على الذرة المركزية P ، فإن الشكل الهندسي لمركب PBr_5 هو هرم ثلاثي مزدوج.

تمرين تطبيقي: صف حالة التهجين لذرة Se في المركب SeF_6 .

sp^3d^2 تلتصق $s-p$ ثلاثة d اثنين



PBr_5

5.1 • التهجين في الجزيئات المحتوية على روابط ثنائية وثلاثية

Hybridization in Molecules Containing Double and Triple Bonds

إلى مفهوم التهجين مفيد أيضاً للجزيئات المحتوية على روابط ثنائية وثلاثية. ادرس جزيء الإيثيلين، C_2H_4 ، على سبيل المثال. لقد رأينا في المثال 1.10 إن جزيء C_2H_4 يحتوي على رابطة كربون - كربون ثنائية، وله شكل سطح مستو. ونستطيع فهم الشكل والروابط إذا افترضنا أن كل ذرة كربون مهجنة sp^2 . والشكل 13.10 يبين مخطط الأفلاك لعملية التهجين هذه. ونفترض أن أفلاك $2p_x$ ، و $2p_y$ فقط تمتزج مع فلك $2s$ ، وأن فلك $2p_z$ يبقى دون تغيير. يبين الشكل 14.10 أن فلك $2p_z$ يتعامد مع مستوى الأفلاك المهجنة. الآن، كيف تنسر الرابطة في ذرات C وكما يبين الشكل 5.10 (أ)، فإن كل ذرة كربون تستخدم ثلاثة أفلاك مهجنة sp^2 لتكوين رابطتين مع فلكي $1s$ لذرتي الهيدروجين، ورابطة مع فلك sp^2 المهجن لذرة C المجاورة. إضافة إلى ذلك، يكون فلك $2p_z$ غير المهجن لذرتي الكربون رابطة أخرى جانبية (الشكل 15.10 (ب)).

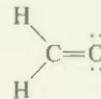
يمكن التمييز بين نوعين من الروابط التساهمية في جزيء C_2H_4 . إن الروابط الثلاثة التي تكونها كل من ذرتي C في الشكل 15.10 هي روابط سيجما (σ روابط سيجما). وهي روابط تساهمية تكونت من تداخل الأفلاك بطريقة نهية - نهية، بحيث تتركز الكثافة الإلكترونية بين نواتي الذرتين المرتبطتين. أما النوع الثاني فيسمى رابطة باي (π رابطة باي) التي تعرف بأنها رابطة تساهمية تكونت من التداخل الجانبي للأفلاك. وتتركز الكثافة الإلكترونية فوق مستوى سطح أنوية الذرات الرابطة وتحتته. وتكون ذرتا C رابطة باي، كما هو مبين في الشكل 15.10 (ب) الذي يبين كنت تكوين رابطة باي الذي يعطي الشكل المسطح للإيثيلين. ويبين الشكل 15.10 (ج) كذلك اتجاه روابط سيجما وروابط باي. إن الشكل 16.10 هو طريقة أخرى للنظر إلى جزيء C_2H_4 المسطح وتكوين رابطة باي. على الرغم من أننا عادة نمثل رابطة كربون - كربون الثنائية بـ $C=C$ (كما في شكل لويس)، فمن المهم أن نضع في حسابنا أن رابطتين من نوعين مختلفين: إحداهما رابطة سيجما، والأخرى رابطة باي. وفي الحقيقة، فإن إنتالبية رابطة كربون - كربون باي وسيجما هي نحو 270 kJ/mol و 350 kJ/mol . على الترتيب.

يحتوي جزيء الأستيلين (C_2H_2) على رابطة كربون - كربون ثلاثية. ولأن الجزيء خطي، فإننا نستطيع تقسره شكله الهندسي وروابطه بافتراض أن تهجين كل من ذرتي C هو sp ، وذلك بمزج كل من فلكي $2s$ و $2p_x$ (الشكل 17.10). وكما يبين الشكل 18.10، فإن فلكي sp المهجنة على كل من ذرتي C تكون رابطة سيجما مع فلك $1s$ لذرة الهيدروجين، في حين تكون رابطة سيجما أخرى مع ذرة C الأخرى. إضافة إلى أن رابطتي باي تتكونان من التداخل الجانبي لأفلاك $2p_y$ ، و $2p_z$ غير المهجنة. ولهذا، فإن رابطة $C \equiv C$ تتكون من رابطة سيجما، ورابطتي باي.

تساعدنا القواعد الآتية على التنبؤ بالتهجين في الجزيئات المحتوية على روابط مضاعفة: فإذا كوّنت الذرة المرتبطة رابطة ثنائية، فإن التهجين هو sp^2 . أما إذا كوّنت رابطتين ثنائيتين، أو رابطة ثلاثية، فإن تهجينها هو sp . لاحظ أن هذه القواعد تنطبق على ذرات من عناصر الدورة الثانية فقط. إن الذرات في عناصر الدورة الثالثة وما يليها التي تكون روابط مضاعفة تمثل صورة أكثر تعقيداً. لذا، لن نتطرق لها.

5.10 مثال

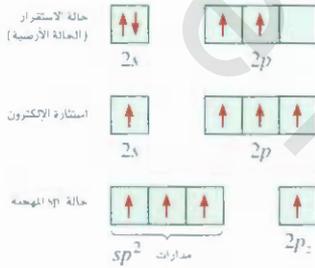
صف الروابط في جزيء فورمالدهايد الذي له شكل لويس



اشرح أن تهجين ذرة O هو sp^2 .

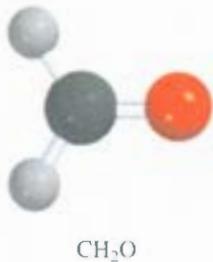
(يتبع)

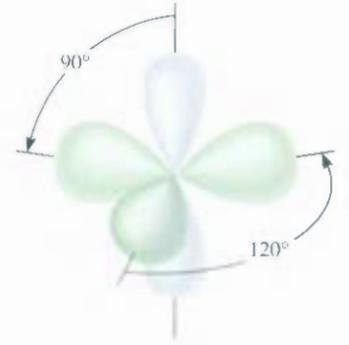
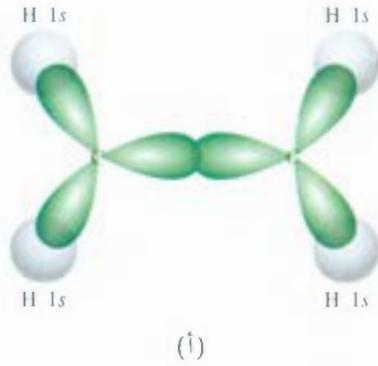
رسوم متحركة
روابط p وسيجما
رسوم ARIS المتحركة



الشكل 13.10

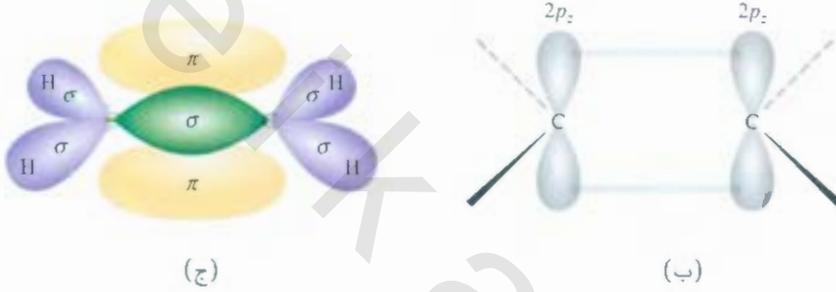
تهجين sp^2 لذرة الكربون. يختلط فلك sp^2 مع فلكين فقط $2p$ لتكوين ثلاثة أفلاك مهجنة sp^2 متكافئة. ويبقى نتيجة لهذه العملية إلكترون واحد في فلك غير مهجن وهو فلك $2p_z$.





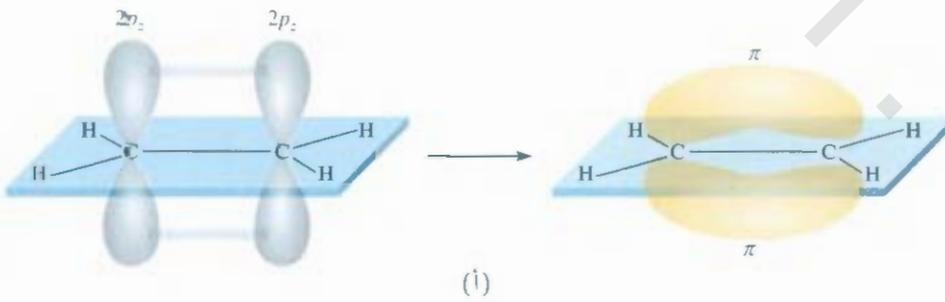
الشكل 14.10

كل ذرة كربون في جزيء C_2H_4 لها ثلاثة أفلاك مهجنة sp^2 (الأخضر). وذلك $2p$ غير مهجن (رمادي) ويكون متعامداً على مستوى الأفلاك المهجنة.



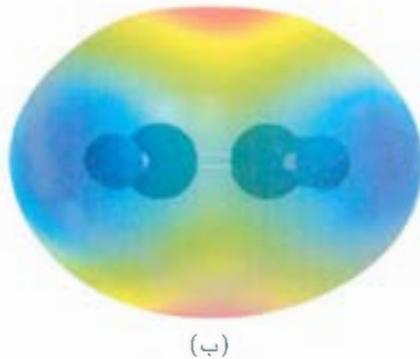
الشكل 15.10

الربط في الإيثيلين، C_2H_4 ، (أ) منظر من الأعلى لروابط سيجمما بين ذرتي الكربون وذرات الكربون الهيدروجين تقع لذرات جميعها في المستوى ذاته. وهذا يجعل C_2H_4 جزيئاً مستوياً. (ب) منظر جانبي يبين كيف يتداخل فلنكا $2p$ على ذرتي الكربون لتكوين رابطة باي. (ج) التفاعلات في (أ) و (ب) التي تؤدي إلى تكوين روابط سيجمما ورابطة باي في الإيثيلين. لاحظ أن رابطة باي تقع فوق مستوى الجزيء وتحتة.



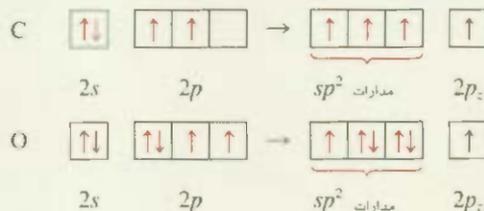
الشكل 16.10

(أ) منظر آخر لتكوين رابطة باي في جزيء C_2H_4 . لاحظ أن الذرات الست جميعها تقع في المستوى نفسه. وتداخل أفلاك $2p$ هو الذي يجعل للجزيء بناءً مستوياً. (ب) خريطة الجهد الكهروستاتيكي لجزيء C_2H_4 .



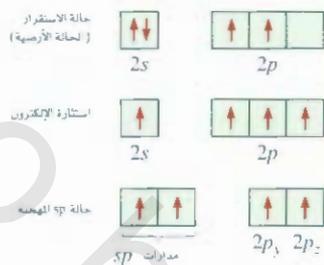
الإستراتيجية ، باتباع الخطوات نفسها في مثال 3.10.

الحل، هناك ثلاثة أزواج إلكترونات حول ذرة C. ولهذا، فإن ترتيب أزواج الإلكترونات هو مثلث مسطح (تذكر أن الرابطة الثنائية تعامل بوصفها رابطة مفردة في نموذج VSEPR). ومن هنا، فإننا نستنتج أن C تستخدم الأفلاك المهجنة sp^2 للربط، وذلك أن أفلاك sp^2 المهجنة لها ترتيب مثلث مسطح (انظر الجدول 4.10). ونستطيع تصور عملية التهجين لذرات C، و O كما يأتي:



تحتوي ذرة الكربون على إلكترون واحد في كل من أفلاك sp^3 الثلاثة التي تستخدم لتكوين روابط سيجما مع ذرات H، و ذرة O. وهناك أيضاً إلكترون في فلك $2p_z$ الذي يكون رابطة باي مع الأكسجين. وتحتوي ذرة لأكسجين على إلكترونين في فلكين من أفلاكها المهجنة sp^2 . وهما الزوجان غير الرابطين على الأكسجين. يستخدم فلك sp^2 الثالث المهجن المحتوي على إلكترون واحد لتكوين رابطة سيجما مع الكربون. ويتداخل فلك $2p_z$ (فيه إلكترون واحد) مع فلك $2p_z$ لذرة C لتكوين رابطة باي (الشكل 19.10).

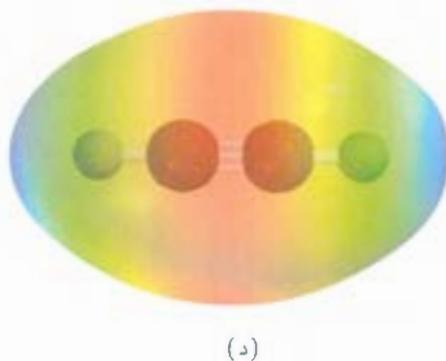
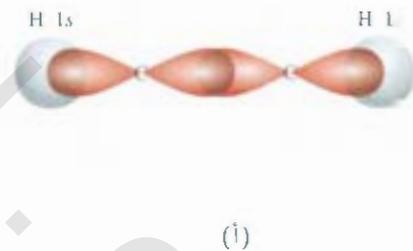
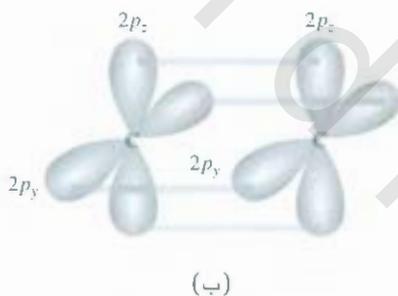
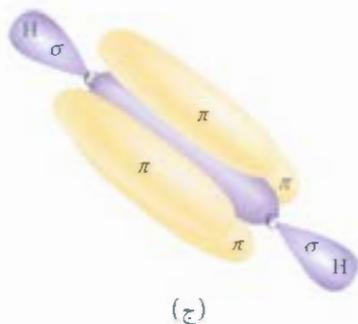
تمرين تطبيقي، صف الروابط في جزيء سيانيد الهيدروجين، HCN. افترض أن تهجين ذرة N هو sp .



الشكل 17.10

تهجين sp لذرة كربون. يمتزج فلك $2s$ مع فلك واحد فقط $2p$. لتكوين فلكين مهجنين sp . ويبقى نتيجة لهذه العملية فلكا $2p$ غير مهجنين، وهما $2p_y$ ، و $2p_z$.

مسائل مشابهة 36.10، 39.10.

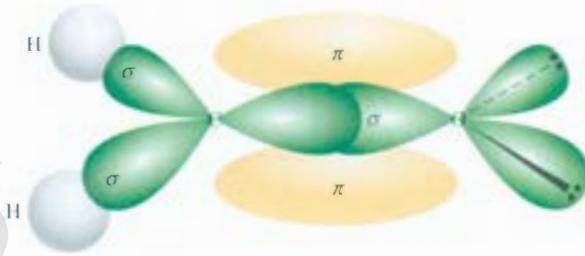


الشكل 18.10

الربط الأستيلين، C_2H_2 (أ) منظر علوي يبين التداخل بين فلكي sp على ذرتي الكربون والتداخل بين فلكي sp و $1s$ على الذرات C، و H. تقع الذرات جميعها في خط مستقيم؛ ولهذا فإن الأستيلين جزيء خطي. (ب) منظر جانبي يبين التداخل بين فلكي كل من $2p_y$ وفلكي $2p_z$ على ذرتي الكربون، الذي يؤدي إلى تكوين رابطتي باي (ج) تكوين روابط سيجما باي نتيجة للتفاعلات في (أ) و (ب). (د) خريطة الجهد الكهروستاتيكي لجزيء C_2H_2 .

الشكل 19.10

الروابط في جزيء فورمالدهايد، تتكون رابطة سيجما من تداخل الفلك المهجن sp^2 لذرة الكربون والفلك المهجن sp^3 لذرة الأكسجين؛ تتكون رابطة باي من تداخل فلكي $2p$ لذرتي الكربون والأكسجين، ويشغل الزوجان غير الرابطين فلكي sp^2 الآخرين لذرة الأكسجين.



6.10 نظرية الأفلاك الجزيئية Molecular Orbital Theory

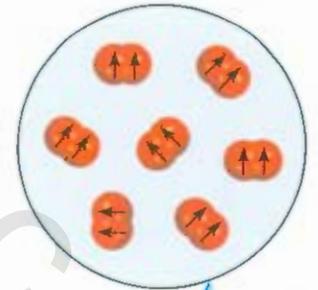
تعد نظرية رابطة التكافؤ إحدى طريقتين في ميكانيكا الكم لتفسير الربط في الجزيئات، إنها تفسر - من الناحية الكيفية على الأقل - ثبات الرابطة التساهمية بدلالة تداخل الأفلاك الذرية. ويمكن لهذه النظرية تفسير الأشكال الهندسية للجزيئات التي يتنبأ بها نموذج VSEPR من خلال استخدام مفهوم التهجين. ولكن - للتريب فقط - نفترض أن الإلكترونات في الجزيء تشغل الأفلاك الذرية للذرات الفردية. وذلك أن كل إلكترون رابطة في الجزيء يجب أن يكون في فلك يعدّ خاصية للجزيء ككل.

في بعض الحالات، تمجز نظرية رابطة التكافؤ عن تفسير صفات الجزيئات الملاحظة. ففي جزيء الأكسجين انني له شكل لويس الآتي:



وحسب ذلك الوصف، فإن الإلكترونات في جزيء O_2 جميعها هي على شكل أزواج. ويجب أن يكون جزيء الأكسجين ديامغناطيسياً. ولكن، بينت التجارب أن جزيء الأكسجين يمتلك إلكترونين منفردين (الشكل 20.10). وتكشف هذه النتيجة عن قصور واضح في نظرية رابطة التكافؤ، ما يبرر البحث عن طرق بديلة لتفسير صفات O_2 ، والجزيئات الأخرى التي لا تتطابق مع تنبؤات نظرية رابطة التكافؤ.

نظرية الفلك الجزيئي تفسر الخواص المغناطيسية، والخواص الأخرى للجزيئات أحياناً بشكل أفضل، وهي تعتمد على نظرية الكم، وتصف هذه النظرية (MO) الروابط التساهمية بدلالة الأفلاك الجزيئية، التي تتج من تفاعل الأفلاك الذرية للذرات الرابطة ولها علاقة بالمركب ككل. والفرق بين الفلكين الجزيئيين والنري هو أن الفلك الذري يرتبط بذرة واحدة فقط.



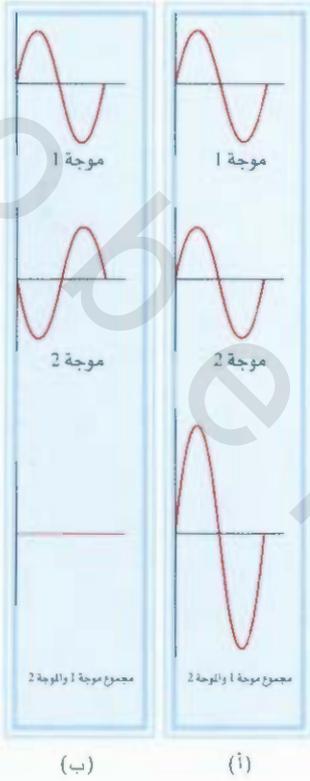
الشكل 20.10

يلتصق سائل الأكسجين بين قطبي المغناطيس، وذلك لأن جزيئات O_2 بارامغناطيسية، وتحتوي على إلكترونين مفردين بغزل متماثل.

الأفلاك الجزيئية الرابطة والمضادة للربط

Bonding and Antibonding Molecular Orbitals

بحسب نظرية الأفلاك الجزيئية، فإن تداخل أفلاك $1s$ لذرتي الهيدروجين يؤدي إلى تكوين ملكين جزيئيين: الأول رابطة، والآخر جزيئي مضاد للربط. وتكون طاقة الفلك الجزيئي الرابطة أقل من طاقة الأفلاك لذرية التي تتكون منها. وله ثباتية أعلى. أما الفلك الجزيئي المضاد للربط فله طاقة أعلى وثباتية أقل من الأفلاك لذرية التي تتكون منها. وكما هو مبين من الاسم "رابطة"، و"مضاد للربط"، فإن وضع إلكترونات في فلك جزيئي رابطة سوف يعطي رابطة تساهمية ثابتة، في حين ينتج وضع إلكترونات في فلك مضاد للربط رابطة غير ثابتة.



الشكل 21.10

(أ) التداخل البناء (ب) والتداخل الهدام، بين موجتين لهما الطول الموجي والسعة نفسها.

الإلكترونات الموجودة في مدار سيجما الجزيئي يعكس بعضهما بعضاً وينطبق مبدأ باولي للاستثناء على الجزيئات وكذلك على الذرات.

وفي الأفلاك الجزيئية الرابطة، تكون كثافة الإلكترون أعلى ما يمكن بين نواتي ذرتي الرابطة. في حين تقل الكثافة الإلكترونية في الأفلاك الجزيئية المضادة للربط إلى الصفر بين النواتين. وتستطيع فهم هذا الفرق إذا تذكرت أن الإلكترونات في الأفلاك لها خواص موجية. وهناك صفة فريدة في الأمواج من النوع نفسه، وهي أنها تتفاعل بطريقة تؤدي إلى تعزيز السعة أو إضعافها. ففي حالة التعزيز يسمى التداخل بناءً، وفي حالة الأضعاف يسمى التداخل هداماً (الشكل 21.10).

يتطابق التداخل البناء مع تكوين الأفلاك الجزيئية الرابطة (الزيادة في سعة الموجة تشبه الزيادة التدريجية في الكثافة الإلكترونية بين النواتين). أما التداخل الهدام فيتطابق مع تكوين الأفلاك الجزيئية المضادة للربط (انقصان في سعة الموجة يشبه انخفاض الكثافة الإلكترونية بين النواتين). ويؤدي التداخل البناء والهدام بين فلكي $1s$ في جزيء الهيدروجين إلى تكوين فلك جزيئي رابط، سيجمما σ_{1s} ، وفلك جزيئي مضاد للربط، سيجمما σ_{1s}^* :



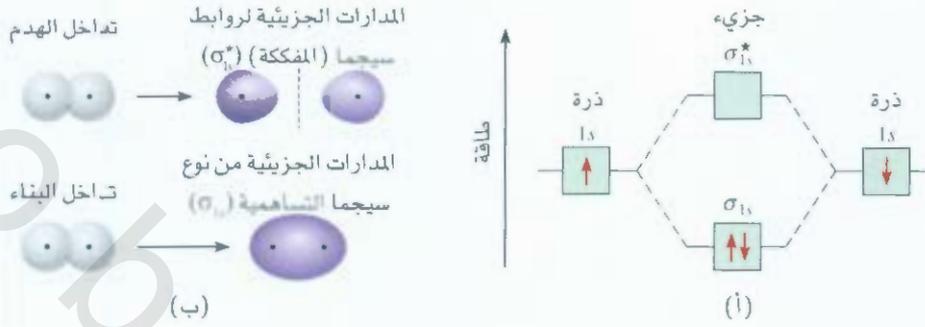
حيث تشير * إلى فلك جزيئي مضاد للربط.

وفي الأفلاك الجزيئية سيجمما (رابط أو مضاد للربط) تتمركز الكثافة الإلكترونية بشكل منتظم حول الخط الواصل بين نواتي الذرتين الرابطتين. ويكون إلكترونان في الفلك الجزيئي سيجمما رابطة سيجمما (انظر الفقرة 5.10). تذكر أن الرابطة التساهمية المفردة (مثل $H-H$ و $F-F$) هي دائماً رابطة سيجمما تقريباً.

يبين الشكل 22.1 مخطط مستوى الطاقة للأفلاك الجزيئية - وهي مستويات الطاقة النسبية للأفلاك الناتجة عن تكوين جزيء H_2 والتفاعلات البناءة والهدامة بين فلكي $1s$. لاحظ وجود عقدة في الفلك الجزيئي المضاد للربط بين النواتين، تمثل كثافة إلكترونية تساوي صفرًا. تتناثر أنوية الذرات الموجبة بدل أن تتماسك مع بعضها، وطاقة الإلكترونات في الفلك الجزيئي المضاد للربط لها أعلى (ثبات أقل) من الحالة التي تكون فيها منفصلة عن بعضها، ومن ناحية أخرى، فإن طاقة الإلكترونات في الأفلاك الجزيئية الرابطة أقل (ومن ثم أكثر ثباتاً) من الحالة التي تكون فيها الذرات منفصلة عن بعضها.

وعلى الرغم أننا استخدمنا جزيء الهيدروجين لتوضيح تكوين الأفلاك الجزيئية، إلا أن المفهوم يمكن تطبيقه للجزيئات الأخرى. في جزيء H_2 ، درسنا التفاعل بين أفلاك $1s$ فقط. ومع الجزيئات الأكثر تعقيداً، فإننا نحتاج إلى دراسة أفلاك ذرية أخرى أيضاً. ومع ذلك، فإن العملية هي نفسها لأفلاك s جميعها كما هي في أفلاك $1s$. ولهذا، فإن تفاعل بين فلكين من أفلاك $2s$ ، أو $3s$ يمكن فهمه من خلال مخطط مستوى طاقة الأفلاك الجزيئية، وتكوين الأفلاك الجزيئية الرابطة والمضادة للربط والمبينة في الشكل 22.10.

لعملية بالنسبة إلى أفلاك p أكثر تعقيداً؛ لأنها تتفاعل مع بعضها بطريقتين مختلفتين. فمثلاً، الفلكان $2p$



* فلك جزيئي مضاد للربط.

الشكل 22.10

مستويات الطاقة في الأفلاك الجزيئية الرابطة والمضادة للربط في جزيء H_2 . لاحظ أن الإلكترونين في فلك σ_{1s} لهما غزل متعاكس لتتفق مع مبدأ باولي في الاستبعاد. تذكر أنه كلما زادت الطاقة للفلك الجزيئي قلت ثباتية الإلكترونات في ذلك الفلك. (ب) يؤدي التداخلان: البناء والهدام بين فلكي 1s لذرتي الهيدروجين إلى تكوين فلك جزيئي رابط وفلك جزيئي آخر مضاد للربط. في الفلك الرابط، هناك زيادة في الكثافة الإلكترونية بين النواتين، وهي تسلك كلاسق سالب الشحنة يربط النواتين الموجبتين مع بعضهما.

يمكن أن يقتربا من بعضهما بطريقة نهاية - نهاية لإنتاج رابطة سيجمما وفلك سيجمما مضاد للربط. كما

هو مبين في الشكل 23.10 (أ). والبديل هو أن التداخل الجانبي لفلكي p يؤدي لإنتاج أفلاك باي رابطة - مضادة للربط (الشكل 23.10 ب).



وفي الأفلاك الجزيئية باي (الرابطة والمضادة للربط)، تتركز الكثافة الإلكترونية فوق الخط الوصل بين نواتي درمي الرابطة وتحتة. ويكون الإلكترونات في الفلك الجزيئي باي رابطة باي (انظر الفقرة 5.10). وغالباً، فإن الرابطة الثنائية مكونة من رابطتي سيجمما وباي؛ أما الرابطة الثلاثية فتتكون دائماً من رابطة سيجمما ورابطتي باي.

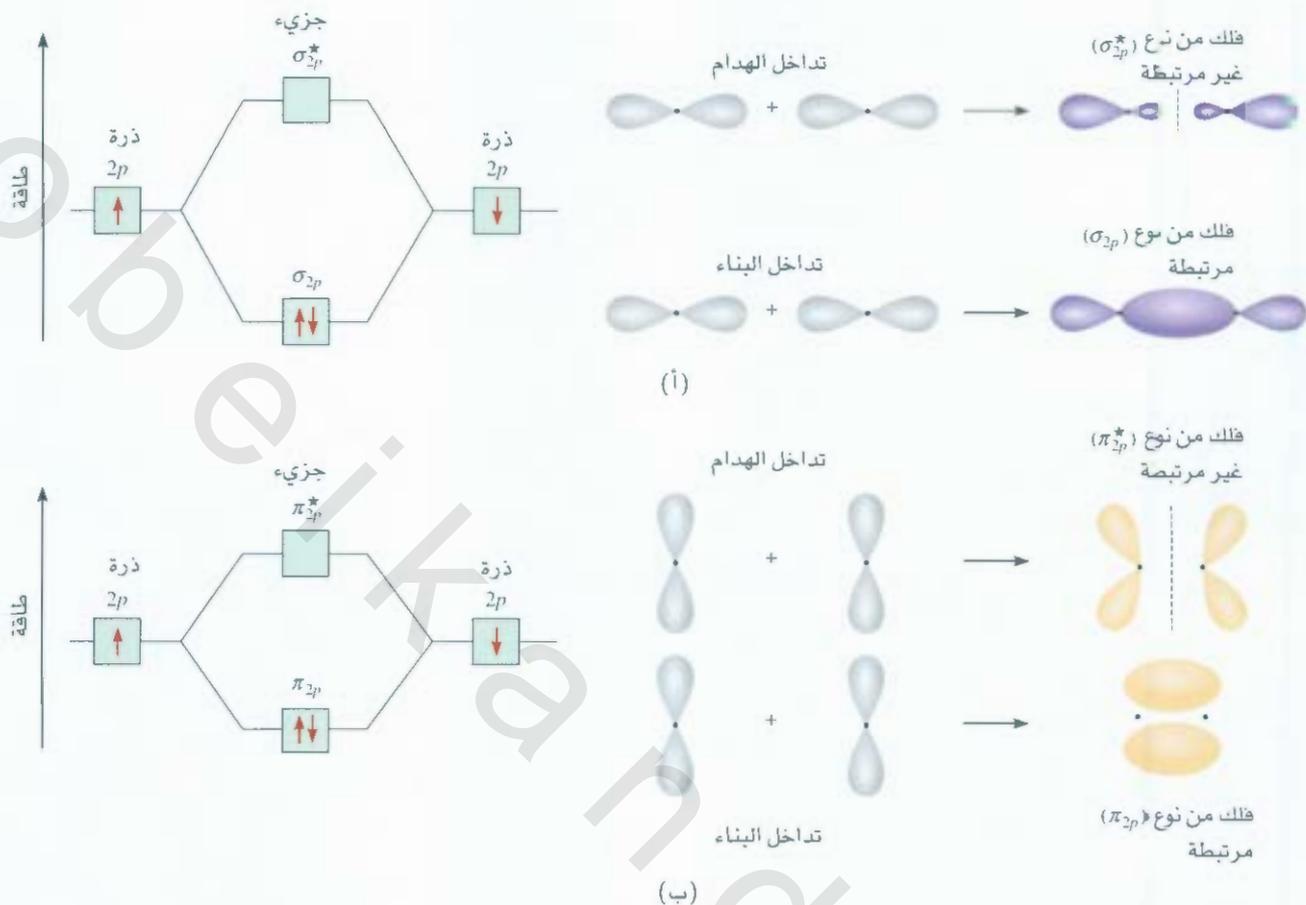
بناء الأفلاك الجزيئية Molecular Orbital Configurations

لفهم صفات الجزيئات، يجب أن نعرف كيفية توزيع الإلكترونات بين الأفلاك الجزيئية. ومن الحدير بالذكر أن خطوات تحديد البناء الإلكتروني لجزيء ما تشبه خطوات تحديد البناء الإلكتروني للذرات (انظر لفقرة 8.7).

قواعد تحديد بناء الأفلاك الجزيئية والثباتية

لكتابة البناء الإلكتروني لجزيء، يجب أولاً ترتيب الأفلاك الجزيئية بحسب زيادة الطاقة. ثم نستخدم القواعد الإرشادية الآتية ملء الأفلاك الجزيئية بالإلكترونات. وتساعدنا هذه القواعد على فهم ثبات الأفلاك الجزيئية.

1. عدد الأفلاك الجزيئية المتكونة هو عدد الأفلاك الذرية المتحددة نفسها.
2. كلما كانت الأفلاك الجزيئية الرابطة أكثر ثباتاً، كانت الأفلاك الجزيئية المضادة للربط من النوع نفسه أقل ثباتاً.
3. يبدأ ملء الأفلاك الجزيئية من الأقل إلى الأعلى في الطاقة. وفي الجزيء الثابت، يكون عدد الإلكترونات في الأفلاك الرابطة أعلى من عدد الإلكترونات في الأفلاك المضادة للربط دائماً؛ لأننا نضع الإلكترونات في الأفلاك الجزيئية الرابطة الأقل في الطاقة.



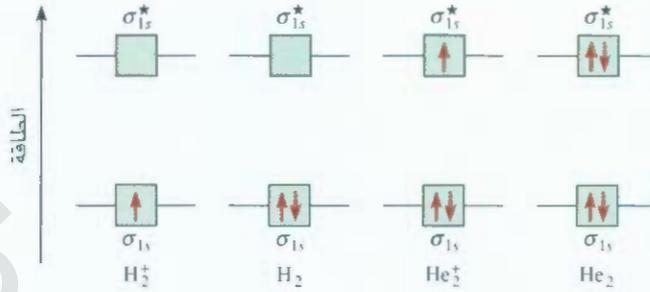
الشكل 23.10

تداعيان محتلمان بين فلكي p متكافئين والأفلاك الجزيئية المتقابلة. (أ) عندما تتداخل أفلاك p نهاية - نهاية، يتكون فلك سيجما رابط، وفلك سيجما آخر مضاد للربط (ب) وعندما تتداخل أفلاك p بشكل جانبي، يتكون فلك باي رابط، وفلك باي آخر مضاد للربط. وعادة، تكون أفلاك سيجما الرابطة أكثر ثباتاً من أفلاك باي الرابطة، وذلك لأن التداخل الجانبي بين أفلاك p يكون أقل من تداخل أفلاك p بطريقة نهاية - نهاية. نفترض أن أفلاك $2p_x$ تشترك في تكوين أفلاك سيجما الجزيئية. تتداخل أفلاك $2p_y$ و $2p_z$ لتكوين أفلاك جزيئية من نوع p ، والسلوك المئين في (ب) يمثل التداخل بين أفلاك $2p_y$ ، أو أفلاك $2p_z$.

1. كما هو في الأفلاك الذرية، فإن كل فلك جزيئي يمكن أن يحتوي على إلكترونين بحد أعلى، ويكون غزلهما عتاكساً كي ينسجم مع مبدأ باولي في الاستبعاد.
2. عند إضافة إلكترونات إلى أفلاك جزيئية متساوية في الطاقة، فإن التوزيع الإلكتروني يتبع قاعدة هُند؛ وتكون لإلكترونات في هذه الأفلاك تماثلة الغزل.
3. عدد الإلكترونات في الأفلاك الجزيئية يساوي مجموع عدد الإلكترونات في الذرات الرابطة.

جزيئات الهيدروجين والهيليوم

قبل دراسة الجزيئات المكونة من ذرات في عناصر الدورة الثانية، دعنا نتبأ بالثبات النسبي للأنواع البسيطة H_2^+ ، He_2^+ باستخدام مخطط مستوى الطاقة المبين في الشكل 24.10 يمكن لأفلاك $1s$ ، و $1s^*$ أن تستوعب أربعة إلكترونات كحد أعلى. ويزداد عدد الإلكترونات من 1 كما في H_2^+ إلى 4 كما في He_2^+ . يحدد مبدأ باولي الحد



الشكل 24.10

مستويات الطاقة للأفلاك الجزيئية الرابطة والمضادة للربط في H_2 ، H_2^+ ، و He_2^+ وفي هذه الأيونات والجزيئات جميعها يكون التداخل بين أفلاك $1s$.

الأقصى لعدد الإلكترونات في الفلك الجزيئي الواحد باثنين، ويكون غزلهما متعاكساً. ونحن نهتم بالبناء الإلكتروني للحالة الطبيعية فقط في هذه الحالات. ولتقييم ثابتية هذه الأنواع: تحدد رتبة الرابطة التي تعرف كما يأتي:

$$(2.10) \quad \text{رتبة الرابطة} = \frac{1}{2} \left(\text{عدد الإلكترونات في الأفلاك الرابطة MOs} - \text{عدد الإلكترونات في الأفلاك المضادة MOs} \right)$$

وتُظهر رتبة الرابطة قوتها. فمثلاً، إذا وُجدَ إلكترونان في الفلك الجزيئي الرابطة مع عدم وجود إلكترونات في الفلك الجزيئي المضاد للربط، فإن رتبة الرابطة تكون واحداً، وهذا يعني أن هناك رابطة تساهمية مقردة وأن الجزيء ثابت. لاحظ أن رتبة الرابطة يمكن أن تكون كسراً، ولكن عندما تكون رتبة الرابطة صفراً (أو قيمة سالبة) فهذا يعني أن الرابطة غير ثابتة، وأن الجزيء غير موجود. تستخدم رتبة الرابطة بطريقة كيفية لأغراض المقارنة. فمثلاً، نجد أن رتبة الرابطة تكون واحداً لكل من الفلك الجزيئي الرابطة الذي يحتوي على إلكترونين في سيجما وبي. ومع ذلك، يجب أن تختلف هاتان الرابطتان في قوة الرابطة (وطول الرابطة) بسبب الاختلاف في مدى التداخل بين الأفلاك.

تقاس القوة الرابطة الكمية عن طريق حرارة التفاعل.

نحن مستعدون الآن لعمل تنبؤات حول ثابتية H_2 ، و He_2^+ ، و He_2^- (انظر الشكل 24.10). الجزيء الأيوني H_2^+ يمتلك إلكترونًا واحدًا في فلك σ_{1s} . ولأن الرابطة التساهمية تتألف من إلكترونين في الفلك الجزيئي الرابطة، فإن H_2^+ يمتلك نصف رابطة، أو إن رتبة الرابطة تساوي $\frac{1}{2}$. ولهذا، يمكن أن يكون جزيء H_2^+ ثابتاً. ويكتب البناء الإلكتروني لـ H_2 كالآتي $(\sigma_{1s})^2$.

يمتلك جزيء H_2 إلكترونين يقعان في فلك σ_{1s} . وبحسب المخطط، فإن إلكترونين يساويان رابطة كاملة. ولهذا، فإن رتبة الرابطة في جزيء H_2 هي واحد، أو رابطة تساهمية كاملة والبناء الإلكتروني لجزيء H_2 هو $(\sigma_{1s})^2$.

يدل الرقم الملوي لرابطة سيجما على وجود أكثر من واحد في مدار رابطة سيجما التساهمية.

وفي الجزيء الأيوني He_2^+ ، نضع أول إلكترونين في فلك σ_{1s} ، ونضع الإلكترون الثالث في σ_{1s}^* . ولأن الفلك الجزيئي المضاد للربط غير ثابت، فإننا نتوقع أن يكون He_2^+ أقل ثباتاً من H_2 . وبشكل تقريبي، فن عدم الثبات ينتج من وجود إلكترون في فلك σ_{1s}^* يعادل بأحد إلكترونات σ_{1s} . ورتبة الرابطة هي $\frac{1}{2}(2-1) = \frac{1}{2}$. أما الثبات الكلي He_2^+ فيشبه ثابت جزيء H_2 بشكل عام، والبناء الإلكتروني لـ He_2^+ هو $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)$.

في (He_2) هناك إلكترونان في σ_{1s} ، وإلكترونان في σ_{1s}^* . ولهذا، فإن رتبة الرابطة في الجزيء تساوي صفراً ودون ثبات. إن البناء الإلكتروني لـ He_2 سيكون $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$.

وبالمخلص، يمكن ترتيب أمثلتنا بحسب نقصان الثابتية

$$H_2 > H_2^+, He_2^+ > He_2$$

نحن نعرف أن جزيء الهيدروجين ثابت، وبحسب طريقة الأفلاك الجزيئية البسيطة، يتوقع أن يمتلك H_2^+ و He_2^+ بعض الثبات؛ لأن كلاً منهما له رتبة رابطة تساوي $\frac{1}{2}$ ، مؤكدة عن طريق التجربة. يبدو أن H_2^+ أكثر ثباتاً من He_2^+ بتقليل: لوجود إلكترون واحد فقط في أيون جزيء الهيدروجين. ومن ثم، لا يوجد تناظر من نوع إلكترون - إلكترون. علاوة على ذلك، فإن تناظر الأنوية في H_2^+ أقل من تناظرها في He_2^+ . توقعنا حول He_2 عدم وجود ثبات، ولكن وجد عام 1993 أن غاز He_2 موجود. إن ثباتية "الجزيء" قليلة جداً، وتوجد لوقت قصير جداً كذلك، وتحت ظروف خاصة.

الجزيئات ثنائية الذرة المتجانسة من عناصر الدورة الثانية

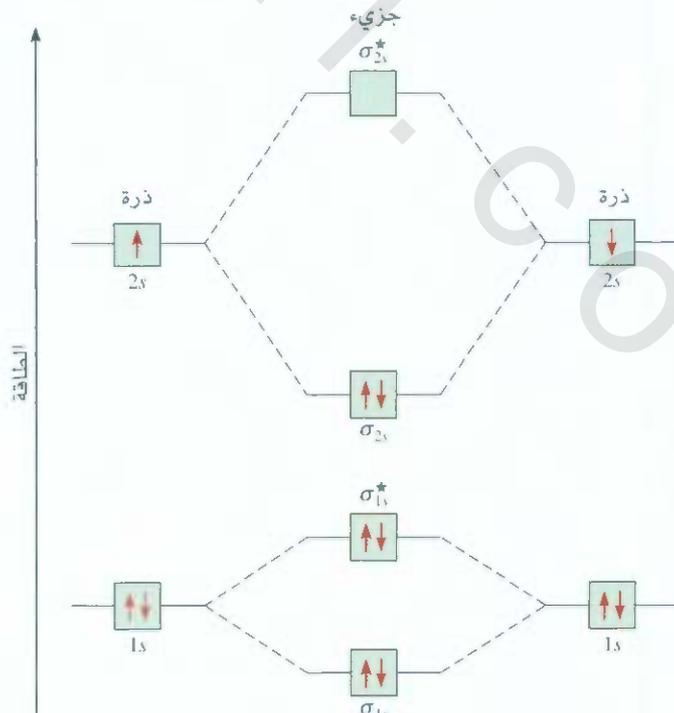
ستدرس البناء الإلكتروني للحالة الطبيعية الأيسر لجزيئات تحتوي على عناصر في الدورة الثانية، وهي الجزيئات ثنائية الذرات المتجانسة، أو الجزيئات الثنائية التي تحتوي ذرات متشابهة.

يبين الشكل 25.10 مخطط مستوى الطاقة للأفلاك الجزيئية للعنصر الأول في الدورة الثانية، Li_2 . وتتكون هذه الأفلاك الجزيئية من تداخل أفلاك $1s$ ، $2s$ وسوف نستخدم هذا المخطط لبناء الجزيئات ثنائية الذرات جميعها كما سنرى قريباً.

يزداد تقيد الحالة عندما يتضمن الرابطة أفلاك (p). ويمكن أن يكون فلكان من أفلاك (p) رابطة سيجما، أو رابطة بي. ولأن هناك ثلاثة أفلاك (p) لكل ذرة في عناصر الدورة الثانية، فإننا سنعرف بأن التفاعل البناء يعطي فلكاً جزيئياً من نوع سيجما، وفلكين من نوع باي. ويتكون الفلك الجزيئي سيجما من تداخل أفلاك $2p_x$

الشكل 25.10

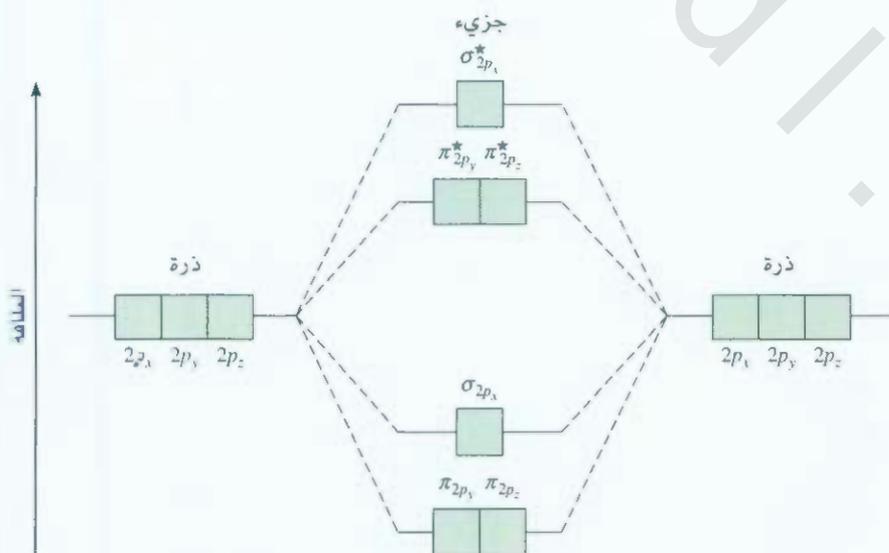
مخطط مستوى الطاقة للأفلاك الجزيئية لمركب Li_2 ، تقع الإلكترونات الستة في Li_2 (البناء الإلكتروني لـ Li) هو $(1s^2 2s^1)$ في أفلاك σ_{1s} ، σ_{1s}^* و σ_{2s} . وبسبب وجود إلكترونين في كل من أفلاك σ_{1s} و σ_{1s}^* (كما في He_2)، فإنه لا يوجد تأثير نهائي رابط أو مضاد للربط. ولهذا؛ فإن الرابطة التساهمية المفردة في Li_2 تتكون من الإلكترونين في الفلك الجزيئي الرابط σ_{2s} . لاحظ أنه على الرغم من أن طاقة الفلك المضاد للربط (σ_{1s}^*) أعلى من طاقة الفلك (σ_{1s}) ومن ثم أقل ثباتاً منه، إلا أن طاقة هذا الفلك المضاد للربط أقل من طاقة الفلك σ_{2s} ومن ثم أكثر ثباتاً منه.



على طول محور الأنوية المتداخلة، وهو محور x . وتكون أفلاك $2p_y$ ، و $2p_z$ متعامدة على محور x . وسوف تتداخل بشكل جانبي لإعطاء فلكين جزيئيين من نوع باي. وتسمى الأفلاك الجزيئية σ_{2p_x} ، π_{2p_y} ، π_{2p_z} ، حيث يشير الرقم السفلي إلى نوع الفلك الذري المشترك في تكوين الأفلاك الجزيئية. وكما هو مبين في الشكل 23.10، فإن تداخل فلكي p يكون أكبر في حالة الأفلاك الجزيئية σ مقارنة بالأفلاك الجزيئية π ، لذلك، من المتوقع أن يكون التداخل في الحالة الأولى أقل في الطاقة. وعلى كل الأحوال، فإن طاقة الأفلاك الجزيئية تزداد كما يأتي:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_x}^* = \pi_{2p_y}^* < \sigma_{2p_x}^*$$

ويرجع انعكاس أفلاك (σ_{2p_x}) ، وأفلاك (π_{2p_x}) ، و (π_{2p_y}) إلى التفاعل بين فلكي $2s$ على ذرة، والتفاعل بين فلكي $2p$ على الذرة الأخرى. وبحسب مصطلحات MO، نقول: إن هناك اختلاطاً بين هذه الأفلاك. إن شرط الخلط هو أن أفلاك $2s$ ، و $2p$ يجب أن تكون متقاربة في الطاقة. وهذا الشرط يلبي متطلبات الجزيئات الأخرى B_2 ، و C_2 ، و N_2 حيث تصبح طاقة فلك σ_{2p_x} أعلى مقارنة مع طاقة أفلاك كل من π_{2p_y} ، و π_{2p_z} . كما هو مبين، فإن لاختلاط خل وضوحاً لجزيئي O_2 ، و F_2 . لذلك، فإن طاقة فلك σ_{2p_x} تكون أقل من طاقة أفلاك π_{2p_y} ، و π_{2p_z} في هذه الجزيئات. باستخدام هذه المفاهيم والشكل 26.10 الذي يبين الزيادة في طاقة الأفلاك الجزيئية $2p$ ، نستطيع كتابة البناء الإلكتروني، والتنبؤ بالخواص الفيزيائية، ورتب الرابطة للجزيئات الثنائية المتجانسة للعناصر في الدورة الثانية.



الشكل 26.10

مخطط مستوى طاقة الأفلاك الجزيئية العام لجزيئات ثنائية الذرات المتجانسة لعناصر الدورة الثانية

Li_2 ، Be_2 ، C_2 ، و N_2 . وللتبسيط: فقد تم حذف أفلاك σ_{1s} ، و σ_{2s} . لاحظ أن طاقة فلك σ_{2p_x} في هذه الجزيئات تكون أعلى من طاقة كل من الفلكين π_{2p_y} ، و π_{2p_z} . وهذا يعني أن الإلكترونات الموجودة في أفلاك σ_{2p_x} أقل ثباتاً من الإلكترونات الموجودة في π_{2p_y} ، و π_{2p_z} . أما فيما يتعلق بكل من O_2 ، و F_2 ، فإن طاقة الفلك σ_{2p_x} أقل من طاقة الفلكين π_{2p_y} ، و π_{2p_z} .

جزيء الكربون C.

البناء الإلكتروني لذرة الكربون هو $1s^2 2s^2 2p^2$. ولهذا، هناك 12 إلكترونات في جزيء C_2 . ومن مخطط الربط لجزيء C_2 ، نضع أربعة إلكترونات إضافية في أفلاك كل من π_{2p_x} ، π_{2p_y} . لذا، فالبناء الإلكتروني لجزيء C_2 هو:

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2$$

وردة الرابطة هي 2. ولا يملك الجزيء أي إلكترونات مفردة. مرة أخرى، لقد اكتشف جزيء C_2 الديامغناطيسي في لحالة البخارية. لاحظ أن الروابط الثنائية في C_2 كلها روابط باي: لأن نوع الإلكترونات الأربعة في الفلكين الجزيئيين هو باي. وفي معظم الجزيئات الأخرى، فإن الرابطة الثنائية مكونة من رابطتي سيجما وباي.

جزيء الأكسجين O_2

كما ذكرنا سابقاً، فإن نظرية رابطة التكافؤ لا تفسر الصفات المغناطيسية لجزيء الأكسجين. وبيان الإلكترونين المفردين في O_2 ، تحتاج إلى رسم بديل لبناء الرنين المبين في صفحة 340:



وهذا الشكل غير مرضٍ لسببين على الأقل هما: أولاً، أنه يتضمن رابطة تساهمية مفردة. ولكن الأدلة التجريبية تقتح وجود رابطة هائية في هذا الجزيء. ثانياً، أنها تضع سبعة إلكترونات تكافؤ حول كل ذرة أكسجين، وهذا خرق لقاعدة الثمانية.

إن البناء الإلكتروني لذرة O في الحالة الطبيعية هو $1s^2 2s^2 2p^4$. ولهذا، هناك 16 إلكترونات في O_2 . وباستخدام ترتيب التزايد في طاقة الأفلاك الجزيئية الذي نوقش سابقاً، سنكتب البناء الإلكتروني للحالة الطبيعية لجزيء O_2 كما يأتي:

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_x})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_x}^*)^1 (\pi_{2p_y}^*)^1$$

وبحسب قاعدة هوند، فإن الإلكترونين الأخيرين يدخلان أفلاك $(\pi_{2p_y}^*)$ ، و $(\pi_{2p_x}^*)$ بغزل متماثل. وبإهمال أفلاك σ_{1s} ، و σ_{2s} (لأن تأثيرها على محصلة الربط تساوي صفراً) نحسب رتبة الرابطة لجزيء O_2 باستخدام المعادلة (2.10):

$$\text{رتبة الرابطة} = \frac{1}{2}(6 - 2) = 2$$

ولهذا، فإن جزيء O_2 له رتبة رابطة C، والأكسجين بارامغناطيسي، وإن التنبؤ يتوافق مع النتائج التجريبية. يلخص الجدول 5.10 الصفات العامة للجزيئات الثنائية الثابتة في الدورة الثانية:

مثال 6.10

يمكن تحضير أيون N_2^+ بقذف جزيئات N_2 بإلكترون سريع جداً. تتباً بالصفات الآتية لأيون N_2^+ (أ) البناء الإلكتروني (ب) رتبة الرابطة (ج) الصفات المغناطيسية (د) طول الرابطة مع طول رابطة N_2 (هل هي أقصر أم أطول؟).

استراتيجية: باستخدام الجدول 5.10، نستطيع استنتاج صفات الأيونات الناتجة عن الجزيئات ثنائية الذرة. كيف تتمتع ثباتية الجزيء على عدد الإلكترونات في الأفلاك الرابطة والأفلاك المضادة للربط؟ من أي فلك جزيئي ذيل الإلكترون لتكوين أيون N_2^+ من N_2 ؟ أي الصفات تحدد فيما إذا كان الأيون بارامغناطيسياً؟

(يتبع)

الجدول 5.10

خواص الجزيئات ثنائية الذرة أحادية التواء المكونة من عناصر الدورة الثانية

	Li ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	
$\sigma_{2p_x}^*$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	$\sigma_{2p_x}^*$
$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$
σ_{2p_x}	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	π_{2p_y}, π_{2p_z}
π_{2p_y}, π_{2p_z}	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	σ_{2p_x}
σ_{2s}^*	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	σ_{2s}^*
σ_{2s}	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	σ_{2s}
رتبة الرابطة	1	1	2	3	2	1	
طول الرابطة (pm)	267	159	131	110	121	142	
إنثالبية الرابطة (kJ/mol)	104.6	288.7	627.6	941.4	498.7	156.9	
الخواص المقاطيسية	بارامغناطيسية	ديامغناطيسية	بارامغناطيسية	ديامغناطيسية	بارامغناطيسية	ديامغناطيسية	

* لقد حذفت مدارات σ_{1s}^* و σ_{1s} للتبسيط. يتسع هذان المداران لأربعة إلكترونات فقط. تذكر أنه في حالة F_2 و O_2 تكون طاقة σ_{2p} أقل من طاقة كل من π_{2p_y} و π_{2p_z} .

الحل: من الجدول 5.10، نستطيع أن نستنتج صفات الأيون الناتج عن الجزيء ثنائي الذرات المتجانس.

(أ) لأن N_2^+ تحتوي على إلكترون واحد أقل من N_2 ، لذا، فإلبناء الإلكترون لها هو:

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^1$$

(ب) رتبة الرابطة في N_2^+ تحدد من المعادلة (2.10):

$$\text{رتبة الرابطة} = \frac{1}{2}(9 - 4) = 2.5$$

(ج) يملك N_2^+ إلكترون واحدًا مفرداً. ولهذا فهو بارامغناطيسي.

(د) لأن الإلكترونات في الأفلاك الجزيئية الرابطة هي المسؤولة عن بقاء الذرات مع بعضها، فإن N_2^+ يجب أن يمتلك رابطة أضعف. ومن ثم أطول من N_2 (في الحقيقة، فإن طول الرابطة في N_2^+ هو 112 pm، مقارنة بطول الرابطة 110 pm في N_2).

تحقق: بسبب إزالة إلكترون من الفلك الجزيئي الرابطة، فإننا نتوقع أن تقل رتبة الرابطة يحتوي N_2^+ على عدد فردي من الإلكترونات (13)، ولهذا، يجب أن يكون بارامغناطيسياً.

تمرين تطبيقي: في أي من الآتي تكون الرابطة أطول F_2 ، أم F_2^+ ، أم $5F_2$

مسائل مشابهة: 57.10، 55.10.

المعادلات المفتاحية

$$r \times \mu = Q \quad (1.10) \quad \text{التعبير عن العزم ثنائي القطب بدلالة الشحنة}$$

(Q) و (r) المسافة الفاصلة بين الشحنات

$$\text{رتبة الرابطة} = \frac{1}{2} \left(\text{عدد الإلكترونات في الأفلاك الرابطة} - \text{عدد الإلكترونات في الأفلاك المضادة للربط} \right) \quad (2.10)$$

MOs

MOs

ملخص المفاهيم والحقائق

1. يعتمد نموذج VSEPR للتنبؤ بالأشكال الهندسية للجزيئات على افتراض أن إلكترونات مستوى التكافؤ تتنافر فيما بينها، وتميل إلى الابتعاد عن بعضها ما أمكن. وبحسب هذا النموذج، يمكن التنبؤ بالشكل الهندسي للجزيء من عدد أزواج الإلكترونات الرابطة والأزواج غير الرابطة. تتنافر الزوج غير الرابطة مع زوج غير رابطة آخر أكبر من التنافر بين الأزواج الرابطة نفسها. ولهذا، ينحرف قياس الزوايا عن زوايا الشكل الهندسي المثالي.
2. العزم ثنائي القطب مقياس لفصل الشحنات في الجزيئات المحتوية على ذرات مختلفة في كهروسالبيتها. والعزم ثنائي القطب للجزيء هو محصلة أي عزوم قطبية موجود في الجزيء. ويمكن الحصول على معلومات حول الشكل الهندسي من قياسات العزم ثنائي القطب.
3. في نظرية رابطة التكافؤ، تتكون الأفلاك المهجنة من اتحاد أفلاك ترتيبها. والأفلاك المهجنة كلها متساوية في كل من الطاقة والكثافة الإلكترونية. وعدد الأفلاك المهجنة يساوي عدد الأفلاك الذرية الصرفة التي تتحد مع بعضها. ويمكن تفسير توسيع مستوى التكافؤ بافتراض تهجين أفلاك s, p, d .
4. وفي تهجين sp ، يقع فلكا التهجين على خط واحد مستقيم. وفي تهجين sp^2 ، تتجه الأفلاك الثلاثة المهجنة نحو رؤوس مثلث مستو. وأما في تهجين sp^3 فإن الأفلاك الأربعة المهجنة تتجه نحو رؤوس رباعي السطوح. وفي تهجين sp^3d تتوجه الأفلاك المهجنة الخمسة نحو رؤوس هرم ثلاثي مزدوج. في حين تتجه الأفلاك المهجنة الستة نحو رؤوس ثماني السطوح في تهجين sp^3d^2 .
5. في الذرة المهجنة sp^2 (الكربون مثلاً) يمكن لفلك p غير المهجن أن يكون رابطة باي مع فلك p آخر. تتكون رابطة كربون - كربون الثنائية من رابطتي سيجما وباي. وفي ذرة الكربون المهجنة sp ، فإن فلكي p غير المهجنين يمكن أن يكونا رابطتي باي مع فلكي p على ذرة أخرى (أو ذرات). تتكون رابطة كربون - كربون الثلاثية من رابطة سيجما ورابطتي باي.
6. تصف نظرية الأفلاك الجزيئية الربط من خلال اتحاد الأفلاك الذرية وإعادة ترتيبها لتكوين أفلاك مشتركة للجزيء ككل. تزيد الأفلاك الجزيئية الرابطة من الكثافة الإلكترونية بين الأنوية، وتكون طاقة الأفلاك الجزيئية أقل من طاقة الأفلاك الذرية للذرات المنفصلة. وفي حالة الأفلاك الجزيئية المضادة للربط، فإن المنطقة بين الأنوية لها كثافة إلكترونية تساوي صفراً، ويكون مستوى الطاقة في هذه الأفلاك الجزيئية أعلى من مستوى الطاقة لأفلاك الذرة المنفصلة. وتكون الجزيئات ثابتة إذا كان عدد الإلكترونات في الأفلاك الجزيئية الرابطة أعلى من عدد الإلكترونات في الأفلاك الجزيئية المضادة للربط.
7. يكتب البناء الإلكتروني للأفلاك الجزيئية كما هو للأفلاك الذرية استناداً إلى مبدأ باولي وقاعدة هند.

الكلمات المفتاحية

340	مدار جزيئي مفكك
344	رية الرابطة
340	فك جزيئي رابط
323 (μ)	د.م ثنائي القطب
345	حريء ثنائي الذرة متجانس
328	فك مهجن
328	تهجين
340	فع جزيئي
323	جزيء غير مستقطب
337	رابطة باي (رابطة: π)
342	فلك جزيئي نوع باي (π)
323	جزيء مستقطب
337	رابطة سيجما (رابطة s)
341	مدار جزيئي نوع سيجما
313	مدار التكافؤ
313 (VSEPR)	نموذج التنافر بين أزواج الإلكترونات في مستوى التكافؤ

الأسئلة

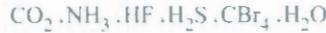
- 2.10 ارسم: (أ) شكل جزيء ثلاثي الذرات خطياً (ب) جزيئاً مثلثاً مستوياً يحتوي على أربع ذرات، (ج) جزيئاً رباعي الأوجه. (د) جزيئاً هرمياً ثلاثياً مزدوجاً. (هـ) جزيئاً ثماني الأوجه. بين قياس الزوايا في كل حالة.
- 3.10 ما عدد الذرات المتصلة بالذرة المركزية في حالة: (أ) الجزيء رباعي الأوجه. (ب) الهرم الثلاثي المزدوج. (ج) ثماني الأوجه؟

الشكل الهندسي للجزيئات

Molecular Geometry

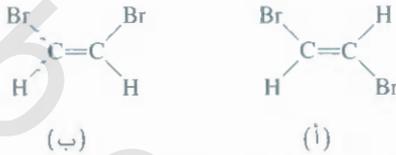
أسئلك مراجعة

- 1.10 كيف يعرف الشكل الهندسي للجزيء؟ لم تعد دراسة أشكال الجزيئات مهمة؟

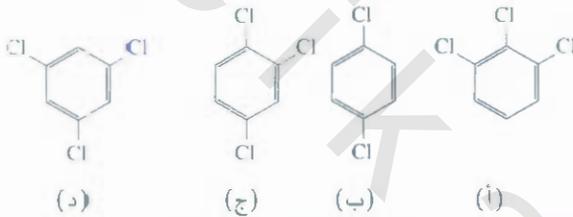


20.10 هل العزم ثنائي القطب لجزيء OCS أعلى أم أقل من العزم ثنائي القطب لجزيء CS_2 ؟

21.10 أي الجزيئات الآتية له عزم ثنائي القطب أعلى من غيره



22.10 رتب الجزيئات الآتية بحسب زيادة العزم ثنائي القطب:



نظرية رابطة التكافؤ Valence Bond Theory

أسئلة مراجعة

- 23.10 ما هي نظرية رابطة التكافؤ؟ كيف تختلف عن مفهوم لويس للرابطة الكيميائية؟
- 24.10 استخدم نظرية رابطة التكافؤ لتفسير الروابط في HCl ، Cl_2 . بين كيف تتداخل الأفلاك الذرية عندما تتكون الرابطة؟
- 25.10 ارسم منحني طاقة الوضع لتكوين الرابطة F_2 .

التجهين Hybridization

أسئلة مراجعة

- 26.10 ما هو تجهين الأفلاك الذرية؟ لماذا لا توجد ذرة مفردة بشكل مهجن أبداً؟
- 27.10 كيف يختلف الفلك المهجن عن الفلك الذري؟ هل يمكن لفلكي $2p$ لذرة ما أن يهجن لإعطاء فلكين مهجنين؟
- 28.10 ما مقدار الزاوية بين الأفلاك المهجنة الآتية على لذرة نفسها:
- (أ) فلكين بتجهين sp ؟ (ب) فلكين بتجهين sp^2 ؟ (ج) فلكين بتجهين sp^3 ؟
- 29.10 كيف تميز بين رابطة كل من سيجما وبي؟

30.10 أي أزواج الأفلاك الذرية للأنوية المتجاورة الآتية يمكن أن تتداخل: لتكوين رابطة سيجما؟ لتكوين رابطة بي؟ وأيها لا تتداخل (لا تتكون رابطة)؟ اعتبر أن محور x هو محور z لأتية الذرات، وهو الخط الواصل بين أنوية الذرتين (أ) $1s$ و $1s$ (ب) $1s$ و $2p$ وهو الخط الواصل بين أنوية الذرتين (أ) $1s$ و $1s$ (ب) $1s$ و $2p$

4.10 ناقش المفاهيم الأساسية في نموذج VSEPR. فسر لماذا يقل مقدار التنافر في الاتجاه الآتي زوج غير رابط - زوج غير رابط < زوج غير رابط - زوج رابط < زوج رابط = زوج رابط.

5.10 في ترتيب الهرم الثلاثي المزدوج، لماذا يشغل الزوج غير الرابط موقعاً استوائياً وليس موقعاً محورياً؟

6.10 يمكن أن يكون الشكل الهندسي لمركب CH_4 مربعاً مسطحاً. بحيث تقع ذرات الهيدروجين الأربع على زوايا المربع. ارسم هذا الشكل الهندسي، وقارن ثباته بثبات الشكل رباعي الأوجه للميثان.

مسائل

- 7.10 تتبأ بالأشكال الهندسية للجزيئات الآتية مستخدماً طريقة VSEPR: (أ) PCl_3 (ب) CHCl_3 (ج) SiH_4 (د) TeCl_4 .
- 8.10 تتبأ بالأشكال الهندسية لكل مما يأتي:
- (أ) AlCl_3 (ب) ZnCl_2 (ج) ZnCl_4^{2-} (د) N_2O (هـ) SCN^- .
- 9.10 تتبأ بالشكل الهندسي للجزيئات والأيونات الآتية مستخدماً نموذج VSEPR: (أ) HgBr_2 (ب) N_2O (ج) SCN^- (ترتيب الذرات هو SCN).
- 10.10 تتبأ بالأشكال الهندسية للأيونات الآتية:

(أ) NH_4^+ (ب) NH_2^- (ج) CO_3^{2-} (د) ICl_2^- (هـ) ICl_4^- (و) AlH_4^- (ز) SnCl_5^- (ح) H_3O^+ (ط) BeF_4^{2-} .

11.10 صف الشكل الهندسي حول الذرات المركزية الثلاث في الجزيء CH_3COOH .

12.10 أي الآتي له شكل رباعي الأوجه SiCl_4 ، SeF_4 ، XeF_4 ، Cl_4 ، CdCl_2^{2-} .

العزم ثنائي القطب Dipole Moments

أسئلة مراجعة

- 13.10 عرّف العزم ثنائي القطب. ما وحدات العزم ثنائي القطب ورمزه؟
- 14.10 ما العلاقة بين عزمي كل من ثنائي القطب والرابطة؟ كيف يمكن أن يكون للجزيء عزم رابطة ومع ذلك يكون جزيئاً غير قطبي؟
- 15.10 فسر لماذا لا يكون للعزم ثنائي القطب بصورة دائمة.
- 16.10 الروابط في جزيء هيدريد البيريوليوم BeH_2 قطبية. ومع ذلك، فإن العزم ثنائي القطب للجزيء يساوي صفراً. فسر ذلك.

مسائل

17.10 بالعودة إلى الجدول 3.10، رتب الجزيئات الآتية بحسب زيادة العزم ثنائي القطب:



18.10 يقل العزم ثنائي القطب لهاليدات الهيدروجين من HF إلى HI (انظر الجدول 3.10). فسر هذا الاتجاه.

19.10 رتب الجزيئات الآتية بحسب زيادة العزم ثنائي القطب:

44.10 عرف المصطلحات الآتية: الفلك الجزيئي الرابط، والفلك الجزيئي المضاد للربط، والفلك الجزيئي من نوع باي، والفلك الجزيئي من نوع سيجمما.

45.10 ارسم أشكال الأفلاك الجزيئية الآتية: σ_{1s}^* ، σ_{2s}^* ، σ_{2p}^* ، π_{2p}^* . كيف تقارن بين طاقاتها؟

46.10 فسر أهمية رتبة الرابطة. هل يمكن استخدام رتبة الرابطة للمقارنات الكمية بين قوة الروابط الكيميائية؟

مسائل

47.10 فسر - باستخدام مصطلحات الأفلاك الجزيئية - التغيرات التي تحدث في المسافة بين نواتي H-H عندما يتأين جزيء H₂ أولاً إلى H⁺ ومن ثم إلى H₂²⁺؟

48.10 تكوين H₂ من ذرتي H عملية مفضلة من ناحية الطاقة، ولكن إحصائياً، هناك فرصة أقل من 100% لتفاعل أي من ذرتي H₂ وبعبارة أخرى اعتبارات الطاقة. كيف تفسر هذه الملاحظة بالاعتماد على عزل الإلكترون في ذرتي H₂؟

49.10 ارسم مخطط مستوى طاقة الأفلاك لجزيئية الآتية HHe، HeHe، HeHe. قارن بين ثباتها النسبي بالاعتماد على رتب الروابط. (تعامل مع HHe كجزيء ثنائي الذرة يمتلك ثلاثة إلكترونات).

50.10 رتب الآتي بحسب زيادة الثبات:

Li₂، Li₃، Li₄، علل إجابتك بالاعتماد على مخطط مستوى الطاقة للأفلاك الجزيئية.

51.10 استخدم نظرية الأفلاك الجزيئية لتفسير عدم وجود جزيء Be₂.

52.10 أي الآتي له رابطة أطول B₂، أم B₂⁺ فسر بالاعتماد على نظرية الأفلاك الجزيئية.

53.10 يميل الأستيلين (C₂H₂) لفقد بروتوني (H⁺) لتكوين أيون الكريبيد (C₂⁻) الموجود في كثير من المركبات الأيونية مثل C₂Ca، وC₂Mg. صف مخطط الروابط في أيون C₂⁻ بدلالة نظرية الأفلاك الجزيئية. قارن بين رتبة الرابطة في C₂⁻ مع رتبة الرابطة في C₂.

54.10 قارن بين معالجة لويس ونظرية الأفلاك الجزيئية لجزيء الأكسجين.

55.10 فسر لماذا رتبة رابطة N₂ أعلى من رتبة رابطة N₂⁺. ولكن رتبة الرابطة في O₂ أقل من رتبة الرابطة في O₂⁻.

56.10 قارن بين الثبات النسبي للآتي وحدد صفاتها المغناطيسية (ديامغناطيسية أم بارامغناطيسية): O₂، O₂⁻، O₂⁺ (أيون سوبر أكسيد). O₂⁻ (أيون بيرأكسيد).

57.10 استخدم نظرية الأفلاك الجزيئية للمقارنة بين الثبات النسبي لكل من F₂، وF₂⁻.

58.10 تكون الرابطة المفردة من نوع سيجمما غالباً، أما الرابطة الثنائية فغالباً ما تتكون من رابطة كل من سيجمما وباي. هناك استثناءات قليلة لهذه القاعدة، بين أن جزيئات B₂ وC₂ هي أمثلة على هذه الاستثناءات.

(ج) 2p_x و 2p_y و 2p_z (د) 3p_x و 3p_y و 3p_z (هـ) 2p_x و 2p_y و 2p_z و 3p_x و 3p_y و 3p_z.

مسائل

10.3 صف مخطط الربط بدلالة التهجين في جزيء AsH₃.

10.3 ما حالة التهجين لذرة Si في كل من SiH₄ و SiH₃Si-

10.3 صف التعبير في حالة التهجين لذرة Al (إن وجد) في هذا التفاعل:



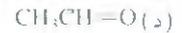
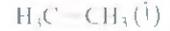
10.3 ادرس التفاعل الآتي:



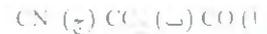
صف التغيرات في حالة التهجين لذرات B وN (إن وجد) نتيجة لهذا التفاعل.

10.3 ما الأفلاك المهجنة التي يستخدمها النيتروجين في الآتي (أ) NH₃ (ب) NH₂ (ج) NO₂.

10.3 ما أفلاك التهجين لذرة الكربون في الجزيئات الآتية؟



10.3 حدد أفلاك التهجين التي تستخدمها ذرة الكربون فيما يأتي:

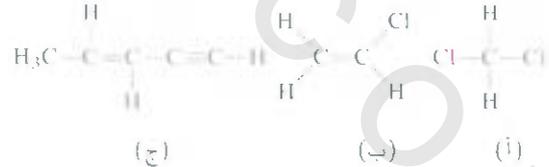


10.3 ما التهجين لذرة N المركزية في أيون الأزيد N₃⁻ (ترتيب الذرات هو: NNN).

10.3 جزيء الألين H₂C=C=CH₂ خطي (تقع ذرات الكربون الثلاثة على خط مستقيم). ما حالات تهجين ذرات الكربون؟ ارسم مخططاً لبيان تعيين روابط كل من سيجمما وباي في الألين.

10.3 صف تهجين أفسفور في PF₅.

10.3 ما عدد روابط كل من سيجمما وباي في كل من الجزيئات الآتية:



10.3 ما عدد روابط كل من سيجمما وباي في جزيء تتراسيانوايثيلين؟



نظرية الفلك الجزيئي Molecular Orbital Theory

أسئلة مراجعة

3.10 ما هي نظرية التملك الجزيئي؟ ما الفرق بينها وبين نظرية رابطة التكافؤ؟

في الاتجاهات المعاكسة، بين أن قياس زوايا الروابط هو 109.5° .
82.10 جزيء ثلاثي كلوريد الألمنيوم ($AlCl_3$) فقير بالإلكترونات. ونديه الميل لتكوين جزيئات ثنائية (جزيء مركب من وحدتي $AlCl_3$).



(أ) ارسم شكل لويس للدائمر (الجزيء الثنائي). (ب) صف حالة التهجين لذرة Al في $AlCl_3$ و Al_2Cl_6 .
(ج) ارسم الشكل الهندسي للدائمر (الجزيء الثنائي). (د) هل تملك هذه الجزيئات عزمًا ثنائي القطب.
83.10 افترض أن عنصر الدورة الثالثة، الفوسفور، يكون جزيئاً ثنائي الذرة، P_2 . بطريقة مشابهة لتكوين جزيء N_2 (أ) اكتب البناء الإلكتروني لجزيء P_2 . استخدم $[Ne]^{2-}$ لتمثيل البناء الإلكتروني للدورتين؛ الأولى والثانية (ب) احسب رتبة الرابطة. (ج) ما صفاته المغناطيسية (ديامغناطيسي أم بارامغناطيسي)؟

لك من F_2 ، و F_2 (انظر مسألة 105.9).

80 يمكن تقدير السمة الأيونية للرابطة في الجزيء ثنائي الذرة بالصيغة الآتية:

$$\frac{\mu}{ed} \times 100\%$$

حيث μ قيمة عزم القطب الثنائي المقاسة تجريبياً (بوحدتي $C \cdot m$)، e هي الشحنة الكهربائية للإلكترون $1.6022 \times 10^{-19} C$ ، d طول الرابطة بوحدتي المتر. (الكمية μ هي عزم ثنائي القطب الافتراضي للحالة التي يكون عليها انتقال الإلكترون تماماً من الأقل كهروسلبية إلى الأعلى كهروسلبية).
بإذا كان العزم ثنائي القطب، وطول الرابطة لجزيء HF هما $D = 1.92 \text{ \AA}$ و 91.7 pm ، على الترتيب. احسب نسبة السمة الأيونية في الجزيء.
81 إن الأشكال الهندسية التي نوقشت في هذا الفصل تصلح إلى حد ما لتوضيح قياس الزوايا بشكل مباشر. والاستثناء هو في حالة رباعي الأوجه؛ لأن زوايا الروابط يصعب تخيلها. ادرس جزيء CCl_4 الذي له شكل رباعي الأوجه وهو غير قطبي. وبمساواة عزم القطب الثنائي لإحدى روابط $Cl-C$ مع محصلة عزم القطب الثنائي للروابط الثلاث الأخرى

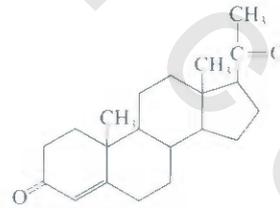
أسئلة خاصة

حيث تبين الأسهم حركة الذرات. (خلال دورة كاملة من الاهتزاز، تتحرك الجزيئات إلى أقصى موقع في اتجاه معين، ثم تغير اتجاهها إلى أقصى حد ممكن في الاتجاه المعاكس). أي حركات الاهتزاز الواردة أعلاه مسؤولة عن سلوك CO_2 بوصفه غازاً دفيئاً؟ أي الجزيئات الآتية يمكن أن تسلك بوصفها غازاً دفيئاً: N_2 ، O_2 ، CO ، NO_2 أم N_2O ؟

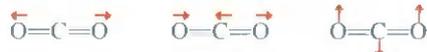
86.10 يمكن لجزيئات سيس - ثنائي كلوروايثيلين، ومفروق ثنائي كلوروايثيلين المبينة صفحة 324 أن تتحول فيما بينها بالتسخين، أو باستخدام الأشعة. (أ) ابدأ بمركب مقرون ثنائي كلوروايثيلين، بين أن تدوير رابطة $C=C$ بمقدار 180° سوف يكسر رابطة باي فقط، ولكن دون تغيير رابطة سيجمما. فسر تكوين مفروق ثنائي كلوروايثيلين من هذه العملية (نفذ الدوران على مرحلتين متتابعتين كل منها بمقدار 90°). (ب) فسر الفرق بين إنتالبية رابطة باي (نحو 270 kJ/mol) وإنتالبية رابطة سيجمما (نحو 350 kJ/mol). (ج) احسب أطول طول موجة مطلوب لإحداث هذا التحول.
87.10 بين أي الأزواج الآتية له طاقة تآين أولى أعلى؟ وعلل إجابتك (أ) H أم H_2 ، (ب) N أم N_2 (ج) O أم O_2 (د) F أم F_2 .

88.10 جزيء البنزين C_6H_6 له فعالية عالية. وهو يشبه البنزين في كونه حلقة كربون سداسية. ارسم شكل لويس للجزيء. وعلل الفعالية العالية له.

10 البرجسترون هرمون مسؤول عن الصفات الجنسية الأنثوية. وفي الشكل المختصر، تقع ذرة C عند التقاء كل خطين، ومعظم ذرات الهيدروجين غير مبينة على الرسم. ارسم الشكل الكامل للجزيء، مبيناً عليه ذرات C وجميعها، وبين ذرات C ذات تهجين sp^2 و sp^3 .

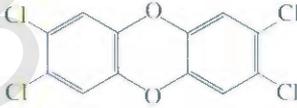


8-10 تمتص غازات الدفيئة الأشعة تحت الحمراء (حرارة) المغادرة إلى الأرض، التي تسمى في الاحتراق العالمي. وجزيء الغاز الدفيء له عزم ثنائي قطب دائم. أو أن له عزمًا ثنائي القطب متغيراً خلال الحركة الاهتزازية لجزيئات. ادرس الحركات الاهتزازية الثلاث لثنائي أكسيد الكربون الآتية:



91.10 ارسم شكل لويس للكيتين (C_2H_2O)، وصف حالات لتهجين لذرات C. لا يحتوي الجزيء على روابط O—H. وعلى رسم آخر منفصل، بيّن تكوين روابط كل من سيجمما وباي.

92.10 TCDD أو 2, 3, 7, 8 - رباعي كلوروثنائي بنزو - بارا - دايوكسين هو مركب سام جداً.



لقد اكتسب سمعة سيئة عام 2004 عندما استخدم في مؤامرة لقتل سياسي أوكراني. (أ) صف شكله الهندسي، وبين ما إذا كان لجزيء عزم ثنائي القطب. (ب) ما عدد روابط كل من سيجمما وباي في الجزيء؟

89.10 ادرس جزيء N_2 في الحالة الإلكترونية المثارة الأولى؛ أي، عندما ينتقل إلكترون من الغلاف الجزيئي الأعلى الممتلئ بالإلكترونات إلى الغلاف الجزيئي الأدنى والفارغ من الإلكترونات. (أ) حدد الأفلاك الجزيئية المشاركة، وارسم مخططاً لبيان الانتقال. (ب) قارن بين رتبة الرابطة وطولها لجزيء N_2^* و N_2 حيث تشير النجمة إلى الحالة المثارة. (ج) هل N_2^* ديامغناطيسي أم بارامغناطيسي؟ (د) ينبعث فوتون طوله الموجي 470 nm عندما يفقد N_2^* طاقته الزائدة، ويرجع إلى حالته الطبيعية N_2 ، وهو جزء من ضوء الشفق. احسب الفرق بين طاقة المستويين.

90.10 كما ورد في هذا الفصل، فإن شكل لويس لجزيء O_2 هو:



استخدم نظرية الأفلاك الجزيئية لبيان أن هذا الشكل يعود إلى الحالة المثارة لجزيء الأكسجين.

إجابة التمارين التطبيقية

مع ذرة H، وتكوّن رابطة سيجمما مع ذرة N. ويستخدم فلكي p غير المهجنين على ذرة الكربون لتكوين رابطتي بي مع ذرة F. يوضع الزوج غير الرابط على ذرة N في فلك sp 6.10 F_2 .

1.10 (أ) رباعي الأوجه، (ب) خطي، (ج) مثلث مستوي.

2.10 لا، 3.10 (أ) sp^3 ، (ب) sp^2 sp^3d^2

5.10 تهجين ذرة C هو sp^3 ، إنها تكوّن رابطة سيجمما

هيدرات الميثان (ميثان محتجز في قفص من الماء المتجمد) وهي تشتعل في الهواء



مقدمة للكيمياء العضوية

Introduction to Organic Chemistry

مفاهيم أساسية

المركبات العضوية: تحتوي المركبات العضوية مبدئياً على ذرات الكربون والهيدروجين، إضافة إلى النيتروجين، والأكسجين، والكبريت، وذرات عناصر أخرى.

المركبات الأم للمركبات العضوية جميعها هي: الهيدروكربونات. الألكانات (تحتوي روابط مفردة فقط)، والألكينات (تحتوي روابط كربون-كربون ثنائية)، والألكاينات (تحتوي روابط كربون-كربون ثلاثية)، والهيدروكربونات الأروماتية (تحتوي حلقة البنزين).

المجموعات الوظيفية: يمكن التنبؤ بنشاط المركبات العضوية من المجموعات الوظيفية الموجودة، وهي مجموعة الذرات المسؤولة إلى حد كبير عن السلوك الكيميائي للمركبات.

الكيرالية: يمكن لمركبات عضوية معينة أن توجد على شكل توائم من صور المرآة غير المتطابقة. تُعرف هذه المركبات بأنها كيرالية. الإنانتيومر النقي للمركب يمكنه أن يُدير الضوء مستقطب المستوى. تمتلك الإنانتيومرات الخصائص الفيزيائية نفسها، لكنها تظهر اختلافاً في خصائصها الكيميائية مقارنة مع مادة كيرالية أخرى.

موضوعات الفصل

11 أصناف المركبات العضوية 356

11 الهيدروكربونات الأليفاتية 356

الألكانات • السيكلو ألكانات • الألكينات • الألكاينات

11 الهيدروكربونات الأروماتية 370

تسمية المركبات الأروماتية • خصائص المركبات الأروماتية وتفاعلاتها

11 كيمياء المجموعات الوظيفية 374

الكحولات • الإثيرات • الألدهايدات والكيونات •

الأحماض الكاربوكسيلية • الإسترات • الأمينات •

ملخص للمجموعات الوظيفية

11 الكيرالية - يديّة الجزيئات 381



نشاط تفاعلي

ملخص النشاط

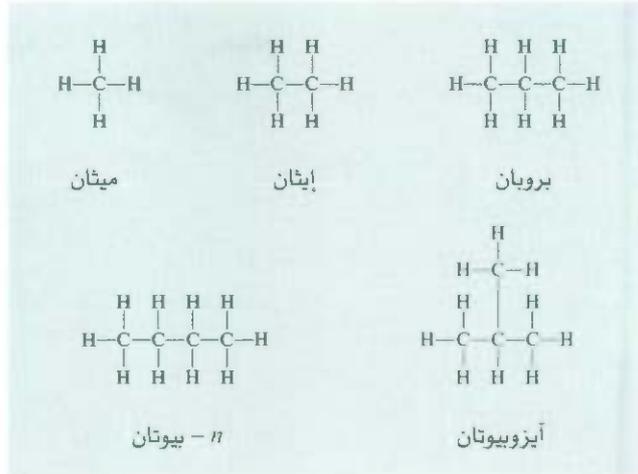
3. رسم متحرك: الكيرالية (5.11)

1. نشاط تفاعلي: الهيدروكربونات الأليفاتية VSEPR (2.11)

2. نشاط تفاعلي: سايكلوهكسان. هيئات القارب والكرسي (2.11)

الشكل 2.11

بناءات الأربع ألكانات الأولى. لاحظ أن البيوتان قد يوجد على حالتين مختلفتين بنائياً. يُسميان متشكلات (متشكلات) بنائية.



النمل الأبيض هو مصدر طبيعي للميثان

وهناك مصدر غير متوقع للميثان، لكنه مؤكد، وهو النمل الأبيض. فعندما تتغذى هذه الحشرات على الأشواب، فإن الميكروبات التي تعيش داخل جهازها الهضمي تقوم بتفكيك السيليلوز (المكون الرئيس للخشب) إلى الميثان، وثاني أكسيد الكربون، ومركبات أخرى.

إن ما يُقدَّر بنحو 170 مليون طن من الميثان ينتج عن طريق النمل الأبيض سنوياً! ويستخدم بعض عمليات معالجة المياه العادمة، أما تجارياً، فيتم الحصول على الميثان من الغاز الطبيعي.

يُبين الشكل 2.1 بناءات الألكانات الأربع الأولى ($n = 1$ إلى $n = 4$). الغاز الطبيعي هو مزيج من الميثان، والإيثان، وقليل من البروبان. لقد سبق أن تحدثنا عن الترابط في الميثان في الفصل 10. من المفترض أن تهجين ذرات الكربون في الألكانات جميعها sp^3 . إن بناءات الإيثان والبروبان بسيطة؛ حيث لا توجد سوى طريقة واحدة لاتصال ذرات الكربون في هذه الجزيئات.

أما في البيوتان، فهناك شكلان من أشكال الترابط ينتج عنهما مركبان مختلفان يُسميان «بيوتان (n من normal أي عادي) وأيزوبيوتان». n -بيوتان هو ألكان مستقيم السلسلة، إذ تتصل ذرات الكربون على شكل سلسلة مستمرة. في الألكانات ذات السلسلة المتفرعة مثل أيزوبيوتان، هناك ذرة كربون أخرى أو أكثر تتصل بذر غير طرفية من السلسلة، وتسمى المتشكلات (المتشكلات) التي تختلف في نظام اتصال الذرات ببعضها متشكلات بنائية بزاوية عددها سريعاً في سلسلة الألكانات. مع ازدياد عدد ذرات الكربون. مثلاً، C_4H_{10} له اثنتان من تشكلات: أما $C_{10}H_{22}$ فهناك 75 متشكلاً؛ و $C_{30}H_{62}$ فهناك أكثر من 400 مليون من المتشكلات الممكنة! من الواضح أن عظم هذه المتشكلات لا وجود لها في الطبيعة، ولم تُصنَّ كذلك. تقدم لنا هذه الأرقام، على أي حال، تفسيراً لوجود الكربون في عدد كبير من المركبات، أكثر من أي عنصر آخر.

1.11 مثال

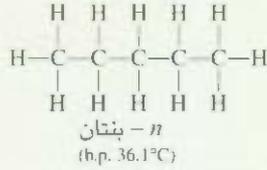
عدد المتشكلات البنائية الممكنة للبتان، C_5H_{12}

استراتيجية: من السهل معرفة عدد المتشكلات البنائية لجزيئات هيدروكربونية صغيرة (ثمانية ذرات كربون

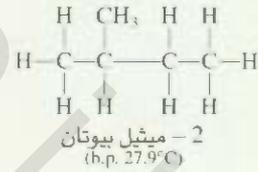
أقل)، وذلك عن طريق الصنع والخطأ.

(يتبع)

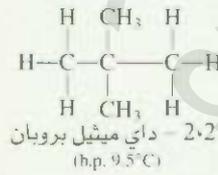
الرجل، نبدأ برسم بناء مستقيم السلسلة



البناء الثاني هو بالضرورة سلسلة متفرعة



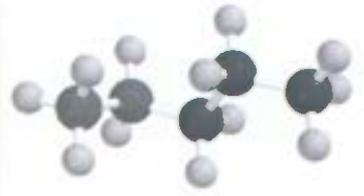
ومع ذلك هناك سلسلة متفرعة أخرى ممكنة



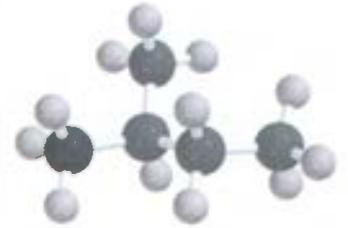
لم يبق هناك بناءات أخرى يمكن رسمها لأن كان صيغته الجزيئية C_5H_{12} . لذلك، فإن البنتان له ثلاثه متشكلات بنائية، وأعداد ذرات الكربون والهيدروجين فيها جميعها هي نفسها لا تتغير على الرغم من اختلاف بناءاتها.

تمرين تطبيقي، ما عدد المتشكلات البنائية للألكان C_6H_{14}

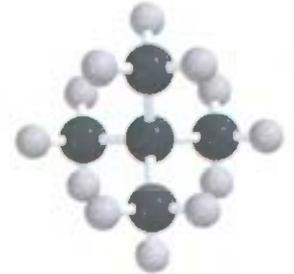
يُبين الجدول 1.11 درجات الانصهار والغيان للمتشكلات مستقيمة السلسلة للألكانات العشرة الأولى. الأوج الأوائل هي غازات في درجة حرارة الغرفة؛ والبنتان إلى الديكان هي سوائل. فكلما ازداد حجم الجزيئات، ازدادت درجة الغليان.



n - بنتان



2 - ميثيل بيوتان



2,2 - داي ميثيل بروبان

مسائل مشابهة: 11.11، 12.11.

أول 10 ألكانات مستقيمة السلسلة

الجدول 1.11

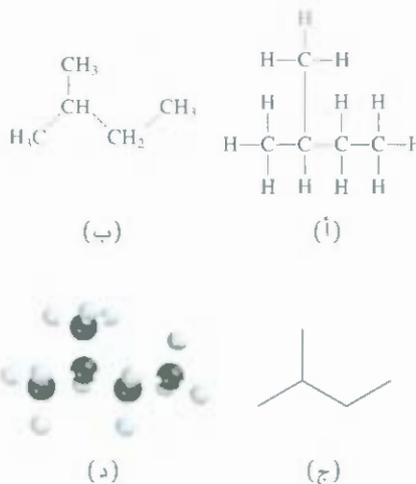
اسم الهيدروكربون	الصيغة الجزيئية	عدد ذرات الكربون	درجة الانصهار (°C)	درجة الغليان (°C)
ميثان	CH_4	1	-182.5	-161.6
إيثان	CH_3-CH_3	2	-183.3	-88.5
بروبان	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	-189.7	-42.1
بيوتان	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	4	-138.3	-0.5
بنتان	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	5	-129.8	36.1
هكسان	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	6	-95.3	68.7
هبتان	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	7	-90.6	98.4
أوكتان	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	8	-56.8	125.7
نونان	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	9	-53.5	150.3
ديكان	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$	10	-29.7	174.1



النفط الخام هو مصدر كثير من الهيدروكربونات.

الشكل 3.11

طرق مختلفة لتمثيل 2-ميثيل بيوتان (أ).
صيغة بنائية (ب)، صيغة مختصرة (ج) صيغة
هيكلية، (د) نموذج جزيئي.



رسم البناءات الكيميائية

بعد قليل سوف نناقش تسمية الألكانات

لبناء الهيكلية هو الأسط. يجب اظهار
الذرات بوضوح في البناء الهيكلية عد
الكربون والهيدروجين.

بداية من المفيد أن نتعلم طرقاً مختلفة لرسم بناءات المركبات العضوية. لنأخذ الألكان 2-ميثيل بيوتان (C_5H_{12}). لكي نرى كيف تتصل الذرات في هذا الجزيء، نحتاج أولاً إلى كتابة صيغة جزيئية أكثر تفصيلاً، $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$. ومن ثم نرسم صيغته البنائية الموضحة في الشكل 3.11 (أ). وبسبب التفاصيل المعدنية للرسم فإنه في حاجة إلى كثير من الوقت. لهذا ابتكر الكيميائيون طرقاً أسهل. الشكل 3.11 (ب) هو نسخة مختصرة، ويُعرف البناء الموضح في الشكل 3.11 (ج) بالبناء الهيكلية. وقد حذف فيه ذرات الكربون والهيدروجين جميعه يُفترض وجود ذرة كربون عند كل تقاطع خطين (رابطين) وعند نهاية كل خط.

ولأن كل ذرة كربون تكون أربع روابط، فبإمكاننا استنتاج عدد ذرات الهيدروجين المرتبطة بأي من ذرات الكربون. ويتم تمثيل واحدة من مجموعتي CH_3 الطرفيتين بخط عمودي.

لعل ما تنص هذه البناءات هو البعد الثلاثي للجزيء الموضح في النموذج الجزيئي في الشكل 3.11 (د). إن أيًا من هذه السطيات يمكن استخدامه لبيان خصائص الجزيء، ويعتمد ذلك على الغرض المراد من النقاش.

هياكل الإيثان

توضح هندسة الجزيئية (molecular geometry) التوزيع الفراغي للذرات في الجزيء. ولكن الذرات - على أي حال - ست ساكنة في أماكنها بسبب الحركات الجزيئية الداخلية.

لهذا السبب، فقد يكون جزيء مثل الإيثان، على بساطته، أكثر تعقيداً في بنيته مما نعتقد.

ن تهجين ذرتي الكربون في الإيثان هو sp^3 ، وهما متصلتان برابطة سيجما (راجع الفقرة 5.10). تمتلك روابط سيجما تماثلاً أسطوانياً؛ أي إن التداخل بين أفلاك sp^3 هو نفسه بغض النظر عن دوران الرابطة $C-C$. ولكن هذا الدوران ليس حرراً على الوجه المطلق بسبب التأثير المتبادل بين ذرات الهيدروجين على ذرتي الكربون. يوضح شكل 4.11 الهيتين الأكثر تطرفاً للإيثان. إن الهيتات هي ترتيبات فراغية مختلفة للجزيء يتم الحصول عليها من دوران حول الروابط المفردة. في الهيتة المتبادلة (staggered)، تتجه ذرات الثلاثة على ذرة الكربون الواحد بعيداً عن ذرات الثلاثة على ذرة الكربون الأخرى، في حين تكون هاتان المجموعتان من ذرات H متوازيتين في الهيتة المنكسفة (eclipsed).

هناك طريقة أسهل وأفضل لمشاهدة هاتين الهيتين، وهي باستخدام إسقاط نيومان (Newman Projection)، وهي موصحة في الشكل 4.11 أيضاً. لننظر على امتداد الرابطة $C-C$. يتم تمثيل ذرتي الكربون عن طريق دائرة. روابط H المتصلة بذرة الكربون الأمامية تمتد لتصل إلى مركز الدائرة، وأما روابط H المتصلة بذرة

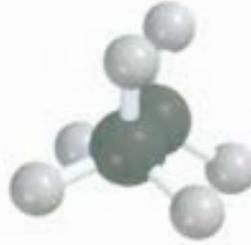
الشكل 4.11

نماذج جزيئية واسقاطات نيومان للهيئات المتبادلة والمنكسفة للإيثان. زاوية المستوى المزدوج في الهيئة المتبادلة 60° وفي المنكسفة هي 0° أدبرت رابطة $C-C$ قليلاً في الهيئة المنكسفة لرؤية ذرات H المتصلة بذرة C الخلفية. يؤدي تقارب ذرات H على ذرتي C في الحالة المنكسفة إلى تنافر أكبر. وثبات أقل بالنسبة إلى الحالة المتبادلة.

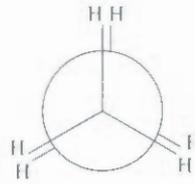
الهيئة المتبادلة

الهيئة المنكسفة

نماذج جزيئية



اسقاط نيومان

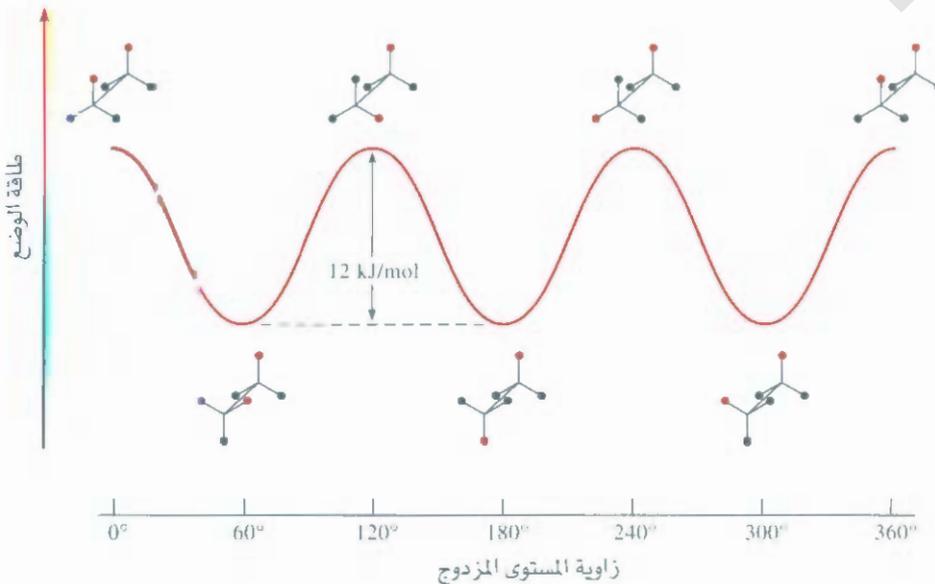


الكربون الخلفية فإنها تظهر كخطوط تصل إلى حافة الدائرة الخارجية. إن الحالة المنكسفة للإيثان هي أقل ثباتاً من الحالة المتبادلة. يوضح الشكل 5.11 تغيّر طاقة الوضع للإيثان مع الدوران. يتم إيضاح الدوران لمجموعة CH_3 بالنسبة إلى الأخرى بدلالة الزاوية ما بين روابط $C-H$ على ذرتي الكربون الأمامية والخلفية، وتسمى زاوية المستوى المزدوج (dihedral angle). هذه الزاوية هي صفر للهيئة المنكسفة الأولى. ينتج من الدوران بمقدار 60° مع اتجاه عقارب الساعة حول رابطة $C-C$ هيئة متبادلة تتحول بدورها إلى هيئة منكسفة أخرى بدوران مشابه. وهكذا.

إن دراسة هيئات الجزيئات ذات أهمية بالغة لأجل فهم أعمق للتفاعلات سواءً للهيدروكربونات البسيطة أو حتى للبروتينات و DNA.

الشكل 5.11

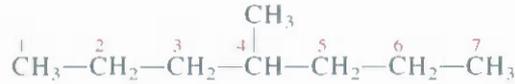
مخطط طاقة الوضع للدوران الداخلي للإيثان. زاوية المستوى المزدوج هنا، هي الزاوية ما بين رابطتي $C-H$ (حيث تشير الكرات الحمراء إلى ذرتي الهيدروجين). الزوايا $0^\circ, 120^\circ, 240^\circ, 360^\circ$ تمثل الهيئة المنكسفة. أما الزوايا $60^\circ, 180^\circ$ و 300° فتمثل الهيئة المتبادلة. لذلك، فإن الدوران بمقدار 60° يُحوّل الهيئة المنكسفة إلى متبادلة، والعكس. الهيئة المتبادلة أكثر ثباتاً بمقدار 12 kJ mol^{-1} من الهيئة المنكسفة. ولكن هاتين الحالتين تتحولان إلى بعضهما بعضاً. وليس بالإمكان فصلهما عن بعض.



تسمية الألكانات

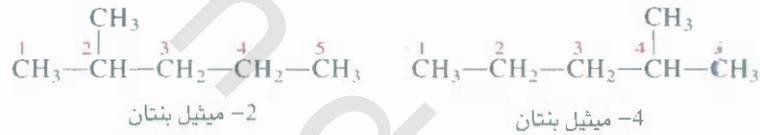
تعتمد تسمية الألكانات والمركبات العضوية الأخرى جميعها على توصيات الاتحاد العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC). الألكانات الأربع الأولى لها أسماء غير نظامية. مثلما يوضح الجدول 2.11، فإن عدد ذرات الكربون تمكسه المقاطع اللاتينية البادئة، وذلك للألكانات التي تحتوي 5 إلى 10 كربونات. سنعمل على تطبيق قواعد IUPAC في الأمثلة الآتية:

1. الاسم الأم للهيدروكربون هو الذي يعود لأطول سلسلة متصلة من ذرات الكربون في الجزيء. لذلك، فإن الاسم الأم للمركب الآتي هو هبتان؛ لأن هناك سبع ذرات كربون في السلسلة الأطول.



2. الألكان الذي تتقده ذرة هيدروجين واحدة هو مجموعة ألكيل. فإذا أزيلت ذرة هيدروجين من الميثان، لبقى لدينا كسرة CH_3 ، وتسمى مجموعة ميثيل. وبالمثل، فإن إزالة ذرة هيدروجين من الإيثان تعطي مجموعة إيثيل، أو C_2H_5 . إن أسماء عدد من مجموعات الألكيل المألوفة المذكورة في الجدول 2.11، وأي سلسلة متفرعة من السلسلة الأطول هي عبارة عن مجموعة ألكيل.

3. في حال استبدلت ذرة هيدروجين أو أكثر بمجموعات أخرى، فيجب ذكر مواقع ذرات الكربون، حيث يحدث الاستبدال في اسم المركب. ويكون ذلك بترقيم كل ذرة كربون في السلسلة الأطول في الاتجاه الذي يعطي أدنى الأرقام لمواقع التفرعات جميعها. تأمل نظامي الترقيم الآتين للمركب نفسه:



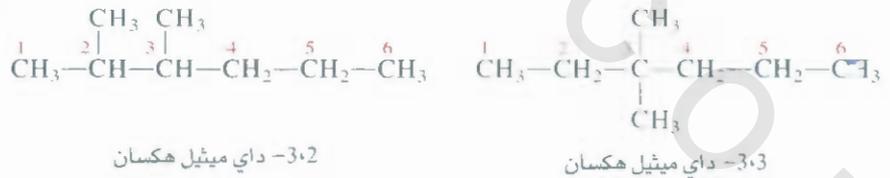
4. إن قيم المركب إلى اليسار هو الصحيح؛ لأن مجموعة الميثيل تقع على ذرة كربون 2 من سلسلة البنتان، أما في المركب الذي إلى اليمين، فتقع مجموعة الميثيل على كربون 4. لذلك، فإن اسم المركب هو 2-ميثيل بنتان، وليس 4-ميثيل بنتان. لاحظ أن اسم التفرع والاسم الأم يكتبان كلمة واحدة، وأن هناك شرطة عقب الرقم. عندما يوجد أكثر من فرع ألكيل واحد من النوع نفسه، فإننا نستخدم مقطعاً بادئاً مثل داي.. تراي.. أو تتر.. مع اسم مجموعة الألكيل.

الجدول 2.11

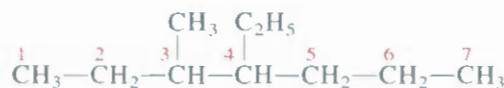
مجموعات ألكيل شائعة

الصيغة	الاسم
$-\text{CH}_3$	ميثيل
$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	إيثيل
$-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	n-بروبيل
$-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	n-بيوتيل
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	أيزوبيل
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	t-بيوتيل*

* الحرف t- يشير إلى ثالثي.

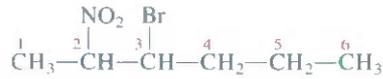


عندما نجد اثنتان أو أكثر من مجموعات ألكيل مختلفة، فإن أسماء المجموعات تذكر طبقاً للترتيب الهجائي. على سبيل مثال،



4-إيثيل-3-ميثيل هبتان

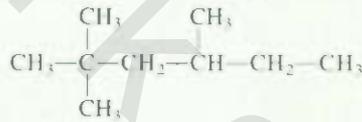
5. يمكن، طبعاً، أن تمتلك الألكانات أنواعاً مختلفة من المستبدلات. أسماء بعض المستبدلات مذكورة في الجدول 3.11، بما فيها البرومو والنايترو. وهكذا، فإن المركب



يسمى 3-برومو-2-نايترو هكسان. لاحظ أن المجموعات المستبدلة مذكورة بحسب الترتيب الهجائي في الاسم، وأن السلسلة قد رُقمت في الاتجاه الذي يعطي أدنى رقم لأول ذرة كربون مُستبدلة.

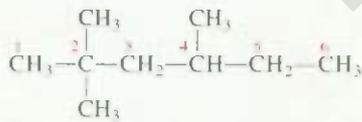
مثال 2.11

ما اسم IUPAC للمركب الآتي:



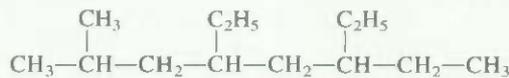
الاستراتيجية: نتبع قواعد IUPAC، ونستخدم المعلومات في الجدول 2.11 من أجل أن نسمي المركب. عدد ذرات الكربون الموجودة في السلسلة الأطول؟

الحل: السلسلة الأطول مؤلفة من ست ذرات C. لذلك، فالمركب الأم هو هكسان. لاحظ أن هناك مجموعتي ميثيل تتصلان بذرة كربون رقم 2، وواحدة أخرى متصلة بذرة كربون رقم 4.



لذلك، نسمي المركب 2،4-تراي ميثيل هكسان

تمرين تطبيقي: اذكر اسم IUPAC للمركب الآتي:



يوضح المثال 3.11 أن المقاطع البادئة مثل داي-، تراي-، وتترا- تُستخدم في مكانها، لكن لا يوحد بها في الترتيب الهجائي.

مثال 3.11

اكتب الصيغة البنائية لـ 3-إيثيل-2،4-داي ميثيل بنتان.

الاستراتيجية: نتبع الطريقة السابقة والمعلومات التي في الجدول 2.11 لكتابة الصيغة البنائية للمركب ما عدد ذرات الكربون في السلسلة الأطول؟ (يبع)

الجدول 3.11

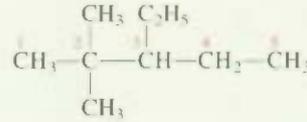
أسماء بعض المستبدلات

المجموعة الوظيفية	الاسم
—NH ₂	أمينو
—F	فلورو
—Cl	كلورو
—Br	برومو
—I	أيودو
—NO ₂	نايترو
—CH=CH ₂	فاينيل

مسائل مشابهة 28.11

(أ)، (ب)، (ج)

حل: المركب الأم هو بنتان. لذلك، فالسلسلة الأطول تحتوي على خمس ذرات كربون. هناك مجموعتا صئيل متصلتان بذرة كربون رقم 2، ومجموعة واحدة متصلة بذرة كربون رقم 3. لذلك، فإن بناء المركب هو:



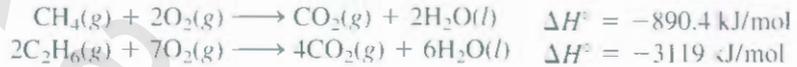
تريين تطبيقي: اكتب الصيغة البنائية لـ 5-إيثيل-2،6-داي ميثيل أوكتان.

مسائل مشابهة: 27.11

(أ)، (ب)، (ج)، (د)، (هـ)

تفاعلات الألكانات

لا تُعد الألكانات مواد عالية النشاط، عموماً. لكن، تحت ظروف معينة، فإنها تتفاعل. مثلاً، الغاز الطبيعي، والجيلين، وزيت الوقود هي جميعها ألكانات تعطي تفاعلات احتراق طاردة كثيراً للحرارة:



تُستخدم تفاعلات الاحتراق هذه وغيرها كذلك - منذ أمد بعيد - في عمليات صناعية كما في أغراض التسخين المنزلي والطبخ.

علجنة الألكانات - أي استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بذرات هالوجين - هو نوع آخر لتفاعلات الألكانات. لدى تسخين مزيج من الميثان والكلور لدرجة حرارة تزيد على 100°C أو تشعيه بضوء ذي طول موجي ملائم، يتكوّن كلوريميثيل:



ويمكن لتفاعل أن يستمر لأبعد من ذلك، إذا ما وُجد الكلور بوفرة:



ميثيلين كلورايد



كلوروفورم



رابع كلوريد الكربون

تشير كثير من الدلائل العملية إلى أن الخطوة الأولى لتفاعل الهلجنة الأول هي كما يأتي:



وهكذا تفكك الرابطة التساهمية في Cl_2 وتتكوّن ذرتان من الكلور. إننا نعلم أن الرابطة التي تتفكك عند تسخين المزيج تشعيه هي رابطة $\text{Cl}-\text{Cl}$ لأن إنثالبي رابطة Cl_2 هي 242.7 kJ/mol ، في حين نحتاج إلى 414 kJ/mol لكسر رابطة $\text{C}-\text{H}$ في CH_4 .

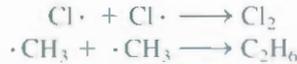
في ذرة الكلور هي جذر، فهي تمتلك إلكترونات غير مزدوج (وتمثله النقطة). إن ذرات الكلور عالية النشاط، وتهاجم جزيئات الميثان وفقاً للمعادلة.



يكون هذا التفاعل كلوريد هيدروجين وجذر ميثيل CH_3 ، الذي هو أيضاً أحد الكينونات فاتقة الشاطئ؛ فهو يتجمع الكلور الجزيئي ليعطي كلوريد ميثيل، وذرة كلور:



وأما تكون كلوريد ميثيلين من كلوريد الميثيل ضمن تفاعلات لاحقة أخرى فيمكن تفسيره بالطريقة نفسها **التي** الحقيقية للتفاعل هي أكثر تعقيداً مما يتناه في المخطط، إذ تحدث تفاعلات جانبية (side reactions) لا تصمي إلى النواتج المرغوبة، مثل



تسمى الألكانات، التي استبدلت فيها ذرة هيدروجين أو أكثر بذرة هالوجين، هاليدات ألكي (alkyl halides). من بين العدد الكبير من هاليدات الألكيل، فإن الكلوروفورم (CHCl_3)، وتتراكلوريد الكربون (CCl_4)، وكلوريد الميثيلين (CH_2Cl_2)، وكلوروفلوروهيدروكربونات هي الأكثر أهمية.

الكلوروفورم سائل متطاير، حلو المذاق، وقد كان يستخدم بوصفه مخدراً سنوات عدة، ولكنه استبدل فعلت محلّه مركبات أخرى بسبب سُمّيته (قد يسبب تلفاً بالغا للكبد، والكلى، والقلب). وتتراكلوريد الكربون هو الآخر سام، ويستخدم بوصفه سائل تنظيف، لإزالة البقع الدهنية عن الملابس. أما كلوريد الميثيلين فيستخدم مذيباً لآلة الكافيين من القهوة، ومزيلاً للدهان.

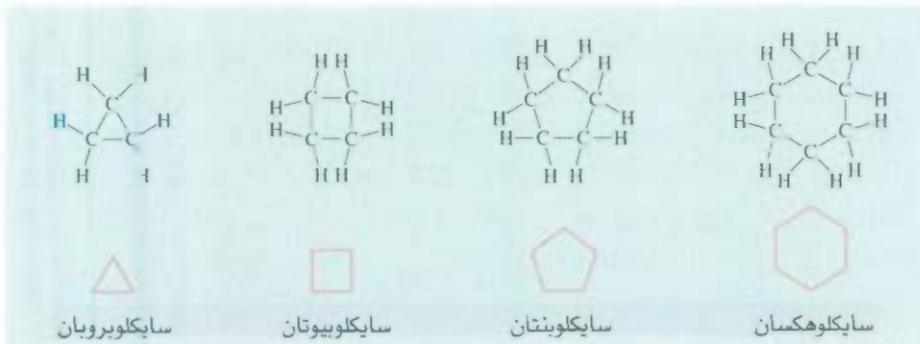
السايكلوألكانات Cycloalkanes

تُعرف الألكانات التي تتصل بها ذرات الكربون لتشكّل حلقات بالسايكلوألكانات. إن صيغتها العامة هي C_nH_{2n} ، حيث $n = 3, 4, 5, \dots$. أبسط سايكلوألكان هو سايكلوبروبان، C_3H_6 (الشكل 6.11). يحتوي كثير من احواد ذات الأهمية البيولوجية، مثل المضادات الحيوية، والسكريات، والكلوليسترول، والهرومونات، على واحد أو أكثر من هذه الأظمة الحلقية.

يمكن للسايكوهكسان أن يتخذ هيئتين مختلفتين خاليتين نسبياً من الإجهاد الزاوي، هما: هيئة الكرسي. **وهيئة** القارب (الشكل 7.11). نعني بالإجهاد الزاوي (angle strain) أن زوايا الروابط عند كل ذرة كربون تحيد عن 109.5° ، وهي زاوية الهرم الرباعي المطلوبة للتهجين من نوع sp^3 .

الألكينات Alkenes

تحتوي الألكينات (وتسمى أيضاً أوليفينات) على رابطة كربون - كربون ثنائية واحدة على الأقل. الصيغة العامة للألكينات هي C_nH_{2n} ، حيث $n = 2, 3, 4, \dots$. أبسط الألكينات هو الإيثيلين، C_2H_4 ، وتهجين sp^2 فيه sp^2 . وتتألف الرابطة المزدوجة من رابطتي سيجما وأبائي (انظر الفقرة 5.10).



الاسماء المنهجية لكلوريد الميثيل، كلوريد الميثيلين، والكلوروفورم هي كلوروميثان، داي كلوروميثان، وتري كلوروميثان، على الترتيب

شبكة التماثل
سايكلوهكسان - هيئة القارب والكرسي

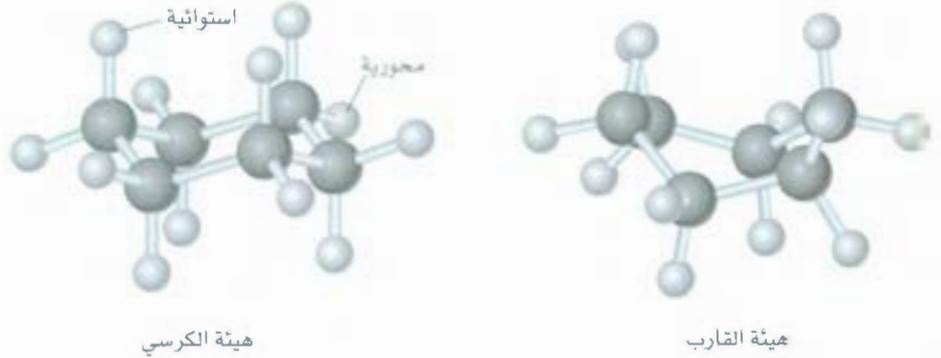
إضافة إلى C، فإن ذرات مثل N وO يمكن أن تتخذ مواقع في الحلقات لهذه المركبات.

الشكل 6.11

بناءات السايكلوألكانات الأربع الأولى.

الشكل 7.11

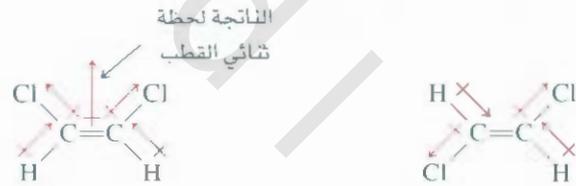
يمكن أن يوجد السايكلوهكسان في أشكال مختلفة. الشكل الأكثر ثباتاً هو هيئة الكرسي. والأقل ثباتاً منها هيئة القارب. وفيه نوعان من ذرات الهيدروجين تمّ وصفهما، وهما: المحورية والاستوائية.



المتصاوغات الهندسية للألكينات

إنّ إوران مجموعتي الميثيل حول رابطة الكربون - كربون المفردة (وهي رابطة سيجما) في مركب مثل الإيثان C_2H_6 ، هو حرّ تماماً. ولكن الحال مختلف للجزيئات التي تحتوي روابط كربون - كربون مزدوجة، مثل الإيثيلين، C_2H_4 . فهناك رابطة باي، إضافة إلى رابطة سيجما بين ذرتي الكربون. لا يؤثر الدوران حول رابطة الكربون - كربون على رابطة سيما، لكنه يُباعِد بين أفلاك $2p$ ويحوّل دون تداخلها، وبذلك يحطّم رابطة باي جزئياً أو كلياً (انظر الشكل 15.10). ويتطلب ذلك ما يقرب من 270 kJ mol^{-1} من الطاقة. لهذا السبب، فإن دوران رابطة كربون - كربون المزدوجة هو مقيّد إلى حدّ كبير، ولكنه ليس غير ممكن. نتيجة لذلك، فإنه يمكن وجود متشكلات (متصاوغات) هندسية للجزيئات التي تحتوي روابط كربون - كربون مزدوجة (أي الألكينات)، وهي تمتلك النوع والعدد نفسه من الذرات والروابط الكيميائية. ولكن لها توزيعات فراغية مختلفة. إن تحوّل هذه المتصاوغات لبعضها بعضاً غير ممكن دون كسر رابطة كيميائية.

يمكن لجزيء دايكلوروايثيلين، $ClHC = CHCl$ ، أن يوجد في واحد من متصوغيّين هندسيين يُسميان سيس - 1، 2 - داي كلوروايثيلين، وترانس - 1، 2 - داي كلوروايثيلين:



سيس - 1، 2 - داي كلوروايثيلين
 $\mu = 1.89 \text{ D}$
b.p. 60.3°C

ترانس - 1، 2 - داي كلوروايثيلين
 $\mu = 0$
b.p. 47.5°C

صورة إلكترونية للخلايا العصبية التي تحتوي على مركبات رودوبسنز في الشبكية.



حيث يعني مقطع "سيس" أن ذرتين معينتين (أو مجموعتين من الذرات) هما متجاورتان، في حين يعني مقطع "ترانس" أن الذرتين (أو مجموعتي الذرات) متقابلتان. يمتلك متصاوغا كل من سيس وترانس خصائص فيزيائية وكيميائية مختلفة، بشكل عام، من المعتاد استخدام الحرارة أو التشعيع بالضوء لتحويل أحد المتصاوغات الهندسية إلى الآخر، وتُعرف العملية بتصاوغ سيس - ترانس. أو التصاوغ الهندسي (الشكل 8.11).

تصاوغ سيس - ترانس في عملية الإبصار

الجزئات التي تستجيب للضوء في الشبكية هي الرودوبسين، وهي مؤلفة من مُكوّنين اثنين هما: سيس - ريتينال، وأوبسين (الشكل 9.11). إن ريتينال هو المُكوّن الحساس للضوء، وأوبسين هو جزيء بروتين. عندما يتلقى فوتوناً من الطيف المرئي، فإن سيس - ريتينال يتحوّل إلى ترانس - ريتينال عن طريق كسر رابطة كربون - كربون من نوع باي. تصعب رابطة سيجما، بعد أن أصبحت رابطة باي مكسورة، حُرّة الدوران تمكن من التحوّل إلى ترانس - ريتينال. عندئذٍ تتولد نبضة كهربائية تصل إلى الدماغ، حيث تتشكل الصورة المرئية. لا يتواءم ترانس - ريتينال مع الموقع لرابط



الشكل 8.11

كسر تكوين رابطة باي وإعادتها. عند تسخين مركب يحتوي رابطة $C=C$ ، أو إثارةه بواسطة ضوء، تنكسر رابطة باي الضعيفة. ويسمى هذا لرابطة الكربون-كربون من نوع سيجما بالدوران الحر. يحول الدوران بمقدار 180° متصاوغ سيس إلى ترانس في العكس. لاحظ أن الخط المتقطع يمثل محوراً لرابطة خلف مستوى الورقة. والخط الإسفيني الغامق يمثل محوراً لرابطة أمام الورقة، ويمثل الخط المتصل الروابط التي في مستوى الورقة. أما الحرفان A و B فيمثلان ذرات (غير H) أو مجموعات ذرات. لدينا هنا تصاوغ سيس-ترانس.

في الأوبسين، فينفضل عن البروتين. ويعود ترانس-ريتينال ليتحول إلى 11-سيس-ريتينال، في وقت المناسب، عن طريق إنزيم (في غياب الضوء) وهكذا يتكون الرودوبسين من جديد من خلال ارتباط متصاوغ سيس مع لأوبسين لتعود دورة الإبصار، وتبدأ من جديد. لاحظ أن المتصاوغات الهندسية هي دائماً متشكلات بنائية، لكن العكس غير صحيح.

تسمية الألكينات

عند تسمية الألكينات، فإننا نشير إلى مواقع روابط الكربون-كربون المزدوجة. وتنتهي أسماء المركبات التي تحتوي روابط $C=C$ بالمتصلين "ene". كما هو في الألكانات، ويتحدد اسم المركب الأم بعده ذرات الكربون في السلسلة الأطول (انظر الجدول 1.11)، مثلما هو موضح هنا:

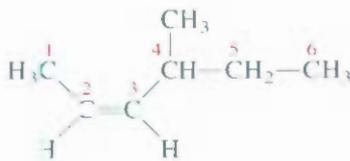


1-بيوتين

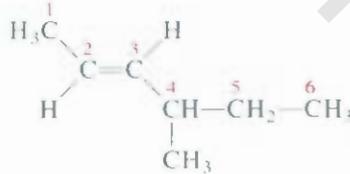


2-بيوتين

تشير الأرقام في الاسم إلى ذرة الكربون ذات الرقم الأدنى من السلسلة التي هي جزء من الرابطة $C=C$ في الألكين. ويعني الاسم "بيوتين" أن هناك أربع ذرات من الكربون في السلسلة الأطول. ويجب أن يتضمن اسم الألكين ما يحدد إن كان الجزيء هو سيساً أم ترانساً في حال أنه متصاوغ هندسي، مثل



سيس-4-ميثيل-2-هكسين

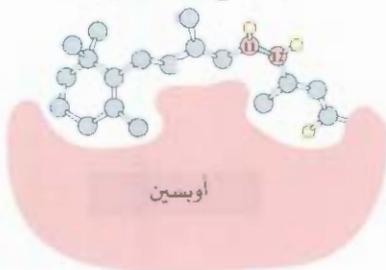


ترانس-4-ميثيل-2-هكسين

متصاوغ ترانس

لاحظ أن المتصاوغات الهندسية دائماً متشكلات بنائية، لكن العكس غير صحيح.

متصاوغ 11-سيس

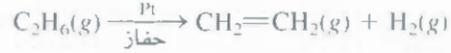


الشكل 9.11

الحدث الأول في عملية الإبصار هو تحوّل 11-سيس ريتينال إلى متصاوغ ترانس على الرودوبسين. الرابطة المزدوجة التي يحدث عليها التصاوغ هي بين كربون 11 وكربون 12. لتبسيط فقد حذفنا معظم ذرات الهيدروجين. في غياب الضوء، يحتاج هذا التحوّل إلى ألف عام ليحدث مرة واحدة!

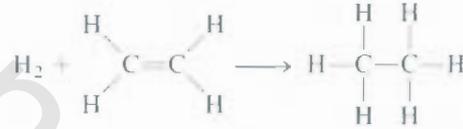
خصائص الألكينات وتفاعلاتها

إر الإيثيلين مادة مهمة للغاية؛ لأنه يُستخدم بمقادير ضخمة في صناعة بوليمرات العضوية (جزيئات عملاقة) وفي تحضير كثير من الكيماويات العضوية الأخرى. يُصنع الإيثيلين وألكينات أخرى غيره بعملية التحطيم (Cracking)، وهي التفتك الحرري للهيدروكربونات كبيرة الحجم إلى جزيئات أصغر منها. عند تسخين الإيثان لما يقارب 800°C في وجود البلاتين، يتفاعل كالآتي:



حت يعمل البلاتين بوصفه حفّازاً (عاملاً مساعداً)، وهو المادة التي تزيد من سرعة التفاعل دون أن يتم استهلاكها. ولتلك، فإنها لا تظهر في أي طرف من المعادلة. يمكن تحضير الألكينات الأخرى بالطريقة نفسها من الأفراد الأعلى في مجموعة الألكانات.

تصنف الألكينات على أنها هيدروكربونات غير مُشعبة، وهي المركبات التي تحتوي روابط كربون - كربون مزدوجة أو ثلاثية. تتفاعل الهيدروكربونات غير المشبعة عن طريق الإضافة بشكل عام، حيث يضاف جزيء إلى آخر لتكوين ناتج واحد. أحد الأمثلة لتفاعل الإضافة هو الهدرجة، وهو إضافة الهيدروجين الجزيئي إلى المركبات التي تحوي روابط $\text{C}=\text{C}$ ، أو $\text{C}\equiv\text{C}$.



الهدرجة من العمليات المهمة في الصناعات الغذائية. تحتوي الزيوت النباتية على قيمة غذائية عالية، لكن الكثير منها يجب أن يخضع للهدرجة للتخلص من بعض روابط $\text{C}=\text{C}$ لتصبح صالحة لاستخدامها في تحضير الطعام. تتأصد الجزيئات متعددة عدم الإشباع - التي تحتوي كثيراً من روابط $\text{C}=\text{C}$ - إذا تعرضت للهواء لتعطي نواتج كريهة المذاق [يقال لزيوت النباتي المؤكسد أنه تزنج (rancid)]. تضاف كمية قليلة من حفّاز النيكل إلى الزيت في عملة الهدرجة، ويعامل المزيغ بفاز الهيدروجين عند درجة حرارة مرتفعة وضغط. ثم يتم التخلص من النيكل بالثيخ. تؤدي الهدرجة إلى إنقاص عدد الروابط المزدوجة في الجزيء، لكنها لا تؤدي إلى التخلص منها بالكامل. إذ يسيح الزيت قاسياً وهشاً إذا اختضت الروابط المزدوجة فيه جميعها (الشكل 10.11).

الشكل 10.11

للزيوت والدهون سلاسل جانبية تماثل الهيدروكربونات. (أ) تحتوي سلاسل الزيوت على رابطة $\text{C}=\text{C}$ واحدة أو أكثر. تعمل صيغة سيس في السلاسل الهيدروكربونية على إماعة الجزيئات من الارتصاص المتلازم. لذلك، فإن الزيوت هي سوائل. (ب) بفعل الهدرجة، تصبح السلاسل الهيدروكربونية المشبعة قادرة على الاصطناف معاً بشكل جيد. ونتيجة لذلك، فإن الدهون لها كثافة أعلى من الزيوت. وهي صلبة في درجة حرارة الغرفة.



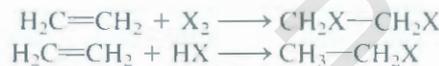


الشكل 11.11

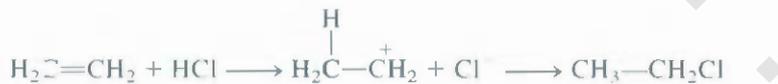
عندما يُمرر غاز الإيثيلين في محلول البروم المائي، يختفي اللون الأحمر تدريجياً لتكوّن 2.1 - داي برومو إيثان عديم اللون.

تحت ظروف معينة، يمكن الحصول على زيوت الطعام والمارجارين من هدرجة الزيوت النباتية المستخرجة من بذور القطن، والذرة، وفول الصويا.

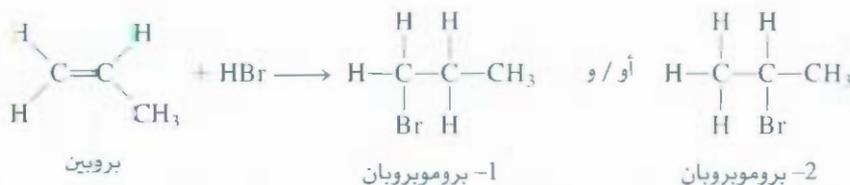
تشمل تفاعلات الإضافة إلى رابطة $C=C$ هاليدات الهيدروجين والهالوجينات (الشكل 11.11).



حيث X تمثل ذرة هالوجين. يوضح الشكل 12.11 خرائط الكثافة الإلكترونية لكل من HCl والإيثيلين. عندما يتماص الجزيئان، فإن الفعل التبادلي يحدث بين المنطقة الغنية بالإلكترونات (إلكترونات باي في لرابطة المزدوجة) والمنطقة الفقيرة للإلكترونات من HCl ، وهي ذرة الهيدروجين. والخطوات هي:



إن إضافة هاليد الهيدروجين إلى الكين غير المتماثل مثل البروبين هي أكثر تعقيداً، حيث هناك ناتجان ممكنان:



أما على أرض الواقع، فإن 2- بروموبروبان فقط هو الذي يتكون. تلاحظ هذه الظاهرة في التفاعلات جميعها بين الكواشف والألكينات غير المتماثلة. وضع الكيميائي الروسي فلاديمير ماركوفنيكوف (Vladimir Markovnikov) تصوراً عاماً يمكننا من التنبؤ بنتاج مثل هذا التفاعل للإضافة. يشير هذا التعميم المعروف بقاعدة ماركوفنيكوف إلى أنه عند إضافة كواشف غير متماثلة (أي قطبية) إلى ألكينات، فإن الجزء الموجب من لكاشف غالباً (الهيدروجين) يضاف إلى ذرة الكربون التي تمتلك ذرات هيدروجين أكثر. مثلما يوضح الشتل في هامش صفحة 369. فإن ذرة الكربون التي تتصل بها ذرتان من الهيدروجين هي الأكثر كثافة إلكترونية.

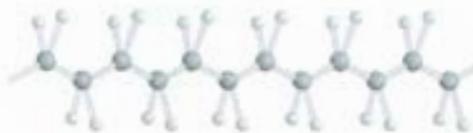


الشكل 12.11

تفاعل الإضافة بين HCl وإيثيلين. يبدأ الفعل التبادلي بين طرف HCl الموجب (أزرق) والمنطقة الغنية بالإلكترونات للإيثيلين (أحمر)، المتعلقة بإلكترونات باي للرابطة $C=C$.

الشكل 13.11

بناء البولبي إيثيلين. تهجين كل ذرة كربون هو sp^3 .



لذلك، فإن هذا هو الموقع لتكوين أيون H^+ (من HBr) رابطة $C-H$. يلي ذلك تكوين رابطة $C-Br$ على ذرة الكربون الأخرى. أحياناً، نلاحظ أن الإيثيلين يتفاعل بتفاعل إضافة من نوع آخر، الذي يؤدي إلى تكوّن بوليمر. تبدأ هذه العملية بأن يُسخّن جزيء بادئ (R_2 initiator)، ليعطي جذرين:



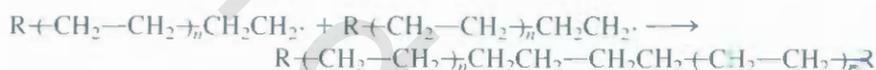
يهام الجذر النشط جزيء إيثيلين ليكوّن جذراً جديداً (إن رابطة باي هي التي تنكسر في بلمرة الإيثيلين):



والتي يتفاعل مجدداً مع جزيء إيثيلين آخر، وهكذا:



فتتسكل سلسلة طويلة مؤلفة من مجموعات CH_2 بسرعة بالغة. تتوقف هذه العملية، بعد حين، باقتتران جذرين من الجذور ذات السلاسل الطويلة مكونة بوليمر البولبي إيثيلين (الشكل 13.11):



الكثمة الإلكترونية أكثر على ذرة الكربون في مجموعة CH_2 في البروبين. وهذا هو موقع إضافة الهيدروجين من هاليدات الهيدروجين.

حيث $(-CH_2-CH_2)_n$ اختزال مصطلح عليه لتمثيل الوحدة المتكررة (repeating unit) في البوليمر. ويُفهم بأن قيمة n كبيرة جداً تقدر بالآلاف. من الممكن، وتحت ظروف مختلفة، تحضير بولي إيثيلين بسلاسل متفرعة. وهناك أنواع مختلفة معروفة هذه الأيام من البولبي إيثيلين ذات صفات فيزيائية متنوعة. يستخدم بولي إيثيلين بشكل رئيس في تغليف الأطعمة المجمدة والمنتجات الأخرى. وهناك نوع خاص من بولي إيثيلين يُسمى تايفك (Tyvek) يستخدم في التجهيزات المنزلية ومغلقات الرسائل.

الألكينات Alkynes

تحتوي الألكينات رابطة كربون - كربون ثلاثية واحدة على الأقل. ولها الصيغة العامة C_nH_{2n-2} ، حيث

$$n = 2, 3, 4, \dots$$

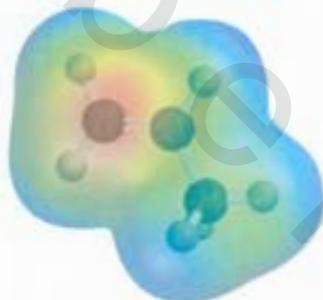
تسمية الألكينات

تنتهي أسماء المركبات التي تحتوي رابطة $C \equiv C$ بالقطع -ين (yne).، ومرة أخرى، فإن اسم المركب الأم يتحدد بعدد ذرات الكربون في السلسلة الأطول (انظر الجدول 1.11 لأسماء الألكانات المقابلة). كما هو الحال في الألكينات، فأسماء الألكينات تبين موقع رابطة الكربون - كربون الثلاثية. مثل



1- بيوتانين

2- بيوتانين



لدى مجموعة CH_2 في البروبين الكثافة الإلكترونية الأعلى. وهذا هو الموقع الذي يضاف إليه الهيدروجين بواسطة هاليدات الهيدروجين.



مغلف رسائل مصنوع من تايفك.

خصائص الألكينات وتفاعلاتها

أبسط الألكينات هو الإيثان الذي يُعرف بالأسيتيلين (C_2H_2). لقد تم مناقشة البناء والروابط في C_2H_2 في فقرة 5.10. الأسيتيلين غاز عديم اللون (b.p. $-84^\circ C$) ويحضر في المختبر بتفاعل كربيد الكالسيوم مع الماء:



ويحضر صناعياً بالتفكك الحراري للإيثيلين عند نحو $1100^\circ C$:



للأسيتيلين استخدامات كثيرة في الصناعة. نظراً لارتفاع حرارة احتراق الأسيتيلين فإنه

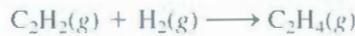


عندما يحترق في عملية اللحام، يعطي لهباً شديداً سخونة (نحو $3000^\circ C$). لذلك فهو يستخدم في لحام المعادن (انظر صفحة 195). فالأسيتيلين قليل الثبات، وله قابلية للتفكك:

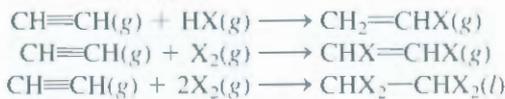


يمكن أن يحدث هذا التفاعل مصحوباً بانفجار شديد، بوجود حفاز مناسب، أو عندما يُحفظ لغاز تحت الضغط. من أجل نقله بأمان، يجب إذابته في مذيب عضوي حامل مثل الأسيتون تحت ضغط متوسط. أم في لحالة السائلة، فإن الأسيتيلين شديد التأثر بالصددمات، وهو سهل الانفجار.

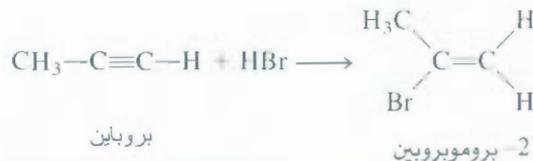
يمكن هدرجة الأسيتيلين، كونه هيدروكربون غير مشبع، ليعطي الإيثيلين:



يؤدي مع هاليدات الهيدروجين والهالوجينات تفاعلات إضافة:

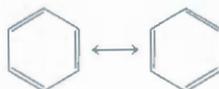


ميثيل أسيتيلين (بروبين)، $CH_3-C\equiv C-H$ ، هو العضو اللاحق في عائلة الألكينات، وهو يؤدي تفاعلات مشابهة لأسيتيلين. وتخضع تفاعلات الإضافة في البروبين لقاعدة ماركوفنيكوف:

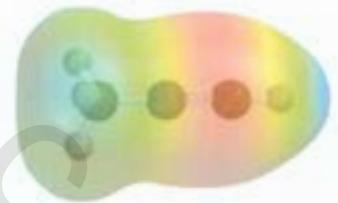


3.11 الهيدروكربونات الأروماتية Aromatic Hydrocarbons

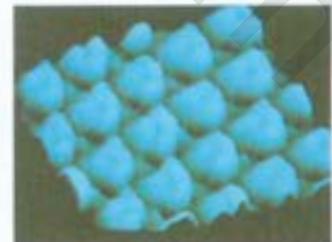
البنزين (C_6H_6) هو المركب الأم لهذه العائلة الكبيرة من المواد العضوية. مثلما رأينا في الفقرة 3.9، فإن خصائص البنزين يمثلها بناء الرنين الآتيان خير تمثيل (صفحة 297):



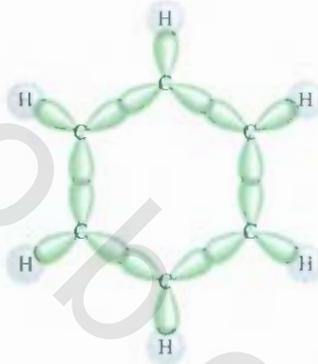
تفاعل كربيد الكالسيوم مع الماء مكوناً غاز الأسيتيلين القابل للاشتعال.



البروبين. هل تستطيع تمييز قاعدة ماركوفنيكوف في هذا الجزيء؟



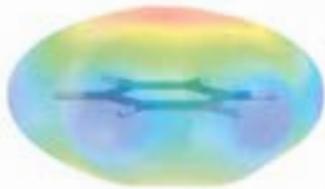
مخطط ميكروي إلكتروني للبنزين. حيث يبين بوضوح البناء الحلقي.



الشكل 14.11

التنظيم الهيكلي لروابط سيجما في جزيء

البنزين، كل ذرة كربون تهجينها sp^2 وتكون روابط سيجما مع ذرتين مجاورتين ورابطة سيجما أخرى مع ذرة هيدروجين.



خريطة الجهد الإلكترونيستاتيكي للبنزين التي توضح الكثافة الإلكترونية (اللون الأحمر) أعلى وأسفل مستوى الجزيء. للتبسيط فقط أظهر البناء الهيكلي للجزيء فقط.

البنزين جزيء مسّس الشكل مستو تتمركز ذرات الكربون على زواياها الست. روابط الكربون - كربون جميعها متسوية الطول والقوة، وكذلك هي روابط الكربون - هيدروجين، والزوايا $C-C-C$ ، و HCC جميعها 120° . لذلك، فإن تهجين كل ذرة كربون sp^2 ، يتكوّن ثلاث روابط سيجما مع ذرتي كربون مجاورتين، وذرة هيدروجين (الشكل 14.11). يُبقي هذا التوزيع على فلك $2p_z$ غير مُهجن لكل ذرة كربون، ويكون متعامداً على مستوى جزيء البنزين، أو حلقة البنزين، مثلما تسمى عادة. إلى هذا الحد، فإن الوصف السابق يماثل تركيبة الإيثيلين (C_2H_4)، الواردة في الفقرة 10. كاستثناء أن في هذه الحالة، هناك ستة من أفلاك $2p_z$ غير المهجنة في ترتيب حلقي.

نظراً لتشابهها في الشكل والاتجاه، فإن كل فلك $2p_z$ يتداخل مع فلكين آخرين، واحد من كل ذرة كربون مجاورة. بحسب القوعد الواردة في صفحة 342، فإن تداخل أفلاك $2p_z$ الستة يؤدي إلى تكوين ستة أفلاك باي جزيئية: ثلاثة منها ترابطية (bonding) وثلاثة لا ترابطية (anti bonding). إذن، يمتلك جزيء البنزين في حالته المستمرة ستة إلكترونات في ثلاثة أفلاك باي جزيئية ترابطية، أي إن هناك إلكترونين مزدوجي الغزل في كل فلك منها (الشكل 15.11).

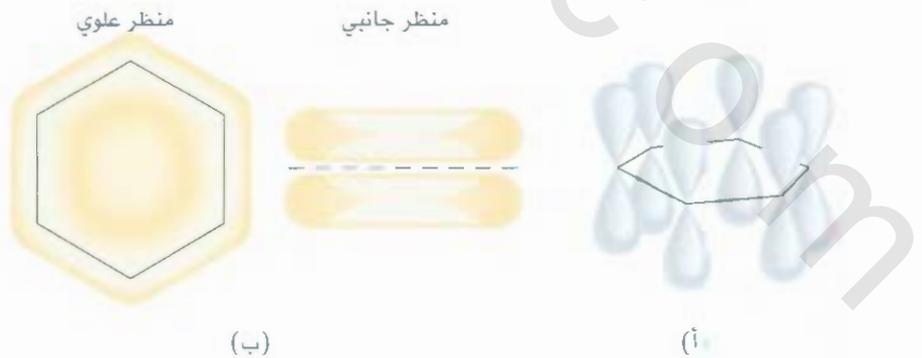
ينتج عن تداخل فلكي $2p_z$ في جزيء الإيثيلين فلكان: أحدهما جزيئي ترابطي. والآخر غير ترابطي. متمركزان على ذرتي لكربون. ولكن التداخل لأفلاك $2p_z$ في البنزين يؤدي إلى تكوين أفلاك جزيئية غير متمركزة (delocalized)، وغير محصورة بين ذرتين متجاورتين مترابطين، إنما هي في الواقع منتشرة على ثلاث أو أكثر من الذرات. لذا، فالإلكترونات الموجودة في أي من هذه الأفلاك لها حرية في التحرك حول حلقة البنزين. لهذا السبب، تمثل صيغة البنزين أحياناً هكذا



خريطة الجهد الإلكترونيستاتيكي للبنزين التي توضح الكثافة الإلكترونية (اللون الأحمر) أعلى وأسفل مستوى الجزيء. للتبسيط، فقد أظهر البناء الهيكلي للجزيء فقط.

حيث تدل الدائرة على أن روابط باي بين ذرات الكربون غير محصورة بين أزواج بعينها من الذرات؛ بل إن كثافات باي الإلكترونية موزعة بالتساوي على أرجاء جزيء البنزين. مثلما سنرى بعد قليل، فإن عدم التمركز الإلكتروني يضمن ثباته إضافياً للهيدروكربونات الأروماتية.

يمكن إذن القول: إن كل رابطة كربون - كربون في البنزين تحتوي على رابطتين: الأولى سيجما، والأخرى باي "سزئية". أي إن رتبة الرابطة بين ذرتين متجاورتين من الكربون هي بين 1 و 2. وهكذا، فإن نظرية الأفلاك الجزيئية تقدم بديلاً لنموذج الرنين الذي يستند إلى نظرية الرابطة التكافئية.

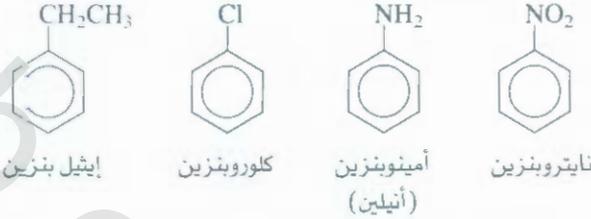


الشكل 15.11

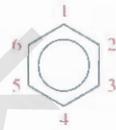
(أ) أفلاك $2p_z$ الستة على ذرات الكربون في البنزين. (ب) الفلك الجزيئي غير المتمركز المتكوّن من تداخل أفلاك $2p_z$ للفلك الجزيئي غير المتمركز تماثل من نوع باي يوجد أعلى مستوى حلقة البنزين وأسفله. في الحقيقة، يمكن لأفلاك $2p_z$ هذه أن تقترب بست طرق مختلفة لعطي ثلاثة أفلاك جزيئية ترابطية، وثلاثة أخرى لا ترابطية. والذي يظهر هنا هو أكثرها ثباتاً.

تسمية المركبات الأروماتية Nomenclature of Aromatic Compounds

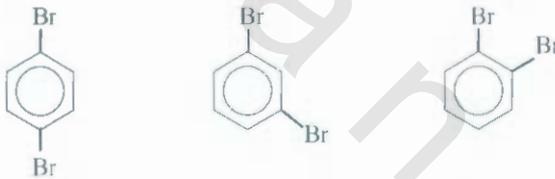
إن تسمية البنزين أحادي الاستبدال، أي البنزين الذي استبدلت ذرة هيدروجين واحدة فيه بذرة أو مجموعة ذرات أخرى، هي مباشرة، كما هو موضح فيما يأتي:



أما إذا وجدت مجموعة أخرى بديلة، فيجب بيان موقع المجموعة الثانية بالنسبة إلى الأولى. الصيغة النظامية لذلك تكون بترقيم ذرات الكربون كما يأتي:

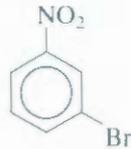


هناك ثلاثة داي-بروموبنزين ممكنة:



1,4-داي بروموبنزين 1,3-داي بروموبنزين 1,2-داي بروموبنزين
(بارا - داي بروموبنزين) (ميتا - داي بروموبنزين) (أورثو - داي بروموبنزين)

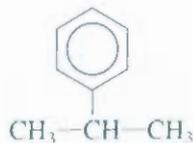
ويمكن استخدام المقاطع أورثو - ، ميتا-، وبارا - لبيان المواقع النسبية لمجموعتين هيدروجين. كما صرّحنا لداي بروموبنزين. وإن المركبات التي يوجد فيها مجموعتان مختلفتان، فإنها تسمى بالطريقة نفسها. لذلك



يسمى 3-برومونايتروبنزين، أو ميتا - برومونايتروبنزين.

نذكر أخيراً أن المجموعة المؤلفة من بنزين ينقصه ذرة هيدروجين C_6H_5 تسمى مجموعة فينيل (phenyl). لذلك يسمى المركب الآتي 2-فينيل بروبان الحفاز مادة تعمل على تسريع التفاعل من غير أي بته استهلاكه. هناك المزيد عن هذا الموضوع في الفصل 14.

يسمى هذا المركب أيضاً أيزوبروبيل
بنزين (انظر الجدول 2.1)

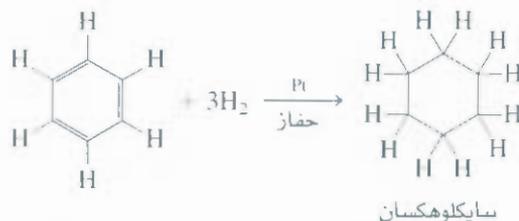


خصائص المركبات الأروماتية وتفاعلاتها

Properties and Reactions of Aromatic Compounds

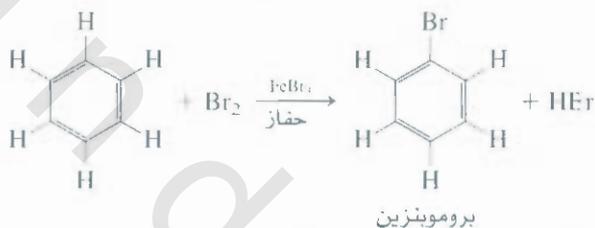
البنزين سائل عديم اللون، قابل للاشتعال. يتم الحصول عليه بشكل رئيس من البترول وقطران الفحم. ولعل أبرز خاصية كيميائية له هي حُموله النسبي.

فعلى الرغم من أن له الصيغة الجزيئية نفسها التي للأسيتيلين (CH) ودرجة عالية من عدم الإشباع، لكنه أقل نشاطاً بكثير من الإيثيلين أو الأسيتيلين. إن ثبات البنزين يعود إلى عدم التمرکز الإلكتروني. إن هدرجة البنزين ممتدة في الواقع، غير أنها تتم بصعوبة. فالتفاعل الآتي يحدث عند درجات حرارة وضغط أعلى منها للألكينات:

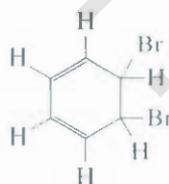


الحفاز مادة تعمل على تسريع التفاعل من غير أن يتم استهلاكه هناك المزيد من هذا الموضوع في الفصل 14

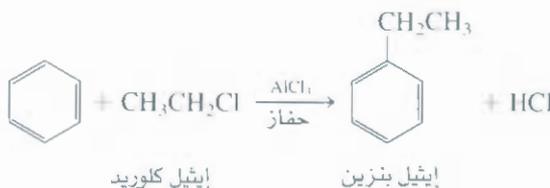
رأينا سابقاً أن الألكينات تتفاعل مع الهالوجينات وهاليدات الهيدروجين لتكوّن نواتج إضافة: لأن رابطة باي C=C سهلة الكسر. أما التفاعل الرئيس للبنزين مع الهالوجينات فهو استبدال. ومثاله،



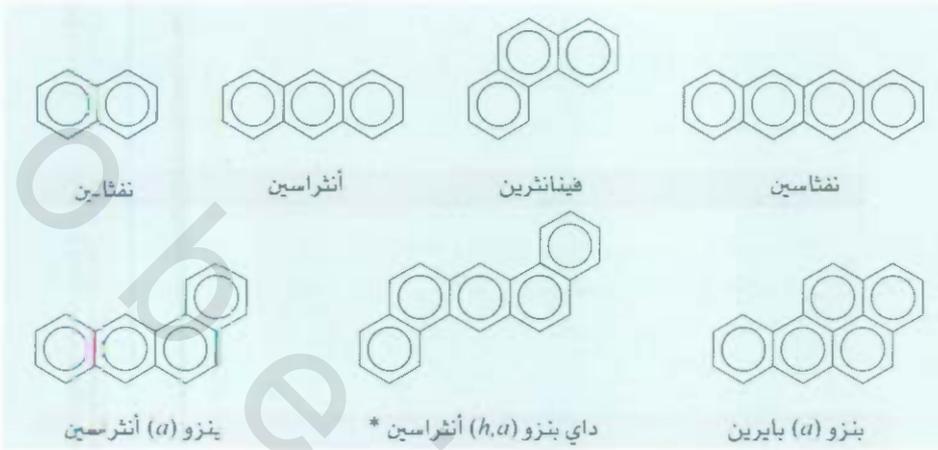
لاحظ أنه في حال أن لتفاعل كان إضافة، فإن ذلك سيؤدي إلى تدمير التواصل الإلكتروني في الناتج:



ولما احتفظ الجزيء بالحمول الكيميائي المميز للمركبات الأروماتية، من الممكن إدخال مجموعات ألكيل على النظام الحلق. بأن نجعل البنزين يتفاعل مع هاليد ألكيل باستخدام حفازاً $AlCl_3$:



فناك عدد هائل من المركبات التي يمكن الحصول عليها من مواد فيها حلقات بنزين مدمجة ببعضها. بعض هذه الهيدروكربونات الأروماتية متعددة الحلقات موضحة في الشكل 16.11. وقد يكون من أشهر هذه المركبات



الشكل 16.11

بعض هيدروكربونات متعددة الحلقات الأروماتية. المركبات المشار إليها * هي مسرطنة قوية. هناك عدد هائل من أمثال هذه المركبات في الطبيعة.

النفتالين، الذي يُستخدم في كرات مكافحة العث، وتوجد هذه المركبات وكثير من المركبات المتشابهة في فطران الفحم. بعض هذه المركبات التي فيها بضع حلقات مُسرطنة؛ حيث تسبب السرطان في الإنسان والحيوانات الأخرى.

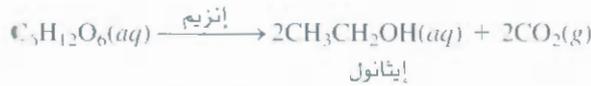
4.11 كيمياء المجموعات الوظيفية

Chemistry of the Functional Groups

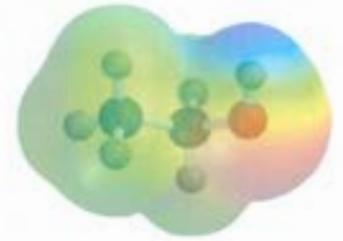
سوف نختبر الآن بعض المجموعات الوظيفية العضوية، وهي المجموعات المسؤولة عن معظم تفاعلات المركبات الأمامية. وسوف نركز - بشكل خاص - على المركبات الأوكسجينية والنيتروجينية.

الكحولات Alcohols

تحتوي الكحولات جميعها على مجموعة الهيدروكسيل الوظيفية، OH. بعض الكحولات الشائعة موضحة في الشكل 17.11. كحول إيثيل، أو إيثانول، هو الأكثر انتشاراً حتى الآن، ويتم إنتاجه بيولوجياً بتخمّر السكر أو النشا في غياب الأوكسجين،

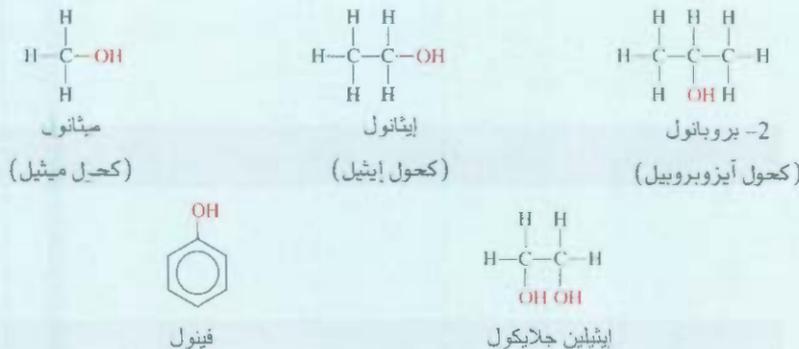


فإن الإنزيمات الموجودة في البكتيريا أو الخمائر تحفز التفاعل. وينتج من هذه العملية طاقة تستخدمها الميكروبات، بدورها، للتمو والوظائف الأخرى.

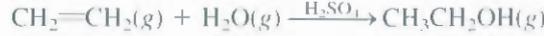
C₂H₅OH

الشكل 17.11

كحولات شائعة، لاحظ أن المركبات جميعها تحتوي على مجموعة OH. للفينول خصائص مختلفة تماماً عنها للكحولات الأليفاتية.



يُحضَّر الإيثانول جاريًا بتفاعل إضافة يقترن فيه الماء بالإيثيلين عند نحو 280°C و 300 atm:



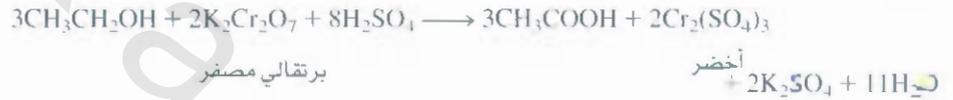
لـإيثانول تطبيقات لا حصر لها بوصفه مذيباً للكيمويات العضوية. ومركباً بادئاً لتصنيع الأصباغ. ويستعمل في العلاجات الصناعية، ومواد التجميل، والمتفجرات. وهو أيضاً من مكونات المشروبات الكحولية. الإيثانول هو أحد غير السام (على الأصح، الأقل سمية) من الكحولات مستقيمة السلسلة؛ تنتج أجسامنا إنزيمياً، يسمى مزيل هيدروجين الكحول (alcohol dehydrogenase)، يساعد على التمثيل الغذائي للإيثانول. وذلك بأكسدته إلى أسيتالدهايد:



أسيتالدهايد

هذه المعادلة تمثيل مبسط لما يحدث فعلياً، إذ تلتقط ذرات الهيدروجين عن طريق جزيئات أخرى، بحيث لا يتحرَّر هيدروجين أبداً.

ويمكن أيضاً أكسدة الإيثانول بعوامل مؤكسدة لا عضوية، مثل دايكرومات البوتاسيوم المحمضة، إلى حمض أسيتيك:

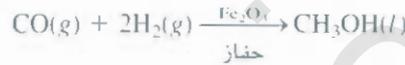


يسار: محلول $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
يمين: محلول $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

لقد استخدم هذا التفاعل من قبل الوكالات المنفذة للقانون كفحص السائقين المشكوك بأنهم ثملون. حيث تؤخذ عينة من نَفَس السائق إلى جهاز محلل النَفَس، لتتفاعل هناك مع محلول حمضي من دايكرومات البوتاسيوم، ويمكن تعين المحتوى الكحولي لدم السائق من خلال تغيير اللون (برتقالي - مصفر إلى اللون الأخضر).

تفاعل الكحولات مع معدن الصوديوم أبطأ من تفاعل الماء.

يُعرف الإيثانول بأنه كحول أليفاتي، لأنه مشتق من ألكان (إيثان). إن أبسط كحول أليفاتي هو ميثانول، CH_3OH . وكان يُحضَّر، في وقت من الأوقات عن طريق تقطير الخشب، ويسمى كحول الخشب. أما الآن، فإنه يُحضَّر صناعياً بتفاعل أول أكسيد الكربون مع الهيدروجين الجزيئي عند درجة حرارة وضغط مرتفعين:



ميثانول

الميثانول شديد السمية. وإن تناول بضع مليلترات فقط، منه يسبب العمى. يمزج الإيثانول المخصص للاستخدام الصناعي بالميثانول؛ لتلا بعمد الناس إلى شربه. ويعرف الإيثانول المضاف إليه ميثانول أو أي مواد سامة أخرى بالحول.

الكحولات ذات أحماضة ضعيفة جداً، فهي لا تتفاعل مع القواعد القوية مثل NaOH. لكن المعادن القلوية تتفاعل مع الكحولات لتنتج الهيدروجين:



صوديوم ميثوكسايد

لكر التفاعل أقل شدة من تفاعل Na مع الماء:



من الكحولات الأليفاتية المعروفة جيداً أيضاً 2-بروبانول (أو كحول أيزوبروبيل)، ويعرف غالباً بالكحول الصبي. وإيثيلين جلايكول، الذي يستخدم مانعاً للتجمد. معظم الكحولات - خاصة تلك ذات الكتل المولية المنخفضة - هي شديدة الاشتعال.



يتفاعل الكحول مع الصوديوم ببطء أكثر من الماء

الإيثرات Ethers

تحتوي الإيثرات ارتباط $R-O-R'$ ، حيث R و R' مجموعة هيدروكربونية (أليفاتية أو أروماتية). وهي تتشأ من التفاعل بين أنوكسيد (ويحتوي أيون RO) وهاليد ألكيل:

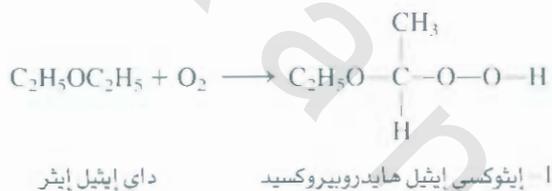


يُحضّر داي إيثيل إيثر على نطاق صناعي بتسخين الإيثانول مع حمض كبريتيك عند 140°C .

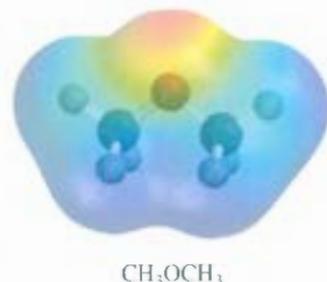


هذا التفاعل هو مثال لتفاعل تكاثف (Condensation reaction)، الذي يتميز بارتباط جزيئين، وحذف جزيء صغير، غالباً ما يكون جزيء ماء.

الإيثرات شديدة الاشتعال كالكحولات. وإذا عُرّضت للهواء، فإنها تكوّن بيضاء بيروكسيدات قابلة للاحتراق:

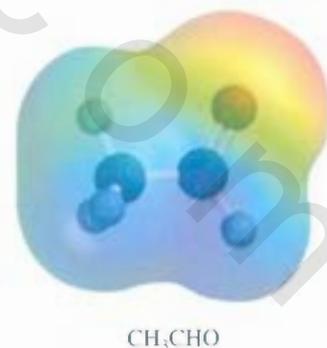
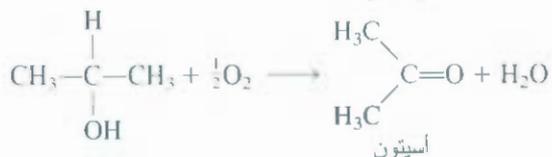
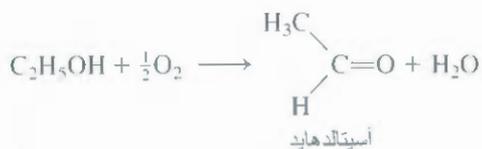


تحتوي البيروكسيدات على الارتباط $O-O$ ؛ وأبسط بيروكسيد هو بيروكسيد الهيدروجين، H_2O_2 . ستُخدم هاي إيثيل إيثر، المعروف غالباً بـ "إيثر" في التخدير سنوات عدة، إذ إنه يؤدي إلى فقدان الوعي من خلال تثبيط نشاط الجهاز العصبي المركزي. من أهم سلبيات داي إيثيل إيثر تأثيره المهيج للجهاز التنفسي، وتسببه للتقيؤ والإغماء ما بعد التخدير. "نيوثيل" (Neothyl)، أو ميثيل بروبييل إيثر، $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ، هو المفضل حالياً بوصفه مخدراً؛ لأنه خالٍ من الآثار الجانبية نسبياً.



الألدهيدات والكيوتونات Aldehydes and Ketones

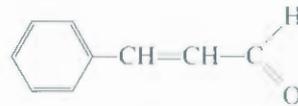
من الممكن تحويل الكحولات إلى ألدهيدات وكيوتونات في ظروف مؤكسدة لطيفة:



المجموعة الوظيفية في هذه المركبات هي مجموعة كاربونيل، $>C=O$. هناك ذرة هيدروجين واحدة على الأقل مرتبطة بذرة الكربون لمجموعة الكاربونيل في الألد هايد.

و- الكيتون، ترتبط ذرة الكربون لمجموعة الكاربونيل بمجموعتين من هيدروكربونيتين.

أبسط ألد هايد هو فورم ألد هايد $H_2C=O$ ، وهو قابل للبلمر: أي إن الجزيئات المنفردة تتصل ببعضها لتعدن مركباً ذا كتلة مولية عالية. يؤدي ذلك إلى انطلاق كمية كبيرة من الحرارة، ويكون غالباً انفجارياً. لذلك، فإن تحسير فوار ألد هايد وتخزينه يكون عادةً في محاليل مائية (لخفض التركيز) ويستخدم هذا السائل، ذو الرائحة غير المرغوبة، مادة بادئة في صناعة البوليمرات، ويستعمل في المختبرات بوصفه مادة حافظة للعينات الحيوانية. والتعريف أن الألد هايدات ذات الكتل المولية الأعلى، مثل سينمألد هايد



لها رائحة عطرية زكية، لذا فإنها تُستخدم في صناعة العطور. الكيتونات، هي بشكل عام، أقل نشاطاً من الألد هايدات. وأبسط كيتون هو أسيتون، وهو سائل زكي الرائحة يُستخدم بشكل رئيس مذيباً للمركبات العضوية. ومهيلاً لطلاء الأظفر.

الأحماض الكاربوكسيلية Carboxylic Acids

يمكن، تحت ظروف ملائمة، أكسدة الكحولات والألد هايدات إلى أحماض كاربوكسيلية، وهي الأحماض التي تحتوي على مجموعة كاربوتسيل، $-COOH$:

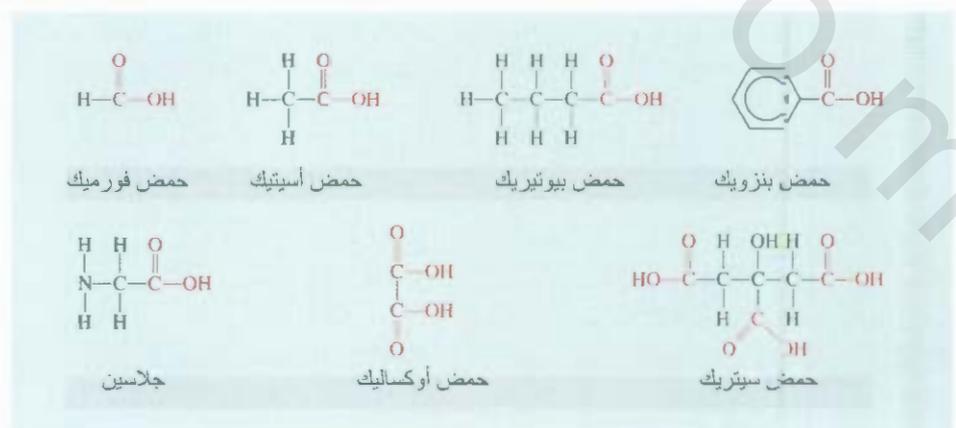


تحت هذه التفاعلات يُسر، مع الأخذ في الحسبان عدم وصول الأكسجين إلى الخمور المخزنة؛ لأن وصوله يحول هذه لخمور خلال مدة وجيزة إلى خل بسبب تشكل حمض الأسيتيك. يوضح الشكل 18.11 بناءات بعض الأحماض الكاربوكسيلية المعروفة.

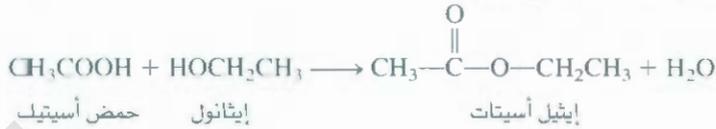
هذا هو تفاعل تكاثف تنتشر الأحماض الكاربوكسيلية على نطاق واسع في الطبيعة؛ إذ توجد في الملكتين النبية والحيوانية على حد سواء. تتألف البروتينات جميعها من أحماض أمينية، وهي نوع خاص من الأحماض الكاربوكسيلية التي تحتوي مجموعة أمينية ($-NH_2$) ومجموعة كاربوكسيلية ($-COOH$).

الشكل 18.11

بعض الأحماض الكاربوكسيلية المعروفة. لاحظ أن جميعها تحتوي مجموعة $COOH$. (جلايسين هو أحد الأحماض الأمينية الموجودة في البروتينات).



بخلاف أحماض HCl، HNO₃، و H₂SO₄ اللاعضوية، فإن الأحماض الكربوكسيلية ضعيفة. وهي تتفاعل مع الكحولات لتكوّن إسترات ذات روائح زكية:



هذا هو تفاعل تكاثف

تفاعل مهم آخر للأحماض الكربوكسيلية هو التفاعل



وتكوين هاليدات الأسيل، مثل أسيتيل كلوريد السبب في رائحة الفواكه غالباً يعود إلى الإسترات التي تحتوي عليها



أسيتيل كلوريد فسفوريل كلوريد

هاليدات الأحماض مركبات نشطة، وتستخدم بوصفها مواد وسيطة (intermediates) في تحضير الكثير من المركبات العضوية الأخرى.

الإسترات Esters

الصيغة العامة للإسترات هي R'COOR، حيث إن R' يمكن أن تكون ذرة H، أو مجموعة كليل، أو مجموعة هيدروكربونية أروماتية. أما R فيمكن أن تكون مجموعة ألكيل أو مجموعة هيدروكربونية أروماتية تستخدم الإسترات في صناعة العطور. وإضافة النكهات في صناعات الحلويات والمشروبات. وتُعزى الرائحة المميز والنكهة لكثير من الفواكهة إلى وجود الإسترات فيها، فالنوز مثلاً يحتوي على أيزوبنتيل أسيتات $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ، في حين يحتوي البرتقال على أوكثيل أسيتات $(\text{CH}_3\text{COOC}_8\text{H}_{17})$ ، أما التفاح فيحتوي على ميثيل بيوتيرات $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3)$.

المجموعة الوظيفية في الإسترات هي COOR. في وجود حمض حفّاز، مثل HCl، فإن الإسترات تتفاعل مع الماء (تفاعل تميه) لتعاود تكوين حمض كربوكسيلي وكحول. وتتحوّل إيثيل أسيتات- مثلاً- في محلول حمضي إلى حمض أسيتيك:



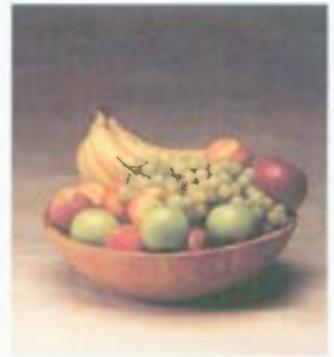
إن هذا التفاعل- على أي حال- لا يحدث إلى حدّ الاكتمال؛ لأن التفاعل العكسي، أي تكوّن الإستر من الكحول والحمض، يحدث هو الآخر إلى حدّ لا بأس به. ولكن، عندما يحدث تفاعل التميه في محلول مائي من NaOH فإن إيثيل أسيتات تتحوّل إلى أسيتات الصوديوم التي لا تتفاعل مع الإيثانول. لذا، يسير التفاعل إلى حدّ الاكتمال من اليسار إلى اليمين:



استُخدم تعبير التّصبن (Saponification) أصلاً للإشارة إلى التفاعل بين إستر وهيدروكسيد الصوديوم معطياً الصابون (ستيرات الصوديوم، Sodium Stearate):



أما اليوم، فالتصبن هو تعبير عام للتميه القلوي لأي نوع من الإستر. يتميز الصابون بسلسلة هيدروكربونية غير قطبية طويلة ورأس قطبي (مجموعة COO⁻). تذوب السلسلة الهيدروكربونية بسهولة في المواد الزيتية- في حين تبقى مجموعة الكربوكسيلات الأيونية (COO⁻) خارج السطح الزيتي غير القطبي. يوضح الشكل 19 عمل الصابون.



السبب في رائحة الفواكه غالباً يعود إلى الإسترات التي تحتوي عليها.

الشكل 19.11

التطيف بالصابون. جزيء الصابون ممثل برأس قطبي وذيل هيدروكربوني متعرج. بقعة زيتية (أ) تزال بالصابون (ب) لأن الذيل غير القطبي يذوب في الزيت. (ج) المنظومة بأكملها تصبح دائبة في الماء: لأن طرفها الخارجي أصبح الآن متأيناً.



(ج)



(ب)



(أ)

الأمينات Amines

الأمينات قواعد عضوية لها الصيغة العامة R_3N ، ويجب أن تكون واحدة من مجموعات R ؛ إما مجموعة ألكيل أو مجموعة هيدروكربونية أروماتية. الأمينات، مثل الأمونيا، هي قواعد برونستد ضعيفة تتفاعل مع الماء كالاتي:



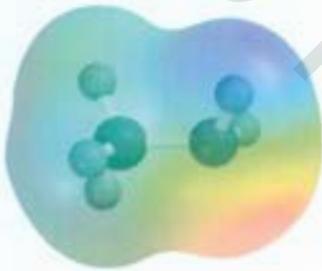
مثلاً هي القواعد جميعها. تكوّن الأمينات أملاحاً عندما تتفاعل مع الأحماض:



ميثيل أمين

ميثيل أمونيوم كلوريد

هذه الأملاح هي عادة عديمة اللون والرائحة. وهي مواد صلبة دائبة في الماء. إن الكثير من الأمينات الأروماتية مسجلة.

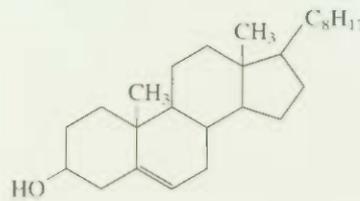
 CH_3NH_2

ملخص للمجموعات الوظيفية Summary of Functional Groups

يلخص الجدول 4.11 المجموعات الوظيفية المعروفة، بما فيها مجموعة $C=C$ و $C \equiv C$. كثيراً ما تحتوي المركبات العضوية أكثر من مجموعة وظيفية واحدة. عموماً، فإن نشاط المركب يتحدد بنوع المجموعات الوظيفية فيه وعددها.

مال 4.11

الكوليسترول مكوّن رئيس لخصى المرارة، ويعتقد أن مستوى الكوليسترول بالدم من العوامل التي تسهم في أنواع معينة من أمراض لقلب. بناءً على تركيبه الآتي، كيف تتوقع له أن يتفاعل مع (أ) Br_2 (ب) H_2 (بوجود حفاز Pt)،

(ج) CH_3COOH 

الاستراتيجية: معرفة نوع التفاعلات التي يؤديها جزيء ما، علينا أولاً التعرف إلى المجموعات الوظيفية الموجودة (انظر الجدول 4.11).

الحل: توجد مجموعتان وظيفيتان في الكوليسترول: مجموعة هيدروكسيل ورابطة كربون - كربون مزدوجة.

(يتبع)



شريان يعاني من إنسداد بالكوليسترول

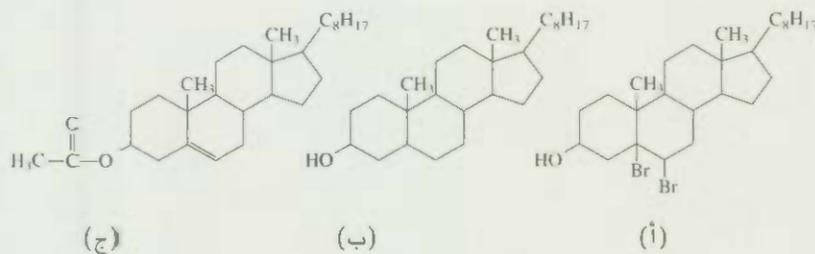
الجدول 4.11 المجموعات الوظيفية المهمة وتفاعلاتها

تفاعلات نموذجية	الاسم	المجموعة الوظيفية
تفاعلات إضافة الهالوجين، هاليدات الهيدروجين، والماء، الدرجة للألكانات.	رابطة ثنائية $C=C$	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array}$
إضافة الهالوجينات، هاليدات الهيدروجين؛ الدرجة للألكينات والألكانات.	رابطة ثلاثية	$-C\equiv C-$
تفاعلات الاستبدال: $CH_3CH_2Br + EI \rightarrow CH_3CH_2I + KBr$	هالوجين	$-\ddot{X}:$ (X = F, Cl, Br, I)
الأسطرة (تكوين إستر) بالأحماض الكربوكسيلية	هايدروكسيل	$-\ddot{O}-H$
الاختزال للكحولات، أكسدة الألكانيدات للأحماض الكربوكسيلية	كاربونيل	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=O \\ \diagdown \end{array}$
الأسطرة بالكحولات، التفاعل مع خماسي كلوريد الفوسفور ليكون كلوريدات الأحماض	كاربوksيل	$\begin{array}{c} :O: \\ \\ -C-\ddot{O}-H \end{array}$
التميه للأحماض والكحولات	إستر	$\begin{array}{c} :O: \\ \\ -C-\ddot{O}-R \end{array}$ (R = hydrocarbon)
تكوين أملاح الأمونيوم مع الأحماض	أمين	$\begin{array}{c} R \\ \\ -\ddot{N}- \\ \\ R \end{array}$ (R = H or hydrocarbon)

(أ) يؤدي التفاعل مع البروم إلى إضافة البروم إلى رابطة الكربون-كربون المزدوجة، التي تصبح رابطة مفردة.

(ب) هذا تفاعل هدرجة. مرة أخرى، فإن رابطة الكربون-كربون المزدوجة تتحول إلى رابطة كربون-كربون مفردة.

(ج) يتفاعل حمض أسيتيك (CH_3COOH) مع مجموعة الهيدوكسيل لتكوين إستر وماء. يبين الشكل 20.11 نواتج هذه التفاعلات.



الشكل 20.11

النواتج من تفاعل الكوليسترول مع البروم الجزيئي، (ب) الهيدروجين الجزيئي، و(ج) حمض أسيتيك.

مسألة مشابهة 41.11.

5.11 الكيرالية - يديّة الجزيئات

Chirality — The Handedness of Molecules



يد يسرى وصورة مرآة لها،
التي تبدو كأيدي اليمنى.

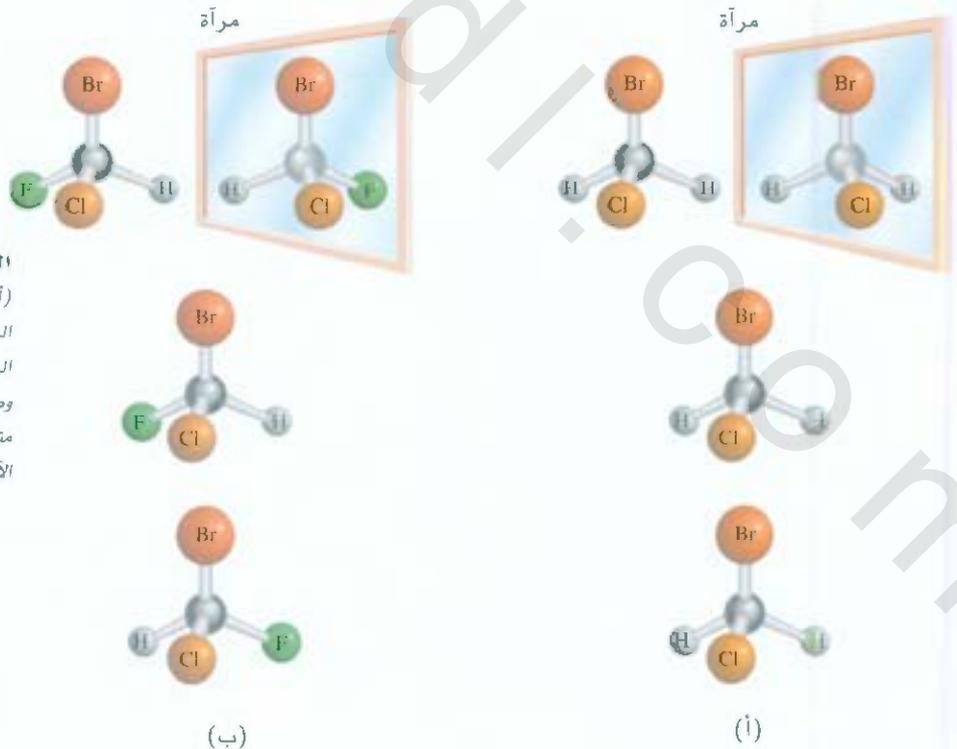
رسوم متحركة
الكيرالية، رسوم
متحركة ARIS

اصطلاح قديم للإينانتيومرات
هو متساوغات ضوئية

إن تخيراً من المركبات العضوية يمكنها أن توجد على شكل توائم صور مرآوية، حيث يشفي أحدها المرض، ويزيل الصداع، أو يطلق رائحة زكية، أما شريكه، وهو صورة مرآة له، فقد يكون ساماً، أو كريه الرائحة، أو أنه خامل. تقارن المركبات التي توجد على شكل أزواج من صور مرآوية، أحياناً باليدين اليمنى واليسرى، ويُشار إليها بأنها جزيئات كيرالية (chiral)، أو يديّة. على الرغم من أن كل جزيء يمكن أن يكون له صورة مرآة، لكن الفرق بين الجزيئات الكيرالية واللاكيرالية (achiral) هو أن توائم النوع الأول فقط غير متطابقة (nonsuperimposable).

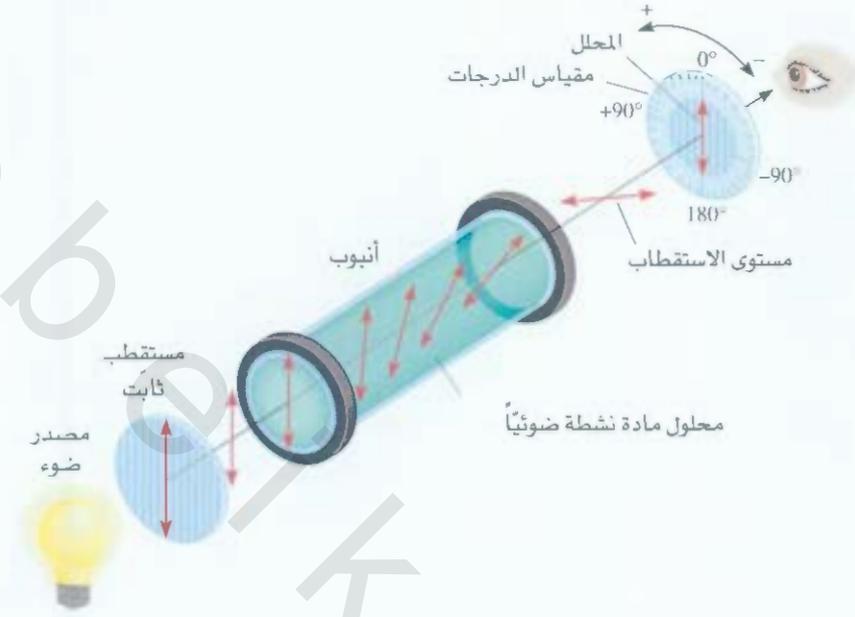
تأمل مستبدات الميثان CH_2ClBr ، و $CHFCIBr$. يوضح الشكل 21.11 رسومات مجسمة لهذين الجزيئين وصورهما المرآويتين. صورتا المرآة في الشكل 21.11 (أ) متطابقتان، ولكن الصورتين اللتين في الشكل 21.11 (ب) ليسا كذلك، بغض النظر عن كيفية تدويرها. لذلك فإن جزيء $CHFCIBr$ هو كيرالي. بالملاحظة الدقيقة، يتضح أن معظم الجزيئات البسيطة الكيرالية تحتوي على الأقل ذرة كربون لا تماثلية واحدة (asymmetric) - أي ذرة كربون مرتبطة بأربع ذرات، أو مجموعات ذرات، مختلفة.

تسمى صور المرآة غير المتطابقة لمركب كيرالي إينانتيومرات (enantiomers). كما هي المتساوغات (المشكلات) الهندسية، فإن الإينانتيومرات توجد مزدوجة. إن إينانتيومرات مركب ما، على أي حال، حيث إن لها صفات كيميائية وفيزيائية متماثلة، مثل درجة الغليان، ودرجة الانصهار، والنشاط الكيميائي نحو الجزيئات غير الكيرالية. كل إينانتيومر لجزيء كيرالي نشط ضوئياً (optically active) نظراً لقدرته على تدوير مستوى استقطاب الضوء المستقطب. على خلاف ما هو عليه الضوء العادي الذي يتذبذب في الاتجاهات جميعها، أما الضوء المستقطب (plane - polarized) فهو يتذبذب في مستوى واحد فقط. نستخدم جهاز بولاريمتر (polarimeter) لدراسة الفعل التبادلي بين الضوء المستقطب والجزيئات الكيرالية، وهو موضح في الشكل 22.11.



الشكل 21.11

(أ) جزيء CH_2ClBr وصورة مرآة له: لأن الجزيء وصورته هما متطابقتان، يقال: إن الجزيء لاكيرالي. (ب) جزيء $CHFCIBr$ وصورة مرآة له: لأن الجزيء وصورته غير متطابقتين. كيما دورنا أحدهما بالنسبة إلى الآخر، يقال: إن الجزيء كيرالي.



وفيه يُمرَّر شعاع من ضوء غير مستقطب بدايةً خلال المستقطب (polarizer)، ثم خلال أنبوب يحتوي محلولاً لمركب كيرالي. لدى مرور الضوء المستقطب خلال الأنبوب، فإن مستوى استقطابه يدور إلى اليمين أو إلى اليسار. ويمكن قياس هذا التدوير مباشرة بأن يدار المحلل في الاتجاه المطلوب إلى حين الوصول إلى أقل ما يمكن من الضوء الناهض (الشكل 23.11). عندما يحدث تدوير مستوى الاستقطاب إلى اليمين، يقال: إن المتصاوغ ذو تدوير يميني (+، dextrorotatory)؛ وأما عندما يكون التدوير إلى اليسار، فإن المتصاوغ ذو تدوير يساري (-، levorotatory). تدور إينانتيومرات المادة الكيرالية الضوء بالمقدار نفسه، ولكن في اتجاهين متضادين. لذلك، فإن صافي التدوير لمزيج مولاري متساوٍ من إينانتيومرين، ويسمى مزيجاً راسيمياً (racemic mixture)، يساوي صفراً.

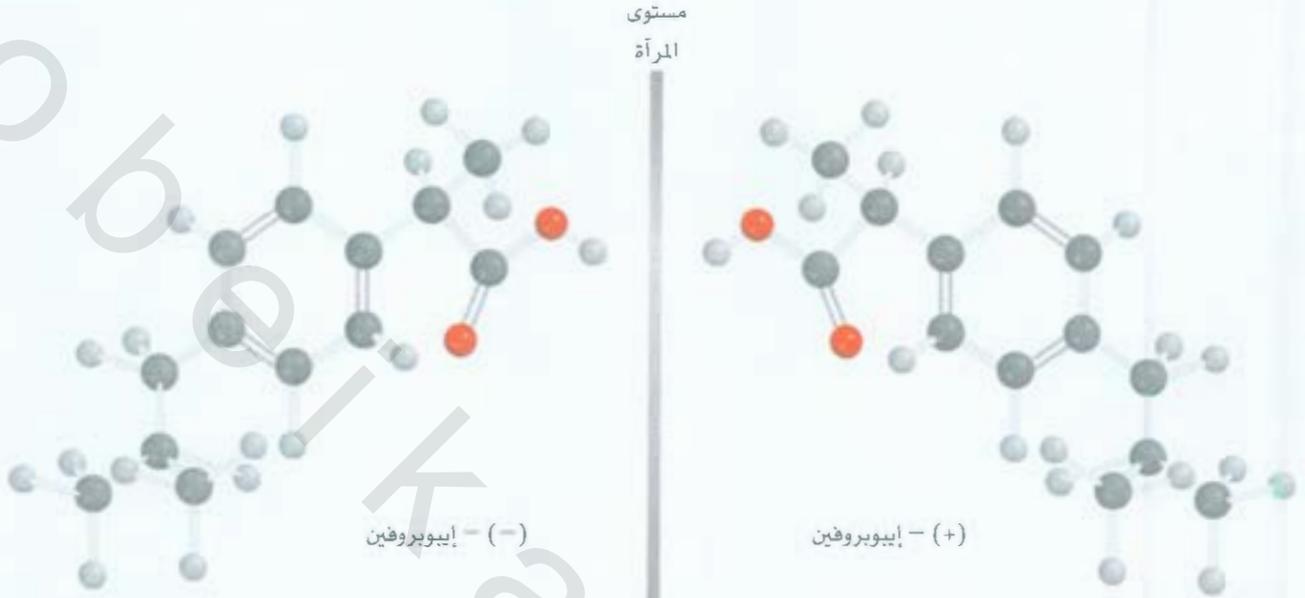
الشكل 22.11

عمل البولاريمتر. يُملأ الأنبوب بدايةً بمادة لاكيرالية. ويدار المحلل، بحيث يكون مستوى استقطابه عمودياً لذلك الخاص بالمستقطب. في هذا الوضع، لا يصل أي ضوء إلى الناظر. ثم يوضع مركب كيرالي في الأنبوب كما هو مبين. يحدث تدوير لمستوى استقطاب الضوء المستقطب عندما يمر في الأنبوب ليصل بعض الضوء إلى الناظر. يتم تدوير المحلل (إما إلى اليسار أو إلى اليمين) إلى أن ينقطع وصول الضوء إلى الناظر مجدداً. ويمكن قياس زاوية هذا التدوير الضوئي.

الشكل 23.11

يمر الضوء والصورة مغطاة بصفيحة بولارويد واحدة. عند وضع صفيحة بولارويد ثانية فوق الأولى، بحيث إن محاور استقطاب الصفيحتين متعامدان، فإن القليل من الضوء أو لا شيء منه يمر. لو أن محوري الصفيحتين كانا متوازيين لتمكن الضوء من المرور.





الشكل 24.11

إينانتيومرات إيبوبروفين (*ibuprofen*) هما صورتان مرآويتان لبعضهما. هناك ذرة كربون لا تماثلية واحدة في الجزيء. هل تستطيع تعيينها؟

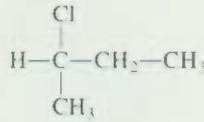
تؤدي الكيرالية دوراً مهماً في الأنظمة البيولوجية. فجزئيات البروتين تمتلك كثيراً من ذرات الكربون اللاتماثلية. وتتر وظيفتها بكيراليتها. لأن إينانتيومرات المركب الكيرالي تختلف عادة في سلوكها في الجسم، فإن التوائهم الكيرالية تواجه اهتماماً متزايداً من قبل مصنعي الدواء. إن أكثر من نصف العلاجات المصروفة عام 2006 هي كيرالية. في معظم هذه الحالات، فإن العقار الذي يعمل بوصفه علاجاً هو أحد الإينانتيومرين فقط. في حين يكون الآخر إما عديم الفائدة أو أقل فاعلية، أو أنه قد يسبب أعراضاً جانبية خطيرة. القضية الأشهر التي أدى فيها استخدام مزيج راسيمي من دواء إلى نتائج مأساوية، هي التي حدثت في أوروبا أواخر سنة 1950. إذ كان عقار **ثاليدومايد** (*thalidomide*) يوصف للنساء الحوامل بوصفه مضاداً للغثيان. ولكن عام 1962 تم سحب العقار من الأسواق. بعد أن تبين أن هناك آلاف الحالات لأطفال مشوهين أنجبتهم أمهات تناولن العقار. لم يكتشف الباحثون إلاخيراً، أن المفعول المهدئ لثاليدومايد إنما يخص (+) - ثاليدومايد وأن (-) - ثاليدومايد له تأثير قوي مسبب لتشوهات الجنينات (*mutagen*). ابتداءً من 2006، أصبح أحد العقارات الأكثر مبيعاً، ليبتيتور، الذي ينظم مستوى الكيسترون، يباع على شكل إينانتيومر واحد نقى.

يوضح الشكل 24.11 الصيغتين الإينانتيومريتين لعقار آخر، هو إيبوبروفين. يباع هذا المسكن للألم على شكل مزيج راسيمي، أما لعقار الفاعل فهو الذي إلى اليسار فقط. ولكن الصيغة الأخرى غير فاعلة، ولكنها غير ضارة. يبيح الكيميائيون نشاط هذه الأيام عن سبل تحضير عقارات إينانتيومرية نقية، أو "عقارات كيرالية". تحتوي العقارات الكيرالية ضعيفة إينانتيومرية واحدة، وذلك لزيادة الفاعلية، ولاجتناب أي آثار جانبية محتملة من التوهم إلى الآخر (صورته لمرآوية).

ابتداءً من 2006، أصبح أحد العقارات الأكثر مبيعاً، ليبتيتور الذي ينظم مستوى الكيسترون يباع على شكل إينانتيومر واحد نقى.

مثال 5.11

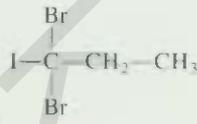
هل الجزيء الآتي كيرالي؟



الإستراتيجية: تذكر شرط الكيرالية. هل ذرة C المركزية هي لا تماثلية: أي هل ترتبط بها أربع ذرات أو مجموعات مختلفة؟

الحل: نلاحظ أن ذرة الكربون المركزية مرتبطة بذرة هيدروجين، ذرة كلور، مجموعة CH_3 ، ومجموعة $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ لذلك، فإن ذرة الكربون المركزية لا تماثلية والجزيء كيرالي.

تمرين تطبيقي: هل الجزيء الآتي كيرالي؟



مسائل مشابهة: 45.11، 46.11

ملخص الحقائق والمفاهيم

1. لأن ذرة الكربون يمكنها الاتصال بذرات كربون أخرى بسلاسل مستقيمة ومتفرعة، فإن الكربون يكون مركبات أكثر من معظم العناصر الأخرى.
2. الألكانات وسايكلو ألكانات هي هيدروكربونات مشبعة. الميثان، CH_4 ، هو أبسط الألكانات، وهي عائلة من الهيدروكربونات ذات الصيغة العامة $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. السايكلو ألكانات هي عائلة فرعية من الألكانات تتصل فيها ذرات الكربون معاً في حلقة. الإيثيلين، $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ، وهو أبسط الألكينات، التي هي صنف من الهيدروكربونات التي تحتوي على رابطة كربون - كربون مزدوجة، ولها الصيغة العامة C_nH_{2n} . تستطيع الألكينات غير المتماثلة أن توجد على شكل مصوغات سيمس وترانس. الأستيلين، $\text{CH}\equiv\text{CH}$ هو أبسط الألكينات، وهي مركبات لها الصيغة
3. المجموعات الوظيفية تحدد الفاعلية الكيميائية للجزيئات التي توجد فيها. تضم أصناف المركبات العضوية وفقاً لمجموعاتها الوظيفية الكحولات، والإيثرات، والألدهايدات والكي-tonات، والأحماض الكاربوكسيلية، والإسترات، والأمينات.
4. تتعلق الكيرالية بالجزيئات التي لها صور مرآوية غير متطابقة. تحتوي معظم الجزيئات الكيرالية على ذرة كربون لا تماثلية أو أكثر. الجزيئات الكيرالية انتشر واسع في الأنظمة البيولوجية، ولها أهمية في تصميم الدواء.

الكلمات المفتاحية

تفاعل إضافة، ص 367	إيثر، ص 378	حمض كاربوكسيلي، ص 377	بولاريمتر، ص 381
كحول، ص 374	مجموعة وظيفية، ص 356	كيرالي، ص 381	مزيج راسيمي، ص 383
ألدهايد، ص 376	متصاوغات هندسية، ص 365	تفاعل تكاثف، ص 376	جذر، ص 363
هيدروكربون أليفاتي، ص 356	هيدروكربون، ص 356	هيئات، ص 359	التصين، ص 378
الكان، ص 356	هدرجة، ص 367	أفلاك جزئية لامركزة، ص 371	هيدروكربون مشبع، ص 356
الكين، ص 364	كيتون، ص 377	إبنانتيومرات، ص 381	متشكل بنائي، ص 357
الكاين، ص 369	كيمياء عضوية، ص 356	إستر، ص 378	هيدروكربون، غير مسبع، ص 367
أمين، ص 379	هيدروكربون أروماتي، ص 356		

الأستلة

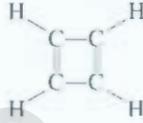
الهيدروكربونات الأليفاتية
Aliphatic Hydrocarbons

أسئلة مراجعة

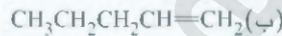
- 1.11 فسر لماذا يستطيع الكربون أن يكون مركبات أكثر بكثير من معظم العناصر الأخرى.
- 2.11 ما الفرق بين لهيدروكربونات الأليفاتية والأروماتية؟
- 3.11 ماذا تعني كل من: «مشبع» و«غير مشبع» عندما تطلق على الهيدروكربونات؟
- هات مثالاً على هيدروكربون مشبع وآخر غير مشبع.
- 4.11 ما هي المتشكلات البنائية؟
- 5.11 استخدم الإيثان مثالاً لتفسر معنى الهياكل. ما هي إسقاطات نيومان؟ كيف تختلف هياكل الجزيئات عن المتشكلات البنائية؟
- 6.11 ارسم بناءات هيكلية لصيغة القارب والكرسي للسايكلوهكسان.
- 7.11 تظهر الألكينات متصاوغة هندسية: لأن الدوران مقيد حول الرابطة $C=C$. فسر.
- 8.11 لماذا لا يوجد للألكانات والألكينات متصاوغات هندسية مثل الألكينات؟
- 9.11 ما هي قاعدة ماركوفنيكوف؟
- 10.11 صف تفاعلات تمييز بها كل من: الألكانات، والألكينات، والألكانات.

مسائل

- 19.11 ارسم بناءات سيس-2-بيوتين وترانس-2-بيوتين. أي المركبين يطلق حرارة أكثر عند هدرجه إلى بيوتين؟ فسر.
- 20.11 هل تتوقع أن يكون سايكلوبيوثادايين ثابتاً؟ فسر.



- 21.11 ما عدد المتشكلات المختلفة التي يمكن اشتقاقها من الإيثيلين إذا ما استبدلت فيه ذرتا هيدروجين بذرة فلور وذرة كلور؟ ارسم بناءاتها واذكر أسماءها. بين أيها متشكلات بنائية وأيها متصاوغات هندسية؟
- 22.11 اقترح طريقتين من طرق الكشف الكيميائي لتستطيع التمييز بين المركبين الآتيين:



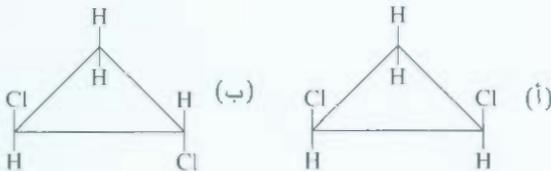
- 23.11 يضاف حمض الكبريتيك (H_2SO_4) إلى الرابطة المزدوجة في الألكينات على شكل H^+ و OSO_3H^- . ما نواتج تفاعل حمض الكبريتيك مع (أ) إيثيلين و (ب) بروبين؟

- 24.11 الأسيثيلين مركب غير ثابت. وعنده ميل لتكوين بنزين كآلي:



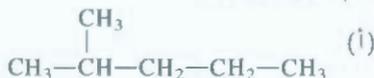
احسب تغير الإنثالبي القياسية لهذا التفاعل عند $25^\circ C$.

- 25.11 ماذا ينتج عند إضافة HBr إلى (أ) 1-بيوتين و (ب) 2-بيوتين؟
- 26.11 لا تقتصر المتصاوغات الهندسية على المركبات التي تحتوي على رابطة $C=C$. تستطيع، مثلاً، سايكلو ألكانات مستبدلة معينة أن توجد على حالتها سيس وترانس. صف الجزيئات الآتية إلى متصاوغات سيس وترانس، لذات المركب:



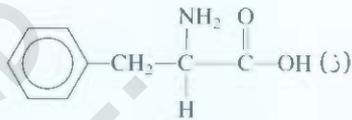
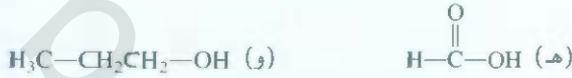
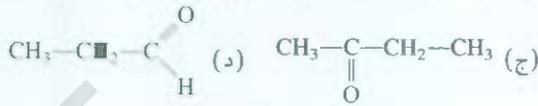
- 27.11 اكتب الصيغ البنائية لهذه المركبات العضوية: (أ) 3-ميثيل هكسان، (ب) 1، 3، 5-تراي كلوروسايكلوهكسان، (ج) 2، 3-داي ميثيل بنتان، (د) 2-برومو-فينيل بنتان، (هـ) 3، 4، 5-تراي ميثيل أوكتان.

- 28.11 سمِّ المركبات الآتية:



- 17.11 ارسم إسقاطات نيومان للهيئات المتبادلة والمنكسفة للبروبان. رتبها حسب ثباتها. (مساعد: تمثل اثنتان من الهيئات الحالات الأكثر ثباتاً، والاثنتان الساقيتان الحالات الأقل ثباتاً).
- 18.11 ارسم إسقاطات نيومان لأربع هيئات مختلفة للبيوتان. رتبها حسب ثباتها. (مساعد: تمثل اثنتان من الهيئات الحالات الأكثر ثباتاً، والاثنتان الساقيتان الحالات الأقل ثباتاً).

11.36 صنف كلاً من المركبات الآتية إلى: كحول، ألدهيد، كيتون، حمض كربوكسيلي، أمين، أو إيثر:



11.37 الأدهيدات - عموماً - أكثر عرضة للتأكسد في الهواء من الكيتونات. استخدم أسيتالدهايد وأستون أمثلة لتوضح لماذا الكيتونات مثل الأستين أكثر ثباتاً من الأدهيدات في هذا المجال؟

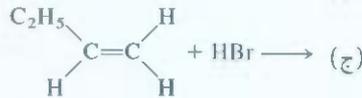
11.38 أكمل هذه المعادلة وتعرف إلى النواتج:



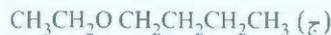
11.39 الصيغة الأولية لمركب هي $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. يتحول بالتأكسد المحدد إلى مركب صيفته الأولية $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ وله سلوك الكيتون. ارسم بنءات ممكنة للمركب الأصلي والنواتج النهائي.

11.40 مركب صيفته الجزيئية $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ لا يتفاعل مع معدن الصوديوم. ولتقته يتفاعل، بوجود الضوء، مع Cl_2 ليكون ثلاثة مركبات صيفتها $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCl}$. ارسم بنءاً للمركب الأصلي يتوافق مع هذه المعطيات.

11.41 توقع ناتج أو نواتج كل من هذه التفاعلات:



11.42 تعرّف إلى المجموعة الوظيفية في كل من هذه الجزيئات:

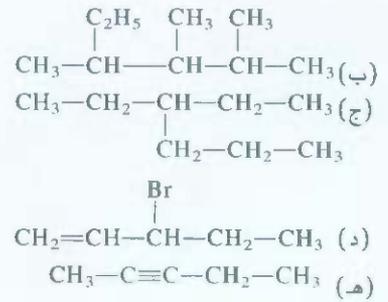


الكيرالية Chirality

أسئلة مراجعة

11.43 ما العامل الذي يحدد ما إذا كانت ذرة كربون في مركب ما لا تمثلية؟

11.44 اذكر أمثلة لألكان مستبدل كيرالي وألكان مستبدل لا كيرالي.



الهيدروكربونات الأروماتية

Aromatic Hydrocarbons

أسئلة مراجعة

11.29 علق على الثبات الإضافي للبنزين مقارنة بالإيثيلين. لماذا يؤدي الإيثيلين تفاعلات إضافة، أما البنزين فيؤدي عادة تفاعلات إلى استبدال؟

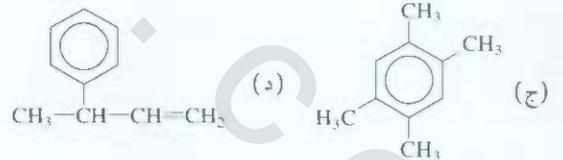
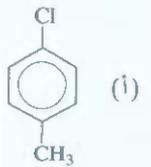
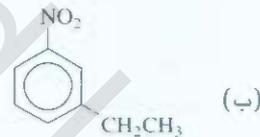
11.30 يحتوي كل من البنزين وسايكلوهكسان على حلقة سداسية. البنزين مستوٍ، لكن السايكلوهكسان غير مستوٍ. فسّر.

مسائل

11.31 اكتب بنءات للمركبات المبيئة أدناه:

(أ) 1-برومو-3-ميثيل بنزين، (ب) 1-كلورو-2-بروبيل بنزين، (ج) 1، 2، 4، 5-تتراميثيل بنزين.

11.32 سمّم المركبات الآتية:



كيمياء المجموعات الوظيفية

Chemistry of the Functional Groups

أسئلة مراجعة

11.33 ما هي المجموعات الوظيفية؟ لماذا كان تصنيف المركبات العضوية بحسب مجموعاتها الوظيفية منطقياً ومفيداً؟

11.34 ارسم بنء لويس لكل من المجموعات الوظيفية الآتية: كحول، إيثر، ألدهايد، كيتون، حمض كربوكسيلي، إستر، أمين.

مسائل

11.35 ارسم بنءاً واحداً ممكناً لجزيئات ذات الصيغ الآتية: (أ) CH_4O ، (ب) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ، (ج) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ ، (د) $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

مسائل

ولیکن معلوماً أن الجزيء ليس له عزم قطبي. (أ) ما الصيغة الأولية لهذه المادة؟ (ب) هل تسلك هذه المادة سلوك الغاز المثالي؟ (ج) ما صيغتها الجزيئية؟ (د) ارسم بناء لويس لهذا الجزيء واصفاً تركيبه الهندسي. (هـ) ما الاسم النظامي لهذا المركب؟

52.11 اذكر استخداماً تجارياً واحداً على الأقل لكل من المركبات الآتية:

(أ) 2- بروبانول، (ب) حمض أسيتيك، (ج) نفتالين، (د) ميثانول، (هـ) إيثانول، (و) إيثيلين جلايكول، (ز) ميثان، (ح) إيثيلين.

53.11 كم لتر من الهواء (78 في المئة نيتروجين، 22 في المئة أكسجين بالحجم) عند 20°C نحتاج إليه للوصول إلى احتراق كامل لـ 1.0 L من الأوكتان، C_8H_{18} ، وهو أحد المكونات الاعتيادية للغازولين وكثافته 0.70 g/mL

54.11 كم روابط الكربون-كربون من نوع سيجما الموجودة في كل من هذه الجزيئات؟ (أ) 2- بيوتانين، (ب) أنثراسين (انظر الشكل 16.11)، (ج) 2، 3- داي ميثيل بنتان.

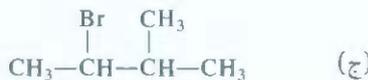
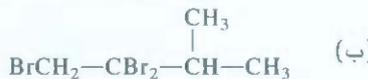
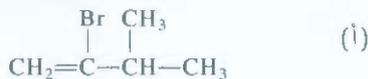
55.11 كم روابط الكربون - كربون من نوع سيجما الموجودة في كل من هذه الجزيئات؟ (أ) بنزين، (ب) سايكلوبوتان، (ج) 3- إيثيل - 2 - ميثيل بنتان.

56.11 نتج من احتراق 20.63 mg من مركب Y، الذي يحتوي C، H، O فقط، إذا كانت الصيغة الأولية هي الصيغة الجزيئية نفسها، مع كمية وافرة من الأكسجين، ما مقداره 57.94 mg CO_2 و 11.85 mg H_2O . (أ) احسب كم وجد من C، H، O بالمليجرام في العينة الأصلية من Y. (ب) استنتج صيغة Y الأولية. (ج) اقترح بناءً معقولاً لمركب Y.

57.11 ارسم المتشكلات البنائية للمركبات التي لها الصيغة $C_4H_8Cl_2$ جميعها. وضح أي المتشكلات هي كيرالية، واذكر أسماءها النظامية.

58.11 نتج عن احتراق 3.795 mg من سائل B، الذي يحتوي C، H، O، مع كمية وافرة من الأكسجين، ما مقداره 9.708 mg من CO_2 ، و 3.969 mg من H_2O ، ومن أجل تعيين الكتلة المولية، تم تبخير 0.205 g من B عند 1.00 atm و 200.0°C حيث شغلت حجماً مقداره 89.8 mL. ما الصيغة الأولية، والكتلة المولية، والصيغة الجزيئية لمركب B ارسم ثلاثة بناءات مقبولة له.

59.11 ابدأ من 3-ميثيل-1-بيوتانين، وضح كيف يمكن تحضير هذه المركبات:

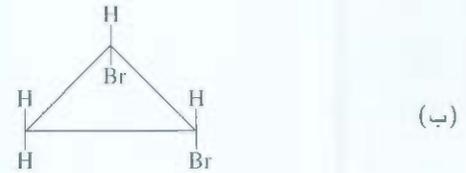
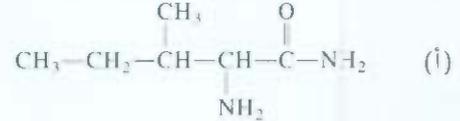


60.11 اكتب بناءات هذه المركبات: (أ) ترانس-2-بنتين، (ب) 2-إيثيل-1-بيوتين، (ج) 4-إيثيل-ترانس-2-هبتين، (د) 3-فينيل-1-بيوتانين.

45. أي من هذه الأحماض الأمينية كيرالية:



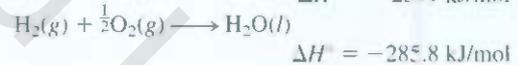
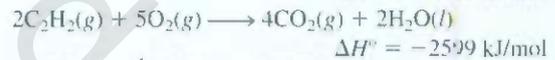
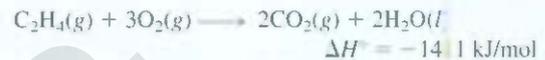
46. بين ذرة الكربون اللاتماثلية في هذه المركبات:



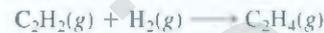
Additional Problems مسائل إضافية

47. ارسم المتشكلات البنائية للجزيء الذي صيغته C_7H_7Cl جميعها. علماً بأنه يحتوي على حلقة بنزين.

48. مستخدماً هذه المعلومات



احسب حرارة الهدرجة للأسيثيلين:



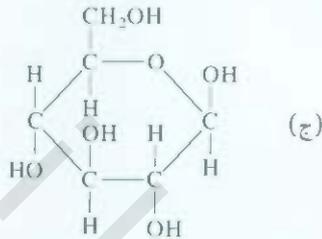
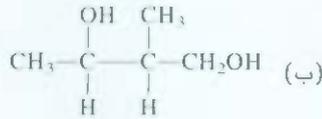
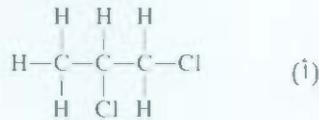
49 حدد أي الأزواج أكثر نشاطاً من كل زوجين من هذه المركبات، وفسّر لماذا: (أ) بروبان وسكلوبروبان، (ب) إيثيلين وميثان، (ج) أسيتالدهايد وأسيبتون.

50 مثلما هو الإيثيلين، فإن تترافلوروايثيلين (C_2F_4) يتبلر ليكوّن بولي تترافلوروايثيلين (تيفلون). ارسم وحدة متكررة للبوليمر.

51. وجد أن مركباً عضوياً يحتوي 37.5 في المئة من كتلته كربون، 3.2 في المئة هيدروجين، و 59.3 في المئة فلور. وقد تم الحصول على هذه النتائج من ضغط وحجم 1.00 g من هذا المركب عند 90°C:

الحجم V(L)	الضغط P(atm)
0.332	2.00
0.409	1.50
0.564	1.00
1.028	0.50

11.11 افتراض أن البنزين يحتوي على ثلاث روابط مفردة وعلى ثلاث روابط مزدوجة قائمة بذاتها. ما عدد المتشكلات البنائية لداي كلوروبنزين $(C_6H_4Cl_2)$ ؟ ارسم البناءات المقترحة جميعها.



11.11 يحضر كحول أيزوبروبيل بمفاعلة بروبين $(\text{CH}_3\text{CHCH}_2)$ مع حمض الكبريتيك، ثم معالجته بالماء. (أ) وضع الخطوات المؤدية إلى الناتج ما دور حمض الكبريتيك؟ (ب) ارسم بناء كحول يكون متشكلاً لكحول أيزوبروبيل. (ج) ما الصفة التي في كحول أيزوبروبيل، بحيث تجعل هذا الكحول مستخدماً؟

11.72 عندما يتعرض مزيج من بخار الميثان والبروم للصوء يحدث هذا التفاعل ببطء:



اقترح آلية لهذا التفاعل. (تلميح: بخار البروم أحمر غامق؛ والميثان عديم اللون).

11.62 ارسم الصيغة البنائية لأدهايد، بحيث يكون من متشكلات أسيتون.

11.63 ارسم بناءات لهذه المركبات: (أ) سايكلوبنتان، (ب) سيس - 2-بيوتين، (ج) 2-هكسانول، (د) 4-داي بروموبنزين، (هـ) 2-بيوتانين.

11.64 اذكر أسماء الأصناف التي تنتمي إليها هذه المركبات:



11.65 إيثانول، $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ، وداي ميثيل إيثر، CH_3OCH_3 ، متشكلمان بنائياً. قارن بينهما من حيث: درجة الانصهار، ودرجة الغليان، وذائبية كل منهما في الماء.

11.66 الأمينات هي قواعد برونستد. وتعزى الرائحة الكريهة للأسماك إلى وجود أمينات معينة. اشرح لماذا يقوم الطهاة بإضافة عصير الليمون للتخفيف من هذه الرائحة (إضافة إلى إظهار النكهة).

11.67 لديك زجاجتان، في كل منهما سائل عديم اللون. إذا علمت أن أحد السائلين هو سايكلوهكسان والآخر بنزين. اقترح طريقة كشف كيميائية يمكنك من التمييز بين هذين السائلين.

11.68 اذكر الأسماء الكيميائية لهذه المركبات العضوية، واكتب صيغة كل منها: غاز المستنقعات، كحول الحبوب، كحول الخشب، الكحول المطهر، مانع التجمد، كرات العث، المكون الرئيس للخل.

11.69 يمكن هدرجة المركب $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ لتحويله إلى ألكين باستخدام البلاتين كعامل مساعد. فإذا كان الناتج هو مركب واحد نقي المتشكل سيس، ما الذي يمكنك استنتاجه حول ميكانيكية التفاعل؟

مسائل خاصة

(ب) يتم في عمليات إعادة التشكيل المحفزة (Catalytic Reforming)، التي تجرى في معامل تكرير النفط، تحويل الهيدروكربون مستقيم السلسلة، عن طريق حفاز، إلى جزئي أروماتي، ناتج جانبي آخر مفيد. اكتب معادلة لتحويل n-هبتان إلى تولوين.

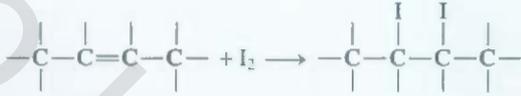
(ج) إلى عام 2000، كان 1-بيوتيل ميثيل إيثر يستخدم بوصفه عاملاً مضاداً للذق لرفع عدد أوكتان الجازولين. ارسم الصيغة البنائية للمركب.

11.73 يشير عدد أوكتان الجازولين إلى عملية "الذق" (Knocking) التي تحدث داخل محرك السيارة. فكلما كان عدد الأوكتان أعلى، كان احتراق الوقود أكثر سلاسة ودون ذق. الهيدروكربونات ذات السلاسل المتفرغة لها أعداد أوكتان أعلى من الهيدروكربونات الأليفاتية غير المتفرعة. وللهيدروكربونات الأروماتية أعلى أعداد أوكتان.

(أ) رتب هذه المركبات طبقاً لتناقص أعداد الأوكتان: 2,2، 4-تراي ميثيل بنتان، تولوين (ميثيل بنزين)، n-هبتان، و 2-ميثيل هكسان.

سوف تستخدمها؟

(هـ) يمكن تعيين درجة عدم إشباع الزيت بمفاعلة الزيت مع اليود، الذي يتفاعل مع $C=C$ كما يأتي:



ويكون ذلك بأن تضاف كمية معلومة من اليود إلى الزيت، ويترك التفاعل إلى أن يكتمل. ثم تقدر كمية اليود الفائضة (غير المتفاعلة) بمعايرة ما بقي منه بمحلول ثيوسلفات صوديوم ($Na_2S_2O_3$) قياسي:



يُطلق على عدد جرامات اليود التي تتفاعل مع 100 g من الزيت عدد اليود (iodine number). في إحدى التجارب، جرت معالجة 35.3 g من زيت الذرة عن طريق 43.8 g من I_2 . تطلب اليود الفائض 20.6 mL من $Na_2S_2O_3$ 0.142 M لمعادلته. احسب عدد اليود للزيت.

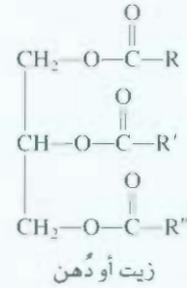
75.11 يمكن اختزال 2- بيوتانول إلى 2- بيوتانول عن طريق كواشف مثل هيدريدليثيوم ألومنيوم ($LiAlH_4$). (أ) اكتب صيغة الناتج، هل هو كيرالي؟ (ب) في الواقع، الناتج لا يظهر نشاطاً ضوئياً. فسّر.

76.11 اكتب بناءات لثلاثة ألكينات تعطي 2- ميثيل بيوتان بالهدرجة.

77.11 اكتب الصيغ البنائية للحلويات التي صيغتها $C_6H_{13}O$ وبين أيها كيرالي. أوضح ذرات C ومجموعة OH فقط.

78.11 تم تحويل أحد الكحولات إلى حمض كربوكسيلي عن طريق داي كرومات البوتاسيوم الحمضية. أخذت عينة مقدارها 4.46 g من الحمض، وأضيفت إلى 50.0 mL من $NaOH$ 2.27 M ولمعادلة الفائض من $NaOH$ احتجنا إلى 28.7 mL من HCl 1.86 M. ما الصيغة الجزيئية للكحول؟

1.74 الزيوت والدهون اسمان للثمة نفسها من المركبات، وتسمى تراجليسرايدات، وتحتوي على ثلاث مجموعات إستر،



حيث R، R'، R'' تمثل كل منها سلسلة هيدروكربونية طويلة.

(أ) اقترح تفاعلاً يؤدي إلى تكون ترائي جليسرايد، انطلاقاً من جليسرول وأحماض كربوكسيلية (انظر صفحة 398 لبناء الجليسرول).
(ب) صنّع الصابون قديماً بتميه الدهن الحيواني عن طريق الصودا الكاوية (محلول هيدروكسيد الصوديوم). اكتب معادلة لهذا التفاعل.

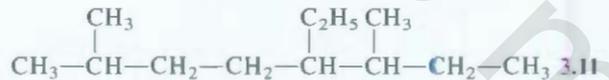
(ج) الاختلافات بين الزيوت والدهون هي أن الزيوت سائلة في درجة حرارة الغرفة، أما الدهن فإنها صلبة، وأن الدهن تُنتج عادة من الحيوانات، أما الزيوت فتكثر في النباتات. تمتد درجات انصهار هذه المركبات على عدد روابط $C=C$ الموجودة (أو درجة عدم الإشباع) - فكلما ازداد عدد روابط $C=C$ ، انخفضت درجة الانصهار، وأصبحت المادة أقرب إلى السيولة. فسّر.

(د) واحدة من الطرق المتبعة لتحويل الزيت السائل إلى دهن صلب هي هدرجة الزيت، وهي العملية التي تتحول فيها بعض روابط $C=C$ أو جميعها إلى روابط $C-C$. تبطّل هذه العملية من العمر التخزيني للزيت بإزالة مجموعات $C=C$ النشطة، وتسهل عملية التغليف، كيف يمكنك إجراء مثل هذه العملية (أي ما هي العوامل الحفازة التي

إجابة التمارين التطبيقية

4.11 H_2O و $CH_3CH_2COOCH_3$. 5.11 لا.

1.11 5 4.2.11 -6 داي إيثيل -2 ميثيل أوكتان



تحت الظروف الجوية الاعتيادية، لا ينصهر ثنائي أكسيد الكربون الصلب (الثلج الجاف) وإنما يتسامى فقط.



القوى الجزيئية البينية، والسوائل، والمواد الصلبة Intermolecular Forces and Liquids and Solids

مفاهيم أساسية

القوى الجزيئية البينية إن القوى الجزيئية البينية هي المسؤولة عن التصرف اللامثالي للغازات، وإمكانية تحول المادة إلى حالتها السائلة والصلابة أيضاً. وتوجد هذه القوى بين الجزيئات القطبية، وكذلك بين الأيونات والجزيئات القطبية، وبين الجزيئات غير القطبية أيضاً. وهناك نوع خاص من القوى بين الجزيئات يدعى الرابطة الهيدروجينية يصف التجاذب بين ذرة لهيدروجين في الرابطة القطبية مع الذرات التي تحمل كهروسلبية عالية مثل O ، N ، و F .

حالة السيولة: تأخذ السوائل عادة أشكال الأوعية التي يتم حفظها فيها. التوتر السطحي هو الطاقة اللازمة لزيادة المساحة الخارجية، وهي موجودة في الخاصية الشعرية، والمسؤولة عن ارتفاع السوائل في الأنابيب الرفيعة أو انخفاضها للروجة هي قياس مقاومة السائل للانسياب، وهي تقل بارتفاع درجة الحرارة. والتركيب البنائي لماء منفرد ونادر، وذلك لأن كثافة الحالة الصلبة (الثلج) أقل من كثافة الحالة السائلة.

الحالة البلورية: تتميز البلورة الصلبة بالتماسك والترتيب التام، ويختلف ترتيبها باختلاف ترتيب الكرات المتراصة في الأبعاد الثلاثة.

الترباط في المواد الصلبة ترتبط الذرات، والجزيئات، والأيونات المتماصة في المادة الصلبة بأنواع مختلفة من الروابط. القوى الكهروستاتيكية تربط الأيونات في البلورات الأيونية الصلبة، أما البلورات الجزيئية فترتبط عبر القوى التساهمية. ولكن في البلورات الفلزية هناك نوع خاص من التجاذب، وهو عبارة عن إلكترونات متحركة داخل البلورة. وهذا أساس تكوين الفلزات.

التحولات الطورية: تتم التحولات الفيزيائية للمادة عبر التسعين أو التبريد وعند درجة الحرارة الانتقالية كدرجة الغليان مثلاً هناك طوران موجودان: **حالة السائلة والحالة الغازية.** وقد يتحول الصلب إلى غاز (بخار) أيضاً عند درجة التسامي. وفوق درجة حرارة تدعى الدرجة الحرارية الحرجة لا يمكن تسهيل الغاز. وقد تمثل العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة لحالات المادة الثلاث لصلبة والسائلة والغازية عبر المخطط الطوري.

موضوعات الفصل

1.12 النظرية الحركية الجزيئية للسوائل والمواد الصلبة 391

2.12 قوى الجزيئات البينية 392

قوى ثنائي القطب - ثنائي القطب • قوى الأيون ثنائي القطب

• القوى التشتت • الرابطة الهيدروجينية

3.12 خواص السوائل 398

التوتر السطحي • اللزوجة • بنية الماء وخواصه

4.12 البناء البلوري 401

الكرات المرصوصة

5.12 الروابط في المواد الصلبة 405

البلورة الأيونية • البلورة الجزيئية • البلورة التساهمية • البلورة الفلزية

6.12 التغيرات الطورية 408

الاتزان بين السائل والغاز • الاتزان بين السائل والمادة الصلبة

• اتزان الصلب - البخار

7.12 مخططات الأطوار 415

الماء • ثنائي أكسيد الكربون

نشاط تفاعلي

ملخص النشاط

1. رسوم متحركة: الكرات المرصوصة (4.12)

2. رسوم متحركة: الضغط البخاري (6.12)

1.12 النظرية الحركية الجزيئية للسوائل والمواد الصلبة

The Kinetic Molecular Theory of Liquids and Solids

تلمصا في الفصل الخامس أن النظرية الحركية للجزيئات تفسّر الحركة العشوائية لجزيئات الغاز، والمسافات في الحالة الغازية بين الجزيئات كبيرة جداً (مقارنة لأقطار الجزيئات) فمثلاً، لا يوجد أي تجاذب بين الجزيئات على كل من درجة الحرارة والضغط الجوي العاديين ($1 \text{ atm}, 25^\circ\text{C}$): لأن معظم الحجم عبارة عن فراغ، مع عدم وجود جزيئات تملأ مثل هذا الفراغ - فالغاز ينضغط بسهولة، ويساعد هذا الفراغ أيضاً الغاز على التمدد، إضافة إلى أنه يفسّر لنا سبب انخفاض كثافة الغازات في الظروف العادية.

وأما في كل من المواد الصلبة والسائلة فالأمر مختلف، حيث إن الاختلاف الأساسي بين الحالات المكتثفة (السيولة والصلابة) من جهة والحالة الغازية من جهة أخرى هو المسافة بين الجزيئات: ففي حالة السيولة، تكون الجزيئات قريبة جداً من بعضها، ويكون الفراغ بين هذه الجزيئات قليلاً جداً. لذا، من الصعب ضغط السوائل، وإن كثافة السوائل أكثر من كثافة الغاز.

هناك نوعان من قوى التجاذب التي ستناقش في الفقرة 2.12 التي تجعل جزيئات السائل متماسكة، والسائل أيضاً له حجم ثابت بسبب هذه القوى التي تجعل الجزيئات قريبة من بعضها، وللسوائل أيضاً قدرة على الجريان والانسكاب بسبب هذه القوى آخذة شكل الوعاء الذي يحتويها.

وفي حالة الصلابة، نجد الجزيئات متماسكة وقريبة من بعضها، ولا تملك حرية الحركة. والجزيئات فيها مرتبة جداً عبر أبعاد ثلاثة. وإن الفراغ بين الجزيئات أقل من الفراغ في حالة السيولة؛ لذا فإن المواد الصلبة لا يمكن ضغطها، ولها حجم وشكل ثابتان. إن كثافة المواد الصلبة أكبر من كثافة السوائل والغازات عادة، إلا في بعض الاستثناءات، وأكبر مثال على ذلك الماء الذي كثافته أكبر من كثافة الثلج، وهذا ما نلاحظه في كأس ماء فيها مكعب من الثلج، حيث إن الثلج يطفو على سطح الماء. يطلق الكيميائيون على حالات المادة المختلفة (صلب، سائل، غاز) مصطلح الطور. الجدول 1.12 يلخص مواصفات حالات المادة الثلاث.

مميزات الغازات وخواصها، السوائل والمواد الصلبة

الجدول 1.12

حالة المادة	الحجم، الشكل	الكثافة	القابلية للانضغاط	حركة الجزيئات
غاز	يأخذ شكل الوعاء الذي يحتويه وحجمه.	قليلة.	عالية جداً.	حركة سريعة.
سائل	الحجم ثابت، لكنه يأخذ شكل الوعاء الذي يحتويه.	عالية.	قليلة.	لها خاصية الجريان.
صلب	حجم وشكل ثابتان.	عالية.	غير قابل للانضغاط.	ثابتة، ولكن تتذبذب في مكانها.

2.12 قوى الجزيئات البنينة Intermolecular Forces

قوى الجزيئات البنينة هي قوى التجاذب بين الجزيئات، وهي المسؤولة عن التصرف غير المثالي للغازات الذي وصفت في الفصل 5. وأثر هذه القوى أكبر في الأطوار المكثفة للمادة (السائل والصلب). عندما تنخفض درجة الحرارة، تقل الطاقة الحركية للجزيئات أيضاً، ما يؤدي إلى ضعف حركة الجزيئات، فتتقرب من بعضها أكثر وتتجذب. ومع تجمع الجزيئات مع بعضها تتكون قطرات صغيرة من السائل. هذه الحالة الانتقالية من الطور الغازي إلى طور السيولة تعرف باسم التكاثف.

وهناك قوى أخرى تدعى قوى الجزيئات الضمنية التي تربط الذرات في الجزيء الواحد. (وهي الروابط الكيميائية التي نوقشت في الفصلين التاسع والعاشر). إن قوى الجزيئات الضمنية هي التي تثبت الذرات في الجزيء الواحد. في حين أن قوى الجزيئات البنينة هي المسؤولة عن الصفات العامة والفيزيائية للمادة (كدرجتي الانصهار، الغليان).

وبشكل عام، فإن قوى الجزيئات البنينة أضعف من قوى الجزيئات الضمنية. يحتاج اسائل إلى طاقة أقل لتبخيره من تكسير الروابط داخل الجزيئات. فمثلاً، 41 kJ كافية لتبخير مول من الماء على درجة الغليان ولكن لكسر اثنين من روابط O—H فإن السائل يحتاج إلى 930 kJ في مول واحد من الماء. إن درجات غليان المواد عكس مدى قوة قوى الجزيئات البنينة. وعند درجة الغليان، يجب إمداد المادة بالطاقة اللازمة لتغلب على قوى الجزيئات البنينة قبل أن تحول المادة إلى الطور الغازي. فمثلاً، إذا كانت قيمة قوى الجزيئات البنينة للمادة A أكبر من قيمة قوى الجزيئات البنينة للمادة B فهذا يعني أن درجة غليان المادة A أعلى من درجة غليان المادة B. وهذا ينطبق أيضاً على درجة الانصهار؛ فكلما كانت هناك صعوبة لإبعاد الجزيئات عن بعضها. زادت درجة الانصهار. ، غالباً، تزداد درجة الانصهار للمادة بزيادة قيمة قوى الجزيئات البنينة.

ولمعرفة خواص المواد سواء أكانت في حالة السيولة أم في حالة الصلابة. يجب علينا دراسة الأنواع المختلفة من قوى الجزيئات البنينة، وهي: ثنائي القطب - ثنائي القطب، وثنائي القطب - ثنائي القطب المحرض، وقوى التبعثر. وأحياناً يطلق الكيميائيون عليها قوى فان ديرفال تخليداً للعالم الهولندي جوهانس فان ديرفال (تفتره 8.5). تختلف قوى التجاذب بين الأيون - وثنائي القطب عن قوى فان ديرفال. إن الرابطة لهيدروجينية هي حالة خاصة من قوى ثنائي القطب - ثنائي القطب، وهي أقوى أنواع قوى الجزيئات البنينة؛ لأن بعض العناصر فقط تشارك فيها، ولذا سيتم مناقشتها وحدها. لاحقاً، ستناقش قوى التجاذب البنينة بالاعتماد على طور المادة وطبيعة الروابط الكيميائية، والعنصر الموجود ليتم تحديد نوع قوى التجاذب الجزيئية البنينة.

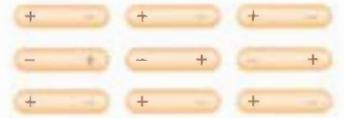
قوى ثنائي القطب - ثنائي القطب Dipole-Dipole Forces

إن قوى ثنائي القطب - ثنائي القطب هي قوى التجاذب الموجودة بين الجزيئات القطبية. ي بين الجزيئات التي تحمل عزمًا قطبيًا (الفقرة 2.10) وأساس هذه القوى إلكتروستاتيكي. ويمكن أن يتم تطبيق قانون كولوم عليها. وكلما زاد العزم القطبي، زادت قيمة هذه القوة. الشكل 1.12 يظهر لنا اتجاه الجزيئات القطبية في المادة الصلبة، أما في السوائل فإنه لا يكون بشكل متماسك كما هو في الصلبة، والمهم هو أن يتم الوصول إلى أكبر تجاذب بين الجزيئات من خلال اصطافها بطريقة ما.

قوى الأيون - ثنائي القطب Ion-Dipole Forces

قانون كولوم يفسر أيضاً قوى التجاذب بين الأيون وثنائي القطب، وهي عبارة عن جذب بين الأيون (سواء كان سالباً أم موجباً) والجزيء القطبي (الشكل 2.12). تتمتع قوة هذا التجاذب على شحنة الأيون وحجمه، وقيمة العزم القطبي، وحجم الجزيء. تكون الشحنات على الأيونات الموجبة بشكل مركز؛ لأن حجم الأيونات الموجبة أصغر من الأيونات السالبة. لذا، فإن قوى التجاذب بين الأيون الموجب وثنائي القطب أكبر من قوى التجاذب بين الأيون

ملحوظة: للمساعدة، تم وصف قوى الجزيئات البنينة سواء أكانت جزيئات أم ذرات



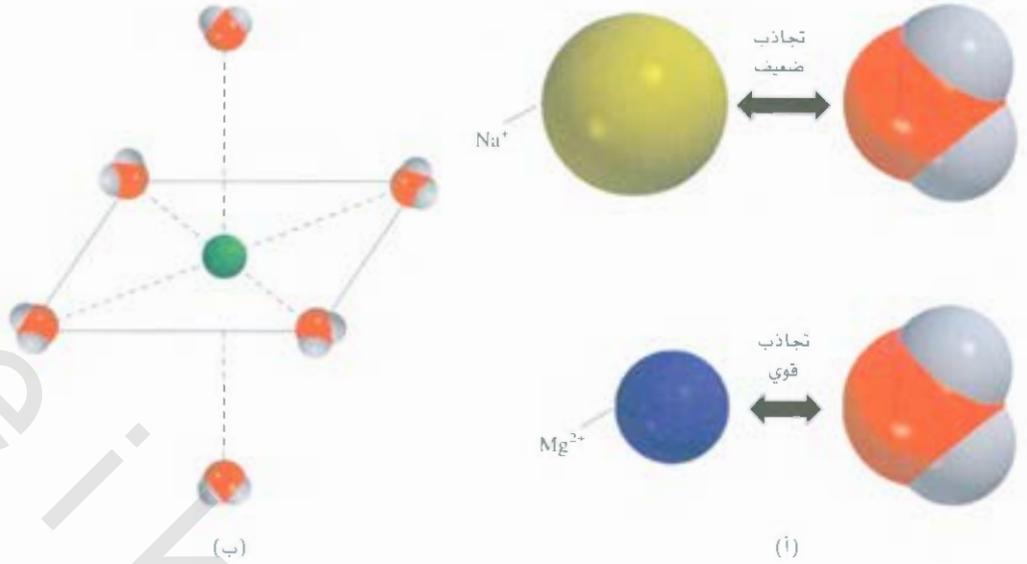
الشكل 1.12

اصطفاف الجزيئات ثنائية القطب في حالة الصلابة للوصول إلى الحالة القصوى من التجاذب.



الشكل 2.12

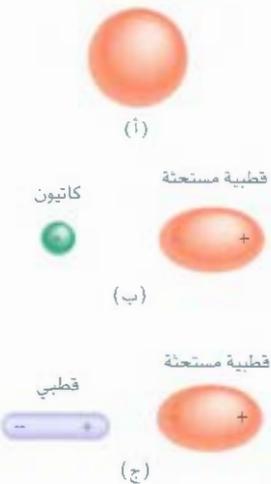
نوعان من تجاذب أيون - ثنائي القطب.



الشكل 3.12

(أ) تجاذب بين جزيء الماء والأيون Na^+ والأيون Mg^{2+} في المحاليل المائية. أيونات الفلز معاملة عادة بستة جزيئات من الماء، بشكل هرم ثماني الأوجه.

السلب وثنائي القطب، بحيث يحملان قيمة الشحنة نفسها. إن التمهيه الذي نوقش في الفقرة 4.4 هو أحد الأمثلة على التجاذب بين الأيون وثنائي القطب. يوضح الشكل 3.12 تجاذب كل من Na^+ و Mg^{2+} مع جزيئات الماء. ولأن قيمة الشحنة على أيون Mg^{2+} أكبر من قيمة الشحنة على أيون Na^+ ، فإن العزم القطبي للأول سيكون (1.87 D) وإن نصب القطر الأيوني لأيون Mg^{2+} (78 pm) أقل من نصف القطر الأيوني لأيون Na^+ (98 pm)، ولأن كل أيون محاط بستة جزيئات ماء، فإن التجاذب أكبر في حالة أيون Mg^{2+} .



الشكل 4.12

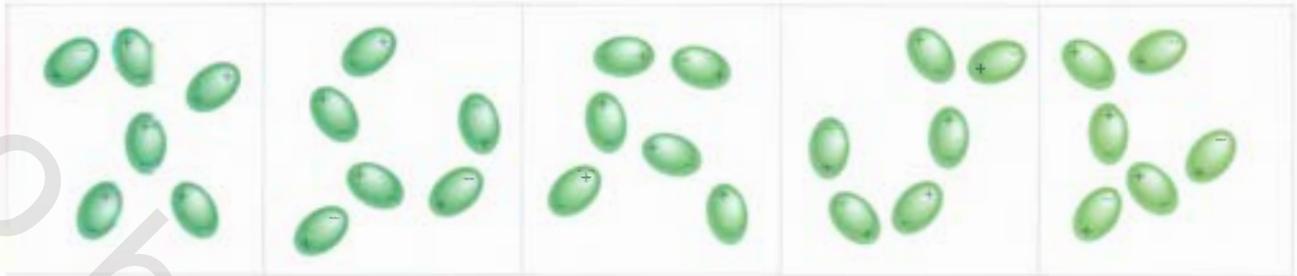
(أ) التوزيع المنظم على ذرة الهيليوم
(ب) عند اقتراب أيون موجب يصبح توزيع الشحنة غير منظم (ج) عدم انتظام توزيع الشحنة عند اقتراب ثنائي القطب.

قوى التشتت Dispersion Forces

ما هي قوة التجاذب بين الجزيئات غير القطبية؟ للإجابة عن هذا السؤال، الشكل 4.12 يوضح لنا تجاذب الأيون أو جزيء قطبي مع ذرة أو جزيء غير قطبي.

إذا تم وضع أيون (أو جزيء قطبي) أو (جزيء غير قطبي) قرب ذرة، فإن التوزيع الإلكتروني للذرة (أو الجزيء غير القطبي) يصبح غير منظم. بمعنى آخر، يصبح توزيع الإلكترونات مشوهاً بفعل القوى الموجودة بينها ما يؤدي إلى حدوث ثنائي القطب. يدعى هذا النوع من ثنائي القطب الذي ينشأ على الذرة أو الجزيء غير القطبي ثنائي القطب المستحث؛ وذلك لأن ظهور الشحنات على الذرة أو الجزيء غير القطبي سببه اقتراب أيون أو (جزيء قطبي) منها. هذا النوع من التجاذب بين الأيون وثنائي القطب المستحث يدعى أيون - ثنائي القطب المستحث. أما الانسذاب بين الجزيء القطبي وثنائي القطب فيدعى قطبي - ثنائي القطب المستحث.

لا يعتمد العزم القطبي الناتج عن ثنائي القطب المستحث فقط على الأيون وشحنته وقوة ثنائي القطب، ولكنه يعتمد أيضاً على قابلية الذرة (أو الجزيء غير القطبي) على الاستقطابية. بمعنى آخر، على قابلية عدم انتظام توزيع الإلكترونات للمرة أو (الجزيء غير القطبي). وبشكل عام، كلما زاد عدد الإلكترونات للذرة (أو الجزيء غير القطبي) زادت الاستقطابية.



الشكل 5.12

ثنائي القطب المستحث يتجاذب مع بعضه بعضاً. هذا النمط من التجاذب يكون بشكل لحظي، ويتغير من لحظة إلى أخرى. وهذا النوع من التجاذب هو المسؤول عن تكاثف الغازات

تعمل الاستقطابية للذرات (أو الجزيئات غير القطبية) مثل (N_2 و I_2) على تكثيف هذه الغازات في ذرة الهيليوم. تتحرك الإلكترونات على مسافة من النواة. وقد يتولد عزم قطبي نتيجة حركة الإلكترونات في أي لحظة. هذا العزم القطبي يكون لحظياً؛ لأنه لا يستمر إلا إلى جزء قليل من الثانية، وفي لحظة أخرى، يتغير توزيع الإلكترونات حول الذرة. وينشأ ثنائي القطب اللحظي مرة أخرى. وهكذا، لن تكسب ذرة الهيليوم عزمًا قطبيًا؛ لأن ما حصل لها يكون لحظياً ويلغي بعضه بعضاً، بحيث إن محصلة العزم القطبي تساوي صفراً، وفي أثناء حدوث ثنائي القطب اللحظي، يحدث تأثير لذرة هيليوم قريبة منها، وتكون أيضاً ثنائي القطب اللحظي وهو مستحث، ويحدث نوع من التجاذب بين الذرات يدعى القوى التشتت. وهي قوى تجاذب تنشأ بين الذرات والجزيئات غير القطبية نتيجة العزم القطبي المستحث على درجات الحرارة المنخفضة (وعندما تكون سرعة الذرات منخفضة)، وتكون هذه القوى كافية لتماسك ذرات الهيليوم مع بعضها مؤدية إلى تكاثف غاز الهيليوم. التفسير نفسه ينطبق على الجزيئات غير القطبية.

لقد وضَّح العالم الفيزيائي الألماني فرترز لندن Fruts London كيميية حدوث ثنائي القطب المؤقت باستخدام ميكانيكا الكم، حيث وضع أن قيمة التجاذب تتناسب طردياً مع قابلية الذرة أو الجزيء للاستقطاب. وكما متوقع، فإن هذه القوى ضعيفة. وهذا ما نلاحظه في ذرة الهيليوم، فدرجة الغليان للهيليوم 4.2 K فقط أو -276°C . (علماً بأن ذرة الهيليوم لها إلكترونان فقط، وهما في وضع محكم داخل فلك 1s، لذا، فإن قابلية ذرة الهيليوم للاستقطاب صغيرة).

تزداد القوى التشتت التي تعرف بقوى لندن بزيادة الوزن المولي؛ لأنه بزيادة الكتلة المولية يزداد عدد الإلكترونات. ومن هنا، فإن قوة القوى التشتت تزداد بزيادة عدد الإلكترونات. وعلاوة على ذلك، فإن زيادة الكتلة المولية تعني زيادة حجم الذرة، وهذا يعني سهولة الاستقطاب للذرة. والسبب هو أن الإلكترونات الخارجية يصل ارتباطها بالذرة. يقارن الجدول 2.12 درجات الانصهار لمواد متشابهة تتكون من جزيئات غير قطبية. وكما هو متوقع، فإن درجة الانصهار تزداد بزيادة عدد الإلكترونات في الجزيء. هذه الجزيئات التي في الجدول كلها غير قطبية، لذا فالقوى الموجودة بين الجزيئات هي قوى تشتت. وفي كثير من الحالات، نجد أن قيمة القوى التشتت قريبة من قيمة قوى ثنائي القطب - ثنائي القطب بين الجزيئات أو أكبر منها. فمثلاً، درجة غليان CH_3F (-78.4°C) والمركب CCl_4 (76.5°C) على الرغم من أن العزم القطبي للجزيء CH_3F 1.8 D ، لكنه يقا على درجة حرارة أقل بكثير من الجزيء غير القطبي CCl_4 .

الجدول 2.12

درجات انصهار مركبات غير قطبية متشابهة

درجة الانصهار ($^\circ\text{C}$)	المركب
-182.5	CH_4
-150.0	CF_4
-23.0	CCl_4
90.0	CBr_4
171.0	Cl_4

إن CCl_4 يغلي على درجة حرارة أعلى بسبب وجود إلكترونات أكثر بكثير من الجزيء CH_3F . وهنا، فإن قيمة القوى التشتت أكبر بكثير من قيمة قوى ثنائي القطب — ثنائي القطب زائد القوى التشتت الموجودة في جزيء CH_3F . (لتسع في حسابنا ن القوى التشتت موجودة في الجزيئات جميعها، سواء أكانت أيونية أم قطبية، أم غير قطبية).

مثال 1.12

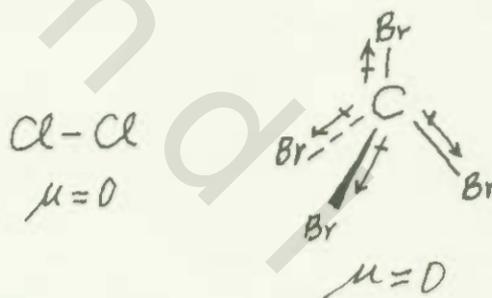
سا نوع (أنواع) القوى بين الجزيئات الموجودة بين أزواج المركبات الآتية: (أ) HBr ، و H_2S ، و Cl_2 ، (ب) Cl_2 ، و CBr_4 ، و I_2 ، و NO_3 ، و NH_3 ، و C_6H_6 .

لاستراتيجية: يجب تصنيف المواد إلى ثلاث فئات هي: أيونية، وقطبية (لها عزم قطبي) وغير قطبية. تأخذ في الحسبان أن القوى التشتت موجودة بين المواد جميعها.

لحل: (أ) HBr ، و H_2S مركبان قطبيين. لذلك، فإن قوى التجاذب الموجودة بين الجزيئات عبارة عن هائي القطب — ثنائي القطب إضافة إلى القوى التشتت.



(ب) Cl_2 و CBr_4 مركبان غير قطبيين. لذا، فالقوى الموجودة بين الجزيئات عبارة عن قوى تشتت.



(ج) I_2 ، جزيء هائي الذرة متماثل. لذا، فهو جزيء غير قطبي، استناداً إلى ذلك، فإن القوى الموجودة بين أيون NO_3 عبارة عن أيون — ثنائي القطب المستحث، إضافة إلى القوى التشتت.

(د) NH_3 قطبي، و C_6H_6 غير قطبي. إذن، فستكون قوى الجزيئات البينية قوى تشتت فقط.

مربن تطبيقي: اذكر نوع (أنواع) قوى الجزيئات البينية في المواد الآتية: (أ) LiF ، (ب) CH_4 ، (ج) SO_2 .

مسألة مشابهة 10.12.

الربطة الهيدروجينية The Hydrogen Bond

إن درجة غليان المركبات المشابهة في المجموعة الواحدة في الجدول الدوري تزداد بزيادة الكتلة المولية عادة، ويعود سبب هذه الزيادة في درجة الغليان إلى الزيادة في عدد الإلكترونات التي تؤدي إلى زيادة القوى التشتت. إن مركبات الهيدروجين في مجموعة 4A تتبع هذه الزيادة، كما هو موضح في الشكل 6.12. يمد CH_4 أقل المركبات وزناً، وله أقل درجة غليان. أما SnH_4 فله أعلى درجة غليان، وله أعلى كتلة مولية أيضاً. في حين لا تتبع مركبات الهيدروجين من عناصر المجموعات: 5A، 6A، 7A هذا المسار.

في 3 سلسلة من هذه المجموعات، تكون درجة الغليان الأعلى للمركبات الأقل وزناً (NH_3 ، H_2O ، HF) على العكس

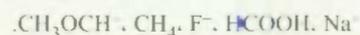
كهروسلبية عالية ونواة الهيدروجين. فمثلاً، الفلور له كهروسلبية أعلى من الأكسجين، لذا نتوقع أن تكون قوة
رابطة الهيدروجينية في السائل HF أكثر من H_2O . وفي حالة السيولة، تكون جزيئات HF مرتبة بشكل متعرج.



! درجة غليان أقل من درجة غليان الماء بسبب قدرة جزيء الماء على تكوين 4 روابط هيدروجينية. لذا، فإن
القوى الموجودة بين جزيئات الماء أقوى من القوى الموجودة في HF. وسناقش هذا في الفقرة 3.12 لاحقاً.

مثال 2.12

أي من المركبات الآتية ممكن أن يكون رابطة هيدروجينية مع الماء؟



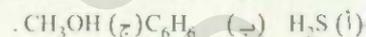
الاستراتيجية: لتكوين الرابطة الهيدروجينية مع الماء، يجب أن تحتوي المادة على أحد العناصر الذي له
كهروسلبية عالية (N، O، F) أو ذرة هيدروجين مرتبطة مع إحدى هذه الذرات.

الحل: لا يمكن أن يكون أي من CH_4 و Na^+ رابطة هيدروجينية مع الماء. ولكن قد يكون كل من CH_3OCH_3 ،
 $HCOOH$ ، F^- رابطة هيدروجينية مع الماء.



التحقق: لاحظ أن لدى $HCOOH$ (حمض الفورميك) القدرة على تكوين رابطة هيدروجينية مع الماء
بطريقتين مختلفتين.

تمرين تطبيقي: أي من المركبات الآتية ممكن أن يكون رابطة هيدروجينية مع نفسه:



مسألة مشابهة 2.12

يكون حمض الفورميك روابط هيدروجينية
مع جزيئين من الماء.

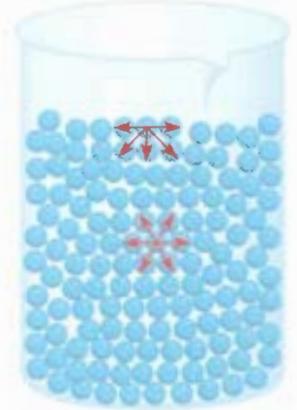
تعد القوى الجزيئية البينية ذات طبيعة تجاذب كما نوقش سابقاً. ولكنها تكون ذات طبيعة تنافر عند اقتراب
جزيئين من بعضهما، حيث تتنافر الإلكترونات كذلك، إضافة إلى تنافر أنوية الذرات. وتعتمد قيمة قوة التنافر على
المسافة بين الجزيئات: فهي تزداد كلما صغرت المسافة بينها. فعندما تكون المادة في حالة السيولة أو الصلابة، فإن
الجزيئات تكون قريبة من بعضها، وتصبح قوى التنافر محسوسة أكثر. وتقل قابليتها للانضغاط، وذلك بسبب قوى
التنافر.

3.12 خواص السوائل Properties of Liquids

إن القوى بين الجزيئات تؤدي إلى خواص معينة للسوائل. في هذا القسم، سندرس خاصيتين للسوائل هما: التوتر السطحي واللزوجة. ثم سندرس جزيئات الماء من حيث التركيب والخواص.

التوتر السطحي Surface Tension

تُجذب الجزيئات داخل السائل بفعل القوى الجزيئية البينية في الاتجاهات جميعها، لذا، فإن محصلة القوى تكون صفراً. وعندها، فإن الجزيئات لا تتحرك، وتقوم هذه القوى بجذب الجزيئات التي على السطح نحو الأسفل. الشكل 8.12 يوضح كيفية تجاذب الجزيئات في الداخل وعلى السطح.



الشكل 8.12

تأثير القوى بين الجزيئات على جزيء داخل السائل وجزيء آخر على سطح السائل.

تجذب القوى الجزيئية البينية الجزيئات التي على السطح، وتسحبها نحو الداخل ما يؤدي لى انضغاط السطح وكأنه غشاء مرن؛ فقطرات الماء الموجودة على سطح مشمع للسيارة هي مثال على ظاهرة التوتر السطحي. والسبب في ذلك عدم وجود أي نوع من التجاذب بين الماء (قطبي) والشمع (غير قطبي). تظهر هذه القطرات بأشكال كروية؛ لأن السطح الخارجي يميل إلى أن يكون أصغر ما يمكن. ويمكن ملاحظة هذه الظاهرة عند تسخين الفتحاح ومرور الماء عليه. (الشكل 9.12).

يدعى المقياس الذي يظهر لنا قوة هذا الغشاء المرن التوتر السطحي، الذي هو عبارة عن: كمية الضغط اللازمة لزيادة السطح الخارجي للسائل في وحدة مساحة واحدة (مثلاً 1 cm^2).

إن السوائل التي تحوي قوى جزيئية بينية كبيرة أيضاً لها توتر سطحي عالٍ. ونظراً لوجود الرابطة الهيدروجينية بين جزيئات الماء، ولأن الرابطة الهيدروجينية أقوى أنواع قوى التجاذب، فإن التوتر السطحي للماء أعلى من التوتر السطحي لمعظم السوائل.

مثال آخر على ظاهرة التوتر السطحي هو ارتفاع السوائل في الأنابيب الشعرية. الشكل 10.12 (أ) يبين لنا كيفية ارتفاع السوائل في الأنابيب الشعرية تلقائياً. عندما يرتفع الماء في الأنبوب الزجاجي، فإنه يكون غشاءً رقيقاً ملاصقاً للجدار، ويتقلص هذا الغشاء بفعل ظاهرة التوتر السطحي، حيث يؤدي إلى ارتفاع الماء في الأنبوب. وهناك نوعان من القوى المسؤولة عن ظاهرة ارتفاع السائل في الأنابيب الشعرية: الأولى هي التماسك، وهي التجاذب البيني بين الجزيئات المتشابهة (في هذه الحالة جزيئات الماء). أما القوة الثانية فتدعى التلاصق، وهي عبارة عن التجاذب بين الجزيئات غير المتشابهة (في هذه الحالة جزيئات الماء والزجاج) وإذا كانت قوى التلاصق أقوى من قوى التماسك، فإن السائل سيرتفع في الأنبوب كما هو موضح في الشكل 10.12 (أ) وسيستمر ارتفاع السائل حتى يسوي وزن السائل قوى التلاصق. إن هذه الظاهرة لا تنطبق على السوائل جميعها، فمثلاً نجد أن قوى التماسك في الزئبق أكبر من قوى التلاصق. فعندما نغمز أنبوباً شعرياً في وعاء يحوي زئبقاً، فإن مستوى الزئبق في الأنبوب سيكون أقل من المستوى في الوعاء، وهذا ما يوضحه لنا الشكل 10.12 (ب).

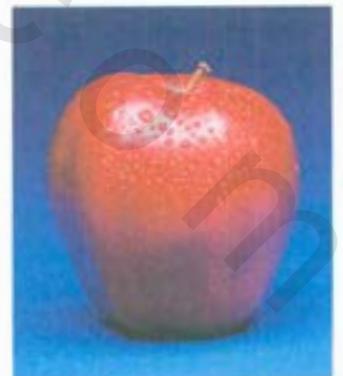
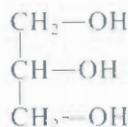


التوتر السطحي يجعل ناموسة الماء قادرة على المشي على سطحه.

اللزوجة Viscosity

هي مقاومة المائع للجريان. حيث كلما زادت اللزوجة، أصبح جريان السائل أصعب. وكلما زادت درجة الحرارة تقل اللزوجة.

الجليسرول سائل شفاف لا لون له، يستعمل في صناعة المتفجرات، والحبر، والمواد الزيفية. تزداد اللزوجة بازدياد القوى الجزيئية البينية. (الجدول 3.12). وتعد لزوجة الماء هي الأعلى من لزوجة كثير من لسوائل بسبب قدرته على تشكيل روابط هيدروجينية. أما لزوجة الجليسرول فهي أعلى من لزوجة السوائل التي ذكرت في الجدول (3.12) جميعها، ويعود السبب في ذلك إلى التركيب الكيميائي:

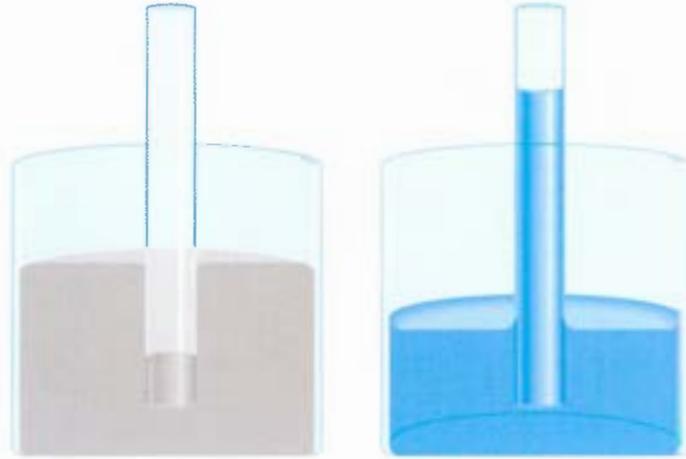


الشكل 9.12

قطرات الماء على سطح تفاحة مشمعة.

الشكل 10.12

(أ) عندما تكون قوى التلاصق أكبر من قوى التماسك (كما في حالة الماء) فإن السائل سيرتفع في الأنبوب. (ب) عندما تكون قوى التماسك أكبر من قوى التلاصق كما في حالة الزئبق. فسيهبط مستوى السائل في الأنبوب. لاحظ أن الغشاء الهلالي في أعلى الأنبوب يكون مقعراً في حالة الماء، وأما في حالة الزئبق فيكون محدباً.



(ب)

(أ)

و جليسرول كلما. في قدرته على تكوين روابط هيدروجينية. حيث يمتلك كل جزيء جليسرول ثلاث مجموعات من OH التي قد تشارك بثلاث روابط هيدروجينية مع جزيئات أخرى من الجليسرول. إضافة إلى وجود عامل آخر، وهو أشكال الجزيئات فهي التي تأخذ شكل الشبكية الذي تصعب فيه عملية الانسياب، لذا تزداد لزوجة الجليسرول. فداد لزوجتها.

بنية الماء وخواصه The Structure and Properties of Water

الجليسرول سائل شفاف لا لون له، يستعمل في صناعة المتفجرات والحرير، والمواد الزيتية.

إذا الماء ليس له القدرة على تكوين روابط هيدروجينية يجب أن يكون غاز عند درجة حرارة لغرفة.

المادة شائعة على الأرض وله طبيعة نادرة؛ فالعمليات الحيوية جميعها تتضمن الماء، وهو مذيب ممتاز لكثير من المواد الأيونية-ولمواذ لديها المقدرة على تكوين روابط هيدروجينية أيضاً، يبين الجدول (2.6) أن الماء له حرارة نوعية عالية، والسبب أنه ليتم رفع درجة حرارة الماء لزيادة الطاقة الحركية للجزيئات، يجب أولاً أن تُكسَّر الروابط الهيدروجينية البينية، لذا يجب أن يمتص الماء قدراً كبيراً من الحرارة لترتفع درجة حرارته قليلاً. والعكس صحيح: يجب أن يفقد الماء الكثير من الحرارة لأجل خفض درجة حرارته قليلاً. ولهذا السبب، فإن البحيرات التي تحتوي على كميات كبيرة من الماء والمحيطات تجعل طقس المناطق القريبة منها لطيفاً؛ فهي تمتص الحرارة صيفاً، وتبعثها شتاءً، مع تغير طفيف في درجة حرارة الماء.

جدول 3.12 لزوجة بعض السوائل عند درجة حرارة 20°C

السائل	اللزوجة (N s m ⁻²) *
سيتون (C ₃ H ₆ O)	3.16 × 10 ⁻⁴
تزين (C ₆ H ₆)	3.25 × 10 ⁻⁴
حم	4 × 10 ⁻³
جاعي كلوريد الكربون (CCl ₄)	9.69 × 10 ⁻⁴
سائي الأثير الأثير (C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅)	2.33 × 10 ⁻⁴
يثانول (C ₂ H ₅ OH)	1.20 × 10 ⁻³
جليسرول (C ₃ F ₈ O ₃)	1.49
تبق (Hg)	1.55 × 10 ³
ماء (H ₂ O)	1.01 × 10 ³

* وحدة اللزوجة في النظام العالمي للوحدات هي نيوتن ثانية لكل متر مربع.

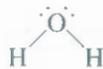
الشكل 11.12

اليسار: مكعب ثلج يطفو على سطح الماء اليميني: بنزين صلب في قاع كأس من البنزين السائل.



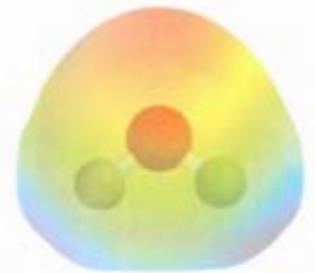
إن كثافة الماء في حالة الصلابة أقل من كثافته في حالة السيولة، وهذه أكبر ميزة مهمة له: فمكعب الثلج يطفو على سطح الماء، أما معظم المواد، فكثافة المادة الصلبة أكبر من كثافتها في حالة السيولة، لذا فهي تكون في القاع (الشكل 11.12).

لفهم لماذا يتصرف الماء بشكل مختلف، لنعد إلى الفصل التاسع، وندرس التركيب الإلكتروني له. كما نعلم هناك زوجان من الإلكترونات غير الرابطة على ذرة الأكسجين:



على الرغم من أن الكثير من المركبات تشكل روابط بينية هيدروجينية، فإن الفرق بين الماء و لجزيئات الأخرى القطبية، مثل NH_3 و HF هو أن ذرة الأكسجين تحمل زوجين من الإلكترونات غير الرابطة. لذا، لديها القدرة على تشكيل رابطتين هيدروجينيتين. ومن ثم، فإن جزيئات الماء ترتبط مع بعضها عبر شبكة. وكل جزيء ماء يرتبط مع أربعة جزيئات ماء بشكل هرم رباعي؛ اثنان عبر الروابط التساهمية، والاثنان الأخران عبر الروابط الهيدروجينية. أما بالنسبة إلى مركبي HF و NH_3 فإنهما يرتبطان مع بعضهما بشكل سلاسل أو دوائر، وليس أشكال ذات ثلاثة أبعاد.

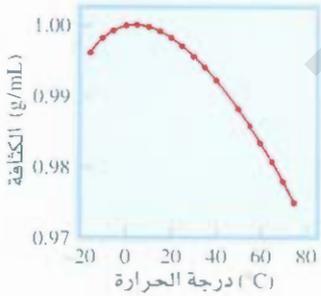
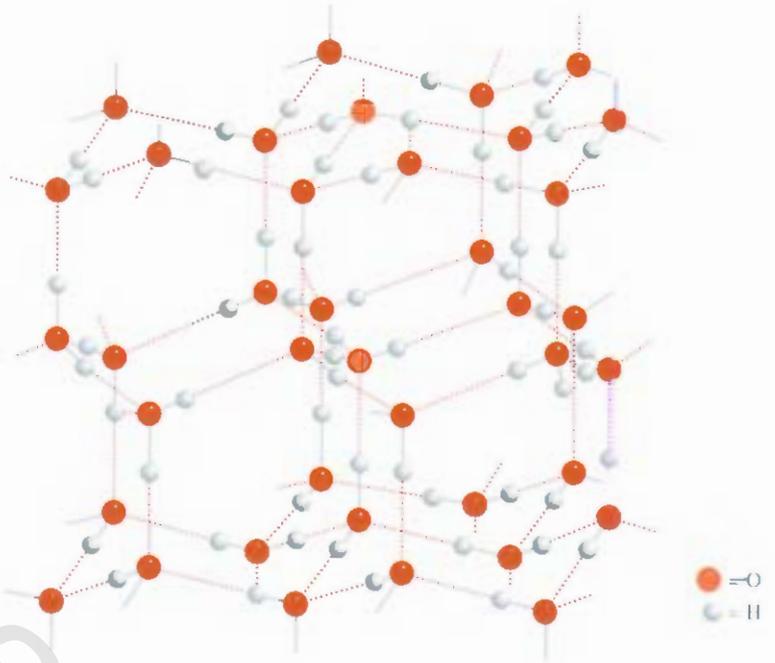
إن البناء المرتب للثلج ذي الأبعاد الثلاثة (الشكل 12.12) يمنع تقارب الجزيئات من بعضها وعند ذوبان الثلج عند درجة الانصهار، فإن بعض جزيئات الماء لها طاقة حركية عالية كافية للتغلب على الروابط لهيدروجينية، حيث تصبح الشبكة ذات الأبعاد الثلاثة عبارة عن عنقايد صغيرة. ونتيجة لذلك، يزداد عدد الجزيئات في وحدة الحجم في حالة السيولة. ومن ثم، فإن الكثافة تزداد mass/volume . فبزيادة درجة الحرارة، تزداد عدد الجزيئات التي تحرر نفسها من الروابط الهيدروجينية، وهكذا بزيادة درجة الحرارة تزداد كثافة الماء حتى فوق درجة الانصهار بقليل، وفي الوقت نفسه يتمدد الماء عندما يسخن، وتخفض الكثافة. فالعملتان: الهروب من الشبكة ذات الأبعاد الثلاثة وزيادة حجم الماء متعاكستان. ويعتمد أيهما لها تأثير أكبر في درجة الحرارة، فبين 4°C إلى 0°C ، نجد أن الهروب من الشبكة ذات الأبعاد الثلاثة يكون أكبر. وعند أعلى من 4°C ، فإن التمدد الحراري يسيطر، وتخفض الكثافة بزيادة درجة الحرارة (الشكل 13.12).



رسم توضيحي للوضع الإلكتروني للماء.

الشكل 12.12

الشكل البياني للثلج ذو الأبعاد الثلاثة. ترتبط كل ذرة أكسجين مع أربع ذرات هيدروجين. تمثل الخطوط القصيرة الروابط التساهمية، في حين تمثل الخطوط المقطعة الطويلة الروابط الهيدروجينية الضعيفة بين O و H. ويوضح لنا الفراغ في الشكل سبب انخفاض كثافة الثلج.



الشكل 13.12

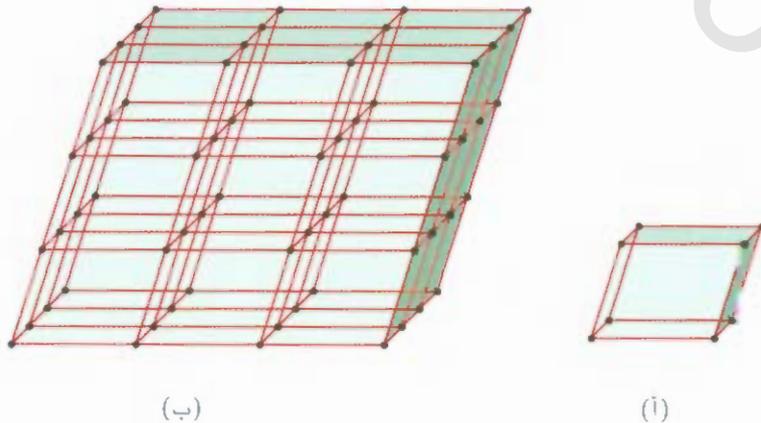
رسم بياني للماء: الكثافة مقابل درجة الحرارة. أعلى كثافة للماء عند 4°C . كثافة الثلج تقريباً 0.92 g/cm^3 على 0°C .

هناك تصنيفان للمواد الصلبة هما: مبلور وغير مبلور. فالثلج عبارة عن الصلب المبلور، مرتب كثيراً، صلباً. أيوناته أو جزيئاته أو ذراته لها مواقع محددة، عندما يكون التجاذب بينها أعلى ما يمكن. إن القوى المسؤولة عن استقرار البلورة هي: أيونية، تساهمية، فان ديرفال، روابط هيدروجينية. أو دمج لهذه القوى. أما الصلب غير البلوري مثل الزجاج، فإنه يقتصر إلى الترتيب المحدد والانتظام بعيد المدى كذلك. وسنركز في هذه الفقرة على بناء المواد الصلبة البلورية.

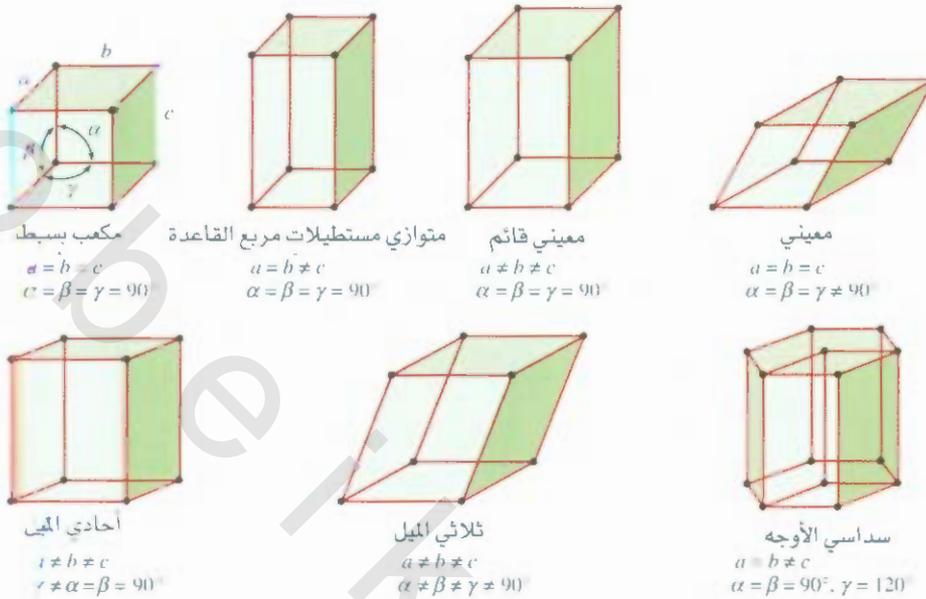
في البلورة الصلبة، هناك وحدة بنوية مكررة تدعى خلية وحدوية. الشكل 14.12 يوضح لنا الخلية الوحدوية وأمتدتها في ثلاثة أبعاد. كل كرة تمثل ذرة، أو جزيئاً، أو أيوناً تدعى النقطة الشبيكية. ولكن في كثير من البلورات، لا تحوي النقطة الشبيكية على ذرة، أو جزيء، أو أيون أحياناً. في الواقع، هناك ذرات عدة، أو جزيئات، أو أيونات مرتبة بشكل متماثل عند نقطة الشبيكية. وللسهولة: سنفترض وجود ذرة في كل نقطة شبيكية.

الشكل 14.12

(أ) خلية وحدوية (ب) امتداد هذه الخلية والكرات السوداء تمثل ذرات أو جزيئات.



4 12 البناء البلوري Crystal Structure



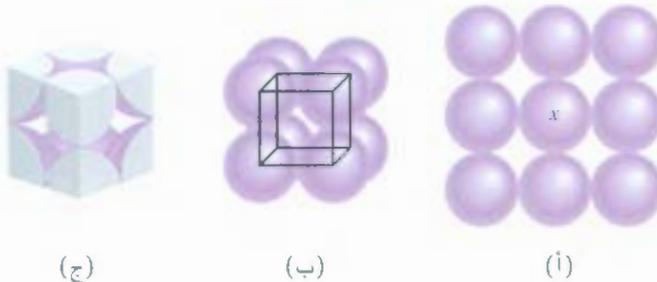
الشكل 15.12

أنواع الخلية الوحديوية السبعة. الزاوية α بين الحواف b و c والزاوية β بين الحواف a و c والزاوية γ بين الحواف a و b .

توصف كل بلورة صلبة بأحد هذه الأنواع السبعة من الخلية الوحديوية التي وضحتها الشكل 15.12. ويعدّ الشكل الهندسي للخلية الوحديوية المكعبة البسيطة أسهل الأنواع بسبب تساوي الأضلاع والزاويا. وتكتسب كل خلية وحديوية تتكرر في الفراغ بثلاثة أبعاد مميزات البلورة الصلبة.

الكرات المرصوصة Packing Spheres

يمكن فهم الأساسيات الهندسية اللازمة لتكوين البلورة باستعمال كرات متماثلة. ورضها بطرق مختلفة (مثلاً كرات تنس الطاولة) لتكوين بناء من ثلاثة أبعاد. إن طريقة ترتيب هذه الكرات هي التي تحدد نوع الخلية الوحديوية. الحالة البسيطة لترتيب طبقة من الكرات تظهر في الشكل 16.12 (أ). ويتكون البناء ذو الأبعاد الثلاثة من خلال تكوين طبقة فوق طبقة؛ بحيث تكون الكرات فوق بعضها.



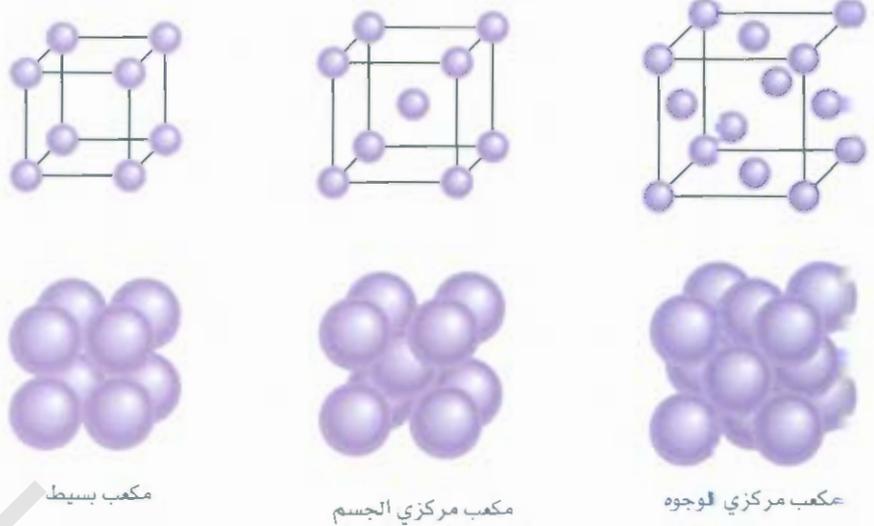
الشكل 16.12

ترتيب الكرات المتماثلة في خلية مكعبة بسيطة. (أ) عرض من الأعلى لطبقة واحدة من الكرات. (ب) تعريف الخلية المكعبة البسيطة (ج) كل كرة محاطة بثماني خلايا وحدوية. وهناك ثمانية رؤوس للمكعب. وإن هناك ما يكافئ كرة واحدة كاملة داخل الخلية الوحديوية.

رسوم متحركة
كرات مرصوصة
رسوم متحركة ARIS

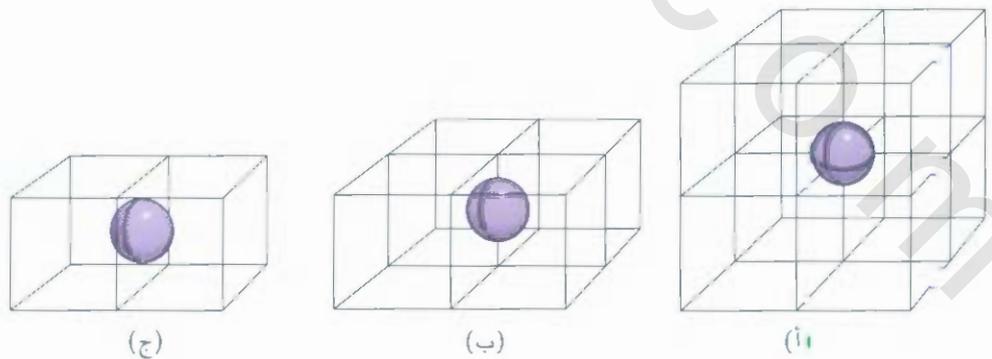
الشكل 17.12

ثلاثة أنواع من الخلايا المكعبة.
الكرات تمثل الذرات، والحزبيئات
والأيونات عند تلامسها في
الخلايا المكعبة.



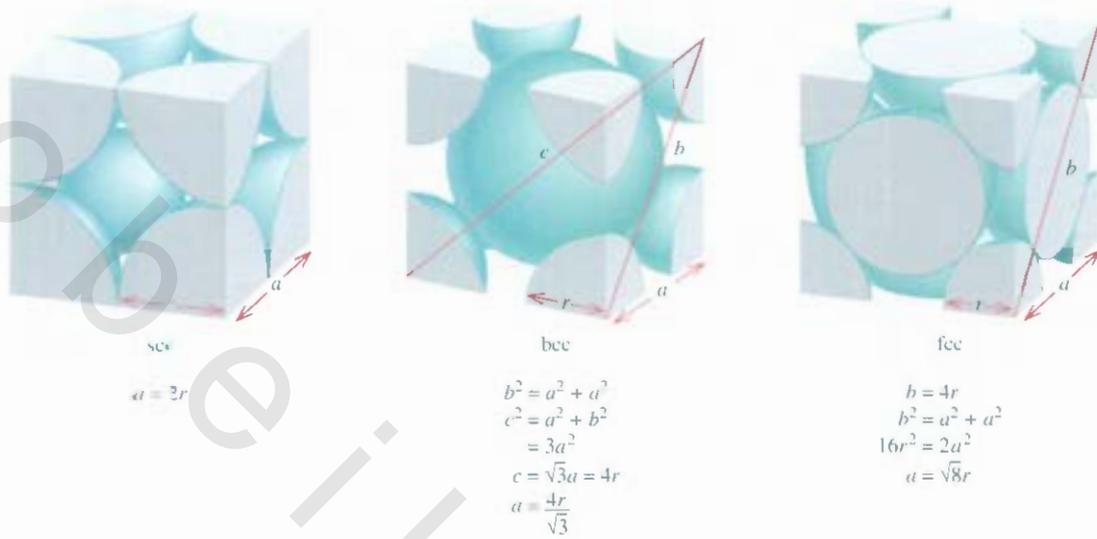
قد تتمثل هذه الطريقة على طبقات كثيرة مثل حالة البلورة. إن التركيز على الكرة الموسومة بالعلامة x تلامس أربع كرات في الطبقة نفسها، وكرة ثانية في الطبقة العليا، وكرة ثالثة في الطبقة السفلى. كل كرة تشبه هذا الترتيب يقال إنها تحمل الرقم التناسقي 6 لأنها تلامس 6 من الكرات المجاورة. ويشير رقم التناسق إلى: عدد الذرات (أو أيونات) التي تحيط بذرة واحدة (أو أيون) في البلورة الشبكية، ويطلق على الوحدة المكررة في هذه المصنوفة الخلية المكعبة البسيطة (Simple (SCC) Cubic Cell [الشكل 16.12 (ب)] أما الأنواع الأخرى من الخلايا المكعبة، فيطلق عليها خلية مكعبة مركزية الجسم (bcc) body - Centered أو خلية مكعبة مركزية الوجه (fcc) face - centered cubic cell (الشكل 17.12). يختلف المكعب مركزي الجسم عن المكعب البسيط في أن الطبقة الثانية من الكرات تملأ الفراغات التي بين الكرات في الطبقة الأولى وكرات الطبقة الثالثة في الفراغات التي بين الكرات في الطبقة الثانية، والكرات في هذا التشكيل تحمل رقم تناسق 8 (كل كرة تلامس 4 كرات في الطبقة العليا و4 كرات في الطبقة الدنيا)، في المكعب المركزي الوجوه، في كل من الوجوه الستة هناك كرة في المركز، و8 كرات على رؤوس المكعب، لذا، فرقم التناسق لكل كرة = 12.

ولأن كل خلية وحدوية قريبة من خلية وحدوية أخرى في البلورة الصلبة، فإن الذرات جميعها تشارك الذرات الأخرى المجاورة. مثلاً، في أنواع الخلايا المكعبة جميعها، كل ذرة على رأس المكعب تنتمي إلى ثماني خلايا وحدوية [الشكل 18.12 (أ)]:



الشكل 18.12

(أ) كل ذرة على رأس المكعب تشارك ثماني خلايا وحدوية (ب) الذرة التي تكون على الحافة تشارك أربع خلايا وحدوية. (ج) الذرة المركزي على وجه المكعب تشارك خليتين وحدويتين.



الشكل 19.12

العلاقة بين طول الحافة (a) ونصف قطر الذرة (r) في الخلية المكعبة البسيطة (SCC). الخلية المكعبة المركزية الجسم (bcc). الخلية المكعبة المركزية الوجوه (fcc).

الخلية التي تكون على الحافة تشارك أربع خلايا وحدوية [الشكل 18.12 (ب)] في حين تشارك لخلية مركزية الوجوه خليتين وحدويتين [الشكل 18.12 (ج)]. ولأن كل كرة على رأس المكعب تشارك ثمانية خلايا وحدوية، ولأن منك ثمانية رؤوس للمكعب أيضاً، إذن، هناك ما يعادل كرة واحدة كاملة داخل الخلية المكعبة البسيطة (الشكل 18.12). إن الخلية المكعبة مركزية الجسم تحتوي على ما يعادل كرتين كاملتين؛ واحدة في المركز، والأخرى تشارك صلي كرات على رؤوس المكعب. أما الخلية المكعبة مركزية الوجوه فتحتوي أربع كرات كاملة؛ ثلاثة على الوجوه، ورابعة تشارك ثمانية كرات على رؤوس المكعب.

الشكل 19.12 يلخص العلاقة بين نصف قطر الذرة وطول الحافة a للخلية المكعبة البسيطة والخلية المكعبة مركزية الجسم، والخلية المكعبة مركزية الوجوه، ومن هذه العلاقة، تُحسب كثافة البلورة. كما ظهر لنا المثال 3.12.

مثال 3.12

يتبلور الذهب (Au) في مكعب مرصوص (خلية مكعب مركزي الوجوه) وكثافته تساوي 19.3 g/cm^3 . احسب نصف قطر الذرة للذهب بالبيكومتر (picometers).

الاستراتيجية: نود أن نحسب نصف قطر ذرة الذهب. إن علاقة الشكل للخلية المكعبة مركزية الوجوه بين نصف القطر (r) وطول الحافة (a) كما يوضح لنا الشكل (9.12) هي $a = \sqrt{8}r$. إذن، لحساب r لذرة Au يجب علينا أن نحسب a . حجم المكعب يساوي $V = a^3$ أو $V = \sqrt[3]{V}$. إذن، إذا تم حساب حجم الحبة الوحديوية. أمكننا حساب a . في السؤال تم تزويدنا بالكثافة

$$\text{الكثافة} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الحجم}}$$

↑ المراد إيجادها
↑ نرغب في حسابها

ترتيب خطوات الحل يكون على الشكل الآتي:

كثافة الخلية ← حجم الخلية ← طول الحافة ← نصف قطر ذرة Au

الحل:

خطوة 1: لحساب الحجم من الكثافة: يجب حساب كتلة الخلية الوحيدة. كل خلية وحيدة لها ثمانية رؤوس وستة وجوه. عدد الذرات الكلي في هذه الخلية، وبالرجوع إلى الشكل 18.12 هو:

$$\left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$$

كتلة الخلية الوحيدة بالجرامات =

$$m = \frac{4 \text{ atoms}}{1 \text{ unit cell}} \times \frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ atoms}} \times \frac{197.0 \text{ g Au}}{1 \text{ mol Au}}$$

$$= 1.31 \times 10^{-21} \text{ g/unit cell}$$

من تعريف الكثافة ($d=m/v$)، حجم الخلية الوحيدة يحسب كما يأتي:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{1.31 \times 10^{-21} \text{ g}}{19.3 \text{ g/cm}^3} = 6.79 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

خطوة 2: لحساب طول الحافة (a) من الحجم، الجذر التكعيبي للحجم فقط:

$$a = \sqrt[3]{V}$$

$$= \sqrt[3]{6.79 \times 10^{-23} \text{ cm}^3}$$

$$= 4.08 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

خطوة 3: لحساب نصف القطر (r) لذرة Au من الشكل 19.12، والعلاقة بين نصف القطر طول الحافة:

$$a = \sqrt{8}r$$

إذن

$$r = \frac{a}{\sqrt{8}} = \frac{4.08 \times 10^{-8} \text{ cm}}{\sqrt{8}}$$

$$= 1.44 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$= 1.44 \times 10^{-8} \text{ cm} \times \frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}} \times \frac{1 \text{ pm}}{1 \times 10^{-12} \text{ m}}$$

$$= 144 \text{ pm}$$

مسألة مشابهة 48.12.

تمرين تطبيقي: عندما تبلور الفضة، تكون خلية وحيدة مركزية الوجوه. طول الحافة = 408.7 pm. احسب كثافة الفضة.

12.5 الروابط في المواد الصلبة Bonding in Solids

إن التركيب البنائي، وخواص المواد البلورية مثل درجة الانصهار، والكثافة، والقساوة، تحدد جميعها بنوع قوى التجاذب التي بين الجسيمات الصغيرة. ويتم تصنيف البلورة تبعاً لنوع قوى التجاذب. سواءً أكانت: أيونية، أم جزيئية، أم تساهمية أم فلزية (الجدول 4.12)

الجدول 4.12 أنواع البلورات وخواص عامة

نوع البلورة	القوة (القوى) التي تمسك الوحدات مع بعضها	خواص عامة	أمثلة
أيونية	الإلكتروستاتيكي	قاس، هش، درجة انصهار عالية، موصل ضعيف للكهرباء والحرارة.	NaCl, LiF, MgO, CaCO ₃
جزيئية *	قوى تشتت، ثنائي القطب ثنائي القطب روابط يدروجينية	لين، درجة الانصهار منخفضة، موصل ضعيف للحرارة والكهرباء.	Ar, CO ₂ , I ₂ , H ₂ O, C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (sucrose)
تساهمية	رابطة تساهمية	قاس، درجة انصهار عالية، موصل ضعيف للحرارة والكهرباء.	** (الماء س) كوارتز) SiO ₂
فلزية	رابطة فلزية	لين وقاس، درجة الانصهار منخفضة إلى عالية، موصل جيد للحرارة والكهرباء.	المعادن جميعها مثل Na, Mg, Fe, Cu

* في هذا التصنيف، البلورات التي تتكون من ذرات منفردة.

** الماس موصل جيد للحرارة.

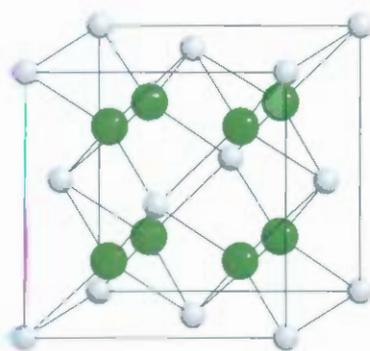
البلورة الأيونية Ionic Crystals

تتكون البلورة الأيونية من أيونات متماسكة مع بعضها برابطة أيونية. ويعتمد التركيب البنائي لها على شحنة الأيونين الموجب والسالب، إضافة إلى نصف القطر لكل من الأيونات. ناقشنا سابقاً التركيب البنائي لبلورة NaCl التي تركيبها شبكة متمركزة الوجوه (الشكل 20.12).

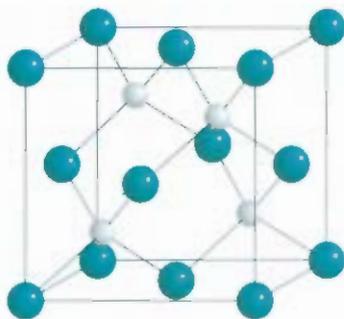
الشكل 20.12 يظهر لنا التركيب البنائي لثلاث بلورات أيونية هي: CsCl، و ZnS، و CaF₂. ولأن Cs كبير من Na، فإن بلورة CsCl شبكة مكعبة بسيطة. ZnS له بناء Zinc blende الذي يتركز على أنه شبكة مكعبة مركزية الوجوه. إذا كانت الأيونات S²⁻ على رؤوس المكعب، فإن أيونات Zn²⁺ ستأخذ موقع ربع المسافة على كل قطر داخلي فيه. وهناك مركبات أيونية مشابهة لبناء Zinc blende مثل CuCl، BeS، CdS، و Hg₂ أما CaF₂ فه تركيب Fluorite. توجد أيونات Ca²⁺ على رؤوس الشبكة. ويحاط كل أيون F⁻ بأربعة أيونات Ca²⁺ بشكل هرم رباعي الأوجه. وهذه المركبات هي: SrF₂، و BaF₂، و BaCl₂، و PbF₂ وجميعها لها تركيب Fluorite.



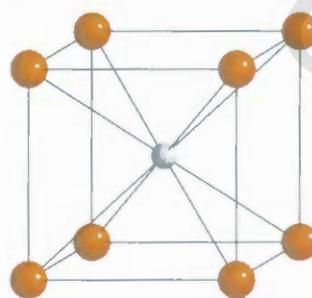
هذه بلورات عملاقة من بوتاسيوم ثنائي الهيدروجين الفوسفات، تم تجميعها داخل المختبر. أكبر هذه البلورات تزن 701 Ib.



(ج)



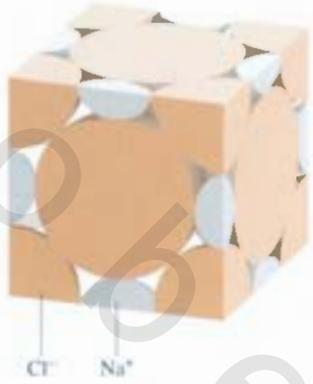
(ب)



(أ)

الشكل 20.12

البناء البلوري لكل من (أ) CsCl، (ب) ZnS، (ج) CaF₂. حيث تمثل الكرة الصغيرة في كل من هذه الأشكال الأيون الموجب.



الشكل 21.12

أماكن الأيونات Na^+ و Cl^- في خلية مكعبة وحدوية مركزية الوجوه.

مسألة مشابهة 47.12

إن انصهار مواد الصلبة الأيونية عالية؛ وهذا يدل على قوة تماسك الأيونات بعضها مع بعض. وإن هذه المواد السلبة لا توصل التيار الكهربائي؛ لأن الأيونات ثابتة في أماكنها دون حركة. أما مصهور هذه المواد (أو عند إذابتها في الماء) فإنه موصل للتيار الكهربائي؛ لأن الأيونات تتحرك بحرية بشكل أكبر.

مثال 4.12

ما عدد Na^+ و Cl^- في كل خلية وحدوية في البلورة $NaCl$ ؟

الحل: بلورة $NaCl$ هي شبكة مكعبة مركزية الوجوه. والشكل 12.2 يوضح لنا أن أيون Na^+ في مركز الخلية وحدوية. ويوجد على الحواف 12 أيوناً من أيونات Na^+ . ولأن كل أيون Na^+ يشارك أربع خلايا وحدوية. إذن، فالعدد الكلي من أيونات $Na^+ = 4 = (12 \times \frac{1}{4}) + 1$. وإن هناك 6 أيونات Cl^- متمركزة على الوجوه، و 8 أيونات Cl^- على الزوايا.

بكل أيون متمركز الوجه يشترك بين خليتين وحدويتين، وكل زاوية تشارك 8 خلايا وحدوية (انظر الشكل 18.12). وهكذا، فالعدد الكلي من أيونات $Cl^- = 4 = (8 \times \frac{1}{8}) + (6 \times \frac{1}{2})$. إذن، هناك 4 أيونات من Na^+ ، و 4 أيونات من Cl^- في خلية وحدوية $NaCl$. والشكل 21.12 يوضح لنا أماكن أيونات Na^+ و Cl^- في الخلايا الوحدوية.

تمرين تطبيقي: ما عدد الذرات الموجودة في المكعب المركزي الوجوه؟ افترض أن الذرات جميعها ستأخذ مكانها في شبكة.

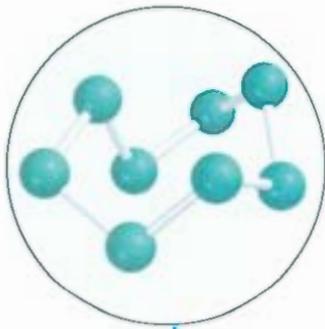
السورة الجزيئية Molecular Crystals

تتصن البلورة الجزيئية من ذرات أو جزيئات مرتبطة مع بعضها بروابط فان ديرفال و / أو روابط هيدروجينية. ويعد ثنائي أكسيد الكبريت (SO_2) مثلاً على البلورة الجزيئية. إن الرابطة السائدة في هذه البلورة هي ثنائي القطب - ثنائي القطب. وإن لرابطة الهيدروجينية هي المسؤولة عن شبكة الثلج ذي الأبعاد الثلاثة (الشكل 12.12). وهناك أمثلة أخرى على السورة الجزيئية: I_2 ، P_4 ، S_8 .

بشكل عام - باستثناء الثلج - فإن الجزيئات في البلورات الجزيئية قريبة من بعضها ومتراصة كما يسمح الحجم والشكل. ولأن قوى فان ديرفال والروابط الهيدروجينية ضعيفة مقارنة بالروابط التساهمية والأيونية، فإن تكسير البلورات الجزيئية أسهل من تكسير كل من البلورات التساهمية والأيونية. وتتصهر معظم البلورات الجزيئية على درجة حرارة أقل من $200^\circ C$.

السورة التساهمية Covalent Crystals

في السورات التساهمية (أحياناً تدعى الشبكة البلورية التساهمية) ترتبط الذرات مع بعضها بروابط تساهمية. وتكون شبكة بثلاثة أبعاد. إن الجزيئات لا توجد في أماكن محددة كما توجد في البلورات الجزيئية. وهناك مثال مشهور على هذا النوع من البلورات هو نوعا الكربون المتأصل: الماس والجرافيت (انظر الشكل 14.8). ففي بلورة الماس، تخلط كل ذرة كربون بأربع ذرات كربون بشكل هرم رباعي (الشكل 22.12). والروابط التساهمية القوية الموجودة في الشبكة ذات الأبعاد الثلاثة هي المسؤولة عن التساوي غير العادية الموجودة فيه (وهو من أقوى المواد المعروفة) وارتفاع درجة انصهاره ($3550^\circ C$). وأما في جرافيت، فتترتب ذرات الكربون مع بعضها بشكل حلقي مكون من ست ذرات. والتهجين في هذه الذرات عبارة عن sp^2 وكل ذرة مرتبطة بروابط تساهمية مع ثلاث ذرات أخرى. ويرتبط الفلك الثالث من أفلاك p غير المهجن بفلك غير مهجن من الذرة القريبة عبر الرابطة باي في الحقيقة. ولأن الإلكترونات في أفلاك $2p$ حرة الحركة، فإن هذا يجعل الجرافيت موصلًا جيداً للكهرباء عير صفائح ذرات الكربون. والطبقات فيه مرتبطة مع بعضها بواسطة قوى فان ديرفال. أما قساوة الجرافيت فتعزى إلى القوى التساهمية. ولأن طبقات الجرافيت تنزلق فوق بعضها، فإنه يستعمل في المواد الزيتية وفي أفلام الرصاص كذلك، وفي شرائط حبر الطباعة، وفي آلات الطباعة أيضاً.

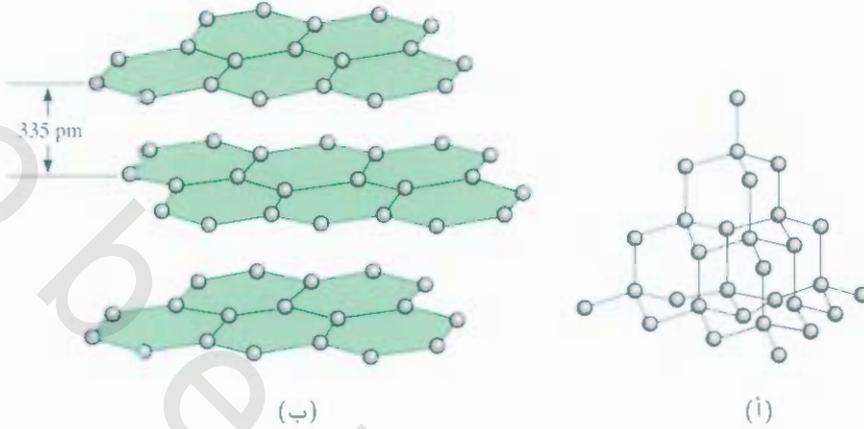


الكبريت

يصنع القطب المركزي الداخلي في البطاريات المستخدمة في لصابيح من الكربون.

الشكل 22.12

(أ) التركيب البنائي للماس. كل ذرة كربون مرتبطة مع أربع ذرات كربون أخرى بشكل هرم رباعي (ب) التركيب البنائي للجرافيت. المسافة بين الطبقات 335 pm.



هناك نوع آخر من البلورة التساهمية هو الكوارتز (SiO_2). مواقع ذرات السيليكون في بلور الكوارتز مشابه لمواقع ذرات الكربون في بلورة الماس، ولكن هنا توجد ذرة أكسجين واحدة بين كل ذرتي سيليكون. ولأن هناك فرقاً في الكهروسلبية بين السيليكون والأكسجين (ارجع إلى الشكل 4.9)، فإن الرابطة $\text{O}-\text{Si}$ ستكون قطبية. ومع ذلك فإن SiO_2 يشابه الماس في كثير من النواحي. منها الصلابة ودرجة الانصهار العالية (1610°C).

البلورة الفلزية Metallic Crystals

في الواقع، إن بناء البلورة الفلزية هو الأبسط للتعامل معه. وذلك لأن كل نقطة على الشبكة هناك ذرة تحلها من المعدن نفسه. يختلف الترابط في المعادن عن الترابط في الأنواع الأخرى من البلورات، والسبب في ذلك أن الإلكترونات الترابطية في هذا النوع من البلورات تكون غير ثابتة، وهي موزعة على البلورة كلها. وفي الحقيقة، يمكن تخيل ذرات المعدن في البلورة على أنها مجموعة من أيونات موجبة مغمورة في بحر من إلكترونات التكافؤ غير الثابتة (الشكل 23.12). وترجع قوة المعدن إلى قوة التماسك الناجمة عن الإلكترونات غير الثابتة التي تزيد بزيادة عدد الإلكترونات المتاحة للترابط. ومثال ذلك أن درجة انصهار الصوديوم التي تحتوي على إلكترون تكافؤ واحد هي 97.6°C ، أما درجة انصهار الألمنيوم الذي له ثلاثة إلكترونات تكافؤ فهي 660°C . ونظراً سهولة حركة هذه الإلكترونات، فإن المعادن موصلة جيدة للحرارة والكهرباء.

المواد الصلبة تكون أكثر استقراراً في حالة التبلور. ولكن إذا تم تكون المادة الصلبة بسرعة (على سبيل المثال تبريد السائل بسرعة)، فإن الذرات أو الجزيئات لا يكون لها الوقت الكافي لترتيب بعضها، ومن الممكن عندها أن تثبت في مواقع تختلف عن مواقعها المحددة. ويطلق على المادة الصلبة الناتجة غير بلورية. إن هذه المواد الصلبة غير البلورية، مثل الزجاج، تفتقر إلى الترتيب المعتاد في الأبعاد الثلاثة.

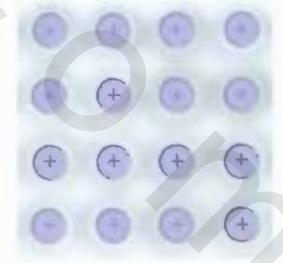
6.12 تغيرات الطور Phase Changes

لقد تم إعطاء نظرة عامة لحالات المادة الثلاث: الغازية، والسائلة، والصلبة في هذا الفصل والفصل الخامس أيضاً. وتدعى كل حالة من هذه الحالات طوراً، وهو عبارة عن: جزء متجانس من النظام متلامس مع الأجزاء الأخرى منه وتفصل بينها منطقة واضحة المعالم: فمكعب الثلج الذي يطفو على سطح الماء عبارة عن طورين من الماء - الطور الصلب (الثلج) والطور السائل (الماء). وتشعر التغيرات الطورية إلى التحولات من طور إلى آخر. ومنه التحولات تتم إما بإضافة طاقة (عادة تكون على شكل حرارة) أو إزالة حرارة. الفرق بين الغاز والبخار تم توضيحه في صفحة 133.



الكوارتز

هذه المقارنة للعناصر غير الانتقالية.

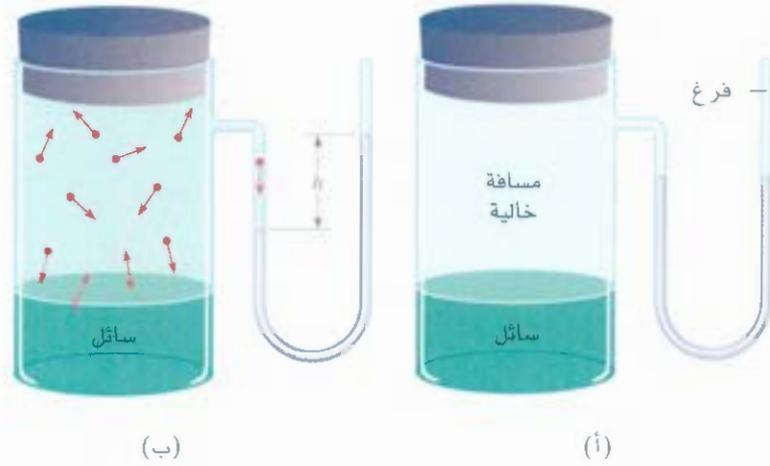


الشكل 23.12

مقطع عرضي في بلورة فلزية. كل دائرة تحوي شحنة موجبة عبارة عن النواة والإلكترونات الداخلية في ذرات المعدن. المنطقة الرمادية المحيطة للشحنات الموجبة للمعدن تشير إلى بحر من الإلكترونات المتحركة.

الشكل 24.12

جهاز لقياس الضغط البخاري (أ) قبل بداية التبخر (ب) عند الاتزان لا توجد تغيرات واضحة. في (ب) عدد الجزيئات التي تغادر سطح السائل تساوي عدد الجزيئات التي تعود إليه. الفرق في مستوى الزئبق (h) عبارة عن الضغط البخاري للسائل عند الاتزان على درجة الحرارة المحددة.



والجزيئات الطورية عبارة عن تغيرات فيزيائية اتسمت بترتيب الجزيئات؛ فالحالة الصلبة لها أعلى ترتيب، أما الحالة الغازية فلها أعلى عشوائية.

الاتزان بين السائل والغاز Liquid-Vapor Equilibrium

الضغط البخاري

لا تكون الجزيئات في السائل ثابتة في شبكة صلبة. وعلى الرغم من أنها لا تملك حرية الحركة كالحالة الغازية. لكن هذه الجزيئات في حركة مستمرة. ولأن السوائل أكثر كثافة من الغازات، فإن معدل التصادم في طور السائل أكثر من معدل التصادم في طور الغاز. وعند درجة حرارة معينة، فإن عدداً من الجزيئات في السائل تملك طاقة حركية كافية لتغادر السطح، حيث تدعى هذه العملية التبخر.

عندما يتبخر السائل، فإن لجزيئاته ضغطاً بخارياً. الجهاز الموجودة في الشكل 24.12 يوضح لنا مستوى الزئبق في أنبوب على شكل حرف U الذي يدعى مانوميتر. قبل عملية التبخر، يكون مستوى الزئبق في ذراعي الماء متساوياً. وما إن يبدأ التبخر، فإن بعض جزيئات السائل تغادر، وتتحول إلى الطور البخاري. وحتى يتم قياسي هذا الضغط يجب أن يكون عدد كبير من الجزيئات في الطور البخاري. إن عملية التبخر لا تستمر وقتاً غير محدد، فعندما تتوقف هذه العملية يستقر الفرق في مستوى الزئبق في الأنبوب، ولا يلاحظ هناك أي تغيير.

ماذا يحدث على المستوى الجزيئي خلال عملية التبخر؟ في البداية، تكون هناك عملية التبخر، حيث تنتقل الجزيئات من السائل إلى الفراغ الذي فوق السائل، ومن ثم يتكون الطور البخاري نتيجة زيادة عدد الجزيئات التي فوق سطح السائل.

وكلما زاد تركيز الجزيئات في الطور البخاري، فإن بعض الجزيئات ستعود إلى السائل. ويطلق على هذه العملية التكاثف وهي عملية تحدث بسبب تصادم أحد الجزيئات بسطح السائل، فيقع في شباك القوى الجزيئية البينية بين جزيئات السائل ويمكث هناك، إن معدل عملية التبخر يبقى ثابتاً بثبوت درجة الحرارة، ويزداد معدل التكاثف بزيادة تركيز الجزيئات في الطور البخاري، وعندما يحصل اتزان ديناميكي، وهو عبارة عن: معدل التغيير في اتجاه معين متوازن بمعدل التغيير في الاتجاه العكسي. ويمكن الوصول إلى هذا الاتزان عند تساوي معدل التسعة كل من التناقص والتبخر (الشكل 25.12). وتدعى قيمة الضغط البخاري عند الاتزان الديناميكي بين التكاثف والتبخر الضغط البخاري الاتزالي. وتختصر عادة بالضغط البخاري فقط، ولكن علينا أن نتذكر دائماً أن **الضغط البخاري** هو الضغط البخاري الاتزالي الذي يعد أكبر ضغط بخاري يمكن الحصول عليه على درجة حرارة معينة، وهو ثابت عند درجة حرارة ثابتة.

يتغير الضغط البخاري بتغير درجة الحرارة، ومع ذلك، فإن الخطوط البيانية للضغط البخاري مقابل درجة الحرارة لثلاثة سوائل موضحة في الشكل 26.12. نحن نعلم أن عدد الجزيئات التي تمتلك طاقة حركية عالية يزداد

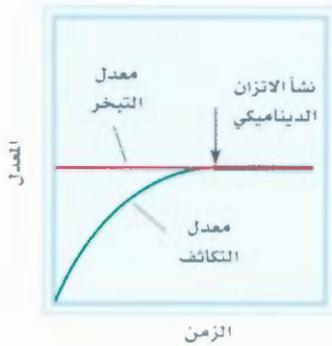
الفرق بين الغاز والبخار ثم

توضيحه في ص 133 .

رسم متحركة الصفح

البخاري عند الاتزان ARIS

رسم متحركة

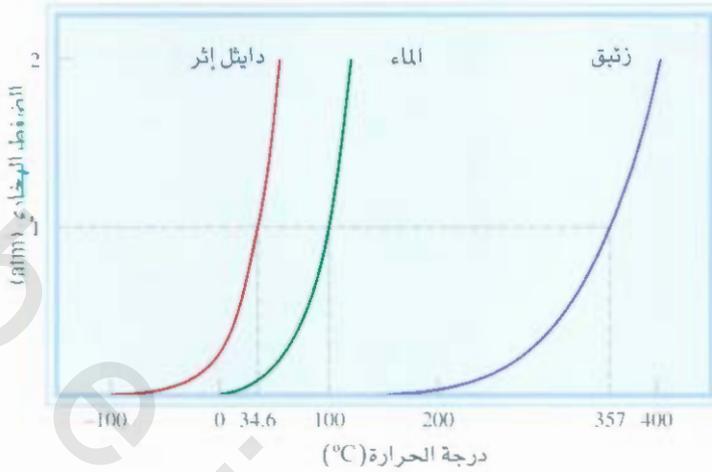


الشكل 25.12

مقارنة بين معدل سرعة التبخر

ومعدل سرعة التكاثف عند ثبوت

درجة الحرارة.



الشكل 26.12

الزيادة في الضغط البخاري مع زيادة درجة الحرارة لثلاثة سوائل. درجة الغليان العادية لهذه السوائل (على 1 atm) موضحة على المحور الأفقي.

بزيادة درجة الحرارة. ومن ثم، يزداد معدل التبخر. لهذا السبب، يزداد الضغط البخاري بزيادة درجة الحرارة. فمثلاً، الضغط البخاري للماء على درجة الحرارة 20°C يساوي 17.5 mmHg، ولكنه يرتفع إلى 760 mmHg على درجة الحرارة 100°C.

لا يعتمد انحناء الضغط البخاري على كمية السائل مادام هناك سائل موجود.

حرارة التبخر ودرجة الغليان

حرارة التبخر المولية هي مقياس للقوى الجزيئية البينية. (ΔH_{vap}) الحرارة المولية: هي الطاقة اللازمة (عادةً بالكيلو جول) لتبخير مول واحد من السائل. تتناسب حرارة التبخر المولية طردياً مع القوى الجزيئية البينية التي تزداد بزيادة هذه القوى. ولتحرير الجزيئات من سطح السائل، نحتاج إلى الكثير من الطاقة. ومن ثم فإن الضغط البخاري للسائل الذي يحتوي على قوى جزيئية عالية قليل. وحرارة تبخر مولية عالية نسبياً.

إن العلاقة الكمية بين الضغط البخاري P للسائل ودرجة الحرارة المطلقة T مشأً إليه في معادلة كلوزيوس

كلايرون Clausius Clapeyron

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + C \quad (1.12)$$

ففي هذه المعادلة. \ln تعني اللوغاريتم الطبيعي. و R هو ثابت الغازات (8.314 J K. mol)، و C عبارة عن

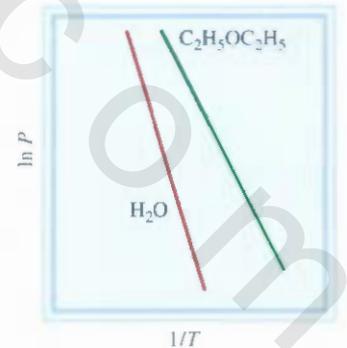
ثابت. إن معادلة كلوزيوس كلايرون هي معادلة خطية $y = mx + b$

$$\ln P = \left(-\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + C$$

$$\begin{array}{ccccccc} \updownarrow & & \updownarrow & & \updownarrow & & \updownarrow \\ y & = & m & & x & + & b \end{array}$$

فإذا تم قياس الضغط البخاري للسائل على درجات حرارة مختلفة، ورسم العلاقة البيانية بين $\ln P$ مقابل

$1/T$ ، من الخط البياني، عندها نحسب ميل الخط الذي يساوي $-\Delta H_{\text{vap}}/R$. (افترض أن ΔH_{vap} لا تعتمد على درجة الحرارة). هذه هي الطريقة التي يتم فيها تحديد حرارة التبخر. والشكل 27.12 يوضح العلاقة البيانية بين $\ln P$ مقابل $1/T$ للماء وثنائي إيثيل الإيثر ($C_2H_5OC_2H_5$). لاحظ أن خط الماء منحدراً أكثر؛ لأنه ميله أكثر، ومن ثم له ΔH_{vap} أكبر (الجدول 5.12).



الشكل 27.12

العلاقة البيانية بين $\ln P$ مقابل $1/T$ للماء وثنائي دايثيل إيثر. الميل لكل حالة تساوي $-\Delta H_{\text{vap}}/R$.

حرارة التبخر المولية لبعض السوائل

الجدول 5.12

ΔH_{vap} (kJ/mol)	درجة الغليان ($^{\circ}\text{C}$)*	ا دة
6.3	-186	أرجون (Ar)
31.0	80.1	بنزين C_6H_6
59.0	34.6	ثنائي إيثيل الإثير ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)
29.3	78.3	إيثانول $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
29.0	357	زئبق Hg
9.2	164-	ميثان CH_4
40.79	100	ماء H_2O

* ميسة على ضغط جوي يساوي 1 atm

إذا كانت لدينا قيمة ΔH_{vap} و P لسائل معين على درجة حرارة معينة، فإننا نستطيع استخدام معادلة كلويوس كلابرون لحساب الضغط البخاري للسائل على درجة حرارة أخرى. فمثلاً، على درجتَي الحرارة (T_1) و (T_2) يكون الضغطان البخاريان هما: P_1 و P_2 ونستطيع من المعادلة (1.12) كتابة:

$$\ln P_1 = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_1} + C \quad (2.2)$$

$$\ln P_2 = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_2} + C \quad (3.2)$$

بعد طرح المعادلة (3.12) من المعادلة (2.12) نحصل على

$$\begin{aligned} \ln P_1 - \ln P_2 &= -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_1} - \left(-\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_2} \right) \\ &= -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \end{aligned}$$

ومر ثم

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) \quad (4.12)$$



5.12 مثال

ثنائي إيثيل الإثير سائل عضوي متطاير قابل للاشتعال. والضغط البخاري له يساوي 401 mmHg على درجة الحرارة 18°C . احسب ضغطه البخاري على درجة الحرارة 32°C .

استراتيجية: لأن هناك قيمة لضغط البخار لثنائي إيثيل الإثير على درجة حرارة معينة، فالسؤال هو إيجاد الضغط البخاري على درجة حرارة أخرى. لذلك، سنستعين بالمعادلة (4.12). (يتبع)

الحل: الجدول 5.12 يشير إلى أن $\Delta H_{\text{vap}} = 26.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

المعطيات هي:

$$P_1 = 401 \text{ mmHg} \quad P_2 = ?$$

$$T_1 = 18^\circ\text{C} = 291 \text{ K} \quad T_2 = 32^\circ\text{C} = 305 \text{ K}$$

من المعادلة (4.12) لدينا

$$\ln \frac{401}{P_2} = \frac{26,000 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}} \left[\frac{291 \text{ K} - 305 \text{ K}}{(291 \text{ K})(305 \text{ K})} \right]$$

$$= -0.493$$

إذا أخذنا اللوغاريتم الطبيعي لهذا الرقم (وبالرجوع إلى الملحق 3) فإننا نحصل على:

$$\frac{401}{P_2} = e^{-0.493} = 0.611$$

ومن ثم

$$P_2 = 656 \text{ mmHg}$$

التحقق من الحل: نحن نتوقع أن الضغط البخاري يكون أعلى على درجات حرارة أعلى. لذلك، فإن الإجابة منطقية.

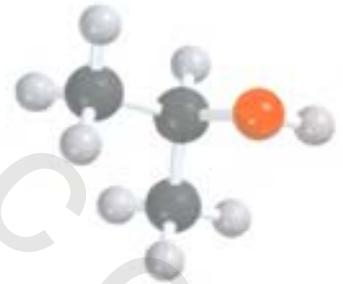
تمرين تطبيقي: الضغط البخاري للإيثانول يساوي 100 mmHg على 34.9°C ما ضغطه البخاري على 56.3°C ($\Delta H_{\text{vap}} = 39.3 \text{ kJ mol}^{-1}$)

مسألة مشابهة 80.12

باليد، فالحرارة القادمة منهما تزيد الطاقة الحركية لجزيئات الكحول. عندها، يتبخر الكحول بسرعة مستخرجاً الحرارة اللازمة من حرارة اليد ما يؤدي إلى برودتهما، وتشبه هذه العملية عملية التمدد التي تحافظ على ثبات درجة حرارة الجسم، وبسبب قوة الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء، فإن الحرارة اللازمة لتبخيره من سطح الجلد عالية خلال عملية التمدد. وأما مصدر هذه الطاقة فهو العمليات الحيوية التي تحدث في الجسم. وكما رأيت سابقاً، فإن الضغط البخاري يزداد بزيادة درجة الحرارة، ولكل سائل هناك درجة حرارة يبدأ عندها الغليان.

درجة الغليان: هي درجة الحرارة التي يتساوى فيها كل من الضغط البخاري والضغط الخارجي. إن درجة الغليان العادية هي درجة الغليان عندما يكون الضغط الخارجي يساوي 1 atm وعند درجة الغليان، تكون الفقاعات في السائل، وتأخذ حيزاً كان يشغله السائل، وهذا يؤدي إلى ارتفاع مستوى السائل في الوعاء. من الضغط المؤثر في هذه الفقاعات عبارة عن الضغط الجوي والضغط الهيدروستاتيكي (الضغط الناجم عن وجود السائل). أما سبب الضغط داخل الفقاعة فهو الضغط البخاري للسائل. وعندما يتساوى الضغط البخاري مع الضغط الجوي، فإن الفقاعات ترتفع إلى سطح السائل وتبدأ بالانفجار. ولكن إذا كان الضغط البخاري في الفتحة أقل من الضغط الخارجي، فإن الفقاعة تنهار قبل أن يرتفع مستواها. ومن هنا نستنتج أن درجة غليان السائل تعتمد على الضغط الخارجي. (عادة، يُهمل الضغط الهيدروستاتيكي للسائل لصغر قيمته). فمثلاً، يغلي الماء عند 100°C عندما يكون الضغط الخارجي يساوي 1 atm، ولكن عندما تصبح قيمة الضغط 0.5 atm، فإن الماء يغلي عند 82°C .

ولأن درجة الغليان تعرف بالضغط البخاري للسائل، فإننا نتوقع أن درجة الغليان لها علاقة بالحرارة المولية للتبخير.



شكل إيزوبروبانول (كحول للفرك)

فكل ΔH_{vap} ارتفعت قيمة ΔH_{vap} ، فإن درجة الغليان تكون أعلى. والمعطيات في الجدول 5.12 تؤكد استنتاجنا. وفي نهاية المطاف، فإن قيمة ΔH_{vap} من درجة الغليان والحرارة المولية للتبخر تمكس قيمة القوى الجزيئية البينية. مثلاً، القوى البينية بين جزيئات كل من الأرجون (Ar) والميثان (CH_4)، هي القوى التي تشتت الضعيفة، لذا فإن حرارة التبخر المولية ودرجة الغليان قليلة. ثنائي إيثيل الإيثر ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$) له زخم قطبي وقوى ثنائي القطب - ثنائي القطب تقسر درجة الغليان ΔH_{vap} المرتفعة قليلاً. إن القوى السائدة بين جزيئات الماء والإيثانول هي الرابطة الهيدروجينية القوية، وهذا يعكس ارتفاع قيمة درجة الغليان ΔH_{vap} لكل منهما. وتسبب الرابطة الفلزية القوية ارتفاعاً كبيراً في درجة الغليان ΔH_{vap} للزئبق. والمثير في هذا الأمر هو البنزين، فهذا المركب له درجة غليان تقارب درجة غليان الإيثانول على الرغم من أنه غير قطبي، ولكن قابليته للاستقطاب كبيرة، والقوى التي تشتت بين جزيئاته قد تكون قريبة من قوى ثنائي القطب - ثنائي القطب والرابطة، أو قد تكون هناك رابطة هيدروجينية كذلك.

الضغط ودرجة الحرارة الحرجة

إن عملية التكاثف عكس عملية التبخر. ويتم تحويل الغاز إلى سائل بطريقتين: الأولى، تبريد الغاز، حيث تقل فيها الطاقة الحركية للجزيئات، وعندما تتجمع الجزيئات لتكوين قطرات صغيرة من السائل. أما الأخرى، فتتم بزيادة الضغط، وعندها تقل المسافة بين الجزيئات، ويزيد التجاذب بينها، ومن ثم يتكون السائل. وفي الصناعة، يتم تحويل الغاز إلى سائل بالتبريد والضغط معاً.

لكل مادة درجة حرارة حرجة T_c ، التي لا يمكن تحويل الغاز فيها إلى سائل عند أعلى من هذه الدرجة مهما كان الضغط المؤثر في الغاز. يدعى أقل ضغط يمكن أن يؤثر في الغاز ليتحول إلى سائل على درجة الحرارة الحرجة الضغط الحرج P_c . ويمكن تفسير وجود درجة الحرارة الحرجة كما يأتي: قوى التجاذب البينية هي قوى محددة لأي مادة، ولا توجد عند ارتفاع درجة الحرارة (أعلى من درجة الحرارة الحرجة على ضغط مناسب). وعند أعلى من T_c ، تكون الطاقة الحركية للجزيئات عالية، بحيث إنها قد تقلت من التجاذب بسهولة. الشكل 28.12 يوضح ماذا يحدث للمركب SF_6 عندما ترتفع درجة الحرارة أعلى من $T_c (45.5^\circ\text{C})$ ، ثم يبرد إلى أقل من 45.5°C ، وهناك قائمة في الجدول 6.12 لدرجات الحرارة الحرجة والضغط الحرج لعدد من المواد، التي من ضمنها: البنزين، والكحول، والزيثوق، والماء، حيث تمتلك هذه المواد قوى بينية قوية. وإن لها درجة حرارة حرجة عالية، وضغطاً حرجاً عالياً، مقارنة مع المواد الأخرى الموجودة في هذا الجدول.

الاتزان بين السائل والمادة الصلبة Liquid-Solid Equilibrium

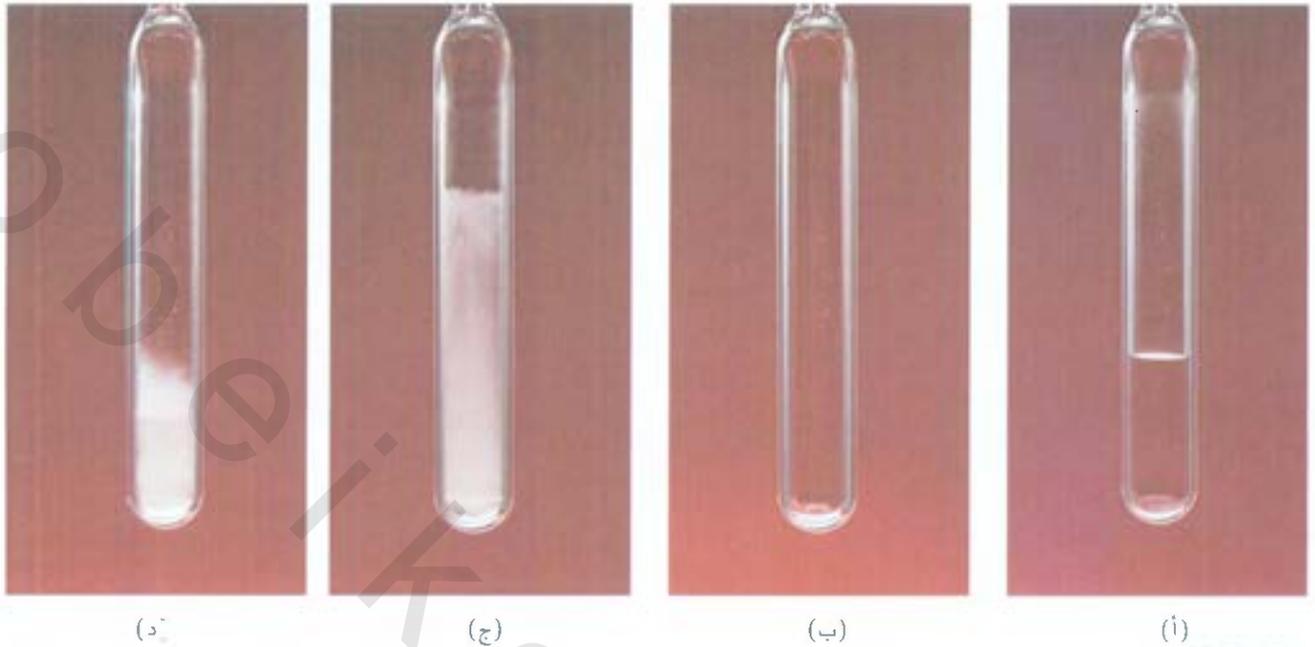
كلمة "الانصهار" تشير إلى عملية الذوبان، إذن فكلمة "fuse" تعني قطع الدائرة الكهربائية عند انصهار قاطع فلزي بسبب الحرارة المتولدة عن طريق تيار كهربائي عالٍ.

يدعم التحول من السائل إلى الصلب التجمد، في حين تدعى العملية المعاكسة الانصهار. ودرجة الانصهار للمادة الصلبة (أو درجة التجمد للسائل) هي درجة الحرارة عندما يكون طوراً الصلب والسائل موجودين في حالة اتزان. أما درجة الانصهار المعادية (أو درجة التجمد العادية)، فهي التي تقاس على ضغط يساوي 1 atm، وعادة يتم إلغاء كلمة "عادية".

إن أكثر مثال شائع لحالة الاتزان بين السائل والصلب هو للماء والثلج على 0°C و 1 atm، ويمثل الاتزان الديناميكي بما يأتي:



المثال العملي لهذا الاتزان الديناميكي عبارة عن كأس ماء وثلج. عندما تبدأ مكعبات الثلج بالانصهار لتكوين الماء، فإن بعض جزيئات الماء التي بين مكعبات الثلج قد تتجمد، وترتبط بمكعبات الثلج مع بعضها. هذا المثال لا يمثل اتزاناً



الشكل 28.12

الظاهرة الحرجة للمركب سداسي فلورو الكبريت (أ) أقل من درجة الحرارة الحرجة يكون السائل الصلبة مرتباً. (ب) أعلى من درجة الحرارة الحرجة يغتفي طور السائل. (ج) مات تبرّد إلى أقل من درجة الحرارة الحرجة بقليل. حيث يبدأ الضباب الذي يمثل تكاثف البخار بالظهور. (د) أخيراً، يعود طور السائل إلى الظهور.

ديناميكياً حقيقياً، والسبب هو عدم بقاء هذه الكأس على درجة الحرارة 0°C ، لذا فإن مكعبات الثلج جسيماً ستنصهر في النهاية.

تدعى الطاقة (وعادة تكون بالكيلو جول) اللازمة لتصهر مول واحد من المادة الصلبة حرارة الانصهار المولية (ΔH_{fus}). والجدول 7.12 يبين لنا الحرارة المولية لانصهار المواد المدرجة في الجدول 7.12. وتبين لنا الحاجة للبيانات بين الجدولين أن لكل مادة ΔH_{fus} أقل من ΔH_{vap} . وهذا يتسق مع الحقيقة بأن اجزيئات في السائل متقاربة إلى حد ما، لذلك نحتاج إلى قليل من الطاقة اللازمة لتحويل المادة من الطور الصلب إلى الطور السائل.

درجة الحرارة الحرجة والضغط الحرج لبعض المواد المختارة

الجدول 6.12

P_c (atm)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	المادة
11.5	132.4	أمونيا (NH_3)
6.3	-186	أرجون (Ar)
47.9	288.9	بنزين (C_6H_6)
73.0	31.0	ثاني أكسيد الكربون (CO_2)
35.6	192.6	ثنائي إيثيل الإيثر ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)
63.0	243	إيثانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
1036	1462	زئبق (Hg)
45.6	-83	ميثان (CH_4)
12.8	-239.9	جزيء الهيدروجين (H_2)
33.5	-147.1	جزيء النيتروجين (N_2)
49.7	-118.8	جزيء الأكسجين (O_2)
37.6	45.5	سداسي فلوريد الكبريت (SF_6)
219.5	374.4	الماء (H_2O)

الحرارة المولية للانصهار لبعض المواد المختارة

الجدول 7.12

الحدّة	درجة حرارة الانصهار* (°C)	ΔH_{fus} (kJ mol)
أرجون (Ar)	-190	1.3
بنزين (C_6H_6)	5.5	10.9
ثنائي الإيثيل الإيثـ ($C_2H_5OC_2H_5$)	-116.2	6.90
إي-نول (C_2H_5OH)	-117.3	7.61
زئبق (Hg)	-39	23.4
مان (CH_4)	-183	0.84
ماء (H_2O)	0	6.01

* تد تقياس على 1 atm.



اليود الصلب في حالة اتزان مع بخاره.

ومرغاجية أخرى، عندما يتبخّر السائل، فإن الجزيئات تبتعد عن بعضها، حيث تحتاج هذه العملية إلى طاقة كبيرة للتغلب على قوى التجاذب.

اتّزن الصلب - البخار Solid-Vapor Equilibrium

المادّ الصلبة أيضاً تتبخّر. ومن ثم، قلها ضغط بخاري. تأمل الاتزان الديناميكي الآتي:

بخار \rightleftharpoons صلب

تدعى العملية التي تنتقل فيها الجزيئات مباشرة من حالة الصلابة إلى الطور الغازي التسامي، أما العملية العكس (التحويل من البخار إلى المادة الصلبة) فتدعى الترسيب. النافثالين (كرات النفتالين) له ضغط بخاري عالٍ نسبياً مادة صلبة (53°C)؛ ومن ثم فإن بخاره اللاذع يتغلغل في المكان المغلق، وبشكل عام، وبسبب أن جزيئات المادّ الصلبة مرتبطة بقوة أكثر منها في السائل، فإن الضغط البخاري للمادة الصلبة أقل من الضغط البخاري للسائل للمادة نفسها. وتدعى الطاقة اللازمة (عادة بالكيلوجول) لتسامي مول واحد من المادة الصلبة الحرارة المولية للتسامي (ΔH_{sub})، وهي تساوي مجموع الحرارة المولية للانصهار، والحرارة المولية للتبخّر.

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap} \quad (92)$$

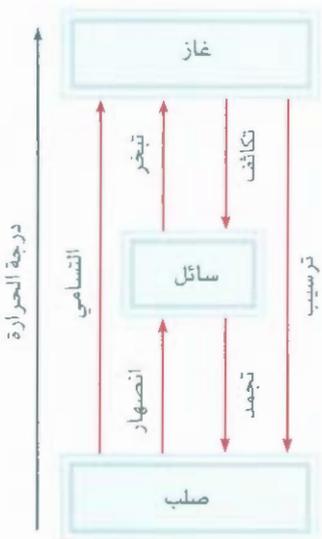
وبالمى الدقيق للكلمة، فإن المعادلة (5.12) تكون صحيحة وتوضح قانون هس Hess's Law. إذا حدثت التحويلات جميعاً عند درجة حرارة نفسها، عندها تكون الأنتالبي، أو التغير في الطاقة الحرارية، لكامل العملية هو نفسه أكار. لتحول من الصلب إلى البخار، أم من الصلب إلى السائل ثم البخار. يلخص الشكل 29.12 أنواع التغير في الحدّات التي ناقشناها في هذا الفصل.

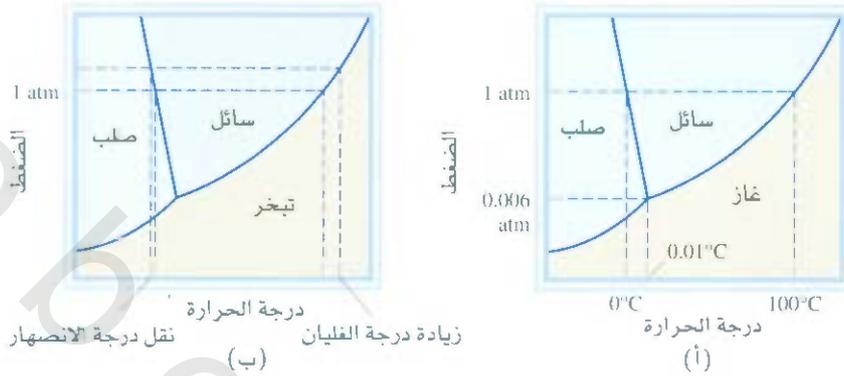
2.12 مخططات الأطوار Phase Diagrams

العلاقات الشاملة بين المادة الصلبة، والسائلة، والطور البخاري أفضل ما يمكن أن يُمثّل في رسم بياني يدعى المخطط الطوري الذي يلخص الظروف التي تكون فيها المادة صلبة أو سائلة أو بخاراً. وفي هذه الفقرة، سنناقش بشكّ ملخص المخططات الطورية لكل من الماء وثنائي أكسيد الكربون.

الشكل 29.12

يلخص أنواع التغيرات الطورية التي تمت مناقشتها في هذه الفقرة.





الشكل 30.12

(أ) المخطط الطوري للماء. كل خط متصل بين طورين يحدد قيم الضغط ودرجة الحرارة التي تحدد وجود طورين عند الاتزان. تدعى النقطة التي يلتقي فيها كل الأطوار عند الاتزان 0.01°C و 0.006 atm بالنقطة الثلاثية. (ب) يبين هذا المخطط الطوري أن زيادة الضغط على الثلج يخفض درجة انصهاره، وأن زيادة الضغط لسائل الماء يزيد من درجة غليانه.

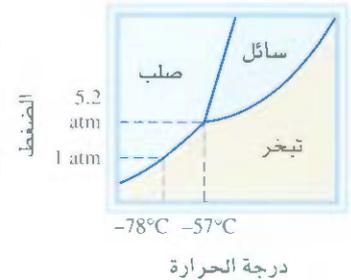
الماء Water

الشكل 30.12 (أ) يبين لنا المخطط الطوري للماء. هذا الرسم البياني مقسم إلى ثلاث مناطق، كل واحدة منها تمتلئ طوراً نقياً. تبين الخطوط التي تفصل بين كل منطقتين الظروف التي يكون فيها كل من الطورين في حالة اتزان. مثلاً، المنحنى الذي يفصل طور السائل عن طور البخار يبين تغير الضغط البخاري مع درجة الحرارة. والمنحنى الذي يفصل بين طور كل من الثلج والسائل، أما المنحنى الأخير فهو بين طوري الثلج والبخار. (لاحظ أن ميل الخط الفاصل بين الصلب والسائل سالب). تلتقي المنحنيات جميعها في نقطة واحدة تدعى النقطة الثلاثية. للماء، تقع هذه النقطة على 0.01°C و 0.006 atm . وهذه هي درجة الحرارة الوحيدة والضغط الوحيد الذي يوجد فيه الأطوار الثلاثية في اتزان معاً.

إن المخططات الطورية تمكننا من التنبؤ بكيفية تغير قيم درجة الغليان ودرجة الانصهار نتيجة لتغير الضغط الخارجي؛ ويمكننا توقع التحولات الطورية بتغير الضغط ودرجة الحرارة. درجة الانصهار ودرجة الغليان اعاصية على 1 atm تساوي 0°C و 100°C على الترتيب. ماذا سيحدث لكل من درجة الانصهار والغليان إذا تغير الضغط؟ الشكل 30.12 (ب) يبين بوضوح أن زيادة الضغط أعلى من 1 atm سيزيد درجة الغليان ويخفض درجة الانصهار. أما نقصان الضغط فإنه سيخفض درجة الغليان، ويزيد درجة الانصهار.

ثاني أكسيد الكربون Carbon Dioxide

يشبه المخطط الطوري لثاني أكسيد الكربون (الشكل 31.12) المخطط الطوري للماء. ولكن ما استثناء واحد هو أن ميل المنحنى الذي يمثل اتزان الصلب والسائل موجب، وفي الحقيقة، فإن هذا هو حال معظم المواد. في حين يتصرف الماء بشكل مختلف، والسبب هو أن كثافة الثلج أقل من كثافة الماء. توجد النقطة الثلاثية لثاني أكسيد الكربون على ضغط يساوي 5.2 atm و -57°C . وهناك نقطة مثيرة للاهتمام في المخطط الطوري في الشكل 31.12. وكما نلاحظ، فإن طور السائل يوجد على ضغط أعلى من 1 atm : لذا فإن انصهار ثاني أكسيد الكربون على 1 atm مستحيل في حين يتسامى CO_2 من حالة الصلابة إلى بخار عندما يسخن على -78°C وفي الواقع، يدعى ثاني أكسيد الكربون الصلب الثلج الجاف؛ لأنه يشبه الثلج لكنه قابل للانصهار (الشكل 32.12). وبسبب هذه الخاصية، فإن الثلج الجاف مفيد في التبريد.



الشكل 31.12

المخطط الطوري لثاني أكسيد الكربون. لاحظ أن ميل الخط الفاصل بين الصلب والسائل موجب. عند أقل من 5.2 atm فإن طور السائل غير مستقر، ولذا يوجد الصلب والبخار في هذه الظروف الجوية فقط.



الشكل 32.12

في الظروف الجوية، ثاني أكسيد الكربون الصلب لا ينصهر؛ بل يتسامى، فالغاز البارد لثاني أكسيد الكربون يسبب تكاثف أبخرة الماء القريبة وتحولها إلى ضباب.

المعادلات المفتاحية

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + C \quad (1.12) \quad \text{معادلة كلايرون لتعيين } \Delta H_{\text{vap}} \text{ لسائل}$$

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) \quad (4.12) \quad \text{لحساب } \Delta H_{\text{vap}}, \text{ الضغط البخاري أو درجة الغليان لسائل}$$

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}} \quad (5.12) \quad \text{تطبيق على قانون هس.}$$

ملخص الحقائق والمفاهيم

1. تجد المواد جميعها في واحدة من حالات المادة الثلاث: الغازية، أو السائلة، أو الصلبة. والفرق الرئيس بين حالات المادة المتكاثفة والحالة الغازية هو مسافة التي تفصل بين الجزيئات.
2. تهوى البنية الفلزية بين الجزيئات، أو بين الجزيئات والأيونات بشكل عام ضعيف من قوى الروابط. قوى ثنائي القطب - ثنائي القطب. وقوى أيون - ثنائي القطب تجذب الجزيئات التي لها عزم قطبي مع الجزيئات القطبية الأيونات. تنتج القوى التشتت من الجزيئات غير القطبية التي لها عزم قطبية مؤقتة. وتتمد قيمة هذه العزوم القطبية على مدى قابلية الجزيئات لاستقطاب. ويعود المصطلح "قوى فان ديرفال" إلى قوى ثنائي القطب - ثنائي القطب، ثنائي القطب - ثنائي القطب المستحث، والقوى التشتت.
3. الرابطة الهيدروجينية هي قوة نسبياً لرابطة ثنائي القطب - ثنائي القطب التي تظهر بين لجزيئات القطبية التي تحوي ذرة الهيدروجين وذرات مرتبطة لها كهروسلبية عالية، N، O، و F. والرابطة الهيدروجينية بين جزيئات الماء عالية نسبياً.
4. تيل السوائل إلى أخذ أشكال لها أقل مساحة خارجية. إن التوتر السطحي هو الطاقة اللازمة لزيادة المساحة الخارجية للسائل، وهو يزداد بزيادة قوى الجزيئية البينية. أما للزوج في مقياس لقدرة السائل على تسريب؛ وهي تيل بزيادة درجة الحرارة.
5. جزيئات الماء في حالة الصلابة تكون شبكة ذات أبعاد ثلاثة، حيث ترتبط كل ذرة أكسجين ارتباطاً تساهمياً مع ذرتي هيدروجين. وهذا البناء النادر لعماء يجعل الثلج أقل كثافة منه. الماء أيضاً يناسب البيئة، وذلك لارتفاع الحرارة النوعية ووجود الرابطة الهيدروجينية. إن الكميات الكبيرة من الثلج تلتطف الجو بإطلاق الحرارة أو امتصاصها مع تغير ضئيل في درجات الحرارة.
6. تقسم المواد الصلبة جميعها إلى متبلورة (بناء منظم من الذرات: الأيونات أو الجزيئات) وغير متبلورة (بناء غير منظم). والوحدة الأساسية في البلورة هي الخلية الوحيدة التي تتكرر لتكون شبكة ذات أبعاد ثلاثة.
7. الأنواع الأربعة للبلورات والقوى الموجودة بين دقائقها هي:
 - (أ) البلورة الأيونية التي ترتبط أيوناتها بالرابطة الأيونية.
 - (ب) البلورات الجزيئية التي ترتبط جزيئاتها بقوى فان دير فال و/أو الرابطة الهيدروجينية.
 - (ج) البلورة التساهمية، الروابط تساهمية.
 - (د) البلورة الفلزية والروابط فلزية.
8. هناك اتزان ديناميكي للسائل في الوعاء المغلق بين التبخر والتكاثف. يدعى الضغط البخاري فوق السائل في هذه الظروف الضغط البخاري الاتزاني، ويطلق عليه عادة الضغط البخاري. عند درجة الغليان، الضغط البخاري للسائل يساوي الضغط الخارجي. إن الحرارة المولية للتبخر للسائل هي الطاقة اللازمة لتبخير مول واحد من السائل. من الممكن أن يتم قياسها عبر تغيير الضغط البخاري للسائل بوصفها دالة لدرجة الحرارة. وتطبيق المعادلة (1.12). الحرارة المولية للانصهار للمادة الصلبة هي الطاقة اللازمة لصهر مول واحد من الصلب.
9. لكل مادة هناك درجة حرارة تدعى درجة الحرارة الحرجة. وعند أعلى من هذه الدرجة، لا يمكن أن يتحول الغاز إلى بخار.
10. يمكن تمثيل العلاقة بين أطوار المادة الواحدة الثلاثة بمخطط طوري، يمثل الطور النقي. الحدود الفاصلة بين المناطق توضح درجات الحرارة والضغط بين الطورين عند الاتزان. وعند النقطة الثلاثية، فإن الأطوار الثلاثة جميعها في حالة اتزان.

الكلمات المفتاحية

تلاصق 398	قوى ثنائي القطب - ثنائي القطب 392	قوى أيون - ثنائي القطب 392	التغيرات الطورية 408
الصلب غير المتبلور 408	قوى تشتت 394	نقطة الشبكة 401	المخطط الطوري 415
درجة الغليان 412	اتزان ديناميكي 409	درجة الانصهار 413	الاستقطابية 39
تماسك 398	الضغط البخاري الاتزاني 409	الحرارة المولية للانصهار ΔH_{fus} 414	التسامي 415
تكاثف 409	تبخر 409	الحرارة المولية للتسامي ΔH_{sup} 415	التوتر السطحي 398
رقم تناسقي 403	رابطة هيدروجينية 393	الحرارة المولية للتبخير ΔH_{vap} 410	النقطة الثلاثية 416
الضغط الحرج (P_c) 413	ثنائي القطب المستحث 393	طور 408	الخلية الوحيدة 404
درجة الحرارة الحرجة (T_c) 413	قوى جزيئية بينية 392	قوى فان ديرفال 392	التبخير 409
الصلب المتبلور 401	قوى جزيئية ضمنية 392	اللزوجة 398	
ترسب 415			

الأسئلة

القوى البينية Intermolecular Forces

أسئلة مراجعة

الحرارة التي بين الأقواس هي درجات الغليان. فسّر الزيادة في درجات الغليان من CH_4 إلى SnH_4 .

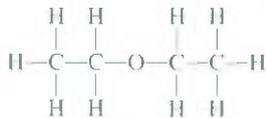
10.12 ما نوع القوى البينية الموجودة بين هذه الجزيئات (أ) نزين (C_6H_6)، (ب) CH_3Cl ، (ج) PF_3 ، (د) $NaCl$ ، (هـ) CS_2 .

11.12 امتلك الأمونيا خاصيتي المنح واستقطاب الهيدروجين في تكوين الرابطة الهيدروجينية. ارسم مخططاً يوضح الرابطة الهيدروجينية بين جزيء أمونيا وجزيئين آخرين منه.

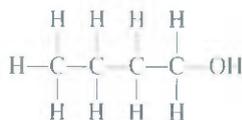
12.12 أي من المواد الآتية لديها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها: (أ) C_2H_6 ، (ب) HI ، (ج) KF ، (د) BeH_2 ، (هـ) CH_3COOH

13.12 رتب المركبات الآتية بحسب زيادة درجة الغليان: CH_3OH ، CO_2 ، RbF ، CH_3Br . فسّر طريقة ترتيبك.

14.12 تساوي درجة غليان ثنائي إيثيل الإيثر $34.5^\circ C$ ، في حين تساوي درجة غليان 1- بيوتانول $117^\circ C$.



ثنائي إيثيل الإيثر



1- بيوتانول

نوع الذرات وعددها للمركبين نفسه. فسّر الفرق في درجات الغليان.

1.12 عرّف المصطلحات الآتية، واذكر مثالاً على كل مصطلح:

(أ) تجاذب ثنائي القطب - ثنائي القطب.

(ب) تجاذب ثنائي القطب - ثنائي القطب المستحث.

(ج) تجاذب الأيون - ثنائي القطب.

(د) القوى التشتت.

(هـ) قوى فان ديرفال.

2.12 فسّر مصطلح "الاستقطابية". ما نوع الجزيئات التي تملك قابلية عالية للاستقطاب؟ ما العلاقة بين الاستقطاب والقوى الجزيئية البينية؟

3.12 فسّر الفرق بين العزم القطبي المؤقت المستحث في جزيء ما، والعزم القطبي الدائم في الجزيء القطبي.

4.12 اذكر بعض الأدلة لتبرهن على أن الجزيئات جميعها تملك قوى تجاذب بينها.

5.12 ما نوع الخواص الفيزيائية التي تحتاج إليها لتقارن بين قوة القوى البينية في المواد الصلبة والسوائل؟

6.12 ما العناصر التي تشارك في تكوين الروابط الهيدروجينية؟

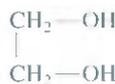
مسائل

7.12 يحوي المركبان Br_2 و ICl عدد الإلكترونات نفسها، ولكن Br_2 ينصهر على $7.2^\circ C$ ، في حين ينصهر ICl على $27.2^\circ C$. فسّر.

8.12 إذا كنت تعيش في ألاسكا، حدد أيًا من هذه الغازات يمكن أن تحتفظ به في وعاء تخزين خارج منزلك في الشتاء، وفسّر لماذا: ميثان (CH_4)، أو بروبان (C_3H_8) أو بيوتان (C_4H_{10}).

9.12 مركبات الهيدروجين الثنائية المكونة لعناصر المجموعة A 4 هي: CH_4 ($-162^\circ C$)، SiH_4 ($-112^\circ C$)، GeH_4 ($-88^\circ C$)، SnH_4 ($-52^\circ C$). درجات

- 24.12 استمن بالماء والزئبق بوصفهما أمثلة لتفسر التلاصق والتماصق.
- 25.12 قد تعبأ كأس من الماء أعلى بتليل من الحافة. فسّر عدم انسكاب الماء.
- 26.12 ارسم مخططات توضح ارتفاع السائل داخل ثلاث أنابيب شعرية مختلفة في أنصاف أقطارها لكل من الماء والزئبق.
- 27.12 ما هي اللزوجة؟ ما العلاقة بين القوى الجزيئية البينية الموجودة في السائل ولزوجته؟
- 28.12 لماذا تقل لزوجة السائل بارتفاع درجة حرارته؟
- 29.12 كثافة الثلج أقل من كثافة الماء، لماذا؟
- 30.12 يجب تفريغ أنابيب الماء الخارجية أو عزلها في الطقس البارد. لماذا؟
- الأسئلة**
- 31.12 أي السائلين له توتر سطحي أعلى، الإيثانول (C₂H₅OH) أم ثنائي إيثيل الإيثر (CH₃OCH₃)؟
- 32.12 تبنأ بلزوجة الإيثيلين جليكول



مقارنةً بالإيثانول والجليسرول. (ارجع إلى الجدول 3.12)

المواد الصلبة المتبلورة Crystalline Solids

أسئلة مراجعة

- 33.12 عرّف المصطلحات الآتية: المواد الصلبة المتبلورة، نقطة الشبكة، وحدة الخلية، رقم التناسق.
- 34.12 صِف أشكال الخلايا المكعبة الآتية: خلية مكعبة بسيطة، خلية مكعبة مركزية الجسم، خلية مكعبة مركزية الأوجه. أي من هذه الخلايا لها أعلى كثافة لنوع الذرات نفسه؟

الأسئلة

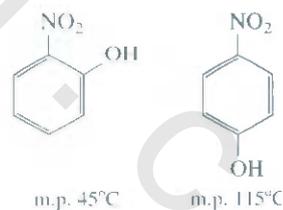
- 35.12 صِف أنواع البلورات الآتية، مع ذكر مثال على كل منها: (أ) أيونية (ب) تساهمية (ج) جزيئية (د) فلزية
- 36.12 مادة صلبة، قاسية، هشّة، غير موصلة للتيار الكهربائي، تنصهر، محاليلها المائية موصلة للكهرباء، صنف هذه المادة.
- 37.12 مادة صلبة، لينّة، لها درجة انصهار قليلة (أقل من 100°C)، مصهور هذه المادة ومحلولها لا يوصل التيار الكهربائي، صنف هذه المادة.
- 38.12 مادة صلبة قاسية جداً، لها درجة انصهار عالية، الصلب منها ومصهورها غير موصل للتيار الكهربائي، صنف هذه المادة.

- 15 أي مركب من الأزواج الآتية تتوقع أن يكون له درجة غليان أعلى: (أ) O₂ أو N₂. (ب) CO أو SO₂. (ج) HI أو HF.
- 16 حدد أي مدة من الأزواج الآتية تتوقع أن يكون له درجة غليان أعلى، وفسّر لماذا: (أ) Xe، (ب) CS₂ أو CO₂. (ج) Cl₂ أو CH₄. (د) LiF أو F₂. (هـ) PH₃ أو NH₃.
- 17 فسّر باستخدام القوى الجزيئية البينية لماذا: (أ) درجة غليان NH₃ أعلى من درجة غليان CH₄؟ (ب) درجة انصهار KCl أعلى من درجة انصهار NaCl؟
- 18 ما نوع قوى التجاذب البينية التي يجب أن يتم التغلب عليها ل: (أ) صهر الثلج (ب) غلي جزيء البروم (ج) صهر اليود الصلب (د) تفكيك جزيء F₂ إلى ذرات F
- 19 نوع الذرات وعددها للجزيئات غير القطبية الآتية هو نفسه. أي منها تتوقع أن يكون لها درجة غليان أعلى؟



(تلميح: الجزيئات المؤكسدة فوق بعضها لها قوى جزيئية بينية أكبر).

- 20 فسّر الفرق بين درجات الانصهار للمركبات الآتية:



(تلميح: قد يتّون أحد المركبين رابطة هيدروجينية بينية).

حالة السيولة The Liquid State

أسئلة مراجعة

- 12 فسّر لماذا تختلف السوائل عن الغازات من حيث عدم قابليتها للانضغاط.
- 13 عرّف التوتر السطحي. ما علاقة القوى الجزيئية البينية الموجودة في سوائل وتوترها السطحي؟
- 14 على الرغم من أن الستينيل السليل (الفولاذ) له كثافة أعلى من الماء، من شفرة الحلاقة تطفو على الماء، لماذا؟

تغيرات الأطوار Phase Changes

- 39.12 لماذا تعد المعادن من المواد الموصلة للحرارة والكهرباء بصورة جيدة؟ لماذا تقل قابلية المعدن للتوصيل الكهربائي بارتفاع درجة حرارته؟
- 40.12 صنف حالة المادة الصلبة لعناصر الدورة الثانية في الجدول الدوري.
- 41.12 درجات الانصهار لأكاسيد عناصر الدورة الثالثة المكتوبة بين الأقواس: $(1275^\circ\text{C}) \text{Na}_2\text{O}$, $(2800^\circ\text{C}) \text{MgO}$, $(1610^\circ\text{C}) \text{SiO}_2$, $(580^\circ\text{C}) \text{P}_4\text{O}_{10}$, $(16.8^\circ\text{C}) \text{SO}_3$, $(-91.5^\circ\text{C}) \text{Cl}_2\text{O}_7$. صنف هذه المواد الصلبة.
- 42.12 أي من هذه الجزيئات الصلبة عبارة عن مواد صلبة تساهمية: Se_8 , SiH_4 , B , P_4O_6 , C , CO_2 , Si , HBr .
- 43.12 ما رقم التناسق لكل كرة من شبيكة: (أ) مكعبة بسيطة؟ (ب) مكعبة مركزية الجسم؟ (ج) مكعبة مركزية الأوجه؟ افترض تساوي الكرات.
- 44.12 احسب عدد الكرات في وحدات الخليتين الآتيتين: مكعبة مركزية الجسم، ومكعبة مركزية الأوجه. افترض تساوي حجوم الكرات جميعها، ووجودها في نقاط الشبيكة.
- 45.12 يتبلور معدن الحديد على شكل شبيكة مكعبة، طول حافة وحدة الخلية يساوي 287 pm . كثافة الحديد تساوي 7.87 g/cm^3 . ما عدد ذرات الحديد الموجودة في وحدة الخلية؟
- 46.12 يتبلور معدن الباريوم على شكل شبيكة مركزية الجسم، (ذرات الباريوم موجودة فقط على نقاط الشبيكة). طول حافة وحدة الخلية يساوي 502 pm وكثافة الباريوم تساوي 3.50 g/cm^3 . من هذه المعلومات، احسب عدد أفوجادرو.
- (تلميح: احسب حجم مول واحد من ذرات الباريوم في وحدات الخلية أولاً، ثم احسب حجم ذرة واحدة من الباريوم في وحدة الخلية).
- 47.12 يتبلور الفاناديوم على شكل شبيكة مكعبة مركزية الجسم (توجد ذرات V على نقاط الشبيكة فقط). ما عدد ذرات V في وحدة الخلية؟
- 48.12 يتبلور اليوربيوم على شكل شبيكة مركزية الجسم (توجد ذرات Eu على نقاط الشبيكة فقط). كثافة Eu تساوي 5.26 g/cm^3 . احسب حافة وحدة الخلية بالبيكومترا.
- 49.12 يتبلور السيليكون في بناء مكعب، طول حافة وحدة الخلية 357 pm . وكثافة المادة الصلبة تساوي 2.33 g/cm^3 . احسب عدد ذرات Si في وحدة الخلية.
- 50.12 خلية مكعبة مركزية الأوجه تحوي $8 X$ من الذرات الموجودة على زوايا الخلية و $6 Y$ من الذرات على الأوجه. ما الصيغة الأولية لهذه المادة الصلبة؟
- 51.12 صنف نوع البلورات لهذه المواد: أيونية، أم تساهمية، أم جزيئية، أم فلزية: (أ) CO_2 ، (ب) B، (ج) S_8 ، (د) KBr ، (هـ) Mg ، (و) SiO_2 ، (ز) LiCl ، (ح) Cr.
- 52.12 فسر لم يعد الألماس أكثر صلابة من الجرافيت؟
- 53.12 عرّف تغير الطور. عدّد التغيرات المتوقعة التي قد تحدث للبخار، والسائل، والمادة الصلبة للمادة جميعها.
- 54.12 ما ضغط البخار عند الاتزان للسائل؟ كيف يتغير بتغير درجات الحرارة؟
- 55.12 استعن بأحد تغيرات الأطوار لتفسّر معنى الاتزان الديناميكي.
- 56.12 عرّف المصطلحات الآتية: (أ) حرارة البخار الأولية (ب) حرارة الانصهار المولية (ج) حرارة التسامي المولية. ما وحدة كل مصطلح؟
- 57.12 ما العلاقة بين الحرارة المولية للتسامي من جهة، والحرارة المولية للتبخّر والانصهار من جهة أخرى؟ ما القانون الذي اعتمدت عليه هذه العلاقات؟
- 58.12 ما الأمور التي يمكن أن نتعلمها عن قوة قوى الجزيئات البينية في السائل من حرارته المولية البخارية؟
- 59.12 كلما كانت الحرارة المولية للتبخّر كبيرة للسائل، كن ضغطه البخاري كبيراً. هل هذه العبارة صحيحة؟
- 60.12 عرّف درجة الغليان. كيف تعتمد درجة الغليان على الضغط الخارجي؟ بالرجوع إلى الجدول 2.5، ما درجة غليان الماء عندما يكون الضغط الخارجي يساوي 187.5 mmHg ؟
- 61.12 ترتفع درجة حرارة السائل عندما يسخن على ضغط ثابت، ويستمر هذا الاتجاه في الحدوث حتى الوصول إلى درجة الغليان، ولا ترتفع درجة الحرارة بالتسخين. فسر.
- 62.12 عرّف الدرجة الحرجة. ما أهمية هذه الدرجة في عملية تحويل الغاز إلى سائل؟
- 63.12 ما العلاقة بين قوة قوى الجزيئات البينية للسائل، ودرجة غليانه، ودرجته الحرجة؟ لماذا الدرجة الحرجة للماء أكبر من الدرجة الحرجة لمعظم المواد؟
- 64.12 كيف تتغير درجات الغليان ودرجات الانصهار للماء، ورامع كلوريد الكربون مع الضغط؟ فسر الفرق في سلوك هاتين المادتين.
- 65.12 لماذا يطلق على المادة الصلبة ثنائي أكسيد الكربون الثلج الجاف؟
- 66.12 علام يعتمد الضغط البخاري للسائل في الوعاء المغلق مما يأتي: (أ) الحجم الذي فوق السائل (ب) كمية السائل الموجودة (ج) درجة الحرارة.
- 67.12 بالرجوع إلى الشكل 26.12، احسب درجة الغليان لثنائي إيثيل الإثير، والماء، والزئبق على 0.5 atm .
- 68.12 الملابس المبللة تجف بصورة أسرع في اليوم الحر الجاف من اليوم الحار الرطب. فسر.
- 69.12 أي التحويلين الطوريين يطلق حرارة أكثر، (أ) مول واحد من البخار إلى مول واحد من ماء على 100°C أم (ب) مول واحد من الماء إلى مول واحد من الثلج على 0°C ؟

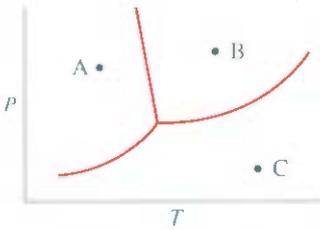
83.12 وضع الاختلاف في المخطط الطوري للماء عن معظم المخططات الطورية للمواد الأخرى. ما الخاصية المسؤولة عن هذا الاختلاف؟

الأسئلة

84.12 تكون الشفرات الموجودة أسفل زلاجات الثلج رقيقة. لذا، فإن الضغط المؤثر في الثلج من المتزلج يكون كبيراً، فسّر كيف سيستفيد المتزلج على الثلج من هذه المعلومة.

85.12 وُضع سلك طويل على قطعة من الثلج، وامتدت أطرافه على أطرافها، وربط كل طرف بأوزان ثقيلة، فلاحظ انصهار الثلج بالتدرج تحت السلك، ولوحظ كذلك أن السلك يفوص داخل قطعة الثلج، وفي الوقت نفسه، يتجمد الماء الذي فوق الثلج. فسّر التغيرات الطورية التي تصاحب هذه الظاهرة.

86.12 في المخطط الطوري الآتي: سمّ المناطق المختلفة في المخطط. ماذا تتوقع أن يحصل إذا ما بدأنا من المنطقة: (أ) A، ثم رفعنا درجة الحرارة على ضغط ثابت، (ب) B، ثم خفضنا درجة الحرارة على ضغط ثابت، (ج) C. ثم خفضنا الضغط على درجة حرارة ثابتة.



87.12 درجتا الغليان والتجمد لثنائي أكسيد الكبريت تساوي -10°C و -72.7°C على 1 atm (على التوالي). النقطة الثلاثية على -75.5°C و $1.65 \times 10^3\text{ atm}$ ، النقطة الحرجة على 157°C و 78 atm . من هذه المعلومات ارسم مخططاً طورياً تقريبياً للمركب SO_2

أسئلة إضافية Additional Problems

88.12 ما أنواع قوى التجاذب التي يجب التغلب عليها لـ: (أ) غلي سائل الأمونيا، (ب) صهر الفوسفور الصلب (P_4)، (ج) إذابة CsI في HF السائل، (د) صهر معدن البوتاسيوم.

89.12 أي من الخواص الآتية يدل على وجود قوى جزيئية بينية عالية في السائل: (أ) قيمة التوتر السطحي قليلة جداً، (ب) الدرجة الحرجة منخفضة جداً، (ج) درجة الغليان منخفضة جداً، (د) الضغط البخاري منخفض جداً.

90.12 الضغط البخاري للسائل III على -35°C أعلى من الضغط البخاري للسائل HF. فسّر.

91.12 من الصفات الأولية للبرون. هل يمكن تصنيفه أحد المواد الصلبة المتبلورة بحسب الفقرة 5.12: درجة انصهاره عالية (2300°C)، موصل رديء للحرارة والكهرباء، لا يذوب في الماء، قاس جداً.

70.2 دورق من الماء تم تسخينه باستعمال لهب بنسن. هل يرفع إضافة لهب بنسن آخر درجة غليان الماء؟ فسّر.

الأمثلة

71.12 احسب كمية الحرارة (بالكيلو جول) اللازمة لتحويل 74.6 g من الماء إلى بخار على 100°C .

72.12 ما كمية الحرارة (بالكيلو جول) اللازمة لتحويل 866 g من الثلج على -10°C إلى بخار على 126°C ؟ (الحرارة النوعية للثلج والبخار = $2.3\text{ J/g}\cdot^{\circ}\text{C}$ و $1.99\text{ J/g}\cdot^{\circ}\text{C}$ على التوالي).

73.2 كيف تتأثر معدل سرعة التبخر بكل من (أ) درجة الحرارة؟ (ب) مساحة السائل المعرضة للهواء؟ (ج) القوى الجزيئية البينية؟

74.12 الحرارة المولية للانصهار والتسامي لجزيء النيود = 15.27 kJ/mol و 62.30 kJ/mol على التوالي. احسب حرارة البخار المولية للنيود السائل.

75.2 هذه المركبات عبارة عن سوائل على -10°C : ودرجات غليان كل منها كما يأتي: البيوان، -0.5°C ؛ الإيثانول، 78.3°C ؛ التولوين، 110.6°C على -10°C . أي من هذه السوائل تتوقع أن يكون له أعلى ضغط بخاري؟ أي منها له أقل ضغط بخاري؟

76.12 القهوة المجففة - المجمدة. يتم تحضيرها بتجميد عينة من القهوة المخمرة، وباستعمال المضخة، يتم سحب مكونات الثلج. صف التغيرات الطورية التي تحدث في أثناء تحضير هذه القهوة.

77.12 نشر طالب علايسه المبللة في الهواء على درجة حرارة -15°C . بعد ساعات عدة، كانت الملابس جافة. صف التغيرات الطورية لعملية التجفيف.

78.12 لماذا يسبب البخار على درجة حرارة 100°C حروقاً خطيرة أكثر من الماء على 100°C ؟

79.12 قياسات ضغط البخار على درجات الحرارة المختلفة للزئبق مبينة هنا. حسب الحرارة المولية للبخار باستعمال الرسم البياني.

t ($^{\circ}\text{C}$)	200	250	300	320	340
P (mm Hg)	17.3	74.4	246.8	376.3	557.0

80.12 الضغط البخاري للبنزين، C_6H_6 يساوي 40.1 mmHg على 7.6°C . ما ضغطه البخاري على 60.6°C ؟ حرارة البخار المولية للبنزين تساوي 31.0 kJ/mol .

81.12 الضغط البخاري للسائل "س" أقل من الضغط البخاري للسائل "ص" على درجة حرارة 20°C ، ولكنه أعلى منه على 60°C . ماذا تستنتج عن قيم حرارة البخار المولية للسائلين "س" و "ص"؟

المخططات الطورية Phase Diagrams

أسئلة مراجعة

82.12 ما المخطط الطوري؟ وما المعلومات المفيدة التي يمكن الحصول عليها منه؟

س أصبح مسطحاً، وتقطع المركب ص إلى قطع صغيرة، أما ع فأصبح بودرة في حين لم يحدث شيء للمركب هـ. (ج) عندما تم تسخين هذه اللول على لهب بنسن، فإن المركب ع انصهر مع قليل من التسامي، ولكن س، وص، وه لم تتصهر. (د) ذوبان المركب ص عند إضافة الحمض $6M HNO_3$ إليه، في حين لا تأثير للحمض في المركبات س، وع، وه. صف هذه المواد استناداً إلى النتائج السابقة.

101.12 أي من الجمل الآتية غير صحيحة: (أ) تجاذب ثنائي القطب - ثنائي القطب بين الجزيئات يكون أكبر ما يمكن إذا كانت الجزيئات تملك عزماً قطبياً مؤقتاً فقط. (ب) تشارك المركبات جميعها التي تحوي ذرات هيدروجين في روابط هيدروجينية بين جزيئاتها. (ج) القوى التثتت موجودة بين الذرات جميعها، والجزيئات والأيونات. (د) تعتمد قوة التجاذب بين الأيون - ثنائي القطب المستحث على شحنة الأيون فقط.

102.12 انقطب الجنوبي في المريخ مغطى بالثلج الجاف الذي يتسامى جزئياً في أثناء الصيف. بخار CO_2 يتكاثف من جديد في أشتاء عندما تهبط درجة الحرارة إلى $150 K$. المعطيات: حرارة التسمي المولية للمركب CO_2 تساوي $25.9 kJ/mol$. احسب الضغط الجوي على سطح المريخ [تلميح: ارجع إلى الشكل 3.12 لتعيين درجة التسامي للثلج الجاف والمطاة (4.12) التي تطبيق أيضاً على التسامي].

103.12 حرارة التكوين القياسية لجزء البروم تساوي $30.7 kJ/mol$. استعن بذلك لحساب حرارة البخار المولية لجزء البروم $25^\circ C$.

104.12 حرارة التمه هي التغير في كمية الحرارة عندما تتمع الأيونات في المحلول، وسببها تجاذب الأيون - ثنائي القطب. إن حرارة التمه لأيونات العناصر القلوية هي: $Li^+ : -520 kJ/mol$ ؛ $Na^+ : -405 kJ/mol$ ؛ حدد سبب هذا الاتجاه في هذه القيم.

105.12 وُضع دورق من الماء في وعاء مفلق. تنبأ ما تأثير كل مما يأتي في الضغط البخاري للماء إذا: (أ) تم خفض درجة الحرارة. (ب) تضعت حجم الوعاء. (ج) أضيف ماء إلى الدورق.

106.12 الأوزون (O_3) عامل مؤكسد قوي جداً يؤكسد معظم المعادن إلا اذهب والبلاطين. الاختيار المناسب للأوزون هو الذي يركز على استعمال الزئبق. عندما يتعرض الأوزون للزئبق، يصبح شكل الزئبق باهتاً، ويصق بالزجاج (بدلاً من انزلاقه المعروف). اكتب معادلة موزونة للتفاعل. ما خاصية الزئبق التي تتغير عند تفاعله مع الأوزون؟

107.12 حلة الضغط عبارة عن وعاء محكم الغطاء يسمح للبخار بالخروج من الطنجرة إذا زاد الضغط عن المسموح كيف تخفض هذه الطنجرة زمن طهي الطعام.

108.12 وزن عينة من الماء $1.20 g$ ، أضيفت إلى وعاء مفرغ من الهواء حجه $5.00 L$ على $65^\circ C$. ما النسبة المئوية للماء في البخار عندما يصل النظام

92.12 بالرجوع إلى الشكل 3.12، عين الطور المستقر للمركب CO_2 على: (أ) $4 atm$ و $60^\circ C$ (ب) $0.5 atm$ و $20^\circ C$

93.12 مادة صلبة تحتوي على س، وص، وع من الذرات في شبكة مكعبة. الذرات س تشغل الزوايا، أما الذرات ص فتشغل المركز. في حين تشغل الذرات ع وجوه المكعب للخلية. ما الصيغة الأولية لهذا المركب؟

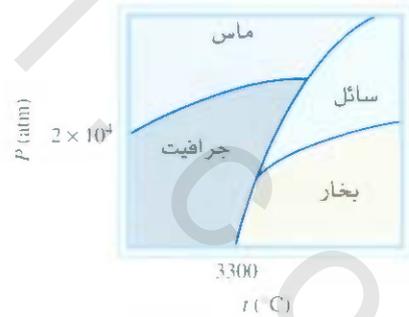
94.12 توجد طفاية حريق تحوي CO_2 خارج بناية في ماساشوستس. وفي شهر الشتاء، نستطيع سماع صوت عند تحريك الطفاية. أما في فصل الصيف فيغيب هذا الصوت. فسّر سبب ذلك. افترض عدم وجود تسريب في الطفاية. وعدم استعمالها من قبل.

95.12 احسب الضغط البخاري للزئبق على درجة الغليان العادية ($357^\circ C$).

96.12 وُصّلت قارورة تحتوي على ماء بمضخة. وعندما تم تشغيل المضخة، بدأ الماء بالغليان، وبعد دقائق عدة بدأ الماء بالتجمد، وفي النهاية اختفى الثلج. فسّر ماذا حدث في كل خطوة.

97.12 الخط الفاصل بين السائل والبخار في المخطط الطوري يتوقف فجأة على نقطة معينة. لماذا؟

98.12 المخطط الطوري للكربون موضع لاحقاً؟ أجب عن الأسئلة الآتية: (أ) ما عدد النقط الثلاثية؟ وما الأطوار الموجودة عند كل نقطة ثلاثية؟ (ب) أيهما أعلى كثافة: الجرافيت أم الماس؟ (ج) يمكن الحصول على الماس الصناعي من الجرافيت. اصنع ماساً مستعينا بالمخطط الطوري.



99.12 احسب حرارة البخار المولية لسائل يتضاعف ضغطه البخاري عندما ترتفع درجة حرارته من $85^\circ C$ إلى $95^\circ C$.

100.12 أعطيت طالبة 4 عينات من المواد الصلبة: س، وص، وع، وه، وجميعها لها بريق معدني. وأخبرت بأن المواد الصلبة عبارة: عن ذهب، وكبريتيد الرصاص، وميكا (هو عبارة عن الكوارتز أو SiO_2) ويود. وتوصلت بعد بحث إلى: (أ) أن المركب س موصل جيد للكهرباء، أما المركبات س، وع، وه، فغير موصلة. (ب) أنه عند طرق المواد الصلبة بمطرقة، فإن



إلى اتزان؟ افترض أن بخار الماء يتصرف بشكل مثالي، وحجم الماء السائل مهمل. الضغط البخاري للماء على 65°C يساوي 187.5 mmHg .

2 109 يقترح مدربو السباحة أحياناً إضافة نقطة من الكحول (الإيثانول) في الأذن عند غلقها في السباحة "هذه النقطة تسحب الماء". فسّر هذه العملية من المنظور الجزيئي.

2 110 يتبلور الأرجون بشكل مكعب مركزي الوجوه على 40 K . إذا كان نصف القطر الذري يساوي 191 pm ، فاحسب كثافة الأرجون في حالة الصلابة.

2 111 استخدم مصطلح القوى الجزيئية البينية لتفسّر كيف يستطيع الإنسان للضرب رفع نهاية العصا البيضاء عند رفعه يد العصا.

2 112 لماذا يرش مزارعو الحمضيات الأشجار بالماء لحمايتها من التجمد.

113.12 ما سبب وجود البقع السود في الزجاج الداخلي لمصباح التنجستون القديم؟ ما سبب تغيّث هذه المصابيح بغاز الأرجون؟

114.12 قامت طالبة بتسخين دورق ماء يازد باستعمال لهب بنسن. وعندما اشتعل الغاز، لاحظت أن الماء يتكاثف خارج جدار الدورق. فسّر هذه الظاهرة.

أسئلة خاصة



(أ) الضغط البخاري لثلاثي كلورو سيلين = 0.258 atm عند 2°C ما درجة غليانه العادية؟ هل درجة غليان ثلاثي كلورو سيلين ملائم لطبيعة القوى الجزيئية البينية (حرارة البخار المولية لثلاثي كلورو سيلين 28.8 kJ/mol) (ب) ما نوع البلورات التي يكونها عنصر Si والمركب SiO_2 ؟ (ج) يشبه بناء السيليكون بناء بلورة الألماس (ارجع إلى الشكل (22.12). كل خلية مكعبة وحدوية (طول الحافة $a = 343 \text{ pm}$) تحتوي على ثماني ذرات Si. إذا كان هناك 1.0×10^{13} ذرة بورون لكل cm^3 في عينة من السيليكون النقي، فكم ذرة Si موجودة لكل ذرة B في العينة؟ هل هذه العينة تكافئ نقاوة 10^9 ؟

118.12 يتبلور الحديد في شبكة مكعبة مركزية الجسم. طول حافة الخلية التي تم تعيينها بالأشعة السينية يساوي 286.7 pm . احسب عدد أفوجادرو، المعطيات: كثافة الحديد تساوي 7.874 g/cm^3 .

119.12 تساوي درجة غليان الميثانول 65.0°C ، وحرارة التكوين القياسية لبخار الميثانول تساوي 210.2 kJ/mol . احسب الضغط البخاري للميثانول (في mmHg) على 25°C (تلميح: ارجع إلى الملحق 2 لبقية كميات الثرموديناميك للميثانول).

120.12 معدن من القلويات على شكل مكعب، طول ضلعه حافته يساوي 0.171 cm ، تبخر في وعاء حجمه 0.843 L على درجة 1235 K . الضغط البخاري يساوي 19.2 mmHg . حدد المعدن عن طريق حساب نصف قطر

115.12 الفاعلية للترانس هي قياس كمي لفاعلية رص الكرات داخل الخلايا كوحديّة التي هي نسبة إشغال الكرة داخل الخلية. احسب الفاعلية لترانس خلية مكعبة؛ بسيطة، مركزية الجسم، مركزية الوجوه، (تلميح: استعن بالشكل 19.12، والعلاقة الرياضية: حجم الكرة يساوي $\frac{4}{3}\pi r^3$ هو نصف قطر الكرة).

12 116 أجرت مدرسة كيمياء التجربة الفامضة الآتية قبل وصول الطلاب: سخّمت بغلي الماء داخل قارورة، ثم سحبت القارورة عن اللهب، وبعد ذلك أغلقتها بسدادة مطاطية. وعندما دخل الطلاب، أعلنت المدرّسة أنها ستجعل الماء يغلي بفرك مكعبات الثلج بجدران القارورة. وأمام الطلاب جميعهم تم ما أعلنت عنه. ما تفسير هذه الظاهرة؟

12 117 يدخل السيليكون في صناعة رقائق الحاسوب، ويجب أن تكون درجة بولته أقل من 10^{-9} (أي ذرة واحدة مقابل 10^9 من ذرات السيليكون). حضّر السيليكون باختزال الكوارتز (SiO_2) باستعمال فحم الكوك الذي حضر بتقطير الفحم على درجة حرارة 2000°C تقريباً:



ثم يفصل السيليكون الصلب بإضافة كلوريد الهيدروجين إلى 350°C ليكثف ثلاثي كلورو سيلين (SiCl_3H):

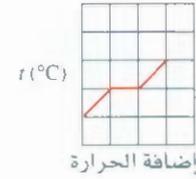
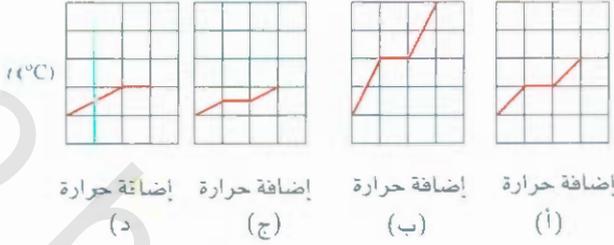


وأخيراً، يمكن تحضير السيليكون النقي جداً بعكس هذا التفاعل على 1000°C

الذرة بالبيكوميترات والكثافة. (تلميح: ارجع إلى الشكلين 4.8 ، 19.12 ، وكتاب الكيمياء. القلويات جميعها تشكل شبكات مركزية الجسم).

12.12 تظهر عينة من الماء هذا التصرف عند تسخينها بسرعة ثابتة:

إذا كان هناك ضعف في كمية الماء وحصلت على كمية الحرارة نفسها، أي من الرسوم الآتية تصف تغيرات درجات الحرارة؟



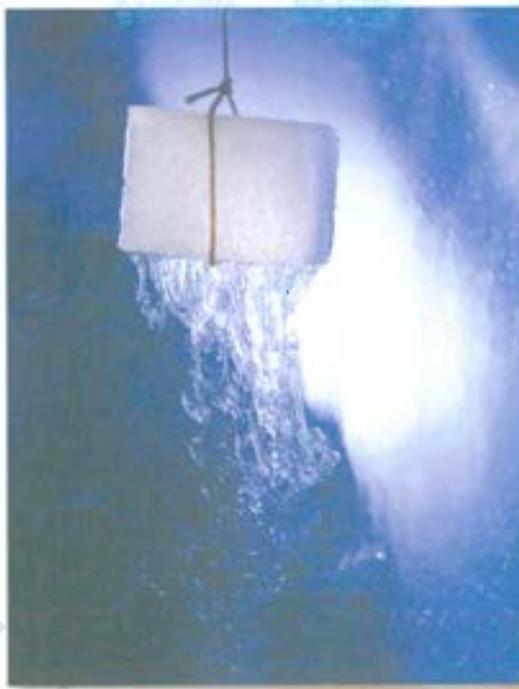
(تم النشر بالاسم من مجلة .vol.79. Journal of Chemical Education

No. 7.2002 P. 889-895. © 2002, Division of Chemical Education Inc.

إجابة التمارين التطبيقية

1.12 (أ) الأيونية والقوى التشتت، (ب) القوى التشتت (ج) ثنائي القطب — 2.12 CH_3OH 3.12 10.50 g/cm^3 4.12 اثنان 5.12 369 mmHg ثنائي القطب والقوى التشتت.

مكعب السكر يذوب في الماء. خصائص
المحلول مختلفة بشكل ملحوظ عن تلك
التي في المذيب



الخواص الفيزيائية للمحاليل Physical Properties of Solutions

مفاهيم أساسية

المحاليل هناك أنواع كثيرة من المحاليل. ولكن المحاليل السائلة تعد الأكثر شيوعاً، التي يكون المذيب فيها سائلاً، أما المذاب فهو مادة صلبة أو سائلة. وتختلط الجزيئات التي تحوي قوى جزيئية بينية متشابهة مع بعضها، والذائبية هي الكمية المقاسة من المادة المذابة في المذيب على درجة حرارة محددة.

وحدات التركيز هناك أربع وحدات تراكيز شائعة للمحاليل هي: النسبة المئوية بالكتلة، والكسر المولي، والمولارية، والمولالية. وكل واحدة منها لها مزاياها ولها قيودها.

تأثير درجة الحرارة والضغط في الذائبية درجة الحرارة لها تأثير كبير في ذائبية المادة. وقد يؤثر الضغط في ذائبية الغاز في السائل، ولكن تأثيره أقل إذا كان المذاب مادة صلبة أو سائلة.

الخواص التجميعة وجود المذاب يؤثر في الضغط البخاري، ودرجة الغليان، ودرجة التجمد للمذيب. وإذا تم فصل المحلول عن المذيب بقشاء شبه نفاذ (الأسموزية) فسيكون مسار الجزيئات من المذيب إلى المحلول. وهناك معادلات كثيرة تم اشتقاقها لترتبط بين هذه الخواص وتراكيز المحاليل.

موضوعات الفصل

13 أنواع المحاليل 426

13 عملية تكوين المحاليل من وجهة نظر جزيئية 426

13 وحدات التركيز 429

أنواع وحدات التراكيز • المقارنة بين وحدات التراكيز.

13 تأثير درجة الحرارة في الذائبية 432

ذائبية المواد الصلبة ودرجة الحرارة • ذائبية الغازات ودرجة الحرارة

13 تأثير الضغط في ذائبية الغازات 433

13 الخواص التجميعة 435

الانخفاض في الضغط البخاري. الارتفاع في درجة الغليان. • الانخفاض في درجة التجمد • الضغط الاسموزي • استخدام الخواص التجميعة لحساب الكتلة المولية • الخواص التجميعة للمحاليل الإلكترونية.



نشاط تفاعلي

ملخص النشاط

1. رسوم متحركة: تكوين المحلول من المركبات الأيونية
والتساهمية (2.13)

2. رسوم متحركة: الاسموزية (6.13)

3. الضعالية: اختبار المحاليل بالإنكتروليت (6.13)

1.13 أنواع المحاليل Types of Solutions

إن معظم التفاعلات الكيميائية لا تحصل بين المواد الصلبة النقية أو الغازات، ولكنها تحدث بين العيونات والجزئيات الذائبة في الماء أو أي مذيب آخر. ولقد لاحظنا في الفقرة 1.4 من الفصل الرابع أن المحلول هو مخلوط متجانس من مادتين أو أكثر. ولأن هذا التعريف لا يوجد فيه قيود على طبيعة المواد الموجودة، فإننا نستطيع التمييز بين ستة أنواع من المحاليل استناداً إلى الحالة الفيزيائية لمكونات المحلول (صلب، سائل، غاز). والجدول 1.13 يوضح لنا هذه الأنواع. وسنركز هنا على المحاليل التي تحتوي على مادة سائلة على الأقل؛ فالمحاليل هي: سائل - غاز وسائل - سائل و صلب - سائل. وليس مستغرباً أن السائل المذيب في المحاليل التي سندرسها هنا هو الماء.

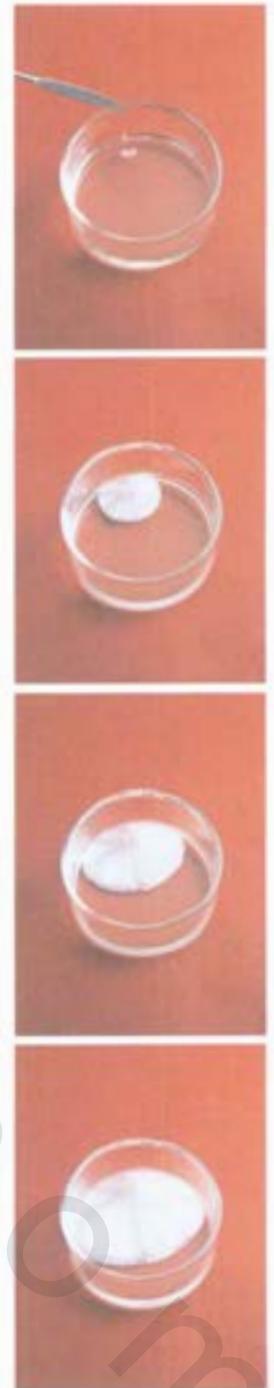
لقد ميّز الكيميائيون المحاليل من خلال قدرتها على إذابة المذاب؛ فالمحلول الذي يحتوي على أكبر كمية من المذاب في كمية معينة من المذيب على درجة حرارة معينة يدعى محلولاً مشبعاً. في حين سعى المحلول غير مشبع قبل الوصول إلى نقطة الإشباع، وهو يحتوي على كمية أقل من قدرة المذيب على الإذابة أما النوع الثالث فهو المحلول فوق الإشباع الذي يحتوي على كمية أكبر من المذاب في المحلول المشبع. إن المحاليل فوق المشبعة غير مستقرة. ومع الوقت، يتبلور جزء من المادة الصلبة في المحاليل فوق المشبعة. إن العملية التي يتبلر جزء من المذاب في المحلول تدعى التبلور. لاحظ أن الترسيب والتبلور يصف الفصل بين المادة الصلبة انزائد من المحاليل فوق المشبعة. وفي الحقيقة، فإن شكل المادة الصلبة يختلف في الحالتين. عادة، تتكون المادة الصلبة المكونة من عملية الترسيب من دقائق صغيرة. ولكن البلورات تكون كبيرة ومرتبطة (الشكل 1.13).

2.13 عملية تكوين المحاليل من وجهة نظر جزيئية

A Molecular View of the Solution Process

تتماسك الجزيئات في السوائل والمواد الصلبة مع بعضها بالتجاذب الجزيئي البيني. حيث تقوم هذه القوى بدور مهم في تكوين المحاليل. عندما تذاب مادة (المذاب) في مادة أخرى (المذيب)، فإن دقائق المذاب تنتشر في المذيب. وتُخت جزيئات المذاب أماكن كانت جزيئات المذيب تحتلها. وتعتمد السهولة في اتخاذ أماكن لجزيئات المذاب من جزيئات المذيب على أنواع التجاذب الثلاثة:

- المذيب - المذيب
- المذاب - المذاب
- المذيب - المذاب



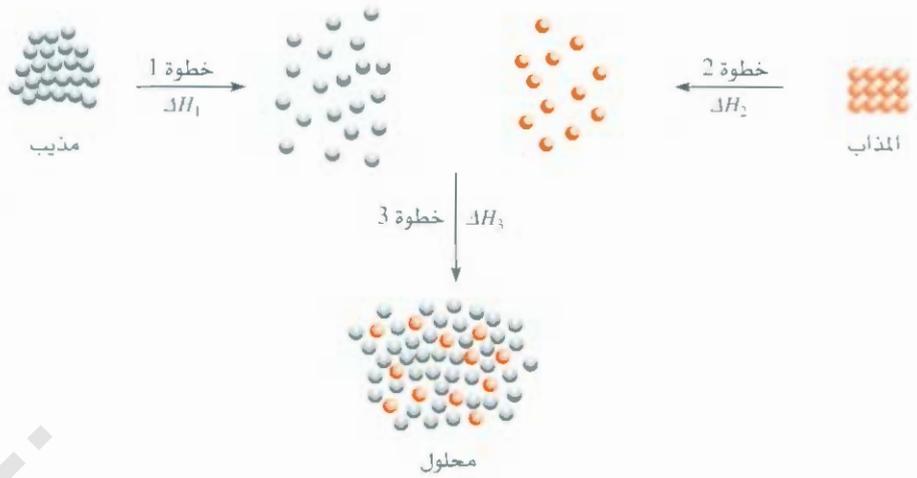
الشكل 1.13

محلول فوق الإشباع لأسيئات الصوديوم (الأعلى). بلورات أسيئات الصوديوم تبدأ بالتكوين عند إضافة دقائق صغيرة.

أنواع المحاليل		الجدول 1.13	
أمثلة	الحالة الفيزيائية للمحلول	المذيب	المذاب
الهواء	غاز	غاز	غاز
الصودا والماء (CO ₂ في الماء)	سائل	سائل	غاز
غاز H ₂ في البالاديوم	صلب	صلب	غاز
إيثانول في الماء	سائل	سائل	سائل
NaCl في الماء	سائل	سائل	صلب
سبيكة النحاس والزنك (Cu/Zn) وسبيكة (Sn/Pb)	صلب	صلب	صلب

الشكل 2.13

عملية تكوين المحلول من وجهة نظر جزيئية التي يمكن تفسيرها بأن المحلول يتكون بثلاث خطوات: (أ) الخطوتان الأولى والثانية: تتعد جزئيات كل من المذيب والمذاب عن بعضها. (ب) الخطوة الثالثة: تختلط جزئيات المذيب مع جزئيات المذاب.



رسوم متحركة
تفكك الرابطة أيونية ورابطة تساهمية
لمركب
رسوم متحركة ARIS.

للسهولة: ممكن أن نتخيل أن تتم عملية تكوين المحلول بثلاث خطوات منفصلة، هي: (الشكل 2.13)، في الخطوة 1، يكى الفصل بين جزئيات المذيب. أما في الخطوة 2، فيكون الفصل بين جزئيات المذاب لذا، نلاحظ ابتعاد جزئيات كل من المذيب والمذاب عن بعضها في هاتين الخطوتين اللتين تحتاجان إلى طاقة لتكسير القوى الجزيئية البينية. ولتلك فإن هاتين الخطوتين ماصتان للحرارة. في حين تختلط جزئيات المذيب والمذاب في الخطوة 3 التي قد تكون ماصة للحرارة أو صادرة لها.

حرارة المحلول ΔH_{soln} عبارة عن

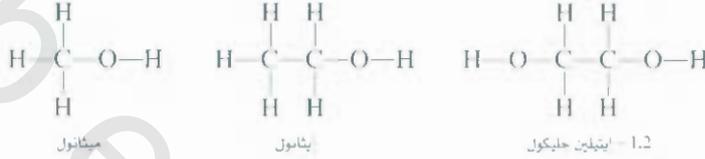
$$\Delta H_{soln} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (1.3)$$

إذا كان تجاذب المذيب - المذاب أقوى من تجاذب المذيب - المذيب والمذاب - المذاب، فإن عملية تكوين المحلول ستين مفضلة الحوث: أي إنها ستكون طاردة للحرارة ($\Delta H_{soln} < 0$). ولكن، إذا كان التجاذب بين المذيب - المذيب أضعف من تجاذب المذيب - المذيب وتجاذب المذاب - المذاب، فإن عملية تكوين المحلول تكون ماصة للحرارة ($\Delta H_{soln} > 0$).

قد تتساءل: لماذا يذوب المذاب في المذيب إذا كان التجاذب بين جزئيات المذاب أكبر من التجاذب بين جزئيات المذيب مع المذيب؟ بين عملية تكون المحلول ككل العمليات الفيزيائية يحكمها عاملان: الأول، هو الطاقة التي تحدد أن عملية تكوين المحلول صادرة للحرارة أم ماصة لها. أما العامل الثاني، فهو الميل المعروف للعشوائية للتغيرات جميعها التي تحدث في الطبيعة، كالتفوضى الناجمة عن بعثرة أوراق اللعب، مثل خلط جزئيات المذاب مع المذيب لتكوين المحلول. وفي الحالة النقية، فإن المذاب والمذيب يمتلكان قدرًا معقولاً من النظام، حيث يتميز فيه الترتيب العادي أو الأقل من العادي للذرات أو الجزيئات أو الأيونات في حيز ثلاثي الأبعاد. ومعظم هذا الترتيب يتحطم عند ذوب المذاب في المذيب (ارجع إلى الشكل 2.13). لذلك تصاحب عملية تكوين المحلول زيادة في عدم الترتيب أو العشوائية. وإذا كانت عملية تكوين المحلول مصاحبة لامتصاص الطاقة، فإن العملية تحدث بسبب زيادة العشوائية.

تعدّ الذائبية مقياسًا لكمية من المذاب في مذيب على درجة حرارة معينة. وهناك عبارة صحيحة حول هذا الموضوع هي: "الأشياء المتشابهة تذيب بعضها"، أي إن هناك إمكانية ذوبان مادة في أخرى. ويتوضيح أكثر نقول: إنه إذا كانت هناك سادتان لهما قوى جزيئية ببنية متشابهة ومتساوية، فإن هاتين المادتين ستذبان بعضهما غالبًا. فمثلاً، كلٌّ من رباعي كلوريد الكربون (CCl_4) والبنزين (C_6H_6) سائلان غير قطبيين.

إن القوى التبعثرية هي القوى الجزيئية البينية الموجودة بين هاتين المادتين (الفقرة 2.12)، وعندما يختلط هذان السائلان، فإنهما سيذبان بعضهما بسرعة؛ لأن قيمة تجاذب جزيئات CCl_4 ، C_2H_6 يشبه قيمة تجاذب جزيئات CCl_4 ، C_2H_6 مع بعضهما. وعندما يذوب سائلان مع بعضهما بالنسب جميعها نستطيع وصفهما بأهما ذائبان. الكحولات مثل الميثانول والإيثانول والإيثيلين جليكول تذوب في الماء بسبب قدرة هذه المواد على تكوين روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء.

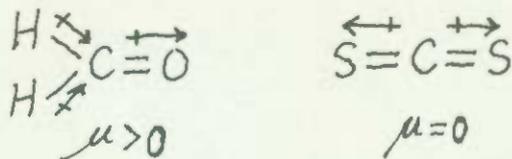


عندما يذوب كلوريد الصوديوم في الماء، فإن تميه الأيونات هو الذي يعمل على استقرارها، والذي يحوي تجاذب أيون - ثنائي القطب. بشكل عام، نتوقع أن المركبات الأيونية تذوب في السوائل القطبية مثل الماء، وسوائل الأمونيا، وسوائل فلوريد الهيدروجين. بصورة أكبر من ذوبانها في السوائل غير القطبية، مثل البنزين ورباعي كلوريد الكربون. لا يذوب أيونا Na و Cl لأن جزيئات المذيبات غير القطبية تفتقر إلى العزوم القطبية. (التذويب: هي العملية التي تجعل جزيئات المذيب تحيط بالأيون أو الجزيء بترتيب معين. وعندما يكون المذيب ماء، فإن هذه العملية تدعى تميهها). القوى الجزيئية البينية السائدة بين الأيونات والمركبات غير القطبية هي تجاذب الأيون - ثنائي القطب المستحث، التي هي أضعف من تجاذب الأيون - ثنائي القطب. ومن ثم، فإن ذائبية المركبات الأيونية أقل في المذيبات غير القطبية عادة.

مثال 1.13

ماذا نتوقع بالنسبة إلى الذائبية في الحالات الآتية: (أ) البروم (Br_2) في البنزين (C_6H_6 , $\mu = 0$) و (ب) في الماء ($\mu = 1.87$ D)، (ب) KCl في رباعي كلوريد الكربون (CCl_4 , $\mu = 0$ D) وفي سائل الأمونيا (NH_3 , $\mu = 1.46$ D). (ج) فورما الدهايد (CH_2O) في ثاني كبريتيد الكربون (CS_2 , $\mu = 0$) وفي الماء. **الإستراتيجية:** نتوقع الذائبية، تذكر العبارة الآتية: المواد المتشابهة يذيب بعضها بعضاً. يذوب المذاب غير القطبي في المذيب غير القطبي؛ والمركبات الأيونية تذوب عادة في المذيبات القطبية، وذلك لتجاذب الأيون - ثنائي القطب، وستكون ذائبية المواد الذائبة التي لديها القدرة على تكوين رابطة هيدروجينية مع المذيب كبيرة في هذا المذيب.

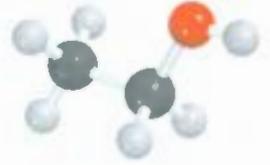
الحل: (أ) لأن Br_2 جزيء غير قطبي، فإنه يذوب أكثر في البنزين المذيب غير القطبي من الماء. والقوى الجزيئية البينية الوحيدة الموجودة بين Br_2 والبنزين هي القوى التبعثرية. (ب) KCl مركب أيوني. وحتى يذوب، يجب أن تكون الأيونات K و Cl بشكل منفرد. ولتتم استقرارها يهد الشكل، يجب أن يكون هناك تجاذب أيون - ثنائي القطب مع المذاب. ولأن رباعي كلوريد الكربون غير قطبي (العزم القطبي = 0 D)، يجب أن يذوب KCl في سائل الأمونيا أكثر. والسبب في ذلك أن هذا السائل قطبي وله عزم قطبي كبير. (ج) لأن CH_2O مركب قطبي، والمركب ثاني كبريتيد الكربون (مركب خطي) غير قطبي.



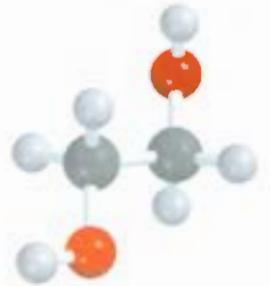
(يتبع)



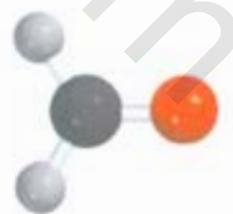
CH_3OH



C_2H_5OH



$CH_2(OH)CH_2(OH)$



CH_2O

فإن القوى الموجودة بين جزيئات CH_2O و CS_2 هي ثنائي القطب - ثنائي القطب المستحث والقوى التبعثرية. ومن ناحية أخرى، فإن CH_2O لديه القدرة لتكوين رابطة هيدروجينية مع الماء. إذن، فإنه سيدوب بصورة أكبر في الماء.

تمرين تطبيقي: هل يذوب اليود (I_2) في الماء أكثر من ثاني كبريتيد الكربون (CS_2)؟

مسألة مشابهة: 9.13

3.3 وحدات التراكيز Concentration Units

لداسة كمية المحلول: علينا معرفة تركيزه. بمعنى آخر، علينا معرفة كمية المذاب الموجودة في كمية معينة من هذا المحلول. استخدم الكيميائيون وحدات تراكيز مختلفة. كل واحدة منها لها مزايا وقيود. وسنتعرف الآن وحدات التراكيز الثلاثة الأكثر شيوعاً. وهي: النسبة المئوية بالكتلة، والمولارية، والمولالية.

أنواع وحدات التراكيز Types of Concentration Units

النسبة المئوية بالكتلة

النسبة المئوية بالكتلة (النسبة المئوية بالوزن) تعرف بأنها تساوي:

$$100\% \times \frac{\text{كتلة المذاب}}{\text{كتلة المذاب} + \text{كتلة السائل}} = \text{النسبة المئوية بالكتلة}$$

$$100\% \times \frac{\text{كتلة المذاب}}{\text{كتلة المحلول}} = \quad (2.3)$$

لا توجد وحدات للنسبة المئوية بالكتلة؛ لأنها عبارة عن نسبة لكميات متشابهة.

المولية (M)

وحدة المولية تم تعريفها في الفقرة 5.4. وهي عبارة عن عدد المولات للمذاب في لتر واحد من المحلول. وتساوي:

$$\frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{لتر من المحلول}} = \text{المولية} \quad (3.3)$$

إذر وحدتا المولية هما مول / لتر (mol/L).

المولية (m)

المولية عبارة عن عدد المولات للمذاب ذائبة في 1 kg (1000 g) من المذيب. وتساوي:

$$\frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{كتلة المذيب (kg)}} = \text{المولية} \quad (4.3)$$

مثال لتوضيح مولية واحدة، أو 1 m ، من كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) المائي، فإننا نحتاج إلى إذابة 1 mol (142 g) من المادة في 1000 g (1 kg) من الماء. ويعتمد حجم المحلول بوصفه أكبر من 1000 mL أو أقل على نوعية التجاذب بين لمذيب والمذاب. ونادراً ما يكون الحجم مساوياً لـ 1000 mL .

لإجراء العمليات الحسابية للمولية
انظر مثال 5.4 ص 116

مثال 2.13

احسب المولالية لمحلول حمض الكبريتيك الذي يحتوي على 24.4 g من حمض الكبريتيك في 108 g ماء. الكتلة المولية لحمض الكبريتيك تساوي 98.08 g.

الاستراتيجية: لحساب المولالية للمحلول: نحتاج إلى حساب عدد مولات المذيب وكتلة المذاب بإكلوجرامات.
الحل: تعريف المولالية (m):

$$m = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{كتلة المذيب (kg)}}$$

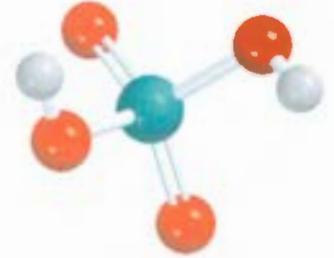
أولاً، نحسب عدد مولات حمض الكبريتيك في 24.4 g من الحمض وباستعمال الكتلة المولية بوصفها عيار تحويل:

$$\begin{aligned} \text{عدد مولات H}_2\text{SO}_4 &= 24.4 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98.09 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \\ &= 0.249 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

كتلة الماء تساوي 198 g ، أو 0.198 kg ، لذلك ،

$$\begin{aligned} \text{المولالية} &= \frac{0.249 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{0.198 \text{ kg H}_2\text{O}} \\ &= 1.26 m \end{aligned}$$

تمرين تطبيقي: ما المولالية لمحلول يحتوي على 7.78 g يوريا $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ في 203 g ماء.

H₂SO₄

مسألة مشابهة 15.13

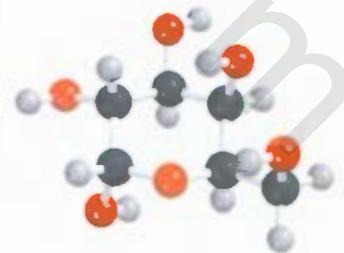
المقارنة بين وحدات التراكيز Comparison of Concentration Units

يعتمد اختيار وحدة التركيز على الهدف من التجربة. تتمثل ميزة المولالية عادة بسبب سهولة قياس حجم المحلول باستعمال قوارير حجمية دقيقة. وليس قياس وزن المذيب كما رأينا في الفقرة 5.4. ولهذا السبب، يُفضل استعمال المولالية أكثر من المولالية، ومن الناحية الأخرى، فإن المولالية لا تعتمد على درجة الحرارة؛ لأن التركيز عبارة عن مولات المذاب وكتلة المذيب. يزداد حجم المحلول عادة بزيادة درجة الحرارة. لذلك المحلول الذي تركيزه 1.0 M على 25°C يصبح 0.97 M على 45°C بسبب الزيادة بالحجم. وهذا الاعتماد على درجة الحرارة يؤثر في صحة التجربة لذلك من المفضل أحياناً استعمال المولالية بدلاً من المولالية.

وفيما يتعلق بالنسبة المئوية بالكتلة فإنها تشبه من حيث عدم المولالية اعتمادها على درجة الحرارة. إضافة إلى أنها معروفة بأنها نسبة الكتلة للمذاب إلى كتلة المحلول. ولا نحتاج إلى الكتلة المولية للمذاب لحساب النسبة المئوية بالكتلة.

أحياناً، نحتاج إلى تحويل وحدة تركيز معينة لمحلول إلى وحدة أخرى؛ فمثلاً إذا أردنا استعمال محلول معين في تجارب مختلفة، فإننا نحتاج إلى وحدات تراكيز مختلفة للحسابات. افترض مثلاً أنك تريد التعبير عن 0.396 m بالمولالية للجلوكوز (C₆H₁₂O₆). نحن نعلم أن هناك 0.396 مول من الجلوكوز مذاباً في 1000 g من المذيب، ونحتاج إلى تعيين حجم هذا المحلول لحساب المولالية. أولاً، نحسب كتلة المحلول من الكتلة المولية للجلوكوز.

$$\left(0.396 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \times \frac{180.2 \text{ g}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right) + 1000 \text{ g H}_2\text{O soln} = 1071 \text{ g}$$

C₆H₁₂O₆

أما الخطوة الثانية، فهي استخدام التجربة لحساب كثافة المحلول، وتساوي 1.16 g/mL. والآن، نستطيع حساب حجم المحلول باللترات:

$$\begin{aligned} \text{الحجم} &= \frac{\text{الكتلة}}{\text{الكثافة}} \\ &= \frac{1071 \text{ g}}{1.16 \text{ g/mL}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \\ &= 0.923 \text{ L} \end{aligned}$$

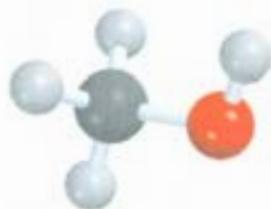
وأخيراً، فإن المولارية لهذا المحلول هي:

$$\begin{aligned} \text{المولارية} &= \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{الحجم (باللترات)}} \\ &= \frac{0.396 \text{ mol}}{0.923 \text{ L}} \\ &= 0.429 \text{ mol/L} \\ &= 0.429 \text{ M} \end{aligned}$$

كما ترى، فإن الكثافة قد تُعامل بوصفها معامل تحويل بين المولالية والمولارية.

مثال 3.13

إذا كانت كثافة 2.45 M محلول من الميثانول (CH_3OH)، تساوي 0.976 g/mL، ما هي مولالية المحلول؟
 • كتلة المولية للميثانول تساوي 32.04 g.
 • **الاستراتيجية:** لحساب المولالية، نحن نعلم عدد مولات الميثانول، وكتلة المذيب بالكيلوجرامات. لذا، نفترض أن حجم المحلول يساوي 1 L واحد. إذن، فإن عدد مولات الميثانول تساوي 2.45 mol.



CH_3OH

$$m = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{كتلة المذيب (kg)}}$$

معلم: يجب إيجاده
 يحسب

لحل: الخطوة الأولى هي حساب كتلة الماء في لتر واحد من المحلول. واستعمال الكثافة بوصفها معامل تحويل. الكتلة الكلية لحجم 1 L واحد من محلول يحوي 2.45 M من الميثانول هي:

$$1 \text{ L soln} \times \frac{1000 \text{ mL soln}}{1 \text{ L soln}} \times \frac{0.976 \text{ g}}{1 \text{ mL soln}} = 976 \text{ g}$$

لأن المحلول يحوي 2.45 مول من الميثانول، أما كمية الماء (المذيب) في المحلول:

$$\begin{aligned} \text{كتلة المذاب} &= \text{كتلة المحلول} - \text{كتلة الماء} \\ &= 976 - \left(2.45 \text{ mol CH}_3\text{OH} \times \frac{32.04 \text{ g CH}_3\text{OH}}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}} \right) \\ &= 898 \text{ g} \end{aligned}$$

ولالية المحلول ممكن حسابها بتحويل 898 g إلى 0.898 kg:

$$\begin{aligned} \text{المولالية} &= \frac{2.45 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{0.898 \text{ kg H}_2\text{O}} \\ &= 2.73 \text{ m} \end{aligned}$$

مسألة مشابهة: 16.13 (أ).

سرين تطبيقي احسب مولالية محلول 5.86 M من ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) كثافته تساوي 0.927 g/mL.

مثال 4.13

احسب المولالية لمحلول تركيزه 35.4% (بانكته) من حمض الفوسفوريك (H_3PO_4). الكته المولية لحمض الفوسفوريك تساوي 98.00 g.

الاستراتيجية: لحل هذا النوع من المسائل، سنفترض بداية أن كتله المحلول تساوي 100.0. إذا كانت كتله حمض الفوسفوريك تساوي 35.5% أو 35.4 g، فتكون النسبة المئوية للماء وكتله الماء تساوي 64.6% = 100.0% - 35.4%. و 64.6 g.

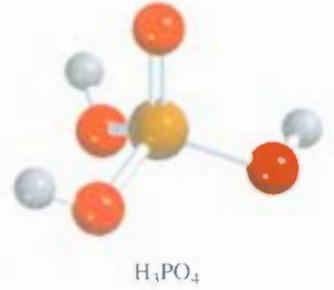
الحل: من الكته المولية المعروفة لحمض الفوسفوريك، يمكننا أن نحسب المولالية بخطوتين كما وضعنا في مثال 2.13؛ بداية نحسب عدد مولات حمض الفوسفوريك في 35.4 g من الحمض:

$$\begin{aligned} \text{عدد مولات } H_3PO_4 &= 35.4 \text{ g } H_3PO_4 \times \frac{1 \text{ mol } H_3PO_4}{97.99 \text{ g } H_3PO_4} \\ &= 0.361 \text{ mol } H_3PO_4 \end{aligned}$$

ثانياً: إن كتله الماء تساوي 64.6 g، أو 0.0646 kg. لذلك فإن المولالية تساوي:

$$\begin{aligned} \text{المولالية} &= \frac{0.361 \text{ mol } H_3PO_4}{0.0646 \text{ kg } H_2O} \\ &= 5.59 \text{ m} \end{aligned}$$

تمرين تطبيقي: احسب المولالية لمحلول 44.6% (بانكته) من كلوريد الصوديوم في الماء.



مسألة مشابهة: 16.13 (ب).

4.13 تأثير درجة الحرارة في الذائبية Effect of Temperature on Solubility

تذكر أن الذائبية عبارة عن أكبر كمية من المذاب التي ستذوب في كمية معينة من المذيب على درجة حرارة معينة. معظم المواد، تتأثر الذائبية بدرجة الحرارة، وفي هذه الفقرة سنشرح تأثير درجة الحرارة في ذائبية المواد الصلبة والغازات.

ذائبية المواد الصلبة ودرجة الحرارة Solid Solubility and Temperature

يبين الشكل 3.13 لنا اعتماد ذائبية بعض المركبات الأيونية في الماء على درجة الحرارة. وفي معظم الحالات، تزداد الذائبية بازدياد درجة الحرارة. ومع ذلك، لا توجد علاقة واضحة بين إشارة ΔH_{soln} واختلاف الذائبية مع درجة الحرارة. فمثلاً، تعدّ عملية ذوبان $CaCl_2$ طاردة للحرارة، أما عملية ذوبان NH_4NO_3 فهي ماصة للحرارة. ولكن ذائبية كل منهما تزداد بازدياد درجة الحرارة. بشكل عام، يحدد تأثير درجة الحرارة في الذائبية بالتجربة فقط.

ذائبية الغازات ودرجة الحرارة Gas Solubility and Temperature

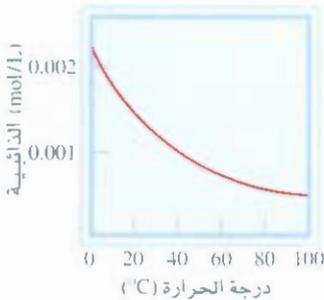
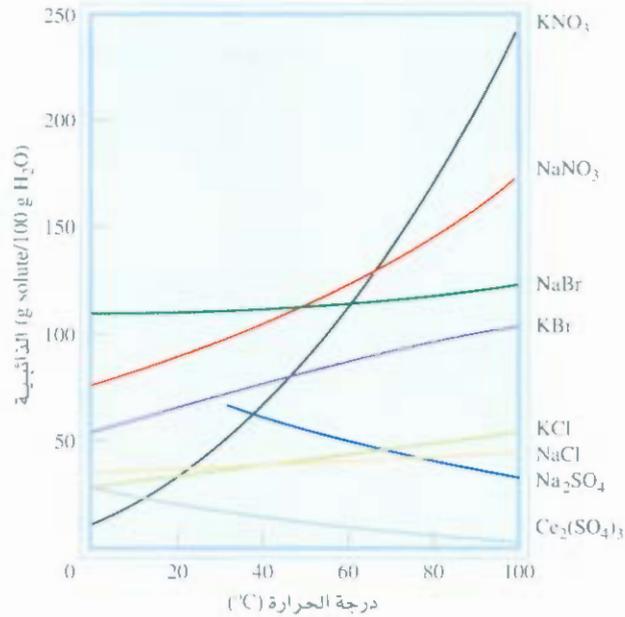
تقل ذائبية الغازات عادة بازدياد درجة الحرارة (الشكل 4.13). عندما يتم تسخين المياه في دوق، يمكنك مشاهدة فقاعات هواء تتكون على جدران الزجاج قبل غليان الماء. وعندما ترتفع درجة الحرارة، تبدأ جزيئات الغاز المذابة بمفادرة المحلول قبل غليان الماء.

إن ذائبية الأكسجين المنخفضة في المياه الحارة لها تأثير مباشر في التلوث الحراري الذي يدعى تدفئة البيئة

- عادة ممرات المياه - لدرجات حرارة عالية مؤذية للكائنات الحية.

الشكل 3.13

اعتماد ذائبية بعض المركبات الأيونية في الماء على درجة الحرارة.



الشكل 4.13

اعتماد ذوبان غاز الأكسجين في الماء على درجة الحرارة. لاحظ أن الذائبية تقل بازدياد درجة الحرارة، ضغط الغاز فوق المحلول يساوي 1 atm.

في عام، تستخدم الولايات المتحدة 100,000 بليون جالون من الماء للتبريد في إنتاج القدرة الكهربية والنووية. تسن هذه العملية المياه التي تعاد مجدداً إلى الأنهار والبحيرات التي أخذت منها. زاد اهتمام علماء البيئة في السنوات الأخيرة بالتلوث الحراري وتأثيره في حياة الكائنات المائية. الأسماك، والحيوانات ذات الدم البارد جميعها تجمد صعوبة في التأقلم مع تغيرات درجة حرارة البيئة المحيطة أكثر من الإنسان. إن زيادة درجة الحرارة تزيد سرعة معدل الأيض عند هذه الكائنات. حيث تتضاعف بارتفاع درجة الحرارة لكل 10°C. ويشير ازدياد سرعة الأيض للأسماك إلى زيادة حاجتها إلى الأكسجين. ولكن كمية الأكسجين الذائبة في الماء الحار أقل من كميتها في الماء البارد. لذلك حسيح من المهم البحث عن طرق أخرى للتبريد بدلاً من استعمال المياه. ويبحث صيادو الأسماك الخبراء في أيام الصيف الحارة عن المواقع الباردة للصيد. حيث إن الأسماك توجد بكثرة في المياه الباردة بسبب تواجد الأكسجين في هذه المواقع.

5.13 تأثير الضغط في ذائبية الغازات

Effect of Pressure on the Solubility of Gases

لا يوجد تأثير للضغط الخارجي في ذائبية السوائل والمواد الصلبة في الأغراض العملية جميعها، ولكن تأثيره كبير في ذائبية الغازات. هناك علاقة كمية بين ذائبية الغاز والضغط تدعى قانون هنري (Henry's Law) الذي ينص على أن ذائبية الغاز في السائل تتناسب مع ضغط الغاز فوق المحلول.

$$c \propto P$$

$$c = kP$$

(5.13)

c ، المولارية. (مول/لتر) للغاز الذائب. P الضغط بالأتوموسفير فوق المحلول. k ثابت لغاز معين، ويعتمد فقط على درجة الحرارة. وحدة الثابت k ، atm. mol/L. عندما يساوي ضغط الغاز 1 atm، c تساوي k رقمياً، كل غاز له ثابت k مختلف يعتمد على درجة الحرارة.



الشكل 5.13

تفسير قانون هنري من ناحية جزيئية. عندما يزداد الضغط الجزئي للغاز فوق المحلول من (أ) إلى (ب). فإن تركيز الغاز الذائب يزداد أيضاً وفق المعادلة (5.13).

قد يفهم قانون هنري بطريقة نوعية عن طريق استعمال نظرية الطاقة الحركية للجزيئات. تعتمد كمية الغاز التي ستذوب في المذيب على تصادم جزيئات الغاز لسطح السائل، ومن ثم ذوبانه في المذيب. افترض أن هناك اتزاناً ديناميكياً بين الغاز فوق سطح السائل والمحلول [الشكل 5.13 (أ)]. في كل لحظة، يذوب عدد من جزيئات الغاز في المحلول، في الوقت الذي يغادر فيه عدد مساوٍ له من جزيئات الغاز سطح المحلول. عندما يزداد الضغط الجزئي في عدد الجزيئات المذابة تزداد بسبب ازدياد عدد التصادمات من جزيئات الغاز سطح السائل. وتستمر هذه العملية حتى تصبح عدد الجزيئات التي تذوب بالمذيب مساوية لعدد جزيئات الغاز التي تغادر سطح المحلول [الشكل 5.13 (ب)]. وبسبب زيادة تركيز الجزيئات في كل من الغاز والمحلول، فإن هذا يكون واضحاً أكثر في (ب) مقارنة مع (أ) حيث يكون الضغط البخاري أقل.

هناك تطبيق عملي على قانون هنري فيما نشاهده عند فتح غطاء زجاجة أحد المشروبات الغازية، حيث نشاهد فقاعات الغاز، (غاز CO_2 ذائب في الماء). ولأن الضغط كبير في الزجاجة، فإن كمية CO_2 الذائبة في المشروب أكبر بكثير من الكمية التي تذوب في الظروف العادية عندما يكون الضغط 1 atm . وعند فتح الغطاء ينزل الضغط بشكل كبير، وتقل ذائبية CO_2 ، ويغادر المشروب مكوناً رغوة كثيفة.



فوران المشروبات الغازية. رجت الزجاجة قبل فتحها لتزيد من قوة خروج غاز CO_2 من فوهتها.

مثال 5.13

ذائبية غاز النيتروجين على 25°C و 1 atm تساوي $6.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. احسب تركيز غاز النيتروجين الذائب في الماء إذا كان الضغط يساوي 0.78 atm .

الاستراتيجية: بناء على المعطيات، يمكننا حساب ثابت هنري (k) من قيمة الذائبية، ومن ثم يمكن استعماله لحساب التركيز على ضغط مختلف.

الحل: الخطوة الأولى هي حساب k في المعادلة (5.13):

$$\begin{aligned} c &= kP \\ 6.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} &= k (1 \text{ atm}) \\ k &= 6.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{atm} \end{aligned}$$

(يتبع)

إذن، ذائبية غاز النيتروجين في الماء:

$$\begin{aligned} c &= (6.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{atm})(0.78 \text{ atm}) \\ &= 5.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \\ &= 5.3 \times 10^{-4} M \end{aligned}$$

انخفاض الذائبية، وذلك بسبب انخفاض الضغط من 1 atm إلى 0.78 atm .

التحقق: النسبة بين التراكيز $[(5.3 \times 10^{-4} M / 6.8 \times 10^{-4} M) = 0.78]$ التي يجب أن تساوي النسبة بين الضغوط $(0.78 \text{ atm} / 1.0 \text{ atm}) = 0.78$.

تمرين تطبيقي: احسب تركيز الأكسجين في الماء بالمولارية على 25°C إذا كان الضغط الجزئي يساوي 0.22 atm. ثابت قانون هنري للأكسجين يساوي $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot \text{atm}$.

مسألة مشابهة 35.13.

معظم الغازات ينطبق عليها قانون هنري. ولكن، هناك بعض الاستثناءات. فمثلاً، إذا تفاعل الغاز المذاب مع الماء، فإن النتيجة الذائبية تزداد. فذائبية الأمونيا أكبر بكثير من المتوقع بسبب التفاعل:



ثاني أكسيد الكربون أيضاً يتفاعل مع الماء كما يأتي:



مشي آخر مثير للاهتمام هو ذوبان جزيئات الأكسجين في الدم. عادة، يذوب غاز الأكسجين بشكل جزئي في الدم (رجع التمرين التطبيقي في المثال 5.13). تزداد ذائبية الأكسجين في الدم الذي يحوي تركيزاً كبيراً من جزيئات الهيموجلوبين (Hb). كل جزيء هيموجلوبين عنده القدرة على الاتحاد مع أربعة جزيئات من الأكسجين. الذي يصل إلى الألياف لاستعماله في عملية الأيض:



هذه العملية التي تنسر ذائبية جزيئات الأكسجين العالية في الدم.

6.3 الخواص التجمعية Colligative Properties

هناك خواص عدة مهمة للمحاليل تعتمد على عدد جسيمات المذاب في المحلول، ولا تعتمد على طبيعة جسيمات المذاب، وهذه الخواص تدعى الخواص التجمعية. حيث تعتمد هذه الخواص جميعها على عدد جسيمات المذاب، سواء أكانت هذه الجسيمات ذرات، أم أيونات، أم جزيئات. وهذه الخواص هي: الانخفاض في الضغط البخاري، والارتفاع في درجة انقياض، والانخفاض في درجة التجمد، والضغط الأسموزي. بدايةً، سنناقش الخواص التجمعية للماليل غير الإليكتروليتيّة، ومن المهم أن نتذكر دائماً أننا نتكلم عن محاليل مخففة لا يتجاوز تركيز المذاب فيها عن 0.2 M .

الانخفاض في الضغط البخاري Vapor–Pressure Lowering

إذا كان المذاب غير متطاير (بمعنى آخر، لا توجد قيمة مقيسة للضغط البخاري للمذاب) إذن، فالعلاقة بين الضغط البخاري للمحلول والمذيب تعود فقط إلى تركيز المذاب في المحلول. وتتصّ العلاقة التي قدمها راؤول عبر قانون يدعى قانون راؤول، (Raoull's Law)، (عالم كيميائي فرنسي يدعى فرنسواز راؤول، Francois Raoult)

مراجعة مفهوم الضغط البخاري الاتزان

للسؤال النقية راجع الفقرة 6.12.

على أن الضغط الجزئي للمذيب فوق المحلول، P_1 ، يساوي حاصل ضرب بين الضغط البخاري للسائل، P_1° ، والكسر المولي للمذيب في المحلول، X_1 :

$$P_1 = X_1 P_1^\circ \quad (6.13)$$

إذا كان هناك محلول يحتوي على مذاب واحد فقط: $X_2 = 1 - X_1$ ، هنا، X_2 عبارة عن الكسر المولي لمذاب أرفع إلى الفقرة (5.5)، المعادلة (6.13) ممكن إعادة كتابتها كما يأتي:

$$P_1 = (1 - X_2) P_1^\circ$$

$$P_1^\circ - P_1 = \Delta P = X_2 P_1^\circ \quad (7.13)$$

من هنا، نستطيع أن نرى أن الانخفاض في الضغط البخاري، ΔP ، يتناسب طردياً مع تركيز (مقيساً بالكسر المولي) المذاب.

مثال 6.13

احسب الضغط البخاري لمحلول مكوّن من 218 g من الجلوكوز (الكتلة المولية = 180.2 g/mol) الذائب في 460 mL من الماء على 30°C . احسب الانخفاض في الضغط البخاري. الضغط البخاري للسائل انقي على 30°C موجود في الجدول 2.5. افرض أن كثافة المحلول تساوي 1.00 g/mL.

الاستراتيجية: نحتاج إلى تطبيق قانون راؤول [المعادلة (6.13)] لحساب الضغط البخاري للمحلول. تذكر أن الجلوكوز مذاب غير متطاير.

الحل: الضغط البخاري للمحلول (P_1) يساوي

$$P_1 = X_1 P_1^\circ$$

يجب إيجاده
معطى
بحسب

بداية، نحسب عدد مولات الجلوكوز والماء في المحلول:

$$n_1(\text{للماء}) = 460 \text{ mL} \times \frac{1.00 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol}}{18.02 \text{ g}} = 25.5 \text{ mol}$$

$$n_2(\text{جلوكوز}) = 218 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{180.2 \text{ g}} = 1.21 \text{ mol}$$

الكسر المولي للماء، X_1 ، يساوي

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{25.5 \text{ mol}}{25.5 \text{ mol} + 1.21 \text{ mol}} = 0.955$$

من الجدول 2.5، نجد أن الضغط البخاري للماء على 30°C يساوي 31.82 mmHg. إذن، الضغط البخاري للجلوكوز في المحلول يساوي

$$P_1 = 0.955 \times 31.82 \text{ mmHg} = 30.4 \text{ mmHg}$$

في النهاية، الانخفاض في الضغط البخاري يساوي (31.82 - 30.4) mmHg، أو 1.4 mmHg.

(يتبع)



$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

التحقق: يمكننا أن نحسب الانخفاض في الضغط البخاري باستعمال المعادلة (7.13). ولأن الكسر المولي للجلوكوز يساوي (1 - 0.955) أو 0.045. فإن الانخفاض في الضغط البخاري يساوي (0.045) (31.32 mmHg) أو 1.4 mmHg.

تمرين تطبيقي: احسب الضغط البخاري لمحلول مكون من 82.4 g من اليوريا.

الكتلة المولية = (60.06 g/mol) الذائب في 212 mL ماء على 35°C. ما قيمة الانخفاض في الضغط البخاري؟

مسائل متباينة: 49.13، 50.13.

الضغط البخاري للمحلول أقل من الضغط البخاري للمذيب النقي. لماذا؟ كما ذكر سابقاً في الفقرة 2.13، إحدى القوى التي تعمل على حدوث العمليات سواء أكانت فيزيائية أم كيميائية هي الزيادة في عدم الترتيب؛ فكلما كت هناك زيادة في عدم الترتيب، ازدادت ملائمة حدوث العملية بصورة أكبر. إن التبخر يزيد فوضى النظام؛ لأن الجزيئات يقل ترهيبها في الحالة الغازية عنها في الحالة السائلة. ولأن المحلول له فوضوية أكبر من الحالة السائلة النقية، فإن الفرق في الفوضوية بين المحلول والبخار أقل من المذيب النقي والبخار. لذا، فإن ميل جزيئات المذيب لمسرة المحلول أقل من ميلها لمغادرة سطح المذيب النقي للتحويل إلى بخار. وإن الضغط البخاري للمحلول أقل من الضغط البخاري للمذيب.

إذا كانت مكونات المحلول مواد متطايرة (بمعنى آخر، لها ضغط بخاري) فإن الضغط البخاري للمحلول عسرة عن مجموع لضغوط الجزيئية لكل مادة. ويصبح قانون راؤول كالآتي:

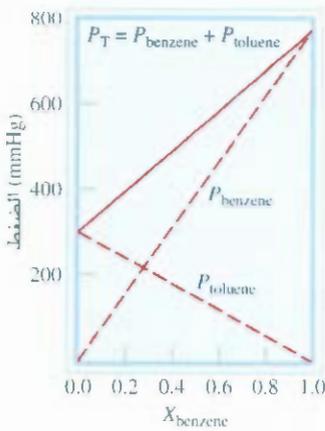
$$P_A = X_A P_A^\circ$$

$$P_B = X_B P_B^\circ$$

P_B° و P_A° عبارة عن الضغطين الجزيئيين فوق المحلول لكل من A و B؛ أما P_B° و P_A° فهما الضغطان الجزيئيين للمحليتين النقيتين. في حين X_B و X_A الكسران الموليان لهما. وقد يُحسب الضغط الكلي من قانون دالتون (Dalton's Law) للضغوط الجزيئية (راجع الفقرة 5.5):

$$P_T = P_A + P_B$$

البنزين والتولوين يتشابهان في التركيب البنائي، ومن ثم لهما قوة جزيئية بينية متشابهة. إن الضغط البخاري

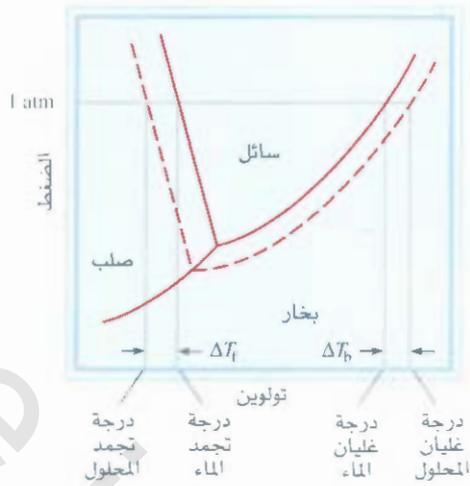


الشكل 6.13

اعتماد الضغط البخاري الجزيئي للبنزين والتولوين على الكسر المولي لهما في محلول البنزين - التولوين

المحلول مثالي؛ لأنه ينطبق عليه قانون راؤول. ومن ثم، فإن ΔH_{mix} دائماً تساوي صفراً.

في محلول البنزين والتولوين يطابق قانون راؤول. الشكل 6.13 يظهر لنا اعتماد الضغط البخاري الكلي (P_T) على الكسر المولي لمحلول البنزين - التولوين. لاحظ أن الكسر المولي لمادة واحدة فقط، لكل قيمة من $X_{benzene}$ فإن الكسر المولي للتولوين يساوي ($1 - X_{benzene}$) محلول البنزين - التولوين هو أحد الأمثلة على المحاليل المثالية التي هي عبارة عن محاليل ينطبق عليها قانون راؤول. ومن مزايا المحلول المثالي أن القوى الجزيئية البينية بين المذيب والمذاب تساهي كلاً من القوى بين جزيئات المذاب والمذيب. ومن ثم، فإن ΔH_{mix} دائماً تساوي صفراً.



الشكل 7.13

مخطط طوري يوضح الارتفاع في درجة غليان المحاليل المائية الهبوط في درجة تجمدها. يشير المنحنى ذو الخطوط المقطعة إلى المحلول. أما المنحنيات ذات الخطوط المتصلة فتشير إلى المذيب النقي. وكما تلاحظ، فإن درجة الغليان للمحلول أعلى من درجة غليان الماء. في حين درجة تجمد المحلول أقل من درجة تجمد الماء.

الارتفاع في درجة الغليان Boiling-Point Elevation

إن وجود مذاب غير متطاير في المحلول يؤدي إلى انخفاض في الضغط البخاري، وهذا يؤدي إلى تأثر درجة الغليان بهذا الانخفاض. إن درجة غليان المحلول هي الدرجة التي يتساوى فيها الضغط البخاري مع الضغط الجوي الخارجي (راجع الفقرة 6.12). الشكل 7.13 يبين لنا المخطط الطوري للماء والتغيرات التي تحدث في المحاليل المائية. ولأن الضغط البخاري للمحلول أقل من الضغط البخاري للمذيب النقي مهما كانت درجة الحرارة، فإن منحنى السائل-البخار للمحلول يكون تحت منحنى السائل النقي. ومن ثم، فإن منحنى المحلول (الخط المنقطع) يقطع الخط الاعتيادي الذي يخضع $P = 1 \text{ atm}$ على درجة حرارة أعلى من درجة الغليان العادية للمذيب النقي. ويبين لنا التحليل البياني أن درجة الغليان للمحلول أعلى من درجة غليان الماء. ΔT_b : يمكن تعريف الارتفاع في درجة الغليان بالمعادلة الآتية:

$$\Delta T_b = T_b - T_b^0$$

حيث تشير T_b إلى درجة غليان المحلول، في حين تشير T_b^0 إلى درجة غليان المذيب النقي، ولأن ΔT_b تتناسب عكسياً مع الانخفاض في الضغط البخاري، فهي أيضاً تتناسب طردياً مع التركيز (المولالية) للمحلول. صغرى آخر،

$$\Delta T_b \propto m$$

$$\Delta T_b = K_b m$$

و m مولالية المحلول، و K_b ثابت الارتفاع في درجة الغليان المولالي، ووحدة K_b : $^{\circ}\text{C} \cdot \text{m}$.

يجب أن نفهم أن سبب اختيار وحدة التركيز هذه هو أن درجة حرارة المحلول لن تبقى ثابتة، لذلك لا نستطيع استخدام المولالية بوصفها وحدة تركيز بسبب اختلاف درجة الحرارة. هناك قائمة في الجدول 2.13 لقيم K_b لبعض المذيبات باستخدام ثابت الارتفاع في درجة الغليان للماء والمعادلة (8.13). فإذا كانت المولالية تساوي $m(0)$ ، إذن ستكون درجة غليان المحلول تساوي 100.52°C .

الانخفاض في درجة التجمد Freezing-Point Depression

إن الشخص العادي قد لا يعنيه الارتفاع في درجة الغليان طوال حياته، ولكن من يعيش في المناطق الباردة، فإن ظاهرة الانخفاض في درجة التجمد تكون مألوفة بالنسبة إليه. الثلج على الطرق المتجمدة، وعلى جوانب الطرق يذوب عندما



تعتمد إذابة الثلج عن الطائرات على الانخفاض في درجة التجمد.

ثوابت الارتفاع في درجة الغليان والانخفاض في درجة تجمد بعض السوائل

جدول 2.13

سائل	درجة التجمد العادية *(°C)	K_f (°C/m)	درجة الغليان العادية (°C)	K_b (°C/m)
ماء	0	1.86	100	0.52
بنزين	5.5	5.12	80.1	2.53
ميثانول	-117.3	1.99	78.4	1.22
حمض الأسيتيك	16.6	3.90	117.9	2.93
إيثانول	6.6	20.0	80.7	2.79

مقاسة على 1 atm.

يُرمز بالأملح مثل NaCl و CaCl_2 . ويعدّ استعمال هذا الأسلوب ناجحاً في خفض درجة تجمد الماء دائماً.

يبين الشكل 7.13 الانخفاض في الضغط البخاري للمحاليل الذي أدى إلى انحراف منحنى المادة الصلبة - سائل إلى اليسار. ومن ثم، يتقاطع هذا الخط مع الخط الأفقي على درجة حرارة أقل من درجة تجمد الماء. الانخفاض في درجة التجمد، ΔT_f ، يُعرّف:

$$\Delta T_f = T_f^\circ - T_f$$

في هذه المعادلة T_f درجة التجمد للمذاب النقي، و T_f درجة التجمد للمحلول. مرة أخرى، ΔT_f ، تتناسب

طرأً مع تركيز المحلول:

$$\Delta T_f \propto m$$

$$\Delta T_f = K_f m$$

(9 3)

m تركيز المحلول المولالية، و K_f ثابت درجة التجمد المولالي (انظر إلى الجدول 2.13). ومثل K_b ، هناك وحدات للثابت K_f : °C m.

لتفسير ظاهرة الانخفاض في درجة التجمد من منطلق النوعية، فإن التجمد عبارة عن تحول من حالة عدم ترتيب إلى حالة أخرى مرتبة. ولكي يحصل هذا، يجب سحب طاقة من النظام. ولأن عشوائية المحلول أكثر من المذيب النقي، فسنحتاج إلى سحب طاقة أكثر من سحب الطاقة من حالة المذيب النقي. لذلك، فإن درجة تجمد المحلول أقل من درجة تجمد المذيب. لاحظ أنه عندما يتجمد المحلول، فإن المادة الصلبة التي تنفصل هي مادة المذيب.

وإذا كان المذيب مادة غير متطايرة في حالة الارتفاع عند درجة الغليان، فإن هذا الشرط ليس مهماً في حالة الانخفاض في درجة التجمد. فالكحول مثلاً سائل متطاير درجة غليانه 65°C . ونستعمله أحياناً بوصفه مادة مانعة للتجمد في رادياترات السيارات.

مثال 7.13

ستعمل إيثيلين جلايكول (EG)، $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ ، عادة بوصفه مادة مانعة لتجمد الماء في السيارات، هي ذائبة في الماء. وغير متطايرة إلى حد ما (درجة الغليان 197°C). احسب درجة تجمد المحلول الذي جوي 651 g من هذه المادة في 2505 g ماء. هل من المفيد الاحتفاظ بهذه المادة في سيارتك خلال فصل الصيف؟ الكتلة المولية للإيثيلين جلايكول تساوي 62.01 g .

(يتبع)



في مناطق الطقس البارد، يجب استعمال مانع التجمد في رادياترات السيارات في فصل الشتاء.

الاستراتيجية: في هذا السؤال علينا أن نحسب الانخفاض في درجة التجمد للمحلول.

$$\Delta T_f = K_f m$$

ثابت

يجب إيجاده

يُحسب

المعلومات الواردة في السؤال كافية لحساب المولالية للمحلول، وبالرجوع إلى الجدول 2.13 استخدام قيمة K_f للماء أيضاً.

الحل: لحساب مولالية المحلول: نحتاج إلى حساب عدد مولات EG وكتلة المذيب بالكيلو جرامات. نحسب الكتلة المولية للإيثيلين جلايكول. ومن ثم يتم تحويل كتلة المذيب إلى الكيلو جرام، 2.525. ويتم حساب المولالية كما يأتي:

$$651 \text{ g EG} \times \frac{1 \text{ mol EG}}{62.07 \text{ g EG}} = 10.5 \text{ mol EG}$$

$$\text{المولالية} = \frac{\text{مولات المذاب}}{\text{كتلة المذيب (kg)}}$$

$$= \frac{10.5 \text{ mol EG}}{2.505 \text{ kg H}_2\text{O}} = 4.19 \text{ mol EG/kg H}_2\text{O}$$

$$= 4.19 m$$

من المعادلة (9.13) والجدول 2.13

$$\Delta T_f = K_f m$$

$$= (1.86^\circ\text{C}/m)(4.19 m)$$

$$= 7.79^\circ\text{C}$$

ولكون الماء النقي يتجمد عند درجة 0°C ، فسيتجمد المحلول عند -7.79°C وبذلك نستطيع حساب الارتفاع في درجة الغليان نفسها حسب المعادلة الآتية:

$$\Delta T_b = K_b m$$

$$= (0.52^\circ\text{C}/m)(4.19 m)$$

$$= 2.2^\circ\text{C}$$

ولأن المحلول سيفلي على $(100 + 2.5)^\circ\text{C}$ ، أو 102.2°C ، فمن الأفضل الاحتفاظ بالمادة المانعة للتجمد في السيارة خلال فصل الصيف لمنع الماء من الغليان.

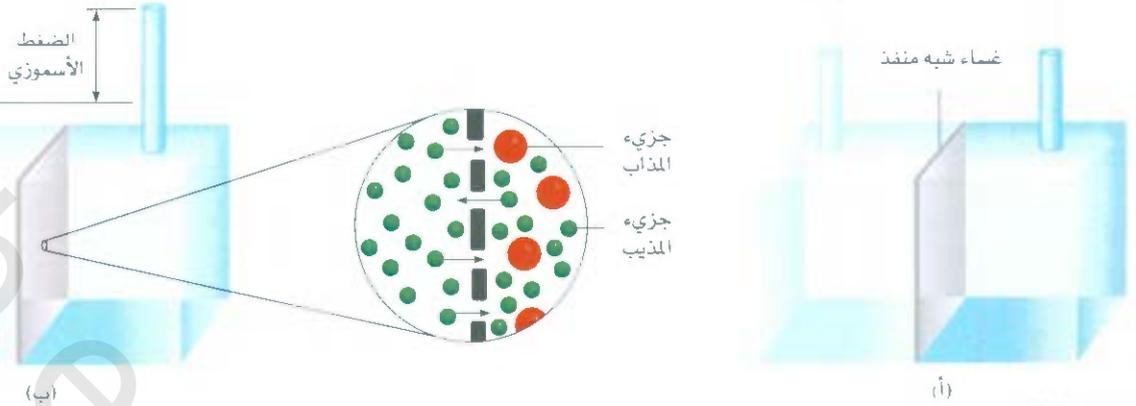
تمرين تطبيقي: احسب درجتي الغليان والتجمد لمحلول يحوي 478 g من الإيثيلين جلايكول في 3202 g ماء. صورة متحركة الأسموزية، ARIS، رسوم متحركة.

مسائل مشابهة: 59.13، 56.13

الضغط الأسموزي Osmotic Pressure

يعتمد الكثير من العمليات الكيميائية والبيولوجية على المسار الاختياري لجزيئات المذيب عبر غشاء شبه نافذ من المحلول المخفف إلى المحلول المركز. الشكل 8.13 يوضح هذه الظاهرة. الدورق الذي على اليسار في هذا الجهاز يحتوي على مذيب نقي، أما الدورق الذي على اليمين فيحتوي على المحلول. يفصل غشاء شبه نافذ لدورقين، حيث يسمح لجزيئات المذيب بالمرور، دون السماح لجزيئات المذاب بذلك. في البداية، مستوى الماء متساو في كلا الأنبوبين [راجع الشكل 8.13 (أ)]. وبعد قليل من الوقت، يرتفع مستوى السائل في الأنبوب الذي على اليمين، ويستمر في ذلك حتى يصل إلى حالة الاتزان. وتدعى عملية انتقال جزيئات المذيب من المذيب النقي أو المحلول الأقل تركيزاً عبر غشاء شبه نافذ إلى المحلول الأكثر تركيزاً الأسموزية، أما الضغط الأسموزي (π) للمحلول، فهو الضغط اللازم لإيقاف الأسموزية. ويوضح لنا الشكل 8.13 (ب)، أنه يمكن قياس هذا الضغط مباشرة من الفرق في مستوى السائل في كل من الأنبوبين.

رسوم متحركة
الأسموزية
رسوم متحركة، ARIS



الشكل 8.13

الضغط الأسموزي (أ) في البداية، مستوى ارتفاع السائل للمذيب النقي (يسار) وللمحلول (يمين) متساوٍ. (ب) خلال العملية الأسموزية، يبدأ مستوى السائل يرتفع في الدورق الذي يحوي المحلل نتيجة انتقال جزيئات المذيب من اليسار إلى اليمين. الضغط الأسموزي يساوي الضغط الهيدروستاتيكي الذي يؤثر عبر عمود من السائل على اليمين عند الاتزان، قد يحدث التأثير نفسه إذا تم استبدال المذيب النقي لمحلول أقل تركيزاً على اليمين.

ما الذي يجعل الماء يتحرك تلقائياً من اليسار إلى اليمين في هذه الحالة؟ قارن بين كل من الضغط البخاري للماء والضغط البخاري للمحلول (الشكل 9.13). ولأن الضغط البخاري للماء أعلى، فإن هناك انتقالاً للماء من الدورق الذي على اليسار إلى الدورق الذي على اليمين. وسيستمر هذا الانتقال حتى لا يكون هناك فرق بين ضغطي الدورقين. وهناك قوة مشابهة تجعل الماء ينتقل إلى المحلول خلال العملية الأسموزية.

على الرغم من أن الخاصية الأسموزية درست كثيراً لكن القليل عُرِف عن الغشاء شبه النفاذ واختياره لجزيئات معينة للمرور عبر الثقوب. وفي بعض الحالات، يمكن تفسير مرور بعض الجزيئات بناء على حجمها. فالغشاء شبه النفاذ يحتوي على ثقوب صغيرة جداً فقط تسمح لمرور جزيئات المذيب. وفي حالات أخرى، تكون هناك آلية مختلفة هي المسؤولة عن الاختيارية للغشاء. الضغط الأسموزي للمحلول يساوي

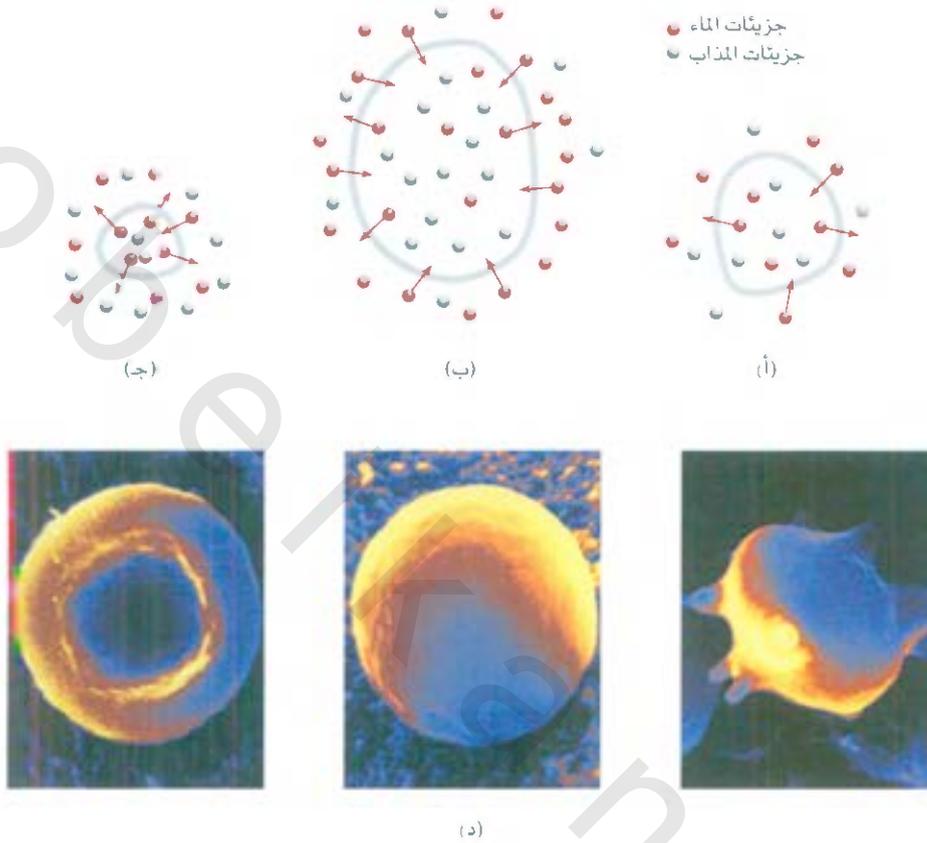
$$\pi = MRT \quad (10.3)$$

M مولارية للمحلول، R ثابت الغازات ويساوي $(0.082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ و T درجة الحرارة المطلقة. الضغط الأسموزي π بالأتوموسفير.

الشكل 9.13

(أ) دورقان فيهما ضغط بخاري غير متساوٍ ما يؤدي إلى انتقال الماء من الدورق الذي على اليسار (الذي يحتوي على ماء نقي) إلى الدورق الذي على اليمين (الذي يحتوي على محلول).
(ب) عند الاتزان، انتقل الماء كله في الدورق الذي على اليسار إلى الدورق الذي على اليمين. تشبه القوة المسببة لانتقال الماء الظاهرة الأسموزية كما هو موضح في الشكل 8.13





الشكل 10.13
خلية في (أ) محلول له ضغط مساو لضغط الخلية.
(ب) محلول له ضغط أقل من ضغط الخلية.
(ج) محلول له ضغط أكبر من ضغط الخلية.
تبقى الخلية كما هي في (أ) ولكنها تتفتق في (ب)
وتتكسح في (ج). (د) من اليسار إلى اليمين، خلية
دم حمراء في محلول ضغطه مساو لضغط الخلية،
وفي محلول ثانٍ ضغطه أقل من ضغط الخلية، وفي
محلول ثالث ضغطه أكبر من الخلية.

ولأن قياس الضغط الأسموزي تم على درجة حرارة ثابتة، فإن وحدة التركيز تكون المولارية وليست المولالية. وكما رأينا سابقاً، فإن الضغط الأسموزي يتناسب مع تركيز المحلول في ارتفاع درجة الغليان، وهبوط درجة التجمد، وهذا متوقع، وتذكر أن الخواص التجميعية جميعها تعتمد على عدد جزئيات المذاب في المحلول فقط. إذا تساوى تركيز محلولين، أو إذا تساوى الضغط الأسموزي لهما، فإننا نطلق على هذه المحاليل *isotonic*، محاليل متساوية في الضغط البخاري أو الضغط الأسموزي. أما إذا كان الضغط الأسموزي لأحد المحلولين أكبر من الآخر، فالحلل الأكثر تركيزاً يُطلق عليه *hypertonic*؛ في حين يطلق على المحلول الأقل تركيزاً *hypotonic*. (الشكل 10.13).

تُظهر لنا ظاهرة الضغط الأسموزي في كثير من التطبيقات المثيرة للاهتمام. ولدراسة محتويات خلايا كريات الدم الحمراء التي تحمي نفسها من البيئة الخارجية بفشاء شبه نفاذ، فقد استخدم علماء التيمياء الحيوية تقنية تنقية الدم (hemolysis). حيث توضع خلايا الدم الحمراء في محاليل ذات ضغط أسموزي أقل منها، فينتقل الماء إلى الخلايا كما هو موضح في الشكل 10.13 (ب). ثم تتفتق الخلايا وتطلق الهيموجلوبين وجزئيات أخرى.

إن حفظ المربي في المنازل، وعمل الجلي، أمثلة أخرى على تطبيقات الضغط الأسموزي، من خلال ضفة كميات كبيرة من السكر لهذه المواد كي تحفظها، ولأن السكر يقتل البكتيريا، فإنه يستعمل لحفظ المواد، فيضع فسادها. وكما هو موضح في الشكل 10.13 (ج)، عندما تهاجم خلية بكتيرية محلولاً يكون تركيز السكر فيه عالياً، فإن الماء ينتقل من الخلية البكتيرية إلى المحلول عبر الغشاء الذي يحيط بالخلية نتيجة لاختلاف الضغط الأسموزي. تدعى هذه العملية Crenation التي تُسبب انكماش الخلايا، ومن ثم تلفها، إن الأحماض الطبيعية الموجودة في الفواكه تبطن مفعول البكتيريا أيضاً.



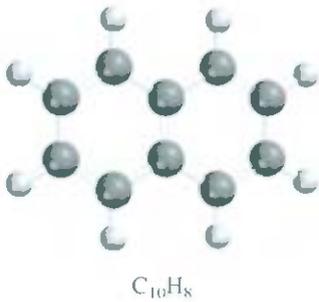
غابات كاليفورنيا

الضغط الأسموزي هو الذي يسبب ارتفاع الماء في ساق النباتات، حيث يفقد كثير من الماء عن طريق أوراق الشجر بعملية تدعى النتح. ويزداد تركيز المذاب في أوراق الشجر، ما يجعل الماء يرتفع من التربة عبر الجذور والسيقان والخصان إلى أوراق الشجر عبر خاصية الضغط الأسموزي. وتتراوح قيمة الضغط الأسموزي اللازم لارتفاع الماء بين 10 و15 m في غابات كاليفورنيا، حيث يصل ارتفاع الأشجار إلى 120 m (يرتفع الماء بواسطة الخاصية الشعرية التي تم شرحها في لفقرة 3.12 سنتيمترات عدة).

استخدام الخواص التجمعية لحساب الكتلة المولية

Using Colligative Properties to Determine Molar Mass

إن خواص التجمعية للمحاليل غير اليكترولينية توفر لنا إمكانية حساب الكتلة المولية للمذاب. نظرياً، أي خاصية من خواص التجمعية قد تكون مناسبة لحساب الكتلة المولية. أما من الناحية العملية، فإن الانخفاض في درجة التمدد والضغط الأسموزي هما الأفضل؛ لأنهما يعطيان تغيرات واضحة.



مثال 8.13

عينة من مركب الصيغة الأولية له C_3H_4 ، تزن 7.85 g ذائبة في 301 g من البنزين. درجة تجمد المحلول كانت 1.05°C أقل من درجة تجمد البنزين النقي. احسب كلاً من الكتلة المولية والصيغة الجزيئية للمركب. **لاستراتيجية:** يحتاج حل هذا السؤال إلى ثلاث خطوات.

الأولى: حساب المولية للمحلول من الانخفاض في درجة التجمد. وفي الثانية، يتم حساب عدد مولات العينة التي تزن 7.85 g من المولية. وفي الثالثة، تُقارن الكتلة المولية مع الكتلة المولية للصيغة الأولية ليتم كتابة الصيغة الجزيئية.

لحل: تسلسل لتحويلات لحساب الكتلة المولية للمركب:

انخفاض في درجة التجمد ← المولية ← عدد المولات ← الكتلة المولية

لخطوة الأولى هي حساب المولية للمحلول من المعادلة (9.13) والجدول 2.13، ونكتب:

$$\text{المولية} = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{1.05^\circ\text{C}}{5.12^\circ\text{C}/m} = 0.205\ m$$

لأن كل كجم مذيب يحوي 0.205 مول، عدد مولات المذيب في 301 g أو 0.301 kg من المذيب يساوي:

$$0.301\ \text{kg} \times \frac{0.205\ \text{mol}}{1\ \text{kg}} = 0.0617\ \text{mol}$$

حذ، الكتلة المولية للمذاب تساوي

$$\begin{aligned} \text{الكتلة المولية} &= \frac{\text{جرامات المركب}}{\text{مولات المركب}} \\ &= \frac{7.85\ \text{g}}{0.0617\ \text{mol}} = 127\ \text{g/mol} \end{aligned}$$

(يتبع)

الآن يمكننا حساب النسبة:

$$\frac{\text{الكتلة المولية}}{\text{الكتلة المولية التجريبية}} = \frac{127 \text{ g/mol}}{64 \text{ g/mol}} \approx 2$$

إذن، الصيغة الجزيئية هي $(C_5H_8)_2 = C_{10}H_{16}$ (النفثالين)

مسألة مشابهة: 37.13.

تمرين تطبيقي: محلول مكون من 0.85 g مركب عضوي في 100.0 g من البنزين، درجة تجمده تساوي 5.16°C . ما المولالية للمحلول؟ وما الكتلة المولية للمذاب؟

مثال 9.13

تم تحضير محلول بإذابة 35.0 g من الهيموجلوبين (Hb) في كمية كافية من الماء ليصبح الحجم الكلي 1 L.

إذا كان الضغط الأسموزي للمحلول يساوي 10.0 mmHg، احسب الكتلة المولية للهيموجلوبين.

الاستراتيجية: لحساب الكتلة المولية للمركب Hb، نتبع الخطوات التي حل بها المثال 8.13 حيث يت

حساب المولالية للمحلول من الضغط الأسموزي، ثم يتم حساب عدد المولات في 35.0 g Hb. ومن ثم تحسب

الكتلة المولية. ما الوحدات الواجب استخدامها للضغط الأسموزي π ودرجة الحرارة؟

الحل: التسلسل في التحويلات كما يأتي:

الضغط الأسموزي \leftarrow المولالية \leftarrow عدد المولات \leftarrow الكتلة المولية

بداية، نحسب المولالية باستخدام المعادلة (10.13)

$$\begin{aligned} \pi &= MRT \\ M &= \frac{\pi}{RT} \\ &= \frac{10.0 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})} \\ &= 5.38 \times 10^{-4} M \end{aligned}$$

إن حجم المحلول يساوي لترًا واحدًا. لذا، يجب أن يحوي 5.38×10^{-4} مولات من Hb. وسنستخدم هذه

الكمية لحساب الكتلة المولية:

$$\begin{aligned} \text{مولات Hb} &= \frac{\text{كتلة Hb}}{\text{الكتلة المولية لـ Hb}} \\ \text{الكتلة المولية لـ Hb} &= \frac{\text{كتلة Hb}}{\text{مولات Hb}} \\ &= \frac{35.0 \text{ g}}{5.38 \times 10^{-4} \text{ mol}} \\ &= 6.51 \times 10^4 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

مسائل مشابهة: 64.13، 66.13.

تمرين تطبيقي: 202 mL من محلول البنزين يحتوي على 2.47g من مركب عضوي مبلر له ضغط

أسموزي يساوي 8.63 mmHg على 21°C . احسب الكتلة المولية للمبلر.

كثافة الزئبق تساوي 13.6 g mL . لذلك، فإن عموداً من الزئبق طوله 10 mmHg يطابق عموداً من الماء طوله 13.6 cm .

الضغط الذي ورد في المثال 9.13 يساوي 10.0 mmHg ، ويمكن قياسه بسهولة بطريقة صحيحة. لهذا السبب، فإن قياسات الضغط الأسموزي مفيدة جداً لحساب الكتلة المولية للجزيئات الكبيرة جداً، مثل البروتينات لتتأكد أن الضغط الأسموزي - من الناحية العملية - أفضل لحساب الكتلة المولية من الانخفاض في درجة التجمد. لنحسب مثلاً التغير في درجة التجمد لمحلول الهيموجلوبين نفسه إذا كان المحلول المائي مخففاً جداً، عندها قد تتسوى المولارية والحوالية. (المولارية تساوي المولالية عندما تكون الكثافة تساوي 1 g mL) ومن ثم، من المعادلة (9-3) ونكتب:

$$\begin{aligned}\Delta T_f &= (1.86^\circ\text{C}/m)(5.38 \times 10^{-4} m) \\ &= 1.00 \times 10^{-3}^\circ\text{C}\end{aligned}$$

يسعى الانخفاض في درجة التجمد 0.001°C وهذا القياس قليل جداً، ومن الصعب قياسه بشكل صحيح ودقيق. لذا فإن قياس الانخفاض في درجة التجمد مناسب لكتل مولية لا تتجاوز 500 g . لأن درجة تجمد هذه المحاليل عالية نسبياً.

الخواص التجمعية للمحاليل الإلكتروليتية

Colligative Properties of Electrolyte Solutions

تحتج الخواص التجمعية للمحاليل الإلكتروليتية إلى مسار مختلف عن مسار الخواص التجمعية للمحاليل غير الإليكترولينية. والسبب في ذلك أن الإلكتروليتات تتفكك إلى أيونات في المحلول، حيث ينفصل كل وحدة من المركب الإليكتروليني إلى اثنين من الجسيمات أو أكثر عندما يذوب. (تذكر عدد الجسيمات الذي يحدد الخواص التجمعية في محلول). مثلاً كل وحدة من NaCl تتفكك إلى أيونات Na^+ و Cl^- . لذلك، فإن الخواص التجمعية لمحلول 0.10 m NaCl يجب أن تكون ضعف الخواص التجمعية لمحلول تركيزه 0.1 m من مادة غير إليكترولينية، مثل السكروز. ونتوقع كذلك أن يؤدي محلول CaCl_2 الذي تركيزه 0.1 m إلى هبط في درجة التجمد بمقدار ثلاثة أضعاف، ما يؤدي إلى هبوط في درجات التجمد لمحلول من m سكروز. ويجب أن يؤخذ هذا التأثير في الحسبان في معادلات الخواص التجمعية كما يأتي:

$$\Delta T_b = iK_b m \quad (11.13)$$

$$\Delta T_f = iK_f m \quad (12.13)$$

$$\pi = iMRT \quad (13.13)$$

المتغير i في معادلات هوف Van't Hoff Factor الذي يُعرّف كما يأتي:

$$i = \frac{\text{العدد الفعلي (الحقيقي) للجزيئات في المحلول بعد التفكك}}{\text{عدد وحدات الصيغة المذابة في المحلول}} \quad (14.13)$$

لذلك، فإن i يجب أن تساوي 1 للمواد غير الإليكترولينية جميعها، أما المواد الإليكترولينية مثل NaCl ، و $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، فيجب أن تساوي 2 و 3 لكل من Na_2SO_4 و MgCl_2 .

نشاط تفاعلي

اختبر المحاليل بالمواد الإلكتروليتية
ARIS

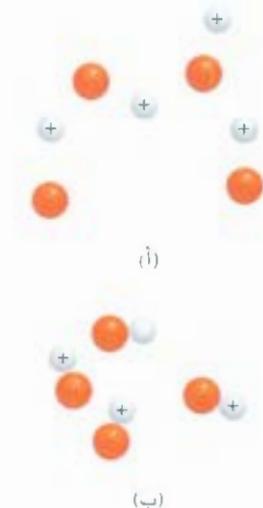
معامل فانت هوف لمحاليل مختلفة، تركيز المواد الإلكتروليتية تساوي

الجدول 3.13

0.0500 M على 25 °C

الإلكتروليت	i (تم قياسه)	i (تم حسابه)
السكروز*	1.0	1.0
HCl	1.9	2.0
NaCl	1.9	2.0
MgSO ₄	1.3	2.0
MgCl ₂	2.7	3.0
FeCl ₃	3.4	4.0

* السكروز مادة غير إلكتروليتية، ووضعت هنا فقط للمقارنة.



الشكل 11.13

(أ) أيونات حرة (ب) أيونات على شكل أزواج. هذه الأزواج لا تحمل شحنة لذا، فإن محاليلها غير موصلة للتيار الكهربائي.

في الواقع، الخواص التجميعية للمحاليل الإلكتروليتية عادة أقل مما هو متوقع بسبب التراكيز العالية، وحينها تصبح قوى الإلكتروستاتيكية سائدة أكثر، فتُحسب الأيونات الموجبة مع الأيونات السالبة لتكوين أزواج من الأيونات. الأيونات الموجب والسالب متماسكان معاً بقوى إلكتروستاتيكية، ويكونان ما يسمى زوج من الأيونات: (ion pair). إن تكون زوج من هذه الأيونات الزوجية يُقلل من عدد جسيمات المذاب بواحد في المحلول، وذلك يؤدي إلى نقصان في الخواص التجميعية (الشكل 11.13). الجدول 3.13 يبين لنا قيم i المقاسة بالتجربة وقيم i التي تم حسابها بافتراض أن المذاب يتفكك كلياً، وكما ترى، فإن القيم قريبة من بعضها، ولكنها ليست متطابقة. وهذا يدل على أن تكوين الأزواج من الأيونات في هذه المحاليل عالٍ إلى حد ما.

مثال 10.13

الضغط الأسموزي لمحلول مكون من 0.010 M من محلول يوديد البوتاسيوم (KI) على 25 °C يساوي 0.465 atm، احسب معامل فانت هوف لمحلول KI على هذا التركيز.

الاستراتيجية: كما تعلم، فإن KI إلكتروليت قوي، لذا، نتوقع أن يتفكك كلياً في المحلول. إذا كان ذلك، فإن الضغط الأسموزي يساوي.

$$2(0.010 M)(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K}) = 0.489 \text{ atm}$$

ولكن الضغط الأسموزي الحقيقي يساوي 0.465 atm فقط. ولأنه أقل من المتوقع، فهذا يعني تكوين أزواج من الأيونات تقلل من عدد الجسيمات الموجودة (K⁺، I⁻) في المحلول.

الحل: من المعادلة (13.13) نحصل على:

$$i = \frac{\pi}{MRT} = \frac{0.465 \text{ atm}}{(0.010 M)(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})} = 1.90$$

تمرين تطبيقي: الانخفاض في درجة التجمد لمحلول مكون من 0.100 m من MgSO₄ على 0.225 °C. احسب معامل فانت هوف للمركب MgSO₄ على هذا التركيز.

مسألة مشابهة: 79.13

المعادلات المفتاحية

$\text{المولالية (m)} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{كتلة المذيب (kg)}} \quad (4.13)$	حساب مولالية المحلول
$c = kP \quad (5.13)$	قانون هنري لحساب ذائبية الغازات.
$P_1 = X_1 P_1^\circ \quad (6.13)$	العلاقة بين الضغط البخاري للمحلول مع الضغط البخاري للسائل في قانون راؤول
$\Delta T_b = K_b m \quad (8.13)$	الارتفاع في درجة التليان
$\Delta T_f = K_f m \quad (9.13)$	الانخفاض في درجة التجمد
$\pi = MRT \quad (10.13)$	الضغط الأسموزي لمحلول
$i = \frac{\text{العدد الفعلي (الحقيقي) للجزيئات في المحلول بعد التفكك}}{\text{عدد وحدات الصيغة الابتدائية المذابة في المحلول}} \quad (14.13)$	حساب معامل فانت هوف لمحلول إلكتروليتي.

ملخص الحقائق والمفاهيم

1. محلول عبارة عن مخلوط متجانس مكون من مادتين أو أكثر، وقد يكون محلول مادة صلبة، أو سائلة، أو غازية. أما السهولة في انحلال المذاب في المذيب فهذا يرجع إلى القوى الجزيئية البينية. إن الطاقة والزيادة في هشوائية نتيجة اختلاط جزيئات المذاب مع المذيب لتكوين محلول هي قوى المسببة في تكوينه.
2. يجرى عن تراكيز المحلول بالنسبة المئوية للكتلة، والكسر المولي، والمولارية، والمولالية. إن الظروف هي التي تحدد اختيار الوحدات المناسبة.
3. يزداد ارتفاع درجة الحرارة إلى الزيادة في ذائبية كل من المواد الصلبة والسائلة، ولكنه يؤدي إلى الانخفاض في ذائبية الغازات. قانون هنري، ذائبية الغاز في السائل تتناسب طردياً مع الضغط الجزئي للغاز فوق المحلول.
4. ينص قانون راؤول على أن الضغط الجزئي للمادة A الذي فوق المحلول وعلاقته مع الكسر المولي (X_A) للمادة A، والضغط البخاري للمادة النقية A. والضغط البخاري للمادة النقية P_A° كما يأتي: $P_A = X_A P_A^\circ$. وينطبق قانون راؤول على المحلول المثالي والتراكيز المتاحة جميعها، ومن ناحية عملية هناك قليل من المحاليل لها سلوكيات المحاليل المثالية.
5. الانخفاض في الضغط البخاري، والارتفاع في درجة التليان، والانخفاض في درجة التجمد، والضغط الأسموزي، جميعها تدعى الخواص التجميعية للمحاليل، تعتمد هذه الصفات على عدد جسيمات المذاب الموجودة فقط، وليس على طبيعتها، في المحاليل الإلكترونية، يؤدي التجاذب بين الأيونات إلى تكوين أزواج من الأيونات. يوفر معامل فانت هوف مقياساً لمدى تشكل أزواج من الأيونات في المحلول.

الكلمات المفتاحية

الخواص التجميعية ص 485	ذائبية السوائل ص 428	النسبة المئوية للكتلة ص 429	تذوّب ص 428
التورص ص 426	المولالية ص 429	قانون راؤول ص 435	محلول فوق الإشباع ص 426
قانون هنري ص 433	غير متطاير ص 435	محلول مشبع ص 426	تلوث حراري ص 432
محلول مثالي ص 437	الأسموزي ص 440	غشاء شبه نفاذ ص 440	محلول غير مشبع ص 426
زوجة من الأيونات ص 446	الضغط الأسموزي ص 440	متطاير ص 437	

الأسئلة

تكوين المحلول The Solution Process

أسئلة مراجعة

12.13 عَدِّدِ الخطوات اللازمة للتحويلات بين المولارية، والمولالية، والسببية المئوية بالكتلة.

الأسئلة

13.13 احسب النسبة المئوية بكتلة المذاب في كل من المحاليل الآتية: (أ) 5.50 g من NaBr في 78.2 g من المحلول. (ب) 31.0 g من KCl في 152 g من الماء. (ج) 4.5 g تولوين في 29 g من البنزين.

14.13 احسب كمية الماء (الجرامات التي يجب إضافتها إلى 100 g من اليوريا [(NH₂)₂CO] في تحضير 16.2 g من الماء بالكتلة في المحلول (ب) 26.2 g من MgCl₂ في تحضير 1.5 g من الماء بالكتلة في المحلول.

15.13 احسب المولالية لكل من المحاليل الآتية: (أ) 14.3 g من السكر (C₁₂H₂₂O₁₁) في 676 g من الماء. (ب) 7.20 مولات من الإيثيلين جلايكول (C₂H₆O₂) في 3546 g من الماء.

16.13 احسب المولالية لكل من المحاليل الآتية (أ) 2.5 M محلول NaCl (كثافة المحلول = 1.08 g/mL)، (ب) 48.2 g من محلول KI في الماء.

17.13 احسب المولالية للمحاليل المائية الآتية: (أ) 22 M من محلول السكر (C₁₂H₂₂O₁₁) (كثافة المحلول = 1.04 g/mL)، (ب) 0.87 M من محلول NaOH (كثافة المحلول = 1.04 g/mL)، (ج) 5.24 M من محلول NaHCO₃ (كثافة المحلول = 1.19 g/mL).

18.13 للمحاليل المائية المخففة، كثافة المحلول تساوي كثافة المذيب تقريباً، المولارية للمحلول تساوي المولالية. أثبت أن هذه العبارة صحيحة لحلول اليوريا [(NH₂)₂CO] والمولارية تساوي 0.010 M.

19.13 تُعرَّف كمية الكحول الموجودة في المشروبات الكحولية باصطلاح يعرف بالدليل "Proof"، وهو ضعف النسبة المئوية لحجم الكحول الموجودة. احسب عدد جرامات الكحول الموجودة في 1.00 L، الذي يساوي فيه الدليل 75. كثافة الإيثانول تساوي 0.798 g/mL.

20.13 تركيز حمض الكبريتيك المركز الذي نستخدمه في المختبرات هو 98.0% من H₂SO₄ بالكتلة. احسب كلاً من المولال والمولارية له. كثافة المحلول تساوي 1.83 g/mL.

21.13 احسب كلاً من المولالية والمولارية لمحلول مكوّن من 30.0 g من NH₃ في 70.0 g من الماء. كثافة المحلول تساوي 0.982 g/mL.

22.13 كثافة 10.0 g في المئة بالكتلة من المحلول المائي للإيثانول (C₂H₅OH) تساوي 0.984 g/mL. (أ) احسب المولالية لهذا المحلول. (ب) احسب المولارية له. (ج) ما حجم المحلول الذي يحتوي على 25 mol من الإيثانول.

1.13 باختصار، صف عملية تكوين المحلول على المستوى الجزيئي. استخدم عملية إذابة المادة الصلبة في السائل على سبيل المثال.

2.13 استناداً إلى مفهوم القوى الجزيئية البينية، فسّر العبارة الآتية "الأشياء المتشابهة تذوب ببعضها".

1.13 ما هو التذوّب؟ ما العوامل التي تؤثر في الاتجاه الذي يؤدي إلى حصوله؟ اذكر مثالين عليه: الأول يتضمن تجاذب الأيون - ثنائي القطب، والآخر يحتوي على قوى تبعية.

4.13 كما تعلم، فإن عملية تكوين بعض المحاليل تكون ماصة للحرارة، وبعضها الآخر يكون طارداً لها. قدم تفسيراً مبنيّاً على الجزيئات لهذا الاختلاف.

5.13 فسّر لماذا تؤدي عملية تكوين المحلول إلى زيادة في عدم الترتيب.

6.13 صف لنا العوامل التي تؤثر في ذائبية المادة الصلبة في السائل. ما معنى قولنا: مادتان من السوائل لا تذوب ببعضهما.

الأسئلة

7.13 لماذا يذوب النفتالين (C₁₀H₈) بصورة أكبر من CsF في البنزين؟

8.13 فسّر عدم ذوبان الإيثانول (C₂H₅OH) في الهكسان الحلقي (C₆H₁₂).

9.13 رتب المركبات الآتية بحسب زيادة الذائبية في الماء:

CH₃OH، Br₂، LiCl، O₂ (ميثانول).

10.13 فسّر الاختلاف في ذائبية الكحولات الآتية في الماء:

الذائبية في الماء g/Loog, 20 °C	المركب
∞	CH ₃ OH
∞	CH ₃ CH ₂ OH
∞	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH
9	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH
2.7	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH

* ملحوظة: ∞ تعني أن الكحول والماء يذوبان ببعضهما مهما كانت النسب بينهما.

وحدات التركيز Concentration Units

أسئلة مراجعة

11.13 عرّف مصطلحات التراكيز الآتية مع إعطاء الوحدات لكل منها: النسبة المئوية بالكتلة، المولارية، المولالية. وقارن بينها من حيث المزايا والعيوب.

35.13 ذائبية غاز CO_2 في الماء تساوي 0.034 mol/L على 25°C و 1 atm . ما ذائبيته في الظروف الجوية؟ (الضغط البخاري لغاز CO_2 في الهواء يساوي 0.0003 atm). افترض أن غاز CO_2 ينطبق عليه قانون هنري.

36.13 ذائبية غاز N_2 في الدم على 37°C . وضغط جزئي يساوي 0.80 atm تساوي $5.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. الفواص الذي يتنفس من الغاز المضغوط الذي فيه غاز النيتروجين على ضغط جزئي يساوي 4.0 atm . افترض أن حجم اندم الكلي في الجسم يساوي 5.0 L . احسب كمية غاز N_2 التي سيطلقها (باللترات) عندما يعود الفواص إلى سطح الماء. عندما يكون الضغط الجزئي للنيتروجين يساوي 0.8 atm .

الخواص التجميعة للمحاليل غير الإليكتروليتيّة

Colligative Properties of Nonelectrolyte Solutions

أسئلة مراجعة

37.13 ما هي الخواص التجميعة؟ ماذا يقصد بـ "تجميعة" في هذا السياق؟

38.13 هات مثالين لسائل متطاير، ومثالين آخرين لسائل غير متطاير.

39.13 عرّف قانون راؤول. وعرّف كل مصطلح في المعادلة مع إعطاء الوحدات.

ما هو المحلول المثالي؟

40.13 عرّف الارتفاع في درجتي الغليان والهبوط في درجة التجمد. اكتب

المعادلات التي بها العلاقة بين الارتفاع في درجة الغليان والهبوط في درجة

التجمد مع تركيز المحلول. عرّف المصطلحات مع إعطاء الوحدات.

41.13 كيف يرتبط الهبوط في الضغط البخاري مع الارتفاع في درجة الغليان للمحلول؟

42.13 استخدم المخطط الطوري لتوضيح الفرق بين درجتي التجمد والغليان

للمحلول المائي لكل من اليوريا والماء.

43.13 ما هي الأسموزية؟ ما هو الفشاء شبه النفاذ؟

44.13 اكتب المعادلة التي تربط الضغط الأسموزي مع تركيز المحلول. عرّف

المصطلحات جميعها مع ذكر الوحدات.

45.13 ما معنى العبارة التي تقول فيها: إن الضغط الأسموزي لعينة من حياة

البحر يساوي 25 atm على درجة حرارة معينة؟

46.13 لماذا تم استخدام المولية في حسابات الارتفاع في درجتي الغليان والهبوط

في درجة التجمد. في حين استخدمت المولية لحساب الضغط الأسموزي؟

47.13 كيف تستخدم قياسات الهبوط في درجة التجمد والضغط الأسموزي

لحساب الكتلة المولية للمركب؟ لماذا لا تستخدم ظاهرة الارتفاع في درجة

الغليان لهذا الغرض؟

48.13 لماذا يكون الضغط الأسموزي للسوائل التي تستخدم في الحقن الطبية

مساوياً للضغط الأسموزي للدم؟

تأثير درجة الحرارة والضغط في الذائبية

Effect of Temperature and Pressure on Solubility

أسئلة مراجعة

13-1 كيف تتغير ذائبية معظم المركبات الأيونية في الماء مع درجة الحرارة؟

13-2 ما تأثير الضغط في ذائبية السائل والمادة الصلبة في السائل؟

أسئلة

13-1 محلول مشبع مكون من 3.20 g ملح ذائب في 9.10 g من الماء على

25°C . احسب ذائبية الملح في ($100 \text{ g H}_2\text{O} / \text{ملح g}$).

13-2 ذائبية KNO_3 تساوي 155 g في 100 g من الماء على 75°C .

و 38.0 g على 25°C . ما كتلة KNO_3 (بالجرامات) التي ستبلور في

المحلول إذا تم تبريد 100 g من المحلول المشبع من 75°C إلى 25°C .

ذائبية الغاز Gas Solubility

أسئلة مراجعة

13-1 اذكر العوامل التي تؤثر في ذائبية الغاز في السائل؟

فسر: تقل ذائبية الغاز في السائل بازدياد درجة الحرارة.

13-2 ما هو التلوث الحراري؟ وماذا هو ضار للحياة المائية؟

13-2 ما هو قانون هنري؟ وضح كل مصطلح في المعادلة مع إعطاء الوحدة

مناسبة له. فسر القانون من منطلق النظرية الحركية الجزيئية للغازات.

13-3 اذكر استثناءين لقانون هنري.

أسئلة

13-1 يلاحظ طالب دورقين من الماء. أحدهما تم تسخينه إلى 30°C . وسُخّن

الآخر إلى 100°C . في كل حالة، هناك فقاعات مكوّنه في الماء. هل مصدر

هذه الفقاعات واحد؟ فسّر.

13-2 اشترى رجل سمكة ذهبية من محل بيع الأسماك. وعندما عاد إلى

المنزل، وضع السمكة في وعاء فيه ماء تم غليه قريباً ومن ثم تم تبريده.

بعد دقائق عدّة، ماتت السمكة. فسّر ماذا حصل للسمكة.

13-3 دورق من الماء مشبع بالهواء الذائب. فسّر ماذا يحدث عندما يتم ضخ

غاز He على 1 atm للمحلول ساعات عدّة.

13-4 عامل منجم يعمل على عمق 260 m تحت مستوى سطح البحر. شرب

مشروباً غازياً خلال استراحة الغداء، وفوجئ بأحماضة طعم المشروب. وخلال

صعوده إلى السطح عبر المصعد، لم يستطع منع نفسه من التجشؤ. لماذا؟

الأسئلة

- 58.13 تحليل العناصر للمركبات العضوية الصلبة امتدت إلى العلكة العربية التي أظهرت أنها تحتوي على C 40.0%، و H 6.7%، و O 33% انخفاض درجة التجمد لمحلول مكون من 0.650 g من المادة الصلبة و 27.8 g من المذيب ثنائي الفينيل يساوي 1.56°C. احسب الكتلة المولية والصيغة الجزيئية للمادة الصلبة. (K_f للمذيب ثنائي الفينيل يساوي $800^\circ\text{C}/m$).
- 59.13 كم لترًا من الإيثيلين جلايكول المانع للتجمد $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})]$ يجب إضافته لراديتير السيارة الذي يحتوي على 6.5 L من الماء إذا كانت أقل درجة حرارة يمكن أن يصل إليها الجو في طقس الشتاء البارد -20°C . احسب درجة غليان المحلول ماء - إيثيلين جلايكول. كثافة الإيثيلين جلايكول تساوي 1.11 g/mL.
- 60.13 تم تحضير محلول بتكثيف 4.00 L من غاز، وتم قياسه على 27°C ، وضغط يساوي 748 mmHg على 58.0 g من البنزين. احسب درجة تجمد هذا المحلول.
- 61.13 تم تحديد الكتلة المولية لحمض البنزويك $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})$ بقياس الانخفاض في درجة تجمد البنزين الذي كان ضعف ما هو متوقع لصيفته الجزيئية، $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$. فسّر هذا الشذوذ الواضح.
- 62.13 محلول مكون من 2.50 g من مركب صيفته الأولية $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ و 25.0 g من البنزين، تم تسجيل درجة تجمده على 4.3°C . احسب الكتلة المولية للمذاب وصيفته الجزيئية.
- 63.13 احسب الضغط الأسموزي (بالأتومسفير) لمحلول مائي لليوريا الذي تركيزه يساوي 12.36 M على 22.0°C .
- 64.13 محلول مكون من 0.8330 g بروتين غير معروف تركيبه الكيميائي ذائب في 170.0 mL من الماء تم تسجيل ضغطه الأسموزي بأنه يساوي 5.20 mmHg على 25°C . احسب الكتلة المولية للبروتين.
- 65.13 تم إذابة 7.48 g من مركب عضوي بالماء ليصبح حجم المحلول 300.0 mL على 27°C كان ضغطه الأسموزي يساوي 1.43 atm. وقد أظهر لنا تحليل هذا المركب أنه يحتوي على C 41.8%، و H 4.7%، و O 37.3%، و N 16.3%. احسب الصيغة الجزيئية لهذا المركب العضوي.
- 66.13 محلول مكون من 6.85 g من الكربوهيدرات في 100.0 g ماء، له كثافة تساوي 1.024 g/mL وضغط أسموزي يساوي 4.61 atm على 20.0°C . احسب الكتلة المولية للكربوهيدرات.

الخواص التجميعية للمحاليل الألكتروليتية

Colligative Properties of Electrolyte Solutions

أسئلة مراجعة

- 67.13 لماذا تناقش الخواص التجميعية للمحاليل الألكتروليتية بتعمق أكثر من مناقشة المحاليل غير الألكتروليتية؟
- 68.13 عرف أزواج الأيونات. ما تأثير تكوّن زوج من الأيونات في الخواص التجميعية؟ كيف تساعد العوامل الآتية على تكوين زوج من الأيونات: للبنزين النقي تساوي 5.50°C .
- 49.13 محلول تم تحضيره بإذابة 396 g من السكروز $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$ في 624 g من الماء. ما الضغط البخاري للمحلول على 530°C (الضغط البخاري للماء على 30°C يساوي 31.8 mmHg).
- 50.13 كم جرامًا من السكروز $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$ يجب إضافته إلى 552 g من الماء ليكون محلولاً ضغطه البخاري يساوي 2.0 mmHg أقل من الضغط البخاري للماء على 520°C (الضغط البخاري للماء يساوي 17.5 mmHg على 20°C).
- 51.13 الضغط البخاري للبنزين يساوي 100.0 mmHg على 26.1°C . احسب الضغط البخاري لمحلول مكون من 24.6 g من الكافور $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O})$ ذائبة في 98.5 g من البنزين (الكافور مادة صلبة قليلة التطاير).
- 52.13 الضغط البخاري للإيثانول $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ و 1-بروبانول $(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})$ على 35°C يساوي 100 mmHg و 37.6 mmHg. على التوالي. افترض أن المحلول مثالي احسب الضغوط البخارية الجزئية للإيثانول و 1-بروبانول على 35°C فوق محلول للإيثانول في 1-بروبانول الذي كسره المولي يساوي 0.300.
- 53.13 الضغط البخاري للإيثانول $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ على 20°C يساوي 44 mmHg، أما الضغط البخاري للميثانول (CH_3OH) على درجة الحرارة نفسها فيساوي 94 mmHg. تم تحضير محلول مكون من 30.0 ميثانول و 45.0 إيثانول (ممكّن أن تفترض أن المحلول مثالي): (أ) احسب الضغط البخاري لكل من الميثانول والإيثانول فوق هذا المحلول على 20°C (ب) احسب الكسر المولي للميثانول والإيثانول في البخار فوق هذا المحلول على 20°C .
- 54.13 كم جرامًا من اليوريا $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ يجب إضافته إلى 450 g من الماء ليكون محلولاً ضغطه البخاري يساوي 2.5 mmHg أقل من الضغط البخاري للماء النقي على 530°C (الضغط البخاري للماء يساوي 31.8 mmHg على 30°C).
- 55.13 ما درجة كل من الغليان والتجمد لمحلول 2.47 m من النفتالين في البنزين؟ (درجتا الغليان والتجمد للبنزين هما 80.1°C و 5.5°C على التوالي).
- 56.13 محلول مائي مكون من الحمض الأميني الجلايسين $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})$ افترض عدم وجود تآين للحمض. احسب المولالية للمحلول إذا كان يتجمد على -1.1°C .
- 57.13 الفرمونات مركبات تفرزها إناث الكثير من الحشرات لجذب الذكور. أحد هذه المركبات يتكون من C 80.78%، و H 13.56%، و O 5.66%. محلول مكون من 1.00 g من هذا الفرمون في 8.50 g من البنزين تجمد على 3.37°C . ما الصيغة الجزيئية والكتلة المولية للمركب؟ (درجة التجمد للبنزين النقي تساوي 5.50°C).

منه من بياض بيضة دجاجة. كتلته المولية تساوي 13.930 g . إذا تم إذابة 0.100 g من هذا الإنزيم في 150 mL من الماء على 25°C . احسب الانخفاض في كل من الضغط البخاري ودرجة التجمد، والارتفاع في كل من درجة الغليان والضغط الأسموزي لهذا المحلول. (الضغط البخاري للماء على 25°C يساوي 23.76 mmHg).

82.13 اثان من المحاليل أ و ب يحتويان مادة المذاب نفسها. الضغط الأسموزي لهما يساوي 2.4 atm ، و 4.6 atm على التوالي على درجة حرارة معينة. احسب الضغط الأسموزي لمحلول مكوّن من خلط حجوم متساوية من "أ" و "ب" على درجة الحرارة نفسها.

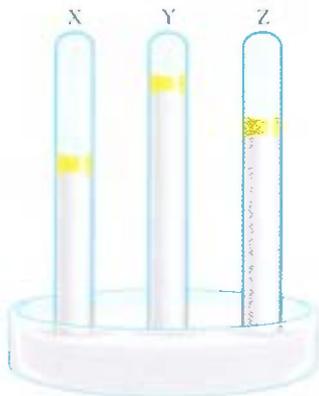
83.13 وضع سبب انكماش الخيار عند وضعه في محلول ملحي مركز وتحوله إلى مخزل.

84.13 (أ) و (ب) سائلان: ضغطهما البخاري يساوي 76 mmHg و 132 mmHg على التوالي على 25°C . احسب الضغط البخاري الكلي للمحلول المثالي الذي تكون من: (أ) 1.00 mol من "أ" و 1.00 mol من "ب" (ب) 2.00 mol من "أ" و 5.00 mol من "ب"؟

85.13 احسب معامل فانت هوف للمحلول المائي 0.40 m من Na_3PO_4 ، الذي درجة غليانه تساوي 100.78°C .

86.13 حجم محلول مكون من 1.22 g سكر يساوي 262 mL له ضغط أسموزي يساوي 30.3 mmHg على 35°C . احسب الكتلة المولية للسكر.

87.13 ثلاثة من المانوميترات الزئبقية: الأول فيه 1 mL من الماء تم وضعه فوق الزئبق، في حين تم وضع الثاني الذي فيه 1 mL من 1 m من محلول اليوريا أعلى الزئبق، أما الثالث الذي فيه 1 mL من 1 m من محلول NaCl فقد تم وضعه أعلى الزئبق. حدد أيًا منهم X، أم Y، أم Z.



88.13 تم إعطاء بودرة بيضاء لكيماوية شرعية لتحليلها، قامت بإذابة 0.50 g من هذه المادة في 8.0 g من البنزين. تجمد المحلول على 3.9°C . هل من الممكن أن تستنتج الكيمائية أن المركب هو كوكاين $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{NO}_4$ ؟ ما الافتراضات التي تم الأخذ بها في هذا التحليل؟

89.13 هناك عقاقير تدعى "Time - release" ميزتها إطلاق الدواء للجسم بسرعة ثابتة، بحيث لا يرتفع تركيز العقار حتى لا يكون هناك آثار جانبية

(أ) تحنة الأيونات (ب) حجم الأيونات، (ج) طبيعة المذيب (القطبي بالنسبة إلى غير القطبي) (د) التراكيز.

13.6 في كل حالة من الحالات الآتية، أي زوج من المركبات الآتية يستطيع تكوين أزواج من الأيونات في الماء: (أ) NaCl أم Na_2SO_4 ، (ب) MgCl_2 أم MgSO_4 ، (ج) LiBr أم KBr .

13.7 عرّف معامل فانت هوف. ما المعلومات التي قد يوفرها لنا هذا المعامل؟

سئلة

13.7 أي من المحاليل المائية الثنائية الآتية له: (أ) درجة غليان أعلى (ب) درجة تجمد أقل (ج) ضغط بخاري أقل: 0.35 m CaCl_2 أم 0.90 m يوريا؟ وضع أسباب اختيارك.

13.7 إذا كان هناك محلولان مائيان: أحدهما سكروز ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) والآخر حمض النيتريك (HNO_3)، حيث كل منهما يتجمد على -1.5°C . ما لصفات الأخرى المشتركة بينهما؟

13.7 رتب المحاليل الآتية بحسب نقصان درجة تجمدها: (أ) 0.10 m Na_3PO_4 ، (ب) 0.35 m NaCl ، (ج) 0.20 m MgCl_2 ، (د) 0.15 m $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ، (هـ) 0.15 m CH_3COOH .

13.7 رتب المحاليل المائية الآتية بحسب نقصان درجة تجمدها، وضّر سبائك: (أ) 0.50 m HCl ، (ب) 0.50 m جلوكوز، (ج) 0.50 m حمض الأسيتيك.

13.7 ما درجة الغليان العادية ودرجة التجمد العادية لكل من المحاليل الآتية: (أ) 21.2 g NaCl في 135 mL ماء، (ب) 15.4 g من اليوريا في 66.7 mL ماء؟

13.7 الضغط البخاري للماء النقي على 25°C يساوي 23.76 mmHg . أما للضغط البخاري لماء البحر فهو 22.98 mmHg . افترض أن ماء البحر يحتوي على NaCl فقط. احسب تركيزه بوحدة المولية.

13.7 يتم استخدام كل من NaCl و CaCl_2 لإذابة الثلج على الطرقات. إذا تميز هذه الأملاح عن السكر أو اليوريا في تخفيض درجة تجمد الماء؟

13.7 في المئة لمحلول NaCl يدعى "المحلول الفسيولوجي" لأن ضغطه الأسموزي يساوي الضغط الأسموزي لخلايا الدم. احسب الضغط الأسموزي لهذا المحلول على درجة حرارة الجسم العادية (37°C). لاحظ كثافة المحلول الملحي تساوي 1.005 g/mL .

13.7 الضغط الأسموزي للمحاليل 0.010 M من CaCl_2 واليوريا على 25°C يساوي 0.605 atm و 0.245 atm على التوالي. احسب معامل فانت هوف لمحلول CaCl_2 .

13.7 احسب الضغط الأسموزي لمحلول 0.0500 M من MgSO_4 على 22°C . (تلميح: راجع الجدول 3.13).

أسئلة إضافية Additional Problems

1.13 إنزيم اللايسوزيم يشقق جدران الخلية البكتيرية. تم استخلاص عينة

جلوكوز. في حين يحتوي الآخر على 50 mL من المحلول المائي 2.0 M جلوكوز. تم وضعهما في وعاء مفلق بإحكام كما هو موضح في الشكل 9.13 على درجة حرارة الغرفة. ما حجم كل من المحلولين في البريقين عند الاتزان؟ افترض التصرف المثالي.

96.13 فسّر كلاً من العبارات الآتية: (أ) درجة غليان مياه لبحر أكبر من درجة غليان الماء النقي (ب) ثاني أكسيد الكربون يتسرب من المحلول عند فتح غطاء المشروب الغازي. (ج) المولارية والمولية للمحلول المائي المخفف متساوية تقريباً. (د) عند مناقشة الخواص التجميعة محلل (باستثناء الضغط الأسموزي). يُفضّل استخدام المولية بوصفها وحدة تركيز وليس المولارية. (هـ) الميثانول (درجة غليانه = 65°C) مفيد بوصفها مادة مانعة للتجمد. ولكن يجب إزالتها من راديوتر السيارة في فصل الصيف.

97.13 حمض الأسيتيك ضعيف، ويتأين في المحلول كما يأتي:



إذا كانت درجة تجمد محلول من 0.106 m حمض الأسيتيك سائلي -0.203°C ، فاحسب النسبة المئوية للحمض الذي حصل له تأين.

98.13 عينة تزن 1.23 g من مخلوط الهكسان الحلقي (C_6H_{12}) والنفتالين (C_{10}H_8) تم إذابتها في 18.9 g من البنزين (C_6H_6). درجة تجمد المحلول تساوي 2.2°C . احسب النسبة المئوية للمخلوط.

99.13 كيف يؤثر كل من الآتي في ذائبية المركب الأيوني: (أ) طاقة الشبيكة؟ (ب) المذيب (قطبي أو غير قطبي)؟ (ج) المحتوى الحراري لتميحه في من الأيونين الموجب والسالب؟

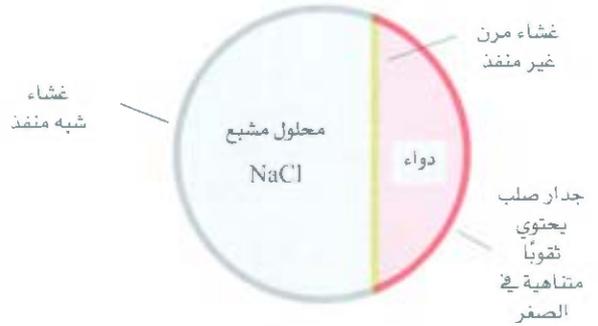
100.13 محلول مكون من سائلين متطايرين A و B. كمل الجدول الآتي الذي يدلّ الرمز \leftarrow فيه على قوى التجاذب الجزيئية البينية.

ΔH_{soln}	الانحراف عن قانون راؤول	قوى التجاذب
		$A \leftrightarrow A$
		$B \leftrightarrow B >$
		$A \leftrightarrow B$
	سالب	
صفر		

الانحراف السالب عن قانون راؤول يعني أن الضغط البخاري للمحلول أقل من المتوقع الذي تم حسابه من قانون راؤول. والكسر من ذلك عندما يكون الانحراف الموجب.

101.13 محلول مكون من الإيثانول و 1-بروبانول، يتصرف بشكل مثالي على 36°C ويكون بحالة اتزان مع بخاره. إذا كان الكسر المولي للإيثانول في المحلول يساوي 0.62، فاحسب الكسر المولي في الطور البخاري على درجة الحرارة نفسها. (الضغط البخاري للإيثانول النقي $A = 1$ بروبانول على 36°C يساوي 108 mmHg و 40.0 mmHg، على التوالي).

خطرة، ولا يقل حتى لا يكون عديم الفائدة. رسم تخطيطي للقرص على هذه القاعدة موضح كما يأتي هنا. اشرح كيف يحدث هنا.



90.13 يوجد حمض الكلورودريك المركز عادة بالتركيز الآتي: 37.7% بالكتلة. ما تركيزه بالمولارية؟ (كثافة المحلول تساوي 1.19 g/mL).

91.13 تم عزل مادة البروتين على شكل ملح بالصيغة الآتية: Na_3P (هذه الصيغة تعني أن هناك 20 Na من الأيونات مرتبطة مع الأيون السالب من البروتين P^{20-}). الضغط الأسموزي لمحلول حجم 10.0 mL ويحتوي على 0.225 g من البروتين يساوي 0.257 atm على 25.0°C . مما سبق (أ) احسب الكتلة المولية لهذا البروتين من هذه المعطيات. (ب) ما الكتلة المولية الحقيقية لهذا البروتين؟

92.13 مركب عضوي ك غير متطاير، تم استخدامه لتحضير محلولين: الأول، يحتوي على 5.00 g من ك ذائب في 100 g من الماء، والثاني، يحتوي على 2.31 g من ك ذائب في 100 g بنزين. المحلول الأول له ضغط بخاري يساوي 754.5 mmHg على درجة غليان الماء العادية. أما المحلول الثاني فله الضغط البخاري نفسه على درجة غليان البنزين العادية. احسب الكتلة المولية للمركب ك في المحلولين، وفسّر الفرق.

93.13 بيروكسيد الهيدروجين الذي تركيزه يساوي 3.0% ($3.0 \text{ g H}_2\text{O}_2$ في 100 mL من المحلول) يتم بيعه في الصيدليات بوصفه مادة مطهرة. إذا كان حجم محلول 3.0% من H_2O_2 يساوي 10.0 mL، احسب: (أ) حجم الأكسجين (باللترات) التي ستطلق عند تحلل هذا المركب في ظروف STP (ب) النسبة بين حجم O_2 التي تم تجميعها إلى حجم المحلول الابتدائي من محلول H_2O_2 .

94.13 قيل أن تغلق عبوة المشروب الغازي تعباً تحت ضغط بخليط مكون من الهواء وثاني أكسيد الكربون.

(أ) فسّر سبب حدوث توران المشروب الغازي عند إزالة غطاء العبوة. (ب) ما أسباب تكون ضبابٍ قرب فوهة عبوة المشروب الغازي بعد إزالة غطائها؟

95.13 دورقان: يحتوي الأول منهما على 50 mL من المحلول المائي 1.0 M

أما المذيب غير القطبي فهو الذي يفترق إلى القدرة على تكوين الروابط الهيدروجينية. إذا تكون محلول من 3.8 g من CH_3COOH في 80 g C_6H_6 له درجة تجمد تساوي 3.5°C . احسب الكتلة المولية للمذاب، وفسر نتائجك.

104.13 مخلوط مكون من NaCl وسكروز ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)، كتلة المخلوط تساوي 10.2 g تم إذابتها في كمية كافية من الماء حتى أصبح حجم المحلول 250 mL. إذا كان الضغط الأسموزي للمحلول يساوي 7.32 atm على 32°C . فاحسب النسبة المئوية للملح NaCl في المخلوط.

13-10 للمحاليل التالية. تجمع الحجم بشكل عادي، أي إنه إذا كان هناك 5 mL من المادة أ أو 5 mL من المادة ب تم إضافتهما لتكوين محلول مثالي، فإن حجم المحلول الناتج يساوي 10 mL. فسّر ذلك من منظور الجزيئية لهذه الملاحظة. ولكن عند إضافة 500 mL من الإيثانول إلى 500 mL من الماء، فإن الحجم النهائي أقل من 1000 mL. لماذا؟

13-10 حمض الأسيتيك مركب قطبي، ولديه القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء. لذلك، فإن له ذائبية عالية في الماء. إضافة إلى أنه يذوب في البنزين (C_6H_6).

أسئلة إضافية

قد تكافئ إلى سائل، احسب الكسر المولي لكل مادة في هذا السائل والضغط البخاري لكل مادة فوق السائل على 55°C .

107.13 أغلق أحد أطراف أنبوب طويل جداً بفشاء شبه نفاذ. كم من العمق (بالمتر) يجب أن يتم غمر الأنبوب في البحر للحصول على مياه عذبة تمر خلال الفشاء؟

افترض أن الماء على 20°C ومحلول 0.70 M NaCl . كثافة مياه البحر تساوي 1.03 g/cm^3 ، والتسارع هو الجاذبية الأرضية وتساوي 9.81 m/s^2

108.13 مخلوط يتصف بالمثالية من سائلي "أ" و "ب". على 84°C ، الضغط البخاري الكلي لمحلول يحتوي على 1.2 مول من أ و 2.3 مول من ب يساوي 33 mmHg. عند إضافة مول من ب إلى المحلول، ازداد الضغط البخاري إلى 34.7 mmHg.

احسب الضغطين البخاريين للسائلين النقيين أ و ب على 84°C .

109.13 استخدم كلاً من قانون هنري ومعادلة الغاز المثالي لإثبات صحة أن حجم الغاز المذاب في كمية معينة من المذيب لا يعتمد على ضغط الغاز. (تلميح: قد يعدّل قانون هنري إلى الشكل الآتي $n \cdot n = kP$ عبارة عن عدد مولات الغاز الذائبة في المذيب).

110.13 الضغط الأسموزي لمحلول الجلوكوز على 298 K يساوي 10.50 atm. احسب درجة التجمد للمحلول. كثافة المحلول تساوي 1.16 g/mL.

13.10 هناك ثلاث طرق رئيسة لتخلية مياه البحار "Desalination" سحب الأملاح من هذه المياه، هي: 1- التقطير 2- التجمد 3- العملية العكسية للأسموزية. يركز أسلوب التجمد على الحقيقة التي تنص على أنه عندما يتجمد المحلول المائي، فإن المادة الصلبة التي تنفصل عن المحلول عبارة عن ماء نقي، أما العملية العكسية للأسموزية فترتكز على حركة جزيئات الماء من التركيز الأعلى إلى التركيز الأقل عبر الفشاء شبه نفاذ.

أ) بالاعتماد على الشكل 8.13، ارسم مخططاً يبين كيفية حدوث الأسموزية العكسية.

ب) ما إيجابيات الأسموزية العكسية وسلبياتها مقارنة مع طريقة التجمد والغليان (التقطير).

ج) ما أقل ضغط ممكن أن يتم تأمينه لمياه البحار على 25°C ليتم حدوث الأسموزية العكسية؟ (اعتبر أن تركيز مياه البحر 0.70 M NaCl من محلول).

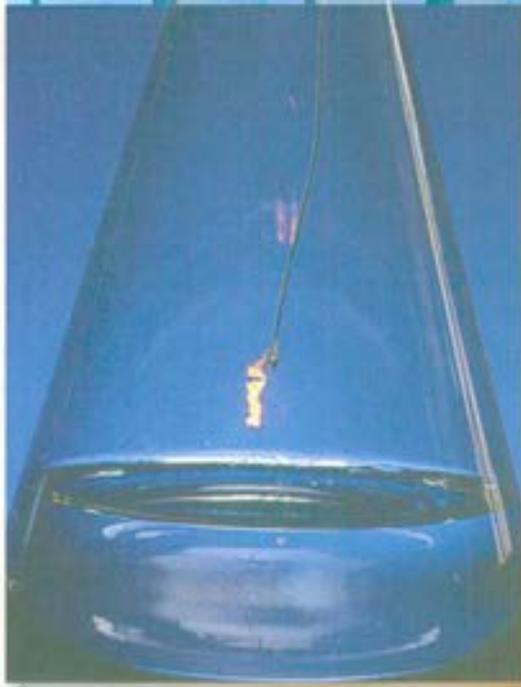
13.10 يكون السائلان A (الكتلة المولية تساوي 100 g/mol) و B (الكتلة المولية تساوي 110 g/mol) محلولاً مثاليًا، على 55°C ، له ضغط بخاري يساوي 95 mmHg، و B له ضغط بخاري يساوي 42 mmHg. تم تحضير محلول من كتل متساوية من A و B. احسب الكسر المولي لكل مادة في المحلول (ب) احسب الضغطين الجزيئيين لكل من A و B فوق المحلول على 55°C (ج) افترض أن بعض البخار الذي تم وضعه في (ب)

إجابة التمارين التطبيقية

6.13 37.8 mmHg : 4.4 mmHg 7.13 101.3°C : -4.48°C
8.13 0.066 m : $1.3 \times 10^2\text{ g/mol}$ 9.13 $2.60 \times 10^4\text{ g/mol}$ 10.13 1.21

13.13 3.13 0.638 m 8.92 m 4.13 13.8 m 5.13 $2.9 \times 10^{-4}\text{ M}$

يتوهج سلك البلاتين الساخن فوق محور
الأمونيا المركز. تأكسد الأمونيا لتكوين أكسيد
النترريك المحفز عن طريق البلاتين تفاعل
باعث للحرارة بشدة.



الحركيات الكيميائية Chemical Kinetics

مفاهيم أساسية

سرعة التفاعل مقياس لسرعة استهلاك المواد المتفاعلة، أو سرعة ظهور المواد الناتجة. والسرعة عبارة عن نسبة التغير في التركيز على الزمن المنقضي.

قوانين السرعة قياسات التجارب للسرعة تؤدي إلى قانون السرعة للتفاعل. فهي يعبر عن ثابت السرعة، وتركيز المواد المتفاعلة. اعتماد السرعة على التركيز يؤدي إلى حساب درجة التفاعل. إذا كانت سرعة التفاعل لا تعتمد على التركيز، فإن مرحلة التفاعل تساوي صفراً، ويوصف التفاعل بأنه من الدرجة الأولى إذا كانت السرعة يعتمد على تركيز المواد المتفاعلة مرفوعة للقوة 1. الدرجات العليا، والكسرية معروفة أيضاً. من مميزات سرعة التفاعلات هو الزمن اللازم لانخفاض تركيز المادة المتفاعلة إلى نصف التركيز الابتدائي. ويدعى عمر النصف، مدة عمر النصف للتفاعلات التي من الدرجة الأولى لا تعتمد على التركيز الابتدائي.

اعتماد ثوابت سرعة التفاعلات على درجة الحرارة كي تبدأ الجزيئات بالتفاعل، عليها امتلاك طاقة تساوي طاقة التنشيط أو أكبر. بشكل عام، يزداد ثابت سرعة بازدياد درجة الحرارة. معادلة أرهينيوس تربط ثابت السرعة مع طاقة التنشيط ودرجة الحرارة.

آلية التفاعل: يمكن تقسيم التفاعل الكيميائي إلى خطوات عدة أولية: على المستوى الجزيئي، وهذا التسلسل في الخطوات يدعى آلية التفاعل. الخطوات الأولية ممكن أن تكون أحادية الجزيئية، أي إنها تتكون من جزيء واحد، أو ثنائية الجزيئية، حيث هناك جزيئان اثنين يتفاعلان. في حالات نادرة ممكن أن تكون هذه الخطوة الأولية ثلاثية الجزيئية: في هذه الحالة، يجب أن يصطدم ثلاثة جزيئات مع بعضها في اللحظة نفسها. التفاعل الذي له أكثر من خطوة أولية، يجب أن تكون واحدة منها بطيئة، وهي الخطوة التي تحدد سرعة التفاعل.

المحفزات: المحفز يزيد من سرعة التفاعل دون أن يتم استهلاكه. في المحفزات غير المتحتسة، تكون المواد المتفاعلة والمحفزات، في أطوار مختلفة. أما في المحفزات المتجانسة، فتكون المواد المتفاعلة والمحفزات في الطور نفسه (أي الحالة الفيزيائية نفسها). الإنزيمات محفزات ذات كفاءة عالية، ولها دور مهم جداً في العمليات الحيوية جميعها.

موضوعات الفصل

1.14 سرعة التفاعل الكيميائي 455

2.14 قوانين سرعة التفاعل 459

تعيين قوانين السرعة بالتجربة

3.14 العلاقة بين تراكيز المواد المتفاعلة والزمن 463

تفاعلات من الدرجة الأولى • تفاعلات من الدرجة الثانية

• تفاعلات من الدرجة صفر

4.14 طاقة التنشيط واعتماد ثابت سرعة التفاعل

على درجات الحرارة 471

نظرية التصادمات الحركية الكيميائية • معادلة أرهينيوس

5.14 آليات التفاعل 477

قوانين السرعة والخطوات الأولية

6.14 المحفزات 480

المحفزات غير المتجانسة • المحفزات المتجانسة • المحفزات الإنزيمية

نشاط تفاعلي

ملخص النشاط

1. نشاط قوانين سرعة التفاعل الكيميائي (2.14)

2. رسوم متحركة: طاقة التنشيط (4.14)

3. رسوم متحركة: اتجاه التصادم (4.14)

4. نشاط تفاعلي: آلية التفاعلات والسرعة (5.14)

5. رسوم متحركة: المحفزات (6.14)

1.4 سرعة التفاعل الكيميائي The Rate of a Reaction

هنا قسم في الكيمياء يهتم بسرعة التفاعل الكيميائي يدعى الكيمياء الحركية. كلمة الحركية تعني تغير الموضع. في فصل 5 عرفنا الطاقة الحركية بأنها الطاقة المتوافرة نتيجة حركة الأجسام. وتعني الحركية هنا سرعة التفاعل الكيميائي، أو سرعة التفاعل. وهي عبارة عن التغير في التركيز للمواد المتفاعلة، أو المواد الناتجة مع الزمن (M/s).

نحن نعلم أن أي تفاعل كيميائي يمكن تمثيله بالمعادلة العامة:



في هذه المعادلة، نستنتج أن جزيئات المواد المتفاعلة تتحول إلى مواد ناتجة في أثناء سير التفاعل. ونتيجة لذلك، نستطيع تتبع التفاعل بدراسة النقصان في تركيز المواد المتفاعلة، أو الزيادة في تركيز المواد الناتجة.

الشكل 1.14 يبين لنا سير تفاعل بسيط الذي تتحول فيه جزيئات A إلى جزيئات B (مثلاً تحويل سيس) ثنائي كلوريد الأيثيلين إلى ترانس ثنائي كلوريد الأيثيلين الموضح في الصفحة 365):



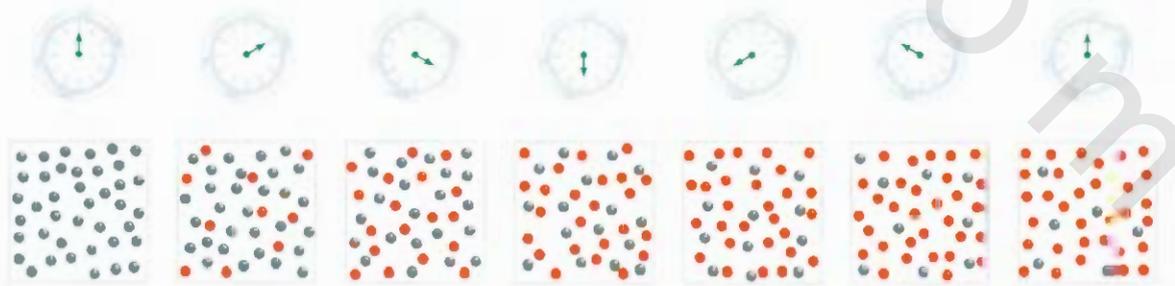
النقصان في عدد جزيئات A، والزيادة في عدد جزيئات B موضح في الشكل 1.4.2. بشكل عام، فإنه من الأسهل التعبير عن سرعة التفاعل باستخدام التغير في التركيز مع الزمن. لذلك، يمكن التعبير عن سرعة التفاعل السابق كما يأتي:

$$\text{سرعة التفاعل} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \text{ أو } \text{سرعة التفاعل} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

تذكر أن الرمز Δ يرمز إلى الفرق بين الحالتين النهائية والابتدائية

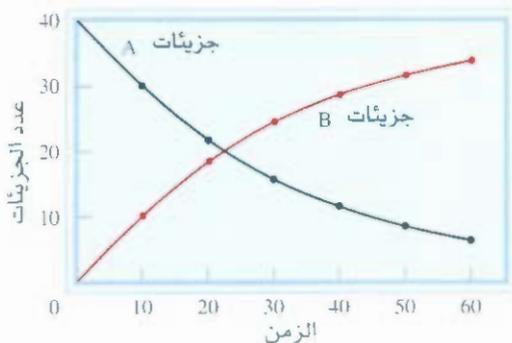
$\Delta[A]$ و $\Delta[B]$ التغير في التركيز بالمولارية بمدة زمنية محددة. ولأن تركيز A يقل في مدة معينة من الزمن، فإن $\Delta[A]$ كمية سالبة. لأن سرعة التفاعل كمية موجبة، لذا يجب إضافة إشارة سالبة قبل مصطلح سرعة التفاعل ليصح الرقم موجب. ولأن تركيز B يزداد خلال مدة التفاعل، فإن $\Delta[B]$ كمية موجبة. لذا، لا حاجة إلى إضافة الإشارة السالبة.

للتفاعلات الأثر تعقيداً، علينا أن نكون حريصين في كتابة تعبير سرعة التفاعل. فمثلاً التفاعل الآتي:



الشكل 1.14

سير تفاعل $A \longrightarrow B$ تم ملاحظته مدة (60 ثانية، وكانت المتابعة له كل 10 ثوان. في البداية كانت هناك جزيئات A (الكرات الرمادية). ومع مرور الوقت بدأت جزيئات B (الكرات الحمراء) تتكون.



الشكل 2.14

سرعة التفاعل $A \rightarrow B$ ، تم تمثيلها بأنه الانخفاض في عدد جزيئات A بالنسبة إلى الزمن، وزيادة عدد جزيئات B مع الزمن.

لكل جزيء B يتكون هناك جزيئان يستهلكان من A . بمعنى آخر سرعة تكون B تساوي نصف سرعة اختفاء A . يمكن الآن كتابة السرعة إمّا:

$$\text{سرعة التفاعل} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} \quad \text{أو} \quad \text{سرعة التفاعل} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

للتفاعل الآتي:

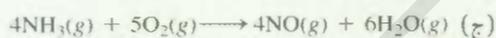
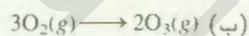
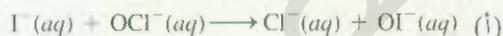


سرعة التفاعل تساوي:

$$\text{سرعة التفاعل} = \frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

مثال 1.14

اكتب تعبيرات التفاعلات الآتية باستخدام رموز اختفاء المواد المتفاعلة وظهور المواد الناتجة:



الحل:

(أ) لأن معاملات المواد المتفاعلة والناتجة تساوي 1

$$\text{سرعة التفاعل} = -\frac{\Delta[\text{I}^{-}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{OCl}^{-}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{Cl}^{-}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{OI}^{-}]}{\Delta t}$$

(ب) هنا المعاملات تساوي 2، و 3، إذن

$$\text{سرعة التفاعل} = \frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{O}_3]}{\Delta t}$$

(ج) في هذا التفاعل

$$\text{سرعة التفاعل} = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

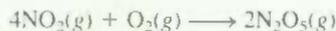
مسألة مشابهة 5.14

تمرين تطبيقي: اكتب تعبير السرعة للتفاعل الآتي:



مثال 2.14

لتفاعل الآتي:

فترض أنه في لحظة ما خلال التفاعل، كانت تتفاعل جزيئات الأوكسجين بسرعة تساوي 0.024 M/s .(أ) ما سرعة تكوين N_2O_5 ؟ (ب) ما سرعة اختفاء NO_2 ؟

الاستراتيجية: لحساب سرعة تكوين N_2O_5 ، وسرعة اختفاء NO_2 ؛ علينا أولاً كتابة سرعة التفاعل بدلالة معاملات المواد المتفاعلة والنتيجة كما في مثال 1.14:

$$\text{سرعة التفاعل} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t}$$

من المعطيات

$$\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = -0.024 \text{ M/s}$$

إشارة السالبة تعني أن تركيز الأوكسجين يقل مع الزمن.

الحل: (أ) من معادلة سرعة التفاعل، لدينا

$$-\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t}$$

ذن:

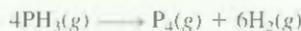
$$\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = 2(-0.024 \text{ M/s}) = 0.048 \text{ M/s}$$

(ب) وأيضاً لدينا هنا

$$\frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

ذن:

$$\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = 4(-0.024 \text{ M/s}) = -0.096 \text{ M/s}$$

مربين تطبيقي: التفاعل الآتي:فترض أنه في لحظة ما خلال التفاعل، تتكون جزيئات الهيدروجين بسرعة تساوي (0.078 M/s) (أ) ماسرعة تكوين P_4 ؟ (ب) ما سرعة تفاعل PH_3 ؟

اعتماداً على صبغة التفاعل، هناك طرق عدة لقياس سرعة التفاعل. مثلاً في المحلول، يتفاعل جزيء البروم مع حمض الفورميك (HCOOH).



مسألة مشابهة 6.14



الشكل 3.14

الانخفاض في تركيز البروم بمرور الوقت، الشكل يبين كيفية اختفاء لون البروم (من اليسار إلى اليمين).

لون جزيئات البروم، بني محمر. جزيئات المواد المشاركة في التفاعل جميعها لا لون لها. مع مرور الوقت، ينحس تركيز البروم ويتلاشى اللون (الشكل 3.14). إذن التغيير في التركيز (وهذا ما يتضح من كثافة اللون) مع مرور الزمن يمكن متابعته بجهاز المطياف (الشكل 4.14).

يمكننا تحديد سرعة التفاعل باستخدام الرسم، وذلك برسم تركيز البروم مقابل الزمن، كما في الشكل 4.14. سرعة التفاعل في لحظة معينة عبارة عن ميل المماس (التي هي عبارة عن $\Delta[Br_2] / \Delta t$ في تلك اللحظة) من خلال تجربة معينة، وجدنا أن سرعة التفاعل تساوي $(2.96 \times 10^{-5} M/s)$ بعد مرور 100 s من بداية التفاعل، و $(2.09 \times 10^{-5} M/s)$ بعد مرور 200 s، وهكذا، عموماً، لأن سرعة التفاعل تتناسب مع تركيز مواد المتفاعلة، فليس من المستغرب انخفاض قيمتها بانخفاض تركيز البروم.

إذا كانت إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة غازاً، فإننا نستخدم مانوميترًا لحساب سرعة التفاعل. دعنا نوضح ذلك بتحلل فوق أكسيد الهيدروجين.



في هذه الحالة، يحدد سرعة التحلل بسهولة عن طريق سرعة ظهور الأكسجين باستخدام المانوميتر (الشكل 6.14). الآن، باستطاعتنا تحويل ضغط الأكسجين إلى تركيز باستخدام معادلة الغاز المثالي [المعادلة (8.5)]

$$PV = nRT$$

أو

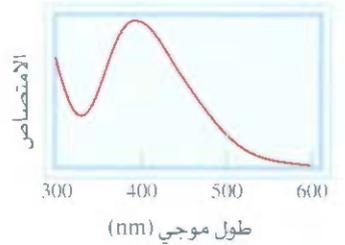
$$P = \frac{n}{V} RT = MRT$$

في هذه المعادلة (n/V) عبارة عن مولارية (M) غاز الأكسجين. وإذا تم إعادة ترتيب المعادلة فحصل على

$$M = \frac{1}{RT} P$$

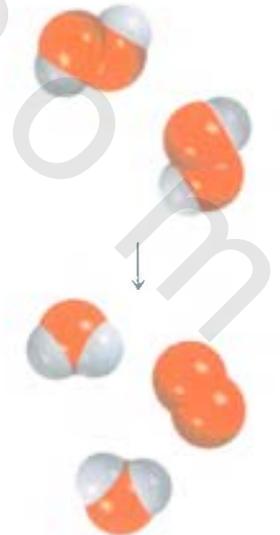
يمكن كتابة سرعة التفاعل التي يمكن الحصول عليها من ظهور الأكسجين كالآتي:

$$\text{سرعة التفاعل} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{RT} \frac{\Delta P}{\Delta t}$$



الشكل 4.14

مخطط لامتصاص البروم مقابل طول الموجة. القيمة القصوى لامتصاص البروم في منطقة الضوء المرئي تقع على 393 nm . ومع سير التفاعل ومرور الوقت، فإن الامتصاص الذي يتناسب مع $[Br_2]$ ينخفض ويدل ذلك على الانخفاض في تركيز البروم.

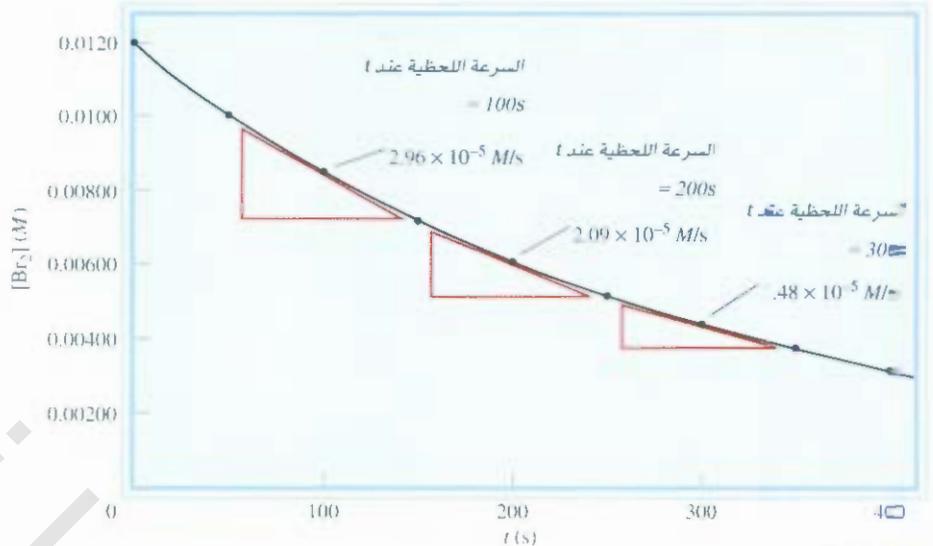




الشكل 6.14

يُقاس سرعة تفاعل بيروكسيد

الهيدروجين باستخدام المانومتر، الذي يُظهر لنا الزيادة في ضغط الأكسجين مع مرور الزمن. الأسهم تُظهر لنا مستوى الزئبق في الأنبوب الذي على شكل حرف U.



الشكل 5.14

السمة اللحظية للتفاعل بين جزيء البروم وجزيء حمض الفورميك عند $t = 100s$ ، $200s$ ، و $300s$. ويمكن حسابها عن طريق ميل المماس عند هذه الأوقات.

إذا كان التفاعل يستهلك الأيونات، ويطلق أيونات، فيمكن قياس سرعته باستخدام جهاز التوصيل الكهربائي. إذا كان أيون H^+ من المواد المتفاعلة أو الناتجة، فيمكن قياس pH للمحلول بوصفه دالة مع الزمن.

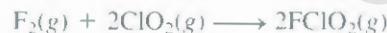
2.14 قوانين سرعة التفاعل The Rate Laws

إحدى طرق دراسة تأثير تركيز المواد المتفاعلة في سرعة التفاعل هي السرعة الابتدائية واعتمادها على التركيز الابتدائي. من المفضل قياس السرعة الابتدائية؛ لأنه مع مرور الوقت، فإن تركيز المواد المتفاعلة ينخفض، ما يؤدي إلى صعوبة في قياس تغير التركيز، وأحياناً يؤدي إلى تفاعل عكسي، مثل:

المواد الناتجة ← المواد المتفاعلة

وهذا يؤدي إلى حصول نسبة خطأ عالية في قياس السرعة. هذه التعقيدات غائبة في مراحل التفاعل الابتدائية.

الجدول الآتي 1.14 يبين لنا ثلاث تجارب لقياس سرعة التفاعل الآتي:



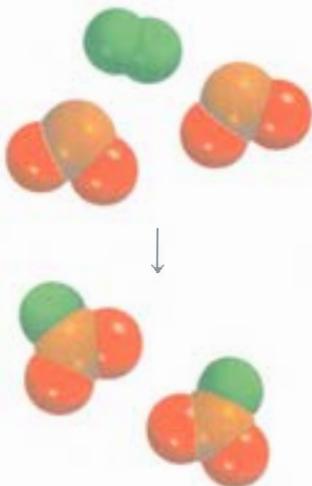
البحث في مدسجلات الجدول رقم 1 ورقم 3، يمكننا من ملاحظة الآتي:

إذا تمضاعفة $[F_2]$ وإبقاء $[ClO_2]$ ثابتاً، فإن السرعة يتضاعف، إذن، السرعة أيضاً تتناسب طردياً مع $[F_2]$.

معطيات سرعة التفاعل بين F_2 و ClO_2

الجدول 1.14

سرعة التفاعل الابتدائية (M/s)	$[ClO_2]$ M	$[F_2]$ M	
1.2×10^{-3}	0.010	0.10	1.
4.8×10^{-3}	0.040	0.10	2.
2.4×10^{-3}	0.010	0.20	3.



تبين لنا المدخلات في رقم 1، و 2 أنه إذا زدنا $[F_2]$ أربعة أضعاف مع إبقاء $[ClO_2]$ ثابتاً، فإن السرعة يتضاعف أربع مرات، إذن، السرعة أيضاً يتناسب تناسباً طردياً مع $[ClO_2]$. يمكننا أن نلخص هذه المشاهدات:

$$\text{سرعة التفاعل} \propto [F_2][ClO_2]$$

$$\text{سرعة التفاعل} = k[F_2][ClO_2]$$

المصطلح k ، ثابت السرعة، هو ثابت التناسب بين سرعة التفاعل وتركيز المواد المتفاعلة. هذه المعادلة معروفة باسم قانون السرعة، تعبير يربط بين ثابت السرعة وتركيز المواد المتفاعلة. ومن تركيز المواد المتفاعلة والسرعة الابتدائية، يمكننا أيضاً أن نحسب ثابت السرعة. وباستخدام السطر الأول من الجدول 1.14 يمكن كتابة الآتي

$$\begin{aligned} k &= \frac{\text{سرعة التفاعل}}{[F_2][ClO_2]} \\ &= \frac{1.2 \times 10^{-3} \text{ M/s}}{(0.10 \text{ M})(0.010 \text{ M})} \\ &= 1.2/\text{M} \cdot \text{s} \end{aligned}$$

للتفاعل العام من النوع



يكون قانون سرعة التفاعل

$$\text{سرعة التفاعل} = k[A]^x[B]^y \quad (1.14)$$

إذا علمنا قيم k ، x و y وقيم التراكيز أيضاً A و B ، فإنه يمكننا استخدام قانون السرعة لحساب سرعة التفاعل. مثل k ، x و y يجب أن تحدد قيمهما بالتجربة فقط. درجة التفاعل تساوي مجموع القوى التي حملها تراكيز المواد المتفاعلة في قانون السرعة. في قانون السرعة الذي تم ذكره سابقاً، فإن درجة التفاعل تساوي $x + y$. ولأن درجة التفاعل بين F_2 و ClO_2 تساوي $1 + 1$ ، أو 2، فإننا نقول: إن درجة التفاعل بالنسبة إلى F_2 تساوي 1 وأيضاً درجة التفاعل الكلية تساوي 2. لاحظ أن درجة التفاعل تحدد دائماً من تراكيز المواد المتفاعلة فقط، وليس من تراكيز المواد الناتجة.

يمكننا معرفة درجة التفاعل من معرفة كيفية اعتماد السرعة على تركيز المواد المتفاعلة. افترض مثلاً، لتفاعل معين أن $x = 1$ و $y = 2$. قانون السرعة للتفاعل من المعادلة (1.14) هو

$$\text{سرعة التفاعل} = k[A][B]^2$$

هذا التفاعل من الدرجة الأولى بالنسبة إلى المادة A ، ومن الدرجة الثانية بالنسبة إلى المادة B . درجة التفاعل الكلية تساوي $(1 + 2 = 3)$. لنفترض أن تركيز $[A]$ الابتدائي يساوي 1.0 M وتركيز $[B]$ يساوي 1.0 M . يُعلمنا قانون السرعة أنه إذا تم مضاعفة تركيز A من 1.0 M إلى 2.0 M مع بقاء تركيز B ثابتاً، فإن سرعة التفاعل تتضاعف

$$\text{للمادة } [A] = 1.0 \text{ M} \text{ سرعة التفاعل } = k(1.0 \text{ M})(1.0 \text{ M})^2 =$$

$$k(1.0 \text{ M}^3) =$$

$$\text{للمادة } [A] = 2.0 \text{ M} \text{ سرعة التفاعل } = k(2.0 \text{ M})(1.0 \text{ M})^2 =$$

$$k(2.0 \text{ M}^3) =$$

ومن ثم

$$\text{سرعة التفاعل } = 2 \text{ (سرعة التفاعل } = 1)$$

نشاط تفاعلي:
قوانين السرعة
تفاعليات ARIS



لاحظ أن x و y لا يرتبط بينهما مع a و b . يجب تحديد قيمهما بالتجربة فقط.

من ناحية أخرى، إذا ضاعفنا تركيز B من 1.0 M إلى 2.0 M مع إبقاء [A] ثابتاً، فإن سرعة التفاعل ستضاعف 4 مرّات، وذلك بسبب أن تركيز المادة B مرفوع للقوة 2:

$$k(1.0 M)(1.0 M)^2 = \text{للمادة [B] = 1.0 M سرعة التفاعل}_1$$

$$k(1.0 M^3) =$$

$$k(1.0 M)(2.0 M)^2 = \text{للمادة [B] = 2.0 M سرعة التفاعل}_2$$

$$k(4.0 M^3) =$$

$$\text{ومن ثم سرعة التفاعل}_2 = 4 \times (\text{سرعة التفاعل}_1)$$

إذا كانت $x = 0$ و $y = 1$ ، فإن قانون السرعة يساوي

$$\text{سرعة التفاعل} = k[A]^0[B]$$

$$\text{السرعة التفاعل} = k[B]$$

هذا التفاعل من الدرجة صفر بالنسبة إلى المادة A، ومن الدرجة الأولى بالنسبة إلى المادة B، ودرجة التفاعل الكلية تساوي 1. لذلك، فإن سرعة التفاعل لا تعتمد على تركيز المادة A.

تعيين قوانين السرعة بالتجربة

Experimental Determination of Rate Laws

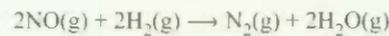
إذا كان التفاعل يحوي مادة متفاعلة واحدة فقط، فسيتم تحديد قانون السرعة إذا درس السرعة الابتدائية للتفاعل مقلّ التغير في ترميز المادة المتفاعلة. مثلاً، إذا تم مضاعفة تركيز المادة المتفاعلة، وتضاعفت على إثرها سرعة التفاعل، إذن، ستتساوى درجة التفاعل بالنسبة إلى المادة المتفاعلة 1. ولكن، إذا زادت قيمة السرعة إلى 4 أضعاف عنسا يتضاعف ترميز المادة المتفاعلة، فإن درجة التفاعل تساوي 2 بالنسبة إلى المادة المتفاعلة.

للتفاعلات التي تحتوي أكثر من مادة متفاعلة، سنحدد قانون السرعة بدراسة تأثير تغير تركيز كل مادة متفاعلة على حدة في سرعة التفاعل. وذلك بتثبيت تراكيز المواد المتفاعلة كلها باستثناء مادة واحدة يدرس أثر تغير تركيزها في سرعة التفاعل.

بعد الدراسة، فإن أي تغير على قيمة سرعة التفاعل سيعزى إلى تغير تركيز هذه المادة فقط. وتطبق الطريقة نفسها على بقية المواد المتفاعلة الأخرى. ويعرف هذا الاتجاه بأنه نظام العزل Isolation method.

مثال 3.14

تفاعل بين أكسيد النيتروجين والهيدروجين عند 1280°C



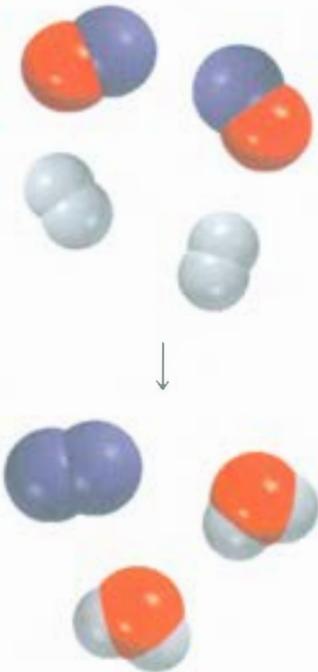
من المعطيات الآتية التي تم جمعها عند درجة الحرارة هذه:

(أ) اكتب قانون سرعة التفاعل. (ب) احسب ثابت سرعة التفاعل. (ج) احسب سرعة التفاعل عندما يكون:

$$[\text{H}_2] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ M} \text{ و } [\text{NO}] = 12.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

رقم التجربة	$[\text{NO}], (\text{M})$	$[\text{H}_2], (\text{M})$	السرعة الابتدائية (M/s)
1	5.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	1.3×10^{-5}
2	10.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	5.0×10^{-5}
3	10.0×10^{-3}	4.0×10^{-3}	10.0×10^{-5}

(يتبع)



الاستراتيجية: المعطيات عبارة عن مجموعة من التراكيز، ومعلومات عن سرعة التفاعل. و لمطلوب تحديد قانون سرعة التفاعل، وثابت سرعة التفاعل. سنفرض أن قانون سرعة التفاعل يكون كما يأتي:

$$\text{سرعة التفاعل} = k[\text{NO}]^x[\text{H}_2]^y$$

كيف سنستخدم المعطيات لتعيين x ، و y وما إن يتم تعيين درجة المواد المتفاعلة عندها يمكن حساب k من أي مجموعة من سرعة التفاعل والتراكيز. وأخيراً، فإن قانون السرعة يمكننا من حساب سرعة التفاعل على أي تركيز للمواد المتفاعلة NO و H_2 .

الحل: (أ) التجربتان 1، و 2 تبينان لنا أنه عند مضاعفة تركيز NO ، وتثبيت تركيز H_2 ، فإن السرعة يزداد بمقدار أربعة أضعاف. إذا تم قسمة قيم سرعة التفاعل من التجربتين 1 و 2، فإن

$$\frac{\text{سرعة التفاعل 2}}{\text{سرعة التفاعل 1}} = \frac{5.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}}{1.3 \times 10^{-5} \text{ M/s}} = 4 = \frac{k(10.0 \times 10^{-3} \text{ M})^x(2.0 \times 10^{-3} \text{ M})^y}{k(5.0 \times 10^{-3} \text{ M})^x(2.0 \times 10^{-3} \text{ M})^y}$$

ولأن:

$$\frac{(10.0 \times 10^{-3} \text{ M})^x}{(5.0 \times 10^{-3} \text{ M})^x} = 2^x = 4$$

أو $x = 2$ ، أي إن التفاعل من الدرجة الثانية بالنسبة إلى المادة NO ، تبين لنا التجارب 2 و 3 أن مضاعفة $[\text{H}_2]$ مع إبقاء $[\text{NO}]$ ثابتاً سيؤدي إلى مضاعفة السرعة. وعند قسمة قيم السرعة للتجرب 2 و 3، فإن

$$\frac{\text{سرعة التفاعل 3}}{\text{سرعة التفاعل 2}} = \frac{10.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}}{5.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}} = 2 = \frac{k(10.0 \times 10^{-3} \text{ M})^x(4.0 \times 10^{-3} \text{ M})^y}{k(10.0 \times 10^{-3} \text{ M})^x(2.0 \times 10^{-3} \text{ M})^y}$$

إذن

$$\frac{(4.0 \times 10^{-3} \text{ M})^y}{(2.0 \times 10^{-3} \text{ M})^y} = 2^y = 2$$

أو $y = 1$ ، بمعنى آخر، التفاعل من الدرجة الأولى بالنسبة إلى المادة H_2 . الآن، يمكن كتابة قانون السرعة

$$\text{سرعة التفاعل} = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

من قانون سرعة التفاعل، نستطيع أن نقول: إن درجة التفاعل الكلية = $3 = (2 + 1)$

$$\text{سرعة التفاعل} = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

(ب) يمكن حساب ثابت سرعة التفاعل k باستخدام المعطيات من أي تجربة ورد ذكرها في المثال. يمكن إعادة ترتيب معادلة سرعة التفاعل والحصول على:

$$k = \frac{\text{سرعة التفاعل}}{[\text{NO}]^2[\text{H}_2]}$$

وباستخدام نتائج التجربة 2 سنحصل على:

$$k = \frac{5.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}}{(10.0 \times 10^{-3} \text{ M})^2(2.0 \times 10^{-3} \text{ M})} = 2.5 \times 10^2 / \text{M}^2 \cdot \text{s}$$

(ج) وباستخدام ثابت السرعة والتراكيز للمواد NO ، و H_2 ، يمكن كتابة:

$$\begin{aligned} \text{سرعة التفاعل} &= (2.5 \times 10^2 / \text{M}^2 \cdot \text{s})(12.0 \times 10^{-3} \text{ M})^2(6.0 \times 10^{-3} \text{ M}) \\ &= 2.2 \times 10^{-4} \text{ M/s} \end{aligned}$$

(يتبع)

تعليق: لاحظ أن التفاعل من الدرجة الأولى $[H_2]$ ، بينما معامل الهيدروجين في المعادلة الموزونة يساوي 2، إذن، لا علاقة بين درجة التفاعل ومعامل المواد في المعادلة الموزونة.

تمرين تطبيقي: التفاعل بين أيون البيروكسي ثنائي الكبريتات ($S_2O_8^{2-}$) مع أيون اليوديد (I^-):



من النتائج الآتية التي تم قياسها عند درجة حرارة معينة، اكتب قانون سرعة التفاعل، واحسب ثابت السرعة.

رقم التجربة	$[S_2O_8^{2-}]$ (M)	$[I^-]$ (M)	سرعة التفاعل الابتدائية (M/s)
1	0.080	0.034	2.2×10^{-4}
2	0.080	0.017	1.1×10^{-4}
3	0.16	0.017	2.2×10^{-4}

3. 4 العلاقة بين تراكيز المواد المتفاعلة والزمن

Relation Between Reactant Concentrations and Time

تمتدنا قوانين سرعة التفاعل من حساب سرعة التفاعل من ثابت السرعة، وتركيز المواد المتفاعلة. وتمكننا أيضاً من حساب تركيز المواد المتفاعلة في أي وقت خلال سير التفاعل بعد تحويلها إلى معادلات، سيتم توضيح هذا الأمر من خلال تطبيق أبسط قوانين السرعة، وهو قانون السرعة من الدرجة الأولى.

تفاعلات من الدرجة الأولى First-Order Reactions

التفاعل من الدرجة الأولى: هو تفاعل تعتمد سرعته على تركيز المادة المتفاعلة مرفوعة للقوة الأولى. التفاعل ذو الرتبة الأولى الذي يكون على النحو الآتي:



السرعة يساوي:

$$\text{سرعة التفاعل} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

ومرئانون السرعة. نعلم أن:

$$\text{سرعة التفاعل} = k[A]$$

إذن:

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A] \quad (2-14)$$

ونستطيع من قانون سرعة التفاعل أن نحدد وحدات ثابت السرعة k لهذا التفاعل:

$$k = -\frac{\Delta[A]}{[A] \Delta t}$$

مسألة مشابهة 17.14

في تفاعلات الدرجة الأولى، فإن مضاعفة تركيز المواد المتفاعلة سيضاعف سرعة التفاعل

ولأن وحدة $[A]$ و $\Delta[A]$ هي M ، ووحدة الزمن Δt هي s ، ووحدة k هي:

$$\frac{M}{Ms} = \frac{1}{s} = s^{-1}$$

(الإشارة السالبة لا تؤثر في تحديد الوحدات). واستخدام حساب التفاضل والتكامل المعادلة (2.4) تصبح:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad (3.14)$$

في هذه المعادلة \ln عبارة عن لوغاريتم طبيعي. $[A]_t$ و $[A]_0$ ، تراكيز A على الأوقات $t = 0$ و $t = t$ على التوالي.

هنا يجب أن نوضح أن $t = 0$ ولا يعني ذلك أن يكون هذا بداية التفاعل. قد يكون أي زمن لمراقبة التغير في تركيز A خلال مدة زمنية محددة.

يمكن إعادة ترتيب المعادلة (3.14) كما يأتي:

$$\ln [A]_t - \ln [A]_0 = -kt$$

أو (4.14)

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

المعادلة (4.14)، معادلة خطية على الشكل الآتي:

$y = mx + b$ ، حيث m عبارة عن ميل الخط من رسم مخطط بياني للمعادلة:

$$\ln [A]_t = (-k)(t) + \ln [A]_0$$

$$\begin{array}{ccccccc} \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ y & = & m & x & + & b \end{array}$$

إذن، عند رسم مخطط بياني $[A]_t$ مقابل t (أو x مقابل x) سَنَجِدُ خطَّ مستقيم ميله $-k$ (أو m) وهذا يتيح لنا حساب ثابت السرعة k . الشكل 7.14 يبين لنا مميزات التفاعل من الدرجة الأولى.

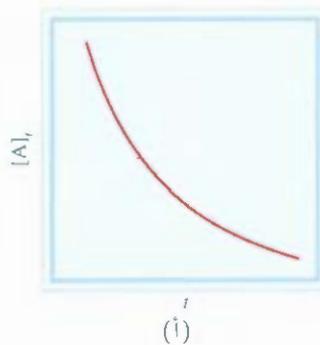
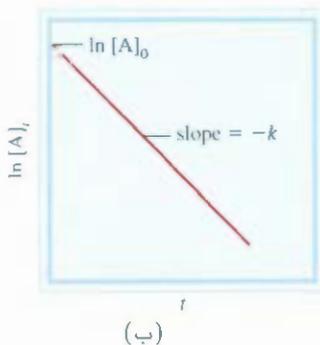
هناك الكثير من التفاعلات المعروفة من الدرجة الأولى. مثل التفاعلات النووية (راجع الفصل 21). مثل

آخر، هو تحلل الإيثان (C_2H_6) إلى الجذر النشط جداً الجذر الميثيلي (CH_3):



الآن لنحدد درجة التفاعل وثابت السرعة بالرسم لتحلل خامس أكسيد النيتروجين في التذيب رباعي كلوريد

على $45^\circ C$:



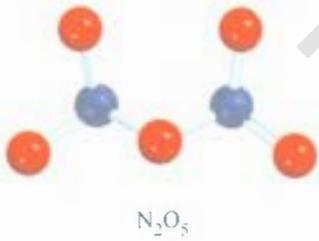
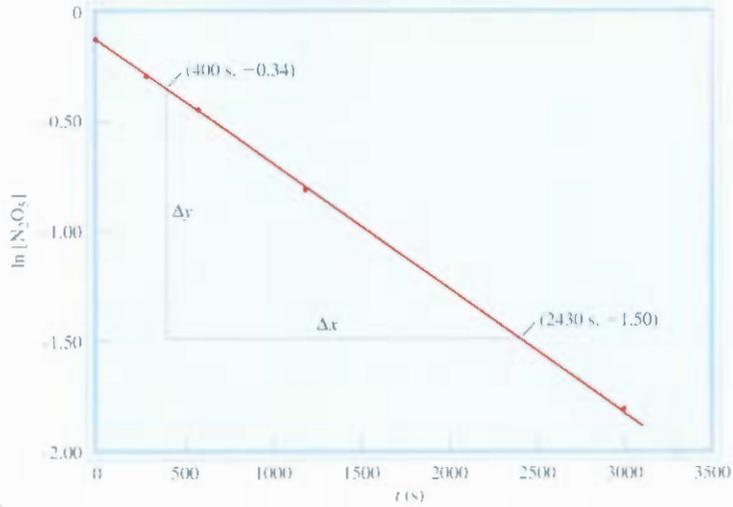
الشكل 7.14

مميزات تفاعل من الدرجة الأولى:

- (أ) نقصان تركيز المادة المتفاعلة مقابل الزمن (ب) مخطط معادلة الخط المستقيم للحصول على ثابت سرعة التفاعل ميل الخط = $-k$

الشكل 8.14

رسم بياني يبين $[N_2O_5]$ مقابل الزمن، ومن ميل الخط يمكن تحديد ثابت السرعة.



يتحلل (N_2O_5) ليعطي غاز NO_2 (لون بني) وغاز O_2 الذي لا لون له.

هذا الجدول يوضح لنا تغير تركيز N_2O_5 مع الزمن، إضافة إلى قيم $[N_2O_5]$

$\ln [N_2O_5]$	$[N_2O_5]$	t(s)
-0.094	0.91	0
-0.29	0.75	300
-0.45	0.64	600
-0.82	0.44	1200
-1.83	0.16	3000

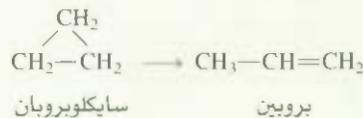
ولتصحيح المعادلة (4.14) نرسم $[N_2O_5]$ مقابل t كما هو موضح في الشكل 8.14. ولأن النقاط على خط مستقيم، فإن هذا يثبت أن التفاعل من الدرجة الأولى. ثم نعين ثابت السرعة من الميل. نختار نقطتين بعيدتين عن بعضهما، ومرقّم طرح إحداثيات x و y لهما كما يأتي:

$$\begin{aligned} \text{الميل (m)} &= \frac{\Delta y}{\Delta x} \\ &= \frac{-1.50 - (-0.34)}{(2430 - 400) \text{ s}} \\ &= -5.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

$$m = -k, \quad k = 5.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

مسألة 4.14

كحول البروبان الحلقي للبروبين في الحالة الغازية تفاعل من الدرجة الأولى، وثابت السرعة يساوي $6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ على 500°C .



(يتبع)

(أ) إذا كان التركيز الابتدائي للبروبان الحلقي يساوي 0.25 M ، كم سيصبح التركيز بعد 8.8 دقائق؟
 (ب) كم يستغرق من الوقت (بالدقائق) لينقص تركيز البروبان الحلقي من 0.25 M إلى 0.15 M ؟ (ج) كم يستغرق من الوقت (بالدقائق) لتحويل 74% من المادة الابتدائية؟

الإستراتيجية: تعطى تراكيز المواد المتفاعلة على أوقات مختلفة من خلال معادلة التفاعل من الدرجة الأولى المعادلة (3.14)، أو (4.14). في: (أ) كان تركيز $[A]_0 = 0.25\text{ M}$ ، والمطلوب حساب $[A]_t$ بعد مرور 8.8 دقائق. وفي (ب) كان المطلوب حساب الوقت اللازم لخفض التركيز من 0.25 M إلى 0.15 M ولا يوجد قيم للتراكيز للفرع (ج). بداية، إذا كان هناك 100% من المركب، وتفاعل ما نسبته 74% منه، فما بقي إذن يساوي $(100\% - 74\%)$ أو 26% . لذا، النسبة المئوية للتراكيز تساوي النسبة الحقيقية لتراكيز، أي إن $100\% = 26\% [A]_t / [A]_0$ ، أو $1.00 = 0.26 [A]_t / [A]_0$.

الحل: بتطبيق معادلة (4.14)، لاحظنا وحدة k هي s^{-1} . بداية، يجب علينا أن نحول 8.8 دقائق إلى ثوانٍ:

$$8.8\text{ min} \times \frac{60\text{ s}}{1\text{ min}} = 528\text{ s}$$

ونكتب

$$\begin{aligned} \ln [A]_t &= -kt + \ln [A]_0 \\ &= -(6.7 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1})(528\text{ s}) + \ln (0.25) \\ &= -1.74 \end{aligned}$$

$$[A]_t = e^{-1.74} = 0.18\text{ M} \quad \text{ومن ثم:}$$

لاحظ أن $[A]_0$ دون وحدة؛ وذلك لأنه لا يوجد لوغاريتم للوحدات.

(ب) وباستخدام المعادلة (3.14)،

$$\ln \frac{0.15\text{ M}}{0.25\text{ M}} = -(6.7 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1})t$$

$$\begin{aligned} t &= 7.6 \times 10^2\text{ s} \times \frac{1\text{ min}}{60\text{ s}} \\ &= 13\text{ min} \end{aligned}$$

(ج) من المعادلة (3.14)

$$\ln \frac{0.26}{1.00} = -(6.7 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1})t$$

$$t = 2.0 \times 10^3\text{ s} \times \frac{1\text{ min}}{60\text{ s}} = 33\text{ min}$$

تمرين تطبيقي: التفاعل $2A \rightarrow B$ من الرتبة الأولى بالنسبة إلى المادة A، ثابت السرعة يساوي $2.8 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$ على 80°C . كم يستغرق من الوقت (بالثواني) لتنقص A من 0.88 M إلى 0.14 M ؟

مسائل مشابهة 24.14 (ب) و 25.14

مدة عمر النصف Half-Life

مدة عمر النصف لتفاعل. $t_{1/2}$ هي الزمن اللازم لإنقاص تركيز المواد المتفاعلة إلى نصف قيمتها الابتدائية. نستطيع أن نحصل على معادلة لمدة عمر النصف $t_{1/2}$ للتفاعل ذي الدرجة الأولى، كما سيظهر لاحقاً. إذا أعادنا ترتيب المعادلة (3.14) فإننا نحصل على:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]_t}$$

ومن تعريف عمر النصف، فعندما ($t = t_{1/2}$) تكون $[A]_t = [A]_0/2$ ، إذن

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0/2}$$

أو

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0.693}{k} \quad (5.1)$$

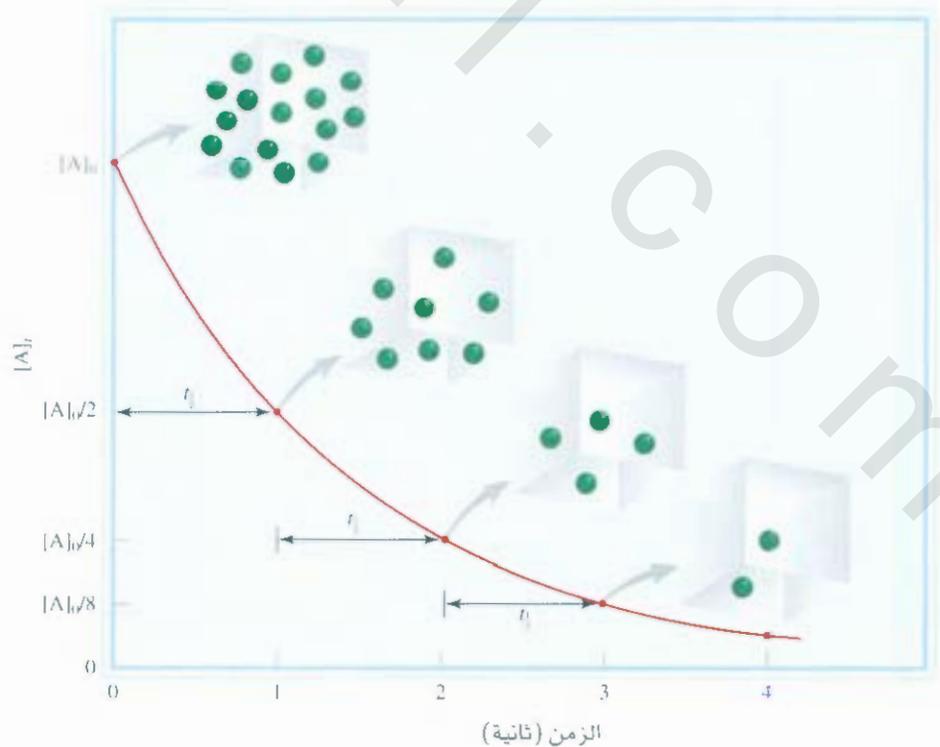
المدة (5.14) تخبرنا بأن مدة عمر النصف للتفاعل من الدرجة الأولى لا تعتمد على التركيز الابتدائي للمواد المتفاعلة. فالزمن اللازم لينخفض تركيز $1.0 M$ للمادة المتفاعلة إلى $0.5 M$ هو الزمن اللازم نفسه لخفض تركيز المادة من $0.10 M$ إلى $0.05 M$. (الشكل 9.14). قياس مدة عمر النصف للتفاعل هي إحدى الطرق لحساب ثابت السرعة لتفاعل من الدرجة الأولى.

يمكن تشبيه مدة عمر النصف لتفاعل من الدرجة الأولى كمدة الدراسة في الجامعة. فمثلاً إذا احتاج الطالب إلى 4 سنوات للتخرج، فإنه يحتاج إلى سنتين لقضاء نصف الوقت مهما كان عدد الطلبة الذين تم قبولهم معه. وهذه هي مدة عمر النصف لتفاعل من الدرجة الأولى، ولا يعتمد على التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة.

تكن أهمية $t_{1/2}$ بأنها تعطي تقديراً لقيمة ثابت السرعة. كلما قلت قيمة مدة عمر النصف زاد ثابت السرعة. فمثلاً هناك نظيران مشعان في الطب النووي: ($t_{1/2} = 14.7 \text{ h}$) ^{24}Na و ($t_{1/2} = 5.3 \text{ yr}$) ^{60}Co . من الملاحظ أن النظير ^{24}Na يضمحل بصورة أسرع؛ وذلك لأن له مدة عمر نصف أقل. إذا بدأنا بمول واحد لكل من النظيرين، فإن معظم ^{24}Na سيتلاشى خلال أسبوع، في حين ستبقى معظم عينة ^{60}Co كما هي.

الشكل 9.14

مخطط يبين $[A]$ مقابل الزمن لتفاعل من الدرجة الأولى
الناتج $\rightarrow A$. مدة عمر النصف لهذا التفاعل تساوي 1 min . بعد مرور مدة عمر النصف يصبح تركيز A نصف تركيزه في البداية



مثال 5.14

تحلل الإيثان (C_2H_6) إلى جذور الميثيل، تفاعل من الدرجة الأولى، ثابت السرعة يساوي $5.36 \times 10^{-4} s^{-1}$ عند $700^\circ C$:



احسب عمر النصف للتفاعل بال دقائق.

الاستراتيجية: لحساب عمر النصف: سنستخدم المعادلة (5.14) ونحتاج إلى معامل التحليل لتعبير عن عمر النصف بال دقائق.

الحل: ما نحتاج إليه لتفاعل من الدرجة الأولى هو ثابت السرعة لحساب عمر النصف. من المعادلة (5.14)

$$\begin{aligned} t_{1/2} &= \frac{0.693}{k} \\ &= \frac{0.693}{5.36 \times 10^{-4} s^{-1}} \\ &= 1.29 \times 10^3 s \times \frac{1 \text{ min}}{60 s} \\ &= 21.5 \text{ min} \end{aligned}$$

تمرين تطبيقي: احسب عمر النصف لتحلل N_2O_5 الذي تم مناقشته في صفحة 465.



مسألة مشابهة 24.14 (1)

تفاعلات من الدرجة الثانية Second-Order Reactions

التفاعل من الدرجة الثانية عبارة عن تفاعل تعتمد سرعته على تركيز أحد المتفاعلات للقوة الثانية أو على تركيز مادتين مختلفتين من المواد المتفاعلة كل منها مرفوعة للقوة الأولى. يتضمن النوع الأسهل نوعاً واحداً من جزيئات المواد المتفاعلة:



الذي سرعته

$$\text{سرعة التفاعل} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

ومن قانون سرعة التفاعل،

$$\text{سرعة التفاعل} = k[A]^2$$

وكما ذكرنا سابقاً، يمكننا تحديد وحدات k :

$$k = \frac{\text{rate}}{[A]^2} = \frac{M/s}{M^2} = 1/M \cdot s$$

نوع آخر من تفاعل الدرجة الثانية هو



وقانون سرعة التفاعل:

$$\text{سرعة التفاعل} = k[A][B]$$

السائل من الدرجة الأولى للمادة A، ومن الدرجة الأولى للمادة B. إذن، التفاعل من الدرجة الثانية. ويستعانة بحساب التفاضل والتكامل: نستطيع الحصول على المصطلح الآتي لتفاعل "النواتج $A \rightarrow$ " من الدرجة الثانية:

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (6.14)$$

معدلة (6.14) معدلة خطية. كما يوضح الشكل 10.14، مخطط يبين $1/[A]_t$ مقابل t يعطي خطاً مستقيماً ميله k ، ومقطعه الصادي $1/[A]_0$.

(المعادلة المتأخرة للتفاعل النواتج $A + B \rightarrow$ معقدة جداً للمناقشة هنا؛ لذا تم استئواؤها).

نستطيع الحصول على عمر النصف لتفاعل من الدرجة الثانية، وذلك بتثبيت $[A]_t = [A]_0/2$ في معادلة

(6.14):

$$\frac{1}{[A]_0/2} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2}$$

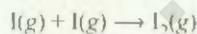
وبحل المعادلة لعمر النصف $t_{1/2}$ نحصل على:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (7.4)$$

لاحظ أن عمر النصف يتناسب عكسياً مع التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة. هذه النتيجة لها معنى؛ لأن عمر النصف يجب أن يقي في المراحل الابتدائية للتفاعل لوجود عدد كبير من الجزيئات التي تصطدم مع بعضها. ولقياس العمر على تراكيز ابتدائية مختلفة يمكننا التمييز فيما إذا كان التفاعل من الدرجة الأولى أم الثانية.

مثال 6.14

تحدد ذرات اليود- مع بعضها لتكوين جزيئات اليود في الحالة الغازية:



هذا التفاعل يتبع الدرجة الثانية، وله ثابت سرعة عالٍ، ويساوي $7.0 \times 10^9/M$ عند $23^\circ C$.

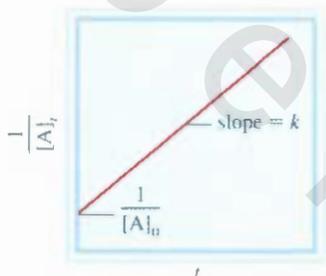
(أ) إذا كان التركيز الابتدائي لليود I يساوي $0.086 M$ ، احسب التركيز بعد مرور 2.0 min . (ب) احسب عمر النصف للتفاعل إذا كان التركيز الابتدائي لليود I يساوي $0.60 M$ ، وإذا كان تركيزه يساوي $0.42 M$.

الاستراتيجية (أ) العلاقة بين تراكيز المواد المتفاعلة والزمن معطى بقانون السرعة بعد إجراء عملية تكامل له. ولأنه تفاعل من الدرجة الثانية، سنستخدم معادلة (6.14). (ب) ولحساب عمر النصف، سيتم استخدام المعادلة (7.14).

الحل: (أ) لحساب تركيز أي مادة متفاعلة بعد مرور زمن معين لتفاعل من الدرجة الثانية، نحتاج إلى تركيز الابتدائي وثابت السرعة. وبتطبيق معادلة (6.14):

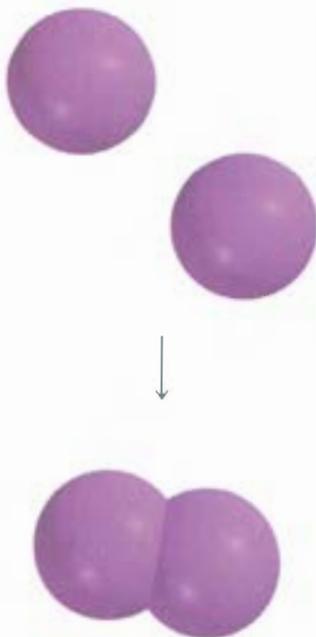
$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{1}{[A]_t} = (7.0 \times 10^9/M \cdot s) \left(2.0 \text{ min} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \right) + \frac{1}{0.086 M} \quad (\text{يتبع})$$



الشكل 10.14

مخطط يبين $1/[A]_t$ مقابل t يعطي خطاً مستقيماً ميله k



حيث $[A]_t$ التركيز بعد مرور 2.0 min. وبجعل المعادلة نحصل على

$$[A]_t = 1.2 \times 10^{-12} M$$

هذا التركيز قليل جداً. ومن الصعب الكشف عنه. ولأن ثابت السرعة عالٍ جداً للتفاعل فهذا يعني أن ذرات اليود جميعها من الناحية العملية تتحد لتكوين جزيئات اليود بعد مرور 2.0 min فقط من زمن التفاعل.

(ب) نحتاج إلى معادلة (7.14) لهذا الفرع:

$$[I]_0 = 0.60 M$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

$$= \frac{1}{(7.0 \times 10^9 / M \cdot s)(0.60 M)}$$

$$= 2.4 \times 10^{-10} s$$

$$[I]_0 = 0.42 M$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{(7.0 \times 10^9 / M \cdot s)(0.42 M)}$$

$$= 3.4 \times 10^{-10} s$$

التحقق: هذه النتائج تؤكد أن عمر النصف لتفاعل من الدرجة الثانية يختلف عن تفاعل الدرجة الأولى. وأن عمر النصف غير ثابت، ويعتمد على التركيز الابتدائي للمواد المتفاعلة.

تمرين تطبيقي: التفاعل $2A \rightarrow B$ من الدرجة الثانية، وثابت السرعة يساوي $51 \text{ min} \cdot M$ عند $24^\circ C$. (أ) فإذا كانت $[A]_0 = 0.0092 M$ ، كم يحتاج من الوقت ليصبح $[A]_t = 3.7 \times 10^{-3} M$ (ب) لحسب عمر النصف لهذا التفاعل.

مسألة مشابهة: 26.14.

تفاعلات من الدرجة صفر Zero-Order Reactions

التفاعلات من الدرجتين الأولى والثانية هما الأكثر شيوعاً. أما التفاعلات من الدرجة صفر فنادرة جداً. لتفاعل الدرجة صفر:



قانون سرعة التفاعل الآتي

$$\text{سرعة التفاعل} = k[A]^0$$

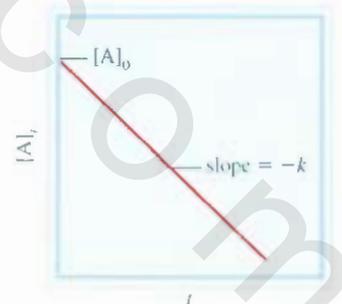
$$= k$$

لذلك، فإن سرعة التفاعل لتفاعلات من الدرجة صفر ثابتة، ولا تعتمد على تركيز المواد المتفاعلة. وباستخدام حساب التفاضل والتكامل، ممكن أن نبين أنه:

$$[A]_t = -kt + [A]_0 \quad (8.14)$$

المعادلة (8.14) معادلة خطية كما يوضح الشكل 11.14. مخطط يبين $[A]_t$ مقابل t يعطي خطاً مستقيماً. وميله $-k$ ومقطعه الصادي $[A]_0$. لحساب عمر النصف لتفاعل من الدرجة صفر، عندما تكون $[A]_t = [A]_0/2$ في المعادلة (8.14) سنحصل على

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (9.14)$$



الشكل 11.14

مخطط يبين $[A]_t$ مقابل t لتفاعل من الدرجة صفر. ميل الخط يساوي $-k$.

جدول 2.14 ملخصات حركيات التفاعلات من الدرجة صفر، ومن الدرجتين الأولى والثانية

الدرجة	قانون سرعة التفاعل	معادلة التركيز مع الزمن	عمر النصف
0	سرعة التفاعل = k	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$\text{Rate} = k$
1	سرعة التفاعل = $k[A]$	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	$\text{Rate} = k[A]$
2	سرعة التفاعل = $k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\text{Rate} = k[A]^2$

تحدث تفاعلات عدة معروفة ذات الدرجة صفر على سطوح المعادن. تحلل أكسيد النيتروجين (I) للنيتروجين والأكسجين بوجود بلاتين (Pt) مثال على هذا النوع:



عند ما يتم إشغال المواقع المتاحة جميعها للارتباط على سطح Pt يصبح السرعة ثابتاً بغض النظر عن كمية O₂ الموجودة في الحالة الغازية. وكما سنرى لاحقاً في الفقرة 6.14، هناك أيضاً تفاعل من الدرجة صفر تم دراسته أيضاً، هو استعمال الإنزيمات بوصفها محفزات.

التفاعلات من الدرجة الثالثة والدرجات الأعلى معقدة أكثر، وغير مدروسة في هذا الكتاب. الجدول 2.14 يلخص حركيات تفاعلات ذات الدرجات: صفر، والأولى، والثانية.

4. 4 طاقة التنشيط واعتماد ثابت سرعة التفاعل على درجات الحرارة

Activation Energy and Temperature Dependence of Rate Constants

تزداد سرعة التفاعلات بزيادة درجة الحرارة. لكن هناك استثناءات محدودة. فمثلاً نحتاج إلى وقت أقل (نحو 10 دقائق) لسلق بيضة عند درجة 100 °C من حاجتنا إلى وقت لسلق بيضة عند 80 °C (تقريباً 30 دقيقة). وأيضاً يتحفظ الطعام على درجات حرارة قريبة من الصفر، وهذا يؤدي إلى إبطاء فساد الطعام من البكتيريا. الشكل 12-14 يبين العلاقة بين ثابت السرعة ودرجة الحرارة. لتوضيح هذا التصرف، علينا أن نسأل كيف تبدأ التفاعلات الكيميائية؟

نظرية التصادمات للحركيات الكيميائية

The Collision Theory of Chemical Kinetics

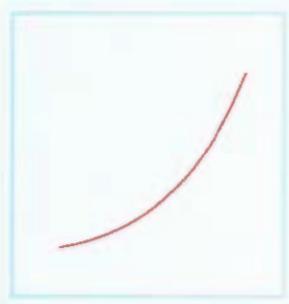
تنص النظرية الحركية الجزيئية للغازات (ص. 153) على أن جزيئات الغاز في حركة مستمرة، وتصطدم مع بعضها. لذلك من المنطوق أن نفترض (وهو دائماً صحيح) - أن التفاعل الكيميائي يحدث نتيجة اصطدام جزيئات المواد المتفاعلة. وباستخدام مصطلح نظرية التصادم في الحركيات الكيميائية، فإننا نتوقع أن تتناسب سرعة التفاعل طردياً مع عدد التصادمات الجزيئية في الثانية. أو تردد التصادمات الجزيئية:

$$\text{سرعة التفاعل} \propto \text{عدد التصادمات}$$

s

هذه العلاقة البسيطة تفسر اعتماد سرعة التفاعل على التركيز.

ثابت السرعة



درجة الحرارة

الشكل 12.14

اعتماد ثابت سرعة التفاعل على درجة الحرارة. معظم ثوابت سرعة التفاعل تزداد بزيادة درجة الحرارة.

لنأخذ التفاعل بين جزيئات كل من A و B لتكوين المادة الناتجة. افترض أن جزيء المادة الناتجة يتكون من الاتحاد المباشر بين جزيئات A، و B. إذا تم مضاعفة عدد جزيئات A، فإن عدد التصادمات بين A، و B سيتضاعف أيضاً بسبب أنه في حجم محدد سيكون هناك ضعف جزيئات A التي ستصطدم مع جزيئات B (الشكل 13.14) ومن ثم فإن السرعة سيزداد بمقدار الضعف. وبشكل مشابه أيضاً، إذا تم مضاعفة جزيئات B فستزداد سرعة التفاعل إلى الضعف أيضاً. إذن، نستطيع التعبير عن قانون السرعة كما يأتي:

$$\text{سرعة التفاعل} = k [A] [B]$$

التفاعل من الدرجة الأولى لكل من A، و B يتبع حركيات الدرجة الثانية.

تظهر لنا نظرية التصادم جذابة بشكل محسوس، لكن العلاقة بين السرعة وتصادم الجزيئات معقد أكثر مما هو متوقع. تفيد نظرية التصادمات بأن التفاعل يحصل عندما يصطدم جزيء A مع جزيء B. ومع ذلك ليست التصادمات جميعها تؤدي إلى تفاعل. الحسابات التي تركز على النظرية الحركية للجزيئات تبين لنا أن هناك 1×10^{27} تصادم ثنائي (تصادم بين جزيئين) تحت الضغط الجوي العادي، ودرجة الحرارة العادية 298 K في الثانية في حجم يساوي 61 mL في الحانة الغازية. وهناك تصادمات أكثر في حالة السبولة. إذا كان تصادم ثنائي يؤدي إلى مواد ناتجة، فإن معظم التفاعلات ستنتهي خلال لحظة. ولكن من الناحية العملية، نجد أن سرعة التفاعلات تختلف بشكل كبير.

وهذا يعني - في معظم الحالات - أن التصادمات وحدها لا تضمن حدوث التفاعل.

أي جزيء متحرك له طاقة حركية، وكلما زادت سرعته زادت طاقته الحركية. عندما تصطدم الجزيئات يتحول جزء من الطاقة الحركية التي لديها إلى طاقة اهتزازية. إذا كانت طاقتها الحركية الابتدائية عالية فإن الجزيئات ستهتز بقوة كبيرة تكون كافية لكسر الروابط الكيميائية، وكسر الروابط هو بداية تكوّن النواتج. وإذا كانت الطاقة الحركية الابتدائية صغيرة، فإن الجزيئات عند اصطدامها ترتد عن بعضها. من ناحية الطاقة، يجب أن يكون هناك حد أدنى منها لتكوّن النواتج، ولا يحدث تفاعل عند طاقة أقل من هذا الحد.

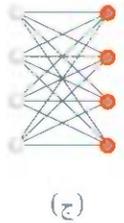
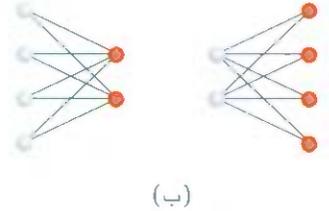
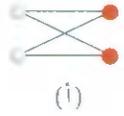
سنتعرف الآن بأن طاقة الجزيئات المتصادمة الحركية الكلية يجب أن تساوي، أو أن تكون أكبر من طاقة التنشيط (E_a): التي هي أقل طاقة ممكنة لازمة لبدء التفاعل الكيميائي. دون هذه الطاقة، لا يحدث التفاعل نتيجة للتصادمات. هناك مركب يتكون بشكل مؤقت في أثناء التفاعل نتيجة تصادم جزيئات المواد المتفاعلة في تكوّن الناتج يدعى المركب المعقد (وأحياناً يدعى الحالة الانتقالية).

يبين الشكل 4.14 نوعين مختلفين من طاقة الوضع للتفاعل:



إذا كانت المواد الناتجة أكثر استقراراً من المواد المتفاعلة، فإن التفاعل سيصاحبه إطلاق للطاقة، أي إن التفاعل طارد للحرارة، (الشكل 14.14 (أ))، ومن ناحية أخرى، إذا كانت المواد الناتجة أقل استقراراً من المواد المتفاعلة، فإن هناك امتصاصاً للحرارة من قبل المواد المتفاعلة من المحيط، ويكون التفاعل ماصاً للحرارة (الشكل 14.14 (ب)). في كلتا الحالتين، رسمنا مخططاً لطاقة الوضع لنظام التفاعل مقابل سير التفاعل. هذه المعطيات تُظهر تغير طاقة الوضع للمواد المتفاعلة، والتحول إلى المواد الناتجة بشكل وصفي.

يمكننا أن نتخيل أن طاقة التنشيط عبارة عن حاجز يمنع الجزيئات التي تمتلك طاقة حركية قليلة من التفاعل. ولأن عدد الجزيئات في أي تفاعل يكون كبيراً جداً، فإن سرعة الجزيئات ومن ثم طاقتها الحركية ستختلف من جزيء إلى آخر. عادة، عدد قليل فقط من الجزيئات المتصادمة - الأسرع - يمتلك طاقة حركية كافية ليتخطى حاجز طاقة التنشيط. هذه الجزيئات - فقط - يمكنها أن تشارك في التفاعل. الزيادة في السرعة (أو ثبات السرعة) مع ارتفاع درجة الحرارة يمكن تفسيره الآن:



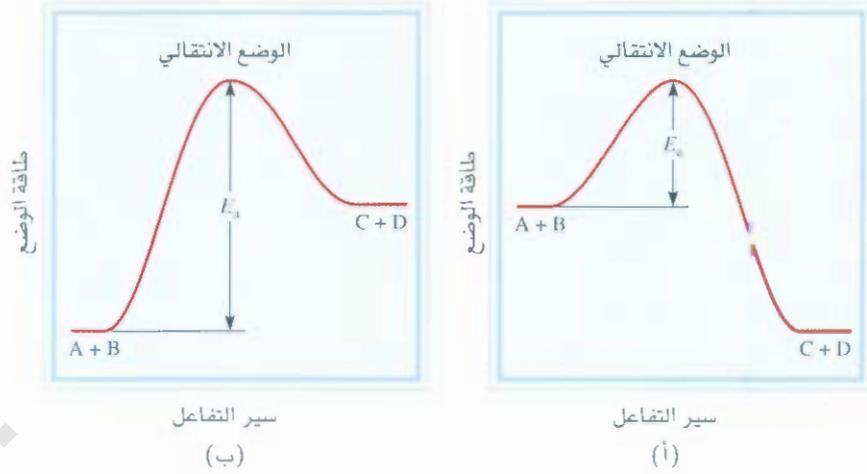
الشكل 13.14

اعتماد عدد التصادمات على التركيز. هنا نركز على تصادم A - B فقط الذي يؤدي إلى تكوين النواتج. (أ) هناك أربعة تصادمات محتملة بين كل من جزيئي A و B. عند مضاعفة عدد جزيئات أي من المواد المتفاعلة (وليس الاثنان معاً) يزيد عدد التصادمات إلى ثمانية، (ج) عند مضاعفة جزيئات كل من A و B يزيد عدد التصادمات إلى ستة عشر.

رسوم متحركة: طاقة التنشيط، رسوم متحركة من ARIS

الشكل 14.14

طاقة التنشيط للتفاعلات (أ) الطاردة للحرارة (ب) الماصة للحرارة. هذه المخططات تبين تغير طاقة الوضع للمواد المتفاعلة عند تحول المواد المتفاعلة A و B إلى المواد الناتجة C و D. الحالة الانتقالية حالة غير مستقرة. ولها أعلى طاقة وضع. طاقة التنشيط تم تعريفها للتفاعل الأمامي في (أ)، و(ب). لاحظ أن المواد الناتجة C، و D أكثر استقراراً في (أ) وأقل استقراراً في (ب).



توزع ماكسويل ينطبق عليه سرعة الجزيئات كما هو مبين في الشكل 15.5. قارن بين توزيع سرعة الجزيئات عند درتي حرارة مختلفتين. وبسبب أن عدد الجزيئات التي تمتلك طاقة عالية أكبر عند درجة الحرارة الأعلى، فإن سحبة تكوين النواتج تكون أكثر عند درجة الحرارة الأعلى.

معادلة أرهينيوس The Arrhenius Equation

تبي معادلة أرهينيوس Arrhenius Equation اعتماد ثابت سرعة التفاعل على درجة الحرارة:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (10.4)$$

في هذه المعادلة: E_a طاقة التنشيط (بالكيلو جول لكل مول)، R ثابت الغاز E_a ، T درجة الحرارة المطلقة، و e هي الأساس الطبيعي لمقياس اللوغاريتم (راجع الملحق 3). أما A فهي تمثل تردد التصادم (عدد التصادمات في الثانية) ويسمى معامل التردد. ويمكن أن يعامل بأنه ثابت لتفاعل معين ضمن نطاق واسع من درجات الحرارة. تبين المعادلة (10.14) أن ثابت السرعة يتناسب طردياً مع A ، بمعنى آخر، يتناسب طردياً مع تردد التصادم. وبسبب وجود إشارة سالبة في المصطلح E_a/RT ، فإن ثابت السرعة يقل بزيادة طاقة التنشيط، ويزداد بزيادة درجات الحرارة. بعد أخذ اللوغاريتم الطبيعي للمعادلة، تصبح

$$\ln k = \ln Ae^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (11.4)$$

المعلمة (11.14) معادلة خطية:

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad (12.4)$$

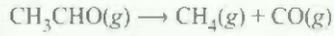
$$\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$$

$$y = m \quad x + b$$

إذ k مخطط بين $1/T$ يعطي خطاً مستقيماً، ميله (m) يساوي $-E_a/R$ ومقطعه الصادي b يساوي A .

مثال 7.14

ثوابت السرعة لتحلل الأستالدهايد



تم قياسها عند درجات حرارة مختلفة. وتم جمع النتائج في الجدول. ارسم مخططاً بين k مقابل $1/T$ ، وعين طاقة التنشيط kJ/mol . كانت درجة هذا التفاعل بالتجربة تساوي "3/2" بالنسبة H_3CHO . إذن، وحدات k تساوي $1/M^{3/2} \cdot s$.

$T(\text{K})$	$k (1/M^{3/2} \cdot s)$
700	0.011
730	0.035
760	0.105
790	0.343
810	0.789

الاستراتيجية: لنستعمل بمعادلة أرهينيوس بالشكل الخطي:

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A$$

إذا تم رسم $\ln k$ مقابل $1/T$ (y مقابل x) سينتج خط مستقيم مع ميل يساوي $(-E_a/R)$. إذن، يمكن تعيين طاقة التنشيط من ميل الخط.

الحل: بداية، يجب تحويل المعطيات إلى الجدول الآتي:

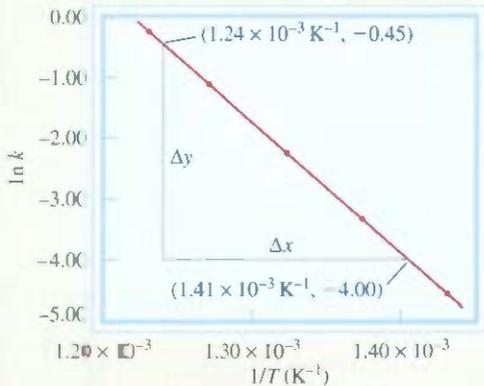
$1/T (\text{K}^{-1})$	$\ln k$
1.43×10^{-3}	-4.51
1.37×10^{-3}	-3.35
1.32×10^{-3}	-2.254
1.27×10^{-3}	-1.070
1.23×10^{-3}	-0.237

رسم هذه المعطيات سيؤدي إلى مخطط كما هو موضح في الشكل 15.14. تم حساب ميل الخط كما يأتي:

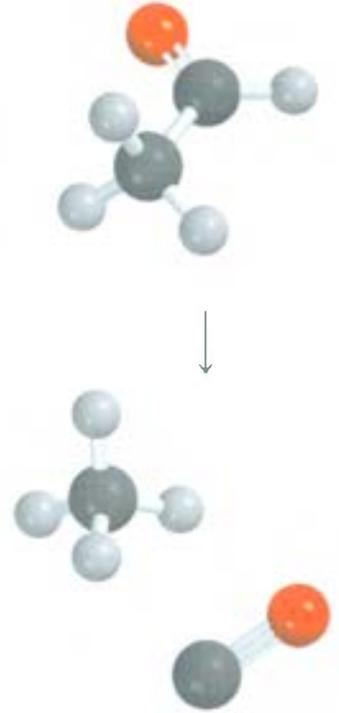
$$\text{الميل} = \frac{-4.00 - (-0.45)}{(1.41 - 1.24) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}} = -2.09 \times 10^4 \text{ K}$$

الشكل 15.14

مخطط بين $\ln k$ مقابل $1/T$



(يتبع)



من المعادلة الحطية (12.14)

$$\begin{aligned} \frac{E_a}{R} &= -2.09 \times 10^4 \text{ K} \\ E_a &= (8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(2.09 \times 10^4 \text{ K}) \\ &= 1.74 \times 10^5 \text{ J/mol} \\ &= 1.74 \times 10^2 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

التحقق: من المهم أن نلاحظ أن وحدة ثابت السرعة، $1/M^{\frac{1}{2}} \cdot s$ ، لكن $\ln k$ لا وحدة لها (لا يمكن أخذ اللوغاريتم للوحدة).

تمرين تطبيقي: تم قياس ثابت السرعة من الدرجة الثانية لتحلل أكسيد النيتروز (N_2O) إلى جزيئات النيتروجين وذرات الأكسجين عند درجات حرارة مختلفة:

$k(1/M.s)$	$t(^{\circ}C)$
1.87×10^{-3}	600
0.0133	650
0.0569	700

حسب طاقة التنشيط للتفاعل باستخدام الرسم.

هناك معادلة تربط ثوابت السرعة k_1 ، و k_2 مع درجات الحرارة T_1 ، و T_2 . ويمكن استخدامها لحساب طاقة التنشيط، أو لحساب ثابت السرعة على درجة حرارة أخرى إذا كانت طاقة التنشيط معروفة. لاشتقاق هذه المعادلة: ستبدأ بمعادلة (4. 11):

$$\begin{aligned} \ln k_1 &= \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \\ \ln k_2 &= \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \end{aligned}$$

وعند طرح $\ln k_2$ من $\ln k_1$ فهذا يؤدي إلى:

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

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

مثال 8.14

ثابت السرعة لتفاعل من الدرجة الأولى يساوي $3.46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ عند 298 K. احسب ثابت السرعة عند 350 K إذا كانت طاقة التنشيط للتفاعل تساوي 50.2 kJ mol⁻¹.

الاستراتيجية هناك معادلة أرهينيوس المطورة التي تربط اثنين من ثوابت السرعة عند درجتى حرارة

(يتبع)

الحل: المعطيات هي:

$$k_1 = 3.46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \quad k_2 = ?$$

$$T_1 = 298 \text{ K} \quad T_2 = 350 \text{ K}$$

وبالتمويض في معادلة (13.14).

$$\ln \frac{3.46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}{k_2} = \frac{50.2 \times 10^3 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}} \left[\frac{298 \text{ K} - 350 \text{ K}}{(298 \text{ K})(350 \text{ K})} \right]$$

تم تحويل وحدة Ea إلى J mol لتناسب وحدات R. حل المعادلة يعطي:

$$\ln \frac{3.46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}{k_2} = -3.01$$

$$\frac{3.46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}{k_2} = e^{-3.01} = 0.0493$$

$$k_2 = 0.702 \text{ s}^{-1}$$

التحقق: كما هو متوقع، سيزداد ثابت السرعة بارتفاع درجة الحرارة، لذلك، فإن الإجابة مطلوبة.

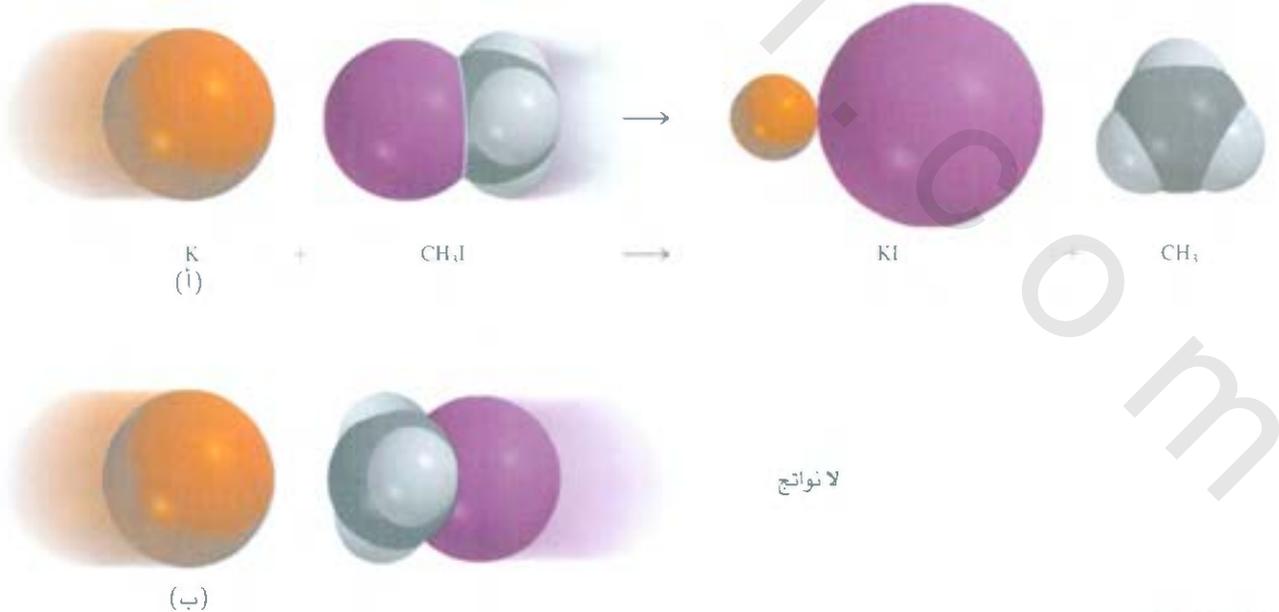
تمرين تطبيقي: ثابت السرعة لتفاعل كلوريد الميثيل CH_3Cl مع الماء من الدرجة الأولى لينتج ميثانول (CH_3OH) وحمض الهيدروكلوريك (HCl) يساوي $3.32 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ عند 25°C . احسب ثابت السرعة عند 40°C إذا كانت طاقة التنشيط تساوي 116 kJ/mol .

مسألة مشابهة 36.14.

للتفاعلات البسيطة (التفاعل بين الذرات مثال على ذلك)، يمكننا أن نسوي معامل التصادم (f) في معادلة أرهينيوس مع عدد التصادمات بين المواد المتفاعلة. أما للتفاعلات الأكثر تعقيداً، فيجب علينا أن نعطي وزناً لمعاص التوجيه، أي كيف تتجه الجزيئات المتفاعلة في الفراغ بالنسبة إلى بعضها. لندرس التفاعل بين ذرات البوتاسيوم (K) مع كلوريد الميثيل (CH_3I) لتكوين يوديد البوتاسيوم (KI) وجذر الميثيل (CH_3) يوضح هذ النقطة:



رسوم متحركة اتحاد
التصادمات في الفراغ.
رسوم متحركة ARIS.



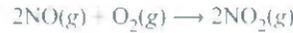
الشكل 16.14

الاتجاه في الفضاء بين الجزيئات المتفاعلة، سيحصل التفاعل في أغلب الأحيان عندما تصطدم ذرات البوتاسيوم K مباشرة مع ذرة I فقط.

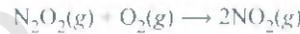
يحصل هذا التفاعل عند اصطدام ذرة K مع ذرة I في CH_3I (الشكل 16.14). وغير هذا ستكون كمية ضئيلة من النواتج، أو لا يحصل تفاعل. هذا العامل (معامل التوجيه) له وزن فقط في التفاعلات المعقدة.

4.5 آليات التفاعل Reaction Mechanisms

كما ذكرنا سابقاً، المعادلة الكيميائية الموزونة لا تخبرنا عن كيفية حصول التفاعل. في معظم الأحيان، المعادلة عبارة عن جمع خطوات عدة أولية أو تفاعلات أولية، وهي عبارة عن سلسلة من التفاعلات البسيطة التي تمثل سير التفاعل الكلي على المستوى الجزيئي. المصطلح تسلسل الخطوات الأولية الذي يقود إلى النواتج يدعى آلية التفاعل. ويمكن تشبيه هذه الآلية بخطوات السفر في رحلة معينة، المعادلة الكلية للتفاعل الكيميائي تخبرنا عن بداية التفاعل ونهايته فقط، ولا تغطي التفاصيل. ومثال على آلية التفاعل. سندرس التفاعل بين أكسيد النيتريك والأكسجين



نحس نعلم أن المواد الناتجة لا تتكون من الاصطدام المباشر بين جزيئين من NO وجزيء الأكسجين خلال سير التفاعل. دعنا نفترض أن التفاعل يحصل في خطوتين أوليتين كما يأتي:



في الخطوة الأولية الأولى، يصطدم جزيئان من NO ليكونا جزيء N_2O_2 ، وما إن يتكون، فسرعان ما يتفاعل مع جزء الأكسجين ليكون جزيئين من NO_2 . المعادلة النهائية التي تمثل التغير الكلي عبارة عن مجموع الخطوات الآتية:



مركبات مثل N_2O_2 تسمى الوسيطة؛ لأنها تظهر في آلية التفاعل (تظهر في الخطوات الأولية) ولكنها لا تظهر في تفاعل الكلي، يجب أن نتذكر دائماً أن المركب الوسيط يتكون في بداية إحدى الخطوات الأولية، ويستهلك في إحدى الخطوات الأولية اللاحقة.

الجزيئية في تفاعل: هي عدد الجزيئات التي تتفاعل في الخطوة الأولية، هذه الجزيئات قد تكون متشابهة أو مختلفة. كل خطوة أولية تم مناقشتها الآن تسمى تفاعلاً ثنائي الجزيء، أي الخطوة الأولية التي تحتوي على جزيئين. الخطوة الأولية التي تحتوي جزيئاً متفاعلاً واحداً فقط مثل تحويل البروبان الحلقي للبروبان الذي تم مناقشته في مثال 4.14 مثال على تفاعل أحادي الجزيء. هناك تفاعلات قليلة تكون ثلاثية الجزيئات، وهي تفاعلات تحوي ثلاثة جزيئات متفاعلة في الخطوة الأولية، وذلك لضعف احتمالية تصادم ثلاثة جزيئات في اللحظة نفسها مع بعضها.

مجموع الخطوات الأولية كما أن يعطي المعادلة الموزونة النهائية.

قوانين السرعة والخطوات الأولية

Rate Laws and Elementary Steps

إذا تمت معرفة الخطوات الابتدائية للتفاعل، فهذا يمكننا من كتابة قانون السرعة. نفترض أن الخطوة الأولية للتفاعل كما يأتي:



ولأن هناك جزيئاً واحداً فقط، فإن التفاعل أحادي الجزيء. وهذا يعني أن زيادة عدد جزيئات A سيؤدي إلى زيادة سرعة تكوين المواد الناتجة. سرعة تفاعل أحادي الجزيء تتناسب طردياً مع تركيز A ، أو مع A من الدرجة الأولى:

$$\text{سرعة التفاعل} = k [A]$$

للخطوة الأولية التي تتكون، فإن الجزيئين A ، و B يحتويان:



سرعة تكوين المواد الناتجة تعتمد على كيفية A و B وعدد تصادمهما، وبمعنى آخر على تركيز A و B . إذن، يمكن التعبير عن قانون السرعة كما يأتي:

$$\text{سرعة التفاعل} = k [A] [B]$$

وبشكل مشابه، تفاعل ثنائي الجزيئات من النوع الآتي:



أو



ويصبح السرعة:

$$\text{سرعة التفاعل} = k [A]^2$$

بيّنت الأمثلة السابقة لنا أن درجة التفاعل لكل مادة متفاعلة في التفاعل الأولي تساوي معامل التكافؤ (الاستوكيومترية) في المعادلة الكيميائية لتلك الخطوة. بشكل عام، لا يمكن أن نجزم بأن التفاعل يحدث في خطوات عدة بمجرد رؤية المعادلة للتفاعل الكلي، بل يتم تحديده بالتجربة مخبرياً.

عندما ندرس التفاعل الذي يتكون من أكثر من خطوة أولية، فإن قانون السرعة للتفاعل الكلي يمكن الحصول عليه من الخطوة البطيئة، التي هي أبطأ خطوة ضمن سلسلة خطوات تؤدي إلى تكوين النواتج.

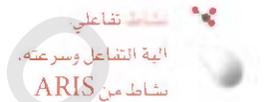
يمكن تشبيه الخطوة البطيئة في التفاعل بحركة عدد كبير من السيارات على شارع يتّون من مسار واحد فقط، لا يمكن لأي سيارة تجاوز غيرها على هذا الطريق. لذا، فإن سرعة السيارات يتحكم فيها أبطأ سيارة.

تبدأ دراسة آلية التفاعل بالمختبر بجمع المعطيات (قياسات السرعة) ثم تحليلها لتعديد ثابت السرعة ودرجة التفاعل، ثم نكتب قانون السرعة. وأخيراً يتم كتابة آلية مفترضة للتفاعل. عبارة عن خطوات عدة أولية (الشكل 17.14). الخطوات البطيئة يجب أن تحقق شرطين:



الشكل 17.14

تسلسل دراسة الخطوات في آلية التفاعلات.





الشكل 18.14

تحلل فوق أكسيد الهيدروجين بوجود أيون اليوديد بوصفه حافزاً. تم إضافة القليل من سائل الصابون لتخفيف إطلاق غاز الأكسجين. بعض أيونات I^- تتأكسد إلى جزيئات اليود (I_2) لتتفاعل لاحقاً مع أيونات اليوديد لتكوّن أيون الأيوديد الثلاثي (I_3^-) البني اللون.

- مجموع الخطوات الأولية يجب أن يعطي التفاعل الكلي موزوناً.
- حد اشتقاق قانون السرعة من الخطوة البطيئة. يجب أن يطابق قانون السرعة الذي تم تعيينه من التجربة في المختبر.
- تذكّر دائماً، أنه يجب علينا الكشف عن أي مركب (مركبات) وسيط يتكون في إحدى الخطوات الأولية للمخطط المقترح للتفاعل.
- الدراسات المخبرية لآلية تحلل فوق أكسيد الهيدروجين. وإضافة أيون اليوديد (I^-) يُيسر التفاعل (الشكل 18.14).



من التجربة، فإن قانون السرعة يساوي:

$$k[H_2O_2][I^-] = \text{سرعة التفاعل}$$

لذلك، يمكننا أن نستنتج أن هذا التفاعل من الدرجة الأولى بالنسبة إلى كل من H_2O_2 و I^- . لا يمكن حدوثه في خطوة أولية واحدة بالرجوع إلى المعادلة الموزونة للتفاعل الكلي. ولكن، إذا كان التفاعل يحدث في خطوة واحدة، فإن التفاعل بالنسبة إلى المادة H_2O_2 سيكون من الدرجة الثانية (لاحظ المعامل 2 الذي يظهر في المعادلة). وإضافة إلى ذلك، فإن أيون I^- لا يظهر حتى في المعادلة الكلية. ولكنه يظهر في قانون السرعة. كيف يمكن أن نوهي بين هذه الحقائق؟

يمكننا تفسير قانون السرعة بافتراض أن التفاعل يحدث في خطوتين، كل واحدة منهما تتكون من تفاعل ثنائي الجزيء:



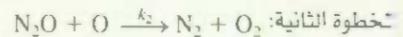
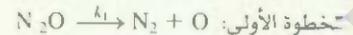
إذا افترضنا أن الخطوة الأولى هي الخطوة البطيئة، عندها، يمكن تحديد سرعة التفاعل من هذه الخطوة:

$$\text{سرعة التفاعل} = k_1[H_2O_2][I^-]$$

و $k_1 = k$. لاحظ أن أيون IO^- مركب وسيط؛ لأنه لا يظهر في المعادلة الموزونة للتفاعل الكلي. وعلى الرغم من أن أيون I^- لا يظهر في التفاعل الكلي، فإن I^- يختلف عن IO^- وذلك لأن الأول يوجد في بداية التفاعل وعند انتهائه. وعلى I^- هو زيادة سرعة التفاعل - بمعنى آخر، هو يعمل بوصفه محفزاً. سنناقش العوامل المساعدة المحفزات في الفقرة 6.14. الشكل 19.14 يبين لنا طاقة الوضع لتفاعل مثل تحلل H_2O_2 . ونلاحظ من الشكل أن طاقة التنشيط للخطوة الأولى - الخطوة البطيئة - للتفاعل أكبر من طاقة التنشيط للتفاعل الثاني. المركب الوسيط وعلى الرغم من استقراره يمكن ملاحظته، إلا أنه يتفاعل بسرعة ليكون المواد الناتجة.

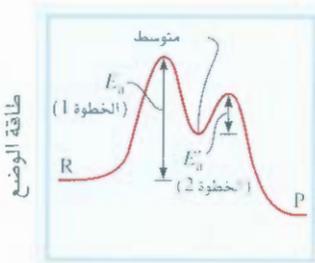
مثال 9.14

يمكن أن يحدث تحلل غاز أكسيد النيتروز (N_2O) في الحالة الغازية في خطوتين:



من التجربة، فإن قانون السرعة = $k[H_2O]$

- (أ) اكتب معادلة التفاعل الكلي. (ب) حدد المركبات الوسيطة. (ج) ماذا تقول حول سرعة الخطوتين (1)، (2).



سير التفاعل

الشكل 19.14

طاقة الوضع لتفاعل مكون من خطوتين. الخطوة الأولى، هي الخطوة البطيئة. R و P تمثل المواد المتفاعلة والناتجة. على التوالي.

الاستراتيجية: (أ) إذا تمت معرفة الخطوات الأولية للتفاعل، فإن ذلك يمكننا من كتابة التفاعل الكلي.
(ب) ما مميزات المركب الوسيط؟ هل يظهر في التفاعل الكلي؟ (ج) ما الذي يحدد سرعة الخطوات الأولية؟ أي منها هي الخطوة البطيئة؟ كيف تساعدنا معرفة الخطوة البطيئة في كتابة قانون السرعة؟

الحل: (أ) إضافة معادلات الخطوة (1)، و (2) يعطي التفاعل الكلي:



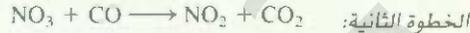
(ب) لأن ذرة الأكسجين تظهر في الخطوة الابتدائية الأولى، ولا تظهر في التفاعل الكلي، فهي إذن مركب وسيط. (ج) إذا فرضنا أن الخطوة الأولى هي الخطوة البطيئة (بمعنى آخر إذا كانت $k_1 \gg k_2$) فإن سرعة التفاعل الكلي تساوي:

$$k_1[\text{H}_2\text{O}] = \text{سرعة التفاعل}$$

$$k = k_1$$

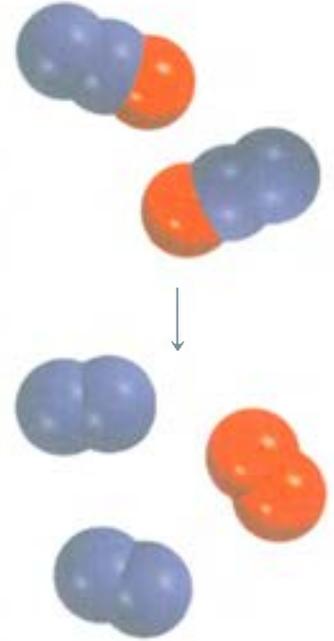
تحقق: يجب أن تكون الخطوة الأولى هي الخطوة البطيئة؛ لأن قانون سرعة التفاعل تم كتابته من هذه الخطوة، وهو يتوافق مع قانون السرعة الذي تم تعيينه من التجارب في المختبر والذي يساوي: السرعة = $k[\text{H}_2\text{O}]$

تمرين تطبيقي: يعتقد أن التفاعل بين (CO ، NO_2) الذي يؤدي إلى ظهور NO ، و CO_2 يحدث في خطوتين:



قانون السرعة الذي تم تعيينه من التجربة: سرعة التفاعل = $k[\text{NO}_2]^2$. (أ) اكتب معادلة التفاعل الكلي.

(ب) عيّن المركب الوسيط. (ج) ماذا يمكن أن تقول حول سرعة الخطوتين (1)، و (2)؟



مسألة مشابهة 47.14

6.14 المحفزات Catalysis

رأينا في دراسة تحلل فوق أكسيد الهيدروجين أن سرعة التفاعل تعتمد على تركيز أيون اليوديد مع أن لا يظهر في معادلة التفاعل الكلي. لاحظنا أن I^- تعامل بوصفه محفزاً في التفاعل. المحفز مادة تزيد من سرعة التفاعل وتلعب بتوفير مسار مختلف للتفاعل دون أن يُستهلك. يمكن أن يتفاعل المحفز ليكون مركباً وسيطاً، لكنه يعاد تكوينه في إحدى الخطوات اللاحقة من التفاعل.

الارتفاع في درجة الحرارة يزيد سرعة التفاعل. على أي حال، عند ارتفاع درجة الحرارة، فإن المواد الناتجة يمكن أن تمر بتفاعلات أخرى وهذا يؤدي إلى نقص المواد الناتجة.

في المختبر، ولتحفيز جزيء الأكسجين، يتم تسخين عينة من كلورات البوتاسيوم، والتفاعل. (راجع صفحة 51)



هذا التحلل الحراري بطيء جداً في غياب المحفز. وتزداد سرعة التحلل بشكل ملحوظ بإضافة كمية قليلة من المحفز ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 ، مسحوق أسود. ويمكن استعادة كمية MnO_2 جميعها في نهاية التفاعل، مثل أيونات I^- جميعها في تحلل H_2O_2 .

يزيد المحفز من سرعة التفاعل عن طريق توفير عدد من الخطوات الأولية التي تحوي جزيئات لها طاقة حركية أعلى من الطاقة الحركية للجزيئات بغياب المحفز. من المعادلة (10.14) نعلم أن ثابت السرعة k (ومن ثم السرعة) للتفاعل تعتمد على معامل الاصطدامات A . وطاقة التنشيط E_a . كلما كبرت A ، أو قلت قيمة E_a ازداد السرعة في كثير من الحالات.

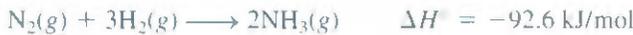
يمكن تشبيه عمل المحفز بنفق حفر داخل جبل ليصل بين مدينتين في حين أن الطريق الوحيد الذي كان يصل بينهما يقع فوق الجبل.

مصدراً للنيتروجين، لذا، فمن السهولة الحصول عليه. أما الهيدروجين فيتم الحصول عليه عن ترميز بخار H_2O فوق فحم تم تسخينه:



ويمكن الحصول على الهيدروجين عن طريق تصفية البترول بوصفه مركباً ثانوياً.

وتعد عملية تحضير N_2 و NH_3 عملية طاردة للحرارة



ولكن سرعة التفاعل بطيئة جداً عند درجة الحرارة العادية، ولتكوين كميات كبيرة منه، يجب أن يحدث التفاعل بسرعة معقولة. وإذا تم رفع درجة الحرارة تزداد سرعة التفاعل، ولكن ذلك سيؤدي إلى تحلل NH_3 إلى N_2 و H_2 ما يؤدي إلى انخفاض كمية NH_3 .

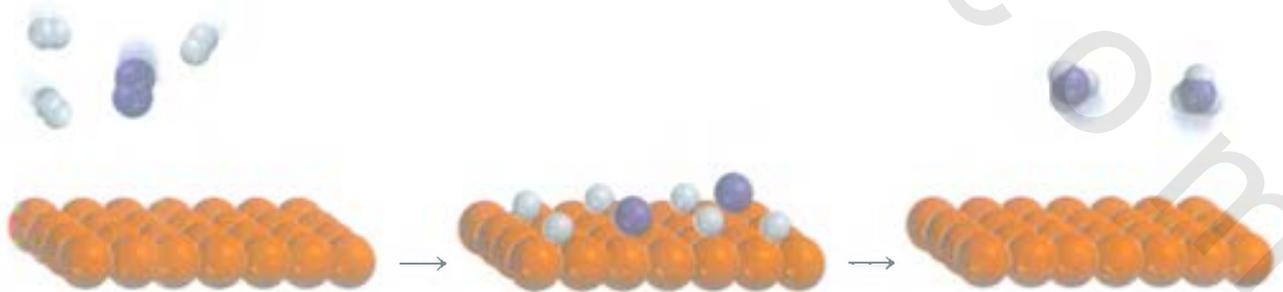
عام 1905 تم اختيار مئات من المركبات عند درجات حرارة وضغط مختلفين، واكتشف لعالم الألمان فريتز هابر Fritz Haber أن الحديد مع نسبة بسيطة من أكاسيد البوتاسيوم والألمنيوم سيكون بمزلة محفز للتفاعل بين النيتروجين والهيدروجين عند 500°C تقريباً. عُرِفَت هذه الطريقة بطريقة هابر.

إن سطوح المواد الصلبة في المحفزات غير المتجانسة هي مكان التفاعل. تتضمن الخطوة الأولى في طريقة هابر تفكك N_2 . وكذلك الهيدروجين على سطح المعدن (الشكل 21.14). وعلى الرغم من أن المواد المتفككة ليست حرة تماماً لأنها مرتبطة بسطح المعدن، لكنها نشيطة جداً. وهذه المواد المتفاعلة تتصرف بشكل مختلف على سطح المحفز. وقد بينت الدراسات أن H_2 يتفكك لذرات الهيدروجين عند درجات حرارة منخفضة مثل 196°C (درجة غليان النيتروجين السائل). ومن ناحية أخرى، فإن جزيئات النيتروجين تتفكك عند 500°C تقريباً. تعد ذرات N نشيطة جداً، وقابلة للتفاعل مع بعضها على درجات الحرارة العليا لتكوين جزيئات NH_3 المراد تكوينها:



تصنيع حمض النيتريك

حمض النيتريك من أهم الأحماض غير العضوية. ويتم استخدامه في تصنيع الأسمدة، والأصبغ، والأدوية، والمواد المتفجرة. الطريقة الصناعية الرئيسية في تحضير حمض النيتريك هي طريقة أوستوالد Ostwald Process، التي



الشكل 21.14

دور المحفز في تصنيع الأمونيا. يقوم المحفز بربط كل من جزيئات H_2 و N_2 بسطحه ما يؤدي إلى إضعاف الروابط التساهمية في هذه الجزيئات، وهذا يؤدي إلى تفككها. ذرات H و N النشيطة جداً ترتبط مع بعضها لتكوين جزيئات NH_3 التي سرعان ما تغادر السطح.

الشكل 22.14

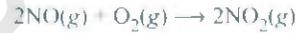
المحفز المكون من البلاتين - روديوم الذي يستعمل في طريقة أوستوالد.



تسبب إلى العالم الكيميائي الألماني وليام أوستوالد Wilhem Ostwald. يتم تسخين المواد الابتدائية، والأمونيا وجزيئات الأكسجين بوجود المحفز، البلاتين - روديوم (الشكل 22.14) عند 800°C تقريباً:



ما إن يتكون أكسيد النيتروجين، فإنه يتأكسد (دون محفز) ويكون ثاني أكسيد النيتروجين:



وعند ذوبانه في الماء، فإن NO_2 يكون كلاً من حمض النيتروز، وحمض النيتريك:



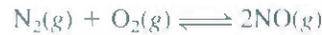
وبالتسخين، يتحول حمض النيتروز إلى حمض النيتريك:



إن إعادة تكوين NO يؤدي إلى إنتاج NO_2 مرة أخرى في الخطوة الآتية.

محولات المحفزات

يتفاعل غاز النيتروجين مع غاز الأكسجين لتكوين أكسيد النيتروجين داخل محرك السيارة، وعند درجات الحرارة العالية:



عندما ينطلق هذا الغاز إلى الجو، فإنه يتحد بسرعة مع الأكسجين O_2 ، ليكون NO_2 ، ثاني أكسيد النيتروجين، وكذلك غازات أخرى منبثقة من السيارة، مثل أول أكسيد الكربون (CO) إضافة إلى مجموعة أخرى من المواد الهيدروكربونية غير المحترقة، ما يجعل عادم السيارة مصدراً رئيساً لتلوث البيئة.

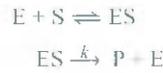
معظم السيارات الحديثة تحتوي على محولات للمحفزات (الشكل 23.14) يقوم محوّل المحفز بوظيفتين هما: (أ) يؤكسد CO والهيدروكربونات غير المحترقة لغاز CO_2 و H_2O (ب) يختزل NO و NO_2 إلى N_2 و O_2 . عند حقن العادم بالغازات، فإنه يمر بالغرفة الأولى من المحوّل لئتم تسريع الاحتراق الكامل للهيدروكربونات، ويقل انبعاث

الشكل 25.14

نموذج المفتاح - والقفل لاختصاص الأنزيم مع الركيزة المناسبة.

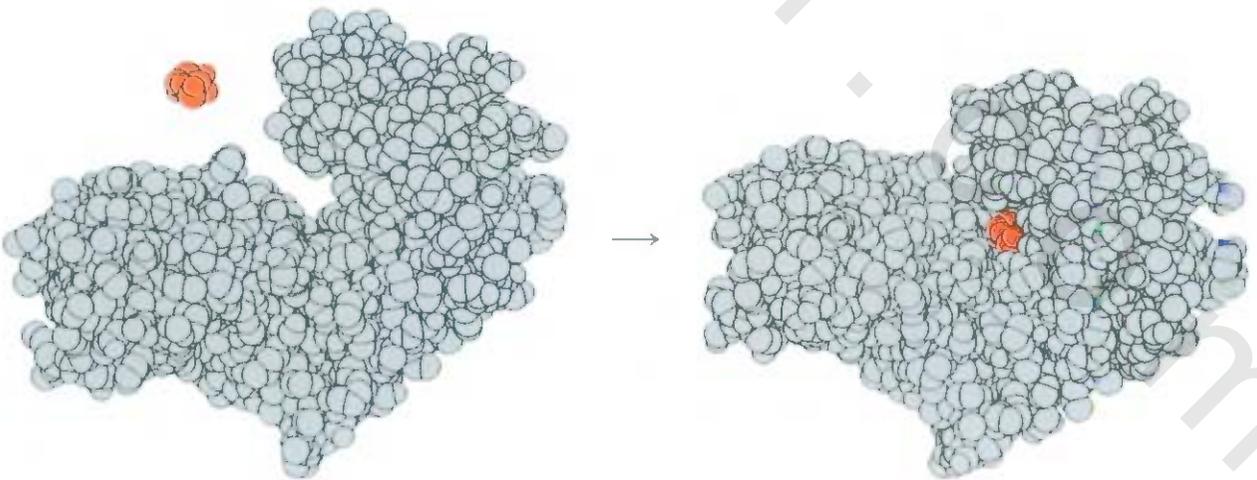


الموقع النشط منه) له تركيب بنائي مرن، حيث يتغير مع تغير أنواع الركائز حتى يكون مناسباً لها (الشكل 26.14) بعداً لتعامل الرياضي مع حركيات الأنزيم معقداً نوعاً ما، وحتى لو علمنا الخطوات الأساسية في التفاعل، فإن هناك مختلطاً بسيطاً لما يحدث.



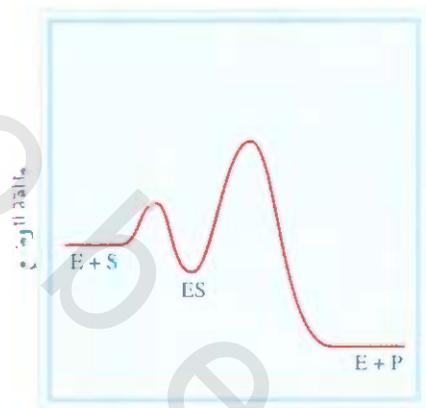
في هذا المخطط E، و S، و P تمثل الأنزيم، الركيزة والمادة الناتجة. و ES يمثل المركب الوسيط المكون من الأتيم الركيزة. الشكل 27.14 عبارة عن طاقة الوضع للتفاعل. ويفترض عادة أن يكون ES وتحلله إلى الجزيئات الأصلية من الأنزيم والركيزة سريعاً جداً. وأما الخطوة البطيئة فهي لتكوين المواد الناتجة. بشكل عام، يمكن كتابة سرعة هذا التفاعل كما يأتي:

$$\text{سرعة التفاعل} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = k[ES]$$



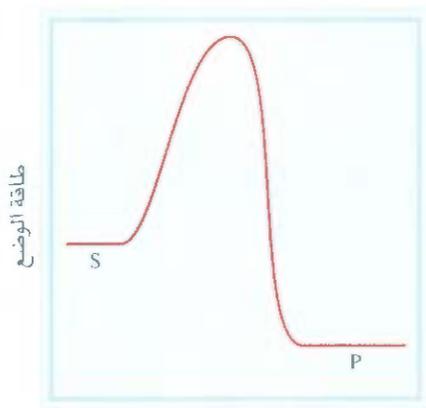
الشكل 26.14

الشس من اليسار إلى اليمين يشير إلى ارتباط جزيء الجلوكوز (الأحمر) مع الهكسوكينيز (أنزيم في عملية الأيض). لاحظ المنطقة المحيطة بالموقع النشط المحيط بالجلوكوز بعد الارتباط، وبشكل متكرر، فإن أشكالاً من الأنزيم والركيزة تتغير ليناسب كل واحد منها الآخر.



طاقة الوضع

(ب)



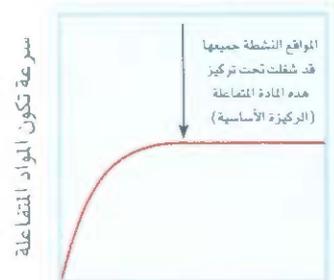
طاقة الوضع

(أ)

يتناسب تركيز المركب الوسيط S مع كمية الركيزة الموجودة، ورسم مخطط بين السرعة مقابل تركيز الركيزة ينتج منحنى كما هو موضح في الشكل 28.14. وتزداد سرعة التفاعل بزيادة تركيز الركيزة. عند تركيز معين، فإن المواقع النشيطة جميعها تكون قد تم إشغالها، وتصبح درجة التفاعل بالنسبة إلى الركيزة صفر. بمعنى آخر، مهما زاد التركيز، فإنه لا يؤثر في سرعة التفاعل. عند هذا التركيز وقبله فإن سرعة تكون المواد الناتجة تعتمد على سرعة تفكك ES فقط. ولا تعتمد على عدد جزيئات الركيزة الموجودة.

الشكل 27.14

المقارنة بين (أ) التفاعل دون محفز و(ب) التفاعل إذا تم استخدام الأنزيم بوصفه محفزاً. المخطط في (ب) يفترض أن التفاعل المحفز يتكون من خطوتين. الثانية منهما هي البطيئة (ES → P + E).



[S]

الشكل 28.14

مخطط يبين سرعة تكوين المواد الناتجة مقابل تركيز الركيزة في التفاعلات التي يتم استخدام الأنزيمات فيها بوصفها محفزات.

المعادلات المفتاحية

$$\text{تعايير قوانين السرعة. المجموع هو درجة التفاعل الكلية.} \quad (1.14) \quad k[A]^m[B]^n = \text{سرعة التفاعل}$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad (3.14)$$

$$\ln [A] = -kt + \ln [A]_0 \quad (4.14)$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad (5.14)$$

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (6.14)$$

$$[A]_t = -kt + [A]_0 \quad (8.14)$$

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (10.14)$$

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad (12.14)$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right) \quad (13.14)$$

تعايير قوانين السرعة. المجموع هو درجة التفاعل الكلية.

العلاقة بين التركيز والزمن لتفاعل من الدرجة الأولى.

معادلة لتحديد قيمة k من الرسم لتفاعل من الدرجة الأولى.

مدة عمر النصف لتفاعل من الدرجة الأولى.

العلاقة بين التركيز والزمن لتفاعل من الدرجة الثانية.

العلاقة بين التركيز والزمن لتفاعل من الدرجة صفر.

معادلة أرهينيوس التي تبين اعتماد ثابت السرعة على درجة الحرارة.

معادلة لتحديد طاقة التنشيط من الرسم.

العلاقة بين قيمتين لثوابت السرعة وقيمتين لدرجات الحرارة.

ملخص الحقائق والمفاهيم

1. تسرع التفاعلات الكيميائية تساوي التغير في تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة مع الزمن. سرعة التفاعل غير ثابتة. حيث إنها تتغير باستمرار عند تغير التراكيز.
2. يبين قانون سرعة التفاعل العلاقة بين سرعة التفاعل من جهة، وثابت سرعة التفاعل وتراكيز المواد المتفاعلة مرفوعة لقوة معينة من جهة أخرى. يتغير ثابت سرعة التفاعل k بتغير درجة الحرارة فقط.
3. درجة التفاعل هي تركيز إحدى المواد المتفاعلة في قانون سرعة التفاعل مرفوعة لقوة معينة. درجة التفاعل الكلية هي مجموع القوى المرفوعة من تراكيز المواد المتفاعلة في قانون سرعة التفاعل. لا يمكن تحديد قانون سرعة التفاعل أو درجة التفاعل من معاملات التكافؤ للمعادلة الكلية. بل يتم تحديدها من التجربة فقط. سرعة التفاعل تساوي ثابت سرعة التفاعل عندما تكون درجة التفاعل صفراً.
4. عمر النصف للتفاعل (الزمن اللازم ليصبح تركيز المادة المتفاعلة نصف تركيزها عند البداية) يمكن أن يستخدم لتمييز ثابت سرعة التفاعل
5. يبين مصطلح نظرية الاصطدامات كيفية حدوث التفاعل: فالجزيئات المتصادمة يجب أن تمتلك الحد الأدنى من الطاقة، التي تدعى طاقة التنشيط، وذلك لتكسير الروابط، وبدء التفاعل. تبين معادلة أرهينيوس العلاقة بين ثابت سرعة التفاعل وطاقة التنشيط.
6. معادلة التفاعل الكلي المتوازنة عبارة عن مجموع سلسلة من التفاعلات البسيطة، التي تدعى تفاعلات أولية. المجموعة الكاملة لهذه التفاعلات تدعى آلية التفاعل.
7. أبداً خطوة في آلية التفاعل تدعى الخطوة البطيئة.
8. المحفز يزيد من سرعة التفاعل؛ لأنه يقلل من قيمة طاقة التنشيط، ويمكن استعادة المحفز كما هو بعد انتهاء التفاعل.
9. تؤدي المحفزات غير المتجانسة دوراً مهماً وكبيراً في الصناعة. وهذه المحفزات صلبة من الناحية الفيزيائية. في حين تكون المواد المتفاعلة في الحالة الغازية أو السائلة. أما في المحفزات المتجانسة، فإن الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والمحفز متماثلة. أما الأنزيمات فهي محفزات بيولوجية.

الكلمات المفتاحية

المعد التنشيط، ص 472	قانون سرعة التفاعل، ص 460	الخطوة الأولية، ص 477	عمر النصف ($t_{1/2}$)، ص 466
ثابت سرعة التفاعل (k)، ص 461	محفز، ص 480	سرعة التفاعل، ص 455	الحالة الانتقالية، ص 472
طاقة التنشيط (E_a)، ص 472	آلية التفاعل، ص 477	أنزيم، ص 484	مركب وسيط، ص 477
الخطوة البطيئة، ص 478	الحركات الكيميائية، ص 455	تفاعل من الدرجة الثانية، ص 468	تفاعل أحادي الجزيء، ص 477
تفاعل ثنائي الجزيئات، ص 477	درجة التفاعل، ص 460	تفاعل من الدرجة الأولى، ص 463	تفاعل في التفاعلات، ص 477
		تفاعل ثلاثي الجزيئات، ص 477	

الأسئلة

مسائل

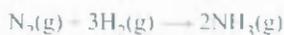
- 5.14 اكتب قانون سرعة التفاعل للتفاعلات الآتية باستخدام مصطلح اختفاء المواد المتفاعلة. وظهور المواد الناتجة:



سرعة التفاعل Reaction Rate

أسئلة مراجعة

- 14 ماذا تعني سرعة التفاعل الكيميائي؟
- 14 ما وحدة سرعة التفاعل؟
- 14 ما مميزات قياس سرعة التفاعل الابتدائية؟
- 14 - اقترح نوعين من التفاعلات يكونان بطيئين جداً (يحتاجان إلى أيام عدة "تنتهاهما") ونوعين سريعين جداً (يحتاجان إلى دقائق أو ثوانٍ لانتهاهما). 6.14 التفاعل الآتي:



افترض أنه في لحظة ما تفاعل جزيء هيدروجين بسرعة تساوي $0.074 M/s$. 18.14 انظر إلى التفاعل الآتي:
 $X + Y \rightarrow Z$
 (أ) ما سرعة تكوين الأمونيا؟ (ب) ما سرعة تفاعل جزيء النيتروجين؟

تم جمع البيانات الآتية عند $360 K$

سرعة التفاعل (M/s)	[X]	[Y]
0.47	0.10	0.50
0.27	0.20	0.30
4.64	0.40	0.60
1.16	0.20	0.60
0.08	0.40	0.30

(أ) عيّن درجة التفاعل. (ب) عيّن سرعة اختفاء X الأولية عندما

يكون تركيز $0.30 M X$ وتركيز $0.40 M Y$.

19.14 عيّن درجة التفاعل الكلية للتفاعلات التي ينطبق عليها قوانين سرعة

التفاعل الآتية: (أ) سرعة التفاعل $= k[NO_2]^2$. (ب) سرعة التفاعل $= k$

(ج) سرعة التفاعل $= k[H_2][Br_2]^2$. (د) سرعة التفاعل $=$

$$k[NO]^2[O_2]$$

20.14 انظر إلى التفاعل الآتي:



تساوي سرعة التفاعل M/s 1.6×10^{-2} عندما كان تركيز A $0.5 M$

احسب ثابت سرعة التفاعل إذا كان التفاعل: (أ) من الدرجة الأولى بالنسبة إلى

المادة A. (ب) من الدرجة الثانية بالنسبة إلى المادة A.

العلاقة بين تركيز المواد المتفاعلة والزمن

Relationship Between Reactant Concentration and Time

أسئلة مراجعة

21.14 عرّف عمر النصف لتفاعل ما. اكتب معادلة تبين العلاقة بين عمر النصف لتفاعل من الدرجة الأولى وثابت سرعة التفاعل.

22.14 ما الزمن الذي يحتاج إليه تفاعل من الدرجة الأولى ليقلّ تركيز المادة

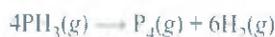
المتفاعلة إلى 1/8 قيمته الابتدائية؟ استخدم المصطلحات الآتية في إجابتك،

عمر النصف ($t_{1/2}$) وثابت سرعة التفاعل k .

أسئلة

23.14 ما قيمة عمر النصف لمركب إذا احتاج إلى تحلل 75% منه 90 min ؟ افترض أن التفاعل من الدرجة الأولى.

24.14 إذا كان التحلل الحراري للفوسفين (PH_3) لكل من الفوسفور، وجزيء الهيدروجين من الدرجة الأولى:



إذا كان عمر النصف عند $680^\circ C$ يساوي 35.0 s

احسب: (أ) ثابت سرعة التفاعل إذا كان التفاعل من الدرجة

قوانين سرعة التفاعل Rate Laws

أسئلة مراجعة

7.14 فسر ماذا يعني قانون سرعة التفاعل لتفاعل معين؟

8.14 ماذا تعني درجة التفاعل؟

9.14 ما وحدة ثابت سرعة التفاعل لتفاعلات من الدرجتين الأولى والثانية؟

10.14 اكتب معادلة تربط بين تركيز المادة المتفاعلة A عند $t = 1$ إلى $t = t$ لتفاعل من الدرجة الأولى. عرّف المصطلحات جميعها مع تعيين الوحدة التي تناسب كل مصطلح.

11.14 انظر إلى التفاعل الآتي ناتج $A \rightarrow$. (أ) اكتب قانون سرعة التفاعل للتفاعل. (ب) ما وحدات ثابت سرعة التفاعل؟ (ج) ارسم مخططاً بيانياً لسرعة التفاعل مقابل $[A]$.

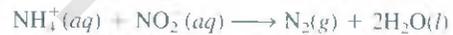
12.14 ثابت سرعة التفاعل لتفاعل من الدرجة الأولى يساوي $66s^{-1}$. ما ثابت سرعة التفاعل باستخدام الوحدات بالدقائق؟

13.14 علاماً يعتمد ثابت سرعة التفاعل من الكميات الآتية: (أ) تركيز المواد المتفاعلة؟ (ب) طبيعة المواد المتفاعلة؟ (ج) درجة الحرارة؟

14.14 لكل من هذه الأزواج ظروف تفاعل. حدد الزوج الذي يتكون فيه غاز الهيدروجين بصورة أسرع من غيره: (أ) الصوديوم أو البوتاسيوم مع الماء. (ب) الماغنسيوم أو الحديد مع $10 M HCl$ (ج) قضيب من الماغنسيوم أو مسحوق الماغنسيوم مع $10 M HCl$. (د) ماغنسيوم مع $0.1 M HCl$ أو $1.0 M HCl$

أسئلة

15.14 قانون سرعة التفاعل للتفاعل



سرعة التفاعل $[NO_2^-][NH_4^+]$ عند $25^\circ C$ ثابت سرعة التفاعل يساوي $3.0 \times 10^{-4} M$. احسب سرعة التفاعل عند درجة الحرارة نفسها إذا كان $[NO_2^-] = 0.080 M$ و $[NH_4^+] = 0.026 M$.

16.14 بالرجوع إلى البيانات الموجودة في الجدول 1.14: (أ) استنتج قانون

سرعة التفاعل للتفاعل. (ب) احسب ثابت سرعة التفاعل. (ج) احسب

ثابت سرعة التفاعل للتفاعل إذا كان $[F_2] = 0.010 M$ و $[O_2] = 0.020 M$

$[ClO_2]$.

17.14 انظر إلى التفاعل الآتي:

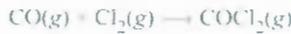


من المعطيات الآتية على درجة حرارة معينة. عيّن كلاً من درجة

التفاعل، وثابت سرعة التفاعل:

[A] (M)	[B] (M)	سرعة التفاعل (M/s)
1.50	1.50	3.2×10^{-1}
1.50	2.50	3.2×10^{-1}
3.00	1.50	6.4×10^{-1}

14.34 إذا كانت التراكيز متساوية



إذا كانت سرعة التفاعل عند 250°C تساوي 1.5×10^3 مرة أسرع من التفاعل ذاته عند 150°C . احسب طاقة التنشيط لهذا التفاعل. افترض أن معامل التصادم ثابت.

14.35 للتفاعل الآتي



معامل الاصطدام A يساوي $8.7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ، وتساوي طاقة التنشيط.

63 kJ/mol احسب ثابت سرعة التفاعل لهذا التفاعل عند 75°C .

14.36 يساوي ثابت سرعة التفاعل لتفاعل من الدرجة الأولى

$4.06 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ على 350°C . إذا كانت طاقة التنشيط تساوي

104 kJ/mol، فاحسب درجة الحرارة التي يكون عندها ثابت سرعة

التفاعل $8.80 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

14.37 تتضاعف ثوابت سرعة بعض التفاعلات عند زيادة درجة الحرارة

بمقدار 10 درجات. افترض أن سير التفاعل يحدث عند 295 K،

و 305 K. كم طاقة التنشيط اللازمة لمضاعفة ثابت سرعة التفاعل كما تم

وصفه؟

14.38 تساوي سرعة صوت صراصير الشجر 2.0×10^2 لكل دقيقة عند 27°C

ولكنها تساوي 39.6 لكل دقيقة عند 5°C فقط. من هذه البيانات، احسب

طاقة التنشيط لهذه العملية (تلميح: النسبة بين السرعات تساوي النسبة

بين ثوابت سرعة التفاعل).

آلية التفاعل Reaction Mechanisms

أسئلة مراجعة

14.39 ماذا تعني بألية التفاعل؟

14.40 ما هي الخطوة الأولية؟

14.41 ما هي الجزيئية في التفاعل؟

14.42 يمكن تصنيف التفاعلات الكيميائية إلى أحادي الجزيء، أو ثنائي

الجزيء إلى آخره. ولكن لا يوجد هنا تفاعل الجزيئية له صفر، لماذا؟

14.43 فسر لم تعد التفاعلات ثلاثي الجزيئية نادرة؟

14.44 ما الخطوة البطيئة للتفاعل؟ أعط مثالاً يحدث يومياً يوضح معنى

الخطوة البطيئة في التفاعل.

14.45 معادلة احتراق الإيثان:



فسر لماذا من الصعب أن تكون هذه المعادلة تمثل خطوة أولية للتفاعل.

14.46 أي من المواد الآتية لا يمكن فصلها عن التفاعل: المركب المعقد، المواد

الناتجة، المركب الوسيط.

أسئلة

14.47 قانون سرعة التفاعل للتفاعل الآتي:



الأولى. (ب) الزمن اللازم لتحلل 95% من الفوسفين.

4.25 إذا كان ثابت سرعة التفاعل لتفاعل من الدرجة الثانية



يساوي 0.80 M/s عند 10°C : (أ) إذا كان تركيز NOBr الابتدائي يساوي

0.086 M، احسب التركيز بعد مرور 22 s. (ب) احسب عمر النصف

عندما يكون $[\text{NOBr}]_0 = 0.072 \text{ M}$ و 0.054 M .

4.26 إذا كان ثابت سرعة التفاعل لتفاعل من الدرجة الثانية



يساوي 0.54 M/s عند 300°C : (أ) إلى كم يحتاج (بالتواني) ليقل

تركيز NO_2 من 0.62 M إلى 0.28 M؟ (ب) احسب مدة عمر النصف

لكل من التراكيز السابقة.

طاقة التنشيط Activation Energy

أسئلة مراجعة

4.27 عرّف طاقة التنشيط. وما دورها في الحركيات الكيميائية؟

4.28 اكتب معادلة أرهينيوس. وعرّف المصطلحات جميعها.

4.29 استخدم معادلة أرهينيوس لتبين لماذا: (أ) يقل ثابت سرعة التفاعل

عندما تزيد طاقة التنشيط؟ (ب) يزيد ثابت سرعة التفاعل عندما ترتفع

درجة الحرارة؟

14.30 كما نعلم، فإن الميثان يحترق بسرعة في الأكسجين. ويطلق

طاقة كبيرة، مع أن مخلوطاً من الميثان والأكسجين يمكن الاحتفاظ

به لأجل غير مسمى دون أن يظهر هناك أي تغيير عليه. فسر.

4.31 ارسم مخططاً يبين طاقة الوضع مقابل سير التفاعل للتفاعلات الآتية:



$$\Delta H^\circ = -296.06 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^\circ = 242.7 \text{ kJ/mol}$$

4.32 التفاعل $\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ تم دراسته سنوات عدة. ارسم

مخططاً لطاقة الوضع مقابل سير التفاعل لهذا التفاعل.

أسئلة

4.33 التغيير في ثابت سرعة التفاعل مع درجة الحرارة للتفاعل من الدرجة

الأولى:



البيانات موحدة في الجدول الآتي. احسب طاقة التنشيط

باستخدام الرسم.

T (K)	k(s ⁻¹)
273	7.87×10^3
298	3.46×10^5
318	4.98×10^6
338	4.87×10^7

أسئلة إضافية Additional Problems

57.14 اقترح تجارب معينة يمكن قياس سرعة التفاعلات الآتية من خلالها



58.14 اذكر أربعة عوامل تؤثر في سرعة التفاعل.

59.14 ثابت سرعة التفاعل للتفاعل الآتي



يساوي $1.64 \times 10^{-6} \text{ M.s}$ ماذا ينقص هذه الجملة؟

60.14 استخدم المحفز غير المتجانس في عملية صناعية معينة بحجم (كروي

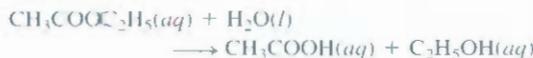
الشكل) يساوي 10.0 cm^3 احسب المساحة الخارجية للعضار. إذا تم تقسيه هذه الكرة إلى ثماني كرات، حجم كل واحدة منها 1.25 cm^3 ، ما المساحة الخارجية لهذه الكرات؟ أي من هذه الأشكال الهندسية له فاعلية أكبر؟ فسر. (المساحة الخارجية للكرة تساوي $4\pi r^2$ ، نصف قطر الكرة).

61.14 عند تسخين فوسفات الميثيل في محلول حمضي، فإنه يتفاعل مع الماء



الماء الذي يتم فيه التفاعل غني بالأكسجين ^{18}O ، تم إيجاد التغير في أكسجين-18 في المادة الناتجة التي هي حمض الفوسفوريك ولكنه لم يوجد في الميثانول. علام يدل هذا من حيث كسر الروابط في التفاعل؟

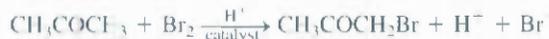
62.14 سرعة التفاعل



تظهر لنا أنه يحمل مميزات الدرجة الأولى - أي أن سرعة التفاعل $k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$ وعلى الرغم من أنه تفاعل من الدرجة الثانية (من الدرجة الأولى بالنسبة إلى المادة $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ومن الدرجة الأولى بالنسبة إلى الماء H_2O). فسر.

63.63 فسر لماذا تكون المعادن المستعملة في المحفزات من الناصر الانتقالية؟

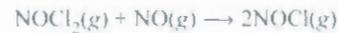
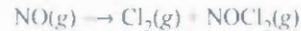
64.14 يستعمل الحمض بوصفه محفزاً في تفاعل الأستيون مع البروم:



تم قياس سرعة اختفاء البروم على تراكيز مختلفة من الأستيون والبروم، وأيونات H^+ عند درجة حرارة معينة.

سرعة اختفاء Br_2 (M/s)	$[\text{H}^+]$	$[\text{Br}_2]$	$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$	
7×10^{-5}	0.050	0.050	0.30	(أ)
7×10^{-5}	0.050	0.10	0.30	(ب)
2×10^{-4}	0.10	0.050	0.30	(ج)
1×10^{-4}	0.20	0.050	0.40	(د)
6×10^{-5}	0.050	0.050	0.40	(هـ)

سرعة التفاعل = $k[\text{NO}][\text{Cl}_2]$. (أ) ما درجة التفاعل؟ (ب) تم اقتراح هذه الآلية للتفاعل:



إذا كانت هذه الآلية صحيحة، فماذا تقترح بالنسبة إلى السرعة النسبية بين الخطوتين؟

48.14 في التفاعل الآتي: $\text{X}_2 + \text{Y} + \text{Z} \rightarrow \text{XY} + \text{XZ}$ تضاعف سرعة

التفاعل. عند مضاعفة تركيز X_2 وعند زيادة تركيز Y ثلاثة أضعاف تم زيادة سرعة التفاعل أيضاً ثلاثة أضعاف، ولكن سرعة التفاعل لم تتغير عند مضاعفة تركيز Z . (أ) اكتب قانون سرعة التفاعل للتفاعل. (ب) لماذا لم تتغير سرعة التفاعل عند مضاعفة تركيز Z ؟ (ج) اقترح آلية للتفاعل تتناسب مع قانون سرعة التفاعل.

المحفزات Catalysis

أسئلة مراجعة

49.14 كيف يزيد المحفز سرعة التفاعل؟

50.14 ما مميزات المحفزات؟

51.14 هناك تفاعل معروف ببطئه عند درجة الحرارة العادية، هل من الممكن زيادة سرعة التفاعل للتفاعل دون زيادة درجة الحرارة؟

52.14 ما الفرق بين المحفزات المتجانسة والمحفزات غير المتجانسة؟ صف بعض العمليات الصناعية المهمة التي يستخدم فيها المحفزات غير المتجانسة.

53.14 هل تعدّ التفاعلات التي تستخدم فيها الأنزيمات بوصفها محفزات متجانسة أم غير متجانسة؟

54.14 تركيز الأنزيمات في الخلايا قليل نسبياً عادة. ما أهمية هذه الحقيقة البيولوجية؟

أسئلة

55.14 تزداد سرعة معظم التفاعلات بزيادة درجة الحرارة بما فيها التفاعلات التي تستعمل فيها الأنزيمات بوصفها محفزات، ولكن سرعة أحد الأنزيمات تنخفض بشكل مفاجئ. فسر هذا التصرف.

56.14 انظر إلى آلية التفاعل الذي يستخدم فيه الأنزيم بوصفه محفزاً



اشتق قانون سرعة التفاعل بدلالة تراكيز E ، و S . (تلميح: هل للمركب الوسيط $[\text{ES}]$. الاستفادة من حقيقة أنه عند الاتزان تكون سرعة التفاعل الأمامي تساوي سرعة التفاعل العكسي).

14.76 تصاعد غاز الهيدروجين عند إضافة 6 g من حبيبات Zn لدورق يحتوي على 2 M HCl عند درجة الحرارة العادية. لكل من المتغيرات الآتية (عند ثبوت حجم الحمض) هل ستزيد سرعة تصاعد الغاز، أم تقل، أم أنها لا تتأثر: (أ) إذا تم استخدام 6 g من مسحوق Zn؟ (ب) إذا استخدم 4 g من حبيبات Zn؟ (ج) إذا تم استبدال 2 M HCl واستخدام 2 M من حمض الأسيتيك؟ (د) إذا تم رفع درجة الحرارة إلى 40°C؟

14.77 تم جمع هذه البيانات لتفاعل بين الهيدروجين وأكسيد النيتروجين عند 700°C:

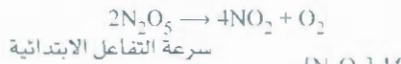


رقم التجربة	[H ₂]	[NO]	سرعة التفاعل الابتدائية (M/s)
1	0.010	0.025	2.4 × 10 ⁻⁶
2	0.0050	0.025	1.2 × 10 ⁻⁶
3	0.010	0.0125	0.60 × 10 ⁻⁶

(أ) عين درجة التفاعل. (ب) احسب ثابت سرعة التفاعل.
(ج) اقترح آلية مقبولة ملتزمة بقانون سرعة التفاعل. (تلميح: افرض أن ذرة الأكسجين مركب وسيط).

14.78 يحتاج تفاعل من الدرجة الأولى ليستكمل 35.5% منه إلى 4.90 min عند 25°C. ما ثابت سرعة التفاعل؟

14.79 تم دراسة تحلل خماسي الأكسيد ثنائي النيتروجين في المذيب رابع كلوريد الكربون (CCl₄) عند درجة حرارة معينة



سرعة التفاعل الابتدائية (M/s)	[N ₂ O ₅] M
0.95 × 10 ⁻⁵	0.92
1.20 × 10 ⁻⁵	1.23
1.93 × 10 ⁻⁵	1.79
2.10 × 10 ⁻⁵	2.00
2.26 × 10 ⁻⁵	2.21

عين قانون سرعة التفاعل للتفاعل باستخدام الرسم، ثم احسب ثابت سرعة التفاعل.

14.80 التحلل الحراري للغاز N₂O₅ من الدرجة الأولى. عند 45°C، مخطط بين [N₂O₅] مقابل t يعطي ميل -6.18 × 10⁻⁴ min⁻¹. ما عمر النصف لهذا التفاعل؟

14.81 عند تعرض مخلوط من الميثان والبروم للضوء، يحدث هذا التفاعل بشكل بطيء:



اقترح آلية مقبولة لهذا التفاعل (تلميح: لئون بخار البروم أحمر، أما الميثان فلا لئون له).

14.82 انظر إلى الخطوة الابتدائية الآتية:



(أ) اكتب قانون سرعة التفاعل لهذا التفاعل. (ب) إذا كانت

(أ) ما قانون سرعة التفاعل للتفاعل؟ (ب) احسب ثابت سرعة التفاعل.

4.65 التفاعل $2\text{A} + 3\text{B} \rightarrow \text{C}$ من الدرجة الأولى بالنسبة إلى المادتين A و B. عندما تكون التراكيز الابتدائية:

$$[\text{A}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}, [\text{B}] = 2.4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

احسب ثابت سرعة التفاعل للتفاعل.

4.66 تحلل H₂O إلى N₂ و O₂ من الدرجة الأولى. عمر النصف عند 730°C يساوي 3.58 × 10³ min. إذا كان الضغط الابتدائي للغاز N₂O يساوي 2.10 atm عند 730°C، احسب الضغط الكلي للغاز بعد مرور مدة عمر واحدة. افترض أن الحجم يبقى ثابتاً.

4.67 التفاعل $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$ يسير بشكل بطيء في المحلول المائي. ولكن يمكن استخدام أيون Fe³⁺ بوصفه محفزاً. إذا كان Fe³⁺ يؤكسد Fe²⁺ وتختزل S₂O₈²⁻، اكتب آلية معقولة للتفاعل مكونة من خطوتين. قسر لماذا التفاعل غير المحفز بطيء.

4.68 ما وحدات ثابت سرعة التفاعل لتفاعل من الدرجة الثالثة؟

4.69 التفاعل الآتي من الدرجة صفر A → B. ارسم مخططاً لكل من: (أ) سرعة التفاعل مقابل [A] (ب) [A] مقابل

4.70 يحتوي دورق على مخلوط من المركبين A و B. كل من المركبين يتحلل بتفاعل من الدرجة الأولى وفترات عمر النصف تساوي 50.0 min للمركب A و 18.0 min للمركب B. إذا كانت التراكيز الابتدائية لكل من A و B متساوية، فإلى كم يحتاج من الزمن ليصبح تركيز A أربعة أضعاف تركيز B؟

4.71 بالرجوع إلى تحلل N₂O₅ في سؤال 33.14، قسر كيف يمكنك قياس لضغط الجزئي للغاز N₂O₅ بدلالة الزمن.

4.72 قانون سرعة التفاعل للتفاعل $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ يساوي سرعة التفاعل = k[NO₂]². أي من المتغيرات الآتية سيغير قيمة k: (أ) إذا تضاعف ضغط NO₂. (ب) إذا تم إجراء التفاعل في مذيب عضوي. (ج) إذا تضاعف حجم وعاء التفاعل. (د) إذا انخفضت درجة الحرارة. (هـ) إذا تم إضافة محفز.

14.73 التفاعل بين G₂ مع E₂ لتكوين 2EG طارد للحرارة. التفاعل بين G₂ و X₂ لتكوين 2XG ماص للحرارة. طاقة التنشيط للتفاعل الطارد للحرارة أكبر من طاقة التنشيط للتفاعل الماص للحرارة. ارسم مخططاً لطاقة الوضع لكل من التفاعلين على الرسم البياني نفسه.

14.74 يدرك العامون في الصناعات النووية من خلال تجربتهم أنه لا توجد خطورة من المواد الإشعاعية بعد مرور عشر فترات عمر النصف. احسب كم يبقى من المواد الإشعاعية بعد مرور هذا الوقت (تلميح: التحلل المشع يخضع لقانون لتفاعلات التي من الدرجة الأولى).

14.75 باختصار، طق على تأثير المحفز في كل مما يأتي:

(أ) طاقة التنشيط. (ب) آلية التفاعل. (ج) حرارة التفاعل.

(د) سرعة الخطوة الأمامية. (هـ) سرعة الخطوة العكسية.

أثبت أن قانون سرعة التفاعل الذي تم استنتاجه من آية التفاعل متوافق مع السؤال 14.64 فرع (أ).

89.14 قانون سرعة التفاعل التكاملي للتفاعل من الدرجة صفر $A \rightarrow B$ يساوي $[A]_t = [A]_0 - kt$ (أ) ارسم الخططات الأتية (i) سرعة التفاعل مقابل $[A]_t$ و (ii) $[A]_t$ مقابل t . (ب) اشتق معادلة لمعدل عمر النصف للتفاعل. (ج) احسب الزمن، باستخدام فترات عمر النصف الذي لا يتم عنده تطبيق قانون سرعة التفاعل التكاملي. أي عندما $[A]_t = [A]_0/2$.

90.14 بالمعنى الدقيق للكلمة، فإن قانون سرعة التفاعل الذي تم اشتقاقه في السؤال 77.14 يُطبق على تراكيز محددة من H_2 . وبأخذ قانون سرعة التفاعل العام للتفاعل الشكل الآتي:

$$\text{سرعة التفاعل} = \frac{k_1[\text{NO}]^2[\text{H}_2]}{1 + k_2[\text{H}_2]}$$

k_1 و k_2 ثوابت. اشتق قانون سرعة التفاعل عندما يكون تريمر الهيدروجين عالياً جداً وقليل جداً. هل نتيجة سؤال 14.77 تتوافق مع قانون سرعة التفاعل هنا؟

91.9 (أ) ماذا ستنتج من طاقة التنشيط لتفاعل له ثابت سرعة يتغير بشكل ملحوظ عند تغير درجة الحرارة؟ (ب) إذا كان تفاعل ثنائي الجزيئية يحدث كل مرة عند اصطدام جزيء A مع جزيء B ماذا تستنتج من معامل الاتجاه وطاقة التنشيط للتفاعل؟

92.14 قانون سرعة التفاعل للتفاعل:



يساوي: سرعة التفاعل $= k[\text{NO}_2]^2$. اقترح آية مقبولة للتفاعل، إذا كنت NO_3 مركباً وسيطاً غير مستقر.

93.14 النظير المشع النيوتونيوم - 239 ($t_{1/2} = 2.44 \times 10^5 \text{ yr}$) يستقر في المفاعلات النووية والقنابل الذرية. إذا كان هناك 5.0×10^2 من هذا النظير في قنبلة ذرية صغيرة، فكم من الوقت سيستغرق هذا النظير للاضمحلال، أي أن يصبح وزنها 1.0×10^2 ، وهذه كمية قليلة جداً لضخمة فعالة؟ (تلميح: يتبع الاضمحلال للعناصر المشعة قانون سرعة التفاعل من الدرجة الأولى).

94.14 تحتوي كثير من التفاعلات على محفزات غير متجانسة من الدرجة صفر. أي إن سرعة التفاعل $= k$. مثال على ذلك، تحلل الفوسفين (PH_3) فوق التنجستون (W):



هذا التفاعل لا يعتمد على تراكيز $[\text{PH}_3]$ طالما أن ضغط الفوسفين عالٍ بصورة كافية ($> 1 \text{ atm}$). فسر.

95.95 السيريوم (IV) يؤكسد الثاليوم (I) كما يأتي:

سرعة التفاعل الابتدائية لتكوين XY_2 تساوي $3.8 \times 10^{-3} \text{ M/s}$ والتراكيز الابتدائية لكل من X و Y تساوي 0.26 M و 0.88 M . احسب ثابت سرعة التفاعل للتفاعل.

83.14 انظر إلى التفاعل الآتي:



كيف يمكن متابعة سير التفاعل عن طريق قياس التوصيل الكهربائي للمحلول؟ 84.14 يتفاعل المركب X فتفاعلين من الدرجة الأولى في الوقت نفسه كما يأتي: $X \rightarrow Y$ له ثابت سرعة يساوي k_1 ، و $X \rightarrow Z$ له ثابت سرعة يساوي k_2 . النسبة بينهما $k_1/k_2 = 8.0$ عند 40°C . ما النسبة بينهما عند 300°C ؟ افترض أن قيمة معامل الاصطدام لكل من التفاعلين واحدة.

85.14 خلال السنوات الماضية، تناقص الأوزون في طبقة الستراتوسفير بسرعة كبيرة بواسطة المركبات التي تحتوي على الكربون، والفلور، والكلور (CFCs) مثال على جزيء CFC، ويتحلل بواسطة إشعاع UV:



ويتفاعل الجذر Cl مع الأوزون كما يأتي:

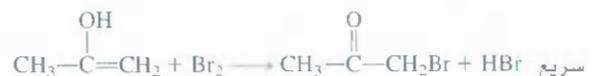
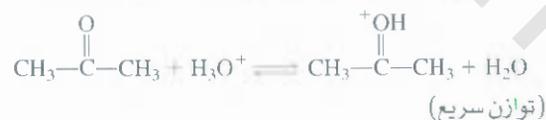


(أ) اكتب التفاعل الكلي للخطوتين الأخيرتين. (ب) ما دور كل من Cl و ClO؟ (ج) لماذا لا يمثل جذر الفلور أهمية في هذه الآلية؟ (د) أحد الاقتراحات المقدمة للتخفيف من تركيز جذور الكلور في طبقة الأستراتوسفير هي إضافة مركب هيدروكربوني مثل (C_2H_6). وضح كيف يعمل ذلك؟

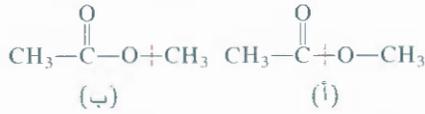
86.14 إذا كانت سيارة موصولة بمحول محفز. فإن التلوث في العشر دقائق الأولى يكون أكبر ما يمكن. لماذا؟

87.14 السترونشيوم - 90. نظير مشع، وهو ينتج من انفجار القنبلة الذرية. ومدة عمر النصف له تساوي 28.1 yr . (أ) احسب ثابت سرعة التفاعل للتفاعل النووي. (ب) بعد مرور 10 فترات عمر النصف، كم يبقى من عينة ^{90}Sr ؟ (ج) احسب عدد السنوات اللازمة لاختفاء 99.0% من ^{90}Sr .

88.14 تم اقتراح الآلية الآتية للتفاعل الذي وُصِفَ في السؤال 64.14:



اقترح تجربة تساعدك على التمييز بين الاحتمالين:



99.14 تم دراسة التفاعل الغازي الآتي عند 290°C بملاحظة التغير في الضغط

بدلالة الزمن في وعاء ثابت الحجم:



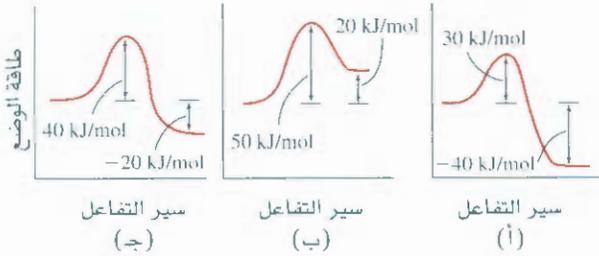
احسب كلاً من درجة التفاعل، وثابت سرعة التفاعل بالاعتماد على البيانات الآتية:

الزمن (s)	$P_t(\text{mmHg})$
0	15.76
181	18.88
513	22.79
1164	27.08

هنا P تساوي الضغط الكلي.

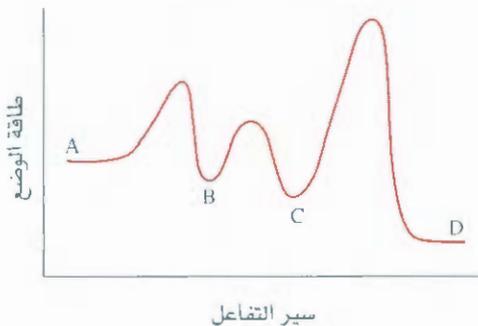
100.14 انظر إلى مخططات طاقة الوضع للتفاعلات الثلاثة الآتية (من اليسار

إلى اليمين). (1) رتب التفاعلات بحسب سرعة كل منها (من الأبطأ إلى الأسرع). (2) احسب ΔH لكل تفاعل، وعين طارد الحرارة وماص الحرارة لكل تفاعل كذلك. افترض أن معامل الاصطدام للتفاعلات الثلاثة هو نفسه.

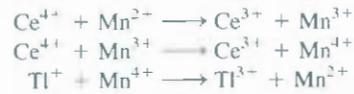


101.14 انظر إلى مخطط طاقة الوضع للتفاعل $A \rightarrow D$

(أ) كم خطوة أولية يتألف منها التفاعل؟ (ب) ما عدد المركبات الوسيطة التي تكونت؟ (ج) أي من الخطوات هي البطيئة؟ (د) هل التفاعل الكلي طارد للحرارة أم ماص لها؟



الخطوات الابتدائية بوجود $\text{Mn}(\text{II})$ كما يأتي:



(أ) عين كلاً من المعفز، والمركبات الوسيطة، والخطوة البطيئة. إذا كنت سرعة التفاعل $k[\text{Ce}^{4+}][\text{Mn}^{2+}]$. (ب) فسّر لماذا يكون التفاعل بعيداً دون محفز. (ج) صنف أنواع المحفزات (متجانسة أم غير متجانسة).

96.4 انظر إلى الخطوات الأولية للتفاعل الآتي:

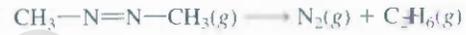


(أ) اكتب تعبير سرعة التفاعل للتغير في B. (ب) اشتق تعبيراً لتركيز B عند الحالة الراضخة، أي عندما تتحلل B إلى C وبسرعة تتينه نفسها من A.

97.4 في تفاعلات الحالة الغازية، يمكننا استبدال تعابير التركيز في المعادلة (3.14) بالضغط للغازات المتفاعلة. (أ) اشتق المعادلة، حيث P_0 و P_t الضغوط عند $t = 0$ و $t = t$ على التوالي.

$$\ln \frac{P_t}{P_0} = -kt$$

ب- انظر إلى تحليل الأوزميثان:



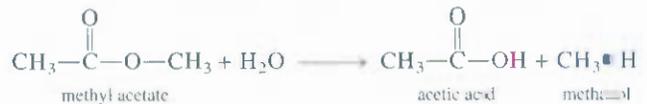
الجدول الآتي يحتوي على البيانات التي تم جمعها عند 300°C :

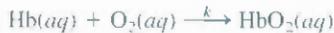
الزمن (s)	الضغط الجزئي للأوزميثان (mmHg)
0	284
100	220
150	193
200	170
250	150
300	132

هل هذه القيم تتوافق مع قانون سرعة التفاعل من الدرجة الأولى؟ إذا كانت كذلك، عين ثابت سرعة التفاعل باستخدام الرسم كما هو موضح في الشكل 14.7. (ب) عين ثابت سرعة التفاعل من مدة عمر النصف.

98.4 تميّه أسيتات الميثيل:

تتضمن كسر الرابطة $\text{C}-\text{O}$. هناك احتمالان هما:



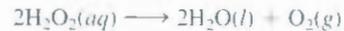


التفاعل من الدرجة الثانية و $k = 2.1 \times 10^6 \text{ M.s}$ عند 37°C . (التفاعل من الدرجة الأولى بالنسبة إلى الأوكسجين والهيموجلوبين)، تركيز Hb و O_2 في الدم عند الرئة بالنسبة إلى الشخص البالغ يساوي $3 \times 10^{-6} \text{ M}$ و $1.4 \times 10^{-6} \text{ M}$ على التوالي.

(أ) احسب سرعة تكون (HbO_2) (ب) احسب استهلاك O_2 .
(ج) تزداد سرعة تكون HbO_2 إلى $1.4 \times 10^{-6} \text{ M.s}$ خلال المارين الرياضية وذلك تجاوباً مع زيادة سرعة الأيض. افترض أن تركيز Hb يبقى ثابتاً، ماذا يجب أن يكون تركيز O_2 لتواصل سرعة تكوين HbO_2 ؟

102.14 احترق مصنع متخصص في تقيية العناصر الانتقالية. وتم نصح رجال الإطفاء بعدم إطفاء الحريق باستعمال الماء. لماذا؟

103.103 طاقة التنشيط لتحلل فوق أكسيد الهيدروجين:



تساوي 42 kJ/mol ، ولكن بعد استخدام الأنزيم بوصفه محفزاً فإن طاقة التنشيط تصبح 7.0 kJ/mol . احسب درجة الحرارة التي عندها يصبح التفاعل بغياب الأنزيم يسير بسرعة التفاعل بوجود الأنزيم عند 20°C . افترض أن معامل الاصطدام A نفسه في كلتا الحالتين:

104.14 في عملية الأيض، يحل الهيموجلوبين (Hb) الأوكسجين ليكون أوكسي هيموجلوبين (HbO_2) كما في المعادلة الآتية:

أسئلة خاصة

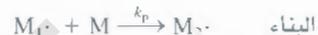
105.14 يوجد البولي إيثيلين في كثير من المواد، مثل أنابيب المياه، والزجاجيات، والمواد الكهربية، والدمى، والمغلفات البريدية، والبوليمر مادة كتلتها المولية عالية جداً، وهي عبارة عن تجمع كبير لجزيء الإيثيلين (الوحدة الأساسية تدعى مونمر) (ارجع إلى الصفحة 369). الخطوة الأولية:



$\text{R}\cdot$ (تدعى جذر) تتفاعل مع جزيء الإيثيلين (M) ليكون جذراً آخر:



يتفاعل $\text{M}_1\cdot$ أيضاً مع مونمر آخر لتكبر سلسلة البوليمر:



هذه الخطوة تعيد نفسها مئات المرات مع وحدات المونمر. وتنتهي عملية البناء عندما تتحد جزيئات من الجذور:



(أ) الجزيء الذي يبدأ التفاعل في عملية البلمرة يدعى فوق أكسيد البنزويل $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2]$



هنا تفاعل من الدرجة الأولى، وعمر النصف لفوق أكسيد البنزويل عند 100°C يساوي 19.8 min . (أ) احسب ثابت سرعة التفاعل (min^{-1}) للتفاعل. (ب) إذا كان عمر النصف لفوق أكسيد البنزويل يساوي 730 h أو 438 min عند 70°C ، فاحسب طاقة التنشيط kJ/mol لتحلل فوق أكسيد البنزويل؟ (ج) اكتب قوانين سرعة التفاعل للخطوات الابتدائية

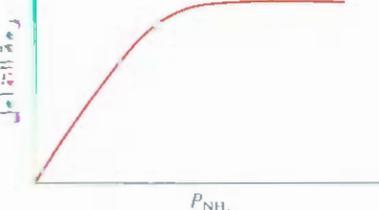
106.14 الإيثانول مادة سامة، إذا تم استهلاكها بكميات زائدة، فقد يؤدي ذلك إلى إقلاق وظائف الجهاز التنفسي والقلب عن طريق التدخل في الناقلات العصبية في الجهاز العصبي. في جسم الإنسان، يتم استقلاب الإيثانول بواسطة أنزيم الكحول النازع للهيدروجين ليتحول إلى سيئلهيد الذي يسبب (الأحماض المعوية).

(أ) استناداً إلى معرفتك بحركيات الأنزيمات، فسّر، في حفلات تنوير المشروبات الكحولية الشرب (أي استهلاك الكحول بكميات كبيرة وبسرعة) قد يكون هذا مميتاً. (ب) الميثانول أشد سمية من الإيثانول يتم استقلابهما عن طريق أنزيم الكحول النازع للهيدروجين الذي يؤدي إلى العمى أو الموت، الإيثانول هو الترياق المضاد للتسمم بالميثانول. فسّر كيف تعمل هذه الطريقة؟

107.14 عند درجة حرارة مرتفعة معينة، تتحلل الأمونيا على سطح معيّن التجسّست كما يأتي:



صف آلية التفاعل من خلال مخطط الرسم بين سرعة التفاعل مقابل ضغط الأمونيا.



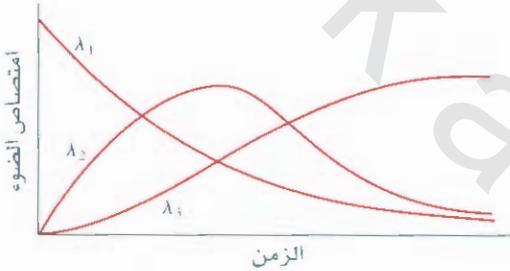
من درجة التفاعل. وثابت سرعة التفاعل (تلميح: استخدام المعادلة التي وردت في المسألة 108.14).

11.14 طاقة التنشيط للتفاعل:



تساوي $2.4 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$. احسب النسبة المئوية للزيادة في سرعة التفاعل من 600 K إلى 606 K. علق على نتائجك.

11.14 تم متابعة سرعة التفاعل باستخدام امتصاص الضوء للمواد المتفاعلة والنواتج بدلالة أطوال الموجات ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$) مع مرور الوقت. أي من الآليات الآتية تتوافق مع نتائج التجارب؟

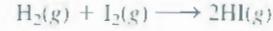


108. العلاقة الآتية تبين اعتماد عمر النصف للتفاعل ($t_{1/2}$) على تركيز المادة المتفاعلة الابتدائي $[A]_0$:

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{[A]_0^{n-1}}$$

n هي درجة التفاعل. أثبت هذا الاعتماد للتفاعلات من الدرجات: صفر، والأولى، والثانية.

109. ثابت سرعة التفاعل للتفاعل الغازي الآتي:



يساوي $2.42 \times 10^{-2} \text{ M/s}$ عند 400°C . بداية تم وضع مولات متساوية

من H_2 و I_2 في وعاء عند 400°C ، وكان الضغط الكلي يساوي

16.38 mmHg (أ) ما سرعة التفاعل الابتدائية (M/min) لتكوين HI

(ب) ما سرعة تكوين HI وتركيز HI (بالمولارية) بعد مرور 10.0 دقيقة.

110. عندما يتغير تركيز A في التفاعل $A \longrightarrow B$ من 1.2 إلى 0.60 M، فإن عمر النصف سيزداد من 2.0 min إلى 4.0 min عند 25°C . احسب كلاً

إجابة التمارين التطبيقية

4.14 66s ، 5.14 $\cdot 1.2 \times 10^3 \text{ s}$ ، 6.14 (أ) 3.2 min

(ب) 2.1 min ، 7.14 ، 240 kJ/mol ، 8.14 ، $3.13 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$

9.14 (أ) $\text{NO} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}$ ، (ب) NO_3 ، (ج) الخطوة الأولى هي الخطوة المحددة للسرعة.

4-1 سرعة التفاعل = $\frac{\Delta[\text{CH}_4]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$ 1-4
2-4 (أ) 0.0713 M/s ، (ب) -0.052 M/s

4-3 سرعة التفاعل = $k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]$; $k = 8.1 \times 10^{-2} / \text{M} \cdot \text{s}$

الاتزان بين غاز N_2O_4 عديم اللون) وغاز NO_2 (البنّي اللون) يبذل تكوين الغاز الأخير بزيادة درجة الحرارة من الأسفل إلى الأعلى).



الاتزان الكيميائي Chemical Equilibrium

مفاهيم أساسية

الاتزان الكيميائي: يصف الاتزان الكيميائي الحالة التي تتساوى عندها سرعتها كل من التفاعل الأمامي والعكسي، مع بقاء تراكيز المواد المتفاعلة والنتيجة ثابتة بمرور الوقت. ويتم التعبير عن هذه الحالة من الاتزان الكيميائي بثابت الاتزان، وبحسب طبيعة المواد المتفاعلة، يتم التعبير عنها بالمولارية (للمحاليل) أو بالضغط الجزئية (للغازات). يوفر لنا ثابت الاتزان معلومات عن اتجاه التفاعل العكسي للتفاعل والتراكيز عند الاتزان.

العوامل التي تؤثر في الاتزان الكيميائي: يمكن أن يؤثر تغير التركيز في اتجاه الاتزان. أي الكميات النسبية للمواد المتفاعلة والنتيجة. التغير في الضغط والحجم له التأثير نفسه في الغازات عند الاتزان. تغير درجة الحرارة هو العامل الوحيد الذي يؤثر في قيمة ثابت الاتزان. الحفّاز يزيد من سرعة التفاعلين الأمامي والعكسي، ولكنه لا يؤثر في اتجاه الاتزان أو ثابت الاتزان.

موضوعات الفصل

1.15 مفهوم الاتزان 497

ثابت الاتزان

2.15 طرق التعبير عن ثوابت الاتزان 500

الاتزان المتجانسة • ثابت الاتزان والوحدات • الاتزان غير المتجانسة • شكل K ومعادلة الاتزان • ملخص قواعد كتابة قوانين مصطلحات ثابت الاتزان.

3.15 ماذا يخبرنا ثابت الاتزان؟ 507

توقع اتجاه التفاعل • حساب التراكيز عند الاتزان

4.15 العوامل التي تؤثر في الاتزان الكيميائي 512

قاعدة ليشتاليه • التغيرات في التراكيز • التغيرات في الضغط والحجم • التغيرات في درجة الحرارة • تأثير الحفّاز • ملخص للعوامل التي قد تؤثر في اتجاه الاتزان



نشاط تفاعلي

ملخص النشاط

3. الفعالية: تعيين انتراكيز من ثابت الاتزان (3.15)

4. رسوم متحركة: قاعدة ليشتاليه (4.15)

1. رسوم متحركة: الاتزان الكيميائي (1.15)

2. الفعالية: تعيين ثابت الاتزان (3.15)

1.15 مفهوم الاتزان The Concept of Equilibrium

رسوم متحركة الاتزان

الكيماوي ARIS
رسوم متحركة.



الماء السائل في اتزان مع بخاره في وعاء مغلق على درجة حرارة الغرفة.

يسير القليل من لتفاعلات الكيمائية في اتجاه واحد، ولكن معظمها يسير في اتجاه معكوس. يتجه التفاعل في اقداية لتكوين المواد الناتجة، وما إن تبدأ هذه الجزيئات بالتكوّن، حتى يبدأ التفاعل المعكوس تكوين المواد المتفاعلة، و قدما تتساوى سرعة التفاعل الأمامي مع سرعة التفاعل المعكوس. وان تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة تبقى ثابتة م مرور الزمن، وهنا يكون التفاعل بحالة اتزان كيميائي.

الاتزان الكيماوي عملية ديناميكية. ويمكن تشبيهها بعملية نقل المتزلجين على الثلج. حيث يشبه حافلة تنقل ازلجين إلى أعلى المنحدر ليتزلجوا. وستبقى هذه الحافلة متحركة. وعدد المتزلجين يبقى ثابتاً سواء كانوا أعلى اسحدر أو أسفله. لاحظ أن الاتزان الكيماوي يحتوي على مواد مختلفة من المواد المتفاعلة والمواد الناتجة. ويدعى الاتزان بين الحالات الفيزيائية للمادة نفسها **اتزاناً فيزيائياً**، وذلك لأن التغيرات التي تحصل هي تغيرات فيزيائية فقط. إن تبخر الماء في وعاء مغلق على درجة حرارة معينة مثال على هذا الاتزان الفيزيائي. وهنا يتساوى عدد جزيئات H_2O التي تغادر وعدد الجزيئات التي تعود إلى السائل:



(تكر من الفصل 4 أن وجود السهمين يعني أن التفاعل معكوس). إن دراسة الاتزان الفيزيائي يعطي معلومات مفيدة، مثل الضغط البخاري الاتزاني (راجع الفقرة 6.12). ومع ذلك، فلد الكيماويين اهتمام خاص بالاتزان الكيماوي، مثل تفاعل المعكوس الذي يحتوي على ثاني أكسيد النيتروجين (NO_2) ورباعي الأكسيد ثنائي اليتروجين (N_2O_4).



حت يمكن متابعة سير التفاعل بسهولة: لأن غاز N_2O_4 لا لون له، أما NO_2 فلونه بني غامق يمكن رؤيته بوضوح في الماء الملوّث. افرض أن هناك كمية معروفة من N_2O_4 تم حقنها في قارورة مفرّغة من الهواء، عندها، سيظهر لنا اللون البني، وهذا يعني تكوين جزيئات NO_2 .

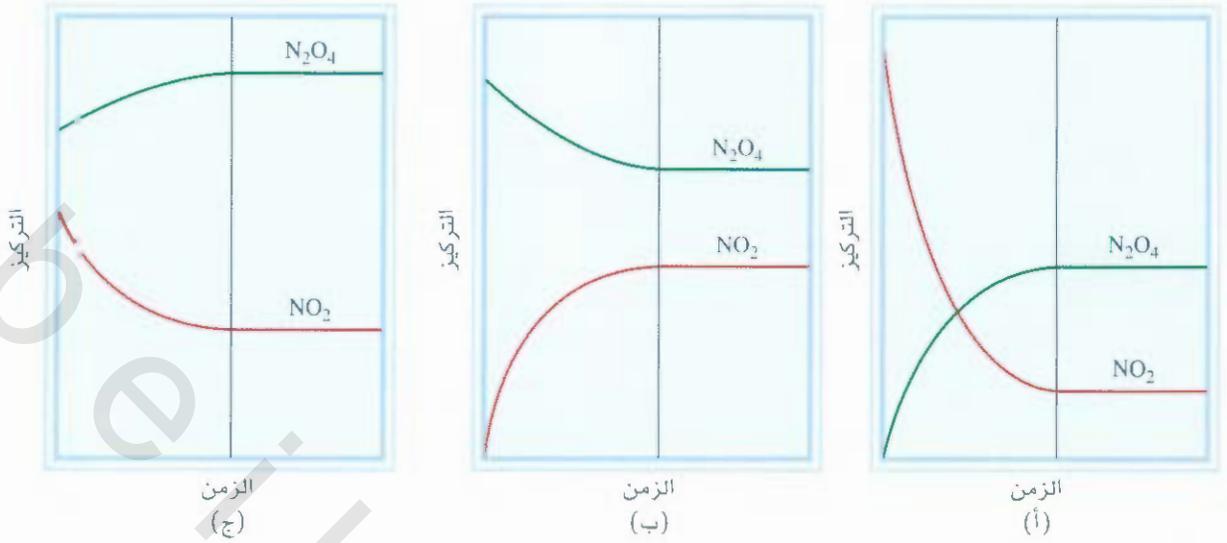
وتعداد درجة اللون عند استمرار تفكك N_2O_4 حتى الوصول إلى حالة الاتزان. بعد هذه الحالة، لن نلاحظ أي تغيير على درجة اللون. وبالتجربة، نجد أننا نستطيع الوصول إلى حالة الاتزان هذه إذا بدأنا بغاز NO_2 النقي، أو بمخلوط من N_2O_4 و NO_2 وفي كل حالة، ستلاحظ أولاً تغيراً في اللون بسبب تكوّن NO_2 (إذا زادت درجة اللون) أو نضوب NO_2 (إذا تلاشى اللون)، حتى يثبت لون NO_2 ولا يتغير. يعتمد تغير تراكيز NO_2 و N_2O_4 في تفاعلات مختلفة (الشكل 1.15) على درجة الحرارة والكميات الابتدائية لكل من NO_2 و N_2O_4 .

ثست الاتزان The Equilibrium Constant

يبس الجدول 1.15 بعض نتائج التجارب لهذا التفاعل عند $25^\circ C$. ولقد تم التعبير عن تركيز الغازات بالمولارية التي يعين حسابها من عدد مولات الغاز الابتدائية، وحجم الوعاء باللترا. لاحظ أن تراكيز NO_2 و N_2O_4 عند الاتزان تتغير بحسب التراكيز الابتدائية. ويمكن أن نبعث عن علاقة بين $[NO_2]$ و $[N_2O_4]$ الموجودة عند الاتزان إذا تم إعطاء النسبة بين تركيزيهما، إن أبسط نسبة تساوي $[NO_2]^2 / [N_2O_4]$ ، تعطي نتائج مشتتة.



غازات NO_2 و N_2O_4 عند الاتزان.



الشكل 1.15

التغير في تراكيز NO_2 و N_2O_4 مع الزمن في ثلاث حالات (أ) بداية فقط NO_2 موجود. (ب) N_2O_4 فقط موجود. (ج) بداية مخلوط من NO_2 و N_2O_4 موجود. وفي كل حالة، ينشأ الاتزان يمين الخط العمودي.

ولكن إذا تم اختبار علاقات رياضية محتملة أخرى، فإننا سنجد أن النسبة $[NO_2]^2/[N_2O_4]$ عند الاتزان يعطي قيمة ثابتة بمعدل 4.63×10^{-3} ، مهما كان التركيز الابتدائي الموجود:

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4.63 \times 10^{-3} \quad (1.15)$$

لاحظ أن رقم الأس 2 في $[NO_2]^2$ هو المعامل التكافئي نفسه في المعادلة المعكوسة. وهذا يؤدي إلى أن لكل تفاعل معكوس نسبة حسابية محددة بين تراكيز المواد الناتجة والمتفاعلة عند الاتزان التي لها قيمة ثابتة ونستطيع أن نعلم هذه المناقشة على التفاعل المعكوس الآتي:



25°C عند ($NO_2 - N_2O_4$)

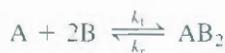
الجدول 1.15

نسبة التراكيز عند الاتزان		التراكيز عند الاتزان (M)		التراكيز الابتدائية (M)	
$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$	$\frac{[NO_2]}{[N_2O_4]}$	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$
4.65×10^{-3}	0.0851	0.643	0.0547	0.670	0.000
4.66×10^{-3}	0.102	0.448	0.0457	0.446	0.0500
4.60×10^{-3}	0.0967	0.491	0.0475	0.500	0.0300
4.60×10^{-3}	0.0880	0.594	0.0523	0.600	0.0400
4.63×10^{-3}	0.227	0.0898	0.0204	0.000	0.200

هذا التفاعل المعكوس a, b, c, d معاملات تكافئية للمواد المتفاعلة A, B, C, D . وثابت الاتزان للتفاعل عند درجة حرارة معينة هو:

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (2.15)$$

المعادلة (2.15) شكل حسابي لقانون فعل الكتلة. وهي عبارة عن علاقة بين تراكيز المواد المتفاعلة والنتيجة عند الاتزان، وهي كمية تدعى ثابت الاتزان. يُعرّف ثابت الاتزان بأنه عبارة عن حاصل القسمة البسيط هو حاصل ضرب تراكيز المواد الناتجة، وكل منها مرفوع لقوة تساوي الرقم التكافئية الموجود في المعادلة الموزونة. وتطبق الطريقة نفسها على تراكيز المواد المتفاعلة عند الاتزان في المقام. تقوم هذه الصيغة على أدلة تجريبية بحتة كما مر معنا في افاعل $N_2O_4 \rightleftharpoons NO_2$. وثابت الاتزان له أصل في الديناميكا الحرارية. حيث سيناقتش في الفصل 18. ومع ذلك يمكننا أن نلقي الضوء على K من حركيات التفاعلات الكيميائية. دعنا نفترض أن هذا التفاعل المعكوس يحدث في حلوة واحدة أولية في الاتجاهين: الأمامي والعكسي:



سرعة التفاعل الأمامي (forward):

$$k_f \text{ السرعة} = k_f[A][B]^2$$

وسرعة التفاعل العكسي (reverse):

$$k_r \text{ السرعة} = k_r[AB_2]$$

k_f و k_r ثوابت السرعة لاتجاهي التفاعل الأمامي والعكسي. على التوالي. عند الاتزان، وعندما لا يحدث أي تغيير، فإن سرعة التفاعل الأمامي يجب أن تساوي سرعة التفاعل العكسي:

$$\text{سرعة} = \text{سرعة}$$

أو

$$k_f[A][B]^2 = k_r[AB_2]$$

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

ون كلاً من k_f و k_r لهما قيم ثابتة على درجة حرارة معينة، فإن النسبة بينهما ثابتة أيضاً وتساوي ثابت الاتزان K_c .

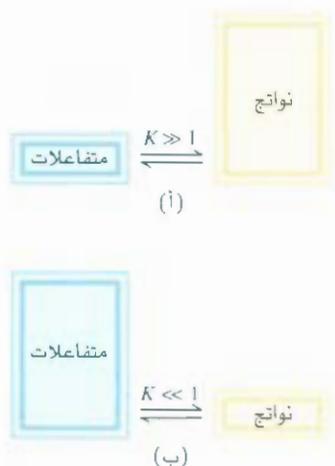
$$\frac{k_f}{k_r} = K_c = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

إذن، K_c ثابت بغض النظر عن تراكيز المواد المتفاعلة عند الاتزان؛ لأنها تساوي k_f/k_r ، دائماً، حاصل قسمة كميتين ثابتتين عند درجة حرارة معينة. ولأن ثابت السرعة يعتمد على درجة الحرارة [انظر المعادلة (14.19)]، فإن هذا يؤدي إلى أن ثابت الاتزان يجب أن يعتمد أيضاً على درجة الحرارة.

وأخيراً، نلاحظ أنه إذا كان ثابت الاتزان أكبر بكثير من 1 (أي أن $K \gg 1$)، فإن الاتزان سيميل إلى يمين التفاعل، ويفضل المواد الناتجة. وفي المقابل، إذا كان ثابت الاتزان أقل بكثير من 1 (أي إن $K \ll 1$) فإن الاتزان سيميل إلى اليسار، ويفضل المواد المتفاعلة (الشكل 2.15).

بالنظر إلى المعادلة الكيميائية، يشار إلى المواد التي إلى يسار السهم بالمواد المتفاعلة (المتفاعلات). في حين يشار إلى المواد التي إلى يمين السهم بالنواتج (المواد الناتجة).

لراجعة ميكانيكا التفاعل انظر الفقرة 5.14.



الشكل 2.15

(أ) عند الاتزان، المواد الناتجة أكثر بكثير من المواد المتفاعلة، وعندها يقال: إن الاتزان يميل إلى اليمين. (ب) في الوضع المعاكس، المواد المتفاعلة أكثر بكثير من المواد الناتجة، ويقال عن الاتزان: إنه يميل إلى اليسار.

الإشارات \gg و \ll تعني "أكثر بكثير" و "أقل بكثير" على التوالي.

2.15 طرق التعبير عن ثوابت الاتزان Ways of Expressing Equilibrium Constants

لاستخدام ثوابت الاتزان، لا بد لنا من التعبير عنها بدلالة تراكيز المواد المتفاعلة والناجمة. ومرشدنا الوحيد هو قانون فعل الكتلة [المعادلة (2.15)]. لأن تراكيز المواد المتفاعلة والناجمة يمكن أن يتم التعبير عنها بوحدة مختلفة. ولأن الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والناجمة واحدة كذلك، فإن هناك أكثر من طريقة للتعبير عن ثابت الاتزان للتفاعل نفسه. وسنبدأ بالتفاعلات التي فيها المواد المتفاعلة والناجمة كلها بالطور نفسه.

الاتزان المتجانسة Homogeneous Equilibria

يُطبق مصطلح **الاتزان المتجانس** على التفاعل الذي تكون فيه المواد المتفاعلة جميعها بالطور نفسه. ويعدّ تحلل غاز N_2O_4 مثلاً على اتزان متجانس غازي. إن ثابت الاتزان وكما ورد سابقاً في المعادلة (1.15) يساوي

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

لاحظ أن K_c تعني أنه تم التعبير عن التراكيز بالمول لكل لتر، وبالنسبة إلى الحالة الغازية، فإن التعبير عن التراكيز للمواد المتفاعلة والناجمة يكون بالضغط الجزئية. ومن المعادلة (8.5) نرى أنه عند تثبيت درجة الحرارة فإن الضغط P يتناسب طردياً مع التركيز بالمول لكل لتر للغاز؛ أي إن $P = (n/V) RT$. إذن، للاتزان الآتي:



يمكننا أن نكتب

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} \quad (3.15)$$

في هذه المعادلة، P_{NO_2} و $P_{N_2O_4}$ هما ضغطان جزئيان عند الاتزان (بالأتموسفير) لكل من NO_2 و N_2O_4 على التوالي. ويعني K_p أن التعبير عن التراكيز يكون بالضغط (P).

عموماً، K_c لا يساوي K_p لأن الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة والناجمة لا تساوي تراكيزها التي يتم التعبير

عنها بالمول لكل لتر. ويمكن اشتقاق علاقة بين K_c و K_p كما يأتي. انظر إلى الاتزان الآتي:



في هذا الاتزان، a ، b معاملان تكافئيان. ثابت الاتزان K_c يساوي

$$K_c = \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

والتعبير عن K_p يساوي

$$K_p = \frac{P_B^b}{P_A^a}$$

في هذه المعادلة، P_B و P_A ضغطان جزئيان لمادتي B و A . افترض أن الغاز يتصرف بشكل مثالي،

$$P_A V = n_A RT$$

$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

في هذه المعادلة، V هو حجم الوعاء بالترتات. أيضًا

$$P_B V = n_B RT$$

$$P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

وبتعمييض هذه المعادلات في التعبير عن ثابت الاتزان K_p ، نحصل على:

$$K_p = \frac{\left(\frac{n_B RT}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A RT}{V}\right)^a} = \frac{\left(\frac{n_B}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^a} (RT)^{b-a}$$

الآن وحدات كل من nb/V و na/V هي مول لكل لتر، ويمكن أن يحل محلها التعبيران $[B]$ و $[A]$

$$K_p = \frac{[B]^b}{[A]^a} (RT)^{\Delta n}$$

$$= K_c (RT)^{\Delta n} \quad (4.1)$$

في هذه المعادلة

$$\Delta n = b - a$$

عدد مولات الغاز في المواد المتفاعلة - عدد مولات الغاز في المواد الناتجة =

و- يتم التعبير عن الضغط بالأتوموسفير، فإن ثابت الغاز R يساوي $0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol}$ ، عندها، يمكننا أن نربط العلاقة بين K_p و K_c كما يأتي:

لاستخدام هذه المعادلة، الضغوط في K_p يجب أن تكون بالأتوموسفير.

$$K_p = K_c (0.0821T)^{\Delta n} \quad (5.15)$$

عمومًا $K_p \neq K_c$ إلا عندما تكون $\Delta n = 0$ ، وفي هذه الحالة، يمكن كتابة المعادلة (5.15) كما يأتي:

$$K_p = K_c (0.0821T)^0$$

$$= K_c$$

أي عدد يتم رفعه للقوة صفر يساوي 1

مثال آخر على الاتزان المتجانس: تأين حمض الأسيتيك (CH_3COOH) في الماء:



ثابت الاتزان يساوي

$$K_c' = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

استخدمنا K_c' هنا لنميزه عن ثابت الاتزان النهائي الذي سيتم اشتقاقه بعد قليل). على أي حال، فإنه في 1 L أو 100 g من الماء يوجد $1000\text{g}/(18.02)\text{g/mol}$ ، أو 55.5 مولا من الماء. لذلك، فإن تركيز الماء أو $[\text{H}_2\text{O}]$ يساوي

55.5 mol/L أو 55.5 M. وتلاحظ أن التركيز عالي نسبيًا مقارنة بتركيز المواد الأخرى في المحلول (عادة M ، أو أقل)، ويمكننا أن نفترض أن تركيز الماء لا يتغير بشكل ملحوظ خلال التفاعل. إذن، يمكننا أن نعدّ $[H_2O]$ يبقى ثابتًا. ونعيد الآن كتابة ثابت الاتزان كما يأتي:

$$K_c = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

هنا

$$K_c = K'_c[H_2O]$$

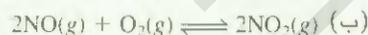
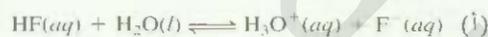
ثابت الاتزان والوحدات Equilibrium Constant and Units

عمومًا، ليس من الضروري كتابة وحدات لثابت الاتزان، ويعرّف ثابت الاتزان بمصطلح النشاط أكثر من التركيز، للنموذج المثالي، نشاط أي مادة عبارة عن النسبة بين التركيز (أو الضغط الجزئي) إلى القيمة القياسية التي تساوي 1 M (أو 1 atm). هذه الطريقة تلفي الوحدات جميعها، ولكنها لا تغيّر قيمة التركيز أو الضغط. ومن ثم لا توجد وحدات لثابت الاتزان: K . ستعامل انزانات الحمض - القاعدة وانزانات الذائبية في الفصلين 16 و 17 على هذا الأساس كذلك.

الأنشطة في المحاليل غير المثالية لا تساوي التراكيز تمامًا. وفي بعض الحالات، تصبح الفروق واضحة. وهنا سنعامل الأنظمة جميعها على أنها مثالية. لا إذا قيل غير ذلك.

مثال 1.15

اكتب K_c و K_p للتفاعلات المعكوسة الآتية جميعها عند الاتزان إذا كان ممكنًا:



الاستراتيجية: يجب أن نتذكر دائمًا أن: (1) يطبق K_p على التفاعلات الغازية (2) لا يظهر تركيز المذيب (عادة ماء) في تعبير ثابت الاتزان.

الحل: (أ) بسبب عدم وجود غازات، لا يطبق K_p وإنما K_c هو الذي سيطبق

$$K'_c = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF][H_2O]}$$

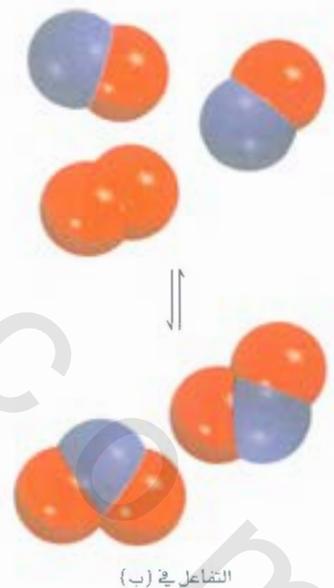
HF حمض ضعيف. إذن، كمية الماء المستهلكة في تأين الحمض قليلة جدًا، مقارنة مع كمية الماء الموجودة أصلاً بوصفها مذيبًا. لذا، يمكننا الآن إعادة كتابة ثابت الاتزان كما يأتي:

$$K_c = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]}$$

(ب)

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2[O_2]} \quad K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{NO}^2 P_{O_2}}$$

(تبع)



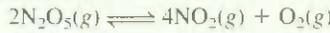
(ج) ثابت الاتزان K'_c :

$$K'_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

ولأن كمية الماء التي تنتج من التفاعل مهمة مقارنةً مع الماء بوصفه مذيباً، فإن تركيز الماء لا يتغير. ومن هنا، نستطيع كتابة ثابت اتزان جديد كما يأتي:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

تمرين تطبيقي: اكتب K_c و K_p لتحلل خامس أكسيد النيتروجين:



مسألة مشابهة: 8.15

مثال 2.15

ثوابت الاتزان F_p لتحلل خامس كلوريد الفوسفور إلى ثالث كلوريد الفوسفور وجزيء الكلور:



يساوي 1.05 عند 250°C . فإذا كانت الضغوط الجزئية عند الاتزان لكل من PCl_3 و PCl_5 تساوي 0.875 atm و 0.463 atm على التوالي. احسب الضغط الجزئي لغاز Cl_2 عند الاتزان عند 250°C .

الاستراتيجية: وحدات تراكيز الغازات المتفاعلة بالأتوموسفير atm. لذا، يمكننا الآن كتابة ثابت الاتزان، K_p . ومن قيمة K_p والضغوط الجزئية عند الاتزان لكل من PCl_3 و PCl_5 ، يمكننا أن نجد P_{Cl_2} .

الحل: أولاً، نكتب K_p بدلالة الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}}$$

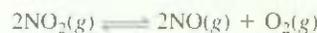
ولأن الضغوط الجزئية معروفة، نكتب

$$1.05 = \frac{(0.463)(P_{\text{Cl}_2})}{(0.875)}$$

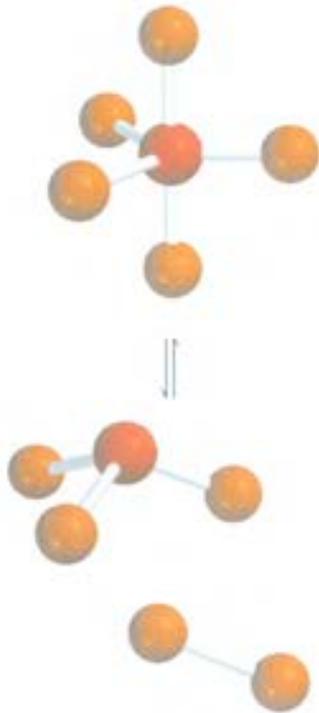
$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{(1.05)(0.875)}{(0.463)} = 1.98 \text{ atm}$$

تحقق: لاحظ أننا أضفنا atm بوصفه وحدة للغاز Cl_2

تمرين تطبيقي: ثابت الاتزان K_p للتفاعل



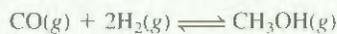
يساوي 158 عند 1000 K. احسب P_{O_2} إذا كان $P_{\text{NO}_2} = 0.400 \text{ atm}$ و $P_{\text{NO}} = 0.270 \text{ atm}$.



مسائل مشابهة: 17.15

مثال 3.15

يتم تصنيع الميثانول (CH_3OH) كما في التفاعل الآتي:



ثابت الاتزان (K_c) للتفاعل يساوي 10.5 عند 220°C .

احسب قيمة K_p عند درجة الحرارة نفسها.

الاستراتيجية: العلاقة بين K_p و K_c معطاة في المعادلة (5.15). احسب التغير في عدد جزيئات الغاز من المواد المتفاعلة إلى المادة الناتجة. تذكر أن:

$$\Delta n = \text{عدد مولات الغازات الناتجة} - \text{عدد مولات الغازات المتفاعلة}$$

ما وحدة درجة الحرارة التي يجب أن نستخدمها؟

الحل: العلاقة بين K_p و K_c تساوي

$$K_c (10.082) \Delta n = K_p$$

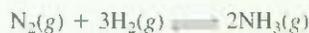
$$\text{ولأن } K = 273 + 220 = 493 \text{ K و } \Delta n = 3 - 1 = 2 -$$

لدينا الآن

$$K_p = (0.0821 \times 493)^2 (10.5) \\ = 6.41 \times 10^{-3}$$

تحقق: لاحظ أن K_p كمية دون وحدات. مثل K_c . وهذا المثال يبين لنا أننا نحصل على قيمتين مختلفتين لثابت الاتزان للتفاعل نفسه، وهذا يعتمد على كيفية التعبير عن الاتزان؛ إما بالمول لكل لتر أو بالأتوموسفير.

تمرين تطبيقي: للتفاعل الآتي:



K_p يساوي 4.3×10^{-4} عند 375°C . احسب K_c للتفاعل.



مسألة مشابهة: 15.15

الاتزان غير المتجانسة Heterogeneous Equilibria

يدعى التفاعل المعكوس الذي يحتوي على مواد متفاعلة وناتجة في أطوار مختلفة الاتزان غير المتجانس. فمثلاً، عند تسخين كربونات الكالسيوم في وعاء مغلق، كما في الاتزان الآتي:



هناك مادتان في حالة الصلابة، ومادة واحدة في الحالة الغازية، لذلك لدينا ثلاثة أطوار منفصلة عند الاتزان. يمكننا أن نكتب ثابت الاتزان كما يأتي:

$$K_c' = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]} \quad (6.15)$$

وكما نعلم، فإن تركيز المادة الصلبة مثل كثافتها، خاصة لا كمية، ولا تعتمد على كمية المادة الموجودة. لاحظ أن وحدات التركيز (مول لكل لتر) يمكن تحويلها إلى وحدات الكثافة (جرام لكل cm^3) والعكس صحيح.

ولهذا السبب، يمثل المصطلحان $[\text{CaO}]$ و $[\text{CaCO}_3]$ كميات ثابتة، ويمكن ضمهما إلى ثابت الاتزان. وباستطاعتنا تبسيط ثابت الاتزان كما يأتي:

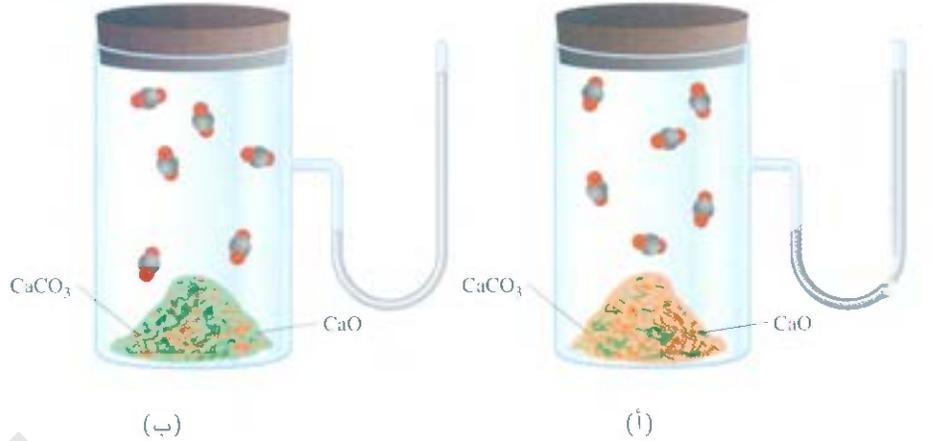
$$\frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} K_c' = K_c = [\text{CO}_2] \quad (7.15)$$



الكلسيات المعدنية مكون من كربونات الكالسيوم كما في الطباشير والرخام

الشكل 3.15

ضغط CO_2 عند الاتزان في (أ) و (ب) نفسه عند درجة الحرارة نفسها على الرغم من اختلاف كمية $CaCO_3$ ممثلاً باللون البرتقالي و CaO (ممثلاً باللون الأخضر).



يمتدنا أن نغير في K_c - ثابت الاتزان الجديد - عن تركيز وحيد فقط، وهو عن CO_2 ، ولنتذكر دائماً أن قيمة K_c لا تعتمد على كميات CaO و $CaCO_3$ الموجودة، طالما أن هناك القليل منها موجود عند الاتزان.

يصبح الوضع أسهل إذا حلت التراكيز محل الأنشطة في الديناميكا الحرارية، النشاط للمادة الصلبة النقية يسري 1. إذن، تراعى كل من CaO و $CaCO_3$ يساوي وحدة واحدة. ومن معادلة الاتزان السابقة، يمكننا الآن كتابة $K_c = [CO_2]$ وبشكل مشابه، فإن نشاط السائل النقي أيضاً يساوي 1. لذلك، إذا وجد في المواد المتفاعلة أو الناتجة مواد سائلة، فإننا نستطيع حذفها من مصطلح ثابت الاتزان.

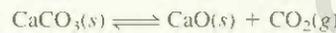
ومن ثم، يمكن كتابة ثابت الاتزان:

$$K_p = P_{CO_2} \quad (8.5)$$

ثابت الاتزان في هذه الحالة يساوي ضغط غاز CO_2 رقمياً، وهذه كمية يسهل قياسها.

مثال 4.15

انظر إلى الاتزان غير المتجانس الآتي:



عند $80^\circ C$ ، فإن ضغط CO_2 يساوي 0.236 atm. احسب (أ) K_p (ب) K_c لهذا التفاعل عند درجة الحرارة هذه.

الإستراتيجية: تذكر أن المواد الصلبة لا تظهر في تعبير ثابت الاتزان. العلاقة بين K_p و K_c معطاة في المعادلة (5.15).

الحل: (أ) باستخدام معادلة (8.15) نكتب:

$$K_p = P_{CO_2} \\ = 0.236$$

(ب) من المعادلة (5.15)، نعلم أن:

$$K_p = K_c(0.0821T)^{\Delta n}$$

(يتبع)

وفي هذه الحالة فإن، $T = 800 + 273 = 1073 \text{ K}$ و $\Delta n = 1$ ، ويمكننا الآن تعويض هذه القيم في المعادلة وسنحصل على:

$$0.236 = K_c(0.0821 \times 1073)$$

$$K_c = 2.68 \times 10^{-3}$$

مسألة مشابهة: 20.15

تمرين تطبيقي: انظر إلى الاتزان الآتي عند 395 K :



الضغط الجزئي لكل غاز يساوي 0.265 atm . احسب K_c و K_p للتفاعل.

شكل K ومعادلة الاتزان K ومعادلة الاتزان

قبل الانتقال من هذه الفقرة، يجب أن نلاحظ أن هناك قاعدتين مهمتين لكتابة ثوابت الاتزان هما:

- إذا كُتِبَ التفاعل المعكوس في الاتجاه المعاكس، فإن قيمة ثابت الاتزان هي مقلوب ثابت الاتزان الأصلي. فمثلاً، إذا كتبنا اتزان $\text{NO}_2 - \text{N}_2\text{O}_4$ عند 25°C مثل:



إذن

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4.63 \times 10^{-3}$$

ومع ذلك، بإمكاننا أن نمثل الاتزان كما يأتي:

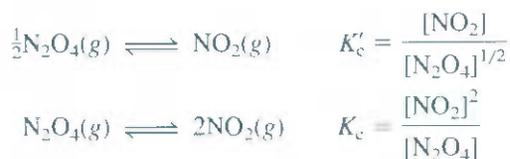


الآن، ثابت الاتزان يساوي:

$$K'_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{4.63 \times 10^{-3}} = 216$$

بإمكانك أن ترى أن $K_c = 1/K'_c$ أو $K_c K'_c = 1.00$ كل من K_c و K'_c ثابتا اتزان ممتن تطبيقهما. ولكن إذا قلنا: إن ثابت الاتزان للتفاعل $\text{NO}_2 - \text{N}_2\text{O}_4$ يساوي 4.63×10^{-3} ، أو 216 فهذا لا معنى له إلا إذا حددنا اتجاه معادلة الاتزان المكتوب.

2. تعتمد قيمة K أيضاً على كيفية وزن معادلة الاتزان. هناك أسلوبان للتعبير عن اتزان تمت كتابته بطريقتين



ويمكننا أن نلاحظ أن هناك علاقة بين القوى الموجودة للتراكيز، وهي أن $K'_c = \sqrt{K_c}$. كما نرى في الجدول 1.15 فإن معدل قيمة $K_c = 4.63 \times 10^{-3}$ ، أي إن $K'_c = 0.0680$.

إذن، إذا تضاعفت المعادلة الكيميائية كلها، فإن قيمة ثابت الاتزان المرافق لها ستكون مربع قيمة ثابت الاتزان الأصلي؛ أما إذا تضاعفت المعادلة الكيميائية ثلاثة أضعاف، فإن قيمة ثابت الاتزان ستصبح مكعب قيمة القيمة الأصلية، وهكذا.

يوضح مثال $\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ مرة أخرى الحاجة إلى كتابة معادلة كيميائية عند كتابة قيمة ثابت الاتزان.

ملخص قواعد كتابة قوانين تعابير ثابت الاتزان

Summary of the Rules for Writing Equilibrium Constant Expressions

1. يتم التعبير عن تراكيز المواد المتفاعلة، وهي في الطور المكثف بالمول لكل لتر؛ ففي الحالة الغازية تم التعبير عن التركيز بالمول لكل لتر أو بالأتوموسفير. وهناك معادلة بسيطة (5.15) تبين العلاقة بين K_p و K_c .
2. تظهر تراكيز المواد المصلية النقية والسوائل النقية (في الاتزان غير متجانسة)، أو السوائل (في الاتزان المتجانسة) في مصطلحات ثابت الاتزان.
3. توجد وحدات لثابت الاتزان K_c أو K_p .
4. عند كتابة قيمة ثابت الاتزان، يجب أن نحدد كلاً من المعادلة الموزونة ودرجة الحرارة.

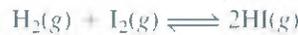
3.5 ماذا يخبرنا ثابت الاتزان؟

What Does the Equilibrium Constant Tell Us?

كم رأينا، فإن حسب ثابت الاتزان كان عن طريق تراكيز المواد عند الاتزان. فما إن تُعرف قيمة ثابت الاتزان، حتى نستخدم معادلة (2.14) لحساب تركيز أي مادة غير معروف تركيزها عند الاتزان، استناداً إلى أن ثابت الاتزان يبقى ثابتاً بثبوت درجة الحرارة. عموماً، تساعدنا قيمة ثابت الاتزان في توقع اتجاه تفاعل المواد للوصول إلى حالة الاتزان، وحساب تراكيز المواد المتفاعلة والنواتجة من الاتزان. وهذه ميزات معرفة قيمة ثابت الاتزان التي ستتضح أكثر في هذه الفقر ..

توقع اتجاه التفاعل Predicting the Direction of a Reaction

ثابت الاتزان K_c للتفاعل الآتي:



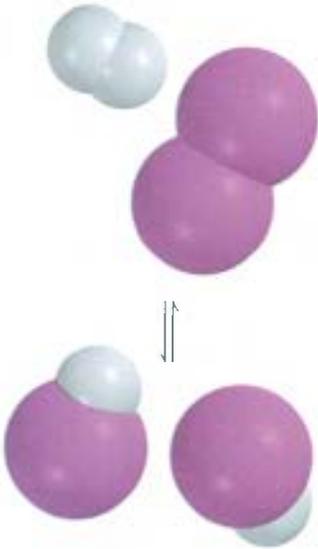
يسوي 54.3 عند 430°C . افترض أنه في تجربة معينة تم وضع 0.243 مول من H_2 ، و 0.146 مول من I_2 و 1.98 مول من HI في وعاء حجمه 1.00 لتر عند 430°C . هل هناك تفاعل يؤدي إلى تكوين H_2 ، و I_2 ، أو الاتجاه لتكوين HI؟ للإجابة عن هذا السؤال، نعوض هذه الأرقام بوصفها تراكيز ابتدائية في معادلة ثابت الاتزان:

$$\frac{[\text{HI}]_0^2}{[\text{H}_2]_0[\text{I}_2]_0} = \frac{(1.98)^2}{(0.243)(0.146)} = 111$$

الجزء 0 يعني تراكيز ابتدائية. إذا تم حساب ناتج قسمة $[\text{HI}]_0^2 / [\text{H}_2]_0[\text{I}_2]_0$ ، وكان الناتج أكبر من K_c ، فإن التفاعل لا يكون في حالة اتزان، ومن ثم، فإن قليلاً من HI سيتفاعل ليكون I_2 ، و H_2 (ما يقلل ناتج قسمة التفاعل). إذن، يتجه التفاعل الكلي من اليمين إلى اليسار ليصل إلى حالة الاتزان.

الكمية التي يتم التعويض فيها تراكيز المواد المتفاعلة الابتدائية تدعى ناتج قسمة التفاعل،

(Reaction quotient). لتعيين اتجاه التفاعل الكلي



الشكل 4.15

اتجاه التفاعل العكسي ليصل إلى حالة الاتزان يعتمد على قيم Q_c و K_c .



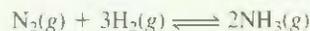
للوصل إلى حالة الاتزان؛ نقارن بين قيم Q_c و K_c .

هناك ثلاثة احتمالات كما يأتي (الشكل 4.15):

- $Q_c < K_c$ ، نسبة تراكيز المواد الابتدائية الناتجة للمتفاعلة قليلة جداً. وللوصل إلى حالة الاتزان، فإن المتفاعلة يجب أن تتحول إلى مواد ناتجة. يتجه التفاعل من اليسار إلى اليمين (استهلاك المواد المتفاعلة، وتكوين المواد الناتجة) للوصول إلى حالة الاتزان.
- $Q_c = K_c$ ، التراكيز الابتدائية تكون تراكيز الاتزان، إذن، فالتفاعل عند الاتزان.
- $Q_c > K_c$ ، نسبة التراكيز الابتدائية للمواد الناتجة إلى نسبة المواد المتفاعلة عالية جداً. وللوصل إلى الاتزان، فإن النواتج يجب أن تتحول للمواد المتفاعلة. ويسير التفاعل من اليمين إلى اليسار (استهلاك المواد الناتجة، وتكوين المواد المتفاعلة).

مثال 5.15

عند بداية التفاعل، كان هناك 0.249 mol من N_2 ، 3.21×10^{-2} mol من H_2 و 6.42×10^{-4} mol من NH_3 في وعاء حجمه 3.50 L عند $375^\circ C$. إذا كان ثابت الاتزان (K_c) للتفاعل



يساوي 1.2 عند درجة الحرارة هذه، هل التفاعل في حالة اتزان؟ إذا كانت الإجابة لا، فيقع اتجاه سير التفاعل.

الاستراتيجية: كميات الغاز الابتدائية (بالمولات) والحجم (بالتترات) معلومة، وهذا يمكّننا من حساب التراكيز بالمولارية. ومن ثم، ناتج قسمة التفاعل (Q_c). كيف تمكّننا مقارنة قيم Q_c و K_c معرفة سير التفاعل إلى اليمين أو إلى اليسار للوصول إلى حالة الاتزان، أو ما إذا كان التفاعل عند الاتزان؟

الحل: التراكيز الابتدائية للمواد المتفاعلة تساوي:

$$[N_2]_0 = \frac{0.249 \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 0.0711 \text{ M}$$

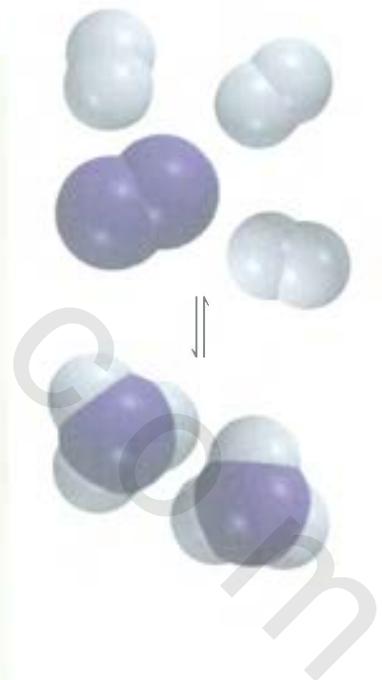
$$[H_2]_0 = \frac{3.21 \times 10^{-2} \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 9.17 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[NH_3]_0 = \frac{6.42 \times 10^{-4} \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 1.83 \times 10^{-4} \text{ M}$$

ومن ثم: نكتب

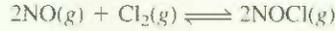
$$Q_c = \frac{[NH_3]_0^2}{[N_2]_0[H_2]_0^3} = \frac{(1.83 \times 10^{-4})^2}{(0.0711)(9.17 \times 10^{-3})^3} = 0.611$$

(يتبع)



لأن Q_c أقل من K_c (1.2)، إذن فالنتيجة النهائية هي وجود زيادة في تركيز NH_3 ونقصان في تركيز كل من N_2 و H_2 . ومن هنا، فالنتيجة سييسر من اليسار إلى اليمين للوصول إلى حالة الاتزان.

تمرين تطبيقي: ثابت الاتزان (K_c) لتكوين كلوريد النيتروزيل، مركب لونه أصفر - برتقالي من جزيئات كلور وأكسيد النيتروجين:



ساوي 6.5×10^4 عند 35°C . في تجربة معينة، تم خلط 2.0×10^{-2} مول من NO ، 8.3×10^{-3} مولات من Cl_2 و 6.8 مولات من NOCl في وعاء حجمه 2.0 L . في أي اتجاه سييسر التفاعل للوصول إلى حالة الاتزان؟

نشاط تفاعلي: تعيين ثابت الاتزان، الفعاليات ARIS.

نشاط تفاعلي: تعيين التراكيز من معادلة ثابت الاتزان، الفعاليات (ARIS).

حساب التراكيز عند الاتزان Calculating Equilibrium Concentrations

إذا علمنا قيمة ثابت الاتزان لتفاعل معين، فإننا نستطيع حساب التراكيز عند الاتزان للمواد جميعها إذا عرفنا التراكيز الابتدائية. وبالاعتماد على المعلومة المعطاة، فإن الحسابات قد تكون بسيطة أو معقدة. وفي معظم الحالات تكون التراكيز الابتدائية للمواد المتفاعلة هي المعلومة المعطاة فقط. انظر إلى التفاعل الذي يحتوي على المشكلات الآتية في مذيبة عضوي (الشكل 5.15)، الذي له ثابت الاتزان (K_c) يساوي 24.0 وعند 200°C .

ترانس - ستيلين \rightleftharpoons سيس - ستيلين

افتض بداية وجود سيس ستيلين، وبتراكيز يساوي 0.850 mol/L . كيف نحسب تراكيز سيس وترانس ستيلين عند الاتزان؟ إن من المعادلة الموزونة، كل مول من سيس - ستيلين يكون مولاً واحداً من ترانس - ستيلين. لنفرض أن هناك x عند الاتزان من تراكيز ترانس - ستيلين بالمول لكل لتر، ومن ثم فإن تراكيز سيس - ستيلين سيكون $(0.850 - x)$ مولاً لكل لتر. ومن المفيد تلخيص هذه التغيرات كما يأتي:

ترانس - ستيلين	\rightleftharpoons	سيس - ستيلين
0		0.850
$+x$		$-x$
التركيز الابتدائي (M):		
		التغير (M):
x		$(0.850 - x)$
التركيز عند الاتزان (M):		

التمر (+) يعني زيادة، والتغير (-) يعني النقصان في التركيز عند الاتزان. ثم نكتب ثابت الاتزان:

$$K_c = \frac{[\text{ترانس - ستيلين}]}{[\text{سيس - ستيلين}]}$$

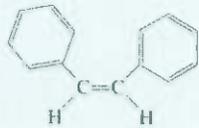
$$24.0 = \frac{x}{0.850 - x}$$

$$x = 0.816 \text{ M}$$

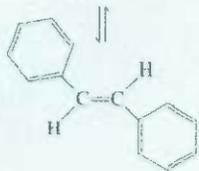
ولأنه تم حل المعادلة للمجهول x ، نحسب الآن التركيز عند الاتزان لكل من سيس ستيلين، وترانس - ستيلين كما يأتي:

$$[\text{سيس - ستيلين}] = (0.850 - 0.816) \text{ M} = 0.034 \text{ M}$$

$$[\text{ترانس - ستيلين}] = 0.816 \text{ M}$$



سيس - ستيلين



ترانس - ستيلين

الشكل 5.15

الاتزان بين سيس ستيلين وترانس ستيلين. لاحظ أن كلا الجزأين له الصيغة الجزيئية ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}$) نفسها. وأيضاً طبيعة الروابط نفسها، لكن حلقات البنزين في سيس ستيلين تقع على الجانب نفسه من الرابطة $\text{C}=\text{C}$. في حين تقع ذرات الهيدروجين على الجانب الآخر. أما في الجزئ سيس ستيلين، فإن حلقات البنزين (وذرات الهيدروجين) تكون بشكل مصلب من الرابطة $\text{C}=\text{C}$. وهذه المركبات لها درجات انصهار مختلفة وعزوم قطبية مختلفة.

سنلخص طريقة حل المسائل التي تعنى بثابت الأتزان كما يأتي:

1. عبر عن التراكيز عند الأتزان للمواد جميعها بالتراكيز الابتدائي وكمية مجهولة واحدة فقط x التي تمثل التغير في التراكيز.
2. اكتب معادلة ثابت الأتزان بدلالة التراكيز عند الأتزان، وبمعرفة ثابت الأتزان نحسب x .
3. وعند معرفة x ، نحسب التراكيز عند الأتزان للمواد جميعها.

مثال 6.15

تم خلط 0.500 mol من H_2 و 0.500 mol من I_2 في وعاء من الفولاذ حجمه 1.00-L عند $430^\circ C$. ثابت الأتزان K_c للتفاعل $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ يساوي 54.3 عند درجة الحرارة هذه احسب تراكيز كل من H_2 ، I_2 ، و HI عند الأتزان.

الاستراتيجية: المعلومات الموجودة بأن هناك كميات ابتدائية من الغازات (بالمولات) في وعاء حجمه معروف (بالترات). لذا، يمكننا أن نحسب التراكيز بالمولارية. ولأن HI غير موجود بداية، والتفاعل ليس في حالة اتزان، لذا، فإن H_2 سيتفاعل مع I_2 (لماذا؟) لتكوين HI حتى الوصول لحالة اتزان.

الحل: سنتبع الطريقة السابقة لحساب التراكيز عند الأتزان.

الخطوة 1: التكافئي من التفاعل أن لكل مول واحد من H_2 ، يتفاعل مول واحد من I_2 لإنتاج مولين من HI لنفترض أن النقصان في تركيز H_2 ، و I_2 يساوي x (مول / لتر) عند الأتزان. وهذا يؤدي إلى أن تركيز I_2 يساوي $2x$ عند الأتزان. وسنلخص التغيرات في التراكيز كما يأتي:

H_2	+	I_2	\rightleftharpoons	$2HI$	
0.500		0.500		0.000	التركيز الابتدائي (M)
$-x$		$-x$		$+2x$	التغير (M)
$(0.500 - x)$		$(0.500 - x)$		$2x$	التركيز عند الأتزان (M)

الخطوة 2: ثابت الأتزان هنا:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

وبالتعويض، نحصل على:

$$54.3 = \frac{(2x)^2}{(0.500 - x)(0.500 - x)}$$

وبأخذ الجذر التربيعي لكلا الطرفين، نحصل على:

$$7.37 = \frac{2x}{0.500 - x}$$

$$x = 0.393 M$$

الخطوة 3: عند الأتزان، التراكيز تساوي:

$$[H_2] = (0.500 - 0.393) M = 0.107 M$$

$$[I_2] = (0.500 - 0.393) M = 0.107 M$$

$$[HI] = 2 \times 0.393 M = 0.786 M$$

(يتبع)

هذه الطريقة لحل مسائل الأتزان أحياناً يقال

عنها: أسلوب ICE وهي اختصار Initial,

Change, and Equilibrium

تحقق، يمكنك أن تتحقق من الإجابات بحساب K_c ، وباستخدام التراكيز عند الاتزان. تذكر أن K_c ثابت تفاعل معين عند درجة حرارة معينة.

مربى تطبيقي، انظر إلى المثال 6.15، إذا كان تركيز HI الابتدائي يساوي $0.040 M$ ، احسب تراكيز H_2 و I_2 عند الاتزان.

مسألة مشابهة: 33.15

ثال 7.15

تفاعل نفسه وعلى درجة الحرارة نفسها كما في مثال 6.15، افترض أن التراكيز الابتدائية لكل من H_2 و I_2 HI تساوي $0.00623 M$ و $0.00414 M$ و $0.0224 M$ ، على التوالي. احسب التراكيز لهذه المواد عند الاتزان.

لاستراتيجية من التراكيز الابتدائية، يمكننا أن نحسب ناتج قسمة التفاعل (Q_c) للتأكد من أن التفاعل عند الاتزان أم 7. وإذا لم يكن كذلك، فعلينا معرفة اتجاه سير التفاعل ليصل إلى حالة الاتزان، وعند مقارنة Q_c و K_c فإننا نستطيع معرفة اتجاه التفاعل. هل ستقل كمية H_2 و I_2 أو HI عند الوصول إلى حالة الاتزان؟

الحل، أولاً، نحسب Q_c كما يأتي:

$$Q_c = \frac{[HI]_0^2}{[H_2]_0[I_2]_0} = \frac{(0.0224)^2}{(0.00623)(0.00414)} = 19.5$$

لأن Q_c (19.5) أقل من K_c (54.3)، فإننا نستنتج أن اتجاه التفاعل الكلي سيكون من اليسار إلى اليمين حتى الوصول إلى حالة الاتزان (انظر إلى الشكل 3.15)؛ أي إن هناك نقصاناً في تركيز H_2 و I_2 ، وزيادة في تركيز HI.

خطوة 1: دع x تمثل النقصان في تركيز كل من H_2 و I_2 (mol/L) عند الاتزان. ومن التكافئي للتفاعل، فإن الزيادة في تركيز HI يجب أن يكون $2x$. ثم نكتب:



خطوة 2: ثابت الاتزان يساوي:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

بالتعويض، نحصل على:

$$54.3 = \frac{(0.0224 + 2x)^2}{(0.00623 - x)(0.00414 - x)}$$

يمكن حل هذا المعادلة بأخذ الجذر التربيعي؛ لأن التراكيز الابتدائية لكل من (H_2) و (I_2) غير متساوية. لذا، علينا أولاً إجراء عملية الضرب:

$$54.3(2.58 \times 10^{-5} - 0.0104x + x^2) = 5.02 \times 10^{-4} + 0.0896x + 4x^2$$

بتجميع الحدود، نحصل على:

$$50.3x^2 - 0.654x + 8.98 \times 10^{-4} = 0$$

(يتبع)

هذه معادلة تربيعية لها الشكل العام $ax^2 + bx + c = 0$.

حل المعادلة التربيعية (راجع الملحق 3) يساوي

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

هنا كانت قيمة $a = 50.3$ ، $b = -0.654$ ، $c = 8.98 \times 10^{-4}$. إذن

$$x = \frac{0.654 \pm \sqrt{(-0.654)^2 - 4(50.3)(8.98 \times 10^{-4})}}{2 \times 50.3}$$

وقيم x هي

$$x = 0.00156 M \text{ أو } x = 0.0114 M$$

الحل الأول غير مقبول؛ لأن كمية H_2 ، و I_2 التي تفاعلت أكبر من الكمية الابتدائية الموجودة. أما الحل الثاني فهو الصحيح. لاحظ أن حل هذا النوع من المعادلات التربيعية يتضمن استبعاد أحد الحلول عادة؛ لأنه من الناحية الفيزيائية غير معقول. لذا، فإن اختيار قيمة x يصبح سهلاً.

الخطوة 3: عند الاتزان، التراكيز كما يأتي:

$$[H_2] = (0.00623 - 0.00156) M = 0.00467 M$$

$$[I_2] = (0.00414 - 0.00156) M = 0.00258 M$$

$$[HI] = (0.0224 + 2 \times 0.00156) M = 0.0255 M$$

تحقق، يمكنك أن تتحقق من الإجابات بحساب K_c ، عند التعويض بالتراكيز عند الاتزان، ته كر أن K_c دائم ثابت لتفاعل معين عند درجة حرارة معينة.

تمرين تطبيقي، عند $1280^\circ C$ كان ثابت الاتزان (K_c) للتفاعل



يساوي 1.1×10^3 . إذا كانت التراكيز الابتدائية تساوي $[Br_2] = 6.3 \times 10^{-2} M$ ، احسب التراكيز لهذه المواد عند الاتزان.

مسألة مشابهة: 78.15.

4.15 العوامل التي تؤثر في الاتزان الكيميائي

Factors That Affect Chemical Equilibrium

يمثل الاتزان الكيميائي حالة من التوازن بين كل من التفاعلات الأمامية والمعكوسة، وفي معظم الحالات، فإن هذا التوازن حساس جداً. وقد يؤثر أي تغير يطرأ على ظروف التجارب في هذا التوازن ما يؤدي إلى تغيير اتجاه الاتزان نحو زيادة الكميات الناتجة أو نقصانها. وعندما نقول مثلاً: إن اتجاه الاتزان يتأثر ويتغير نحو اليسار، فهذا يعبر إلى أن التفاعل الكلي يتجه من اليمين إلى اليسار. إن المتغيرات التجريبية الآتية التي يمكن التحكم فيها هي: التركيز، والضغط، والحجم، ودرجة الحرارة. وهنا سنختبر كيف ستؤثر هذه المتغيرات في نظام التفاعل عند الاتزان. أيضاً، سنختبر تأثير الحفاز في الاتزان.

قاعدة ليشاتالييه Le Châtelier's Principle

هناك قانون عام يساعدنا على تنبؤ اتجاه التفاعل عندما يحدث تغير في التركيز، أو الضغط، أو الحجم، أو درجة الحرارة. وهذا القانون المعروف باسم قاعدة ليشاتالييه (عالم فرنسي يدعى (Henri Le Chatelier) ينص على الآتي: إذا طبق إجهاد خارجي على تفاعل في حالة اتزان، فإن هذا التفاعل سيعيد نفسه بطريقة تُلغي تأثير هذا الإجهاد جزئياً في طريقه للاتزان. وتعني كلمة الإجهاد التغير في التركيز، أو الضغط، أو الحجم، أو درجة الحرارة التي تبعد التفاعل عن حالة الاتزان، وسنستخدم قاعدة ليشاتالييه لمعرفة تأثير هذه المتغيرات في الاتزان.

رسوم متحركة:

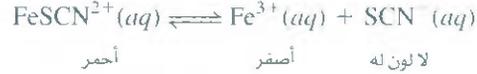
قاعدة ليشاتالييه.

ARIS، رسوم متحركة.



التغيرات في التراكيز **Changes in Concentrations**

يذوب ثيوسانات الحديد (III) $[Fe(SCN)_3]$ بسرعة في الماء لإعطاء محلول أحمر اللون سببه وجود أيونات $FeSCN^{2+}$ المائية، وهناك اتزان بين أيونات $FeSCN^{2+}$ والأيونات Fe^{3+} و SCN^- :



ماء سيحدث إذا أضيف ثيوسانات الصوديوم (NaSCN) للمحلول في هذه الحالة، فإن سبب الإجهاد الذي حصل للاتزان هو زيادة تركيز SCN^- (من تفكك NaSCN)، وإن تفاعل بعض أيونات Fe^{3+} مع أيونات SCN^- المضافة يلغي الإجهاد. عندها، يتجه الاتزان من اليمين إلى اليسار:



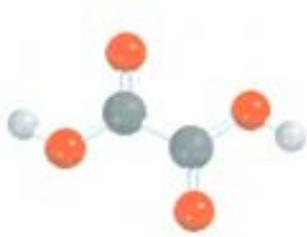
ومى ثم، فإن اللون الأحمر سيصبح غامقاً بصورة أكبر (الشكل 6.15). وبشكل مشابه، إذا أضفنا نترات الحديد (III) $[Fe(NO_3)_3]$ للمحلول الأصلي، فإن اللون الأحمر أيضاً سيزداد عمقاً بسبب إضافة أيونات Fe^{3+} من $[Fe(NO_3)_3]$ الذي سيوجه الاتزان من اليمين إلى اليسار، وكل من أيونات Na^+ و NO_3^- متفرجة لا لون لها.

افترض الآن أننا أضفنا القليل من حمض الأوكزاليك $(H_2C_2O_4)$ إلى المحلول الأصلي، عندها، يتأين حمض الأوكزاليك ليكوّن أيون الأوكزالات، $C_2O_4^{4-}$ الذي يتحد بشكل قوي مع أيونات Fe^{3+} . ويتكون الأيون الأصفر المستقر $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ الذي يسحب أيونات Fe^{3+} الحرة من المحلول، ومن ثم يتفكك الكثير من وحدات $FeSCN^{2+}$ ، وسيتجه الاتزان من اليسار إلى اليمين:



المحلول الأحمر سيحول إلى أصفر بسبب تكوين أيونات $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$.

تبين هذه التجربة أن المواد المتفاعلة والنواتج موجودة في التفاعل، وإن زيادة تراكيز المواد الناتجة (Fe^{3+} أو SCN^-) توجه الاتزان إلى اليسار، وإن خفض تراكيز المادة الناتجة أيون Fe^{3+} يوجه الاتزان إلى اليمين. وهذه النتائج هي كما تنبأت بها قاعدة ليشتاليه.



يستخدم حمض الأوكزاليك لإزالة حلقات الصدأ Fe_2O_3 الموجودة في أحواض الاستحمام.

تلخص قاعدة ليشتاليه تصرف الاتزان الملاحظ. لذا، من الخطأ أن نقول: إن اتجاه الاتزان يحدث بسبب قاعدة ليشتاليه.

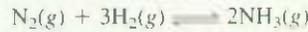


الشكل 6.15

أثر تغيير التركيز في اتجاه الاتزان. (أ) محلول $Fe(SCN)_3$ المائي. يعود لون المحلول الأحمر إلى وجود أيون $FeSCN^{2+}$. أما اللون الأصفر فسببه وجود أيون Fe^{3+} . (ب) بعد إضافة القليل من محلول NaSCN في (أ)، يتجه الاتزان إلى اليسار كذلك. (ج) وعند إضافة القليل من محلول $Fe(NO_3)_3$ للمحلول في (أ) يتجه الاتزان إلى اليسار كذلك. (د) ولكن، عند إضافة بعض من $H_2C_2O_4$ للمحلول في (أ) فإن الاتزان يتجه إلى اليمين. ويكون سبب اللون الأصفر هو وجود أيونات $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$.

مثال 8.15

K_c عند 720°C للتفاعل

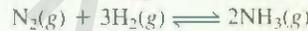


يساوي 2.37×10^{-3} . في تجربة معينة، التراكيز عند الاتزان للمواد الآتية: $[\text{N}_2] = 0.043 \text{ M}$ و $[\text{NH}_3] = 1.05 \text{ M}$ و $[\text{H}_2] = 8.80 \text{ M}$ إلى 3.65 M . (أ) استخدم قاعدة ليشناليه لتتوقع كيف سيكون اتجاه التفاعل للوصول إلى اتزان جديد.

(ب) لتأكيد توقعك، احسب قيمة ناتج قسمة التفاعل، Q_c ، وقارن قيمتها مع قيمة K_c .

الإستراتيجية: (أ) ما نوع الإجهاد الذي أثر في التفاعل؟ كيف سيوجه التفاعل نفسه لرفع هذا الإجهاد؟ (ب) في اللحظة التي أضيف فيها NH_3 ، لم يعد التفاعل في حالة اتزان. كيف سنحسب Q_c للتفاعل عند هذه النقطة؟ كيف يمكن للمقارنة بين Q_c و K_c أن نخبرنا عن اتجاه التفاعل للوصول إلى الاتزان؟

الحل: (أ) نوع الإجهاد الحاصل هنا هو إضافة NH_3 للتفاعل لرفع هذا الإجهاد. يتفاعل بعض من NH_3 لينتج N_2 و H_2 للوصول إلى حالة اتزان جديدة. إذن، يتجه التفاعل من اليمين إلى اليسار: أي إن:



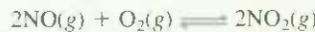
(ب) في لحظة إضافة NH_3 ، فإن النظام لا يكون في حالة اتزان. ناتج قسمة التفاعل يساوي

$$\begin{aligned} Q_c &= \frac{[\text{NH}_3]_0^2}{[\text{N}_2]_0[\text{H}_2]_0^3} \\ &= \frac{(3.65)^2}{(0.683)(8.80)^3} \\ &= 2.86 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

ولأن قيمة Q_c أكبر من 2.37×10^{-3} ، فإن التفاعل يتجه من اليمين إلى اليسار حتى تصبح Q_c تساوي K_c .

الشكل 7.15 يبين بشكل لا كمي تغيرات التراكيز للمواد المتفاعلة.

تمرين تطبيقي: ثابت الاتزان (K_p) عند 430°C للتفاعل:

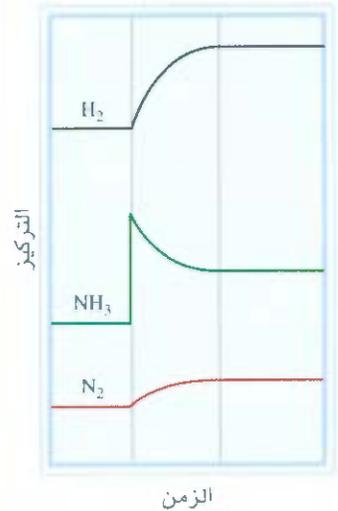


يساوي 1.5×10^5 . في إحدى التجارب، كانت الضغوط الابتدائية لكل من NO و O_2 و NO_2 تساوي $2.1 \times 10^{-3} \text{ atm}$ ، $1.1 \times 10^{-2} \text{ atm}$ ، و 0.14 atm على التوالي. احسب Q_p وتوقع اتجاه التفاعل للوصول إلى حالة الاتزان.

الاتزان
النهائي

التغير

الاتزان
الابتدائي



الشكل 7.15

التغيرات في تراكيز H_2 ، N_2 ، NH_3 عند إضافة NH_3 للتفاعل عند الاتزان.

مسألة مشابهة 36.15.

التغيرات في الضغط والحجم

لا تؤثر تغيرات الضغط عادة في تراكيز المواد المتفاعلة بأطوارها المتكثفة (مثلاً في المحاليل المائية) لأن السوائل والمواد الصلبة غير قابلة للانضغاط، ومن ناحية أخرى، تتأثر تراكيز الغازات بشكل كبير بالتغيرات في الضغط. لنلق نظرة ثانية على المعادلة (8.5):

$$\begin{aligned} PV &= nRT \\ P &= \left(\frac{n}{V}\right)RT \end{aligned}$$

إذ P و V ، يرتبطان معاً بشكل عكسي: كلما زاد الضغط قلَّ الحجم، والعكس صحيح. لاحظ أيضاً أن (n/V) مصطلح لتركيز الغاز بوحدة مول لكل لتر، وتتغير طردياً مع الضغط.

افتراض الاتزان الآتي:



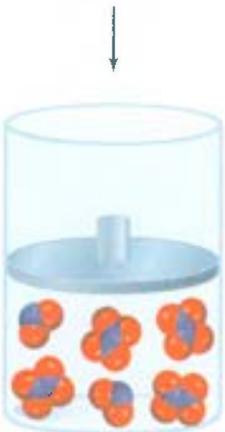
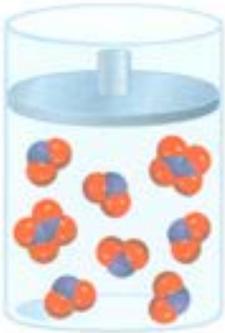
موجود في أسطوانة مغلقة بمكبس متحرك. ماذا يحدث إذا زدنا الضغط على الغازات بدفع المكبس إلى الأسفل عند درجة حرارة ثابتة؟ عندما يقل الحجم، فإن التركيز (n/V) يزداد لكل من NO_2 و N_2O_4 . ولأن تركيز NO_2 مرفوع القبة 2، فإن زيادة الحجم يزيد البسط أكثر من المقام، فالتفاعل غير متزن. إذن، نكتب:

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]_0^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_0}$$

في هذه الحالة $Q_c < K_c$ ، وسيتجه التفاعل إلى اليسار حتى تتساوى Q_c و K_c .

بشأن عام، الزيادة في الضغط (النقصان في الحجم)، يجعل التفاعل يتجه إلى الجانب الذي يحتوي على عدد أقل من مولات الغاز (التفاعل المعكوس في الحالة السابقة). أما النقصان في الضغط (الزيادة في الحجم) فإنه يجعل التفاعل متجهاً إلى الجانب الذي يحتوي على عدد أكبر من مولات الغاز (هنا، التفاعل الأمامي). للتفاعلات التي لا يتغير فيها عدد مولات الغاز، مثلاً $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{g})$ فإن التغير في الضغط (أو الحجم) لا يؤثر في موقع الاتزان.

هناك إمكانية لتغيير الضغط دون تغيير الحجم. افترض أن حجم وعاء الفولاذ الذي يحتوي على المول المتفاعلة، $\text{NO}_2 - \text{N}_2\text{O}_4$ ، معروف. يمكن زيادة الضغط الكلي بإضافة غاز خامل (غاز الهيليوم مثلاً) للتصل عند الاتزان. إن إضافة غاز الهيليوم في وعاء حجمه ثابت يزيد الضغط، وينقص الكسر المولي لكل من N_2O_4 و NO_2 ، ولكن الضغط الجزئي الذي يساوي حاصل ضرب الكسر المولي له في الضغط الكلي (راجع الفقرة 5.5) لكل غاز لن يتغير. إذن، لن يؤثر غاز خامل في حالة مثل هذه في الاتزان.

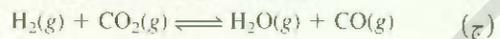
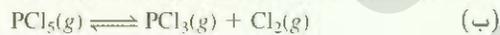
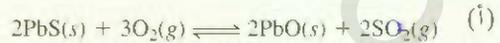


الشكل 8.15

توضيح غير كمي لتأثير زيادة الضغط في الاتزان $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

مثال 9.15

تفاعلات الآتية عند الاتزان:



إذا تتوقع أن يتغير اتجاه الاتزان لكل حالة إذا زاد الضغط (وقل الحجم) عند درجة حرارة ثابتة؟

الإستراتيجية يؤثر تغير الضغط في حجم الغاز فقط، ولكنه لا يؤثر في المواد الصلبة والسائلة لعدم قابليتها للانضغاط. الإجهاد هنا زيادة الضغط. ووفقاً لقاعدة ليشتاينيه، فإن اتجاه التفاعل سيكون إلى الاتجاه الذي يقلل تأثير الإجهاد. بكلمات أخرى، نحو الجهة التي يكون فيها الضغط أقل، ويمكن الوصول إليه إذا وجه الاتزان نفسه إلى الناحية التي يكون فيها عدد مولات الغاز أقل. تذكر أن الضغط يتناسب طردياً مع عدد مولات الغاز:

$$PV = nRT \quad \text{أذن } P \propto n$$

(يتبع)

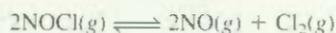
الحل: (أ) انظر إلى الجزيئات الغازية فقط. في المعادلة الموزونة، هناك 3 مولات من المفاعلات المتفاعلة ومولان من المفاعلات الناتجة. إذن، التفاعل سيتجه إلى النواتج (لليمين) عند زيادة الضغط.

(ب) عدد مولات النواتج يساوي 2، وعدد مولات المواد المتفاعلة يساوي 1. إذن، التفاعل الكلي سيتجه إلى اليسار (للمواد المتفاعلة).

(ج) عدد مولات النواتج يساوي عدد مولات المواد المتفاعلة. إذن، تغير الضغط لا يؤثر في الاتزان.

تحقق: في كل حالة، يتفق التوقع مع قاعدة ليشتاليه.

تمرين تطبيقي: انظر إلى الاتزان الذي يحتوي على كلوريد النيتروزيل، وأكسيد النيتريك وجزيء الكلور



توقع اتجاه الاتزان عندما يقل الضغط (يزيد الحجم) على النظام في درجة حرارة ثابتة.

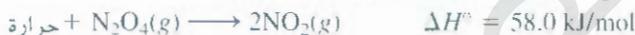
مسألة مشابهة: 46.15.

التغيرات في درجة الحرارة Changes in Temperature

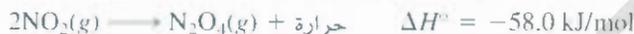
من الممكن أن يؤثر تغير التركيز، أو الضغط، أو الحجم في اتجاه الاتزان، أي الكميات النسبية من المواد المتفاعلة والناتجة، ولكنه لا يؤثر في قيمة ثابت الاتزان. لذا، فإن تغير درجة الحرارة فقط قد يغير قيمة ثابت الاتزان معرفة السبب، ننظر إلى هذا التفاعل



التفاعل الأمامي ماص للحرارة (يمتص حرارة، $\Delta H^\circ > 0$):



إذن، التفاعل العكسي سيكون طارداً للحرارة (يطلق حرارة، $\Delta H^\circ < 0$):



تأثير الحرارة يساوي صفرًا عند الاتزان عند درجة حرارة معينة لعدم وجود اتجاه للتفاعل. إذا ساملنا الحرارة بأنها مادة كيميائية، فإن ارتفاع درجة الحرارة "يضيف" حرارة للتفاعل، وخفض درجة الحرارة "يزيل" الحرارة من التفاعل. وكما حصل للتفاعل في تغيير العوامل الأخرى (التركيز، أو الضغط، أو الحجم)، فإن اتجاه التفاعل سيكون إلى الجهة التي تقلل من تأثير التغير. لهذا، فإن زيادة درجة الحرارة تفضل الاتجاه الماص للحرارة (من اليسار إلى يمين معادلة الاتزان)، التي تقلل من $[\text{N}_2\text{O}_4]$ وتزيد من $[\text{NO}_2]$. أما نقصان درجة الحرارة فإنه يُفضل الاتجاه الطارد للحرارة (من اليمين إلى يسار معادلة الاتزان)، التي تقلل من $[\text{NO}_2]$ وتزيد $[\text{N}_2\text{O}_4]$. ونتيجة ذلك فإن ثابت الاتزان:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

يزداد عند تسخين التفاعل، ويقل عند تبريده (الشكل 9.15). ومثال آخر، انظر إلى الاتزان بين هذه الأيونات:



أزرق

زهري

الشكل 9.15

(أ) تحتوي اثنتان من البصلات الزجاجية على خليط من NO_2 و N_2O_4 عند الاتزان على درجة الحرارة العادية. (ب) عند غمر إحدى البصلات الزجاجية في الماء الثلج (اليسار)، فإن درجة لونه ستصبح أقل. وهذا يدل على تكوّن غاز N_2O_4 الذي لا لون له. وعند غمر البصلة الأخرى في الماء الحار، يصبح اللون أكثر قتامة ما يدل على زيادة غاز NO_2 .



تكون $CoCl_2$ ماصّ للحرارة. عند التسخين، يتجه الاتزان إلى اليسار، ويصبح لون المحلول أزرق. التبريد يفضل التقليل الطارد للحرارة [تكوين $[Co(H_2O)_6]^{2+}$] ويصبح المحلول زهري اللون (الشكل 10.15).

تلخيص لما سبق: زيادة درجة الحرارة تفضل التفاعل الماصّ للحرارة، وخفض درجة الحرارة يفضل التفاعل الطارد للحرارة.

تأثير الحفاز The Effect of a Catalyst

نجد نعلم أن الحفز يزيد سرعة التفاعل، وذلك بخفض طاقة التنشيط (الفقرة 4.14)، ومع ذلك، وكما بين الشكل 17.14، فإن الحفاز يقلل طاقة التنشيط للتفاعلين الأمامي والعكسي بقدر نفسه، ولذلك، يمكننا استنتاج أن وجود الحفاز لا يغير من قيمة ثابت الاتزان، وكذلك لا يغير من اتجاه التفاعل عند الاتزان. إن إضافة الحفاز لخليط من التفاعل يسبب في حالة اتزان يزيد من سرعة الوصول إلى حالة الاتزان فقط. أي إن التفاعل نفسه يحتاج إلى وقت أطول للوصول إلى الاتزان بغياب الحفاز.

ملخص للعوامل التي قد تؤثر في اتجاه الاتزان

Summary of Factors That May Affect the Equilibrium Position

ناقمتنا أربع طرق تؤثر في المواد المتفاعلة عند الاتزان، ومن المهم أن نتذكر أن التغيير في درجة الحرارة فقط هو الذي يغير قيمة ثابت الاتزان من هذه الطرق الأربع. من الممكن أن يؤثر التغيير في التركيز، والضغط، والحجم في التراكيز عند الاتزان. لمواد التفاعل، ولكن لا يمكن أن تغيّر قيمة ثابت الاتزان طالما أن درجة الحرارة لا تتغير.

الشكل 10.15

(اليسار) التسخين يفضل تكوين أيون $CoCl_4^{2-}$ الأزرق. (اليمن) التبريد يفضل تكوين أيون $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ الزهري اللون.



تركيز الاتزان للمخلوط المتفاعل، لكن لا يمكنها تغير ثابت الاتزان طالما لم تتغير درجة الحرارة. ويمكن للمساعد أن يزيد من سرعة العملية، لكنه لا يؤثر على ثابت الاتزان أو على تراكيز الأنواع المتفاعلة.

مثال 10.15

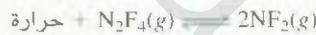
انظر إلى الاتزان الآتي بين رباعي فلوريد ثنائي النيتروجين (N_2F_4) وثنائي فلوريد النيتروجين (NF_2):



ما التغيرات التي تتوقع حدوثها للاتزان إذا: (أ) تم تسخين التفاعل وبقي الحجم ثابتاً؟ (ب) أزيل بعض من غاز N_2F_4 من التفاعل، وبقيت درجة الحرارة ثابتة؟ (ج) خفض الضغط المؤثر في التفاعل، وبقيت درجة الحرارة ثابتة؟ (د) أضيف الحفاز للتفاعل؟

الاستراتيجية: (أ) ماذا تعني إشارة ΔH° : (ماصٌ للحرارة أم طارد لها) للتفاعل الأمامي؟ (ب) هل إزالة بعض من غاز N_2F_4 تزيد قيمة Q_c للتفاعل أم تنقصها؟ (ج) كيف يؤثر خفض الضغط في تغير حجم التفاعل؟ (د) ما عمل الحفاز؟ وكيف يؤثر في المواد المتفاعلة عندما لا تكون في حالة اتزان؟ أو في حالة اتزان؟

الحل: (أ) الإجهاد الذي حصل هنا هو إضافة حرارة للتفاعل. لاحظ، التفاعل $N_2F_4 \rightarrow 2NF_2$ ماصٌ للحرارة ($\Delta H^\circ > 0$)، حيث يمتص حرارة من المحيط. ولذلك، يمكننا أن نفكر في أن الحرارة جزء من المواد المتفاعلة.



التفاعل سيعدل نفسه لإزالة هذه الحرارة، وذلك بتحلل أكثر من N_2F_4 (من اليسار إلى اليمين). ثابت الاتزان هو

$$K_c = \frac{[NF_2]^2}{[N_2F_4]}$$

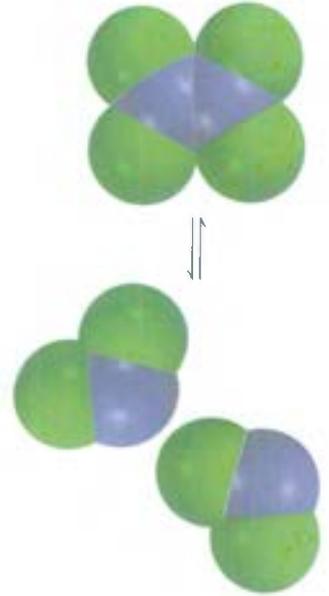
سيزيد بزيادة درجة الحرارة، وذلك بسبب زيادة تركيز NF_2 ، ونقص تركيز N_2F_4 . تذكر أن ثابت الاتزان يبقى ثابتاً طالما أن درجة الحرارة ثابتة. وإذا تغيرت درجة الحرارة، فإن قيمة ثابت الاتزان تتغير.

(ب) الإجهاد هنا هو إزالة غاز N_2F_4 . ولذلك، فإن التفاعل سيذهب في الاتجاه الذي يعوض إزالة N_2F_4 . ولذا، فإن التفاعل سيزاح من اليمين إلى اليسار حتى الوصول إلى حالة الاتزان مرة أخرى. وبالنتيجة، فإن بعض NF_2 ستتحل لتكون N_2F_4 .

ملحوظة: لا يتغير ثابت الاتزان؛ لأن درجة الحرارة تبقى ثابتة. ومن الممكن أن نعتقد أن قيمة K_c تتغير بسبب اتحاد NF_2 لتكوين N_2F_4 . تذكر أن هناك إزالة لبعض N_2F_4 . ولهذا، يتحرك النظام يعوض بعض ما فقد من N_2F_4 ، إذن هناك نقصان في كمية N_2F_4 . في الحقيقة، ومع الوقت، فإن هناك إعادة تكوين الاتزان، وهناك نقصان في كميات كل من NF_2 ، N_2F_4 . وبالنظر إلى مصطلح ثابت الاتزان، نلاحظ أن كمية البسط القليلة مقسومة على كمية المقام القليلة أيضاً تعطي قيمة K_c نفسها.

(ج) الإجهاد الذي حصل هنا هو خفض الضغط (الذي يصاحبه زيادة في حجم الغاز). وتفاعل سيعدل نفسه لإزالة هذا الإجهاد بزيادة الضغط. تذكر أن الضغط يتناسب بشكل طردي مع عدد مولات الغاز. وفي المعادلة الموزونة، نرى أن تكون NF_2 من N_2F_4 سيزيد من عدد مولات الغازات. يسير من ثم الضغط. لذلك، فإن الحفاز يزيد من سرعة العملية، ولكنه لا يؤثر في ثابت الاتزان أو في تراكيز المواد المتفاعلة.

(يتبع)



التفاعل سيتجه من اليسار إلى اليمين للوصول إلى حالة الاتزان مرة أخرى، وسيبقى ثابت الاتزان ثابتاً طالما درجة الحرارة ثابتة.

لد) وظيفة الحفاز هي زيادة سرعة التفاعل. وإذا أضيف الحفاز للمواد المتفاعلة عندما لا تكون في حالة اتزان، فإن التفاعل سيصل إلى حالة الاتزان بصورة أسرع من الوصول إليها بغياب الحفاز. وإذا كان التفاعل في حالة اتزان، فإن إضافة الحفاز لن تؤثر في تراكيز NF_3 و N_2F_4 أو ثابت الاتزان.

سرين تطبيقي: انظر إلى الاتزان بين جزيئات الأكسجين والأوزون:



ط تأثير كل من: (أ) زيادة الضغط في التفاعل، وذلك بخفض الحجم؟ (ب) إضافة O_2 إلى التفاعل؟ (ج) خفض درجة الحرارة؟ (د) إضافة الحفاز؟

مسائل مشابهة 47.15، 48.15

المعادلات المفتاحية

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.15) \quad \text{قانون نشاط الكتلة، المصطلح العام لثابت الاتزان.}$$

$$K_p = K_c (0.08217)^{\Delta n} \quad (5.15) \quad \text{العلاقة بين } K_p \text{ و } K_c.$$

ملخص الحقائق والمفاهيم

1. يدعى الاتزان الديناميكي بين الأطوار الاتزان الفيزيائي. الاتزان الكيميائي عبارة عن كمية معكوسة تكون فيها سرعة التفاعل الأمامي مساوية لسرعة لتفاعل العكسي، ولا تتغير تراكيز المواد المتفاعلة والنااتجة بمرور الوقت.
2. التفاعل الكيميائي العام

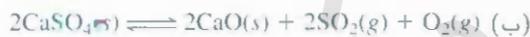
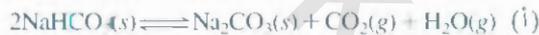
$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$
 ترتبط المواد المتفاعلة والنااتجة عند الاتزان (بالمول لكل لتر) ترتبط مع بعضها بمصطلح ثابت الاتزان [المعادلة (2.15)].
3. ثابت الاتزان للمازات، K_p ، يعبر عن علاقة الضغوط الجزئية عند الاتزان لبعضها (atm) للمواد المتفاعلة والنااتجة.
4. يكون الاتزان الكيميائي متجانساً إذا كانت المواد المتفاعلة والنااتجة جميعها بالطور نفسه. أما إذا كانت المواد المتفاعلة والمواد الناتجة في أطوار مختلفة فإن الاتزان يكون غير متجانس. تبقى تراكيز المواد الصلبة النقية، والسوائل النقية ثابتة، ولا تظهر في مصطلح ثابت الاتزان للتفاعل.
5. تعتمد قيمة K على كيفية موازنة المعادلة. وثابت الاتزان للتفاعل العكسي لتفاعل معين يساوي معكوس ثابت الاتزان للتفاعل الأمامي.
6. ثابت الاتزان يساوي النسبة بين ثوابت السرعة للتفاعلين الأمامي والعكسي.
7. حاصل قسمة التفاعل Q له شكل ثابت الاتزان نفسه، ولكنه يطبق عندما لا تكون التراكيز في حالة اتزان، إذا كان $Q > K$ فإن التفاعل سيسير من اليمين إلى اليسار للوصول إلى حالة الاتزان، ولكن إذا كانت $Q < K$ فإن التفاعل سيتجه من اليسار إلى اليمين للوصول إلى حالة الاتزان.
8. تنص قاعدة ليشتاليه على أنه: إذا أثر ضغط خارجي في التفاعل الكيميائي، فإن التفاعل سيعيد نفسه ليُلغى هذا الإجهاد.
9. التغير في درجات الحرارة فقط هو الذي يغير قيمة ثابت الاتزان لتفاعل معين. أما التغيرات في التركيز، أو الضغط، أو الحجم فقد تغير التراكيز عند الاتزان للمواد المتفاعلة والنااتجة. إضافة الحفاز يسارع الوصول إلى الاتزان، ولكنه لا يؤثر في تراكيز المواد المتفاعلة والنااتجة.

الكلمات المفتاحية

قاعدة ليشتاينه، ص 512	الاتزان الكيميائي، ص 497
الاتزان الفيزيائي، ص 497	ثابت الاتزان، ص 499
نواتج قسمة التفاعل (Q_c)، ص 507	الاتزان غير المتجانس، ص 504
	الاتزان المتجانس، ص 500

الأسئلة

8.15 اكتب تعابير ثابت الاتزان K_p للتحللات الحرارية الآتية:



9.15 اكتب تعابير ثابت الاتزان K_c و K_p ، إن أمكن للتفاعلات الآتية:



حساب ثوابت الاتزان

Calculating Equilibrium Constants

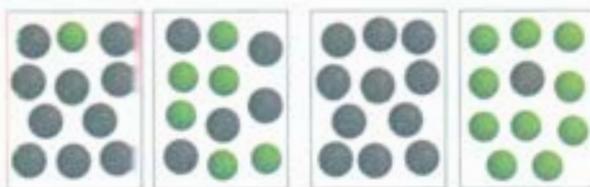
أسئلة المراجعة

10.15 اكتب المعادلة التي تبين العلاقة بين K_c و K_p . وعرف كل مصطلح في المعادلة.

أسئلة

11.15 ثابت الاتزان للتفاعل $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$: K_c يساوي 10 عند درجة حرارة معينة. (1) إذا وجد A في البداية، أي من الرسوم الآتية يمثل التفاعل عند الاتزان بالصورة الفضلى؟ (2) أي من الرسوم الآتية يمثل الاتزان إذا كان $K_c = 0.10$ بالصورة الفضلى؟ فسر كيف يمكن حساب K_c في كل حالة دون معرفة حجم الوعاء.

الكرات الرمادية تمثل جزئيات A، والكرات الخضراء تمثل جزئيات B.



(د) (ج) (ب) (أ)

مفهوم الاتزان Concept of Equilibrium

أسئلة المراجعة

1.15 عرف الاتزان. أعط أمثلة على اتزان ديناميكي.

2.15 وضح الفرق بين كل من الاتزان الفيزيائي والكيميائي. أعط مثالين على كل حالة.

3.15 صف باختصار أهمية الاتزان في دراسة التفاعلات الكيميائية.

4.15 انظر إلى الاتزان الآتي $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$. ارسم رسمًا تقريبيًا للتغير في التراكيز لكل من A، وB مع الزمن للأوضاع الآتية: (أ) وجود A فقط في البداية (ب) وجود B فقط في البداية (ج) وجود A، وB في البداية (تركيز A أكبر). في كل حالة، افترض أن تركيز B أكبر من تركيز A عند الاتزان.

مصطلحات ثابت الاتزان

Equilibrium Constant Expressions

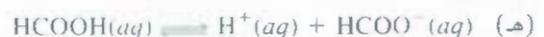
أسئلة المراجعة

5.15 عرف كلاً من الاتزان المتجانس وغير المتجانس. أعط مثالين عن كل حالة.

6.15 ماذا يمثل الرمز K_c و K_p ؟

الأسئلة

7.15 اكتب تعبير ثابت الاتزان: K_c و K_p إن أمكن لكل مما يأتي:





19.15 ثابت الاتزان، K_c للتفاعل



يساوي 3.8×10^{-5} عند 727°C . احسب K_p و K_c للاتزان



عند درجة الحرارة نفسها.

20.15 الضغط للتفاعل الآتي:



عند الاتزان يساوي 0.105 atm عند 350°C . احسب K_p و K_c

لهذا التفاعل.

21.15 ثابت الاتزان، K_p للتفاعل



يساوي 1.05 عند 250°C . يبدأ التفاعل بمخلوط من PCl_3 و PCl_5 . و Cl_2 بضغط تساوي 0.177 atm ، و 0.223 atm ، و 0.111 atm على التوالي عند 250°C . عندما يصل المخلوط إلى حالة الاتزان عند هذه الدرجة، أي من الضغوط سيزداد وأي منها سينقص؟ فسّر السبب.

22.15 تتحلل كرباميت الأمونيوم، $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$. كما يأتي:



إذا بدأنا بالمادة الصلبة، فعند 40°C كان الضغط الكلي (CO_2) و (NH_3) يساوي 0.363 atm . احسب ثابت الاتزان K_p .

23.15 انظر إلى التفاعل الآتي عند 1600°C :



عند وضع 1.05 مول من Br_2 في وعاء حجمه 0.980-L ، ويتفكك 1.20% من Br_2 . احسب ثابت الاتزان K_c للتفاعل.

24.15 تم وضع غاز الفوسجين (COCl_2)، $3.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ في وعاء حجمه

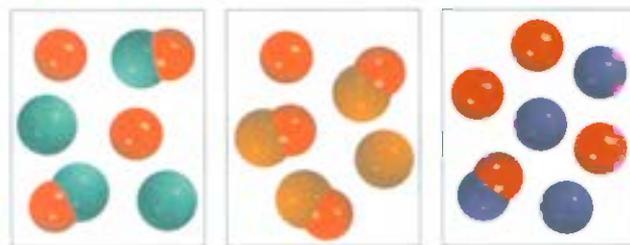
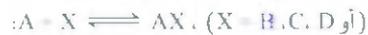
1.50-L . تم تسخينه إلى 800 K . وعند الاتزان، كان ضغط CO يساوي 0.497 atm . احسب ثابت الاتزان K_p للتفاعل:



25.15 انظر إلى الاتزان الآتي:



12.15 الصور الآتية تمثل حالة الاتزان لثلاثة تفاعلات مختلفة ومن النوع



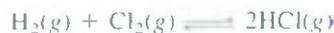
(أ) أي من التفاعلات له أكبر ثابت اتزان؟

(ب) أي من التفاعلات له أقل ثابت اتزان؟

13.15 ثابت الاتزان (K_c) للتفاعل

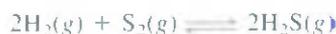


يساوي $(1 \times 4.17) \times 10^{-4}$ عند 25°C . ما ثابت الاتزان للتفاعل



عند درجة الحرارة نفسها؟

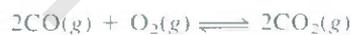
14.15 انظر إلى عملية الاتزان الآتية عند 700°C



بيّن لنا التحليل أن هناك 2.50 من مولات H_2 ، (35×10^{-5}) من مولات S_2 و 8.70 من مولات H_2S موجودة في وعاء حجمه 12.0-L عند الاتزان.

احسب ثابت الاتزان K_c للتفاعل.

15.5 احسب K_p عند 1237°C للتفاعل

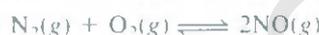


إذا كان $K_c = 2.24 \times 10^{22}$ عند درجة الحرارة نفسها؟

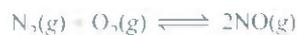
16.15 ثابت الاتزان K_p للتفاعل



يساوي $(5.0 \times 10)^4$ عند 32°C . احسب K_c لهذا التفاعل.



17.15 انظر إلى هذا التفاعل

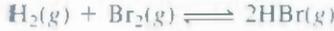


إذا كانت الضغوط الجزئية عند الاتزان لكل من N_2 ، O_2 و NO تساوي 0.15 atm ، 0.33 atm و 0.050 atm على التوالي عند 2200°C ، ما قيمة K_p ؟

18.15 وعاء تفاعل يحتوي على NH_3 ، N_2 ، و H_2 عند الاتزان عند درجة

حرارة معينة. التراكيز عند الاتزان تساوي $[\text{NH}_3] = 0.25 \text{ M}$. احسب

ثابت الاتزان K_c الذي يكون الأمونيا إذا تم تمثيل التفاعل كما الآتي:



يساوي 2.18×10^6 عند 730°C . بدءاً من 3.20 مول من HBr في وعاء حجمه 12.0-L، احسب تركيز H_2 ، Br_2 و HBr عند الاتزان.

34.15 تم تمثيل تفكك جزيئات I_2 إلى ذرات اليود كما يأتي:



عند 1000 K ، ثابت الاتزان K_c للتفاعل يساوي 3.80×10^{-5} . افتراض

أنك بدأت بكمية من I_2 تساوي 0.0456 مول في وعاء حجمه 2.3-L عند

عند 1000 K . احسب تراكيز الغازات عند الاتزان

35.15 ثابت الاتزان K_c لتحلل الفوسجين، COCl_2 ، يساوي 4.63×10^{-3} عند 572°C :



احسب الضغط الجزئي عند الاتزان للمكونات جميعها. إذا كان

الضغط الابتدائي للفوسجين النقي يساوي 0.760 atm.

36.15 انظر إلى الاتزان الآتي عند 686°C :



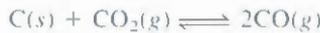
تراكيز المواد المتفاعلة عند الاتزان تساوي $[\text{CO}_2] = 0.050$ و $[\text{H}_2] = 0.045\text{ M}$ ، $[\text{CO}] = 0.086\text{ M}$ و $[\text{H}_2\text{O}] = 0.040\text{ M}$

احسب: (أ) K_c للتفاعل عند 686°C . (ب) إذا أُضيف CO_2 إلى أن

أصبح تركيزه 0.50 mol/L، ماذا ستصبح التراكيز للغازات الموجبة

جميعها عند إعادة تكوين الاتزان؟

37.15 انظر إلى الاتزان غير المتجانس الآتي:



عند 700°C ، إذا كان الضغط الكلي للتفاعل يساوي 4.5 atm، وإذا كان

ثابت الاتزان K_p يساوي 1.52، احسب الضغوط الجزئية عند الاتزان

لغازين CO_2 و CO.

38.15 ثابت الاتزان K_c للتفاعل



يساوي 4.2 عند 1650°C . بدايةً، تم حقن 0.80 mol H_2 و

0.80 mol CO_2 في وعاء حجمه 5.0-L. احسب تركيز كل مادة عند

الاتزان.

قاعدة ليشتالييه Le Châtelier's Principle

أسئلة مراجعة

39.15 فسّر قاعدة ليشتالييه. كيف يمكن لهذه القاعدة أن تساعد في الحصول

على أكبر كمية من المواد الناتجة؟

40.15 استخدم قاعدة ليشتالييه لتفسر ارتفاع الضغط البخاري عند الاتزان

بزيادة درجة الحرارة.

إذا تفكك 34% من بروميد النيتروزيل NOBr عند 25°C ، والضغط

الكلي يساوي 0.25 atm، احسب K_p و K_c . لتفكك عند هذه الدرجة.

26.15 تم وضع mol -2.50 من NOCl في 1.50-L عند 400°C . عند الوصول

إلى حالة اتزان تفكك 28.0% من NOCl:



احسب ثابت الاتزان K_c للتفاعل.

حساب التراكيز عند الاتزان

Calculating Equilibrium Concentrations

أسئلة مراجعة

27.15 عرّف ناتج قسمة التفاعل، وكيف يختلف عن ثابت الاتزان؟

28.15 اكتب خطوات حساب التراكيز عند الاتزان للمواد المتفاعلة جميعها.

الأسئلة

29.15 ثابت الاتزان K_p للتفاعل



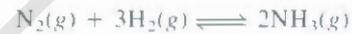
يساوي 5.60×10^4 عند 350°C . في البداية تم خلط SO_2 و O_2 عند

0.350 atm و 0.762 atm على التوالي عند 350°C . عندما يصل

المخلوط إلى الاتزان، هل الضغط الكلي أقل من مجموع الضغوط

الابتدائية، 1.112 atm أم أكبر؟

30.15 في تفاعل تكوين الأمونيا



ثابت الاتزان K_c عند 375°C يساوي 1.2. إذا بدأنا وعندما يصل

المخلوط للاتزان، أي من الغازات سيزيد تركيزها وأي منها سيقول؟

31.15 للتفاعل



عند 700°C ، $K_c = 0.534$. احسب عدد مولات H_2 التي تتكون عند

الاتزان إذا تم خلط 0.300 مول من CO و 0.300 مول من H_2O

وتسخين المحلول إلى 700°C في وعاء حجمه 10.0-L.

32.15 تم تسخين عينة من غاز NO_2 النقي إلى 1000 K فتحلل إلى:



ثابت الاتزان K_p يساوي 158. بين التحليل أن الضغط الجزئي لغاز

O_2 يساوي 0.25 atm عند الاتزان. احسب ضغط NO و NO_2

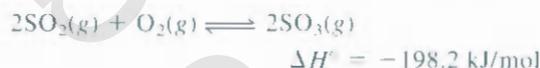
في المخلوط.

33.15 ثابت الاتزان K_c للتفاعل



توقع اتجاه الاتزان لكل من الحالات الآتية: (أ) رفع درجة الحرارة. (ب) إضافة غاز الكلور للتفاعل. (ج) إزالة بعض PCl_3 من التفاعل. (د) زيادة الضغط على الغازات. (هـ) إضافة الحفاز للتفاعل.

49.15 انظر إلى التفاعل الآتي:



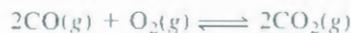
اكتب ملاحظاتك على التغيرات في التراكيز لكل من SO_2 و O_2 عند الاتزان إذا: (أ) رفعت درجة الحرارة. (ب) ازداد الضغط. (ج) ازداد SO_2 . (د) أضيف الحفاز. (هـ) أضيف الهيليوم مع بقاء الحجم ثابتاً.

50.15 في التفاعل غير المعفز الآتي:



الضغوط عند الاتزان عند 100°C تساوي $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0.377 \text{ atm}$ و $P_{\text{NO}_2} = 1.56 \text{ atm}$. ماذا سيحصل لهذه الضغوط إذا أضيف الحفاز؟

51.15 انظر إلى التفاعل الآتي في الحالة الغازية:



توقع اتجاه الاتزان إذا أضيف غاز الهيليوم للتفاعل عندما يكون: (أ) الضغط ثابتاً. (ب) الحجم ثابتاً.

52.15 انظر إلى التفاعل الآتي عند الاتزان في وعاء مغلق:



ماذا يحدث إذا: (أ) زاد الحجم؟ (ب) أضيف بعض CaO لخليط التفاعل؟ (ج) أزيل بعض CaCO_3 ؟ (د) أضيف بعض CO_2 للتفاعل؟ (هـ) أضيفت قطرات قليلة من محلول NaOH للتفاعل؟ (و) أضيفت قطرات قليلة من محلول HCl للتفاعل (أهمل التفاعل بين CO_2 والماء)؟ (ز) زادت درجة الحرارة؟

أسئلة إضافية Additional Problems

53.15 انظر إلى العبارة الآتية: ثابت الاتزان للتفاعل مكون من NH_4Cl الصلب وغازات NH_3 و HCl يساوي 0.316. اذكر ثلاث معلومات مفيدة مفقودة في هذه العبارة.

54.15 تم تسخين غاز NOCl النقي عند 240°C في وعاء حجمه 1.00-L وكان ضغط NOCl 0.64 atm.

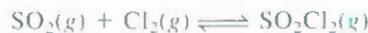


15. 4 اكتب أربعة عوامل قد توجه الاتزان. أي من هذه العوامل يغير من قيمة ثابت الاتزان؟

15. 4 ماذا نعني بالصطلح "اتجاه الاتزان"؟ وهل يتأثر بإضافة الحفاز إليه؟

أسئلة

15. 4 انظر إلى الاتزان الآتي:



توقع كيف يتغير موقع الاتزان إذا: (أ) أضيف غاز Cl_2 للتفاعل؟ (ب) أزيل SO_2Cl_2 من التفاعل؟ (ج) أزيل SO_2 من التفاعل. مع ثبات درجة الحرارة؟

15. 4 عند تسخين بيكربونات الصوديوم الصلب في وعاء مغلق، سيتكون الاتزان الآتي:



ماذا سيحدث لاتجاه الاتزان إذا: (أ) أزيل CO_2 من التفاعل؟ (ب) أضيف بعض Na_2CO_3 الصلب إلى التفاعل؟ (ج) أزيل بعض NaHCO_3 الصلب من التفاعل؟ مع ثبات درجة الحرارة.

15. 4 انظر إلى تفاعلات الاتزان الآتية:



ماذا نتوقع أن يحدث لقيمة ثابت الاتزان K_c إذا رفعت درجة الحرارة؟

5. 46 ما تأثير زيادة الضغط في تفاعلات الاتزان الآتية؟



مع ثبات درجة الحرارة. في كل حالة تم وضع التفاعل في أسطوانة مغلقة بمكبس متحرك.

15. 47 انظر إلى الاتزان الآتي:



ماذا سيكون التأثير في اتجاه الاتزان إذا: (أ) زاد الضغط الكلي وذلك بخفض الحجم؟ (ب) أضيف I_2 لخليط التفاعل؟ (ج) خفضت درجة الحرارة؟

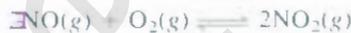
5. 48 انظر إلى عملية الاتزان الآتية:

61.15 (أ) احسب الضغوط الجزئية لكل من NO، وCl₂ في وعاء التفاعل. يتحلل كبريتيد هيدروجين الأمونيوم:



في تفاعل ماص للحرارة. تم وضع عينة صلبة تزن 6.1589 في وعاء مفرغ حجمه 4.000-L عند 24°C. وبعد تكوّن الاتزان، كان الضغط الكلي يساوي 0.709 atm. يتبقى القليل من NH₄HS الصلب عند الاتزان في الوعاء. (أ) احسب K_p للتفاعل. (ب) ما النسبة المئوية لتحلل المادة الصلبة؟ (ج) إذا تمت مضاعفة الحجم مع بقاء درجة الحرارة ثابتة، ماذا سيحدث لكمية المادة الصلبة في الوعاء؟

62.15 انظر إلى التفاعل الآتي:



عند 430°C، مخلوط عند الاتزان مكون من 0.02 mol من NO، و0.040 mol من NO₂. احسب K_p للتفاعل إذا كان الضغط الكلي يساوي 0.20 atm.

63.15 عند تسخين كربامات الأمونيوم كما يأتي:



عند درجة حرارة معينة، كان الضغط عند الاتزان للتفاعل يساوي 0.318 atm. احسب K_p للتفاعل.

64.15 تم تسخين خليط مكون من 0.47 mol من H₂ و 3.59 mol من HCl إلى 2800°C. احسب الضغوط الجزئية عند الاتزان لكل من H₂ و HCl.

إذا كان الضغط الكلي يساوي 2.00 atm، فما كـن K_p للتفاعل؟

$$\text{H}_2(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(g)$$
 عند 2800°C

65.15 انظر إلى التفاعل الآتي في وعاء مغلق:



بداية إذا وجد مول واحد من N₂O₄. وإذا تحلل α mol من N₂O₄ ليكوّن NO₂ عند الاتزان. (أ) اشتق علاقة لثابت الاتزان K_p بدلالة α والضغط الكلي P. (ب) كيف يمكن للعلاقة في (أ) أن تتعارض على توقع اتجاه الاتزان إذا زاد الضغط؟ هل توقعك يتوافق مع قاعدة ليشتاليه؟

66.15 إذا تم وضع مول واحد من N₂، و 3 mol من H₂ في وعاء عند 397°C. احسب الضغط الكلي للتفاعل عند الاتزان إذا كان الحصر المولي للأمونيا، NH₃ يساوي 0.21. احسب K_p للتفاعل يساوي 4.31 × 10⁻⁴.

67.15 إذا كان ثابت الاتزان (K_c) عند 1130°C للتفاعل:



يساوي 2.25 × 10⁻⁴. احسب [S₂] إذا كان [H₂S] = 4.84 × 10⁻³ M و [H₂] = 1.50 × 10⁻³ M.

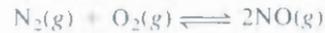
68.15 إذا تم وضع كمية من SO₂Cl₂ تزن 6.75 g في وعاء حجمه 2.00-L عند 684 K كان هناك 0.0345 mol من SO₂.

احسب K_c للتفاعل



(ب) احسب ثابت الاتزان K_p.

55.15 انظر إلى التفاعل الآتي:



ثابت الاتزان K_p للتفاعل يساوي 1.0 × 10⁻¹⁵ عند 25°C، و 0.050 عند 2200°C. هل تكوين أكسيد النيتريك ماص للحرارة أم طارد لها؟ فسر إجابتك.

56.15 تتحلل الخميرة (بيكربونات الصوديوم) عند التسخين:



هل تحصل على الكثير من CO₂، و H₂O إذا أضيف فائض من الخميرة على التفاعل في: (أ) وعاء مغلق؟ (ب) وعاء مفتوح؟

57.15 انظر إلى التفاعل الآتي:



من البيانات الآتية، احسب ثابت الاتزان لكل من K_c و K_p عند كل درجة حرارة. هل التفاعل ماص للحرارة أم طارد لها؟

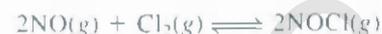
درجة الحرارة (°C)	[A]	[B]
200	0.0125	0.843
300	0.171	0.764
400	0.250	0.724

58.15 ثابت الاتزان، K_p للتفاعل



يساوي 2 × 10⁻⁴² عند 25°C. (أ) احسب K_c لهذا التفاعل عند درجة الحرارة نفسها (ب) قيم K_p و K_c قليلة جداً، وهذا يدل على أن التفاعل يفضل تكوين جزيئات الماء. إذا كان هناك خليط من جزيئات الهيدروجين والأكسجين على درجة الحرارة العادية فلن يحدث تفاعل بينهما. فسر لم ذلك؟

59.15 انظر إلى التفاعل الآتي:



ما أفضل قيم درجة حرارة وضغط مناسبين (عالٍ أم منخفض) لزيادة [NOCl] [تلميح: ΔH_f^o(NOCl) = 51.7 kJ/mol. تحتاج إلى أن تأخذ بيانات من الملحق 2].

60.15 عند درجة حرارة معينة وضغط كلي يساوي 1.2 atm الضغوط الجزئية عند الاتزان للتفاعل الآتي:



يساوي P_A = 0.60 atm، و P_B = 0.60 atm. (أ) احسب K_p لهذا التفاعل عند هذه الدرجة. (ب) إذا زاد الضغط بمقدار 1.5 atm، ماذا ستصبح الضغوط الجزئية لكل من A، و B عند الاتزان؟

نقصت كمية الفركتوز لتصبح $0.113 M$. (أ) احسب ثابت الاتزان للتفاعل. (ب) عند الاتزان، احسب النسبة المئوية للفركتوز الذي تحول إلى جلوكوز.

75.15 عند درجة الحرارة العادية، يكون هناك اتزان بين اليود الصلب وبخاره من خلال عملية التسامي والترسب (راجع الشكل 17.8). صف كيف يمكن استخدام اليود المشع، سواء أكان صلباً أم غازياً لتوضيح أن هناك اتزاناً ديناميكياً بين هذين الطورين.

76.15 كان ضغط غاز الأكسجين من تحلل أكسيد النحاس (II) (CuO) ، يساوي 0.49 atm عند $1076^\circ C$:



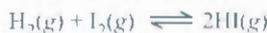
احسب قيمة K_p للتفاعل. (ب) احسب كمية تحلل CuO إذا تم وضع 0.16 mol منه في وعاء حجمه 2.0-L عند $1024^\circ C$. (ج) إذا تم وضع 1.0 mol من CuO فما كمية تحلله؟ (د) ما أصغر كمية من CuO بالمولات) ممكن أن تكون اتزاناً؟

77.15 مخلوط مكون من 3.9 mol NO و 0.88 mol من CO_2 في وعاء عند درجة حرارة معينة، وتم التفاعل بينهما حسب المعادلة الآتية:



عند الاتزان، كان هناك 0.11 mol من CO_2 . احسب ثابت الاتزان K_c للتفاعل.

78.15 ثابت الاتزان K_c للتفاعل



يساوي 54.3 عند $430^\circ C$. وعند بداية التفاعل، كان هناك 0.714 mol من H_2 ، 0.984 mol من I_2 ، و 0.886 mol من HI في وعاء حجمه 2.40-L . احسب تراكيز الغازات عند الاتزان.

79.15 تفكك مركب غازي A عند تسخينه كما يأتي:

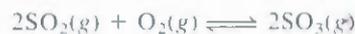


تم تسخين A في تجربة معينة حتى الوصول إلى حالة اتزان. عندها، كان الضغط يساوي $0.14 P$. هنا P عبارة عن الضغط الكلي. احسب ثابت الاتزان (K_p) للتفاعل.

80.15 عند تسخين غاز في الظروف الجوية العادية، فإن لونه يصبح أكثر غمماً. ولكن عند تسخينه إلى درجات حرارة أعلى من $150^\circ C$ فإن لونه يصبح فاتحاً، أما عند تسخينه إلى درجة حرارة $550^\circ C$ فإن من الصعوبة كشف لونه. مع أنه عند درجة $550^\circ C$ يمكن استعادة اللون بزيادة ضغط النظام. أي من العبارات الآتية توافق هذا الوصف؟ مع تبرير اختيارك. (أ) مخلوط من الهيدروجين والبروم (ب) بروم نقي (ج) مخلوط من ثاني أكسيد النيتروجين ورباعي أكسيد ثنائي النيتروجين. (تلميح: لون البروم أحمر داكن، ولون ثاني أكسيد النيتروجين بني، أما بقية الغازات فلا لون لها).

81.15 ثابت الاتزان K_c للتفاعل الآتي يساوي 0.65 عند $395^\circ C$:

6-15 في عملية تصنيع حمض الكبريتيك، يتكون SO_3 بوصفه مركباً وسيطاً من SO_2 و O_2 ، وهو المسؤول أيضاً عن ظاهرة الأمطار الحمضية. ثابت الاتزان (K_p) للتفاعل



يساوي 1.13 عند $830^\circ C$. في إحدى التجارب، بداية. تم وضع 2.00 mol من SO_2 و 2.00 mol من O_2 في وعاء. كم الضغط الكلي الذي يجب أن يكون عند الاتزان لنحصل على 80% من الناتج النهائي SO_3 ؟

70.15 انظر إلى تفكك اليود الآتي:



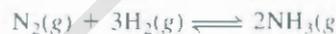
تم تسخين عينة من I_2 تزن 1.00-g عند $1200^\circ C$ في وعاء حجمه 500-mL . عند الاتزان كان الضغط الكلي يساوي 1.51 atm . احسب K_p للتفاعل: [تلميح: استخدم نتائج سؤال 65.15 (أ)]. يمكن حساب نسبة التفكك α وذلك بحساب نسبة الضغط الملاحظ إلى الضغط المحسوب أولاً وبافتراض عدم وجود التفكك].

71.15 معظم قشر البيض مكون من كربونات الكالسيوم $(CaCO_3)$ الذي يتكون بالتفاعل الآتي:



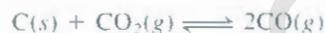
يتوافر أيون الكربونات من عملية الأيض التي أحد نواتجها ثاني أكسيد الكربون. اشرح لماذا يصبح قشر البيض أكثر رقة في الصيف عندما تكون سرعة لهث الدجاج أعلى؟ اقترح علاجاً لهذه الحالة.

72.15 ثابت الاتزان K_p للتفاعل الآتي يساوي 4.31×10^{-4} عند $375^\circ C$:



في تجربة معينة، بدأ طالب بكميات من N_2 و H_2 تساوي 0.862 atm و 0.373 atm على التوالي في وعاء حجمه ثابت على $375^\circ C$. احسب الضغط الجزئي للمواد جميعها عند الوصول إلى حالة الاتزان.

73.15 تم تسخين 0.20 mol من ثاني أكسيد الكربون عند درجة حرارة معينة مع كمية متناهية من الجرافيت في وعاء مغلق، حتى الوصول إلى حالة الاتزان الآتية:

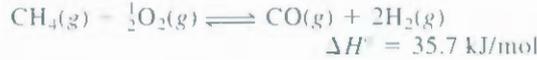


في هذه الظروف، كان معدل الكتلة المولية للغازات 35 g/mol . (أ) احسب الكسر المولي لكل من CO و CO_2 . (ب) إذا كان الضغط الكلي يساوي 11 atm احسب قيمة K_p للاتزان؟ [تلميح: معدل الكتل المولية للناتج يساوي مجموع حاصل ضرب الكسر المولي لكل غاز في كتلته المولية].

74.15 عند إذابة الجلوكوز (glucose سكر البوشار) والفركتوز (fructose، سكر الفأهة) في الماء يتكون اتزان كما يأتي:



حصّر كيميائي $0.244 M$ من محلول الفركتوز عند $25^\circ C$. وعند الاتزان،



ما الظروف التي يفضلها تكوين النواتج في الخليطين الأولى والثانية من درجة الحرارة والضغط؟ (ب) ثابت الاتزان K_c للخطوة الألفية يساوي 18 عند 800°C . احسب K_p للتفاعل. (ii) إذا كانت الضغوط الجزئية للميثان والبخار تساوي 5 atm عند البداية، ما ضغوط الغازات جميعها عند الاتزان؟

87.15 يمكن تمثيل عملية التركيب (التمثيل) الضوئي كما يأتي:



فسّر كيف يتأثر الاتزان بالتغيرات الآتية: (أ) زيادة الضغط الجزئي لغاز CO_2 . (ب) إزالة O_2 من الخليط. (ج) إزالة $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (السكروز) من الخليط. (د) إضافة كمية إضافية من الماء (هـ) إضافة حفاز. (و) خفض درجة الحرارة. (ز) سقوط أشعة شمس إضافية على النباتات.

88.15 انظر إلى تحلل كلوريد الأمونيوم عند درجة حرارة معينة



احسب ثابت الاتزان K_p إذا كان الضغط الكلي تساوي 2.2 atm عند تلك الدرجة.

89.15 عند 25°C ، الضغوط الجزئية لكل من NO_2 و N_2O_4 يساوي

0.15 atm و 0.20 atm على التوالي. إذا تضاعف الحجم مع بقاء درجة الحرارة ثابتة، احسب الضغوط الجزئية للغازات عند الوصول إلى حالة الاتزان.

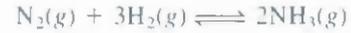
90.15 تمكن العالم الألماني لودفيك موند Ludwig Mond من تطوير طريقة لتقنية النيكل، وذلك بتحويله إلى رباعي كربونيل نيكل $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (درجة الغليان = 42.2°C).



صف كيف يمكنك فصل النيكل عن الشوائب لصبية الأخرى (ب) كيف يمكنك استرجاع النيكل؟ $[\Delta H_f^\circ \text{ للمركب } \text{Ni}(\text{CO})_4 \text{ يساوي } -602.9 \text{ kJ/mol}]$.

91.15 انظر إلى تفاعل الاتزان الذي ورد في السؤال 21.15. تم وضع 2.50 g من PCl_5 في وعاء مفرغ من الهواء حجمه 0.500 L. تم تسخينه إلى 250°C . (أ) احسب ضغط PCl_5 إذا لم يتفكك. (ب) احسب الضغط الجزئي للغاز PCl_5 عند الاتزان. (ج) ما الضغط الكلي عند الاتزان؟ (د) احسب درجة تفكك PCl_5 (درجة التفكك عبارة عن نسبة تفكك غاز PCl_5).

92.15 الضغط البخاري للزئبق يساوي 0.0020 mmHg عند 26°C



ما قيمة K_p للتفاعل؟

ما قيمة ثابت الاتزان K_c للتفاعل



(د) ما قيم K_p للتفاعلات التي تم وصفها في (ب) و (ج)؟

82.15 بصللة زجاجية تحتوي على خليط من الغازين NO_2 و N_2O_4 . ماذا يحدث لخواص هذين الغازين عند تسخين البصللة من 20°C إلى 40°C في: (أ) اللون؟ (ب) الضغط؟ (ج) معدل الكتلة المولية؟ (د) نسبة التفكك (من N_2O_4 إلى NO_2)؟ (هـ) الكثافة؟ افترض أن الحجم بقي ثابتاً (تلميح: لون غاز NO_2 بني، في حين N_2O_4 لالون له).

83.15 الضغط البخاري للماء يساوي 0.0231 atm عند 20°C . احسب K_p و K_c للاتزان



84.15 صناعياً، يمكن الحصول على معدن الصوديوم بعملية تحليل كهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم. التفاعل على الكاثود (المهبط):

$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}(s)$ هل ممكن أن نتوقع أنه ممكن الحصول على معدن البوتاسيوم بعملية مشابهة لكلوريد البوتاسيوم؟ ولأن البوتاسيوم يذوب بمصهور كلوريد البوتاسيوم، فإنه من الصعوبة الحصول عليه منفرداً. وأيضاً، فإن البوتاسيوم يتبخّر عند درجة الحرارة التي يتم العمل عليها مولدة نتائج خطيرة. وفي المقابل، يمكن تحضير البوتاسيوم من تطهير مصهور كلوريد البوتاسيوم بوجود بخار الصوديوم عند 892°C :



ولأن البوتاسيوم عامل مختزل أقوى من الصوديوم، فسّر كيف يعمل هذا المسار: (درجتا غليان كل من الصوديوم والبوتاسيوم هما 892°C و 770°C على التوالي).

85.15 في المطور الغازي، ثاني أكسيد النيتروجين عبارة عن مخلوط من ثاني أكسيد النيتروجين (NO_2) ورباعي أكسيد ثنائي النيتروجين (N_2O_4). فإذا كانت الكثافة للمخلوط عند 74°C و 1.3 atm تساوي 2.9 g/L، فاحسب الضغوط الجزئية للغازات و K_p .

86.15 ينتج 75% من الهيدروجين للصناعة من عملية إعادة تكوين البخار. تتم هذه العملية في خطوتين: أولية وثانوية. في الأولية، يتم تسخين خليط من البخار والميثان على 30 atm بوجود النيكل بوصفه حفازاً عند 800°C ليعطي غاز الهيدروجين وأول أكسيد الكربون:

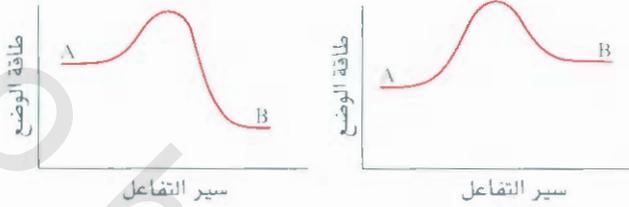


وتتم الخطوة الثانوية عند 1000°C ، بوجود الهواء ليتم تحويل بقية الميثان إلى هيدروجين:

كيميائي ميزان الحرارة، وانسكب الزئبق على أرض المختبر ذي الأبعاد الآتية: الطول m 6، والعرض 5.3 m، والارتفاع 3.1 m. احسب كتلة الزئبق (بالجرامات) التي تبخرت عند الاتزان، وتركيز بخار الزئبق بوحدة mg/m^3 .

هل هذا التركيز يزيد على التركيز الآمن الذي يساوي 50.050 mg m^{-3} (أهمل حجم الأثاث وأي أشياء أخرى في المختبر).

93.15 انظر إلى مخططات طاقة الوضع لنوعين من التفاعلات $A \rightleftharpoons B$ في كل حالة، أجب عن الأسئلة الآتية عند وصول التفاعل إلى حالة الاتزان: (أ) كيف يؤثر الحفاز في سرعة التفاعلين الأمامي والعكسي؟ (ب) كيف يؤثر الحفاز في طاقة التفاعلات والناتج؟ (ج) كيف تؤثر زيادة درجة الحرارة في ثابت الاتزان؟ (د) إذا كان تأثير الحفاز هو خفض طاقة التنشيط لكل من التفاعل الأمامي والعكسي،



وضع لماذا لا يتغير ثابت الاتزان عند إضافة الحفاز؟

94.15 ثابت الاتزان K_c للتفاعل $2\text{NH}_3(g) \rightleftharpoons \text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g)$ يساوي 0.83 عند 375°C . وضعت عينة من الأمونيا تزن 14.6-g في وعاء حجمه 4.00-L وتم تسخينه إلى 375°C . احسب تراكيز الغازات جميعها عند الوصول إلى حالة الاتزان.

مسائل خاصة

95.15 تعلمنا في هذا الفصل أنه لا تأثير للحفاز في اتجاه الاتزان؛ لأنه يزيد من سرعة التفاعلين الأمامي والعكسي إلى حد ما. ولاختبار هذه العبارة، انظر إلى الاتزان من النوع الآتي:

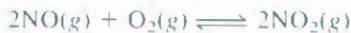


الموجود في أسطوانة مغلقة بمكبس لا وزن له. هذا المكبس موصول بسلسلة إني غطاء أسطوانة تحتوي على حفاز، عندما يتحرك المكبس إلى أعلى (تمدد ضد الضغط الجوي)، يتم رفع الغطاء، ويتعرض الحفاز للازات. وعند تحريك المكبس إلى الأسفل، فإن الصندوق يُفلق. افترض أن الحفاز يزيد من سرعة التفاعل الأمامي ($2\text{A} \rightarrow \text{B}$)، ولكنه لا يؤثر في التفاعل العكسي ($\text{B} \rightarrow 2\text{A}$). افترض أن الحفاز تعرض لتفاعل الاتزان كما هو موضح في الصورة، صف ماذا يحدث بالتتابع، هل هذه "الفكرة" دليل تجريبي على عدم وجود الحفاز؟

97.15 اعتماد ثابت الاتزان على درجات الحرارة لتفاعل معين معطى في معادلة فان هوف (Vant Hoff):

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C$$

C ثابت. الجدول الآتي يعطي ثابت الاتزان (K_p) للتفاعل عند درجات حرارة مختلفة:



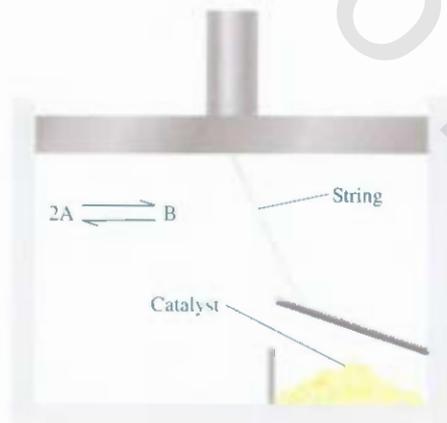
K_p	138	5.12	0.436	0.0626	0.0130
T(K)	600	700	800	900	1000

باستخدام الرسم، احسب قيمة ΔH° للتفاعل.

98.15 (1) استخدم معادلة فان هوف التي ورد ذكرها في السؤال 97.15 لاشتقاق المعادلة الآتية التي تربط ثوابت الاتزان على درجتي حرارة مختلفتين.

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

كيف تدعم هذه المعادلة التوقع الذي يتوافق مع قاعدة ليشناليه بخصوص اتجاه الاتزان مع درجة الحرارة؟ (ب) الضغوط البخارية





إذا تم خلط مول واحد من A_2 مع 3 mol من B_2 ينتج x مول من AB عند الاتزان. وإضافة مولين من A_2 ينتج أيضًا x مول من AB . ما ثابت الاتزان لهذا التفاعل؟

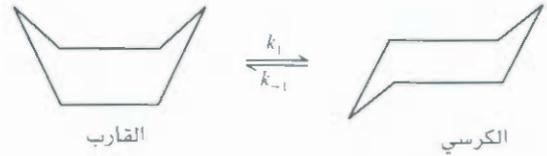
101.15 يذوب اليود بشكل جزئي في الماء، ولكنه يذوب بشكل أكبر في ربع كلوريد الكربون (CCl_4). أيضًا يدعى ثابت الاتزان ثابت التوزيع لليود بين الماء و CCl_4 .



ويساوي 0.83 عند $20^\circ C$. (أ) أضاف طالب 0.030 L من I_2 للمحلول المائي الذي حجمه يساوي 0.200 L ويحتوي على 0.332 g من I_2 . ثم حرك المحلول وجعل كل طور ينفصل عن الآخر. احسب كمية I_2 التي بقيت في المحلول المائي. (ب) أعاد الطالب عملية الاستخلاص لليود بإضافة 0.030 L من CCl_4 . احسب كمية I_2 من المحلول الأصلي التي بقيت في المحلول المائي. (ج) قارن النتيجة في (ب) مع عملية استخلاص أحادية باستخدام 0.060 L من CCl_4 . سجل ملاحظتك على الفرق بينهما.

للماء 31.82 mmHg عند $30^\circ C$ و 92.51 mmHg عند $50^\circ C$. احسب حرارة التبخر المولية للماء.

99.15 "القارب" و "الكروسي" متشكلان للهكسان الحلقي (C_6H_{12}) ويتحولان ضمن التفاعل الآتي:



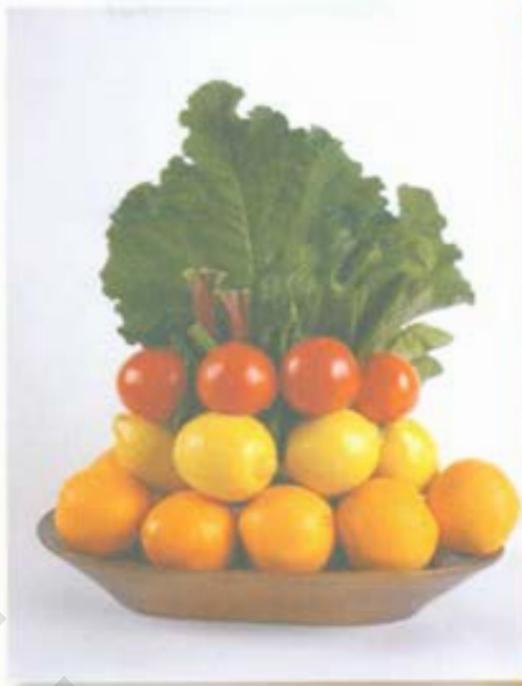
في هذا التمثيل، تم شطب ذرات كل من الهيدروجين الكربون الموجودة عند التقاء الخطوط (التقاء الروابط). إن التحول من شكل إلى آخر تفاعل من الدرجة الأولى في كل اتجاه. وطاقة التنشيط للتحول من الكروسي ← القارب تساوي 41 kJ/mol. إذا كان معامل الاصطدام يساوي $1.0 \times 10^{12} s^{-1}$ ، ما قيمة k_1 عند 298 K ثابت الاتزان K_c للتفاعل يساوي 9.83×10^3 عند 298 K.

100.15 انظر إلى التفاعل الآتي عند درجة حرارة معينة:

إجابة التمارين التطبيقية

7.15 $K_c = 4.0 \times 10^5$ $8.15 [Br] = 8.4 \times 10^{-3} M$. $[Br_2] = 0.065 M$. التفاعل الكلي سيتجه من اليمين إلى اليسار. 9.15 من اليسار إلى اليمين. 10.15 يتجه الاتزان من (أ) اليسار إلى اليمين. (ب) اليسار إلى اليمين. (ج) اليمين إلى اليسار. (د) لا تأثير للحفاز في الاتزان.

1.15 $K_c = \frac{[NO_2]^4 [O_2]}{[N_2O_5]^2}$ $K_p = \frac{P_{NO_2}^4 P_{O_2}}{P_{N_2O_5}^2}$ 1.15 2.15 3.15 347 atm 4.15 0.0702 $K_p = 1.2 \times 10^{-4}$ $K_c = 5.15$ من اليمين إلى اليسار 6.15 $[HI] = 0.031 M$ $[I_2] = 4.3 \times 10^{-3} M$ $[H_2] = 4.3 \times 10^{-3} M$



توجد المعادن الأكثر نشاطاً في المجموعة 1A في الجدول الدوري. أما اللامعادن الأكثر نشاطاً فتوجد في المجموعة 7A. عندما تترجم هذه العناصر معاً، فإننا نتوقع حدوث تفاعل قوي. كما يتضح من تكون كلوريد الصوديوم من الصوديوم والكلور.

الأحماض والقواعد Acids and Bases

مفاهيم أساسية

أحماض وقواعد برونستيد: يمنح حمض برونستيد بروتوناً، وتستقبل قاعدة برونستيد بروتوناً. توجد لكل حمض برونستيد قاعدة برونستيد مرافقة، وإن لكل قاعدة برونستيد حمض مرافق لها.

الخواص الحمضية والقاعدية للماء وسُلم pH: يتصرف الماء كحمض برونستيد وكقاعدة برونستيد. على 25°C ، تركيز كل من أيونات H^+ و OH^- يساوي 10^{-7}M . ثم إنشاء سُلم pH ليعبر عن حمضية المحلول - كلما قلت قيمة pH زاد تركيز H^+ وزادت الأحماض.

ثوابت تآين الأحماض والقواعد: تم افتراض أن الأحماض القوية والقواعد القوية تتأين بشكل تام. تتأين الأحماض والقواعد الضعيفة بشكل جزئي. من الممكن حساب تراكيز الحمض والقاعدة المرافقة، و H^+ عند الاتزان من ثابت تآين الحمض الذي هو نفسه ثابت الاتزان.

التركيب الجزيئي وقوة الحمض: مقارنة قوة الأحماض في متواليات من التركيب المتشابه للأحماض باستخدام متغيرات مثل: طاقة الرابطة، وقطبية الرابطة، ورقم التأكسد.

خواص الأملاح والأكاسيد الحمضية - القاعدية: يتفاعل كثير من الأملاح مع الماء في عملية تدعى التمييه. استناداً إلى طبيعة الأيون الموجب والأيون السالب في الملح، يمكن تنبؤ pH في المحلول الناتج. وتتفاعل معظم الأكاسيد مع الماء كذلك لإنتاج محاليل حمضية أو قاعدية.

أحماض وقواعد لويس: تعريف عام آخر للأحماض والقواعد يشخص الحمض بوصفه مادة تستقبل زوجاً من الإلكترونات، والقاعدة بوصفها مادة تمنح زوجاً من الإلكترونات. وأحماض وقواعد برونستيد جميعها عبارة عن أحماض وقواعد لويس. هناك تعريف عام آخر لكل من الحمض والقاعدة: فالحمض مادة تستقبل زوجاً من الإلكترونات، أما القاعدة فهي مادة تمنح زوجاً من الإلكترونات.

موضوعات الفصل

- 1.16 أحماض وقواعد برونستيد 530
ازواج الحمض - القاعدة المرافقة.
- 2.16 الخواص لحمضية - القاعدية للماء 531
حاصل ضرب أيون الماء.
- 3.16 pH - مقياس الحموضة 533
- 4.16 قوة الأحماض والقواعد 536
- 5.16 الأحماض الضعيفة وثوابت تآين الأحماض 540
نسبة التآين المئوية. • الأحماض الثنائية ومتعددة البروتون.
- 6.16 القواعد الضعيفة وثوابت تآين القواعد 551
- 7.16 العلاقة بين ثوابت التآين والقاعدة المرافقة 553
- 8.16 التركيب الجزيئي البنائي وقوة الأحماض 554
الأحماض الهيدروكسيلية - الأحماض الأوكسجينية
- 9.16 الخواص لحمضية - القاعدية للأملاح 557
الأملاح التي تكون محاليل متعادلة. • الأملاح التي تكون محاليل قاعدية. • تمييه أيون الفلز. • الأملاح التي تمييه فيها كل من الأيون الموجب والأيون السالب.
10. 6 الأكاسيد الحمضية، والقاعدية، المتبادلة 563
11. 6 أحماض وقواعد لويس 565



نشاط تفاعلي

ملخص النشاط

1. رسوم متحركة: تآين الحمض (5.16).
2. الفعالية حساب pH في المحلول الحمضي (5.16).
3. رسوم متحركة: تآين القواعد (6.16).
4. الفعالية: حساب pH لمحلول قاعدي (6.16).
5. الفعالية: التركيب الجزيئي وقوة الحمض (8.16).
6. الفعالية: صفات الأملاح الحمضية - القاعدية (9.16).

1.16 أحماض وقواعد برونستيد Bronsted Acids and Bases

في الفصل 4 عرّفنا حمض برونستيد (Bronsted) بوصفه مادة باستطاعتها منح بروتون، أما قاعدة برونستيد بوصفها مادة لديها القدرة على استقبال بروتون. وهذه التعريفات مناسبة بصورة عامة لمناقشة خصائص الأحماض والقواعد وتفاعلاتها.

المرافق يعني "مرتبطين مع بعض"

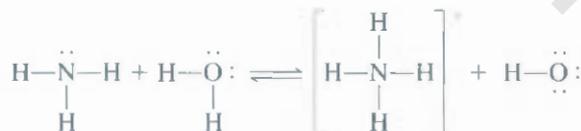
أزواج الحمض - القاعدة المرافقة Conjugate Acid-Base Pairs

إن تعريف برونستيد للأحماض والقواعد يتناول مفهوم الحمض وقاعدته المرافقة أو القاعدة وحمضها المرافق. القاعدة المرافقة لأحماض برونستيد هي ما تبقى من المادة بعد إزالة البروتون من الحمض. والعكس تحسب، فالحمض المرافق ناتج من إضافة البروتون لقاعدة برونستيد.

كل حمض برونستيد له قاعدة مرافقة، وكل قاعدة برونستيد لها حمض مرافق. فمثلاً أيون الكلوريد (Cl^-) يعدّ قاعدة مرافقة، حيث يتكون من حمض HCl، في حين H_2O قاعدة مرافقة للحمض H_3O^+ . وشبيه لذلك، تبين حمض الأستيك الذي يمكن تمثيله كما يأتي:

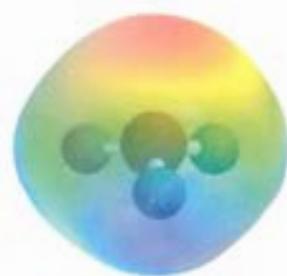


الأرقام 1 و 2 تمثل أزواجاً من الحمض - القاعدة المرافقة. إذن، أيون الأسيتات (CH_3COO^-) هو القاعدة المرافقة للحمض CH_3COOH ، ويعدّ تأين كل من HCl (ارجع إلى الفقرة 3.4) و CH_3COOH أمثلة على تفاعلات حمض - قاعدة برونستيد.



كما يتيح لنا تعريف برونستيد أيضاً تصنيف الأمونيا كقاعدة بسبب قدرتها على استقبال بروتون:

في هذه الحالة، NH_4^+ هو الحمض المرافق للقاعدة NH_3 ، في حين أن OH^- هي القاعدة المرافقة للحمض H_2O . لاحظ أن ذرة قاعدة برونستيد التي تستقبل أيون H^+ يجب أن تحتوي على زوج من الإلكترونات غير الرابطة.



خريطة طاقة الإلكتروستاتيكية لأيون الهيدرونيوم. البروتون متحد مع جزيئات الماء في المحاليل المائية دائماً. أيون H_3O^+ هو أبسط صيغة للبروتونات المائية.

مثال 1.16

عيّن أزواج الحمض - القاعدة المرافقة في التفاعل بين الأمونيا وحمض الفلورودريك في المحلول المائي.



(يتبع)

سؤال مشابه 5.16

الاستراتيجية: تذكر أن القاعدة المرافقة تحتوي دائماً ذرة H أقل من الحمض، وتحتوي شحنة سالبة واحدة أكثر من الحمض (أو شحنة موجبة أقل) من صيغة الحمض المقابل.

الحل: NH_3 تحتوي ذرة أقل من H وشحنة موجبة أقل من NH_4^+ . فيه ذرة H أقل. وزيادة في الشحنة السالبة من HF. لذلك، أزواج الحمض - القاعدة المرافقة هي (1) NH_3 و NH_4^+ ، و (2) HF و F^- .

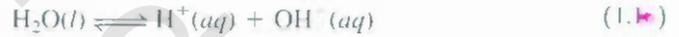
تمرين تطبيقي: عيّن أزواج الحمض - القاعدة المرافقة للتفاعل



من المقبول أن نمثّل البروتون في المحاليل المائية بـ H^+ أو H_3O^+ . إن التمثيل بأيون H^+ أقل تعقيداً من التمثيل بأيون H_3O^+ في حسابات التي تحتوي تراكيز أيون الهيدروجين، أو الحسابات التي تحتوي ثوابت الاتزان، وإن H_3O^+ يمثل البروتون بصورة أكبر في المحلول المائي.

2.16 الخواص الحمضية - القاعدية للماء The Acid-Base Properties of Water

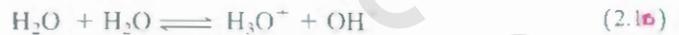
كما نعلم، فإن الماء مذيب فريد من نوعه. وإحدى مميزاته الخاصة قدرته على التعامل بوصفه حمضاً أو قاعدة. إلى جانب أن الماء يتصرف بوصفه قاعدة في التفاعلات مع الأحماض مثل HCl و CH_3COOH ، وبوصفه حمضاً في التفاعلات مع القواعد مثل NH_3 ، ولأن الماء إلكتروني ضعيف، فإنه رديء في توصيل الكهرباء على الرغم من قدرته على التأين إلى حد ما.



ويعى هذا التفاعل أحياناً بالتأين الذاتي للماء. لوصف خواص الماء الحمضية - القاعدية في الإطار العام ليوستيد، فإننا نعبر عن التأين الذاتي (كما هو موضح في الشكل 1.16).



أو



قاعدة 1 حمض 2 قاعدة 2 حمض 1

الأزواج من حمض - القاعدة المرافقة هي (1) H_2O (حمض) و OH^- (قاعدة) و (2) H_3O^+ (حمض) و H_2O (قاعدة).

الحاصل ضرب أيون الماء The Ion Product of Water

في دراسة تفاعلات الحمض - القاعدة، فإن تركيز الهيدروجين هو المفتاح: قيمته تدل على حمضية المحلول أو القاعدية. وبسبب أن كمية

الشكل 1.16 تفاعل بين جزيئين من الماء لتكوين أيونات الهيدرونيوم والهيدروكسيد.



تذكر أن الماء النقي $M = 55.5$ $[H_2O]$ قليلة من الجزيئات تتأين، يبقى تركيز الماء، $[H_2O]$ ثابت لا يتغير. ومن ثم ثابت الاتزان للتأين المائي للماء، وبالتوافق مع المعادلة (2.16)، يساوي (راجع الصفحة 502)

$$K_c = [H_3O^+][OH^-]$$

ولأننا نستخدم $H^+(aq)$ و $H_3O^+(aq)$ بالتبادل لتمثيل أيون الهيدروجين، و لذلك يمكن التعيين عن ثابت الاتزان كما يأتي:

$$K_c = [H^+][OH^-]$$

ولأنه ثابت اتزان للتأين المائي للماء، فإننا سنستبدل K_c ونكتب K_w

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = [H^+][OH^-] \quad (3.16)$$

K_w تدعى ثابت حاصل ضرب الأيون، الذي هو عبارة عن حاصل ضرب التراكيز بالمولارية للأيونات H^+ و OH^- عند درجة حرارة معينة في الماء النقي عند $25^\circ C$ ، تراكيز أيونات H^+ و OH^- متساوية $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7} M$ و $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} M$ من المعادلة (3.16)، عند $25^\circ C$

$$K_w = (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-7}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

إذا كان عندنا ماء نقي أو محلول مائي لمواد ذائبة، عندها يمكن تطبيق المعادلة الآتية عند $25^\circ C$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (4.16)$$

عندما تكون $[H^+] = [OH^-]$ فإننا نصف المحلول المائي بأنه متعادل. في المحلول الحمضي، هناك فائض من أيونات H^+ و $[OH^-] < [H^+]$. أما في المحلول القاعدي، فهناك فائض من أيونات الهيدروكسيد $[OH^-] > [H^+]$. عملياً يمكننا أن نغير تركيز أيونات H^+ أو أيونات OH^- في المحلول، ولكن لا يمكننا أن نغير تركيزها في الوقت نفسه. إذ عدلنا المحلول ليصبح $[H^+] = 1.0 \times 10^{-6} M$ ، فإن تركيز أيون OH^- يجب أن يتغير إلى:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-6}} = 1.0 \times 10^{-8} M$$

مثال 2.16

تركيز أيونات OH^- في محلول الأمونيا المستخدم في التنظيف المنزلي يساوي $0.0025 M$. احسب تركيز أيونات H^+ .

الاستراتيجية: معنا تركيز أيونات OH^- والمطلوب حساب $[H^+]$. العلاقة بين $[H^+]$ و $[OH^-]$ في الماء أو أي محلول مائي هي حاصل ضرب أيونات الماء، K_w [المعادلة (4.16)].

الحل: بإعادة ترتيب المعادلة (4.16)، نكتب

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.0025} = 4.0 \times 10^{-12} M$$

(يتبع)

سؤال مشابه 16.16 (ج).

التحقق ولأن $[OH^-] < [H^+]$ ، إذن، فالمحلول قاعدي كما توقعنا من نقاشنا السابق من تفاعل الأمونيا مع الماء.

تمرين تطبيقي، احسب تركيز أيونات OH^- في محلول HCl حيث تركيز أيون الهيدروجين يساوي $1.3 M$.

3.16 pH - مقياس الحموضة pH—A Measure of Acidity

لأرو قيم تراكيز أيونات H^+ و OH^- في المحاليل المائية قليلة جداً عادة، فمن غير المناسب التعامل معها. عام 1909 اقترح العالم انداشاركي سرونين سورينين Soren Sorensen طريقة عملية تدعى pH . تعريف pH المحلول هي اللوغاريتم السالب لتركيز أيونات الهيدروجين (في L/mol):

$$pH = -\log [H^+] \quad \text{أو} \quad pH = -\log [H_3O^+] \quad (5.16)$$

لاحظ أن قيمة pH تتغير بمقدار وحدة واحدة كلما تغير $[H^+]$ مضاعفات 10

تتكرر دائماً أن المعادلة (5.16) صممت لإعطاء قيم مناسبة يمكن التعامل معها ببساطة. يعطينا اللوغاريتم السالب أرقاماً موجبة لقيم pH . والآن فإن قيم $[H^+]$ الصغيرة ستكون سالبة، وعلاوة على ذلك، فإن المصطلح $[H^+]$ في المعادلة (5.16) يخص الجزء الرقمي في التعبير عن تركيز أيون الهيدروجين. بسبب عدم إمكانية وجود لوغاريتم للوحدات، لذلك، فإن pH كتابت الاتزان هي كميات لا وحدات لها.

ولأن pH طريقة بسيطة للتعبير عن تركيز أيون الهيدروجين، إذن، يمكن تمييز المحاليل الحمضية والقاعدية عن $25^\circ C$ من قيم pH كما يأتي:

محاليل الأحماض المركزة، قيم pH من الممكن أن تكون سالبة. مثلاً pH لمحلول HCl تركيزه $2.0 M$ تساوي -0.30

$[H^+] > 1.0 \times 10^{-7} M, pH < 7.00$	المحاليل لحمضية:
$[H^+] < 1.0 \times 10^{-7} M, pH > 7.00$	المحاليل لقاعدية:
$[H^+] = 1.0 \times 10^{-7} M, pH = 7.00$	المحاليل المتعادلة:

أحياناً يُطلب منا حساب تركيز أيون H^+ من قيمة pH . وفي هذه الحالة، فإننا نحتاج إلى معكوس اللوغاريتم للمعادلة (5.16) كما يأتي:

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad (6.1)$$

كن على علم بأن تعريف pH الذي تم توضيحه، والحسابات التي تحتوي تراكيز المحلول (إما بالمولية أو المولالية) التي تمت مناقشتها في الفصول السابقة جميعها معرضة للخطأ بسبب افتراض التصرف المثالي الذي تبيناه. إن تكوين أزواج من الأيونات، أو أي نوع من القوى الجزيئية البينية قد يؤثر في التراكيز الحقيقية للمواد التي في المحلول جميعها. ويشبه هذا الوضع العلاقة بين الغازين المثالي والحقيقي التي تمت مناقشتها في الفصل 5. ولا اعتماد على درجة الحرارة، والحجم، ونوع الغاز الموجود، فإن ضغط الغاز المقيس قد يختلف عن الضغط الذي تم حسابه من معادلة الغاز المثالي. وبشكل مشابه، فإن التركيز الحقيقي "الفعال" للمذاب قد لا يكون كما نعتقد. إذ علمنا كمية المدة الذائبة الأصلية في المحلول، تماماً كما تعاملنا في معادلة فان ديرفال ومعادلات أخرى للتوفيق بين تصرف الغاز المثالي والغاز غير المثالي، ما يساعدنا على تفسير التصرف غير المثالي للمحلول، وذلك باستبدال مصطلح التركيز بالنشاط. وبكل تأكيد، نعرف pH للمحلول كما يأتي:

$$pH = -\log a_H \quad (7.1)$$



الشكل 2.16 جهاز قياس pH الذي يستخدم في المختبرات لقياس pH المحلول. وعلى الرغم من أن الكثير من أجهزة قياس pH تحتوي على مقاييس لقيم pH من 1 إلى 14، فإن pH قد تقل عن 1 وتزيد على 14.

هنا a_{H^+} هي النشاط لأيون H^+ . كما ذكر في الفصل 15 (ارجع إلى الصفحة 502)، في المحلول المثالي، النشاط رقمياً يساوي التركيز. وأما في المحاليل الحقيقية، فالنشاط يختلف عن التركيز عادة، وأحياناً بشكل كبير. ولحساب النشاط: نلجأ إلى طرق عدة استناداً إلى الديناميكا الحرارية، ولكن دون التطرق إلى التفاصيل. تذكر أن قيمة pH المقاسة هنا للمحلول لا تساوي القيمة المقاسة في المعادلة (5.16) لأن تركيز أيون H^+ بالمولية يساوي رقمياً قيمة النشاط. وعلى الرغم من ذلك، سنستمر في استخدام التركيز في نقاشنا هنا، من المهم أن نعلم أن هذا المسار سيعطينا قيمة تقريبية للعملية الكيميائية التي تحدث فعلاً في طور المحلول في المختبر. تقاس pH المحلول باستخدام جهاز قياس pH (الشكل 2.16). الجدول 1.16 يحتوي قائمة تتضمن قيم pH لبعض المحاليل والسوائل كما ترى. تتغير pH لسوائل الجسم بشكل كبير حسب موقعها في الجسم، وبحسب عملها كذلك. تساعد قيم pH المنخفضة (الحموضة عالية جداً) على هضم العصارات الهضمية، أما قيم pH المرتفعة في أهم، فهي ضرورية لنقل الأكسجين.

هناك مقياس pOH مشابه لمقياس pH ، ويساوي القيمة السالبة لتركيز أيون الهيدروكسيد في المحلول. يمكن أن نعرف pOH كما يأتي:

$$pOH = -\log[OH^-] \quad (8.16)$$

انظر إلى حاصل ضرب أيونات الماء على $25^\circ C$:

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

وبأخذ سالب اللوغاريتم لكلا الجانبين، نحصل على:

$$\begin{aligned} -(\log[H^+] + \log[OH^-]) &= -\log(1.0 \times 10^{-14}) \\ -\log[H^+] - \log[OH^-] &= 14.00 \end{aligned}$$

من تعاريف pH و pOH نحصل على:

$$pH + pOH = 14.00 \quad (9.16)$$

توفر لنا المعادلة (9.16) طريقة للتعبير عن العلاقة بين تركيز أيون H^+ وتركيز أيون OH^- .

في المحاليل المخففة المولارية تساوي النشاط رقمياً

الجدول 1.16

قيم pH لبعض السوائل المعروفة

العينه	قيمة pH
العصارة الهضمية في المعدة	1.0-2.0
عصير الليمون	2.4
الخل	3.0
عصير الجريب فروت	3.2
عصير البرتقال	3.5
البول	4.8-7.5
الماء المعرض للهواء*	5.5
اللغاب	6.4-6.9
الحليب	6.5
الماء النقي	7.0
الدم	7.35-7.45
الدموع	7.4
دواء ضد الحموضة	10.6
الأمونيا للتنظيف المنزلي	11.5

* الماء الذي يتعرض إلى الجو وقتاً طويلاً يمتص غاز CO_2 ويتحول بعد ذلك إلى حمض الكربونيك، H_2CO_3 .

ثال 3.16

تركيز أيونات H^+ في زجاجة مملوءة بعصير العنب يساوي $3.2 \times 10^{-4} M$ تمامًا بعد نزع غطاء الزجاجة، واستهلاك نصفها. وأما في النصف الآخر من الزجاجة وبعد تعرضها للهواء مدة شهر، فقد أصبح تركيز أيون الهيدروجين $1.0 \times 10^{-3} M$. احسب pH للمحلول في كلتا الحالتين.

الاستراتيجية: معنا تركيز أيون H^+ ، والمطلوب حساب pH للمحلول. ما تعريف pH؟

الحل: وفقًا للمعادلة (5.16)، $pH = -\log [H^+]$. عندما تم فتح الزجاجة في البداية، $[H^+] = 3.2 \times 10^{-4} M$ وهذا ما سنعوضه في المعادلة (5.16).

$$\begin{aligned} pH &= -\log[H^+] \\ &= -\log(3.2 \times 10^{-4}) = 3.49 \end{aligned}$$

في الحالة الثانية $[H^+] = 1.0 \times 10^{-3} M$. إذن

$$pH = -\log(1.0 \times 10^{-3}) = 3.00$$

تعليق: لقد زد تركيز أيون الهيدروجين (أو انخفاض في pH) بسبب تحول بعض الكحول (الإيثانول) إلى حمض الأسيتيك، وهذا التفاعل يحدث عند وجود جزيء الأوكسجين.

تمرين تطبيقي: استخدم حمض النيتريك (HNO_3) في إنتاج السماد، والأصبغ، والعقاقير، والمتفجرات. احسب pH لمحلول HNO_3 الذي تركيز أيون الهيدروجين فيه $0.76 M$.

كل حالة pH هناك رقمان معنويان على يمين
الفاصلة العشرية (3.49) وهذا يعني ان الرقم
الاصلي عبارة عن رقمين معنويين ارجع الى
الملحق 3

مسائل مشابهة 17.16 (أ)، (د).

مثال 4.16

pH لمياه الأمطار في منطقة معينة في الولايات المتحدة في يوم معين كان 4.82. احسب تركيز أيون H^+ لمياه المطر.

الاستراتيجية: معنا هنا pH. والمطلوب حساب $[H^+]$. ولأن تعريف $pH = -\log [H^+]$ ، إذن، يمكننا أن نحل لـ $[H^+]$ وذلك بأخذ اللوغاريتم المعكوس لقيمة pH. أي إن $[H^+] = 10^{-pH}$. كما بيّنا في المعادلة (6.16).

الحل: من المعادلة (5.16)

$$pH = -\log[H^+] = 4.82$$

إذن،

$$\log[H^+] = -4.82$$

لحساب $[H^+]$ ، نحتاج اللوغاريتم المعكوس للقيمة 4.82

$$[H^+] = 10^{-4.82} = 1.5 \times 10^{-5} M$$

التحقق: لأن pH بين 4 و 5، يمكننا أن نتوقع $[H^+]$ أن يكون بين $1 \times 10^{-4} M$ و $1 \times 10^{-5} M$. إذن، الإجابة منطقية.

الآلات الحاسبة العلمية بها دالة
للوغاريتمية المعكوس، وأحيانًا معرّف
(INV) 10^x

مسائل مشابهة 16.16 (أ)، (ب)

تمرين تطبيقي: إذا كانت pH لعصير برتقال تساوي 3.33. احسب تركيز أيون H^+ .

مثال 5.16

في محلول NaOH، $[\text{OH}^-]$ يساوي $2.9 \times 10^{-4} M$. احسب pH للمحلول.

الإستراتيجية: حل هذا السؤال يتم في خطوتين: أولاً، نحتاج إلى حساب pOH باستخدام المعادلة (8.16). ثانياً، نستخدم المعادلة (9.16) لحساب pH للمحلول.

الحل:

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log[\text{OH}^-] \\ &= -\log(2.9 \times 10^{-4}) \\ &= 3.54 \end{aligned}$$

الآن، نستخدم المعادلة (9.16)

$$\begin{aligned} \text{pH} + \text{pOH} &= 14.00 \\ \text{pH} &= 14.00 - \text{pOH} \\ &= 14.00 - 3.54 = 10.46 \end{aligned}$$

وبطريقة أخرى، يمكننا استخدام ثابت حاصل ضرب الأيونات للماء، $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ حسب $[\text{H}^+]$ عندها، يمكننا حساب pH من $[\text{H}^+]$. جرب ذلك.

التحقق: الإجابة تبين أن المحلول قاعدي ($\text{pH} > 7$). وهذا يتوافق مع محلول NaOH

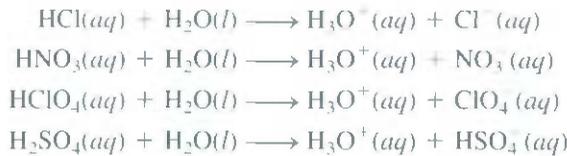
تمرين تطبيقي: تركيز أيون OH^- لعينة من الدم يساوي $2.5 \times 10^{-7} M$. احسب pH لهذه العينة

سؤال مشابه: 17.16 (ب)

في الواقع لا يوجد أحماض معروفة تتأين بشكل تام في الماء.

4.16 قوة الأحماض والقواعد Strength of Acids and Bases

عملياً، الأحماض القوية هي إلكتروليات قوية. ولقد تم الافتراض أن التأين يكون كاملاً في الماء (الشكل 3.16). إن معظم الأحماض عبارة عن أحماض غير عضوية مثل: حمض الهيدروكلوريك (HCl)، حمض النيتريك (HNO_3)، وحمض البيروكلوريك (HClO_4)، وحمض الكبريتيك (H_2SO_4):



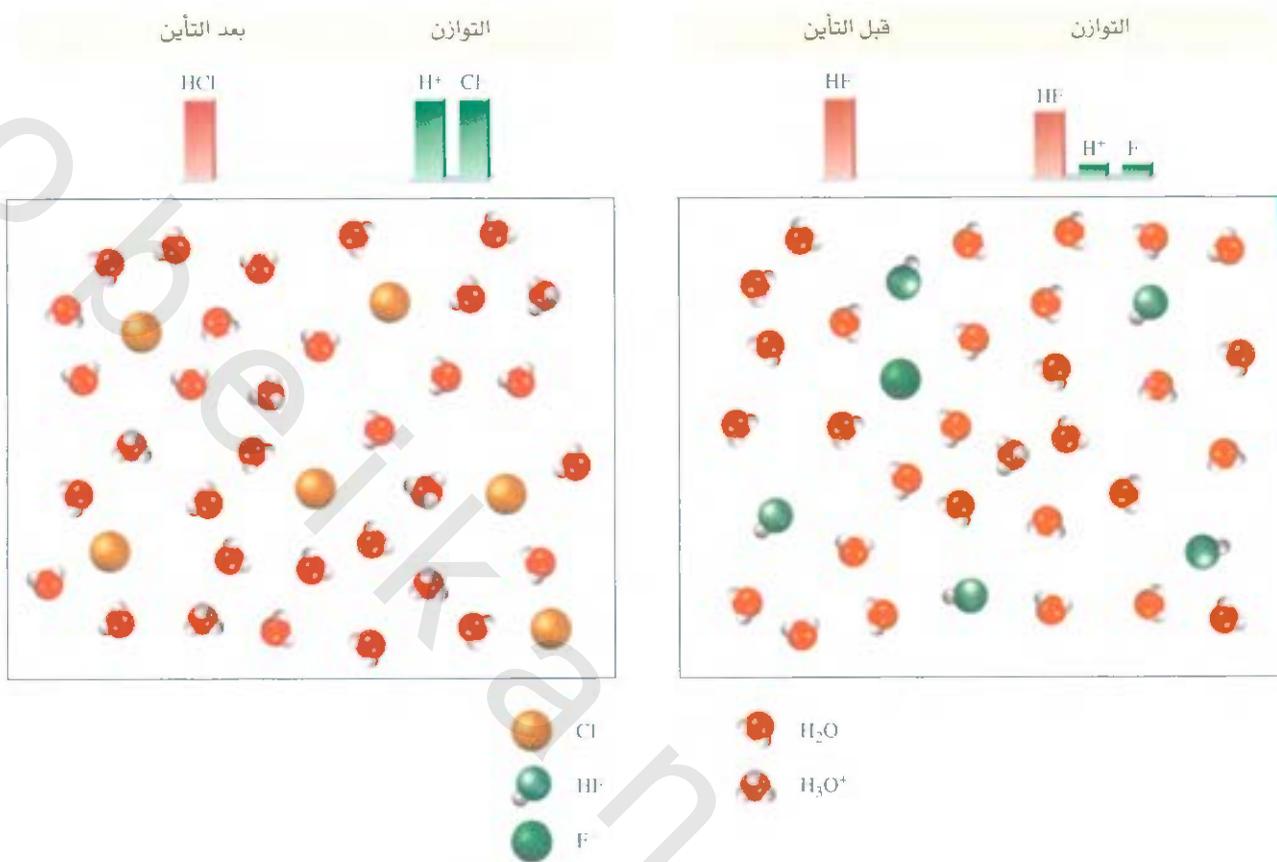
لاحظ أن H_2SO_4 حمض ثنائي البروتون. لقد بيّنا هنا المرحلة الأولى من التأين عند الاتزان، ويشير إلى أن محاليل الأحماض القوية لا تحتوي أي جزيئات لأحماض غير متأينة.

معظم الأحماض ضعيفة: أي إنها تتأين بكميات قليلة في الماء. عند الاتزان، تحتوي المحاليل المائية للأحماض الضعيفة على خليط من جزيئات الأحماض غير المتأينة، والقاعدة المرافقة.

أمثلة على الأحماض الضعيفة: حمض الهيدروفلوريك (HF)، حمض الأسيتيك (CH_3COOH)، وأيون الأمونيوم (NH_4^+). التأين المحدود للحمض الضعيف مرتبط بثابت الاتزان للتأين الذي سندرسه في الفقرة الآتية. ومثل الأحماض القوية، فإن القواعد القوية كلها إلكتروليات قوية كذلك، وتتأين بشكل كبير في الماء. وتعدّ هيدروكسيدات القلويات وبعض القلويات الترابية قواعد قوية. [الهيدروكسيدات القلوية جميعها ذائبة، وتتقسم هيدروكسيدات القلويات

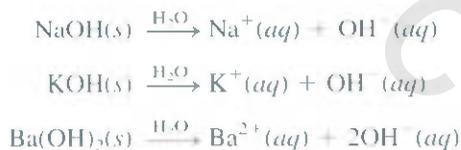


يتفاعل Zn بشدة مع حمض قوي مثل HCl (اليسار) أكثر من الحمض الضعيف مثل CH_3COOH (اليمن) لهما التركيز نفسه، وذلك بأن كمية أيونات H^+ من المحلول الأول أكبر.



الشكل 3.16 نسبة لتآين المتوية لحمض قوي مثل HCl (اليسار) وحامض ضعيف مثل HF (اليمن). في البداية، كان هناك $6HCl$ و $6HF$ موجودة. ولتد تم الافتراض أن الحمض القوي يتآين بشكل تام في المحلول. يوجد البروتون في المحلول على شكل أيون (H_3O^+) .

$Ba(OH)_2$ و $Mg(OH)_2$ غير ذاتية في حين $Ca(OH)_2$ و $Sr(OH)_2$ قليلة انذائية بينما $Ba(OH)_2$ ذاتية. بعض الأمثلة على لقواعد القوية:



هيدروكسيدات هذه المعادن ليست قواعد برونستيد، لأنها لا تستقبل البروتون. أما أيون الهيدروكسيد (OH^-) الذي يتكون من التآين فهو قاعدة برونستيد، لأنها تستقبل البروتون:



لعلك. عندما نذكر أن $NaOH$ ، أو أي هيدروكسيد معدن آخر عبارة عن قاعدة، فإننا نقصد بذلك OH^- الذي تم استقاؤه من الهيدروكسيد.

إعادة الضعيفة كالحامض الضعيف، والإلكتروليت الضعيف كذلك، تتآين الأمونيا في الماء كما يأتي:



قوة الأزواج من الحمض-القاعدة المرافقة النسبية

الجدول 2.16

القاعدة المرافقة	الحمض
ClO ₄ ⁻ (أيون البيركلورات)	HClO ₄ (حمض البيركلوريك)
I ⁻ (أيون الأيوديد)	HI (حمض الهيدرواويديك)
Br ⁻ (أيون البروميد)	HBr (حمض الهيدروبروميك)
Cl ⁻ (أيون الكلوريد)	HCl (حمض الهيدروكلوريك)
HSO ₄ ⁻ (أيون الكبريتات الهيدروجينية)	H ₂ SO ₄ (حمض الكبريتيك)
NO ₃ ⁻ (أيون النترات)	HNO ₃ (حمض النتريك)
H ₂ O (الماء)	H ₃ O ⁺ (أيون الهيدرونيوم)
SC ₃ ²⁻ (أيون الكبريتات)	HSO ₄ ⁻ (أيون الكبريتات الهيدروجينية)
F ⁻ (أيون الفلوريد)	HF (حمض الهيدروفلوريك)
NO ₂ ⁻ (أيون النيتريت)	HNO ₂ (حمض النيتروز)
HCOO ⁻ (أيون الفورمات)	HCOOH (حمض الفورميك)
CH ₃ COO ⁻ (أيون الأسينات)	CH ₃ COOH (حمض الأسيتيك)
NH ₃ (الأمونيا)	NH ₄ ⁺ (أيون الأمونيوم)
CN ⁻ (أيون السيانيد)	HCN (حمض الهيدروسيانيك)
OH ⁻ (أيون الهيدروكسيد)	H ₂ O (الماء)
N ₂ ⁻ (أيون الأميد)	NH ₃ (الأمونيا)

تزداد قوة القاعدة

أحماض قوية

أحماض ضعيفة

تزداد قوة الحمض

في هذا التفاعل، تتصرف الأمونيا (NH₃) بوصفها قاعدة لاستقبالها البروتون من الماء وتكوين أيونات NH₄⁺ و OH⁻. وهي قاعدة ضعيفة؛ لأن جزيئات قليلة منها تتأين وتشارك في التفاعل.

الجدول 2.16 يحتوي قائمة من بعض أزواج الحمض - القاعدة بالمرافقة مرتبة بحسب قوتها. ولها الخصائص الآتية:

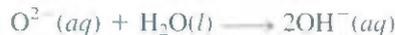
1. إذا كان الحمض قوياً، فإن قاعدته المرافقة ضعيفة. إذن، أيون Cl⁻ المرافقة للحمض القوي HCl، ضعيفة جداً.
2. H₃O⁺ أقوى حمض موجود في المحاليل المائية. الأحماض الأقوى من H₃O⁺ تتفاعل مع الماء لتكوّن القواعد المرافقة. إذن، HCl حمض أقوى من H₃O⁺، ويتفاعل بشكل تام ليكون H₃O⁺ و Cl⁻.



أما الأحماض الأضعف من H₃O⁺ فإنها تتفاعل مع الماء بكميات أقل لتكوّن القواعد المرافقة. فمثلاً، الأيونات الأتية يمتد بشكل كبير إلى اليسار:



3. أيون OH⁻ أقوى قاعدة موجودة في المحلول المائي. والقواعد الأقوى من OH⁻ تتفاعل مع الماء لتكوّن OH⁻ إضافة إلى الأحماض المرافقة، فمثلاً أيون الأكسجين (O²⁻) أقوى قاعدية من OH⁻. لذلك، فهو يتفاعل مع الماء بشكل تام كما يأتي:



وبسبب ذلك، فإن أيون الأكسيد لا يوجد في المحاليل المائية.

مثال 6.16

احسب pH لكل من المحاليل الآتية: (أ) $1.0 \times 10^{-3} M$ من محلول HCl

(ب) $0.020 M$ من محلول $Ba(OH)_2$.

الإستراتيجية: تذكر دائماً أن HCl حمض قوي، و $Ba(OH)_2$ قاعدة قوية، لذا، فالمادتان تتأينان بشكل تام، ولن نجد في المحلول أيًا من جزيئات HCl أو $Ba(OH)_2$.

الحل: (أ) تأين HCl كما يأتي:



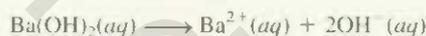
من الممكن تمثيل تراكيز مكونات HCl جميعها (H^+ , Cl^- , HCl) قبل التأين وبعده كما يأتي:

	HCl(aq)	\longrightarrow	$H^+(aq)$	+	$Cl^-(aq)$
البداية (M):	1.0×10^{-3}		0.0		0.0
التغيير (M):	-1.0×10^{-3}		$+1.0 \times 10^{-3}$		$+1.0 \times 10^{-3}$
النهاية (M):	0.0		1.0×10^{-3}		1.0×10^{-3}

الإشارة الموجبة (+) تمثل الزيادة، والإشارة السالبة (-) تدل على أن التغيير هو النقصان في التركيز. إذن،

$$\begin{aligned} [H^+] &= 1.0 \times 10^{-3} M \\ pH &= -\log(1.0 \times 10^{-3}) \\ &= 3.00 \end{aligned}$$

(ب) $Ba(OH)_2$ قاعدة ضعيفة؛ كل وحدة من $Ba(OH)_2$ تنتج أيونين من أيونات OH^-



يمكن تمثيل التغير في تراكيز مكونات $Ba(OH)_2$ جميعها كما يأتي:

	$Ba(OH)_2(aq)$	\longrightarrow	$Ba^{2+}(aq)$	+	$2OH^-(aq)$
البداية (M):	0.020		0.00		0.00
التغيير (M):	-0.020		+0.020		+2(0.020)
النهاية (M):	0.00		0.020		0.040

إذن،

$$\begin{aligned} [OH^-] &= 0.040 M \\ pOH &= -\log 0.040 = 1.40 \end{aligned}$$

ومن ثم المعادلة (9.16)

$$\begin{aligned} pH &= 14.00 - pOH \\ &= 14.00 - 1.40 \\ &= 12.60 \end{aligned}$$

التحقق: لاحظ أننا أهملنا مساهمة تأين الماء من $[H^+]$ و $[OH^-]$ في الحالتين (أ) و (ب) لأن

$$1.0 \times 10^{-7} M \text{ قليل جداً مقارنةً مع } 1.0 \times 10^{-3} M \text{ و } 0.040 M$$

تمرين تطبيقي: احسب pH لمحلول $Ba(OH)_2$ تركيزه يساوي $1.8 \times 10^{-2} M$

مثال 7.16

توقع اتجاه التفاعل في المحلول المائي الآتي:



الإستراتيجية: المطلوب هو تحديد الاتجاه المفضل للتفاعل عند الاتزان: هل هو نحو اليمين HCN و NO₂⁻ أم نحو اليسار، HNO₂ و CN⁻. وأي الاتجاهين ذو حموضة أقوى ومن ثم أقوى منحاً للبروتون: HNO₂ و HCN وأي الاتجاهين ذو قاعدة أقوى، ومن ثم أقوى في استقبال البروتون: CN⁻ أو NO₂⁻ ؟ تذكر أن الحمض القوي له قاعدة مرافقة ضعيفة.

الحل: في الجدول 2.16 رأينا أن الحمض HNO₂ أقوى من الحمض HCN. إذن، القاعدة CN⁻ أقوى من القاعدة NO₂⁻. لذا، سيتجه التفاعل الكلي من اليسار إلى اليمين كما هو مكتوب؛ لأن HNO₂ أفضل منحاً للبروتون من HCN (CN⁻ أفضل بوصفه مستقبلًا للبروتون من NO₂⁻).

تمرين تطبيقي: توقع قيمة ثابت الاتزان، هل هو أكبر أم أصغر من 1 ؟



مسائل مشابهة: 36.16، 35.16.

5.16 الأحماض الضعيفة وثوابت تأين الأحماض Weak Acids and Acid Ionization Constants

كما رأينا، فإن هناك عددًا قليلاً جداً من الأحماض القوية؛ حيث إن غالبية الأحماض ضعيفة. انظر إلى الحمض الضعيف أحادي البروتون، HA الذي يمكن تمثيل تأينه في الماء كما يأتي:



أو ببساطة أكثر



التعبير عن ثابت الاتزان لهذا التآين يساوي

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{أو} \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (10.16)$$

المعادلة جميعها تراكيز عند الاتزان في الصفحة الأخيرة من الكتاب

K_a ، **ثابت تأين الحمض**. أي: ثابت الاتزان لتأين الحمض. وعند درجة حرارة معينة تقاس قوة الحمض النسبية بقيمة K_a . وكلما زادت قيمة K_a كان الحمض أقوى - أي إن هناك تركيزاً أكبر من أيونات H⁺ عند الاتزان بسبب التآين. مع الأخذ في الحسبان أن الأحماض الضعيفة فقط لها K_a .

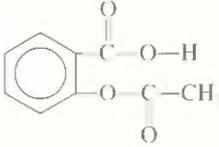
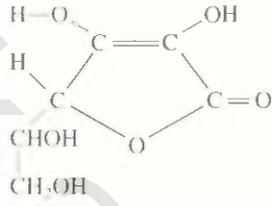
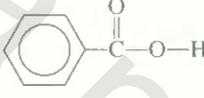
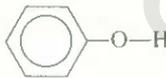
الجدول 3.16 فيه قائمة للأحماض الضعيفة مقترنة مع قيم K_a على 25°C مرتبة تنازلياً بحسب قوة الحمض. وعلى الرغم من أن هذه الأحماض جميعها ضعيفة، لكنها متفاوتة في القوة بصورة كبيرة. مثلاً، K_a للحمض HF (7.1×10^{-4}) أكبر تقريباً بمليون ونصف (1.5) مرة من HCN تقريباً (4.9×10^{-10}).

عموماً، يمكن حساب تركيز أيون الهيدروجين، أو pH لحمض في محلول عند الاتزان. إذا علمنا التركيز الابتدائي وقيمة K_a للحمض. والعكس صحيح. إذا علمنا pH لحمض ضعيف في المحلول والتركيز الابتدائي له، فيمكننا حساب قيمة K_a له. الطريق الأساسي لحل هذه المسائل التي تتعامل مع ثابت التآين ومع التراكيز عند الاتزان، كما تم إيجازه في الفصل 10.

رسوم متحركة:
تأين الحمض.
ARIS، رسوم متحركة

فهرس لكل الجداول والاشكال التي وردت في الكتاب

الجدول 3.16 ثوابت التآين لبعض الأحماض الضعيفة مع القواعد المرافقة على 25 °C

K_b	القاعدة المرافقة	K_a	الصيغة البنائية	الصيغة الكيميائية	اسم الحمض
1.4×10^{-11}	F^-	7.1×10^{-4}	$H-F$	HF	حمض الهيدروفلوريك
2.2×10^{-11}	NO_2^-	4.5×10^{-4}	$O=N-O-H$	HNO_2	حمض النيتروز
3.3×10^{-11}	$C_9H_7O_4^-$	3.0×10^{-4}		$C_9H_8O_4$	حمض أسيتيل سالييساليك (أسبرين)
5.9×10^{-11}	$HCOO^-$	1.7×10^{-4}	$H-C(=O)-O-H$	HCOOH	حمض الفورميك
1.3×10^{-10}	$C_6H_7O_6^-$	8.0×10^{-5}		$C_6H_8O_6$	حمض الأسكوربيك*
1.5×10^{-10}	$C_6H_5COO^-$	6.5×10^{-5}		C_6H_5COOH	حمض البنزويك
5.6×10^{-10}	CH_3COO^-	1.8×10^{-5}	$CH_3-C(=O)-O-H$	CH_3COOH	حمض الأسيتيك
2.0×10^{-5}	CN^-	4.9×10^{-10}	$H-C \equiv N$	HCN	حمض الهيدروسيانيك
7.7×10^{-5}	$C_6H_5O^-$	1.3×10^{-10}		C_6H_5OH	فينول

* بعض الأسكوربيك هلك مجموعة الهيدروكسيد في الجهة اليسرى العليا مقترنة مع ثابت التآين ومع التراكيز عند الاتزان. كما تم إيجازها في الفصل 5.

ومع ذلك، وبسبب ن تآين الحمض يمثل الجزء الرئيس في الاتزان الكيميائي في المحلول المائي، فإننا سنطور طريقة منجية لحل هذا النوع من المسائل ما سيساعدنا على فهم الكيمياء المتضمنة في هذا الموضوع. افترض أنه طُلب إلينا حساب pH لمحلول 0.50 M من HF على 25°C. التآين لحمض HF:



من الجدول 3.16 نكتب

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 7.1 \times 10^{-4}$$

الخطوة الأولى تعيين المواد الموجودة في المحلول جميعها، التي يمكن أن تؤثر في pH المحلول. ولأن الأحماض ضعيفة، فإنها تتأين بشكل قليل. وعند الاتزان، فإن معظم المواد الموجودة ستكون على شكل جزيئي وغير أيوني مثل HF؛ والتليل من أيونات H^+ و F^- . وهناك مادة موجودة بشكل كبير هي H_2O ، لكن K_w (1.0×10^{-14}) قليل جداً، يعني هذا أن الماء ليس مساهماً في تكوين أيون $[H^+]$ بشكل ملاحظ. ولذلك، سوف يتم إهمال أيونات H^+ التي تتكون من التآين التلقائي للماء إلا إذا تم إعلامنا بغير هذا.

شاهد تفاعلي: حساب pH لحمض في محلول لخطوات 4- الفعاليات ARIS.

لاحظ أننا لا نحتاج إلى الاهتمام بأيونات OH^- الموجودة في المحلول أيضاً. الخطوة الثانية تحيد أيون OH^- من المعادلة (4.16) بعد حساب $[\text{H}^+]$.

ويمكننا أن نلخص التغيرات في تراكيز HF ، H^+ و F^- بناءً على نظام ICE كما مرَّ في الصفحة 5 كما يأتي:

	$\text{HF}(aq)$	\rightleftharpoons	$\text{H}^+(aq)$	$+$	$\text{F}^-(aq)$
البداية (M):	0.50		0.00		0.00
التغيير (M):	$-x$		$+x$		$+x$
التوازن (M):	$0.50 - x$		x		x

ويمكننا التعبير عن التراكيز عند الاتزان لكل من HF ، H^+ و F^- ، بكمية غير معروفة x حيث تم التعويض في قانون ثابت التأين ليعطي

$$K_a = \frac{(x)(x)}{0.50 - x} = 7.1 \times 10^{-4}$$

وبعد إعادة ترتيب المعادلة، نكتب

$$x^2 + 7.1 \times 10^{-4}x - 3.6 \times 10^{-4} = 0$$

هذه المعادلة من الدرجة الثانية، ويمكن حلها باستخدام القانون العام. لحل هذه المعادلة (ارجع إلى الملحق 3). وقد نجرب التقريب لحل x ولأن HF حمض ضعيف، وتأينه قليل جداً. إذن، فإن x ستكون قليلة جداً أيضاً مقارنة بالنتيجة 0.50. ولذلك، يمكننا استعمال التقريب.

$$0.50 - x \approx 0.50$$

ومن هنا، يصبح قانون ثابت التأين

$$\frac{x^2}{0.50 - x} \approx \frac{x^2}{0.50} = 7.1 \times 10^{-4}$$

وعند إعادة ترتيب المعادلة، فإننا نحصل على

$$x^2 = (0.50)(7.1 \times 10^{-4}) = 3.55 \times 10^{-4}$$

$$x = \sqrt{3.55 \times 10^{-4}} = 0.019 M$$

لقد تعرفنا إلى المجهول x دون استخدام معادلة الدرجة الثانية.

وعند الاتزان، نحصل على:

$$[\text{HF}] = (0.50 - 0.019) M = 0.48 M$$

$$[\text{H}^+] = 0.019 M$$

$$[\text{F}^-] = 0.019 M$$

و pH المحلول تساوي

$$\text{pH} = -\log(0.019) = 1.72$$

هل التقريب مقبول؟ لأن صحة قيم K_a للأحماس الضعيفة (تصل إلى $\pm 5\%$)، فمن المنطقي أن تكون x أقل من 5% من قيمة 0.50. أي الرقم الذي تم الطرح منه. بعبارة أخرى، يكون هذا التقريب صحيحاً إذا كان التعبير الآتي يساوي من 5% أو أقل من ذلك:

$$\frac{0.019 M}{0.50 M} \times 100\% = 3.8\%$$

إذن، التقريب مقبول

تعني الإشارة = نه "تقريباً مساوٍ". وهذا يشبه شاحنة تحمل فحمًا، فإذا فقدت حزمًا عدة من الفحم في أثناء النقل، فلن يؤثر هذا في كتلة الحمولة.

انظر إلى وضع مختلف. إذا كان التركيز الابتدائي للحمض HF يساوي $0.050 M$. فإننا سنستخدم الطريقة السابقة لحل x . ونحصل على قيمة تساوي $6.0 \times 10^{-3} M$. ولكن. وبناء على الاختيار الآتي سنجد أن التقريب لا يطبق على هذه الإجابة: لأنها تتجاوز 5% من $0.050 M$:

$$\frac{6.0 \times 10^{-3} M}{0.050 M} \times 100\% = 12\%$$

في هذه الحالة، سنستخدم معادلة الدرجة الثانية لحل x .

نبدأ بكتابة تعبير ثابت التأين بدلالة المجهول x :

$$\frac{x^2}{0.050 - x} = 7.1 \times 10^{-4}$$

$$x^2 + 7.1 \times 10^{-4}x - 3.6 \times 10^{-5} = 0$$

هذا التعبير يطبق معادلة الدرجة الثانية

$ax^2 + bx + c = 0$. وباستخدام الصيغة الآتية

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$= \frac{-7.1 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(7.1 \times 10^{-4})^2 - 4(1)(-3.6 \times 10^{-5})}}{2(1)}$$

$$= \frac{-7.1 \times 10^{-4} \pm 0.012}{2}$$

$$= 5.6 \times 10^{-3} M \quad \text{أو} \quad -6.4 \times 10^{-3} M$$

الحل الثاني ($x = -6.4 \times 10^{-3} M$) من المحال أن يكون صحيحاً: لأن تركيز الأيونات الناتجة لا يمكن أن يكون سلبياً. إذن، سنختار $x = 5.6 \times 10^{-3} M$. لحل المواد:

$$[\text{HF}] = (0.050 - 5.6 \times 10^{-3}) M = 0.044 M$$

$$[\text{H}^+] = 5.6 \times 10^{-3} M$$

$$[\text{F}^-] = 5.6 \times 10^{-3} M$$

pH المحلول تساوي:

$$\text{pH} = -\log(5.6 \times 10^{-3}) = 2.25$$

وفيما يأتي الخطوات المتبعة لحل مسائل تأين الحمض الضعيف:

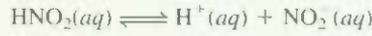
- 1- تحديد المواد الرئيسية التي قد تؤثر في pH المحلول. في معظم الحالات نستطيع إهمال تأين الماء. ونحذف أيون الهيدروكسيد لأن تركيزه محدد من خلال تركيز أيون H^+ .
- 2- لتعبير عن التراكيز عند الاتزان للمواد المشاركة في التفاعل جميعها بدلالة التركيز الابتدائي للحمض ومجهول واحد x . يمثل التغير في التركيز.
- 3- كتابة ثابت تأين الحمض (K_a) بدلالة التراكيز عند الاتزان.
- 4- أولاً، حلّ المجهول x . باستعمال التقريب إذا كان التقريب غير مقبول. ثانياً، استعمال معادلة الدرجة الثانية لحل x .
- 4- عند حل x . احسب التراكيز عند الاتزان للمواد الموجودة جميعها و/أو pH للمحلول.



HNO₂

مثال 8.16

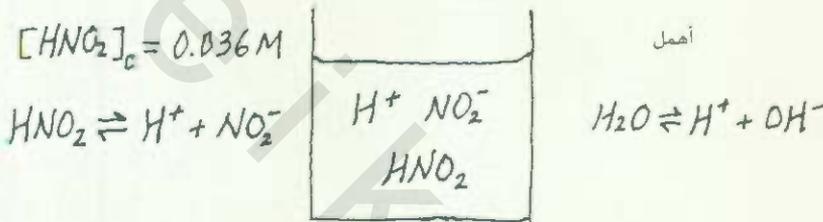
احسب pH لمحلول حمض النيتروز (HNO₂) تركيزه 0.036 M.



الاستراتيجية: تذكر أن الحمض الضعيف يتأين بشكل جزئي في الماء. معنا التركيز الاتدائي للحمض الضعيف معلوم، والمطلوب حساب pH للمحلول عند الاتزان. من المفيد رسم صورة توضيحية تتب ما يحصل للمواد المشاركة في التأين

الجزئيات الرئيسية عند

الاتزان



وكما في مثال 6.16، فقد أهملنا تأين H₂O لأن المصدر الرئيس لأيونات H⁺ هو الحمض. تركيز أيونات OH⁻ قليل جداً كما نتوقع من محلول حمضي، حيث إن الكمية الموجودة في هذا المحلول قليلة جداً.

الحل: سنتبع الطريقة التي تم إيجازها سابقاً:

الخطوة 1: أنواع المواد التي قد تؤثر في pH للمحلول هي HNO₂، H⁺، والقاعدة المرافقة هي NO₂⁻ مع إهمال تأثير مساهمة الماء في [H⁺].

الخطوة 2: اجعل x تساوي تركيز H⁺ و NO₂⁻ عند الاتزان في mol/L، ونلخص:

	$\text{HNO}_2(aq)$	\rightleftharpoons	$\text{H}^+(aq)$	+	$\text{NO}_2^-(aq)$
البداية (M):	0.036		0.00		0.00
التغيير (M):	-x		+x		+x
الاتزان (M):	0.036 - x		x		x

الخطوة 3: من الجدول 3.16 نكتب

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

$$4.5 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0.036 - x}$$

وبتطبيق نظام التقريب، $0.036 - x \approx 0.036$ نحصل على

$$4.5 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0.036 - x} \approx \frac{x^2}{0.036}$$

$$x^2 = 1.62 \times 10^{-5}$$

$$x = 4.0 \times 10^{-3} M$$

لفحص هذا التقريب:

$$\frac{4.0 \times 10^{-3} M}{0.036 M} \times 100\% = 11\%$$

(يتبع)

ولأن النتيجة أكبر من 5%. إذن، التقريب غير مقبول. لذا، سنلجأ إلى حل معادلة الدرجة الثانية، كما يأتي:

$$x^2 + 4.5 \times 10^{-4}x - 1.62 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{-4.5 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(4.5 \times 10^{-4})^2 - 4(1)(-1.62 \times 10^{-5})}}{2(1)}$$

$$= 3.8 \times 10^{-3} M \text{ أو } -4.3 \times 10^{-3} M$$

الحل الثاني لا يمكن قبوله كذلك؛ لأن تركيز الأيونات الناتجة من التأين لا يمكن أن يكون سالبًا. لذلك، فإن الحل الذي يمكن قبوله هو الجذر الموجب، $x = 3.8 \times 10^{-3} M$.

الخطوة 4: عند الاتزان.

$$[H^+] = 3.8 \times 10^{-3} M$$

$$pH = -\log(3.8 \times 10^{-3})$$

$$= 2.42$$

سؤال مشابه 45.16

التحقق: لاحظ أن pH المحسوبة تدل على أن المحلول حمضي، وهذا ما نتوقمه من محلول الحمض الضعيف. قارن أيضًا بين pH المحسوبة ومحلول الحمض القوي الذي تركيزه $0.036 M$ مثل HCl لتتضح نفسك بالفرق بين كل من الحمض القوي والضعيف.

تمرين تطبيقي: احسب pH لمحلول حمض أحادي البروتون تركيزه $0.122 M$ و $K_a = 5.7 \times 10^{-4}$.

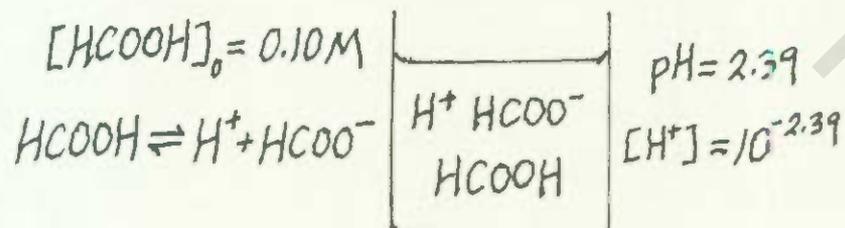
أحد الطرق لتعيين K_a لحمض هو حساب pH لمحلول حمضي معروف التركيز عند الاتزان. المثال 9.16 يبين

هذه الطريقة:

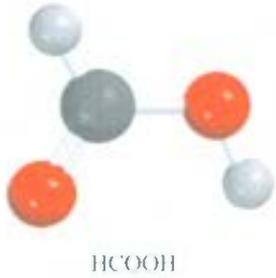
مثال 9.16

إذا كانت pH لمحلول $0.10 M$ من حمض الفورميك ($HCOOH$) تساوي 2.39. ما قيمة K_a لهذا الحمض؟ **الاستراتيجية:** حمض الفورميك ضعيف، ويتأين بشكل جزئي في الماء. لاحظ أن تركيز حمض الفورميك قبل بداية التأين يعتمد على التركيز الابتدائي. ومن ناحية أخرى، فإن pH المحلول يكون عند الاتزان. لحساب K_a ، نحتاج إلى معرفة التراكيز للمواد المشاركة: $[H^+]$ ، $[HCOO^-]$ و $[HCOOH]$ جميعها عند الاتزان. وكالمعتاد، نهمل تأين الماء.

الجزئيات الرئيسة عند الاتزان



(يتبع)



الحل، نكمل كما يأتي:

الخطوة 1: المواد الموجودة الأساسية في المحلول هي H^+ ، $HCOOH$ ، والقاعدة المرافقة $HCOO^-$.

الخطوة 2: بداية، نحتاج إلى حساب تركيز أيون الهيدروجين من قيمة pH

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log[H^+] \\ 2.39 &= -\log[H^+] \end{aligned}$$

وبأخذ اللوغاريتم المعكوس للمعادلة:

$$[H^+] = 10^{-2.39} = 4.1 \times 10^{-3} M$$

ثم نلخص التغيرات:

	$HCOOH(aq)$	$H^+(aq)$	$HCOO^-(aq)$
البداية (M):	0.10	0.00	0.00
التغيير (M):	-4.1×10^{-3}	$+4.1 \times 10^{-3}$	$+4.1 \times 10^{-3}$
الاتزن (M):	$(0.10 - 4.1 \times 10^{-3})$	4.1×10^{-3}	4.1×10^{-3}

الخطوة 3: ثابت الاتزان لحمض الفورميك كما يأتي:

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} \\ &= \frac{(4.1 \times 10^{-3})(4.1 \times 10^{-3})}{(0.10 - 4.1 \times 10^{-3})} \\ &= 1.8 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

التحقق: تختلف قيمة K_a عن القيمة الموجودة في الجدول 3.16 بسبب تدوير الأرقام خلال العمليات الحسابية.

تمرين تطبيقي: إذا كانت pH تساوي 3.44 لمحلل حمض ضعيف أحادي البروتون تركيزه $0.060 M$. احسب K_a للحمض.

مسألة مشابهة: 43.16

نسبة التأين المئوية Percent Ionization

رأينا أن قيمة K_a تدل على قوة الحمض، إضافة إلى مقياس آخر هو نسبة التأين المئوية، التي تعف كما يأتي:

$$\text{نسبة التأين المئوية} = \frac{\text{تركيز الحمض التآين عند التوازن}}{\text{التركيز الابتدائي للحمض}} \times 100\% \quad (11.16)$$

كلما زادت قوة الحمض، زادت نسبة التأين المئوية للحمض أحادي البروتون HA، تركيز الحمض الذي يتأين يسوي تركيز أيونات H^+ ، أو تركيز أيونات A عند الاتزان. لذلك، فإن نسبة التأين المئوية كما يأتي:

$$\text{نسبة التأين المئوية} = \frac{[H^+]}{[HA]_0} \times 100\%$$

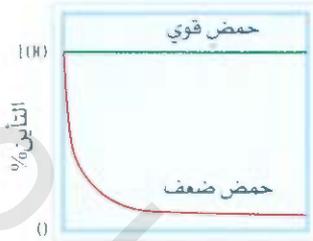
$[H^+]$ هي التركيز عند الاتزان، $[HA]_0$ يساوي التركيز الابتدائي

وبالعودة إلى مثال 8.16، نرى أن نسبة التآين المئوية لمحلول يحتوي $0.036 M HNO_3$ يساوي:

$$\text{نسبة التآين المئوية} = \frac{3.8 \times 10^{-3} M}{0.036 M} \times 100\% = 11\%$$

إذن، هناك أيون واحد مقابل 9 جزيئات HNO_3 تقريباً. وهذا يؤكد أن HNO_3 حمض ضعيف.

تعتمد نسبة تآين الحمض على تركيزه الابتدائي: حيث إن هذه النسبة تزيد كلما كان التركيز الابتدائي مخففاً. (الشكل (4.16)). من الناحية اللاكمية، عندما يخفف الحمض، فإن تركيز "الجسيمات" يقل. ووفقاً لقاعدة لوتشاتلييه (راجع الفقرة 4.15)، فإن هذا الانخفاض في عدد الجسيمات هو المؤثر (التوتر) الذي يؤدي إلى تغيير اتجاه التفاعل في الاتزان من جهة إلى أخرى تحتوي على عدد جسيمات أكبر؛ أي إن اتجاه الاتزان يكون من الشكل غير المتآين (جسيم واحد) إلى الجهة التي تحتوي على أيون H^+ والقاعدة المرافقة (جسيمان اثنين). ومن ثم، تزداد نسبة تآين الحمض.

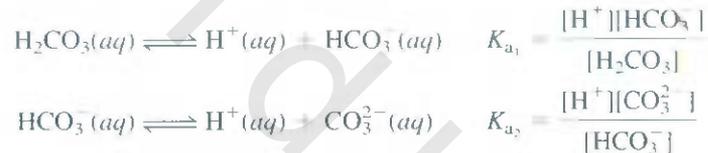


التركيز الابتدائي للحمض

الشكل 4.16 اعتماد نسبة التآين المئوية على التركيز الابتدائي للحمض. لاحظ أنه عندما يكون تركيز الحمض قليلاً جداً، (الأحماض جميعها ضعيفة أم قوية) فإن التآين يكون تاماً.

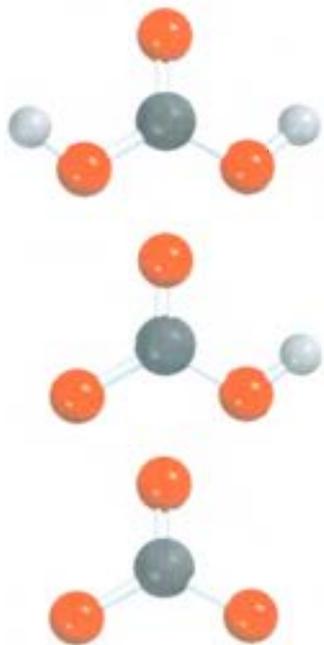
الأحماض الثنائية ومتعددة البروتون Diprotic and Polyprotic Acids

قد تنتج الأحماض الثنائية ومتعددة البروتون أكثر من أيون للهيدروجين لكل جزيء. وهذه الأحماض تتأين بشكل تدريجي، أي إن الأحماض تنفد بروتوناً في كل خطوة، ويمكن كتابة تعبير ثابت التآين لكل مرحلة. ومن ثم، يجب استخدام تعبيرين أو أكثر من تعابير ثابت الاتزان لحساب تراكيز المواد الموجودة في محلول الحمض جميعها. مثلاً، في حالة H_2CO_3 نكتب:

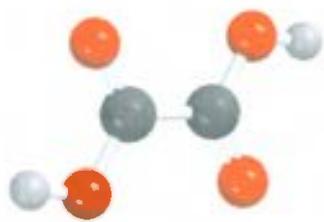


لاحظ أن القاعدة المرافقة في مرحلة التآين الأولى تصبح حمضاً في مرحلة التآين الثانية.

الجدول 5.16 يبين ثوابت التآين لأحماض عدة ثنائية ومتعددة البروتون. إن ثابت التآين الأول لحمض معين أكبر من ثابت التآين الثاني. وهكذا، إن هذا الميل منطقي: لأن إزالة أيون H^+ من جزيء متعادل أسهل من إزالة أيون H^+ آخر من أيون يحمل شحنة سالبة نتج من الجزيء.



من الأعلى إلى الأسفل: H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}



$H_2C_2O_4$

مثال 10.16

حمض الأوكزاليك ($H_2C_2O_4$) مادة سامة، ويستخدم بشكل رئيس مبيضاً وعاملاً منظفاً (مثلاً تنظيف أحواض الحمام)، احسب تراكيز المواد الموجودة عند الاتزان في محلول $0.10 M$ جميعها.

الاستراتيجية: المطلوب، تعيين تراكيز المواد عند الاتزان لحمض ثنائي البروتون في محلول مائي، وعدد هذه التراكيز أكبر من عدد تراكيز الحمض أحادي البروتون. سنستخدم الطريقة نفسها التي استخدمناها للحمض أحادي البروتون في كل مرحلة، كما في المثال 8.16. لاحظ أن القاعدة المرافقة في مرحلة التآين الأولى تصبح حمضاً لمرحلة التآين الثانية.

الجدول 4.16 ثوابت التآين لأحماض ثنائية ومتعددة البروتون والقواعد المرافقة على 25°C

K_b	القاعدة المرافقة	K_a	الصيغة البنائية	الصيغة الكيميائية	اسم الحمض
	HSO_4^-	كبير جدًا	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	H_2SO_4	حمض الكبريتيك
7×10^{-13}	SO_4^{2-}	1.3×10^{-2}	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{O}-\text{S}-\text{O}^- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	HSO_4^-	أيون كبريتات الهيدروجين
5×10^{-3}	HC_2O_4^-	6.5×10^{-2}	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	حمض الأوكزاليك
6×10^{-6}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	6.1×10^{-5}	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}^- \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	HC_2O_4^-	أيون أوكزالات الهيدروجين
7×10^{-13}	HSO_3^-	1.3×10^{-2}	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	H_2SO_3	* حمض الكبريتيت
6×10^{-7}	SO_3^{2-}	6.3×10^{-8}	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{O}-\text{S}-\text{O}^- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	HSO_3^-	أيون كبريتيت الهيدروجين
2.4×10^{-8}	HCO_3^-	4.2×10^{-7}	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	H_2CO_3	حمض الكربونيك
2.1×10^{-4}	CO_3^{2-}	4.8×10^{-11}	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{O}-\text{C}-\text{O}^- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	HCO_3^-	** أيون كربونات الهيدروجين
1.1×10^{-7}	HS^-	9.5×10^{-8}	$\text{H}-\text{S}-\text{H}$	H_2S	حمض الهيدروكبريتيك
1×10^{-5}	S^{2-}	1×10^{-19}	$\text{H}-\text{S}^-$	HS^-	أيون كبريتيد الهيدروجين
1.3×10^{-12}	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	H_3PO_4	حمض الفوسفوريك
1.6×10^{-7}	HPO_4^{2-}	6.2×10^{-8}	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{O}-\text{P}-\text{O}^- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	H_3PO_4	أيون ثنائي الهيدروجين الفوسفات
2.1×10^{-2}	PO_4^{3-}	7.5×10^{-3}	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{O}-\text{P}-\text{O}^- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	H_3PO_4	أيون الهيدروجين الفوسفات

(*) H_2SO_3 لم يُعزل. ويتحول في المحاليل المائية إلى شكل SO_2 . قيمة K_a ترجع إلى العملية



(**) ثابت الاتزان للحمض HS^- قليل جدًا. ومن الصعب قياسه. القيمة المذكورة هنا تقديرية فقط.

الحل: سنستمر وفقاً للخطوات الآتية:

الخطوة 1: المواد الرئيسية في المحلول في هذه المرحلة هي الحمض غير المتأين، أيونات H^+ ، والقاعدة المرافقة، $HC_2O_4^-$.

الخطوة 2: افترض أن x هي التركيز عند الاتزان لأيونات H^+ و $HC_2O_4^-$ في mol/L ، نلخص الخطوات:

	$H_2C_2O_4(aq)$	\rightleftharpoons	$H^+(aq)$	+	$HC_2O_4^-(aq)$
البداية (M):	0.10		0.00		0.0
التغيير (M):	$-x$		$+x$		$+x$
التوازن (M):	$0.10 - x$		x		x

الخطوة 3: بمطينا الجدول 4.16

$$K_a = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]}$$

$$6.5 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0.10 - x}$$

يتم تطبيق التقريب $0.10 - x \approx 0.10$ ، نحصل على

$$6.5 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0.10 - x} \approx \frac{x^2}{0.10}$$

$$x^2 = 6.5 \times 10^{-3}$$

$$x = 8.1 \times 10^{-2} M$$

لاختبار التقريب،

$$\frac{8.1 \times 10^{-2} M}{0.10 M} \times 100\% = 81\%$$

من الواضح أن التقريب غير مقبول. لذلك، يجب علينا أن نحل معادلة الدرجة الثانية.

$$x^2 + 6.5 \times 10^{-2}x - 6.5 \times 10^{-3} = 0$$

والحل هو: $x = 0.054 M$

الخطوة 4: عندما يصل التفاعل إلى حالة الاتزان، فإن التراكيز تكون

$$[H^+] = 0.054 M$$

$$[HC_2O_4^-] = 0.054 M$$

$$[H_2C_2O_4] = (0.10 - 0.054) M = 0.046 M$$

ننظر إلى مرحلة التأين الثانية.

الخطوة 1: في هذه المرحلة، الأيونات الرئيسية هي $HC_2O_4^-$ ، والأيونات التي تتصرف بوصفها حمضاً في المرحلة الثانية من التأين هي H^+ ، والقاعدة المرافقة $C_2O_4^{2-}$ في mol/L .

الخطوة 2: افترض أن y هو التركيز عند الاتزان لأيونات H^+ و $C_2O_4^{2-}$ في mol/L

نلخص الخطوات:

	$HC_2O_4^-(aq)$	\rightleftharpoons	$H^+(aq)$	+	$C_2O_4^{2-}(aq)$
البداية (M):	0.054		0.054		0.00
التغيير (M):	$-y$		$+y$		$+y$
الاتزان (M):	$0.054 - y$		$0.054 + y$		y

(يتبع)

الخطوة 3: يعطينا الجدول 4.16

$$K_a = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]}$$

$$6.1 \times 10^{-5} = \frac{(0.054 + y)(y)}{(0.054 - y)}$$

وبتطبيق التقريب $0.054 + y \approx 0.054$ و $0.054 - y \approx 0.054$ ، نحصل على

$$\frac{(0.054)(y)}{(0.054)} = y = 6.1 \times 10^{-5} M$$

نختبر التقريب،

$$\frac{6.1 \times 10^{-5} M}{0.054 M} \times 100\% = 0.11\%$$

إذن، التقريب مقبول.

الخطوة 4: عند الاتزان

$$[H_2C_2O_4] = 0.046 M$$

$$[HC_2O_4^-] = (0.054 - 6.1 \times 10^{-5}) M = 0.054 M$$

$$[H^+] = (0.054 + 6.1 \times 10^{-5}) M = 0.054 M$$

$$[C_2O_4^{2-}] = 6.1 \times 10^{-5} M$$

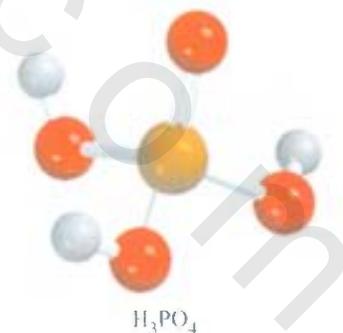
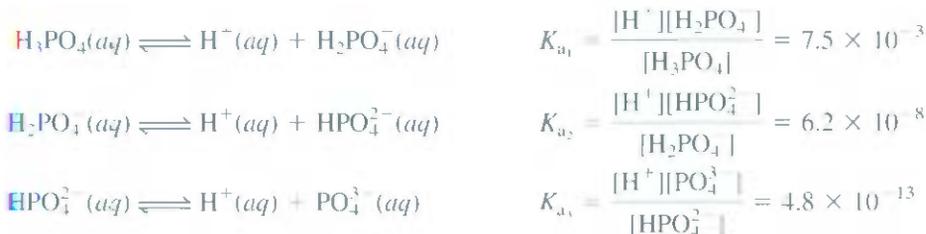
$$[OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} / 0.054 = 1.9 \times 10^{-13} M$$

تمرين تطبيقي: احسب التراكيز لكل من $H_2C_2O_4$ ، $HC_2O_4^-$ ، $C_2O_4^{2-}$ ، وأيونات H^+ في $0.2 M$ من حمض الأوكزاليك.

مسألة مشابهة 52.16.

(مثال 10.16) يبين لنا الأحماض الثنائية البروتون، إذا كان $K_{a1} \gg K_{a2}$ ، فيمكننا الافتراض أن تركيز أيونات H^+ يساوي حاصل تأين المرحلة الأولى فقط. وأيضاً، الافتراض أن تركيز القاعدة المرافقة في المرحلة الثانية من التأين يساوي رقمياً K_{a2} .

حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) حمض ثلاثي البروتون:



رأينا أن حمض الفوسفوريك ضعيف متعدد البروتونات، وأن ثوابت التأين تقل بشكل ملحوظ في المرحلتين الثانية والثالثة. إذن، يمكننا أن نتوقع أن تركيز الحمض غير المتأين هو الأعلى، في المحلول الذي يحتوي على حمض الفوسفوريك، وأن المواد الأخرى الموجودة ذات التركيز الكبير هي أيونات H^+ و $H_2PO_4^-$.

6. القواعد الضعيفة وثوابت تأين القواعد Weak Bases and Base Ionization Constants

يصل تأين القواعد الضعيفة بالطريقة نفسها التي عاملنا بها الأحماض الضعيفة. عندما تذوب الأمونيا في الماء، فيصا تتفاعل مع الماء كما يأتي:



$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}$$

مخطط للوضع الإلكتروني لتأين الأمونيا NH_3 (اللون الأحمر) يمثل زوجًا من الإلكترونات غير الرابطة على ذرة N الذي يمثل قاعدة الأمونيا.

تتأين أيونات الهيدروكسيد في تأين المحلول القاعدي يعني أن $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ و $\text{pH} > 7$. بتقارنة مع التركيز الكلي للماء، فإن عددًا قليلاً من جزيئات الماء يُستهلك في هذا التفاعل. إذن، تعامل $[\text{H}_2\text{O}]$ ثابتًا. لذا، يمكننا كتابة ثابت تأين القاعدة (K_b) الذي هو عبارة عن ثابت الاتزان لتفاعل التأين الآتي:

$$K_b = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

في الجدول 5.16 هناك قائمة للقواعد الضعيفة المعروفة مع ثوابت التأين الخاصة بها. لاحظ أن القاعدية لهذه الأمينات كانت بسبب وجود زوج من الإلكترونات غير الرابطة على ذرة النيتروجين. إن استعداد هذا الزوج من الإلكترونات لقبول أيون H^+ تجعل هذه المواد قواعد برونستيد.

مثال 11.16

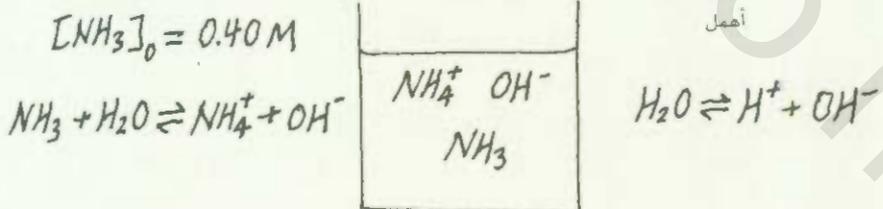
ما هي pH محلول الأمونيا الذي تركيزه 0.40 M؟

الاستراتيجية: الطريقة هنا مشابهة لحل مسائل الأحماض الضعيفة

(انظر إلى مثال 8.16). ومن تأين الأمونيا، نرى أن المواد الرئيسية الموجودة في المحلول عند الاتزان هي: NH_3 ، NH_4^+ و OH^- . إن تركيز أيون الهيدروجين قليل جدًا كما نتوقع من محلول قاعدي، وهو موجود كمادة قليلة في المحلول. وكما في السابق، سنهمل تأين الماء.

ونعمل رسمًا توضيحيًا لتتبع ما يحصل للمواد المشاركة في التأين كما يأتي:

الجزيئات الرئيسية عند
الاتزان



الحل: سنتابع وفقًا للخطوات الآتية:

الخطوة 1: المواد الرئيسية في محلول الأمونيا هي: NH_3 ، NH_4^+ و OH^- . مع إهمال مساهمة تركيز OH^- من تأين الماء. (يتبع)

رسوم متحركة
تأين القاعدة. ARTS
رسوم متحركة.

نشاط تفاعلي
حساب pH لمحلول قاعدة - خطوات
4-1
ARIS. نشاط تفاعلي

قوابت تآين القواعد الضعيفة عند 25 °C

الجدول 5.16

الحمض المرافق	K_a	K_b^*	التركيب البنائي	الصيغة الكيميائية	اسم القاعدة
1.8×10^{-1}	$C_2H_5\overset{+}{N}H_3$	5.6×10^{-4}		$C_2H_5NH_2$	أمين الإيثيل
2.3×10^{-1}	$CH_3\overset{+}{N}H_3$	4.4×10^{-4}		CH_3NH_2	أمين المثل
5.6×10^{-10}	NH_4^+	1.8×10^{-5}		NH_3	أمونيا
5.9×10^{-6}	$C_5H_5\overset{+}{N}H$	1.7×10^{-9}		C_5H_5N	بيريدين
2.6×10^{-5}	$C_6H_5\overset{+}{N}H_3$	3.8×10^{-10}		$C_6H_5NH_2$	أنيلين
0.19	$C_8H_{11}\overset{+}{N}_4O_2$	5.3×10^{-14}		$C_8H_{10}N_4O_2$	الكافيين
0.67	$H_2N\overset{+}{C}ONH_3$	1.5×10^{-14}		$(NH_2)_2CO$	يوريا

* ذرة النيتروجين التي تحمل زوجًا من الإلكترونات المسؤولة عن القاعدية. في حالة اليوريا قد تقترن K_b مع أي ذرة من ذرات النيتروجين.

الخطوة 2: إذا كانت x تُعبّر عن تراكيز الأيونات NH_4^+ و OH^- في mol/L ، فإن:

	$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$		
الابتدائي (M):	0.40	0.00	0.00
التغيير (M):	-x	+x	+x
التوازن (M):	$0.40 - x$	x	x

الخطوة 3: الجدول 5.16 يعطينا K_b :

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.40 - x}$$

(يتبع)

وبتطبيق التقريب: $0.40 - x = 0.40$ ، نحصل على

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.40 - x} \approx \frac{x^2}{0.40}$$

$$x^2 = 7.2 \times 10^{-6}$$

$$x = 2.7 \times 10^{-3} M$$

قانون 5 المثوي (ص 542) يطبق على القواعد.

سؤال مشابه 55.16.

لاختبار التقريب فيما إذا كان مقبولاً، نكتب

$$\frac{2.7 \times 10^{-3} M}{0.40 M} \times 100\% = 0.68\%$$

لذلك، التقريب مقبول.

الخطوة 4: عند الاتزان، $[OH^-] = 2.7 \times 10^{-3} M$. إذن

$$pOH = -\log(2.7 \times 10^{-3})$$

$$= 2.57$$

من المعادلة (9.15)

$$pH = 14.00 - 2.57$$

$$= 11.43$$

التحقق: لاحظ أن pH المحسوبة هي قاعدية، وهذا مُتوقع من محلول لقاعدة ضعيفة. قارن بين pH المحسوبة مع محلول لقاعدة قوية تركيزها $0.40 M$ ، مثل KOH. لتتضح نفسك في الفرق بين القاعدة القوية والقاعدة الضعيفة.

تمرين تطبيقي: احسب pH لمحلول $0.26 M$ ميثيل أمين (انظر إلى الجدول 5.16).

7.6 العلاقة بين ثوابت التآين للحمض والقاعدة المرافقة

The Relationship Between Conjugate Acid–Base Ionization Constants

هناك علاقة مهمة بين ثابت تآين الحمض وثابت تآين قاعدته المرافقة التي يمكن اشتقاقها كما يأتي، باستخدام حمض الأسيتيك على سبيل المثال:



$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

القاعدة المرافقة، CH_3COO^- ، تتفاعل مع الماء وفقاً للمعادلة



ويمكن أن نكتب ثابت التآين للقاعدة كما يأتي:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

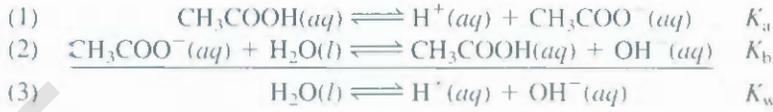
حاصل ضرب ثوابت التآين يساوي

$$K_a K_b = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \times \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

$$= [H^+][OH^-]$$

$$= K_w$$

هذه النتيجة تبدو غريبة في البداية، ولكن ستزول هذه الغرابة إذا لاحظنا أن حاصل جمع المعادلتين (1) و (2) هو التآين التفائلي للماء.



هذا المثال يوضح أحد قوانين الاتزان: عند جمع تفاعلين لإنتاج تفاعل ثالث، فإن ثابت الاتزان لتفاعل الثالث يساوي حاصل ضرب ثوابت الاتزان للتفاعلين المجموعين. إذن، لأي زوج من الحمض - القاعدة المرافقة، فإن القانون الآتي صحيح على الدوام:

$$K_a K_b = K_w \quad (12.16)$$

ويمكن التعبير عن معادلة (12.16) كما يأتي:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} \quad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

لحساب K_a يجب أن تستخدم K_b للقاعدة المرافقة المتكونة من تآين الحمض والعكس صحيح

تمكننا هذه المعادلة من صياغة استنتاج مهم: كلما كان الحمض قوياً (K_a كبير)، تكون القاعدة المرافقة ضعيفة (K_b صغير) والعكس صحيح (انظر إلى الجداول 3.16، و 4.16 و 5.16).

يمكننا أن نستخدم المعادلة (12.16) لحساب K_b للقاعدة المرافقة (CH_3COO^-) من الحمض CH_3COOH كما يأتي. من الجدول 3.16 نجد قيمة K_a لحمض CH_3COOH ، ونكتب

$$\begin{aligned} K_b &= \frac{K_w}{K_a} \\ &= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \\ &= 5.6 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

8.16 التركيب الجزيئي البنائي وقوة الأحماض Molecular Structure and the Strength of Acids

تعتمد قوة الحمض على كثير من العوامل، مثل: خواص المذيب، ودرجة الحرارة، والتركيب الجزيئي للحمض. كذلك عندما نقارن قوة حمضين، يمكننا أن نحذف بعض المتغيرات، والتركيز على خواصهما في المذيب نفسه، عند درجة الحرارة نفسها، والتركيز نفسه. إذن، سنركز على تركيب الأحماض.

انظر إلى الحمض HX، تقاس قوة الحمض بميله للتآين:



هناك عاملان يؤثران في الميل لتآين الحمض: الأول، قوة الرابطة H—X كلما زادت قوة الرابطة، زادت صعوبة كسرها. ومن ثم، فإن الحمض يكون ضعيفاً، والثاني، قطبية الرابطة H—X. كلما كان هناك فرق في الكهروسالبية بين H و X، زادت قطبية الرابطة.



نشاط تفاعلي

التركيب الجزيئي وقوة الحمض ARIS نشاط تفاعلي

الجدول 6.16 انتالبي الرابطة لهالوجينات الهيدروجين وقوة الحمض لحمض الهيدروكلوريك

الرابطة	طاقة الرابطة	قوة الحمض
H—F	568.2	ضعيف
H—Cl	431.9	قوي
H—Br	366.1	قوي
H—I	298.3	قوي

إذا كانت قطبية الرابطة عالية، أي إن هناك تراكماً كبيراً من الشحنتين الموجبة والسالبة على ذرات H و X مع ميل HX للانكسار إلى أيونات H⁺ و X⁻، فهذا يزيد من قوة الحمض. لاحقاً سنورد بعض الأمثلة التي تبين أي المعاملين له الأثر المهيمن في قوة الحمض: قوة الرابطة أم قطبيتها.

الأحماض الهيدروهالوجينية Hydrohalic Acids

تكسّ الهالوجينات متوالية من سلسلة الأحماض لثنائية تدعى أحماضاً هيدروهالوجينية (HF، HCl، HBr، HI) و (III). في هذه السلسلة، أي من العاملين (قوة الرابطة، قطبية الرابطة) سيسود في تعيين قوة هذه الأحماض التنبؤية؟ أولاً، انظر إلى قوة الرابطة في H—X لكل حمض. الجدول 6.16 يبين أن HF له أكبر طاقة رابطة من الأحماض الهيدروهالوجينية. أما HI فله أقل طاقة. تحتاج طاقة H—F 568.2 kJ/mol لتتكسر في حين تحتاج 298.3 kJ/mol لكسر رابطة H—I. استناداً إلى طاقة الرابطة، فإن HI سيكون أقوى الأحماض: لأنه الأسهل في كسر الرابطة، وتكون أيونات H⁺ و I⁻. ثانياً انظر إلى قطبية الرابطة H—X. في هذه المتوالية من الأحماض، تقل قطبية الرابطة من HF إلى HI لأن F⁻ هي الأكثر كهروسالبية في الهالوجينات (ارجع إلى الشكل 4.9). وبالاعتماد على قطبية الرابطة، فإن HF هو الأقوى لأنه الأكبر في تجمع الشحنتين الموجبة والسالبة على ذرات H و F. إذن، هناك عاملان يتنافسان على قوة هذه الأحماض. والحقيقة التي نقول: إن HI هو الأقوى، وHF هو الأضعف تدل على أن ساقية الرابطة هي العامل الذي سيسود في تعيين قوة الأحماض لثنائية. في هذه المتوالية من الأحماض لثنائية، فإن لرابطة الأضعف تعني قوة في الحمض. إذن، فتقوة هذه الأحماض تزداد كما يأتي:



الأحماض الأوكسجينية Oxacids

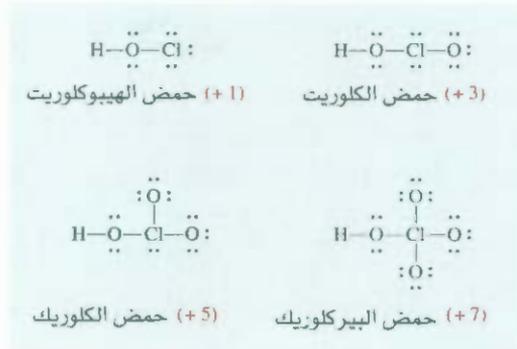
الآن لننظر إلى الأحماض الأوكسجينية التي تعرفنا إليها في الفصل 2، وعرفنا أنها تحتوي على هيدروجين، وأكسجين، وعنصر آخر هو Z يحتل مركز الجزيء. الشكل 5.16 يوضح تركيب لويس لأحماض أوكسجينية عدة عامة كما ترى، فإن هذه الأحماض تتميز بوجود رابطة O—H أو أكثر. وقد تكون على الذرة المركزية Z مجموعات أخرى مرتبطة بها. إذا كانت كهروسالبية العنصر Z عالية.



تزداد قوة أحماض الهيدروهالوجينات من HF إلى HI

لمراجعة تسميات الأحماض غير العضوية، انظر الفقرة 8.2

الشكل 6.16 تركيب لويس للأحماض الأوكسجينية للكلور. يظهر رقم التأكسد لذرة Cl بين الأقواس. للسهولة: تم حذف الشحنات الرسمية لاحظ: على الرغم من كتابة حمض الهيبيكلوريت $HClO$ ، فإن ذرة H مرتبطة بذرة O.



مثال 12.16

توقع قوة الأحماض الأوكسجينية النسبية في كل من المجموعات الآتية:

(أ) $HClO$ ، $HBrO$ و HIO . (ب) HNO_3 و HNO_2 .

لإستراتيجية: افحص التركيب الجزيئي في (أ) الأحماض الثلاثة لها التركيب نفسه؛ ولكن الذرة المركزية مختلفة (Cl، Br، I). أي من الذرات لها أعلى كهروسالبية؟ في (ب) الحمضان لهما الذرة المركزية (N) نفسها ولكنهما يختلفان في عدد ذرات O. احسب رقم تأكسد N في كلا الحمضين.

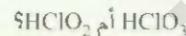
لحل: (أ) هذه الأحماض جميعها لها التركيب نفسه، والهالوجينات لها رقم التأكسد نفسه كذلك (+1)، ولأن الكهروسالبية تقل من Cl إلى I، إذن، ستزداد قطبية الرابطة.

(ب) هنا X تعني أي ذرة هالوجين) من $HClO$ إلى HIO ، في حين تقل قطبية الرابطة O—H من $HClO$ إلى HIO . إذن، ستقل قوة الأحماض كما يأتي:



(ب) الشكل 6. 5 يوضح تركيب كل من HNO_3 و HNO_2 . ولأن رقم تأكسد N يساوي +5 في HNO_3 و +3 في HNO_2 ، HNO_3 أقوى من HNO_2 .

تمرين تطبيقي: أي الحامضين الآتين هو الأضعف:



مسألة مشابهة: 62.16.

9.16 الخواص الحمضية-القاعدية للأملاح

Acid-Base Properties of Salts

كلمة تميّه "hydrolysis" أصلها يوناني، وتعني تميّه وكلمة "hydro" يصف. كلمة Water: تعني ماء وكلمة (Lysis) تعني تقسيم.

في الواقع، الأيونات جميعها الموجبة تعطي محاليل

كما تم التعريف في الفقرة 3.4، فإن الملح مركب أيوني يتكون من تفاعل الحمض مع القاعدة. والأملاح الكتروليتات قوية. بمعنى آخر، تتفكك بشكل تام في الماء. وفي بعض الحالات تتفاعل مع الماء. يصف المصطلح تميّه الملح، أو التفاعل للأيون السائب، أو الأيون الموجب، أو تفاعل الأيونين مع الماء. وتهيء الملح يؤثر في pH المحلول عادة.

الأملاح التي تكون محاليل متعادلة Salts That Produce Neutral Solutions

بشكل عام، فإن الأملاح التي تحتوي المعادن القوية، ومعادن القلويات الترابية (عدا Be^{2+}) والقاعدة المرافقة للعض القوي (مثل Cl^- ، Br^- ، و NO_3^-) لا يحدث لها تميّه أبداً، وقد تم الافتراض أن محاليل الأملاح متعادلة. فمثلاً، $NaNO_3$ ، ملح يتكون من تفاعل $NaOH$ ، و HNO_3 ، وعندما يذوب في الماء، فإنه يتفكك بشكل تام كما يأتي:



حمضية في الماء.

الأيونية التي يكون فيها أيونات المعادن محاليل

أيون Na^+ لا يمنح أيونات H^+ ولا يستقبلها أيضاً. أيون NO_3^- هو القاعدة المرافقة للحمض القوي HNO_3 ولا يرغب له بأيون H^+ . ومن ثم، فإن محلولاً يحتوي على أيونات Na^+ و NO_3^- سيكون متعادلاً. و $\text{pH} = 7$.

حمضية تمت مناقشتها في الصفحة 560

نشاط تفاعلي

الخواص الحمضية - القاعدية للأملاح.

الأملاح التي تكوّن محاليل قاعدية Salts That Produce Basic Solutions

تتفكك أسيتات الصوديوم (CH_3COONa) في الماء كما يأتي:



ARIS. الفعاليات.

عندما يتميّه أيون Na^+ فإنه لا يملك خواص قاعدية أو حمضية. أيون الأسيتات هو CH_3COO^- والقاعدة المرافقة للحمض الضعيف هي CH_3COOH . إذن، فهو قابل للارتباط بأيونات H^+ . تفاعل التميّه موجود في المعادلة الآتية:



ولأن التفاعل يكوّن أيونات OH^- . فإن محلول أسيتات الصوديوم سيكون قاعدياً. إن ثابت الاتزان للتميّه هو ثابت اتزان القاعدة للأيون CH_3COO^- . لذا نكتب

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 5.6 \times 10^{-10}$$

الأملاح التي تكوّن محاليل حمضية Salts That Produce Acidic Solutions

عندما يذوب الملح المتكون من حمض قوي وقاعدة ضعيفة في الماء، يصبح المحلول حمضياً. انظر إلى تفكك الملح الآتي:



أيون Cl^- لا يملك أي قابلية لأيونات H^+ . أيون الأمونيوم NH_4^+ هو الحمض المرافق للقاعدة الضعيفة NH_3 . ويأتي كما يأتي:



أو ببساطة



ولأن التفاعل هذا ينتج أيونات H^+ ، فإن pH المحلول تقل. وكما ترى، فإن تميّه NH_4^+ كتأين الحمض NH_4^+ . ثبت الاتزان (أو ثابت التأين) لهذه العملية هو:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

بالمصادفة، فإن K_a للحمض NH_4^+ يساوي رقمياً K_b للقاعدة CH_3COO^-

في حل مسائل تميّه الأملاح، نتبع الطريقة ذاتها التي استخدمناها للأحماض والقواعد الضعيفة.

مثال 13.16

احسب pH لمحلول أسيتات الصوديوم (CH_3COONa) الذي تركيزه 0.15 M ، واحسب النسبة المئوية للتميه؟
الإستراتيجية: ما هو الملح؟ في المحلول، يتفكك CH_3COONa بشكل تام إلى أيونات Na^+ ، CH_3COO^- . لا يتفاعل أيون Na^+ كما رأينا سابقاً مع الماء، ولا تأثير له في pH المحلول. أيون CH_3COO^- هو القاعدة المرافقة للحمض الضعيف CH_3COOH . إذن، نتوقع تفاعلاً إلى حد ما مع الماء لإنتاج OH^- ، CH_3COOH ويكون المحلول قاعدياً.

الحل:

الخطوة 1: لآنا بدأنا بمحلول أسيتات الصوديوم بتركيز 0.15 M ، فإن تراكيز الأيونات أيضاً 0.15 M بعد التفكك:

	$\text{CH}_3\text{COONa}(aq)$	\longrightarrow	$\text{Na}^+(aq)$	$+$	$\text{CH}_3\text{COO}^-(aq)$
البداية (M):	0.15		0		0
التغيير (M):	-0.15		+0.15		+0.15
التوازن (M):	0		0.15		0.15

من هذه الأيونات، فإن أيون الأسيتات فقط هو الذي سيتفاعل مع الماء:



عند الاتزان، المواد الموجودة في المحلول هي CH_3COOH ، CH_3COO^- ، و OH^- . إن تركيز أيون H^+ قليل جداً كما هو متوقع من محلول قاعدي. لذا، فإنه يعامل بوصفه مادة فرعية. مع إهمال تأين الماء.

الخطوة 2: اجعل x هي التركيز عند الاتزان لكل من CH_3COOH وأيونات OH^- في الماء mol/L ، نلخص هذا الأمر:

	$\text{CH}_3\text{COO}^-(aq)$	$+$	$\text{H}_2\text{O}(l)$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{COOH}(aq)$	$+$	$\text{OH}^-(aq)$
البداية (M):	0.15				0.00		0.00
التغيير (M):	-x				+x		+x
التوازن (M):	0.15 - x				x		x

الخطوة 3: من المناقشة السابقة والجدول 3.16، نكتب ثابت الاتزان للتميه، أو ثابت التأين للقاعدة كما يأتي:

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$5.6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.15 - x}$$

بأن K_b قليل جداً، والتركيز الابتدائي للقاعدة عالٍ جداً، فعلياً أن نطبق التقريب $0.15 - x \approx 0.15$

$$5.6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.15 - x} \approx \frac{x^2}{0.15}$$

$$x = 9.2 \times 10^{-6}\text{ M}$$

(يتبع)

الخطوة 4 : عند الاتزان:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= 9.2 \times 10^{-6} \text{ M} \\ \text{pOH} &= -\log(9.2 \times 10^{-6}) \\ &= 5.04 \\ \text{pH} &= 14.00 - 5.04 \\ &= 8.96 \end{aligned}$$

إذن، المحلول قاعدي كما توقعنا. النسبة المئوية للتميه:

$$\begin{aligned} \text{النسبة المئوية للتميه } \% &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{التميه}}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{الابتدائي}}} \\ &= \frac{9.2 \times 10^{-6} \text{ M}}{0.15 \text{ M}} \times 100\% \\ &= 0.0061\% \end{aligned}$$

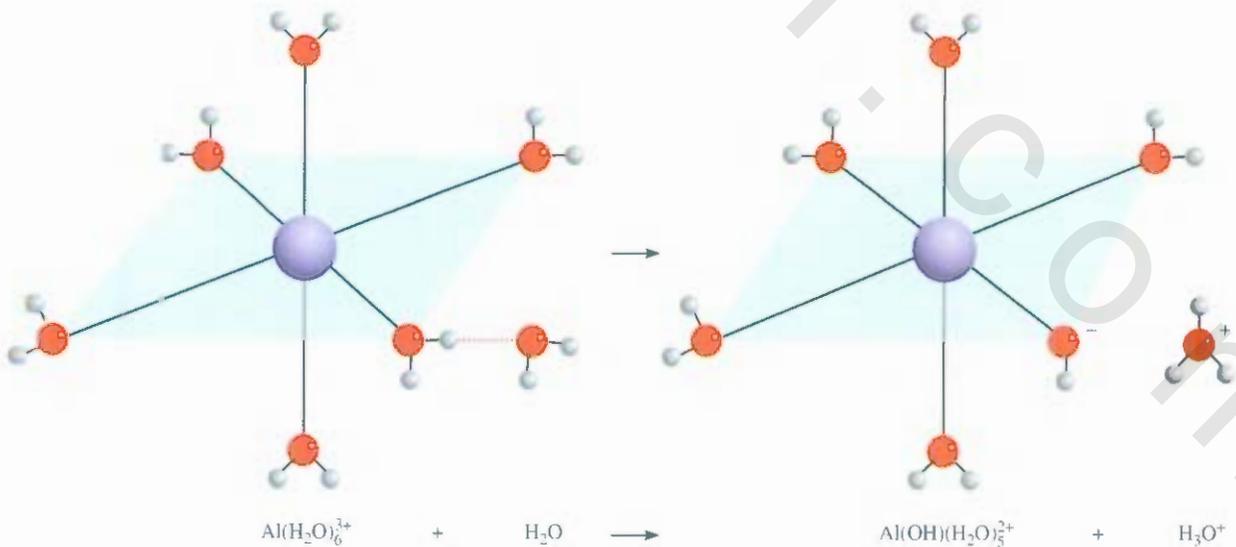
التحقق: النتيجة تدل على أن هناك كمية قليلة جداً من الأيون السالب الذي يتميه. لاحظ أن حساب النسبة المئوية للتميه يشبه حساب التقريب الذي يمكن قبوله في هذه الحالة.

تمرين تطبيقي: احسب pH لمحلول فورمات الصوديوم (HCOONa) تركيزه 0.24 M.

مسألة مشابهة: 73.16.

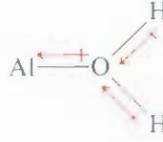
تمية أيون الفلز Metal Ion Hydrolysis

محاليل الأملاح التي تحتوي على فلزات صغيرة مشحونة بشحنة عالية (مثلاً، Al^{3+} ، Cr^{3+} ، Fe^{3+} ، Bi^{3+} ، و Be^{2+}) والقواعد المرافقة للأحماض القوية أيضاً تكون حمضية. مثلاً، عندما يذوب كلوريد الألمنيوم (AlCl_3) في الماء، يأخذ أيونات Al^{3+} شكل التيميه $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (الشكل 7.16).



الشكل 7.16 ستة جزيئات من H_2O تحيط بأيون Al^{3+} بشكل هرم ثماني الأوجه. تجاذب الأيون الصغير Al^{3+} لأزواج الإلكترونات غير الرابطة فوق ذراته الأكسجين عالٍ جداً، وهذا يجعل روابط $\text{O}-\text{H}$ في جزيئات H_2O المرتبطة مع الفلز تضعف، وبالسماح للبروتون (H^+) بالارتباط مع جزيء H_2O القادم. هذا التيميه لأيون الفلز يجعل المحلول حامضياً.

دعنا ننظر إلى الرابطة بين أيون الفلز وذرة أكسجين من أحد جزيئات الماء الستة في $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$:



الأيون الموجب Al^{3+} يسحب الكثافة الإلكترونية له، ما يجعل الرابطة O—H أكثر قطبية. ومن ثم، فإن ذرات H لها ميل أكبر للتأين أكثر من جزيئات الماء التي لم تشارك في التميّه. ويمكن كتابة عملية التأين كالآتي:

Al^{3+} المتصه يمكنه بان يكون مانح البروتون أو حمض برونستيد في هذا التفاعل.



أو صياغة



لاحظ أن قوة حمض $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ كقوة الحمض تقريبا CH_3COOH

ثابت اتران التميّه لأيون الفلز الموجب كما يأتي:

$$K_{a1} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]} = 1.3 \times 10^{-5}$$

لاحظ أن $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ ممكن أن يتأين أكثر كالآتي:



وهذا، يكفينا أن ننظر إلى الخطوة الأولى من التأين في التميّه.

يكون الميل للتميّه كبيراً للأيونات الصغيرة التي تحمل شحنة موجبة عالية؛ لأنها أكثر تأثيراً في قطبية الرابطة O—H وتسهّل عملية التأين. وهذا سبب عدم تميّه الأيونات الكبيرة التي تحمل شحنة صغيرة مثل Na^+ و K^+ إلى حد ما.

الأملاح التي يتميّه فيها كل من الأيون الموجب والأيون السالب

Salts in Which Both the Cation and the Anion Hydrolyze

حتى الآن، ناقشنا الأملاح التي تحتوي على أيون واحد يتميّه على الأقل. في الأملاح المشتقة من الحمض الضعيف والقاعدة الضعيفة، فإن الأيونين الموجب والسالب يقومان بعملية التميّه. ولمعرفة ما إذا كان هذا المحلول الذي يحتوي على هذه الأنواع من الأملاح حمضياً أو قاعدياً أو متعادلاً، فإننا نحتاج هنا إلى الرياضيات لتؤكد توقعاتنا حول هذه المحاليل استناداً إلى لخطوط العريضة الآتية:

- $K_b > K_a$. إذا كان K_b للأيون السالب أكبر من K_a للأيون الموجب، فإن المحلول يجب أن يكون قاعدياً؛ لأن الأيون السالب له قابلية كبر للتميّه من الأيون الموجب عند الاتزان. وأن هناك أيونات OH أكثر من أيونات H^+ .
- $K_b < K_a$. وبالعكس، إذا كان K_b للأيون السالب أقل من K_a للأيون الموجب، فسيكون المحلول حمضياً، ولأن الأيون السالب سيتميّه أكثر من الأيون السالب.

- $K_b = K_a$. إذا تساوت كل من K_b و K_a تقريباً، فإن المحلول يكون قريباً من المتعادل.

الجدول 7.16 يلخص تصرّف الأملاح في المحاليل التي تمّت مناقشتها في هذه الفقرة.

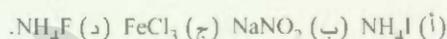
خواص الأملاح الحمضية - القاعدية

الجدول 7.16

نوع الملح	أمثلة	الأيونات التي يحصل لها تميّه	pH المحلول
الأيون الموجب من قاعدة قوية	NaCl, KI, KNO ₃ , RbBr, BaCl ₂	يحصل لها تميّه	≈ 7
الأيون السالب من حمض قوي	CH ₃ COONa, KNO ₂	لا شيء	> 7
الأيون الموجب من قاعدة قوية	NH ₄ Cl, NH ₄ NO ₃	الأيون السالب	< 7
الأيون السالب من حمض ضعيف	NH ₄ NO ₂ , CH ₃ COONH ₄ , NH ₄ CN	الأيون الموجب	< 7 if $K_b < K_a$
		الأيون السالب	≈ 7 if $K_b = K_a$
		الأيون الموجب يتميّه	> 7 if $K_b > K_a$
الأيون الموجب من قاعدة ضعيفة. الأيون السالب من حمض قوي	AlCl ₃ , Fe(NO ₃) ₃		< 7

مثال 14.16

تنبأ إذا كانت المعاليل الآتية ستكون حمضية، أم قاعدية، أم متعادلة تقريباً:



الاستراتيجية: علينا أن نقرر فيما إذا كان الملح سيحصل له تميّه. يجب أن نسأل أنفسنا الأسئلة الآتية هل الأيون الموجب الفلز هو الذي يحمل شحنة عالية أم أيون الأمونيوم؟ هل الأيون السالب قاعدة مرافق لحمض ضعيف؟ إذا كانت الإجابة نعم للسؤالين، فإن التميّه سيحدث. وفي الحالات التي يتفاعل فيها كل من الأيونين الموجب والسالب مع الماء، فإن pH المحلول ستعتمد على القيم التقريبية K_a للأيون الموجب و K_b للأيون السالب (انظر إلى الجدول 7.16).

الحل: بداية، يتم تفكيك الملح إلى مكوناته من الأيونين الموجب والسالب، ومن ثم ندرس التفاعل المحتمل لكل أيون في الماء.

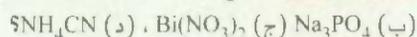
(أ) عندما يتميّه الأيون NH₄⁺ فإنه ينتج، NH₃ و H⁺. القاعدة المرافقة للأيون السالب ⁻ F هي الحمض القوي HF. لذلك لا يحدث له تميّه، ويكون المحلول حمضياً.

(ب) الأيون الموجب Na⁺ لا يتميّه. والقاعدة المرافقة NO₂ للحمض الضعيف HNO₂ سيحصل لها تميّه ليعطي HNO₂ و OH⁻. ويكون المحلول قاعدياً.

(ج) الأيون Fe³⁺ صغير، ويحمل شحنة عالية، ويتميّه ويعطي أيونات H⁺. أيونات Cl⁻ لا تتصه. إذن، المحلول حمضي.

(د) سيتميّه كل من أيونات NH₄⁺ و F⁻. ومن الجدولين 5.16 و 3.16 نرى أن K_a للحمض (5.6 × 10⁻¹⁰) NH₄⁺ أكبر من K_b للأيون (1.4 × 10⁻¹¹) F⁻. إذن، فالمحلول حمضي.

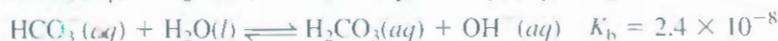
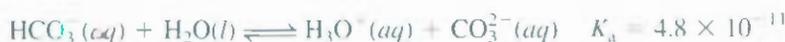
تمرين تطبيقي: توقع، هل المعاليل الآتية: حمضية، أم قاعدية، أم قريبة من التعادل (أ) LiClO₄،



مسألة مشابهة: 69.16.

نلاحظ أن بعض الأيونات السالبة قد تتصرف كحامض أو كقاعدة. فمثلاً، أيون البيكربونات (HCO₃⁻)

يمكن أن يتأين أو يتميّه كما يأتي: (ارجع إلى الجدول 4.16):



ولأن $K_a < K_b$ فإن التأين الثاني أكبر من التأين الأول. إذن، سيكون محلول بيكربونات الصوديوم قاعدياً.

الشكل 9.16

اليسار: تم إضافة قطرات من الكاشف البرومو تايمول الأزرق إلى دورق يحتوي ماء. اليمين: بإضافة ثلج جاف للماء، يتفاعل CO_2 ليكون حمض الكربونيك، حيث يتحول لون المحلول الحمضي من الأزرق إلى الأصفر.



التفاعلات بين الأكاسيد الحمضية مع القواعد، والأكاسيد القاعدية مع الأحماض تشبه تفاعلات الأحماض القواعد العادية، والنواتج ملح وماء:



كما يبين الشكل 8.16، أكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) متبادل، ويعتمد على ظروف التفاعل، لذا، فإنه يتصرف كأكسيد حمضي، أو أكسيد قاعدي. فمثلاً Al_2O_3 يتصرف كقاعدة مع حمض الهيدروكلوريك ليكوّن ملحاً ($AlCl_3$) وماء:

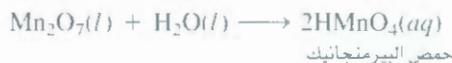


ويتصرف كحمض مع هيدروكسيد الصوديوم:



لاحظ تكوّن الملح، $[NaAl(OH)_4]$ يحتوي أيونات Na^+ و $Al(OH)_4^-$ وعدم تكوّن الماء. ومع ذلك، يمكن تصنيف هذا التفاعل بأنه حمض - قاعدة؛ لأن Al_2O_3 يعادل $NaOH$.

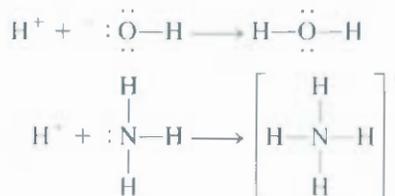
بعض الفلزات الانتقالية الذي يحمل الفلز فيها رقم تأكسد عالٍ تتصرف كأكاسيد حمضية. انظر إلى أكسيد المنجنيز (VII)، (Mn_2O_7)، وأكسيد الكروم (VI)، (CrO_3)، حيث إن كلا منهما يتفاعل مع الماء ليشبغ الأحماض:



كلما زاد رقم التأكسد للفلز، أصبح المركب أكثر تساهمية. وكلما قل رقم التأكسد، زادت الأيونية للمركب.

11.16 أحماض وقواعد لويس Lewis Acids and Bases

تم مناقشة خواص الأحماض والقواعد باستخدام نظرية برونستيد، ليتم التصرف كقاعدة برونستيد، يجب على المادة أن تستقبل بروتون. لذا، فإن أيون كل من الهيدروكسيد والأمونيا عبارة عن قواعد:



الشكل 10.16 تفاعل حمض - قاعدة لويس بين BF_3 و NH_3

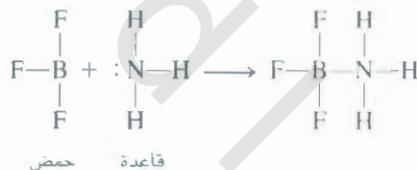
إن الذرة التي يرتبط بها البروتون يجب أن تمتلك على الأقل زوجاً واحداً من الإلكترونات غير الرابطة. هذه الميزة لأين OH^- ، و NH_3 ، وقواعد برونستيد أخرى تقترح تعريفاً عاماً للأحماض والقواعد.

قواعد برونستيد جميعها عبارة عن قواعد لويس.

العالم الأمريكي لويس G.N Lewis هو من اقترح هذا التعريف. وبناءً على تعريف لويس، فإن القاعدة عبارة عن مادة لديها القدرة لمنح زوج من الإلكترونات، أما الحمض فله القدرة على استقبال زوج من الإلكترونات. فمثلاً في عملية إضافة البروتون إلى الأمونيا، عندها NH_3 تتصرف كقاعدة لويس؛ لأنها تمنح زوجاً من الإلكترونات للبروتونات H^+ ، الذي يتصرف كحمض لويس. حيث يستقبل زوجاً من الإلكترونات. تفاعل لويس بين الحمض والقاعدة عبارة عن منح لزوج من الإلكترونات من مادة إلى أخرى. وفي هذه التفاعلات لا يتكون ملح ولا ماء.

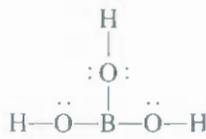
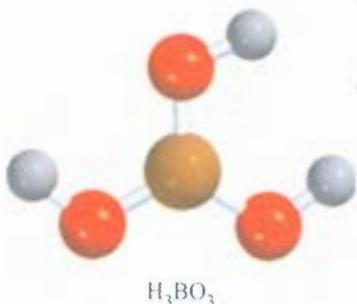
تكم أهمية مفهوم لويس في أنه أكثر شمولاً من التعريفات الأخرى؛ لأنه يحتوي على تفاعلات الحمض - القاعدة التي لا تتضمن أحماض برونستيد.

انظر مثلاً، لتفاعل بين ثلاثي فلوريد البورون (BF_3) والأمونيا (الشكل 10.16):



في الفقرة 4.10 رأينا أن التهجين لذرة B في BF_3 sp^2 . أما الفلك غير المهجن $2p$ الفارغ فإنه يستقبل زوجاً من الإلكترونات من NH_3 . إذن، BF_3 يعمل كحمض بناءً على تعريف لويس، حتى مع عدم احتوائه على بروتون متلن. لاحظ الرابطة التساهمية المتناسقة التي تكونت بين ذرات B و N (راجع الصفحة 299).

هناك حمض لويس آخر يحتوي البورون، وهو حمض البوريك (H_3BO_3). (حمض ضعيف يستخدم في غسل العيون) عبارة عن حمض أكسجينية مع التركيب البنائي الآتي:

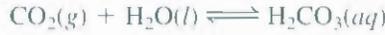


لاحظ أن حمض البوريك لا يتأين في الماء لينتج H^+ . عوضاً عن ذلك، فإنه يتفاعل مع الماء كالتالي:



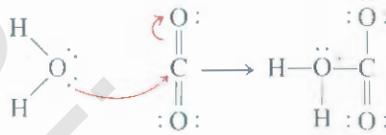
في هذا التفاعل بين حمض وقاعدة لويس، يستقبل حمض البوريك زوجاً من الإلكترونات من أيون الهيدروكسيد الذي تم اشتقاقه من جزيء الماء.

تميّه ثاني أكسيد الكربون سيطلق حمض الكربونيك:



يمكن فهم تميّه CO_2 ضمن إطار عمل لويس كما يأتي: الخطوة الأولى، تتضمن منح زوج من الإلكترونات من ذرة الأكسجين في الماء لذرة الكربون في CO_2 .

هناك فلك فارغ في ذرة C يأخذ زوجاً من الإلكترونات، وذلك بسحب زوج من الإلكترونات في الرابطة pi في رابطة C—O. لنوضح هذا الانتقال للإلكترونات بأسهم منحنية.

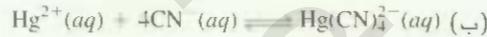


إذن، H_2O هي قاعدة لويس، و CO_2 حمض لويس. والخطوة الثانية، انتقال البروتون إلى ذرة O التي تحمل شحنة سالبة ليتكون H_2CO_3 .



مثال 15.16

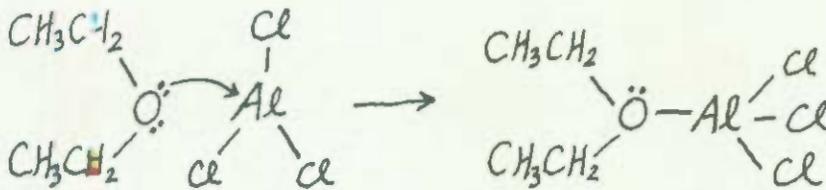
حدد حمض لويس وقاعدة لويس في كل من التفاعلات الآتية:



الاستراتيجية: عادة، يكون الحمض في تفاعلات كل من أحماض وقواعد لويس، أيوناً موجباً و جزيئاً موجباً يفقد زوجاً من الإلكترونات، أما القاعدة فتكون أيوناً سالباً أو جزيئاً سالباً تحتوي على زوج من الإلكترونات.

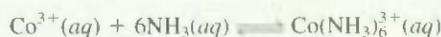
(أ) ارسم التركيب البنائي للجزيء $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$. ما حالة التهجين لذرة Al في AlCl_3 (ب) أي أيون يكون مستقبلاً للإلكترونات؟ وأي أيون يكون مانحاً للإلكترونات؟

الحل: التهجين لذرة Al في AlCl_3 هو sp^2 . هناك فلك فارغ $2p_z$ يفترض للإلكترونات، ويشارك بستة إلكترونات. لذلك، فإن ذرة Al لها ميل لاستقبال زوج من الإلكترونات لتصل إلى ثمان. هذه لخاصية تجعل من AlCl_3 حمض لويس. من الناحية الأخرى، فإن أزواج الإلكترونات غير الرابطة على ذرة الأكسجين في $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ تجعل هذا المركب قاعدة لويس:



(ب) هنا، يستقبل أيون Hg^{2+} أربعة أزواج من الإلكترونات من أيونات CN^- . لذلك، فإن Hg^{2+} حمض لويس، و CN^- قاعدة لويس.

تمرين تطبيقي: عين كلاً من حمض وقاعدة لويس في التفاعل:



المعادلات المفتاحية

$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$	(4.16)	ثابت حاصل ضرب أيونات الماء
$pH = -\text{Log} [H^+]$	(5.16)	المحلول pH. تعريف
$[H^+] = 10^{-pH}$	(6.16)	(5.16) شكل آخر لمعادلة
$pOH = -\text{Log} [OH^-]$	(8.16)	المحلول pOH تعريف
$pH + pOH = 14.00$	(9.16)	(4.16) شكل آخر لمعادلة
$100\% \times \frac{\text{تركيز الحمض المتأين عند التوازن}}{\text{التركيز الابتدائي للحمض}} = \text{نسبة التأين المئوية}$	(11.16)	
$K_a K_b = K_w$	(12.16)	العلاقة بين ثوابت التأين للحمض والقاعدة لكل زوج من الحمض والقاعدة المرافقين.

ملخص الحقائق والمفاهيم

1. يمنح حمض بروكسيد بروتوناً، وقواعد بروكسيد تستقبل بروتوناً. هذه تعريفات مستخدمة للحمض والقاعدة.
2. يتم التعبير عن حموضة المحلول بقيمة pH التي تحسب من اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهيدروجين (في mol/L).
3. على 25°C، المطول الحمضي له $pH < 7$ ، وأما المحلول القاعدي فله $pH > 7$ ، والمحلول المتعادل له $pH = 7$.
4. في المحاليل المائية تم تصنيف الأحماض الآتية على أنها قوية: HCl ، $HClO_4$ ، HBr ، HNO_3 ، H_2SO_4 (المرحلة الأولى من التأين)، والقواعد القوية في المحاليل المائية تحتوي على هيدروكسيدات الفلزات، وفلزات الفلزات الترابية (باستثناء البيريديوم).
5. ثلثت تأين الحمض K_a يزداد بزيادة قوة الحمض. وبشكل مشابه، فإن K_b يعبر عن قوة القواعد.
6. النسبة المئوية للتأين هي مقياس لقوة الأحماض. كلما كان المحلول مخففاً زادت النسبة المئوية لتأين الحمض.
7. حاصل ضرب ثابت تأين الحمض في ثابت تأين القاعدة المرافقة يساوي حاصل ضرب أيونات الماء.
8. يمكن تفسير القوى النسبية للأحماض عن طريق التركيب البنائي لها.
9. معظم الأملاح الكتروليتات قوية؛ أي إنها تتفكك بشكل تام في المحلول إلى أيونات. تتفاعل هذه الأيونات مع الماء يدعى تميّه الأملاح، ويؤدي إلى محاليل حمضية أو قاعدية. في تميّه الأملاح، القواعد المرافقة للأحماض الضعيفة تكوّن محاليل قاعدية، أما الأحماض المرافقة للقواعد الضعيفة فتكوّن محاليل حمضية.
10. الأيونات الصغيرة التي تحمل شحنات كبيرة، مثل Al^{3+} ، و Fe^{3+} ، تتميّه لتكون محاليل حمضية.
11. من الممكن تصنيف معظم الأكاسيد على أنها حمضية، أو قاعدية، أو متبادلة. وأن هيدروكسيدات الفلزات إما قاعدية أو متبادلة.
12. أحماض لويس تستقبل أزواجاً من الإلكترونات، وقواعد لويس تمنح أزواجاً من الإلكترونات. ويستخدم المصطلح "حمض لويس" للمواد التي تستقبل أزواجاً من الإلكترونات، ولا تحتوي على ذرات هيدروجين متأينة.

الكلمات المفتاحية

ثابت تأين الحمض (K_a) ص 540	ثابت حاصل ضرب الأيونات، ص 532	حمض قوي، ص 536
زوج من الحمض - القاعدة المرافقة ص 530	قاعدة لويس، ص 565	حمض ضعيف ص 536
ثابت تأين القاعدة (K_b) ص 551	حمض لويس ص 565	تميّه الملح ص 557
	النسبة المئوية للتأين ص 546	قاعدة قوية، ص 536
	pH ص 533	قاعدة ضعيفة ص 537

الأسئلة

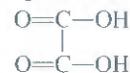
حمض وقواعد برونستد
Bronsted Acids and Bases

أسئلة مراجعة

- 9.16 ما حاصل ضرب أيونات الماء؟
- 10.16 اكتب معادلة توضح فيها العلاقة بين $[H^+]$ و $[OH^-]$ في المحلول على $25^\circ C$.
- 11.16 حاصل ضرب أيونات الماء يساوي 1.0×10^{-14} على $25^\circ C$ و 3.8×10^{-14} على $40^\circ C$. هل هذه العملية:
- $$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$
- ماصة أم طاردة للحرارة؟
- 12.16 عرّف pH. لماذا لجأ الكيميائيون إلى pH لمناقشة حموضة المحلول عوضاً عن تركيز أيون الهيدروجين $[H^+]$ ؟
- 13.16 إذا كانت pH لمحلول تساوي 6.7، من هذه العبارة وُحدها، هل تنتج أن المحلول حمضي؟ إذا كانت الإجابة بالنفي، ما المعلومة الإضافية التي تحتاج إليها؟ هل من الممكن أن تساوي pH صفرًا أو سالبة؟ إذا كانت الإجابة بنعم، فاذكر أمثلة لتوضح هذه القيم.
- 14.16 عرّف pOH. اكتب معادلة تربط بين pH و pOH.

الأسئلة

- 3.16 صنف المواد الآتية إلى: حمض برونستيد، أو قاعدة برونستيد، أو كليهما: (أ) H_2O ، (ب) OH^- ، (ج) H_3O^+ ، (د) NH_3 ، (هـ) NH_4^+ ، (و) NH_2^- ، (ز) NO_3^- ، (ح) CO_3^{2-} ، (ط) HBr ، (ي) HCN .
- 4.16 اذكر أسماء القواعد المرافقة لهذه الأحماض وصيغها:
- (أ) HNO_2 ، (ب) H_2SO_4 ، (ج) H_2S ، (د) HCN ، (هـ) $HCOOH$ (حمض الفورميك)؟
- 5.16 حدد الأزواج من الأحماض والقواعد المرافقة في كل من التفاعلات الآتية:
- (أ) $CH_3COO^- + HCN \rightleftharpoons CH_3COOH + CN^-$
- (ب) $HCO_3^- + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3 + CO_3^{2-}$
- (ج) $H_2PO_4^- + NH_3 \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + NH_4^+$
- (د) $HClO + CH_3NH_2 \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + ClO^-$
- (هـ) $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$
- (و) $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$
- 6.16 اكتب الحمض المرافق لكل من القواعد الآتية:
- (أ) HS^- ، (ب) HCO_3^- ، (ج) CO_3^{2-} ، (د) $H_2PO_4^-$
- (هـ) HPO_4^{2-} ، (و) PO_4^{3-} ، (ز) HSO_4^- ، (ح) SO_4^{2-}
- 7.16 اكتب القاعدة المرافقة لكل من الأحماض الآتية:
- (أ) $CH_2ClCOOH$ ، (ب) HIO_4 ، (ج) H_3PO_4 ، (د) $H_2PO_4^-$
- (هـ) HPO_4^{2-} ، (و) H_2SO_4 ، (ز) HSO_4^- ، (ح) $HCOOH$
- (ط) HSO_3^- ، (ي) NH_4^+ ، (ك) H_2S ، (ل) HS^- ، (م) $HClO$
- 8.16 حمض الأوكزاليك له التركيب البنائي الآتي:



pH	$[H^+]$	المحلول هو
< 7		
	$< 1.0 \times 10^{-7} M$	
		متعادلة

- 20.16 أكمل الفراغ بكلمة "حمض"، "قاعدة"، أو متعادل للمحاليل الآتية:
- (أ) $pOH > 7$: المحلول _____
- (ب) $pOH = 7$: المحلول _____
- (ج) $pOH < 7$: المحلول _____
- 21.16 إذا كانت pOH لمحلول تساوي 9.40، احسب تركيز أيون الهيدروجين في المحلول.
- 22.16 احسب عدد مولات KOH في 5.50 mL من محلول KOH تركيزه
- محلول لحمض الأوكزاليك يحتوي المواد الآتية بتركيز مختلفة. ارسم تراكيب لويس لكل من $C_2O_4^{2-}$ ، $H_2C_2O_4$ ، $C_2O_4^{2-}$ ، و H^+ ، (أ) ارسم تراكيب لويس لكل من $C_2O_4^{2-}$ و $HC_2O_4^-$. (ب) أي من المواد الأربعة تتصرف فقط بوصفها أحماضًا، وأي منها تتصرف بصفاتها قواعد فقط، وأي منها تتصرف بوصفها حامضًا وقاعدة؟

حساب pH و pOH Calculations

أسئلة مراجعة

32.16 صنف المواد الآتية إلى قاعدة: قوية، ضعيفة: (أ) LiOH، (ب) CN⁻ (ج) H₂O، (د) ClO₄⁻، (هـ) NH₃.

33.16 أي من العبارات الآتية صحيحة بالنسبة إلى محلول الحمض الضعيف HA الذي تركيزه 0.10 M؟ (أ) pH تساوي 1.00 (ب) [A⁻] > [H⁺]

(ج) [A⁻] = [H⁺] (د) pH أقل من 1.

34.16 أي من العبارات الآتية صحيحة بالنسبة إلى محلول الحمض القوي HA الذي تركيزه 1.0 M؟ (أ) [H⁺] > [A⁻] (ب) pH تساوي 0.00

(ج) [H⁺] = 1.0 M (د) [HA] = 1.0 M

35.16 تنبأ أي اتجاه سيسلكه هذا التفاعل:



36.16 تنبأ ما إذا كان هذا التفاعل سيتجه من اليسار إلى اليمين بكمية يمكن قياسها:



ثوابت التآين للأحماض الضعيفة

Weak Acid Ionization Constants

أسئلة مراجعة

37.16 ماذا يخبرنا ثابت التآين عن قوة الحمض؟

38.16 اذكر العوامل التي يعتمد عليها K_a للحمض الضعيف.

39.16 لماذا لا نكتب K_a للأحماض القوية مثل HCl، HNO₃؟

ولماذا يعد تحديد درجة الحرارة عند كتابة قيم K_a ضرورياً؟

40.16 أي من المحاليل الآتية له أعلى pH؟ (أ) 0.40 M HCOOH

(ب) 0.40 M HClO₄، (ج) 0.40 M CH₃COOH

الأسئلة

41.16 احسب تراكيز المواد الموجودة جميعها (HCN، H⁺، CN⁻، و OH⁻) في محلول HCN تركيزه 0.15 M.

42.16 تم إذابة 0.0560 g من حمض الأسيتيك في كمية كافية من الماء، فأصبح حجم المحلول الكلي 50.0 mL احسب تراكيز كل من H⁺، CH₃COO⁻، و CH₃COOH عند الاتزان. (K_a لحمض الأسيتيك = 1.8 × 10⁻⁵).

43.16 إذا كانت pH لمحلول HF تساوي 6.20، احسب نسبة [القاعدة المرافقة]/[الحمض] لمحلول HF عند هذه pH.

44.16 احسب المولارية الأصلية لمحلول حمض الفورميك (HCOOH) الذي كانت pH تساوي 3.26 عند الاتزان.

45.16 احسب pH لمحلول HF 0.06 M.

46.16 احسب النسبة المئوية للتآين لحمض الهيدروفلوريك عند التراكيز الآتية: (أ) 0.60 M، (ب) 0.080 M، (ج) 0.0046 M، (د) 0.00028 M. ما تعليقك على هذه الاتجاهات؟

يسدي 0.360 M. مع احسب pOH المحلول

31.16 محلول مكوّن من 18.4 g من HCl ذائبة في 662 mL من الماء. احسب pH المحلول (افرض أن حجم المحلول يساوي 662 mL أيضاً).

34.16 كم جراماً من NaOH يلزم لتحضير 546 mL من محلول له pH تساوي 10.00

قوة الأحماض والقواعد

Strengths of Acids and Bases

أسئلة مراجعة

31.16 وضع ماذا تعني بقوة الحمض؟

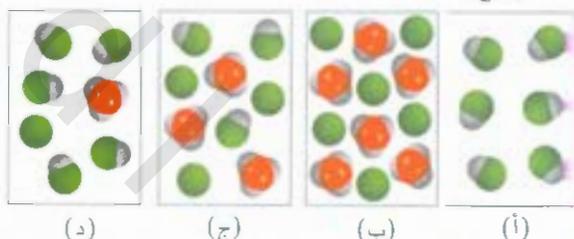
32.16 دون الرجوع إلى الكتاب، اكتب الصيغ الكيميائية لأربعة أحماض قوية وأربعة أحماض ضعيفة.

37.16 ما أقوى حمض وأقوى قاعدة قد يوجدان في الماء؟

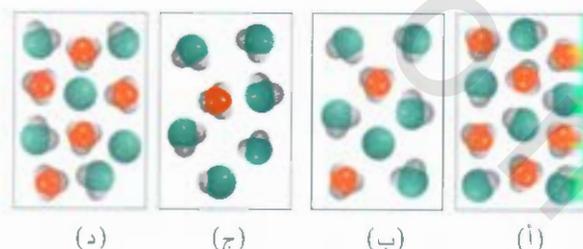
38.16 حمض قوي H₂SO₄، لكن HSO₄⁻ حمض ضعيف، علّل الفرق في قوة هاتين المادتين.

الأسئلة

39.16 أي من الرسومات الآتية تمثل حمضاً قوياً، مثل HCl، ذائباً في الماء، وأيها يمثل حمضاً ضعيفاً، وأي منها يمثل حمضاً ضعيفاً جداً؟ (البروتون المتميه على شكل أيون الهيدرونيوم، تم حذف جزيئات الماء للتوضيح).



40.16 (1) أي من الرسومات الآتية يمثل محلول حمض ثنائي البروتون؟ (2) أي من الرسومات الآتية يمثل حالات كيميائية غير معقولة؟ (البروتون المتميه عبارة عن أيون الهيدرونيوم، تم حذف جزيئات الماء للتوضيح).



41.16 صنف المواد الآتية إلى حمض: ضعيف، قوي

(أ) HNO₃، (ب) HF، (ج) H₂SO₄، (د) HSO₄⁻، (هـ) H₂CO₃

(و) HCO₃⁻، (ز) HCl، (ح) HCN، (ط) HNO₂

47.16 محلول من حمض أحادي البروتون تركيزه $0.040 M$ يتأين بنسبة 14% . احسب ثابت الاتزان لهذا الحمض.

48.16 (أ) احسب نسبة التأين المثوية لمحلول $0.20 M$ من الحمض أحادي

البروتون حمض الأسيتيك ساليستيك (أسبرين). ($K_a = 3.0 \times 10^{-4}$).
(ب) إذا كانت pH للعصارة الهضمية لشخص ما تساوي 1.00 . وبعد ابتلاع أقراص عدة من الأسبرين، أصبح تركيز حمض الأسيتيك ساليستيك يساوي $0.20 M$. احسب نسبة تأين الحمض في هذه الظروف.

الأحمض ثنائية ومتعددة البروتونات. Diprotic and Polyprotic Acids

أسئلة مراجعة

49.16 حمض المالمونيك $[CH_2(COOH)_2]$ ثنائي البروتون. فسّر ماذا يعني هذا التعبير؟

50.16 اكتب المواد الموجودة جميعها (عدا الماء) في محلول حمض الفوسفوريك. وعين أي المواد يتصرف كحمض برونستيد وكقاعدة برونستيد؟

الأسئلة

51.16 احسب تراكيز كل من HSO_4^- و SO_4^{2-} و H^+ في محلول من $0.20 M$ $KHSO_4$ (تلميح: H_2SO_4 حمض قوي؛ K_a للحمض $HSO_4^- = 1.3 \times 10^{-2}$).

52.16 احسب تراكيز H^+ ، HCO_3^- و CO_3^{2-} في محلول من $0.025 M$ H_2CO_3 .

ثوابت تأين القواعد الضعيفة العلاقة بين K_b - K_a Weak Base Ionization Constants: K_b - K_a Relationship

أسئلة مراجعة

53.16 وضح معنى قوة القاعدة باستخدام NH_3 .

54.16 اكتب العلاقة التي تربط بين K_b للحمض الضعيف مع K_a للقاعدة المرافقة. استخدم NH_3 وقاعدته المرافقة NH_4^+ لاشتقاق العلاقة بين K_b و K_a .

الأسئلة

55.16 احسب pH لكل من المحاليل الآتية: (أ) $0.10 M NH_3$ ، (ب) $0.050 M$ بيريدين.

56.16 إذا كانت pH لمحلول تركيزه $0.30 M$ من قاعدة ضعيفة تساوي 10.66 . ما قيمة K_b للقاعدة؟

57.16 احسب المولارية الأصلية لمحلول الأمونيا التي قيمة pH لها تساوي 11.22 .

58.16 في محلول $0.080 M$ NH_3 ، ما نسبة NH_3 الموجودة على شكل NH_4^+ ؟

التركيب الجزيئي وقوة الأحماض

Molecular Structure and the Strength of Acids

أسئلة مراجعة

59.16 اذكر أربعة عوامل تؤثر في قوة الحمض.

60.16 كيف تعتمد قوة الحمض الأكسجيني على كل من الكهروسالبية، ورقم التأكسد للذرة المركزية؟

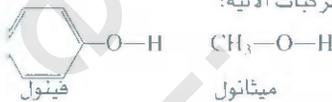
الأسئلة

61.16 تنبأ قوة الأحماض للمركبات الآتية: H_2Se ، H_2S ، H_2O .

62.16 قارن من حيث القوة لأزواج الأحماض الآتية: (أ) H_2SeO_4 و H_2SO_4 ، (ب) H_3AsO_4 و H_3PO_4 .

63.16 أي من الحمضين الآتيين أقوى: $CH_2ClCOOH$ أم $CHCl_2COOH$ ؟ فسّر اختيارك.

64.16 انظر إلى المركبات الآتية:



عملياً، فقد وجد أن الفينول كحمض أقوى من الميثانول.

فسّر هذا الفرق باستخدام التركيب البنائي للقواعد المرافقة. (تلميح: القاعدة المرافقة المستقرة التي تفضل التأين. واحدة من القواعد المرافقة ممكن أن تستقر، وذلك عن طريق الرنين).

خواص محاليل الأملاح الحمضية - القاعدية Acid-Base Properties of Salt Solutions

أسئلة مراجعة

65.15 عرّف تميّة الملح، صنف الأملاح وفقاً لتأثيرها في pH المحلول.

66.16 فسّر لماذا يحدث تميّة لأيون الفلز الصغير الذي يصل شحنة عالية.

67.16 Al^{3+} ليس حمض برونستيد، ولكن $Al(H_2O)_6^{3+}$ هو كذلك، فسّر.

68.16 حدد أي الأملاح الآتية يحصل لها تميّة:



69.16 توقع pH ($7 < pH < 7$ ، أو $pH \approx 7$) للمحاليل المائية التي تحتوي الأملاح



70.16 أي من أيونات القلويات الترابية قد يحدث له تميّة

الأسئلة

71.16 تم إذابة ملح معين، MX (يحتوي أيونات M^+ و X^-)، في الماء، وكانت pH للمحلول الناتج تساوي 7.0 . هل ممكن أن نعلم عن قوة K_a من الحمض والقاعدة اللذين تم اشتقاق الملح منهما؟

72.16 في تجربة معينة، وجد طالب أن pH لمحاليل $0.0 M$ من ثلاثة أملاح

البوتاسيوم KX ، و KY ، و KZ تساوي 7.0 ، و 9.0 ، و 11.0 على التوالي. رتب الأحماض الآتية: HX ، HY و HZ من حيث قوة الحمض.

73.16 احسب pH لمحلول CH_3COONa تركيزه $0.36 M$

74.16 احسب pH لمحلول NH_4Cl تركيزه $0.42 M$

(أ) عين كلاً من أحماض وقواعد لويس في هذا التفاعل.
(ب) أي من المواد تتوافق مع H^+ و OH^- ، وما هي ظروف تكوين محلول متعادل؟

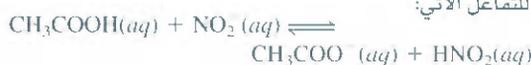
كل من HA، HB حمض ضعيف، ولكن HB أقوى من HA. هل الحجم اللازم من 0.10 M NaOH ليعادل 50.0 mL من 0.10 M HB أكثر من الحجم اللازم كي يعادل 50.10 M HA؟

يتفاعل 1.87-g من عينة Mg مع 80.0 mL من محلول HCl الذي له pH تساوي 0.544. ما pH المحلول الناتج بعد تفاعل 5Mg افرض أن حجم المحلول بقي ثابتاً.

أكاسيد الكروم الثلاثة المعروفة هي CrO، Cr_2O_3 ، و CrO_3 . فإذا كان Cr_2O_3 متبادلاً، ماذا يمكنك أن تقول عن الخواص الحمضية-القاعدية لكل من CrO و CrO_3 .

معظم هيدريدات فلزات المجموعة 1A والمجموعة 2A أيونية (الاستثناءات هي BeH_2 ، و MgH_2 تساهمية). (أ) صف التفاعل الذي يحدث بين أيون الهيدريد (H^-) والماء وفقاً لنظرية برونستيد للحمض والقاعدة. (ب) يمكن تصنيف التفاعل نفسه أيضاً كتفاعل أكسدة واختزال. حدد العوامل المؤكسدة والمختزلة.

استخدم البيانات الموجودة في الجدول 3.16 لحساب ثابت الاتزان للتفاعل الآتي:



احسب pH لمحلول مكون من أسيتات الأمونيوم 0.20 M (CH_3COONH_4).

يستخدم أطباء الأسنان النوافكين بوصفه مخدراً موضعياً، وهو قاعدة ضعيفة ($K_b = 8.91 \times 10^{-6}$). ما نسبة تركيز القاعدة إلى الحمض في بلازما الدم (pH = 7.40) للمريض؟

في الحالة البخارية، تتفكك جزيئات حمض الأسيتيك ليكون ثنائي الوحدات:



على $51^\circ C$ ، إذا كان ضغط بخار حمض الأسيتيك يساوي 0.0342 atm في دورق حجمه 360-mL، إذا تكاثف البخار، فإنه قد احتاج إلى 13.8 mL من 0.0568 M NaOH. (أ) احسب نسبة تفكك (α) لثنائي الوحدات تحت هذه الظروف.



(تلميح: انظر إلى السؤال 65.15 للطريقة العامة) (ب) احسب ثابت الاتزان K_p للتفاعل في (أ).

احسب تراكيز المواد جميعها في محلول 0.100 M Na_2CO_3 .

ثابت قانون هنري للغاز CO_2 على $38^\circ C$ يساوي $3.28 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot \text{atm}$.

احسب pH لمحلول من CO_2 على $38^\circ C$ في حالة اتزان مع غاز ضغطه الجزئي يساوي 3.20 atm.

تنبأ ما إذا تان محلول يحتوي على ملح K_2HPO_4 هل هو: حمضي، أم متعادل، أم قاعدي. (تلميح: انظر إلى تأين وتميّه (HPO_4^{2-})).

تنبأ إذا pH ($7 < pH < 7$) لمحلول $NaHCO_3$.

أحماض وقواعد لويس Lewis Acids and Bases

أسئلة مراجعة

اذكر تعريقات لويس للحمض والقاعدة؟ بأي طريقة تكون هذه التعريفات أكثر شمولاً من تعاريف برونستيد؟

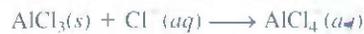
باستخدام الأفلاك وتوزيع الإلكترونات، ماذا يجب أن يوجد في الجزيء أو الأيون لكي يتصرف كحمض لويس (استخدم H^+ و BF_3 كأمثلة)؟ ماذا يجب أن يوجد في الجزيء أو الأيون لكي يتصرف كقاعدة لويس (استخدم OH^- و NH_3 كأمثلة)؟

الأسئلة

صنف المواد الآتية إلى: حمض لويس، أو قاعدة لويس:

(أ) CO_2 ، (ب) H_2O ، (ج) I^- ، (د) SO_2 ، (هـ) NH_3 ،
(و) OH^- ، (ز) H^+ ، (ح) BCl_3 .

صنف هذا التفاعل وفقاً لنظرية لويس للأحماض والقواعد:



اختر حمض لويس الأقوى مما يأتي: (أ) BF_3 أو BCl_3 ، (ب) Fe^{2+} أو Fe^{3+} هُزِر.

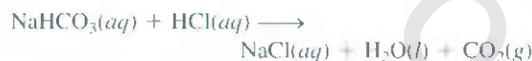
أحماض برونستيد جميعها عبارة عن أحماض لويس، ولكن العكس غير صحيح. أعط مثالين على أحماض لويس لا يكونان من أحماض برونستيد.

أسئلة إضافية Additional Problems

صنف الأكاسيد الآتية إلى: حمضية، أو قاعدية، أو متبادلة، أو متعادلة:

(أ) CO_2 ، (ب) K_2O ، (ج) CaO ، (د) N_2O_5 ، (هـ) CO ،
(و) NO ، (ز) SnO_2 ، (ح) SO_3 ، (ط) Al_2O_3 ، (ي) BaO .

التفاعل الآتي بين مادة ضد الحموضة وحمض الهيدروكلوريك مثال على نمط التفاعلات التي تحدث في العصارة الهضمية:



احسب حجم CO_2 باللتترات المتكون من تفاعل 0.350 g من $NaHCO_3$ مع فائض من العصارة الهضمية على 1.00 atm و $37.0^\circ C$.

إذا أضيفت حجوم متساوية من 0.60 M NaOH أي من الآتي سيؤدي إلى محلول له أقل pH (أ) H_2O ، (ب) 0.30 M HCl، (ج) 0.70 M KOH، (د) 0.40 M $NaNO_3$.

إذا كانت pH لمحلول حمض أحادي البروتون تركيزه 0.0642 M تساوي 3.86. هل هذا الحمض قوي؟

تخض الأمونيا للتأين التلقائي في سائل الأمونيا كالتالي:



- 98.16 حمض هيدروسيانيك (HCN) ضعيف، وهو مركب سام يؤدي إلى الموت، فالغاز منه (سيانيد الهيدروجين) يستخدم في غرف الإعدام. لماذا معاملة سيانيد الصوديوم مع الأحماض خطير جداً (مثلاً مع HCl) دون تهوية مناسبة؟
- 99.16 محلول من حمض الفورميك (HCOOH) له pH تساوي 2.53. كم جراماً من حمض الفورميك موجوداً في 100.0 mL من المحلول؟
- 100.16 احسب pH لمحلول حجمه 1-L يحتوي 0.150 mol من CH_3COOH و 0.100 mol من HCl.
- 101.16 إذا تم إعطاؤك دورقين؛ في الأول، محلول مائي من الحمض القوي (HA)، أما الثاني فيحتوي على محلول مائي لحمض ضعيف (HB) لهما التراكيز نفسها. صف لنا كيف يمكنك أن تفرق بين الحمضين بـ (أ) قياس pH. (ب) قياس التوصيل الكهربائي، (ج) دراسة سرعة انطلاق غاز الهيدروجين عند تفاعل المحلولين مع فلزات نشيطة، مثل Mg و Zn.
- 102.16 استخدم قاعدة لوثشاتليه لتنبأ بتأثير التغيرات الآتية على مقدار انتميه لمحلول نترات الصوديوم (NaNO_3): (أ) إضافة HCl؛ (ب) إضافة NaOH؛ (ج) إضافة NaCl؛ (د) تخفيف المحلول.
- 103.16 الرائحة الكريهة التي تتبعث من الأسماك تعود للمركبات العضوية (RNH_2) التي تحتوي على مجموعة الأمين NH_2 . بقية الجزيء R. الأمينات عبارة عن قواعد مثل الأمونيا. فسّر كيف تعمل شرائح من الليمون على التخفيف من هذه الرائحة بشكل كبير.
- 104.16 محلول من حمض الفورميك (HCOOH) تركيزه 0.400 M يتجمد على 0.758°C احسب K_a للحمض على تلك الدرجة. (تلميح: افرض أن المولارية تساوي المولالية، اعمل حساباتك لثلاثة أرقام معنوية، وامل تدويراً لرقمين لثابت التأيّن K_a).
- 105.16 أيون الأميد (NH_2^-) وأيون النيتريد (N^{3-}) من القواعد القوية، وإن أقوى أيون هو الهيدروكسيد، ومن ثم فإنها لا توجد في المحاليل المائية. كتب المعادلات التي توضح تفاعلات هذه الأيونات مع الماء. وعيّن حمض برونستيد والقاعدة في كل حالة. (ب) أي من الأيونات أقوى كتقاعد؟
- 106.16 تركيز غاز ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) في الجو فوق منطقة معينة يساوي 0.12 ppm بالنسبة إلى الحجم. احسب pH مياه الأمطار نتيجة هذا التلوث. افرض أن ذوبان SO_2 لا يؤثر في ضغطه. وأن pH لياه الأمطار فقط سببها وجود هذا المركب.
- 107.16 فسّر عملية شم الملح؛ كربونات الأمونيوم $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ (تلميح: للطبقة الرقيقة من المحلول المائي الذي يبطن المجرى التنفسي قاعدية قليلة).
- 108.16 أي من الآتية قاعدة أقوى: NF_3 أم NH_3 ؟ (تلميح: كهروسالبية F أكثر من كهروسالبية H).
- 109.16 أي من الآتية قاعدة أقوى: NH_3 أم PH_3 ؟ (تلميح: الابطاة H—N أقوى من الرابطة H—P).
- 110.16 كم من الملترات من محلول للحمض القوي أحادي البروتون له $\text{pH} = 4.12$ يجب إضافتها إلى 528 mL من محلول الحمض نفسه عند $\text{pH} = 5.76$ لتغيير pH إلى 5.34 افرض أن الحجم قابل للإضافة.
- 111.16 عندما يتفاعل الكلور مع الماء، ينتج محلول حمضي ضعيف يتفاعل مع AgNO_3 لينتج راسباً أبيض، اكتب معادلات موزونة تمثل هذه التفاعلات. فسّر سبب إضافة القواعد عند تصنيع مبيضات الفسيل مثل NaOH للمواد الناتجة لزيادة الفاعلية.
- 112.16 احسب تراكيز المواد جميعها في محلول $0.100\text{ M H}_3\text{PO}_4$.
- 113.16 محلول من الميثيل أمين (CH_3NH_2) له pH تساوي 10.64. كم جراماً من الميثيل أمين موجوداً في محلول حجمه 100.0 mL؟

مسائل خاصة

- 114.16 يستخدم نصف الكمية المنتجة من حمض الهيدروكلوريك سنوياً في الولايات المتحدة (3.0 بليون باوند) في تنظيف المعادن، العملية عبارة عن سحب طبقات أكاسيد المعادن من سطوح المعادن لتحضيرها للطلاء. (أ) اكتب التفاعل الكلي والمعادلات الأيونية النهائية للتفاعل بين أكسيد (III) الحديد الذي يمثل طبقة الصدأ فوق الحديد، و HCl. عين حمض وقاعدة برونستيد. (ب) يستخدم حمض الهيدروكلوريك لسحب الكلس (معظمه CaCO_3) في أنابيب المياه. يتفاعل حمض الهيدروكلوريك مع كربونات الكالسيوم على مرحلتين: الأولى، تكوين أيون البيكربونات. الثانية، التي تتفاعل بعدها لتكون ثاني أكسيد الكربون. اكتب المعادلات للمرحلتين، والتفاعل الكلي كذلك. (ج) يستخدم حمض الهيدروكلوريك لاستخراج الزيت من الأرض. فهو يذيب الصخور (عادة CaCO_3) ما
- 115.16 الهيموجلوبين (Hb): بروتين الدم هو المسؤول عن نقل الأكسجين في الدم. وقد يوجد على شكل مُبرتن HbH^+ ويمكن تمثيل ارتباطه الأكسجين بمعادلة بسيطة
- $$\text{HbH}^+ + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HbO}_2 + \text{H}^+$$
- (أ) أي من أشكال الهيموجلوبين موجود أكثر في الرئتين، حيث تركيز الأكسجين أعلى ما يمكن؟ (ب) في أياف الجسم، حيث يطلق غاز ثاني أكسيد الكربون نتيجة الأيض، يصبح الوسط حمضياً أكثر نظراً لتكوين

حمض الكربونيك في هذه الظروف أي من أشكال الهيموجلوبين موجود أكثر

محلل $1.00 M HCN$.
اكتب ملاحظتك على الفرق.

119.16 مينا الأسنان عبارة عن هيدروكسي إبتايت $[Ca_5(PO_4)_3OH]$.

عندما يذوب في الماء في عملية تدعى عملية إزالة المركبات المعدنية (deminceralization) فهو يتفكك كما يأتي:



العملية العكسية، تدعى إعادة التعدين (reminceralization)، وهي مناعة الجسم الطبيعية لتسوس الأسنان. الأحماض الناتجة من الطعام تزيل أيونات OH^- ، ومن ثم تضعف طبقة المينا. معظم معاجين الأسنان تحتوي على مركبات الفلوريد مثل NaF أو SnF_2 . ما عمل هذه المركبات في حماية الأسنان من التسوس؟

120.16 استخدم معادلة فان هوف (انظر إلى السؤال 98.15) والبيانات.

(ج) إذا أفرط شخص ما في التنفس، فإن تركيز CO_2 في الدم يقل. كيف سيؤثر هذا الأمر في الاتزان؟ يُنصح دائماً الشخص الذي يفرط في التنفس بحمل كيس ورقي ليتنفس فيه. ما دور الكيس في عملية التنفس؟

116.16 يتفاعل 1.294g من كربونات المعدن (MCO_3) مع 500 mL من محلول $0.100 M HCl$. تم معادلة الحمض الفائض باستخدام 2.80 mL من محلول $0.588 M NaOH$. عين M .

117.16 برهن صحة العبارة الآتية: عند خفض تركيز الحمض الضعيف HA إلى العُشر فإن نسبة تأينه تزداد بالمعامل $\sqrt{10}$. اذكر الافتراضات المتعلقة بهذه العبارة.

118.16 احسب pH لمحلول فيه تركيز $1.00 M HCN$ وتركيز $1.00 M HF$. قارن بين تركيز $^-$ بالمولارية) أيون CN^- في هذا المحلول مع تركيزه في

إجابة التمارين التطبيقية

8.58 13.16 $HClO_2$ 12.16 . 12.03 11.16 $[H^+] = 0.086 M$

14.16 (ب) $pH > 7$ ، (ج) $pH < 7$ (د) $pH > 7$. 15.16 (حمض)

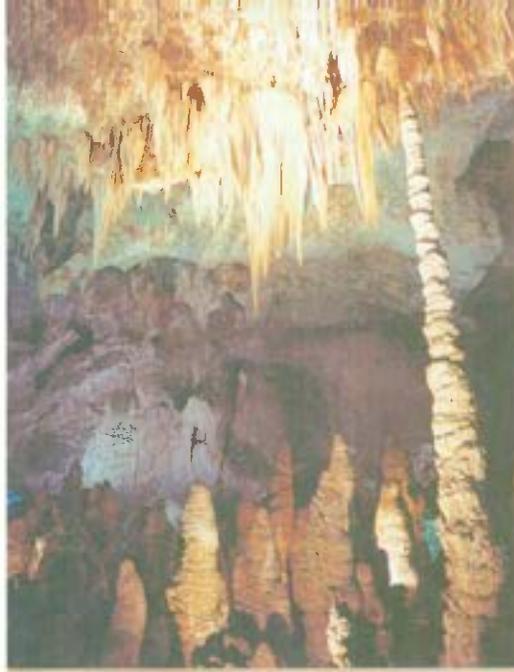
لوبيس: Co^{3+} ؛ قاعدة لوبيس: NH_3 .

1.16 H_2O (1) (حمض) و OH^- (قاعدة)؛ (2) HCN (حمض) و CN^- (قاعدة).

7.40 5.16 $4.7 \times 10^{-4} M$ 4.16 . 0.12 3.16 $7.7 \times 10^{-15} M$ 2.16

10.16 2.2×10^{-9} 9.16 . 2.09 8.16 أقل من 1. 7.16 12.56 6.16

$[HC_2O_4^-] = 0.086 M$. $[C_2O_4^{2-}] = 6.1 \times 10^{-5} M$. $[H_2C_2O_4] = 0.11 M$



النمو نحو الأسفل (ستالاغمايت مشابه للأعمدة)
الهابطة النمو نحو الأعلى مشابه للأعمدة الصاعدة
(ستالاغمايت)

اتزان الحمض - قاعدة الذائبية واتزانها Acid - Base Equilibria and Solubility Equilibria

مفاهيم أساسية

المحاليل المنظمة: يتكون المحلول المنظم من حمض ضعيف وأحد ملاحه، أو قاعدة ضعيفة وأحد أملاحها. ولإبقاء pH المحلول ثابتة نسبياً، فإن مكونات المحلول المنظم تتفاعل مع الحمض أو القاعدة مع الحمض أو القاعدة المضافة إلى المحلول. وتؤدي المحاليل المنظمة دوراً مهماً في عدد من العمليات الكيميائية والبيولوجية.

معايرة حمض - قاعدة: تعتمد مميزات معايرة حمض - قاعدة على قوة الحمض أو القاعدة المستعملة. تستخدم دلائل مختلفة لإيجاد نقطة النهاية للمعايرة.

اتزانات الذائبية: أحد التطبيقات الأخرى لمفهوم الاتزان هو اتزانات الذائبية للأملاح شحيحة الذوبان، التي يعبر عنها بحاصل الذائبية. تتأثر ذائبية لهذا النوع من الأملاح عادة بوجود الأيون السالب المشترك أو الأيون الموجب المشترك، أو قيمة pH. تكوين الأيون - المعقد، هو مثال للتفاعل من نوع حمض - قاعدة لويس، التي تزيد من ذائبية الأملاح غير الذائبة.

موضوعات الفصل

- 1.17 اتزان محلول متجانس مقابل محلول غير متجانس 575
- 2.17 المحاليل المنظمة 575
- تحضير محاليل منظمة مع pH معينة
- 3.17 التمعن بمعايرة حمض - قاعدة 580
- معايرات حمض قوي - قاعدة قوية •
 - معايرات حمض ضعيف - قاعدة قوية •
 - معايرات حمض قوي - قاعدة ضعيفة
- 4.17 كواشف حمض - قاعدة 586
- 5.17 اتزان الذائبية 589
- حاصل الذائبية • الذائبية المولية - الذائبية
- تنبؤ تفاعلات الترسيب
- 6.17 تأثير الأيون المشترك والذائبية 596
- 7.17 اتزان الأيون المعقد والذائبية 597
- 8.17 تطبيق مبدأ حاصل الذائبية في التحاليل الوصفية 600



نشاط تفاعلي

ملخص النشاط

3. فعالية: تفاعلات التعادل 1 و 2 (3.17)

1. رسوم متحركة: محاليل منظمة (2.17)

2. رسوم متحركة: معايرة حمض - قاعدة (3.17)

1.17 ائزان محلول متجانس مقابل محلول غير متجانس

Homogeneous Versus Heterogeneous Solution Equilibria

رأيت في الفصل 16 أن الحمض الضعيف والقاعدة الضعيفة لا يتأينان بشكل تام أبداً في الماء. وعليه، فعند الاتزان يحد من محلول الحمض الضعيف على الحمض غير المتأين، إضافة إلى أيونات H^+ وأيونات القاعدة القربية على سبب المثال. إن هذه الأنواع من الأيونات جميعها تكون ذائبة في المحلول. لذا، يعد هذا النظام مثلاً على الاتزان المتناسق (انظر العصل 15).

ويتضمن النوع الآخر المهم من الاتزان الذي سوف ندرسه في النصف الثاني من هذا الفصل إذابة المواد القليلة الذوبان وترسيبها، وهذه العمليات أمثلة على الاتزان غير المتجانس، أي العمليات الخاصة بالتفاعلات التي لها أكثر من طور في مكوناتها. لكننا في البداية سوف نركز نقاشنا على اتزانات الحمض - قاعدة، أخذين في الحبان المعاليل المنظمة، والتمتعن بمعايير حمض - قاعدة.

2.17 المحاليل المنظمة Buffer Solution

المحلول المنظم: هو المحلول المتكون مما يأتي: (1) حمض ضعيف أو قاعدة ضعيفة. (2) أحد أملاحهما؛ ولا بد من وجود المكونين. ولهذا المحلول القابلية على مقاومة التغير في الـ pH عند إضافة كميات قليلة من حمض أو عدة. والمعاليل المنظمة مهمة جداً في الأنظمة الكيميائية والبيولوجية. وتتغير قيمة pH في الجسم البشري كثيراً من مائع إلى آخر. فمثلاً، pH الدم تمتلك 7.4 تقريباً. في حين تمتلك العصارات الهضمية في المعدة pH بحود 1.5. تعدّ قيم الـ pH أساس العمل الصحيح للأنزيمات ومعادلة الضغط الأسموزي في الجسم. وتحافظ على قيمها هكذا على الأغلب عن طريق المعاليل المنظمة التي يجب أن تحتوي على تركيز نسبي عالٍ من الحمض المدم للتفاعل مع أيونات OH^- التي من الممكن إضافتها إليه، ويجب أن يحتوي على تركيز مشابه من القاعدة للتعامل مع أيونات H^+ المضافة إليه. إلى جانب أن مكونات المحلول المنظم من الحمض والقاعدة يجب أن يستهلك بعضها بعضاً من خلال تفاعل التعادل. وهذه المتطلبات يمكن تحقيقها عن طريق الزوج القربين حمض - قاعدة (الحمض الضعيف وقاعدته القربية، أو القاعدة الضعيفة وحمضها القربين).



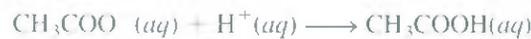
سوائل للحقن الوريدي التي يجب أن تحتوي على أنظمة منظمة للإبقاء على pH الدم المناسب.

ويمكن تحضير محلول منظم بسيط من إضافة كميات متقاربة من حمض الخليك (CH_3COOH) وخلات الصوديوم (CH_3COONa) إلى الماء. ويفترض أن تكون التراكيز عند الاتزان لكل من الحمض والقاعدة القربية من CH_3COONa متساوية عند البداية. وهذا بسبب: (1) حمض ضعيف. ومدى تحلل أيون CH_3COO^- قليل جداً. (2) وجود أيونات CH_3COO^- يعيق من تأين (CH_3COOH). ووجود (CH_3COOH) يعيق من تحلل أيون CH_3COO^- كذلك.

المحلول الذي يحتوي على هاتين المادتين يكون له القابلية لمعادلة الحمض المضاف، أو القاعدة المضافة. إن خاصية الصوديوم إلكتروليت قوية، وتتفكك تفككاً تاماً في الماء:



فإذا أضيف حمض، فسوف تستهلك أيونات H^+ عن طريق القاعدة القربية الموجودة في المحلول المنظم، CH_3COO^- ، وحسب المعادلة الآتية



أما إذا أضيفت قاعدة للنظام المنظم، فإن أيونات OH^- سوف تتم معادلتها عن طريق الحمض الموجود في

المحلول المنظم:



رسوم متحركة
المعاليل المنظمة
رسوم متحركة ARIS



الشكل 1.17

يستخدم دليل حمض - قاعدة أزرق البروموفينول (المضاف إلى المحاليل الظاهرة في الشكل جميعها) لإيضاح عمل المحلول المنظم. فلون الدليل هو الأرجواني الأزرق فوق pH 4.6، وأصفر تحت pH 3.0 (أ) محلول منظم مكون من 50 mL من $0.1 M$ من CH_3COOH و 50 mL من $0.1 M$ CH_3COONa . يمتلك هذا المحلول $pH = 4.7$ ، ويحول لون الدليل إلى الأزرق الأرجواني. (ب) بعد إضافة 40 mL من محلول $0.1 M$ HCl إلى المحلول في (أ) يبقى لون الدليل أرجوانياً أزرق (ج) محلول 100 mL من CH_3COOH يمتلك $pH = 4.7$. (د) بعد إضافة 6 قطرات (نحو 0.3 mL) من محلول $0.1 M$ HCl ، يصبح لون الدليل أصفر. دون فعل المحلول المنظم: تتناقص قيمة pH المحلول بسرعة إلى أقل من 3.0 عند إضافة محلول $0.1 M$ HCl

تعتمد القدرة الوقائية - تأثير المحلول المنظم - على كمية الحمض والقاعدة القرينة التي يعمل فيها المحلول المنظم. كلما كانت الكمية أكبر، كانت القدرة على الوقاية أعلى.

بشكل عام، يمكن تمثيل النظام المنظم كملح / حمض أو قاعدة قرينة / حمض. وعليه، يمكن التعبير عن المنظم المنظم من خلاص الصوديوم - حمض الخليك كتابة CH_3COONa/CH_3COOH ، أو CH_3COO^-/CH_3COOH . ويوضح الشكل 1.17 عمل هذا النظام المنظم.

مثال 1.17

أي من المحاليل الآتية يمكن تصنيفه نظاماً منظماً (أ) KH_2PO_4/H_3PO_4 (ب) $NaClO_4/HClO_4$ (ج) C_5H_5N/C_5H_5NHCl (د) C_5H_5N/C_5H_5NHCl هو البريديين؛ و K_1 له موحودة في الجدول 16.5. وضع إجابتك.

الإستراتيجية: ما تشكيلة النظام المنظم؟ أي من المحاليل السابقة تحتوي على حمض ضعيف وأحد أملاحه (يحتوي على قاعدة قرينة ضعيفة)؟ أي من المحاليل السابقة يحتوي على قاعدة ضعيف وأحد أملاحها (تحتوي على حمض قرين ضعيف)؟ لماذا لا توجد قابلية لمعادلة الحمض المضاف إلى القاعدة القرينة للحمض القوي؟

الحل: إن معايير النظام المنظم هو وجوب احتوائه على حمض ضعيف وأحد أملاحه (يحتوي على قاعدة قرينة ضعيفة) أو قاعدة ضعيفة وأحد أملاحها (تحتوي على حمض قرين ضعيف).

(أ) H_3PO_4 هو حمض ضعيف، وقاعدته القرينة، $H_2PO_4^-$ قاعدة ضعيفة (انظر الجدول 4.16). لهذا، فإنه نظام منظم.

(ب) بسبب أن $HClO_4$ حمض قوي، إذن، فقاعدته القرينة ClO_4^- هي قاعدة ضعيفة جداً. وهذا يعني أن أيون ClO_4^- لن يتحد مع أيون H^+ في المحلول ليكون $HClO_4$. وعليه، لا يمكنه فعل نظام منظم.

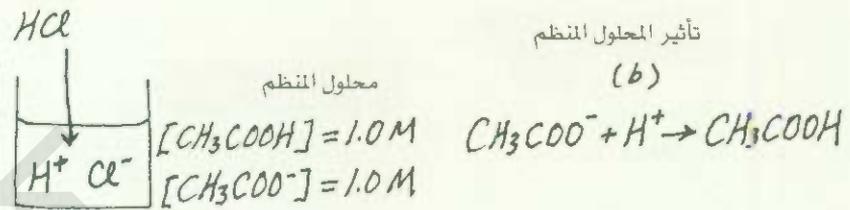
(ج) كما يظهر في الجدول 5.16، فإن C_5H_5N قاعدة ضعيفة، وحمضها القرين $C_5H_5NH^+$ (الأيون الموجب للملح C_5H_5NHCl) حمض ضعيف. لذا، فالمحلول نظام منظم.

تمرين تطبيقي: أي من المحاليل الآتية هو نظام واقٍ؟ (أ) KF/HF ، (ب) KBr/HBr ، (ج) $Na_2CO_3/NaHCO_3$.

مثال 2.17

(أ) احسب قيمة pH لنظام منظم يحتوي على $1.0 M$ من CH_3COOH و $1.0 M$ من CH_3COONa .
 (ب) ما قيمة pH للنظام المنظم بعد إضافة 0.10 mol من HCl الغازي إلى $1.0 L$ من هذا المحلول؟ افترض أن حجم المحلول لا يتغير بعد إضافة HCl إليه.

الإستراتيجية: (أ) يمكن حساب pH للمحلول المنظم قبل إضافة HCl من تأين CH_3COOH . ولاحظ أنه بسبب وجود كل من الحمض وملح الصوديوم للحمض، فإن التركيز الابتدائي لـ CH_3COOH و CH_3COO^- (من CH_3COONa) لكليهما يساوي $1.0 M$. قيمة K_a لـ CH_3COOH تساوي 1.8×10^{-5} (انظر الجدول 3.16). (ب) من المفيد أن نعمل مخططاً للتغيرات الحاصلة في هذه الحالة



الحل: (أ) نلخص تراكيز المواد عند الاتزان بحسب الآتي:

	$CH_3COOH(aq)$	\rightleftharpoons	$H^+(aq)$	+	$CH_3COO^-(aq)$
الابتدائي (M)	1.0		0		1.0
التغير (M)	-x		+x		+x
الاتزان (M)	$1.0 - x$		x		$1.0 + x$

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(1.0 + x)}{(1.0 - x)}$$

افترض $1.0 - x \approx 1.0$ و $1.0 + x \approx 1.0$ نحصل على

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(1.0)}{1.0} \approx \frac{x(1.0)}{1.0}$$

$$x = [H^+] = 1.8 \times 10^{-5} M$$

$$pH = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

(ب) عند إضافة HCl للمحلول، تتغير التراكيز الابتدائية، وتصبح

	$HCl(aq)$	\rightarrow	$H^+(aq)$	+	$Cl^-(aq)$
الابتدائي (mol)	0.10		0		0
التغير (mol)	-0.10		+0.10		+0.10
النهائي (mol)	0		0.10		0.10

إن أيون Cl^- مشاهد في المحلول؛ لأنه القاعدة القوية للحمض القوي.

تتفاعل أيونات H^+ المزودة عن طريق الحمض القوي HCl وتتفاعل بشكل تام مع القاعدة القوية للمحلول المنظم CH_3COO^- . عند هذه النقطة، يكون من الأفضل التعامل مع المولات أكثر من المولية. والسبب في ذلك، أنه في بعض الحالات قد يتغير حجم المحلول عند إضافة المواد، والتغير في الحجم يؤدي إلى تغير في المولية، وليس في عدد المولات، ويخلص تفاعل التعادل كالتالي:

للتذكير، وجود CH_3COOH يعيق تحليل CH_3COO^- ووجود CH_3COO^- يعيق تأين CH_3COOH

	$\text{CH}_3\text{COO}^- (aq)$	$\text{H}^+ (aq)$	$\text{CH}_3\text{COOH} (aq)$
الابتدائي (mol)	1.0	0.10	1.0
التغير (mol)	-0.10	-0.10	+0.10
النهائي (mol)	0.90	0	1.1

وأخيراً، ولحساب pH للمحلول المنظم بعد تعادل الحمض، نرجع إلى استخدام المولارية عن طريق قسمة عدد المولات على حجم 1.0 L من المحلول.

	$\text{CH}_3\text{COOH} (aq)$	$\text{H}^+ (aq)$	$\text{CH}_3\text{COO}^- (aq)$
الابتدائي (mol)	1.1	0	0.90
التغير (mol)	-x	+x	+x
النهائي (mol)	1.1 - x	x	0.90 + x

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0.90 + x)}{1.1 - x}$$

وبافتراض أن $1.1 - x \approx 1.1$ و $0.90 + x \approx 0.90$ نحصل على

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0.90 + x)}{1.1 - x} \approx \frac{x(0.90)}{1.1}$$

أو

$$x = [\text{H}^+] = 2.2 \times 10^{-5} M$$

$$\text{pH} = -\log(2.2 \times 10^{-5}) = 4.66$$

وعليه، فإن

مسائل مشابهة 14.17.

تمرين تطبيقي: احسب pH للنظام المنظم $0.30 M \text{NH}_3 / 0.36 M \text{NH}_4\text{Cl}$. ما قيمة pH بعد إضافة 20.0 mL من $0.050 M \text{NaOH}$ إلى 80.0 mL من هذا المحلول المنظم.

في المحلول المنظم الذي اختبرناه في المثال 2.17، حصل نقصان في pH (أي إن المحلول أصبح أكثر حمضية)

نتيجة لإضافة HCl. ويمكننا أيضاً أن نقارن التغيرات في تركيز أيونات H^+ بحسب الآتي.

$$[\text{H}^+] = 1.8 \times 10^{-5} M \text{ :HCl إضافة}$$

$$[\text{H}^+] = 2.2 \times 10^{-5} M \text{ :HCl بعد}$$

وعليه، نجد أن تركيز أيونات H^+ زادت بمقدار

$$\frac{2.2 \times 10^{-5} M}{1.8 \times 10^{-5} M} = 1.2$$

ولتقدير تأثيرات المحلول المنظم $\text{CH}_3\text{COONa} / \text{CH}_3\text{COOH}$ ، دعنا نجد ما يحدث عند إضافة 0.10 mol من

HCl إلى 1 L من الماء، ونقارن الزيادة في تركيز أيونات H^+

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} M \text{ :HCl إضافة}$$

$$[\text{H}^+] = 0.10 M \text{ :HCl بعد}$$

ونتيجة لإضافة HCl، فإن تركيز أيونات H^+ زاد بمقدار

$$\frac{0.10 M}{1.0 \times 10^{-7} M} = 1.0 \times 10^6$$



الشكل 2.17

مقارنة للتغير في الـ pH عند إضافة 0.10 mol من HCl إلى ماء نقي مرة، وإلى محلول الخللات المنظمة مرة أخرى. كما هو موصوف في المثال

2.17

أي أنه زاد بمقدار مليون مرة! وهذه المقارنة تبين لنا أن الاختيار الصحيح للمحلول المنظم يبقى تركيز أيونات H^+ أو H^+ ثابتة تقريباً (شكل 2.17)

تحضير محلول منظم مع pH معينة

Preparing a Buffer Solution with a specific PH

لنفترض أننا نرغب في تحضير محلول منظم يمتلك pH بقيمة معينة. فكيف نقوم بذلك؟ بالرجوع إلى النظام الوافي من حمض الخليك (الأسيتيك) - خللات (أسيتات) الصوديوم، يمكن أن نكتب ثابت الاتزان على الشكل الآتي

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

لاحظ أن هذه الصيغة سارية فيما إذا كان لدينا حمض الخليك وحده فقط، أو مزيج من حمض الخليك وخللات الصوديوم في المحلول. وبإعادة ترتيب المعادلة تعطي

$$[H^+] = \frac{K_a[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

وبأخذ سالب لوغاريتم الطرفين نحصل على

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

أو

$$-\log [H^+] = -\log K_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

أذن

$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad (1.7)$$

وكتبتك

$$pK_a = -\log K_a \quad (2.17)$$

وتسمى المعادلة (1.7) بمعادلة هندرسون - هلبالغ (Henderson -Hasselbalch). ويمكن صياغتها

بشكلها العام، على الصورة الآتية:

$$pH = pK_a + \log \left[\frac{\text{قاعدة قرينة}}{\text{حمض}} \right] \quad (3.17)$$

وإذا تساوت القرائز المولارية لكل من الحمض وقاعدته القرينة تقريباً، أي بمعنى $[acid] \approx [Conjugate base]$

نحصل على

$$\log \frac{[\text{قاعدة قرينة}]}{[\text{حمض}]} \approx 0$$

$$pH \approx pK_a$$

أو

وعليه، ولتحضير محلول منظم، فإننا نختار حمضاً ضعيفاً تكون قيمة pK_a له قريبة من الـ pH المطلوب. وهذا الاختيار لا يعطي فقط القيمة الصحيحة لـ pH المحلول المنظم، بل إنه يؤكد أيضاً أننا اخترنا الكميات المتقاربة من الحمض وقاعدته القرينة الموجودة؛ كلاهما يحقق الشروط للنظام المنظم ليعمل بشكل مؤثر وفعال.

مثال 3.17

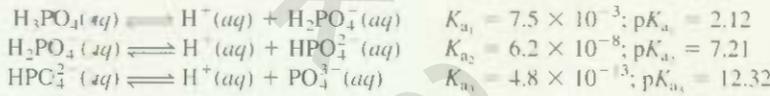
صف كيف يمكنك تحضير محلول فوسفات منظم مع pH بحدود 7.40 .

الاستراتيجية: لتحضير محلول منظم يعمل بشكل عادي مؤثر، يجب أن يكون تركيز المكون الحمض مساوياً لتركيز القاعدة القوية تقريباً، وبحسب المعادلة (3.17)، فإنه عند اقتراب قيمة pH المطوبة إلى pK_{a1} للحمض، أي بمعنى، عندما $pH = pK_{a1}$.

$$\log \frac{[\text{قاعدة قوية}]}{[\text{حمض}]} \approx 0$$

$$\text{أو} \quad \log \frac{[\text{قاعدة قوية}]}{[\text{حمض}]} = 1$$

الحل: لأن حمض الفوسفوريك ثلاثي القاعدة، فإننا نكتب مراحل التأين الثلاث كما يأتي: (ونحصل على قيم K_{a1} من الجدول 4.16، ومنها نحصل على قيم pK_{a1} بتطبيق المعادلة (2.17)).



والنظام المنظم الأكثر ملاءمة من المراحل الثلاث هو $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$. لأن قيمة pK_{a2} للحمض قريبة من قيمة pH المراد إيجادها. ومن معادلة هندرسن - هلبالغ نكتب:

$$\begin{aligned} pH &= pK_{a2} + \log \frac{[\text{قاعدة قوية}]}{[\text{حمض}]} \\ 7.40 &= 7.21 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \\ \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} &= 0.19 \end{aligned}$$

وبأخذ اللوغاريتم العكس نحصل على:

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{0.19} = 1.5$$

وعليه، فإن إحدى الطرق لتحضير محلول الفوسفات المنظم مع pH الذي يساوي 7.40 هي بإذابة فوسفات ثنائية الصوديوم الهيدروجينية (Na_2HPO_4)، وفوسفات الصوديوم ثنائية الهيدروجيدروجين (NaH_2PO_4) بنسبة مولية 1.0 : 1.5 في الماء. وعلى سبيل المثال، يمكن إذابة 1.5 moles من Na_2HPO_4 و 1.0 mol من NaH_2PO_4 بكمية كافية من الماء، وإكمال حجم المحلول إلى 1 L.

تمرين تطبيقي: كيف يمكنك تحضير لتر واحد من محلول الكربونات المنظم مع $pH = 10.10$. علماً أنك مزود بـ حمض الكربونيك (H_2CO_3)، وكربونات الصوديوم الهيدروجينية (NaHCO_3)، وكربونات الصوديوم (Na_2CO_3) ؟ انظر الجدول 4.16 للحصول على قيم K_{a1} .

3.17 التمعن بمعابرة حمض - قاعدة

A Closer Look at Acid - Base Titration

بعد مناقشتنا للمحاليل المنظمة، يمكن أن ننظر الآن بصورة أكثر تفصيلاً إلى المفاهيم الكمية لمعابرة حمض - قاعدة (انظر الفقرة 6.4). سوف نتطرق إلى ثلاثة أنواع من التفاعلات: (1) المعابرات المتضمنة حمضاً قوياً وقاعدة قوية. (2) المعابرات المتضمنة حمضاً ضعيفاً مع قاعدة قوية. (3) المعابرات المتضمنة حمضاً قوياً مع قاعدة ضعيفة. أما المعابرات المتضمنة حمضاً ضعيفاً مع قاعدة ضعيفة فهي معقدة: لأنه يصاحبها تحلل مائي لكل

رسوم متحركة

معابرة حمض - قاعدة

رسوم متحركة ARIS

الشكل 3.17

رسم بياني لـ pH لمعايرة حمض قوي
- قاعدة قوية.



من الأيون الموجب، والأيون السالب للملح الناتج. لذا، لن نتطرق إليها هنا. ويوضح الشكل 3.17 ترتيباً لمراقبة pH خلال إجراء عملية المعايرة.

معايرات حمض قوي - قاعدة قوية Strong Acid - Strong Base Titration

يمكن تمثيل التفاعل الحاصل بين حمض قوي (لنقل HCl) وقاعدة قوية (لنقل NaOH) بالمعادلة الآتية:



أو بـ H^+ محصلة المعادلة الأيونية



لنفتض إضافة محلول 0.100 M من NaOH من السحاحة إلى دورق إيرلنماير يحتوي على 25.0 mL من 0.100 M من HCl، وللتبسيط، سنستخدم ثلاثة أرقام معنوية للحجم والتركيز، ورقمين معنويين لـ pH.

يظهر الشكل 4.1 رسماً بيانياً لـ pH المعايرة (يعرف أيضاً بمنحنى المعايرة). قبل إضافة NaOH، يعطي pH الحوض عن طريق $-\log(0.100) = 1.00$. عند إضافة NaOH، يزداد pH المحلول بصورة بطيئة في البداية، وبالتقريب من نقطة لتكافؤ، يرتفع المنحنى البياني بشكل حاد. في حين، يرتفع المنحنى على الأغلب بشكل عمودي عند نقطة التكافؤ (النقطة التي تتفاعل عندها مقادير متساوية من مولات الحمض والقاعدة). أما تركيز أيوني الهيدروجين والهيدروكسيد فيكون قليلاً جداً عند نقطة التكافؤ ($1 \times 10^{-7} M$ تقريباً) عند معايرة حمض قوي - قاعدة قوية. وبناءً على ذلك، فإن إضافة قطرة واحدة من القاعدة يمكن أن تسبب زيادة كبيرة في تركيز $[\text{OH}^-]$ وقية pH المحلول. وما بعد نقطة التكافؤ، تزداد قيمة pH بصورة بطيئة ثانية مع إضافة NaOH، ومن الممكن حساب pH لمحلول عند كل مرحلة من مراحل المعايرة. وهنا نعطي ثلاثة نماذج للحسابات:

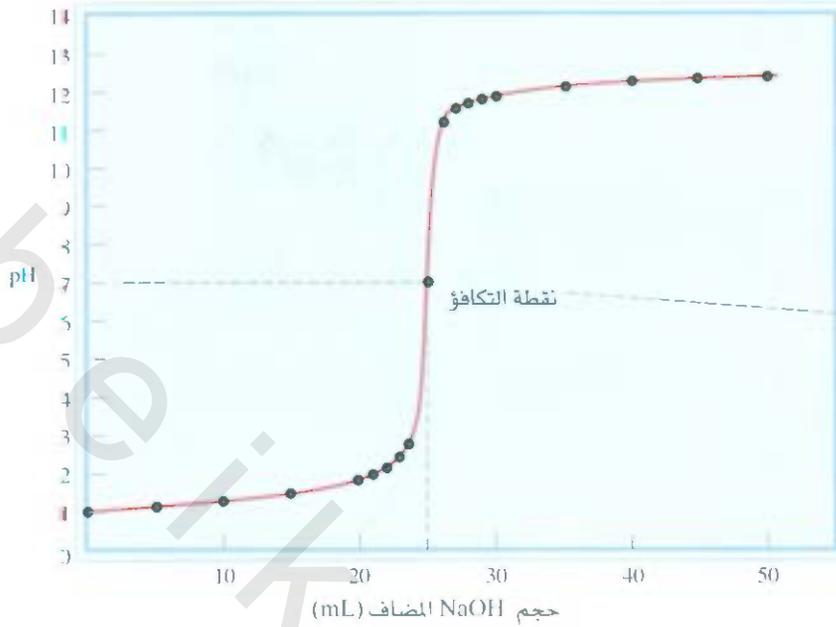
1. بعد إضافة 10.0 mL من 0.100 M من NaOH إلى 25.0 mL من 0.100 M من HCl يكون الحجم الكلي لمحلول 35.0 mL. عدد مولات NaOH في 10.0 mL تكون

$$10.0 \text{ mL} \times \frac{0.100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

نشاط تفاعلي



تفاعلات التبادل 1 و 11.



pH	حجم NaOH المضاف (mL)
1.00	0.0
1.18	5.0
1.37	10.0
1.60	15.0
1.95	20.0
2.20	22.0
2.69	24.0
7.00	25.0
11.29	26.0
11.75	28.0
11.96	30.0
12.22	35.0
12.36	40.0
12.46	45.0
12.52	50.0

الشكل 4.17

تم إضافة 0.100 M من NaOH من السحاحة إلى 25.0 mL من 0.100 M من HCl في دورق إيرلتماير (انظر الشكل 21.4). يشار إلى هذا المنحنى في بعض الأحيان بمنحنى المعايرة.

عدد مولات HCl الموجودة في الأصل في 25.0 mL من المحلول هي:

$$25.0 \text{ mL} \times \frac{0.100 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L HCl}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

وعليه، تكون كمية HCl المتبقية بعد التعادل تساوي $(1.00 \times 10^{-3}) - (2.50 \times 10^{-3})$ أو -1.50×10^{-3} . وبعبارة أخرى، يمكن حساب تركيز أيونات H⁺ في 35.0 mL من المحلول على الصورة الآتية:

$$\frac{1.50 \times 10^{-3} \text{ mol HCl}}{35.0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0.0429 \text{ mol HCl/L}$$

$$= 0.0429 \text{ M HCl}$$

وعليه، $[\text{H}^+] = 0.0429 \text{ M}$ و pH للمحلول يساوي:

$$\text{pH} = -\log 0.0429 = 1.37$$

2. بعد إضافة 25.0 mL من 0.100 M من NaOH إلى 25.0 mL من 0.100 M من HCl. وهذا لحساب بسيط، لأنه يتضمن تفاعل تعادل تام والملح (NaCl) لا يتمي. عند نقطة التكافؤ $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ و pH للمحلول يكون 7.00.

3. بعد إضافة 35.0 mL من 0.100 M من NaOH إلى 25.0 mL من 0.100 M من HCl يكون الحجم الكلي للمحلول الآن مساوياً 60.0 mL. وعدد مولات NaOH المضافة تساوي:

$$35.0 \text{ mL} \times \frac{0.100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

عدد مولات HCl في 25.0 mL من المحلول هي $2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$. بعد معادلة HCl بشكل تام، فإن عدد مولات NaOH المتبقية هي $(3.50 \times 10^{-3}) - (2.50 \times 10^{-3})$ ، أو $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$. وتركيز NaOH في 60.0 mL من المحلول هو:

تذكر: مول واحد من NaOH مول واحد من HCl من

أيونات Na⁺ و Cl⁻ تعاني تميئاً

$$\frac{1.00 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}}{60.0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0.0167 \text{ mol NaOH/L}$$

$$= 0.0167 \text{ M NaOH}$$

وعليه، $[\text{OH}^-] = 0.0157 \text{ M}$ و $\text{pOH} = -\text{Log } 0.0167 = 1.78$. لذلك السبب، يكون pH المحلول مساوياً

$$\text{pH} = 14.00 - \text{pOH}$$

$$= 14.00 - 1.78$$

$$= 12.22$$

معيرات حمض ضعيف - فاعدة قوية

Weak Acid – Strong Base Titration

لتعرض تفاعل تعادل بين حمض الخليك (حمض ضعيف) وهيدروكسيد الصوديوم (فاعدة قوية):



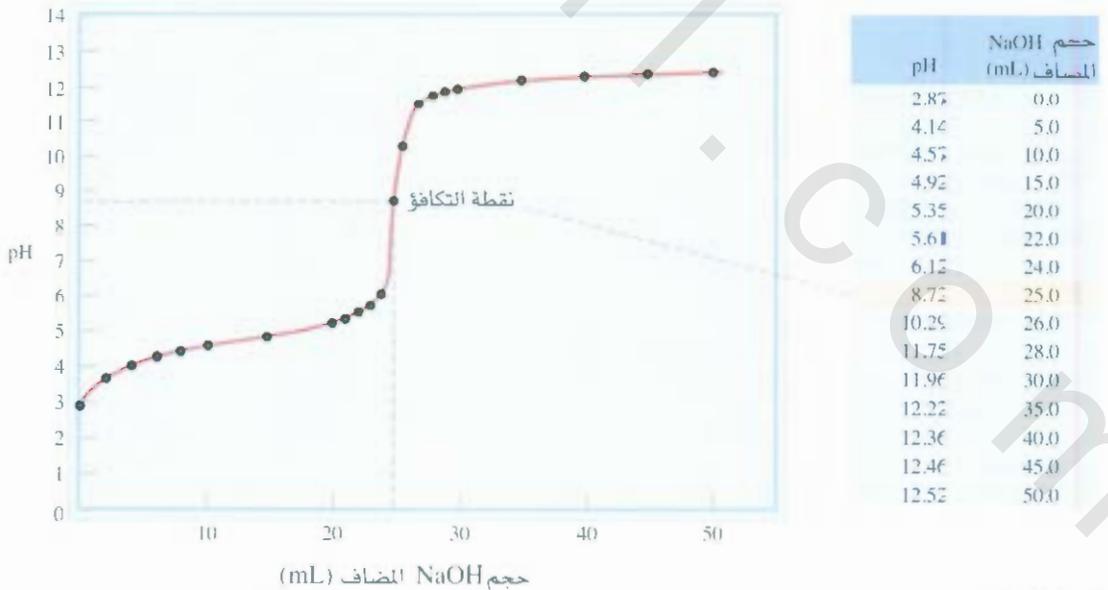
ويمكن تبسيط المعادلة إلى:



ويتبين أيون الخلات بحسب الآتي:



لهذا السبب، وعند نقطة التكافؤ عندما تكون خلات الصوديوم موجودة فقط، سيكون الـ pH أكبر من 7 نتيجة لتكهن كمية فائضة من أيونات OH^- (الشكل 5.17). لاحظ أن هذه الوضعية مشابهة لتميه خلات الصوديوم $(\text{CH}_3\text{COO}^-)_a$ (انظر صفحة 558).



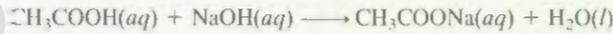
الشكل 5.17

رسم بياني لـ pH معايرة حمض ضعيف - فاعدة قوية. يضاف محلول 0.100 M NaOH من السحاحة إلى 25.0 mL من محلول $0.100 \text{ M CH}_3\text{COOH}$ في دورق إيرلنماير. ونظرًا لتميه الملح الناتج، فإن قيمة pH تكون أكثر من 7 عند نقطة التكافؤ.

مثال 4.17

احسب pH المحلول عند معايرة 25.0 mL من 0.100 M من حمض الخليك عن طريق هيدروكسيد الصوديوم بعد إضافة لمحلول الحمض قدرها (أ) 10.0 mL من 0.100 M من NaOH، (ب) 25.0 mL من 0.100 M من NaOH، (ج) 35.0 mL من 0.100 M من NaOH.

الاستراتيجية: يكون التفاعل بين CH_3COOH و NaOH على الشكل الآتي:



ونرى أن مولاً واحداً من CH_3COOH = مولاً واحداً من NaOH. لهذا السبب، يمكننا أن نحسب عدد مولات القاعدة التي تتفاعل مع الحمض، ونجد قيمة pH عن طريق الفائض من الحمض أو القاعدة المتبقية عند كل مرحلة من مراحل المعايرة. ويكون التعادل تاماً، وقيمة pH للمحلول ستعتمد على مدى التمييه للملح الناتج CH_3COONa عند نقطة التكافؤ.

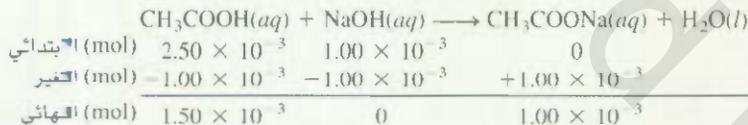
الحل: (أ) عدد مولات NaOH الموجودة في 10 mL هي:

$$10.0 \text{ mL} \times \frac{0.100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH soln}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

وعدد مولات CH_3COOH الموجودة في الأصل في 25.0 mL من المحلول تكون:

$$25.0 \text{ mL} \times \frac{0.100 \text{ mol CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ L CH}_3\text{COOH}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

ونتعامل في هذه المرحلة مع عدد المولات؛ لأنه عند مزج المحاليل سيزداد حجم المحلول، وزيادة حجم المحلول ستغير المولارية. ولكن دون تغيير في عدد المولات. ويمكن تلخيص التغير في عدد المولات كالآتي:



في هذه المرحلة، سيكون لدينا محلول منظم مكون من CH_3COOH و CH_3COO^- (من الملح CH_3COONa). ولحساب pH المحلول، نكتب الآتي:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]K_a}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$= \frac{(1.50 \times 10^{-3})(1.8 \times 10^{-5})}{1.00 \times 10^{-3}} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(2.7 \times 10^{-5}) = 4.57$$

(ب) هذه الكميات (25.0 mL من 0.100 M من NaOH المتفاعلة مع 25.0 mL من 0.100 M من CH_3COOH) تعود إلى نقطة التكافؤ. عدد مولات NaOH في 25.0 mL من المحلول تكون:

$$25.0 \text{ mL} \times \frac{0.100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH soln}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(يتبع)

والتغير في عدد المولات يمكن تلخيصه كالآتي:

سبب أن حجم المحلول هو نفسه لكل من CH_3COOH و CH_3COO^- ، وتكون النسبة بين عدد المولات الموجودة مساوية للنسبة بين تراكيزها المولارية.

	$\text{CH}_3\text{COOH}(aq) + \text{NaOH}(aq) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$		
الابتدائي (mol)	2.50×10^{-3}	2.50×10^{-3}	0
التغير (mol)	-2.50×10^{-3}	-2.50×10^{-3}	$+2.50 \times 10^{-3}$
النهائي (mol)	0	0	2.50×10^{-3}

يكون تركيز كل من الحمص والقاعدة صفرًا عند نقطة التكافؤ. ويكون الحجم النهائي (25.0 + 25.0) mL. 50 mL. لذلك، يكون تركيز الملح كالآتي:

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}}{50.0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0.0500 \text{ mol/L} = 0.0500 \text{ M}$$

الخطوة القادمة هي لحساب pH للمحلول الناتج عن التميء لأيونات CH_3COO^- . ويتابع طريقة العمل بوصوفة في المثال 13.16، وبعد النظر إلى ثابت تأين القاعدة K_b لـ CH_3COO^- في الجدول 3.16، نكتب الآتي:

$$K_b = 5.6 \times 10^{-10} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{x^2}{0.0500 - x}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 5.3 \times 10^{-6} \text{ M}, \text{pH} = 8.72$$

(ج) بعد إضافة 35.0 mL من NaOH يكون المحلول قد اجتاز نقطة التكافؤ. وعدد مولات NaOH الموجودة في الأصل هي:

$$35.0 \text{ mL} \cdot \frac{0.100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 3.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

يمكن تلخيص لتغير في عدد المولات كالآتي:

	$\text{CH}_3\text{COOH}(aq) + \text{NaOH}(aq) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$		
الابتدائي (mol)	2.50×10^{-3}	3.50×10^{-3}	0
التغير (mol)	-2.50×10^{-3}	-2.50×10^{-3}	$+2.50 \times 10^{-3}$
النهائي (mol)	0	1.00×10^{-3}	2.50×10^{-3}

في هذه المرحلة، نمتلك أيونين في المحلول مسؤولين عن جعل المحلول قاعديًا: OH^- و CH_3COO^- . على كل حال، وبسبب أن قاعدية OH^- أقوى بكثير من قاعدية CH_3COO^- ، يمكننا بسهولة إهمال التحلل المائي لأيونات CH_3COO^- ، وحساب قيمة pH للمحلول باستخدام تركيز أيونات OH^- فقط. ويكون الحجم النهائي للمحاليل المدموجة (25.0 + 35.0) mL، أو 60 mL. لذلك، يمكننا حساب تركيز OH^- على الشكل الآتي:

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}}{60.0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0.0167 \text{ mol/L} = 0.0167 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0.0167 = 1.78$$

$$\text{pH} = 14.00 - 1.78 = 12.22$$

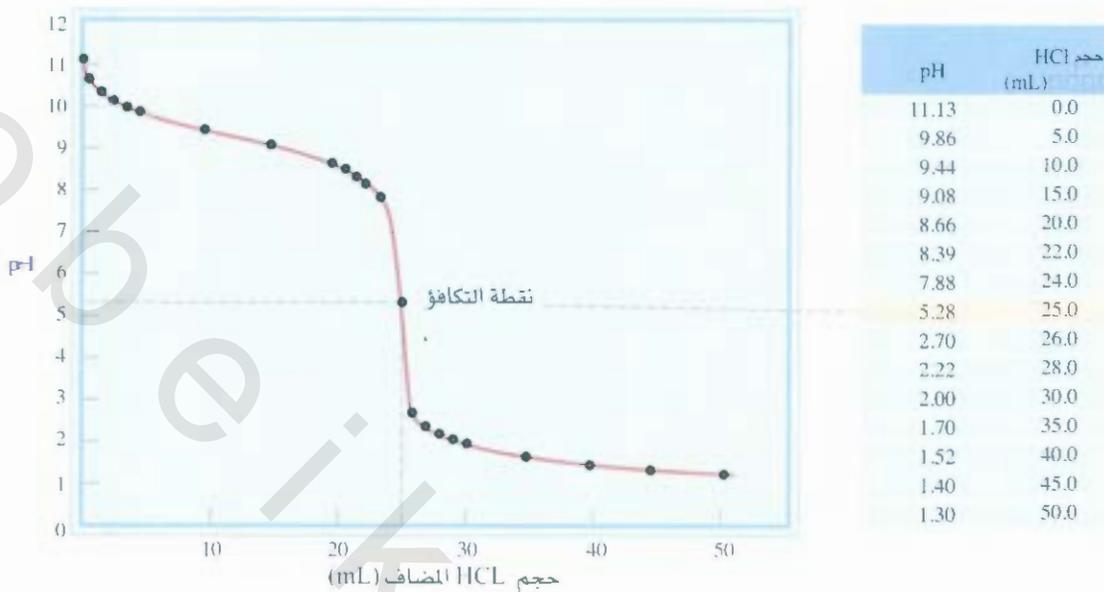
مسألة مشابهة 19.17 (ب).

تمرين تطبيقي تم معايرة 100 mL من 0.10 M من حمص النيتروز (HNO_2) مع 0.10 M من محلول NaOH. احسب pH: (أ) للمحلول الابتدائي. (ب) في النقطة التي يكون فيها قد تم إضافة 80 mL من القاعدة. (ج) في نقطة التكافؤ. (د) في النقطة التي يكون فيها قد تم إضافة 105 mL من القاعدة.

معايرات حمص قوي - قاعدة ضعيفة Strong Acid - Weak Base Titration

نفتيض معايرة حمص قوي HCl مع قاعدة ضعيفة NH_3 :





الشكل 6.17

الرسم البياني لمعايرة حمض قوي - قاعدة ضعيفة. تم إضافة 0.100 M من محلول HCl من السحاحة إلى 25.0 mL من 0.100 M من محلول NH₃ الموضوعة في ورق إيرلنمير ونتيجة لتميه الملح، فإن قيمة pH عند نقطة التكافؤ تكون أقل من 7.

أو بشكل أبسط:



وستكون قيمة pH أقل من 7، وذلك بسبب التميّه لأيون NH₄⁺:



أو بشكل أبسط:



وبسبب تطاير الأمونيا في المحلول المائي، يكون من المستحسن إضافة حمض الهيدروكلوريك من الماصة إلى محلول الأمونيا. والشكل 6.17 يوضح منحنى المعايرة لهذه التجربة.

4.17 كواشف حمض - قاعدة Acid - Base Indicator

كما رأينا، فإن نقطة التكافؤ هي النقطة التي يكون عندها عدد مولات أيونات OH⁻ المضافة إلى المحلول مساوية إلى عدد مولات أيونات H⁺ الموجودة في المحلول أصلاً. ولإيجاد نقطة التكافؤ في المعايرة، لا بد أن نعرف بالضبط حجم القاعدة المضافة من السحاحة إلى محلول الحمض الموجود في الدورق. وأحد الطرق لتحقيق هذا الهدف هو بإضافة قطرات عدة من كاشف حمض - قاعدة إلى محلول الحمض الموجود في الدورق في بداية المعايرة. ولا بد أن تتكرر من الفصل 4 أن الكاشف له لون مميز لكل من جزأيه المتأين وغير المتأين. ويرتبط هذان الجزآن مع pH المحلول المذاب فيه الكاشف، ويستدل على **نقطة النهاية** للمعايرة من تغير لون الكاشف. وعلى كل حال، لا تغير الكواشف ألوانها عند قيمة pH نفسها. لذلك، يكون اختيار الكاشف معتمداً على طبيعة الحمض والقاعدة المستخدمتين في

يكون الدليل عادة اما حمض عضوي ضعيف او قاعدة عضوية ضعيفة. تستخدم كمية صئيلة من دليل (قطرة أو قطرتين) في عملية المعايرة.

المصيرة بصورة خصبة (بمعنى، أن يكون الحمض أو القاعدة قوياً أو ضعيفاً). وبالاختيار المناسب للكاشف في المصيرة. نستخدم نقطة النهاية لإيجاد نقطة التكافؤ، كما سنرى لاحقاً.

لنفترض حمضاً أحادي القاعدة. ولنرمز إليه HIn. ولكي يكون الكاشف مؤثراً، لا بد لـ HIn وقاعدته القرينة n- من امتلاك ألوان مختلفة لكل منهما، ويتأين الحمض في المحلول تأيناً جزئياً.



فإذا كان الكاشف في محيط حمضي بما فيه الكفاية، فالأثر ان، وبحسب قاعدة ليشاتليه (Le Chatelier)، سينحرف نحو اليسار، وسيكون لون الكاشف المهيمن هو الجزء غير المتأين (HIn). ومن الناحية الأخرى، سينحرف الاتزان نحو اليمين في المحيط القاعدي، وسيكون لون المحلول ناتجاً بشكل رئيس عن القاعدة القرينة (In⁻). وبكلام تقريبي، يمكننا استخدام نسب التركيز الآتية لتصوير لون الكاشف:

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \geq 10 \quad \text{يهيمن لون الحمض (HIn)}$$

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \leq 0.1 \quad \text{يهيمن لون القاعدة القرينة (In}^-\text{)}$$

وإذا كان $[\text{HIn}] \approx [\text{In}^-]$ ، فسيكون لون الكاشف هو اتحاد لوني HIn و In⁻. لا تظهر نقطة النهاية للكاشف عند pH معينة؛ بل تظهر نقطة النهاية على مدى من قيم الـ pH. وعملياً، نختار الكاشف الذي يمتلك مدى نقطة النهاية، ويقع على الجزء الحاد من منحنى المعايرة. وذلك بسبب وقوع نقطة التكافؤ أيضاً على الجزء الحاد لهذا المنحنى. وبهذا الاحتيار، نتأكد أن الـ pH عند نقطة التكافؤ سوف تقع ضمن المدى الذي سيغير الكاشف فيه لونه. ولقد نوهنا في الفقرة 6.4، إلى أن الفينولفثالين (Phenolphthalein) هو الكاشف المناسب لمعايرة NaOH مع HCl. وهو عديم اللون في المحلول الحمض والمتعادل، في حين يكون لونه وردياً محمراً في المحلول القاعدي. وقد أظهرت التجارب أن الكاشف يكون عديم اللون عند $\text{pH} < 8.3$ ، ويتغير لونه إلى الوردي المحمر عندما تتفوق الـ pH قيمة 8.3. وكما يظهر في الشكل 4.17، فإن الحدية في منحنى الـ pH قرب نقطة التكافؤ تعني أن إضافة كمية قليلة جداً من NaOH (ولتقل، 0.05 mL، ما يعادل حجم قطرة واحدة تضاف من السحاحة) تسبب ارتفاعاً كبيراً في pH المحلول. المهم هنا هو أن الجزء الحاد من منحنى الـ pH يشمل المدى الذي يتغير عنده لون الفينولفثالين من عديم اللون إلى الوردي المحمر. وحينما يظهر هذا الانحدار، يكون بالإمكان استخدام الدليل للاستدلال على نقطة التكافؤ للمعايرة (الشكل 7.17).

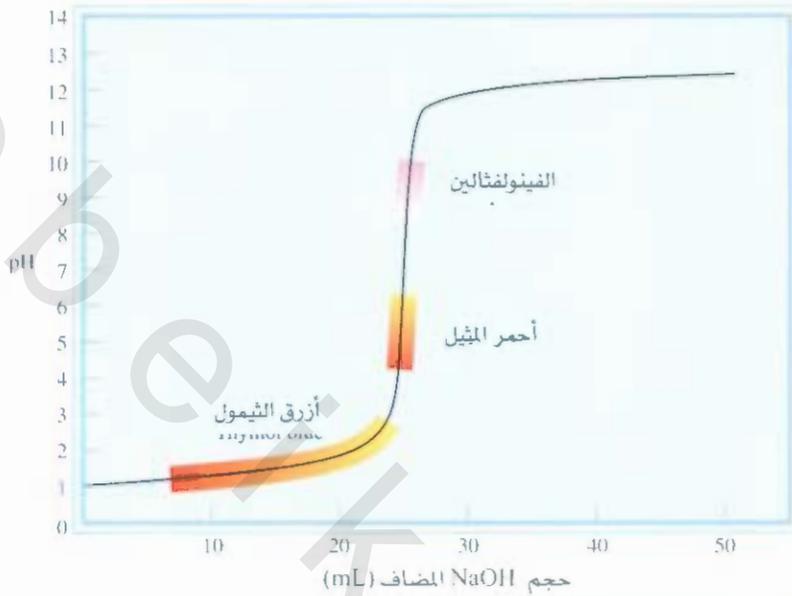
أغلب كواشف الحمض - قاعدة هي أصباغ نباتية. فعلى سبيل المثال، عند غلي قطع من الملفوف الأحمر في إناء، يمكننا استخلاص أصباغ تظهر ألواناً عدة مختلفة عند قيم pHs مختلفة (الشكل 8.17). يسطر الجدول 1.17 عدداً من الكواشف الشائعة الاستخدام في معايرات حمض - قاعدة. يعتمد اختيار كاشف معين على قوة الحمض والقاعدة المطلوب معايرتهما.

مثال 5.17

أي كاشف أو كواشف من تلك المسطرة في الجدول 1.17 يمكن استخدامه/ استخدامها في معايرات حمض - قاعدة البيئية في (أ) الشكل 4.17، (ب) الشكل 5.17 و (ج) الشكل 6.17. (يتبع)

الشكل 7.17

منحنى المعايرة لحمض قوي مع قاعدة قوية. وبسبب أن المناطق التي تغير فيها دلائل أحمر الميثيل والفينولفثالين ألوانها تقع على الجزء الحاد من المنحنى، فبالإمكان استخدامها للاستدلال على نقطة التكافؤ في هذه المعايرة. ومن جهة أخرى، لا يمكن استخدام أزرق الثيمول بوصفه كاشفًا للفرض نسبه (انظر الجدول 1.17).



الاستراتيجية: يعتمد اختيار أي كاشف لمعايرة معينة على حقيقة أن مدى الـ pH لتغير لون الكاشف يجب أن يقع على الجزء الحاد في منحنى المعايرة. ما عدا ذلك، لا يمكننا استخدام تغير اللون هذا للاستدلال على نقطة التكافؤ.

الحل، (أ) يتغير الـ pH فجأة من 4 إلى 10 بالقرب من نقطة التكافؤ. لهذا السبب، فإن الكاشف جميعها ما عدا أزرق الثيمول، وأزرق البروموفينول، وبرتقالي الميثيل، تكون ملائمة للاستخدام في هذه المعايرة.

(ب) في هذه الحالة مدى الـ pH الذي يغطي الجزء الحاد في منحنى المعايرة يقع بين 7 إلى 10، لذا، فإن الكواشف الملائمة لهذه المعايرة هي أحمر الكريسول والفينولفثالين.

(ج) في هذه الحالة، مدى الـ pH الذي يغطي الجزء الحاد من منحنى المعايرة يقع بين 3 إلى 7، لذا، تكون الكواشف الملائمة لهذه المعايرة هي أزرق البروموفينول، وبرتقالي الميثيل، وأحمر الميثيل، وأزرق الكلوروفينول. (يتبع)

مسألة مشابهة 25.17

الشكل 8.17

المحلول الذي يحتوي على مستخلص الملفوف الأحمر (الذي نحصل عليه من غلي الملفوف في الماء) ينتج ألواناً مختلفة عند معالته مع الحمض والقاعدة. يزداد الـ pH في المحاليل من اليسار إلى اليمين.



حيث K_{sp} يسمى ثابت حاصل الذائبية، أو بصورة بسيطة حاصل الذائبية. وبشكل عام، فإن حاصل الذائبية لمركب يساوي حاصل ضرب التراكيز المولارية للمكونات الأيونية، كل منها مرفوع لأسس معاملها التكافئي في المعادلة الموزونة.

وبسبب أن كل وحدة $AgCl$ تحتوي على أيون واحد من Ag^+ ، وأيون واحد من Cl^- . لذا، فإن التعبير عن حاصل الذائبية له سيكتب على وجه الخصوص بشكل بسيط. والحالات الآتية ستكون أكثر تعقيداً:

- MgF_2



- Ag_2CO_3



- $Ca_3(PO_4)_2$



نهمل كلاً من تكوين الزوج الأيوني والتحلل المائي للملح (انظر صفحة 533).

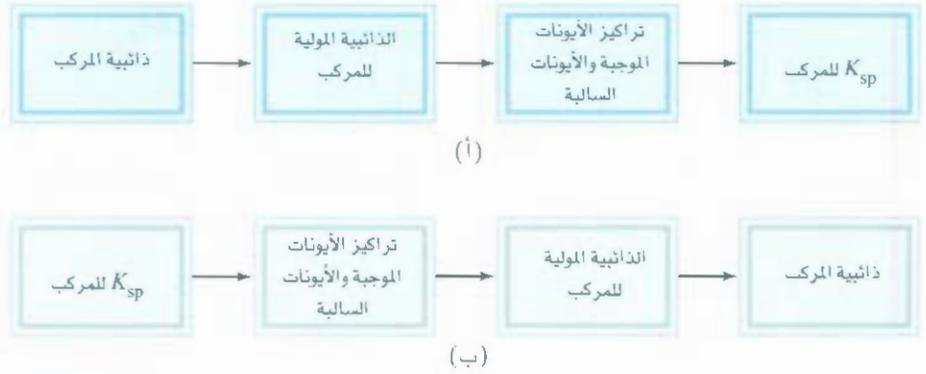
يظهر الجدول 2.17 قيم K_{sp} لعدد من الأملاح قليلة الذوبان. ولن تظهر الأملاح الذائبة مثل $NaCl$ و KNO_3 التي تمتلك قيمًا عالية لـ K_{sp} في هذا الجدول.

الجدول 2.17 قيم حاصل ضرب الذائبية لعدد من المركبات الأيونية القليلة الذوبان عند $25^{\circ}C$

K_{sp}	المركب	K_{sp}	المركب
2.0×10^{-14}	كرومات الرصاص (II) ($PbCrO_4$)	1.8×10^{-33}	هيدروكسيد الألمنيوم ($Al(OH)_3$)
$4. \times 10^{-8}$	فلوريد الرصاص (II) (PbF_2)	8.1×10^{-9}	كربونات الباريوم ($BaCO_3$)
1.4×10^{-8}	يوديد الرصاص (II) (PbI_2)	1.7×10^{-6}	فلوريد الباريوم (BaF_2)
3.4×10^{-28}	كبريتيد الرصاص (II) (PbS)	1.1×10^{-10}	كبريتات الباريوم ($BaSO_4$)
4.0×10^{-5}	كربونات المغنيسيوم ($MgCO_3$)	1.6×10^{-72}	كبريتيد الكاديوم (Bi_2S_3)
1.2×10^{-11}	هيدروكسيد المغنيسيوم ($Mg(OH)_2$)	8.0×10^{-28}	كبريتيد البرمث (CdS)
3.0×10^{-14}	كبريتيد المنغنيز (MnS)	8.7×10^{-9}	كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$)
3.5×10^{-18}	كلوريد الزئبق (I) (Hg_2Cl_2)	4.0×10^{-11}	فلوريد الكالسيوم (CaF_2)
4.0×10^{-54}	كبريتيد الزئبق (II) (HgS)	8.0×10^{-6}	هيدروكسيد الكالسيوم ($Ca(OH)_2$)
1.4×10^{-24}	كبريتيد النيكل (II) (NiS)	1.2×10^{-26}	فوسفات الكالسيوم ($Ca_3(PO_4)_2$)
7.7×10^{-13}	بروميد الفضة ($AgBr$)	3.0×10^{-29}	هيدروكسيد الكروم (III) ($Cr(OH)_3$)
$8. \times 10^{-12}$	كربونات الفضة (Ag_2CO_3)	4.0×10^{-21}	كبريتيد الكاليت (II) (CoS)
1.6×10^{-10}	كلوريد الفضة ($AgCl$)	4.2×10^{-8}	بروميد النحاس (I) ($CuBr$)
8.3×10^{-17}	يوديد الفضة (AgI)	5.1×10^{-12}	يوريد النحاس (I) (CuI)
1.4×10^{-5}	كبريتات الفضة (Ag_2SO_4)	2.2×10^{-20}	هيدروكسيد النحاس (II) ($Cu(OH)_2$)
6.0×10^{-51}	كبريتيد الفضة (Ag_2S)	6.0×10^{-37}	كبريتيد النحاس (II) (CuS)
1.6×10^{-9}	كربونات السترونشيوم ($SrCO_3$)	1.6×10^{-14}	هيدروكسيد الحديد (II) ($Fe(OH)_2$)
3.8×10^{-7}	كبريتات السترونشيوم ($SrSO_4$)	1.1×10^{-36}	هيدروكسيد الحديد (III) ($Fe(OH)_3$)
1.0×10^{-26}	كبريتيد القصدير (SnS)	6.0×10^{-19}	كبريتيد الحديد (II) (FeS)
1.8×10^{-14}	هيدروكسيد الخارصين ($Zn(OH)_2$)	3.3×10^{-14}	كربونات الرصاص (II) ($PbCO_3$)
3.0×10^{-23}	كبريتيد الخارصين (ZnS)	2.4×10^{-4}	كلوريد الرصاص (II) ($PbCl_2$)

الشكل 9.17

الخطوات المتتالية (أ) لحساب K_{sp} من قيم الذائبة و (ب) لحساب الذائبة من قيم K_{sp} .



لذيان مركب أيوني صلب في محلول مائي، يجب أن يكون المحلول: (أ) مشبعًا، (ب) غير مشبع. (ج) فوق الإشباع. وبمساعد طريقة العمل في الفقرة 3.15، نستخدم Q ، التي تسمى الحاصل الأيوني لتمثيل حاصل ضرب التراكيز المولية للأيونات مرفوعة إلى قيمة معاملها التكافئي. وعليه، لمحلول مائي يحتوي على أيونات Ag^+ و Cl^- عند $25^\circ C$.

$$Q = [Ag^+]_0 [Cl^-]_0$$

والعدد السفلي (أ) يذكرنا بالتركيز الابتدائي، وليس بالضرورة اعتباره التركيز عند الاتزان. والعلاقات الممكنة بين Q و K_{sp} هي:

$$Q < K_{sp} \quad [Ag^+]_0 [Cl^-]_0 < 1.6 \times 10^{-10} \quad \text{المحلول غير مشبع}$$

$$Q = K_{sp} \quad [Ag^+]_0 [Cl^-]_0 = 1.6 \times 10^{-10} \quad \text{المحلول المشبع}$$

$$Q > K_{sp} \quad [Ag^+]_0 [Cl^-]_0 > 1.6 \times 10^{-10} \quad \text{المحلول فوق المشبع. سيترسب } AgCl \text{ حتى يكون حاصل ضرب}$$

التراكيز لأيونية مساويًا إلى 1.6×10^{-10}

انظر قيمة K_{sp} لـ $AgCl$ في الجدول 2.17.

الذائبة المولية والذائبة Molar Solubility and Solubility

تشير قيمة K_{sp} إلى ذائبة المركب الأيوني - ويشير صغر القيمة إلى أن المركب أقل ذوبانًا في الماء. وعلى كل حال، عند استخدام قيم K_{sp} للمقارنة بين الذائبات، يجب أن نختار مركبات متشابهة الصيغ، مثل $AgCl$ و ZnS ، أو CaF_2 و $Fe(OH)_3$. هناك كميّتان أخريان يمكن التعبير بهما عن ذائبة المواد: أ- الذائبة المولية: عدد مولات المذاب الموجودة في 1 L من المحلول المشبع (مول / لتر). ب- الذائبة: عدد جرامات المذاب الموجودة في 1 L من المحلول المشبع (جرام / لتر). ولاحظ أن هذه التعابير جميعها تعني تراكيز المحاليل المشبعة عند درجة حرارة معينة ($25^\circ C$ دائمًا). يبين الشكل 9.17 العلاقات بين كل من: الذائبة، والذائبة المولية، و K_{sp} .

الذائبة المولية والذائبة ملامتان للاستخدام في المختبر. ويمكن أن نستخدمهما لإيجاد K_{sp} باتباع الخطوات المبينة في الشكل 9.17 (أ).



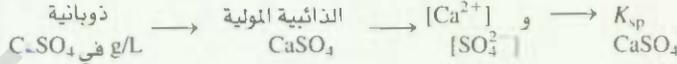
تستخدم كبريتات الكالسيوم بوصفها عاملاً مجففًا في صناعة الأصباغ، والسيراميك، والورق. ويسمى الشكل المتصه من كبريتات الكالسيوم بلاستر باريس الذي يستخدم جبيرة للعضام المكسورة.

مثال 6.17

وجد أن ذائبة كبريتات الكالسيوم ($CaSO_4$) تساوي 0.67 g/L. احسب قيمة K_{sp} لكبريتات الكالسيوم.

(يتبع)

الإستراتيجية: أعطينا ذائبية CaSO_4 ، والمطلوب حساب قيمة K_{sp} ، والخطوات المتتالية تتحويل بحسب الشكل 9.17 (أ) هي:



الحل: لنفترض تفكك CaSO_4 في الماء. افترض أن s هي الذائبية المولية (بوحدة مول/لتر) لـ CaSO_4 .

	$\text{CaSO}_4(s)$	\rightleftharpoons	$\text{Ca}^{2+}(aq)$	$+$	$\text{SO}_4^{2-}(aq)$
الابتدائي (M)			0		0
التغير (M)	-s		+s		+s
التوازن (M)			s		s

وحاصل الذائبية لـ CaSO_4 هي:

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s^2$$

في البداية، نحسب عدد مولات CaSO_4 المذابة في 1 L من المحلول

$$\frac{0.67 \text{ g CaSO}_4}{1 \text{ L soln}} \times \frac{1 \text{ mol CaSO}_4}{136.2 \text{ g CaSO}_4} = 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = s$$

ومن اتزان الذائبية، نرى أن ذائبية مول واحد من CaSO_4 تنتج مولاً واحداً من Ca^{2+} ، ومولاً واحداً من SO_4^{2-} ، وعليه، عند الاتزان.

$$[\text{Ca}^{2+}] = 4.9 \times 10^{-3} \text{ M} \text{ and } [\text{SO}_4^{2-}] = 4.9 \times 10^{-3} \text{ M}$$

والآن نحسب قيمة K_{sp}

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \\ &= (4.9 \times 10^{-3})(4.9 \times 10^{-3}) \\ &= 2.4 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

تمرين تطبيقي: وجد أن ذائبية كرومات الرصاص (PbCrO_4) تساوي $4.5 \times 10^{-5} \text{ g/L}$. احسب حاصل الذائبية لهذا المركب.

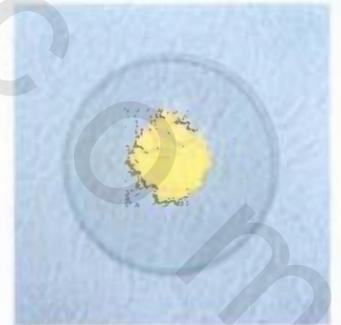
مسألة مشابهة 37.17

في بعض الأحيان نعطي قيم الـ K_{sp} للمركب، ونسأل لحساب الذائبية المولية للمركب. على سبيل المثال، قيمة K_{sp} لبرومييد الفضة (AgBr) هي 7.7×10^{-13} . ويمكننا حساب ذائبية انجوية باتباع طريقة العمل المستخدمة نفسها لإيجاد ثوابت تأين الحمض. أولاً، نشخص المواد الموجودة عند الاتزان. وفي حالة (AgBr) لدينا أيونات Ag^+ ، و Br^- . نفترض s هي الذائبية المولية لـ AgBr (بوحدة mol/L). وبسبب أن وحدة واحدة من AgBr تنتج Ag^+ واحداً، و Br^- واحداً، وعند الاتزان يساوي كل من $[\text{Ag}^+]$ و $[\text{Br}^-]$ ، ونلخص التغير في التراكيز بحسب الآتي:

	$\text{AgBr}(s)$	\rightleftharpoons	$\text{Ag}^+(aq)$	$+$	$\text{Br}^-(aq)$
الابتدائي (M)			0.00		0.00
التغير (M)	-s		+s		+s
التوازن (M)			s		s

ومن الجدول 2.17 نكتب:

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \\ 7.7 \times 10^{-13} &= (s)(s) \\ s &= \sqrt{7.7 \times 10^{-13}} = 8.8 \times 10^{-7} \text{ M} \end{aligned}$$



يستخدم بروميد الفضة في مستحلبات (الطبقة الحساسة التي تغطي الفيلم) التصوير الفوتوغرافي.

لهذا السبب، وعند الاتزان

$$[Ag^+] = 8.8 \times 10^{-7} M$$

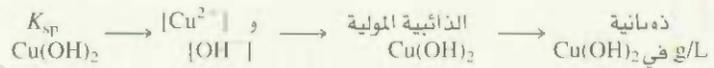
$$[Br^-] = 8.8 \times 10^{-7} M$$

وعليه، نرى أن الذائبية المولية لـ $AgBr$ تساوي أيضاً 8.8×10^{-7} . ومن معرفتنا الذائبية المولية سنتمكن من حساب الذائبية بوحدة g/L، كما هو مبين في المثال 7.17.

مثال 7.17

استخدم القيم في الجدول 2.17. احسب ذائبية هيدروكسيد النحاس (II)، $Cu(OH)_2$ بوحدة g/L.

الاستراتيجية: أعطينا K_{sp} لـ $Cu(OH)_2$ وسألنا لحساب ذائبيتها بوحدة g/L. وتوالي خطوات التحويل بحسب الشكل 9.17 (ب)، ألا وهي:



الحل: لنعتبر تفكك $Cu(OH)_2$ في الماء

	$Cu(OH)_2(s)$	\rightleftharpoons	$Cu^{2+}(aq)$	$+$	$2OH^-(aq)$
الابتدائي (M)			0		0
التغير (M)	-s		+s		+2s
التوازن (M)			s		2s

لاحظ أن التركيز المولاري لـ OH^- هو ضعف Cu^{2+} . يكون حاصل الذائبية لـ $Cu(OH)_2$ هو:

$$K_{sp} = [Cu^{2+}][OH^-]^2 = (s)(2s)^2 = 4s^3$$

ومن قيمة K_{sp} في الجدول 2.17، نحل لإيجاد الذائبية المولية لـ $Cu(OH)_2$ كالآتي:

$$2.2 \times 10^{-20} = 4s^3$$

$$s^3 = \frac{2.2 \times 10^{-20}}{4} = 5.5 \times 10^{-21}$$

$$s = 1.8 \times 10^{-7} M$$

لهذا، فإن

وأخيراً، من الكتلة المولية لـ $Cu(OH)_2$ ، والذائبية المولية نجد الذائبية بوحدة g/L.

$$\text{ذوبانية } Cu(OH)_2 = \frac{1.8 \times 10^{-7} \text{ mol-Cu(OH)}_2}{1 \text{ L soln}} \times \frac{97.57 \text{ g Cu(OH)}_2}{1 \text{ mol-Cu(OH)}_2}$$

$$= 1.8 \times 10^{-5} \text{ g/L}$$

تمرين تطبيقي: احسب ذائبية كلوريد الفضة $AgCl$ بوحدة g/L.

وبينت الأمثلة 6.17، و 7.17، أن الذائبية ترتبط مع حاصل الذائبية، فإذا عرفنا أحدهما، أمكننا حساب الآخر، ولكن كل كمية تزودنا بمعلومات مختلفة. يبين الجدول 3.17 العلاقة بين الذائبية المولية وحاصل الذائبية عند المركبات الأيونية.

عندما نعمل حسابات الذائبية و/ أو حاصل الذائبية لا بد أن نبقى في ذاكرتنا النقاط المهمة الآتية:



يستخدم هيدروكسيد النحاس (II) مضافاً للبكتيريا، وفي معاملة البذور.

العلاقة بين K_{sp} والذائبية المولية (s)

الجدول 3.17

العلاقة بين K_{sp} و s	الأيون السالب	الأيون الموجب	علاقة K_{sp}	المركب
$K_{sp} = s^2; s = (K_{sp})^{1/2}$	s	s	$[Ag^+][Cl^-]$	AgCl
$K_{sp} = s^2; s = (K_{sp})^{1/2}$	s	s	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$	BaSO ₄
$K_{sp} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{1/3}$	s	$2s$	$[Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$	Ag ₂ CO ₃
$K_{sp} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{1/3}$	$2s$	s	$[Pb^{2+}][F^-]^2$	PbF ₂
$K_{sp} = 27s^4; s = \left(\frac{K_{sp}}{27}\right)^{1/4}$	$3s$	s	$[Al^{3+}][OH^-]^3$	Al(OH) ₃
$K_{sp} = 108s^5; s = \left(\frac{K_{sp}}{108}\right)^{1/5}$	$2s$	$3s$	$[Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$	Ca ₃ (PO ₄) ₂

- الذائبية هي كمية المادة المذابة في كمية محددة من الماء. وفي حسابات اتزان الذائبية، عبر دائماً عنها بجرامات المذاب في لتر من المحلول.
- أما الذائبية المولية فهي عدد مولات المذاب في لتر من المحلول. حاصل الذائبية هو ثابت الاتزان.
- الذائبية المولية، والذائبية، وحاصل الذائبية، جميعها تشير إلى المحاليل المشبعة.

توقع تفاعلات الترسيب Predicting Precipitation Reactions

يمكننا التنبؤ من معلومات قواعد الذائبية (انظر الفقرة 2.4) ومن قيم حاصل الذائبية المسطرت في الجدول 3.17 فيما إذا حصل ترسيب عند مزج محلولين، أو إضافة مركب ذائب إلى المحلول. وهذه القابلية لها قيمة عملية غالباً. وفي التحضيرات المختبرية والصناعية، يمكننا أن نتحكم في تراكيز الأيونات حتى يتجاوز حاصم ضربها قيمة K_{sp} لكي نحصل على المركب المطلوب (على شكل راسب). وتساعد القابلية على التنبؤ بتفاعلات الترسيب في الضم أيضاً. فعلى سبيل المثال، فإن حصى الكلى التي تسبب الألمام مبرحة تتكون بشكل كبير من أمزالات الكالسيوم CaC_2O_4 ($K_{sp} = 2.3 \times 10^{-9}$). إن التركيز الفسيولوجي الاعتيادي لأيونات الكالسيوم في بلازما الدم يكون نحو 5 mM ($1 \text{ mM} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$)، وتوجد أيونات الأوكزالات ($C_2O_4^{2-}$)، المشتقة من حمض الأوكزليك في خضراوات متعددة، كالروبارب، والسبانخ، وتتفاعل هذه الأيونات مع أيونات الكالسيوم لتكوين أوكزالات الكالسيوم غير الذائبة التي تترسب، وتكبر في الكلى. وبترتيب مناسب لنوع الغذاء الذي يتناوله الشخص المريض يمئن مساعده على تفادي تكوين هذا الراسب.



حصى الكلى

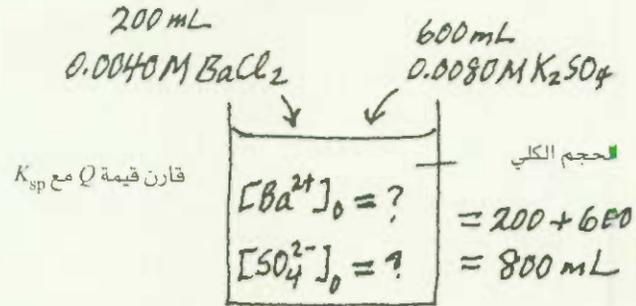
مثال 8.17

أضيف تماماً 200 mL من 0.0040 M من BaCl₂ إلى 600 mL من 0.0080 M من E₂SO₄. هل سيتكون راسب؟

الاستراتيجية: تحت أي ظروف سيترسب المركب الأيوني من المحلول؟ الأيونات الموجودة في المحلول هي Ba²⁺ و Cl⁻ و K⁺ و SO₄²⁻. وحسب قواعد الذائبية في الجدول 2.4، فإن الراسب الوحيد الذي سيتكون هو BaSO₄. ومن المعلومات المعطاة، يمكننا حساب [Ba²⁺] و [SO₄²⁻] وذلك بسبب معرفتنا لعدد مولات الأيونات الموجودة في المحلول الأصلي، ومعرفتنا كذلك لحجم المحلول عند المزج. والآن، لنحسب كمية حاصل معام التفاعل Q ($Q = [Ba^{2+}]_0[SO_4^{2-}]_0$)

(يتبع)

وقارن قيمة Q مع K_{sp} لـ $BaSO_4$ لمعرفة هل سيتكون الراسب، بمعنى آخر، هل المحلول سيصبح فوق المشبع؟ من المفيد أن نعمل رسمًا تخطيطيًا للحالة.



الحل: عدد المولات من Ba^{2+} في 200 mL من المحلول الأصلي هو:

$$200 \text{ mL} \times \frac{0.0040 \text{ mol } Ba^{2+}}{1 \text{ L soln}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol } Ba^{2+}$$

والحجم الكلي للمحلولين بعد المزج يكون 800 mL. وتركيز Ba^{2+} في حجم 800 mL هو:

$$[Ba^{2+}] = \frac{8.0 \times 10^{-4} \text{ mol}}{800 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L soln}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

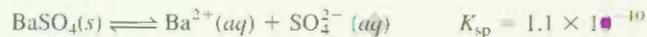
وعدد مولات SO_4^{2-} في 600 mL من المحلول الأصلي هو:

$$600 \text{ mL} \times \frac{0.0080 \text{ mol } SO_4^{2-}}{1 \text{ L soln}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 4.8 \times 10^{-3} \text{ mol } SO_4^{2-}$$

وتركيز SO_4^{2-} في 800 mL من المحلول المدموج هو:

$$[SO_4^{2-}] = \frac{4.8 \times 10^{-3} \text{ mol}}{800 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L soln}} = 6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

يجب أن نقارن بين Q و K_{sp} من الجدول 2.17



قيمة Q هي:

$$Q = [Ba^{2+}]_0 [SO_4^{2-}]_0 = (1.0 \times 10^{-3})(6.0 \times 10^{-3}) = 6.0 \times 10^{-6}$$

لذلك السبب

$$Q > K_{sp}$$

يكون المحلول فوق المشبع بسبب أن قيمة Q تعني أن تراكيز الأيونات عالية جدًا. وهكذا سيترسب بعض $BaSO_4$ من المحلول حتى تكون

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-10}$$

مسائل مشابهة: 4.1.17.

تمرين تطبيقي: إذا أضيف 2.00 mL من 2.00 M من NaOH إلى 1.00 L من 0.100 M من $CaCl_2$. هل سيظهر راسب؟

6.17 تأثير الأيون المشترك والذائبية

The Common Ion Effect and Solubility

كما لاحظنا، فإن حاصل الذائبية هو ثابت الاتزان. ويظهر ترسب المركب الأيوني من المحلول، حينما يزيد حاصل الضرب الأيوني على K_{sp} للمادة. وعلى سبيل المثال، في المحلول المشبع لـ $AgCl$ ، يكون حاصل الضرب الأيوني $[Ag^+][Cl^-]$ بالطبع مساوياً إلى K_{sp} . إضافة لذلك، تشير التكافئية البسيطة إلى أن $[Ag^+] = [Cl^-]$ ، ولكن هذه المساواة لا تكون صحيحة في الحالات جميعها.

نفترض أننا ندرس محلولاً يحتوي على مادتين مذابتين تشاركان بأيون مشترك. لنقل: $AgCl$ ، و $AgNO_3$. إضافة إلى تفكك $AgCl$ ستساهم العمليات الآتية أيضاً في تركيز أيونات الفضة المشتركة في المحلول:



فإذا أضيف $AgNO_3$ إلى محلول مشبع من $AgCl$ فإن الزيادة في $[Ag^+]$ سوف تجعل حاصل الضرب الأيوني أكبر من حاصل الذائبية:

$$Q = [Ag^+]_0[Cl^-]_0 > K_{sp}$$

وللمعودة إلى حالة الاتزان، سيترسب بعض $AgCl$ خارج المحلول كما هو متوقع حسب قاعدة ليشاتليه حتى يساوي حاصل الضرب الأيوني مرة أخرى K_{sp} . وتأثير إضافة الأيون المشترك، هو بتقليل ذائبية الملح $AgCl$ في المحلول. لاحظ أنه في هذه الحالة لم يعد $[Ag^+]$ يساوي $[Cl^-]$ عند الاتزان، أي إن $[Ag^+] > [Cl^-]$.

عند درجة حرارة معينة، تُعدل (تقل) ذائبية المركب فقط بواسطة تأثير الأيون المشترك. في حين يبقى حاصل الذائبية الذي هو ثابت الاتزان نفسه، سواء وجدت مواد أخرى في المحلول أم لم توجد.

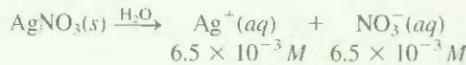
مثال 9.17

احسب ذائبية كلوريد الفضة (بـ g/L) في محلول $6.5 \times 10^{-3} M$ من نترات الفضة.

الاستراتيجية: هذا سؤال يخص الأيون المشترك. والأيون المشترك هنا هو Ag^+ الذي يأتي (بجهاز) من كل من $AgCl$ ، و $AgNO_3$. تذكر أن وجود الأيون المشترك سيؤثر في الذائبية (بـ g/L) فقط وليس قيمة K_{sp} بسبب أنها ثابت اتزان.

الحل، الخطوة 1: الأيونات ذات العلاقة في المحلول هي أيون Ag^+ (من $AgCl$ ، و $AgNO_3$) و أيونات Cl^- ، أيونات NO_3^- هي أيونات مشاهدة.

الخطوة 2: بسبب أن $AgNO_3$ إلكتروليت قوي ذائب، فإنه يتفكك بشكل تام:



لنفترض أن s هي الذائبية المولية لـ $AgCl$ في محلول $AgNO_3$. نلخص التغيرات في التراكيز حسب الآتي

	$AgCl(s)$	\rightleftharpoons	$Ag^+(aq)$	+	$Cl^-(aq)$
الابتدائي (M)			6.5×10^{-3}		0.00
التغير (M)	-s		+s		+s
التوازن (M)			$(6.5 \times 10^{-3} + s)$		s

الخطوة 3:

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$1.6 \times 10^{-10} = (6.5 \times 10^{-3} + s)(s)$$

(ينع)

وكون AgCl شحيح الذوبان، ووجود أيونات Ag^+ من AgNO_3 يقلل أكثر من ذائبية AgCl . فيجب أن تكون s قليلة جداً مقارنة مع 6.5×10^{-3} . لهذا السبب، وتطبيق التقريب $6.5 \times 10^{-3} + s \approx 6.5 \times 10^{-3}$.
تحصل على:

$$1.6 \times 10^{-10} = (6.5 \times 10^{-3})s$$

$$s = 2.5 \times 10^{-8} M$$

الخطوة 4: عند الاتزان

$$[\text{Ag}^+] = (6.5 \times 10^{-3} + 2.5 \times 10^{-8}) M \approx 6.5 \times 10^{-3} M$$

$$[\text{Cl}^-] = 2.5 \times 10^{-8} M$$

لذلك، فإن استخدامنا للتقريب في الخطوة 3 يكون مبرراً، وبسبب أن أيونات Cl^- جميعها يجب أن تأتي من AgCl ، فإن كمية AgCl المذابة في محلول AgNO_3 ستساوي أيضاً $2.5 \times 10^{-8} M$ ، وعليه، من معرفة الكتلة المولية لـ AgCl (143.4 g)، يمكننا حساب ذائبية AgCl حسب الآتي:

$$\text{ذائبية } \text{AgCl} \text{ في محلول } \text{AgNO}_3 = \frac{2.5 \times 10^{-8} \text{ mol AgCl}}{1 \text{ L soln}} \times \frac{143.4 \text{ g AgCl}}{1 \text{ mol AgCl}}$$

$$= 3.6 \times 10^{-6} \text{ g/L}$$

تحقق: ذائبية AgCl في الماء النقي تساوي $1.9 \times 10^{-3} \text{ g/L}$ (انظر التمرين التطبيقي في المثال 7.17). لذا، فإن الذائبية القليلة في محلول AgNO_3 معقولة، ويمكن التوقع بالذائبية القليلة باستخدام قاعدة ليشاتليه. بن إضافة أيونات Ag^+ سيحرف اتران الذائبية نحو اليسار. وعليه، تقل ذائبية AgCl .

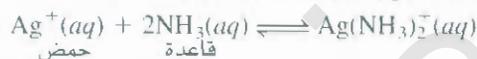
تمرين تطبيقي احسب ذائبية AgBr بـ g/L في (أ) الماء النقي و (ب) في محلول $0.0010 M$ من NaBr .

مسألة مشابهة: 46.7.

7.17 اتران الأيون المعقد والذائبية

Complex Ion Equilibria and Solubility

تفاعلات حمض - قاعدة لويس التي يتعد الأيون الموجب للفلز (مستقبل - زوج إلكترونات) فيها مع قاعدة لويس (ملاح - زوج إلكترونات) حيث ستؤدي إلى تكوين أيونات معقدة:

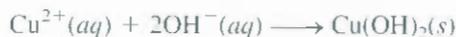


وهكذا، يمكن تعريف الأيون المعقد بأنه الأيون الذي يحتوي على أيون مركزي للفلز الموجب مرتبط بجزيء واحد أو أكثر من الجزيئات و الأيونات. وتقوم الأيونات المعقدة بدور حاسم في عدد من العمليات الكيميائية والبيولوجية. وهنا سنأخذ في الحسبان تأثير تكوين الأيون المعقد على الذائبية. وسنناقش في الفصل 20 كيمياء الأيونات المعقدة بالتفصيل.

تمتلك النظرات الانتقالية ميلاً معيناً لتكوين الأيونات المعقدة. فعلى سبيل المثال، يكون لون محلول كلوريد الكوبالت (II) وريداً سبب وجود أيونات $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ فيه (الشكل 10.17). وعند إضافة HCl إليه، يتحول لون المحلول إلى الأزرق نتيجة لتكوين الأيون المعقد CoCl_4^{2-} :



تذاب كبريتات النحاس (II) (CuSO_4) في الماء مكونة محلولاً أزرق. أيونات النحاس (II) المتتمية هي المسؤولة عن هذا اللون. وهناك عدد من الكبريتات الأخرى على سبيل المثال Na_2SO_4 تكون عديمة اللون. وبسبب إضافة قطرت عدة من محول الأمونيا المركز إلى محلول CuSO_4 يتكون راسب أزرق فاتح، هو هيدروكسيد النحاس (II) (الشكل 11.7).



تم مناقشة أحماض لويس وقواعده في

الفقرة 11.16.

حسب تعريفنا، $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ أيون معقد.

وعندما نكتب $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ نعني أيون Co^{2+} المتتمية.

الشكل 10.17

(على اليسار) محلول مائي كلوريد الكوبلت (II).
واللون الوردى بسبب وجود يونات $Co(H_2O)_6^{2+}$.
(على اليمين) بعد إضافة محلول HCl يتغير لون
المحلول إلى الأزرق بسبب تكوين الأيونات المعقدة
 $CoCl_4^{2-}$.



وتحضر له أيونات OH^- من محلول الأمونيا. وبإضافة زيادة من NH_3 ، سيدوب الراسب الأزرق مكوناً محلولاً أرق
غامقاً جميعاً، وفي هذه الحالة. ونتيجة لتكوين الأيون المعقد $Cu(NH_3)_4^{2+}$ ، يظهر أيضاً في الشكل 11.17:



وعليه، فإن تكوين الأيون المعقد $Cu(NH_3)_4^{2+}$ سيزيد من ذاتية $Cu(OH)_2$.

ومقياس ميل أيون فلز لتكوين أيون معقد معين يعطى عن طريق ثابت التكوين K_f يسمى أيضاً ثابت
الاستقرارية)، الذي هو عبارة عن ثابت الاتزان لتكوين الأيون المعقد. والقيمة الكبيرة لـ K_f تعني أيوناً معقداً أكثر
استقراراً. يبين الجدول 4.17 ثوابت التكوين لعدد من الأيونات المعقدة.

يمكن التعبير عن تكوين أيون $Cu(NH_3)_4^{2+}$ بالمعادلة الآتية:



$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = 5.0 \times 10^{13}$$

ثابت التكوين له هو:

والقيمة العالية لـ K_f في هذه الحالة تشير إلى الاستقرارية العالية للأيون المعقد في المحلول، وحسب على التكرار
القليل جداً لأيونات النحاس (II) عند الاتزان.



الشكل 11.17

(على اليسار) محلول مائي لكبريتات النحاس
(II). (في المركز) بعد إضافة بضع قطرات من
المحلول المائي للأمونيا المركزة يتكون راسب أزرق
فاتح من $Cu(OH)_2$.
(على اليمين) عند إضافة كمية أكثر من المحلول
المائي للأمونيا المركزة يدوب راسب $Cu(OH)_2$
ويتكون أيون معقد أزرق غامق من $Cu(NH_3)_4^{2+}$.

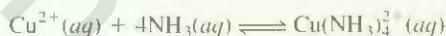
جدول 4.17 ثوابت التكوين لأيونات معقدة مختارة في الماء عند 25°C

الأيون المعقد	تعبير الاتزان	ثابت التكوين (K_f)
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	1.5×10^7
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$	1.0×10^{21}
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	1.0×10^{25}
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	5.0×10^{13}
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	7.1×10^{16}
CdI_4^{2-}	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{CdI}_4^{2-}$	2.0×10^6
HgCl_4^{2-}	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_4^{2-}$	1.7×10^{16}
HgI_4^{2-}	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{HgI}_4^{2-}$	2.0×10^{30}
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	2.5×10^{44}
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	5.0×10^{34}
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	2.9×10^9

مثال 10.17

أضيفت كمية 0.20 mol من CuSO_4 إلى لتر من محلول 1.20 M من NH_3 . ما تركيز أيونات Cu^{2+} عند الاتزان؟

الاستراتيجية: إضافة CuSO_4 إلى محلول NH_3 ينتج منه تكوين أيون معقد



نرى من الجدول 4.17 أن ثابت التكوين (K_f) لهذا التفاعل عالٍ جداً؛ لهذا السبب، يتجه التفاعل على الأغلب نحو اليمين. وعند الاتزان، فإن تركيز Cu^{2+} سيكون قليلاً جداً. وعلى سبيل التقريب الجيد، يمكن الافتراض أن أيونات Cu^{2+} جميعها بالضرورة ستذوب متحوّلة في النهاية إلى أيونات $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. كم مولاً من NH_3 سوف يتفاعل مع 0.20 mol من Cu^{2+} ؟ كم مولاً من $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ سيتكون؟ ستوجد كمية قليلة جداً من Cu^{2+} عند الاتزان. ابدأ بوضع تعبير K_f للتفاعل أعلاه عند الاتزان. وحل لإيجاد $[\text{Cu}^{2+}]$.

الحل: كمية NH_3 المستهلكة لتكوين الأيون المعقد هي $4 \times 0.20 \text{ mol}$ ، أو 0.80 mol (لاحظ أن 0.20 mol من Cu^{2+} موجودة في الأصل في المحلول، وأن أربعة جزيئات من NH_3 تلزم لتكوين أيون معقد مع أيون واحد من Cu^{2+}). لذا، يكون تركيز NH_3 عند الاتزان (0.80 - 1.20) mol/L أو 0.40 M وتركيز $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ يكون 0.20 mol/L أو 0.20 M، الذي هو نفسه التركيز الابتدائي لـ Cu^{2+} . [هناك النسبة mol 1:1 بين Cu^{2+} و $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$]. وبسبب أن $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+})$ يتفكك بمدى ضئيل، فإننا نرسم إلى تركيز Cu^{2+} عند الاتزان بـ x ، ونكتب:

$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

$$5.0 \times 10^{13} = \frac{0.20}{x(0.40)^4}$$

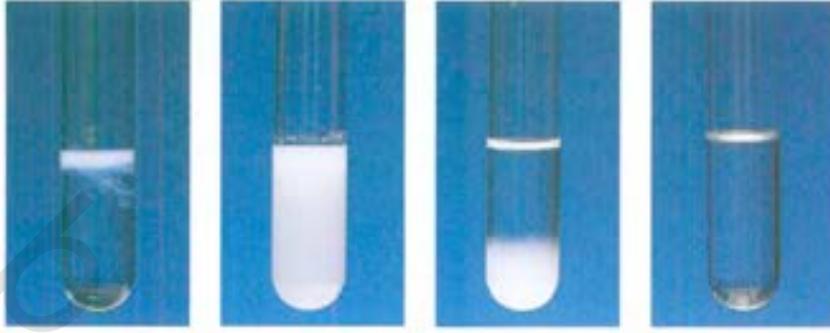
وحلاً لإيجاد x ولأن حجم المحلول 1 L، فإننا نحصل على

$$x = [\text{Cu}^{2+}] = 1.6 \times 10^{-13} \text{ M}$$

تمرين تطبيقي: إذا أُذيت 2.50 g من CuSO_4 في $9.0 \times 10^2 \text{ mL}$ من 0.30 M من NH_3 . ما تركيز كل من: Cu^{2+} و $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ و NH_3 عند الاتزان؟

القيمة العددية لـ $[\text{Cu}^{2+}]$ تؤكد صحة تقريبنا.

مسألة مشابهة 53.17.

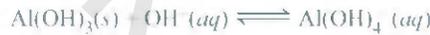
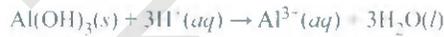


الشكل 12.17

(من اليسار إلى اليمين) تكوين راسب $Al(OH)_3$ عند إضافة محلول $NaOH$ إلى محلول $Al(NO_3)_3$. وباستمرار إضافة محلول $NaOH$ سيذوب الراسب بسبب تكون الأيون المعقد $Al(OH)_4^-$.

الهيدروكسيدات الأمفوتيرية جميعها مركبات غير ذائبة.

وأخيراً، نلاحظ أن هناك صنفاً من الهيدروكسيدات يُسمى الهيدروكسيدات الأمفوتيرية التي يمكنها التفاعل مع الأحماض والقواعد. مثال ذلك كل من: $Al(OH)_3$ و $Pb(OH)_2$ و $Cr(OH)_3$ و $Zn(OH)_2$ و $Cd(OH)_2$. وعلى سبيل المثال، يتفاعل هيدروكسيد الألمنيوم مع الأحماض والقواعد كالآتي:



زيادة ذائبية $Al(OH)_3$ في المحيط القاعدي ناجم عن تكوين الأيون المعقد $[Al(OH)_4]^-$ الذي يجعله فعل حمض لويس، و OH^- الذي يفعل فعل قاعدة لويس (الشكل 12.17). وتسلك بقية الهيدروكسيدات سلوكاً مشابهاً.

8.17 تطبيق مبدأ حاصل الذائبية في التحاليل الوصفية

Applicat on of the Solubility Product Principle to Qualitative Analysis

ناقشنا في الفقرة 6.4 مبدأ التحاليل الكمية الذي عن طريقه نقيس كمية الأيون في عينة مجهولة. وهنا سنناقش باختصار التحاليل الوصفية، وهي إيجاد الأيونات الموجودة في المحلول. وسنركز على الأيونات الموجبة.

يمكن تحليل عشرين أيوناً موجباً مشتركاً في المحاليل المائية بسرعة. ويمكن تقسيم هذه الأيونات الموجبة إلى خمسة مجاميع نسبة إلى حاصل الذائبية لأملاحها غير الذائبة (الجدول 5.17). وبسبب أن المحاليل المجهولة يمكن أن تحتوي على أيون واحد و / أو العشرين أيوناً جميعها. لذا، يجب إجراء التحاليل بشكل منظم من المجموعة 1 إلى المجموعة 5. لنأخذ في الحسبان طريقة عمل عامة لفصل هذه الأيونات، وذلك بإضافة عوامل مرسية للمحلول المجهول.

• المجموعة 1 للأيونات الموجبة: عند إضافة محلول مخفف من HCl إلى المحلول المجهول، ستترسب أيونات Ag^+ ، و Hg_2^{2+} ، و Pb^{2+} فقط على شكل كلوريدات غير ذائبة. وستبقى في المحلول الأيونات الأخرى التي تمتلك كلوريدات ذائبة.

• المجموعة 2 للأيونات الموجبة: بعد إزاحة الرواسب الكلوريدية بالترشيح، يتم تفاعل كبريتيد الهيدروجين مع المحلول الحمضي المجهول. ويهمل تركيز أيون S^{2-} في المحلول تحت هذه الظروف. لهذا السبب من الأفضل أن يمثل ترسيب كبريتيدات الفلز كالآتي.



لا تغطي المجاميع في الجدول 5.17 التي تعتمد على خواص ذائبيتها مع تلك التي في الجدول الدوري التي تعتمد على التوزيع الإلكتروني للعناصر.

فصل الأيونات الموجبة إلى مجاميع بحسب تفاعلاتها الترسيبية

الجدول 5.17

K_{sp}	المركب غير الذائب	عوامل الترسيب	الأيون الموجب	المجموعة
1.6×10^{-10}	AgCl	HCl	Ag^+	1
3.5×10^{-18}	Hg_2Cl_2	↓	Hg_2^{2+}	
2.4×10^{-4}	$PbCl_2$	↓	Pb^{2+}	
1.6×10^{-72}	Bi_2S_3	H_2S	Bi^{3+}	2
8.0×10^{-28}	CdS	في المحلول الحمضي	Cd^{2+}	
6.0×10^{-37}	CuS	↓	Cu^{2+}	
4.0×10^{-54}	HgS	↓	Hg^{2+}	
1.0×10^{-26}	SnS	↓	Sn^{2+}	
1.8×10^{-33}	$Al(OH)_3$	H_2S	Al^{3+}	3
4.0×10^{-21}	CoS	في المحلول القاعدي	Co^{2+}	
3.0×10^{-29}	$Cr(OH)_3$	↓	Cr^{3+}	
6.0×10^{-19}	FeS	↓	Fe^{2+}	
3.0×10^{-14}	MnS	↓	Mn^{2+}	
1.4×10^{-24}	NiS	↓	Ni^{2+}	
3.0×10^{-23}	ZnS	↓	Zn^{2+}	
8.1×10^{-9}	$BaCO_3$	Na_2CO_3	Ba^{2+}	4
8.7×10^{-9}	$CaCO_3$	↓	Ca^{2+}	
1.6×10^{-9}	$SrCO_3$	↓	Sr^{2+}	
	None	لا يوجد كاشف	K^+	5
	None	ترسيب	Na^+	
	None		NH_4^+	

ويُضاف حمض إلى المحلول، سينحرف الاتزان نحو اليسار لكي ترسب كبريتيدات الفلز الأقل ذوباناً، أي التي تمتلك أقل قيم لـ K_{sp} خارج المحلول، وهذه هي: Bi_2S_3 ، و CdS ، و HgS ، و SnS .

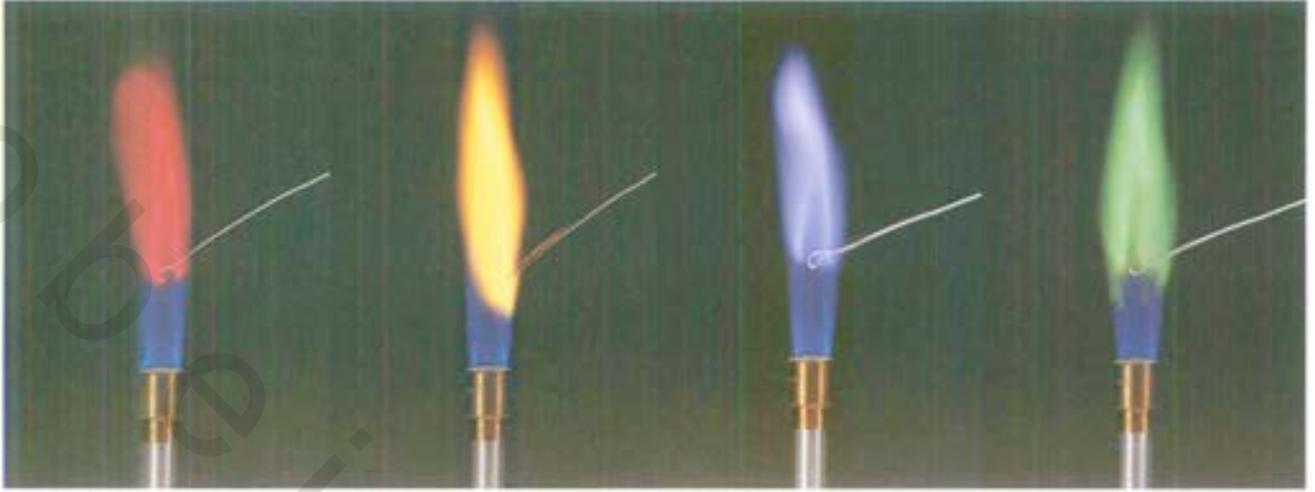
• المجموعة 3 للأيونات الموجبة: في هذه المرحلة يضاف هيدروكسيد الصوديوم إلى المحلول لجعله قاعدياً. وفي هذا المحلول القاعدي سينحرف الاتزان نحو اليمين، لذا، ستترسب الكبريتيدات الأكثر ذوباناً (CoS و FeS و MnS و NiS و ZnS) الآن خارج المحلول، ولاحظ أن الأيونات Al^{3+} و Cr^{3+} ستترسب كهيدروكسيدات $Al(OH)_3$ و $Cr(OH)_3$ أكثر من ترسبها ككبريتيدات، وذلك بسبب أن الهيدروكسيدات أقل ذوباناً، ويرشح المحلول لإزالة الكبريتيدات والهيدروكسيدات غير الذائبة.

• المجموعة 4 للأيونات الموجبة: بعد إزالة الأيونات الموجبة للمجاميع 1، و 2، و 3 من المحلول، تضاف كربونات الصوديوم إلى المحلول القاعدي لترسيب أيونات Ba^{2+} و Ca^{2+} و Sr^{2+} على شكل $BaCO_3$ و $CaCO_3$ و $SrCO_3$ على التوالي، وتزال هذه الرواسب أيضاً من المحلول بالترشيح.

• المجموعة 5 للأيونات الموجبة: في هذه المرحلة ستبقى الأيونات الموجبة في المحلول فقط، وهي: Na^+ و K^+ و NH_4^+ ، ويمكن أن نعين تركيز أيون NH_4^+ بإضافة هيدروكسيد الصوديوم:



يمكن الاستدلال على غاز الأمونيا بملاحظة رائحته المميزة، أو من خلال مراقبة تغير لون ورقة دوار الشمس الحمراء المبللة إلى اللون الأزرق عند وضعها فوق المحلول، وليس بتماس معه، وللتحقق من وجود أيونات Na^+ ،

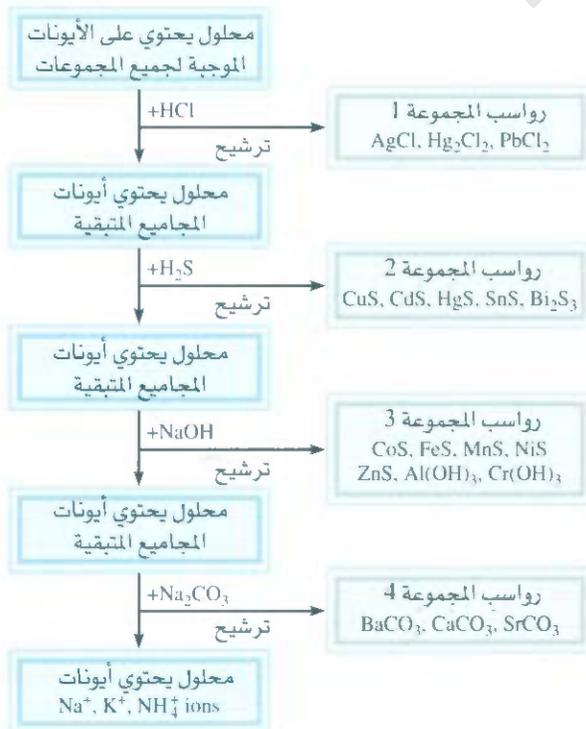


الشكل 13.17

من اليسار إلى اليمين: ألوان اللهب لكل من: الليثيوم، والصوديوم، والبوتاسيوم، والنحاس.

تكون NaOH أضيفت في المجموعة 3 و K^+ ، نستخدم عادة اختبار اللهب كآلي: تسخن قطعة من سلك من البلاطين فوق لهب مصباح بنسن. وكل نوع من أيون الفلز يعطي لوناً مميزاً عند التسخين بهذه الطريقة. وعلى سبيل المثال، فإن اللون المنبعث من أيونات Na^+ هو الأصفر، أما اللون الذي ينبعث من أيونات K^+ فهو بنفسجي، في حين أن اللون المنبعث من يونات Cu^{2+} هو الأخضر (الشكل 13.17).

يلخص الشكل 14.17 مخططاً لتصل الأيونات الفلزية.



الشكل 14.17 يلخص مخططاً

لفصل الأيونات الفلزية.

لا بد من ذكر نقطتين مهمتين بخصوص التحاليل الوصفية، هما: 1 - تم تقسيم الأيونات الموجبة إلى مجاميع بشكل انتقائي قدر الإمكان؛ بمعنى أن الأيونات السالبة المضافة بوصفها عوامل مرسبة يجب أن ترسب أقل عدد ممكن من الأيونات الموجبة. فعلى سبيل المثال. الأيونات الموجبة في المجموعة 1 جميعها تكون أيضاً كبريتيدات غير ذائبة. وعليه، فإذا تفاعل H_2S مع المحلول في البداية فسوف تترسب سبعة كبريتيدات مختلفة خارج المحلول (كبريتيدات المجموعتين 1 و 2)، وهذا ناتج غير مرغوب فيه. 2 - يجب أن تنفذ عملية إزالة الأيونات الموجبة في كل خطوة بشكل كامل قدر الإمكان. فعلى سبيل المثال، إذا لم تضاف كمية كافية من HCl إلى المحلول المجهول لإزالة الأيونات الموجبة جميعها في المجموعة 1 فستترسب هذه الأيونات مع الأيونات الموجبة للمجموعة 2 على شكل كبريتيدات غير ذائبة؛ وهذه أيضاً ستتداخل مع التحليل الكيميائي الذي سيعمل فيما بعد. وتقودنا إلى استنتاجات غير صحيحة.

المعادلات المفتاحية

$$pK_a = -\log K_a \quad \text{تعريف } pK_a \quad (2.17)$$

$$pH = pK_a + \log \left[\frac{\text{قاعدة مرافقة}}{\text{حمض}} \right] \quad \text{معادلة هندرسون - هاسلبالج (3.17)}$$

ملخص الحقائق والمفاهيم

1. تعدّ الاتزان المتضمنة أحماضاً ضعيفة أو قواعد ضعيفة في المحاليل المائية متجانسة. اتزانات الذائبية أمثلة على الاتزان غير المتجانسة.
2. المحلول المنظم هو اتحاد لحمض ضعيف مع قاعدته القرينة الضعيفة؛ يتفاعل المحلول مع الكميات القليلة من الحمض أو القاعدة المضافة بطريقة تجعل pH المحلول ثابتاً تقريباً. تقوم الأنظمة الواقية بدور حيوي في بقاء pH سوائل الجسم ثابتة.
3. تعتمد pH نقطة التكافؤ لمعايرة حمض - قاعدة على التحلل المائي (التميه) ملح المتكون في تفاعل التعادل. ولعمايرة حمض قوي - قاعدة قوية، تكون قيمة pH عند نقطة التكافؤ 7؛ ولعمايرة حمض ضعيف - قاعدة قوية تكون قيمة pH عند نقطة التكافؤ أكبر من 7؛ ولعمايرة حمض قوي - قاعدة ضعيفة تكون قيمة pH أقل من 7. دلائل حمض - قاعدة عبارة عن أحماض
4. يعبر حاصل الذائبية K_{sp} عن الاتزان بين الصلب وأيوناته في المحلول. يمكن إيجاد الذائبية من K_{sp} والعكس صحيح. وجود الأيون المشترك يقلل من ذائبية الملح.
5. يتكون الأيون المعقد من اتحاد الأيون الموجب للفلز مع قاعدة لويس. وثابت التكوين K_f هو مقياس الميل في اتجاه تكوين أيون معقد معين. ويمكن للأيون المعقد زيادة ذوبانية مادة غير ذائبة معينة.
6. التحليل الوصفي هو تشخيص كل من الأيونات الموجبة والسالبة في المحلول. ويعتمد بشكل كبير على مبادئ اتزانات الذائبية.

الكلمات المفتاحية

الذائبية ص 591	الذائبية المولية ص 591	نقطة النهاية ص 586	محلول منظم ص 575
حاصل الذائبية (K_{sp}) ص 590	التحاليل الوصفية ص 600	ثابت التكوين (K_f) ص 598	أيون معقد ص 597

الأسئلة

المحاليل المنظمة Buffer Solutions

أسئلة مراجعة

- 1.17 عرف المحلول المنظم.
- 2.17 عرف pK_a للحمض الضعيف. ووضح العلاقة بين pK_a وقوة الحمض. نفذ المطلوب نفسه مع pK_b والقاعدة الضعيفة.
- 3.17 قيمة الـ pK_a لحمضين أحادي القاعدة HA و HB تساوي 5.9 و 8.1 على التوالي. أي الحمضين هو الحمض الأقوى؟
- 4.17 قيم pK_a للقواعد X و Y و Z تساوي 2.72 و 8.66 و 4.57 على التوالي. رتب الأحماض الآتية بحسب الزيادة في قوتها: HX و HY و HZ.

أسئلة

- 5.17 حدد النظام المنظم من الأنظمة الآتية: (أ) KCl/HCl (ب) NH_3/NH_4NO_3 (ج) Na_2HPO_4/NaH_2PO_4 (د) KNO_2/HNO_2 (هـ) $KHSO_4/H_2SO_4$ (و) $HCOOK/HCOOH$.
- 7.17 إذا علمت أن قيمة الـ pH للمحلول المنظم بيكربونات - حمض الكربونيك تساوي 8.00. احسب النسبة بين تركيز حمض الكربونيك إلى أيون الكربونات.
- 8.17 احسب الـ pH للمحلولين المنظمين الآتيين: (أ) $2.0 M CH_3COOH / 0.2 M CH_3COONa$ (ب) $2.0 M CH_3COONa / 0.2 M CH_3COOH$ (ج) $0.15 M NH_3 / 0.35 M NH_4Cl$.
- 9.17 احسب الـ pH للمحلول المنظم $0.15 M NH_3 / 0.35 M NH_4Cl$.
- 10.17 كم قيمة الـ pH للمحلول المنظم $0.10 M Na_2HPO_4 / 0.15 M KH_2PO_4$ ؟

- 11.17 إذا علمت أن قيمة الـ pH للمحلول المنظم لخلات الصوديوم - حمض الخليك تساوي 4.50. احسب النسبة $[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$.
- 12.17 إذا علمت أن pH بلازما الدم هي 7.40. افترض أن المحلول المنظم الرئيس الموجود هو HCO_3^- / H_2CO_3 . احسب النسبة $[HCO_3^-] / [H_2CO_3]$. هل هذا المحلول المنظم أكثر تأثيراً مقابل الحمض المضاف أو القاعدة المضافة؟
- 13.17 احسب الـ pH لـ 1.00 L للمحلول المنظم $0.80 M CH_3NH_2 / 1.00 M CH_3NH_3Cl$ (أ) $0.070 mol NaOH$ (ب) $0.11 mol HCl$ (انظر الجدول 5.16 لقيمة K_a).

- 14.17 احسب الـ pH لـ 1.00 L من المحلول المنظم $1.00 M CH_3COONa / 1.00 M CH_3COOH$ (أ) $0.080 mol NaOH$ (ب) $0.12 mol HCl$.
- 15.17 يمتلك حمض ثنائي القاعدة H_2A ثوابت التأيّن الآتية: $K_{a1} = 1.1 \times 10^{-3}$ و $K_{a2} = 2.5 \times 10^{-6}$. لتحضير محلول منظم ذي pH 5.80، أيًا من الزوجين سوف نختار



- 16.17 أراد طالب تحضير محلول منظم عند $pH = 8.60$. أيًا من هذه الأحماض الضعيفة سوف يختار؟ لماذا؟ (أ) HA ($K_a = 2.0 \times 10^{-3}$) أم HC ($K_a = 2.6 \times 10^{-9}$) أم HB ($K_a = 4.4 \times 10^{-6}$)

معايرة حمض - قاعدة Acid-Base Titrations

أسئلة

- 17.17 عينة تزن 0.2688-g من حمض أحادي القاعدة يادل 16.4 mL من 0.08133 M من محلول KOH. احسب الكتلة المولية للحمض.
- 18.17 أذيب 5.00-g من حمض ثنائي القاعدة في الماء، وأكمل الحجم بالضبط إلى 250 mL. احسب الكتلة المولية لهذا الحمض إذا علمت أن 25.0 mL من هذا المحلول يلزمه 11.1 mL من 1.00 M من KOH لمعادلتها. افترض أن بروتوني الحمض قد تم معايرتهما.
- 19.17 احسب الـ pH عند نقطة التكافؤ لهذه المعايرات (أ) $0.10 M HC$ مقابل $0.10 M NH_3$ (ب) $0.10 M CH_3COOH$ مقابل $0.10 M NaOH$.
- 20.17 عينة 0.1276 g من حمض أحادي القاعدة مجهول أذيت في 25.0 mL من الماء، وتم معايرتها مع 0.0633 M من محلول NaOH. كان حجم القاعدة اللازم للوصول إلى نقطة التكافؤ يساوي 18.4 mL. (أ) احسب الكتلة المولية للحمض، (ب) بعد إضافة 10.0 mL من لقاعدة إلى المعايرة وجد أن قيمة pH تساوي 5.87. ما قيمة K_a للحمض المجهول؟

دلائل حمض - قاعدة Acid-Base Indicators

أسئلة للمراجعة

- 21.17 وضح كيف تعمل كواشف حمض - قاعدة في المعايرة.
- 22.17 ما معايير اختيار الكاشف في معايرة حمض - قاعدة معينة.

أسئلة

- 23.17 لماذا يجب أن تكون كمية الكاشف المستخدمة في معايرة حمض - قاعدة قليلة؟
- 24.17 نفذ طالب معايرة حمض - قاعدة بإضافة محلول NaOH من السطحة إلى دورق إيرلنماير المحتوى على HCl باستخدام فينولفثالين بوصفه دليلاً. وعند نقطة التكافؤ، لاحظ ظهور لون وردي محمر باهت، وبعد مرور دقائق عدة تحول لون المحلول تدريجياً إلى عديم اللون. ماذا حدث؟
- 25.17 بالرجوع إلى الجدول 1.17، حدد أي دليل أو دلائل يمكن أن تستخدمها للمعايرات الآتية: (أ) HCOOH مقابل NaOH (ب) HCl مقابل KOH (ج) HNO_3 مقابل NH_3 .
- 26.17 قيمة ثابت التأيّن K_a للكاشف HIn تساوي 10^{-6} . لون الكاشف بشكله غير المتأيّن أحمر في حين، لون الكاشف بشكله المتأيّن أصفر. ما

احسب قيمة K_{sp} لهذا المركب.

41.17 أضيفت عينة من 20.0 mL من 0.10 M من $Ba(NO_3)_2$ إلى 50.0 mL من 0.10 M من Na_2CO_3 . هل سيتسرب $BaCO_3$ ؟

42.17 تم مزج محلول 75 mL من 0.60 M من NaF مع 25 mL من 0.15 M من $Sr(NO_3)_2$. احسب تراكيز أيونات NO_3^- و Na^+ و Sr^{2+} في المحلول النهائي.

تأثير الأيون المشترك The Common Ion Effect

أسئلة مراجعة

43.17 كيف يؤثر الأيون المشترك على الذائبية؟ استخدم قاعدة ليشاتلبه لتوضيح النقصان في الذائبية لـ $CaCO_3$ في محلول Na_2CO_3 .

44.17 إذا علمت أن الذائبية المولية لـ $AgCl$ في $M \times 10^{-3}$ من $AgNO_3$ تساوي $M \times 10^{-8}$. في اشتقاق K_{sp} من هذه المعلومات، فأني في الفرضيات الآتية تكون مقبولة:

(أ) قيمة K_{sp} تساوي قيمة الذائبية.

(ب) قيمة K_{sp} لـ $AgCl$ في $M \times 10^{-3}$

من $AgNO_3$ هي نفسها في الماء النقي.

(ج) لا تعتمد ذائبية $AgCl$ على تركيز $AgNO_3$.

(د) لا يتغير $[Ag^+]$ بشكل فعال بإضافة $AgCl$ إلى 6.5×10^{-3} من $AgNO_3$ (هـ) $[Ag^-]$ في المحلول بعد إضافة $AgCl$ إلى 6.5×10^{-3} من $AgNO_3$ هو نفسه كما في الإضافة للماء النقي.

أسئلة

45.17 ما عدد الجرامات من $CaCO_3$ التي تذوب في 3.0×10^2 mL من 0.050 M من $Ca(NO_3)_2$

46.17 إذا علمت أن حاصل الذائبية لـ $PbBr_2$ تساوي 8.9×10^{-6} . فجد

الذائبية المولية (أ) في الماء النقي، (ب) في 0.20 M من محلول KBr .

(ج) في 0.20 M من محلول $Pb(NO_3)_2$.

47.17 احسب الذائبية المولية لـ $AgCl$ في محلول تم تحضيره عن طريق إذابة 10.0 g من $CaCl_2$ في 1.00 L من المحلول.

48.17 احسب الذائبية المولية لـ $BaSO_4$ في الماء، (ب) في محلول يحتوي 1.0 M من أيونات SO_4^{2-} .

الأيون المعقد Complex Ions

أسئلة مراجعة

49.17 وضع تكوين المعقدات في الجدول 4.17 بدلالة نظرية حمض-قاعدة لويس. 50.17 أعط مثلاً للاستدلال على التأثير العام لتكوين الأيون المعقد في الذائبية.

أسئلة

51.17 اكتب تعابير ثابت التكوين لهذه الأيونات المعقدة: (أ) $Zn(OH)_4^{2-}$

(ب) $Co(NH_3)_6^{3+}$ (ج) HgI_4^{2-}

52.17 وضع باستخدام المعادلات الأيونية لماذا: (أ) يذوب CuI_2 في محلول الأمونيا؟ (ب) يذوب $AgBr$ في محلول $NaCl$ ؟ (ج) يذوب Hg_2Cl_2 في

لون مكاشف في محلول يمتلك pH يساوي 4.00 (معلومة: يمكن تخمين لون الكاشف إذا أخذنا في الحسبان النسبة $[HIn]/[In^-]$. إذا كانت النسبة تساوي 10 أو أكثر، فسيكون اللون للشكل غير المتأين. إما إذا كانت النسبة تساوي أو أصغر من 0.1، فسيكون اللون للشكل المتأين).

الذائبية وحاصل الذائبية

Solubility and Solubility Product

أسئلة مراجعة

17. عرف كلاً من: الذائبية، والذائبية المولية، وحاصل الذائبية. وضع الفرق بين الذائبية وحاصل الذائبية للمواد قليلة الذوبان مثل $BaSO_4$.

18. بين لماذا لا يمكن إيجاد قيم K_{sp} للمركبات الأيونية الذائبة عادة؟

19. اكتب المعادلات المتوازنة وتعايير اترانات الذائبية للمركبات الآتية: (أ) $CuBr$ ، (ب) ZnC_2O_4 ، (ج) Ag_2CrO_4 ، (د) Hg_2Cl_2

(هـ) $AuCl_3$ ، (و) $Mn_3(PO_4)_2$.

20. اكتب تعبير حاصل الذائبية للمركب الأيوني A_pB_q .

21. كيف تتوقع احتمالية تكون راسب عند مزج محلولين؟

22. كلوريد النضة يمتلك K_{sp} أكبر من كربونات النضة (انظر الجدول 2.17). هل يعني هذا أن الأول يمتلك ذوبانية مولية أكبر من الآخر؟

أسئلة

23. احسب تراكيز الأيونات في المحاليل المشبعة الآتية:

(أ) $[I^-]$ في محلول AgI مع $[Ag^+] = 9.1 \times 10^{-9} M$.

(ب) $[Al^{3+}]$ في محلول $Al(OH)_3$ مع $[OH^-] = 2.9 \times 10^{-9} M$.

24. من معلومات الذائبية المعطاة، احسب حاصل الذائبية لهذه المركبات:

(أ) SrF_2 $7.3 \times 10^{-2} g/L$

(ب) Ag_3PO_4 $6.7 \times 10^{-3} g/L$

25. إذا علمت أن الذائبية المولية لـ $MnCO_3$ هي $4.2 \times 10^{-6} M$ فما قيمة K_{sp} لهذا المركب؟

26. باستخدام المعلومات من الجدول 2.17، احسب الذائبية

المولية لفوسفات الكالسيوم التي هي أهم مكونات العظام.

27. إذا علمت أن ذوبانية مركب أيوني M_2X_3 (كتلته المولية = 288 g) تساوي $3.6 \times 10^{-17} g/L$. فما قيمة K_{sp} لهذا المركب؟

28. باستخدام معلومات من الجدول 2.17، احسب ذوبانية CaF_2 بوحدة g/L .

29. ما قيمة pH لحلول مشبع من هيدروكسيد الخارصين؟

30. إذا علمت أن pH لمحلول مشبع من هيدروكسيد فلز MOH هي 9.68

الشكل 5.17. أشر على هذا المنحنى حجم القاعدة المستخدمة عند نقطة

التكافؤ، وكذلك عند نصف - نقطة التكافؤ، وهي النقطة التي عندها تم إضافة نصف القاعدة، بين كيف يمكنك قياس pH عند نصف - نقطة التكافؤ. استخدم المعادلة (3.17) لتوضيح كيفية إيجاد pK_a للحمض في طريقة العمل هذه.

68.17 تم إضافة حجم 200-mL من محلول NaOH إلى 400 mL من محلول 2.00 M من HNO_3 . pH المحلول المزوج كانت 1.57 وحدة أكبر من المحلول الأصلي للحمض. احسب مولارية محلول NaOH.

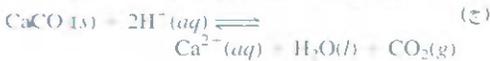
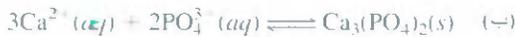
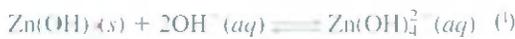
69.17 إذا علمت أن pK_a لحمض البيوتريك (HBut) تساوي 7.4، فاحسب K_b للأيون (But^-) .

70.17 تم عمل محلول عن طريق مزج بالضببط 500 mL من NaOH مع بالضببط 500 mL من 0.100 M من CH_3COOH . احسب التركيز عند الاتزان لكل من H^+ و CH_3COOH و CH_3COO^- و OH^- و Na^+ .

71.17 $Cd(OH)_2$ مركب غير ذاتي، يذوب في محلول NaOH. اكتب المعادلة الموزونة لهذا التفاعل. ما نوع هذا التفاعل؟

72.17 احسب pH للمحلول المنظم 0.20 M NH_4Cl و 0.20 M NH_3 . ما قيمة pH بعد إضافة 10.0 mL من 0.10 M من HCl إلى 65.0 mL من هذا المحلول المنظم؟

73.17 لأبي التفاعلات الآتية يسمى ثابت الاتزان بحاصل ذاتية:



74.17 مزج طالب 50.0 mL من 1.00 M من $Ba(OH)_2$ مع 86.4 mL من 0.494 M من H_2SO_4 . احسب كتلة $BaSO_4$ الناتجة، و pH المحلول المزوج.

75.17 يحتوي إبريق حجمه 2.0-L على 116 g من كربونات الكالسيوم بوصفها راسب نتيجة الغليان. كم مرة يجب أن يملأ هذا الإبريق بشكل تام بالماء المقطر لإزالة الراسب كله عند درجة $25^\circ C$ ؟

76.17 تم مزج حجوج متساوية من 0.12 M $AgNO_3$ مع 0.14 M من $ZnCl_2$. احسب تراكيز Ag^+ و Cl^- و Zn^{2+} و NO_3^- عند الاتزان.

77.17 احسب الذائبية بوحدة (جرام / لتر) ل Ag_2CO_3 .

78.17 أوجد مدى ال pH المناسب لفصل Fe^{3+} عن Zn^{2+} عن طريق ترسيب $Fe(OH)_3$ من المحلول، علماً بأن التركيز الابتدائي لكل من Fe^{3+} و Zn^{2+} يساوي 0.010 M.

79.17 أي من هذه المركبات الأيونية سوف يذوب بصورة أكبر في محلول الحمض مقارنة مع ذوبانه في الماء: (أ) $BaSO_4$ ، (ب) $PbCl_2$ ، (ج) $Fe(OH)_3$ و $CaCO_3$ (د) وضع ذلك (معلومة: حد لكل واحد من

محلول KCl)

53.17 إذا أذيب 2.50 g من $CuSO_4$ في 9.0×10^2 mL من 0.3 M من NH_3 ، فما تركيز Cu^{2+} و $Cu(NH_3)_4^{2+}$ و NH_3 عند الاتزان؟

54.17 احسب تركيز Cd^{2+} و $Cd(CN)_4^{2-}$ و CN^- عند الاتزان عند إذابة 0.50 g من $Cd(NO_3)_2$ في 5.0×10^2 mL من 0.50 M $NaCN$.

55.17 إذا أضيفت NaOH إلى 0.010 M من Al^{3+} ، فأى المواد الآتية ستهيم عند الاتزان: $Al(OH)_3$ أم $[K_4Al(OH)_4]^-$ ؟ pH المحلول تساوي 14.00.

56.17 احسب الذائبية المولية ل AgI في محلول 1.0 M NH_3 . (معلومة: خذ في الحسبان نوعين مختلفين من الاتزان).

التحليل الوصفي Qualitative Analysis

أسئلة مراجعة

57.17 اذكر فقرات المبدأ العام للتحاليل الوصفية.

58.17 أعط مثالين لأيونات الفلز في كل مجموعة (من 1 إلى 5) في مخطط التحاليل الوصفي.

أسئلة

59.17 في تحاليل المجموعة 1، حصل طالب على راسب يحتوي على كل من $AgCl$ و $PbCl_2$. اقترح عاملاً واحداً يمكنه فصل $AgCl(s)$ عن $PbCl_2(s)$.

60.17 في تحاليل المجموعة 1، أضاف طالب حمض الهيدروكلوريك إلى محلول مجهول ليحصل على $[Cl^-] = 0.15$ M. ترسب بعض $PbCl_2$. احسب تركيز Pb^{2+} المتبقي في المحلول.

61.17 كل من KCl و NH_4Cl مواد صلبة بيضاء. اقترح عاملاً واحداً يتيح لك التمييز بين هذين المركبين.

62.17 صف اختباراً بسيطاً يساعدك على التمييز بين كل من $AgNO_3(s)$ و $Cu(NO_3)_2(s)$.

أسئلة إضافية

63.17 أضيفت كمية 0.560 g من KOH إلى 25.0 mL من 1.00 M من HCl. ثم أضيف فائض من Na_2CO_3 إلى المحلول. ما كتلة CO_2 المتكونة (بالجرامات)؟

64.17 تم معايرة حجم 25.0 mL من 0.100 M من HCl مقابل محلول 0.100 M من NH_3 أضيفت إليه من السحاحة. احسب قيم ال pH للمحلول بعد إضافة: (أ) 10.0 mL من محلول NH_3 ، (ب) 25.0 mL من محلول NH_3 ، (ج) 35.0 mL من محلول NH_3 .

65.17 يعرف مدى المحلول المنظم عن طريق المعادلة $pH = pK_a + \log \frac{[Conjugate\ base]}{[acid]}$ المتوافقة مع هذه المعادلة.

66.17 قيمة pK_a لكاشف برتقالي المثل 3.46. تحت أي مدى يتغير هذا الكاشف من 90% HIn إلى 90% In⁻؟

67.17 ارسم منحنى معايرة لحمض ضعيف مقابل قاعدة قوية كالظاهر في

90.17 أضيف NaI الصلب بصورة بطيئة إلى محلول مكون من 0.10 M من Cu⁺ و 0.10 M من Ag⁺. (أ) أي المركبين سوف يبدأ بالتسرب أولاً؟ (ب) احسب [Ag⁺] عند بدء ترسب CuI (ج) ما النسبة المئوية المتبقية من Ag⁺ في المحلول عند هذه النقطة؟

91.17 تعدّ تقنية الكيمياء الإشعاعية مفيدة جداً في إيجاد حاصل الذائبية لمركبات عدة. وفي تجربة معينة، تم مزج 50.0 mL من محلول 0.010 M AgNO₃ يحتوي على نظير الفضة ذي نشاط إشعاعي يساوي 74.025 نبضة / دقيقة / مليلتر مع 100 mL من محلول 0.030 M NaIO₃. تم تخفيف المزيج إلى 500 mL وتم ترشيحه لإزالة كل AgIO₃ المترسب. ولقد وجد أن المحلول المتبقي يمتلك نشاطاً إشعاعياً 44.4 نبضة / دقيقة / مليلتر. ما قيمة K_{sp} لـ AgIO₃؟

92.17 يمكن إيجاد الكتلة المولية لكاربونات فلز MCO₃ عن طريق إضافة كمية زائدة من حمض HCl للتفاعل مع الكربونات، ومن ثم تتم معايرة رجوعية للحمض المتبقي مع محلول NaOH. (أ) اكتب معادلة لهذه التفاعلات. (ب) في تجربة معينة، تم إضافة 20.00 mL من 0.800 M من HCl إلى عينة 0.1022 g من MCO₃. لزم لمعادلة الكمية الفائضة من HCl 5.64 mL من 0.1000 M من NaOH. احسب الكتلة المولية للكربونات والعنصر M.

93.17 تعدّ تفاعلات حمض - قاعدة تفاعلات تامة دائماً، تحقق من هذا النص عن طريق حساب ثابت الاتزان لكل من الحالات الآتية: (أ) تفاعل حمض قوي مع قاعدة قوية. (ب) تفاعل حمض قوي مع قاعدة ضعيفة (NH₃). (ج) تفاعل حمض ضعيف (CH₃COOH) مع قاعدة قوية. (د) تفاعل حمض ضعيف (CH₃COOH) مع قاعدة ضعيفة (NH₃). (معلومة: يوجد الحمض القوي في المحلول على شكل أيونات H⁺، وتوجد القاعدة القوية في المحلول على شكل أيونات OH⁻، تحتاج إلى النظر في قيم K_a ، K_b و K_w).

94.17 احسب x إذا علمت عدد جزئيات الماء في حمض الأوكزاليك المائي H₂C₂O₄ · xH₂O من المعلومات الآتية: أذيب 5.00 g من هذا المركب في الماء، وأكمل الحجم إلى 250 mL. احتاجت 25.0 mL من هذا المحلول إلى 15.9 mL من 0.500 M NaOH لمعادلتها.

95.17 صف كيف يمكنك تحضير المحلول المنظم 0.20 M CH₃COONa و 0.20 M CH₃COOH. عن طريق (أ) مزج محلول CH₃COONa مع محلول CH₃COOH. (ب) تفاعل محلول CH₃COOH مع محلول NaOH. (ج) تفاعل محلول CH₃COONa مع محلول HCl.

96.17 ما العوامل الممكن استخدامها لفصل هذه الأزواج من الأيونات في المحلول (أ) Na⁺ و Ba²⁺ (ب) K⁻ و Pb²⁺ (ج) Zn²⁺ و Hg²⁺

97.17 يمتلك CaSO₄ ($K_{sp} = 2.4 \times 10^{-5}$) قيمة K_{sp} أكبر من تلك التي لـ Ag₂SO₄ ($K_{sp} = 1.4 \times 10^{-5}$). هل يعني هذا أن CaSO₄ يمتلك ذوبانية (g/L) أكبر كذلك؟

الأملاح أي احتمالية للتفاعل بين الأيون السالب وأيونات H⁺.

80.17 أي من هذه المواد سوف يذوب بصورة أكبر في محلول الحمض مقارنة مع ذوبانه في الماء، (أ) CuI (ب) Ag₂SO₄ (ج) Zn(OH)₂، (د) BaC₂O₄، (هـ) Ca₃(PO₄)₂ وضع ذلك. (معلومة: جد لكل واحد من هذه الأملاح أي احتمالية للتفاعل بين الأيون السالب وأيون H⁺).

81.17 ما قيمة pH لمحلول مشبع من هيدروكسيد الألمنيوم؟

82.17 إذا علمت أن الذائبية المولية لـ Pb(IO₃)₂ في محلول 0.10 M NaIO₃ تساوي 2.4×10^{-11} mol/L، فما قيمة K_{sp} لـ Pb(IO₃)₂؟

83.17 إذا علمت أن حاصل الإذابة لـ Mg(OH)₂ هو 1.2×10^{-11} ، فما أقل تركيز من OH⁻ يجب الوصول إليه؟ (على سبيل المثال إضافة NaOH) لجعل تركيز Mg²⁺ في محلول Mg(NO₃)₂ أقل من 1.0×10^{-10} M.

84.17 احسب احتمالية تكوّن راسب إذا أضيف 2.00 mL من 0.6 M NH₃ إلى 1.0 L من 1.0×10^{-3} M FeSO₄.

85.17 تكون كل من أيونات Zn²⁺ و Ag⁺ معقدات أيونية مع NH₃. اكتب المعادلات الموزونة لهذه التفاعلات. وضع، لماذا يذوب Zn(OH)₂ في 6 M من محلول NaOH ولا يذوب AgOH.

86.17 عند إضافة محلول KI إلى محلول لكلوريد الزئبق (II)، سيتكوّن راسب هو [يونيدي لزئبق (II)]. رسم طالب العلاقة بين كتلة الراسب المتكوّن مقابل حجم محلول KI المضاف، وحصل على رسم بياني موضح أدناه. وضع المظهر العام للرسم البياني.



87.17 الباريوم مدة سامة يمكن أن تسبب تدهوراً خطيراً لعمل القلب. وفي طريقة عمل حقنة الباريوم، يشرب المريض محلولاً مائياً معلقاً يحتوي على 20 g من BaSO₄. فإذا كانت هذه المادة قد اتزنت مع 5.0 L من الدم في جسم المريض، فكم جراماً من BaSO₄ سيذوب في الدم؟ وللدقة في الحساب، يمكن أن نفترض أن درجة الحرارة 25°C. لماذا لم يتم اختيار Ba(NO₃)₂ لطريقة العمل هذه؟

88.17 إذا علمت أن pK_a للفينولفتالين يساوي 9.10، ما مدى الـ pH الذي سيتغير فيه هذا الكاشف من 95% HIn إلى 95% In⁻؟
89.17 انظر قيم K_{sp} لكل من BaSO₄ و SrSO₄ في الجدول 2.17. احسب [Ba²⁺] و [Sr²⁺] و [SO₄²⁻] في محلول أشبع بكل المركبين.

(أ) الذائبية المولية لـ CaCO_3 هي $3 \times 10^{-5} M$. ما الذائبية المولية في محلول $0.050 M$ Na_2CO_3 ؟ (ب) لماذا لا تزال أيونات Mg^{2+} بهذه الطريقة؟ (ج) تزال أيونات Mg^{2+} بشكل $\text{Mg}(\text{OH})_2$ بالإضافة إلى $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ في الماء، وتكوين محلول مشبع. احسب قيمة pH للمحلول المشبع من $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (د) ما تركيز أيونات Mg^{2+} عند هذه pH؟ (هـ) بشكل عام، أي من الأيونات سيزال أولاً (Ca^{2+} أم Mg^{2+})؟ (أ) بالرجوع إلى الشكل 6.17 صف كيف يمكنك إيجاد قيمة pK_b للقاعدة. (ب) اشتق معادلة شبيهة لمعادلة هندرسون - هاسلبلج لربط $p\text{OH}$ مع pK_b للقاعدة الضعيفة B وحضنها القرين HB^+ . ارسم منحى المعايرة الذي يظهر تغير الـ $p\text{OH}$ للمحلول القاعدي مقابل حجم الحمض القوي المضاف من السحاحة. صف كيف يمكنك إيجاد قيمة pK_b من هذا المنحنى.

104.17 اعتبر تآين كاشف حمض - قاعدة الآتي:



يغير الكاشف لونه بحسب النسبة بين تركيز الحمض إلى قاعدته القرينة كما هو موضح في 587 ص. وضع أن الـ pH الذي على مدها يتغير الدليل من لون الحمض إلى لون القاعدة هو $\text{pH} = \text{p}K_a$. حيث إن K_a هو ثابت تآين الحمض.

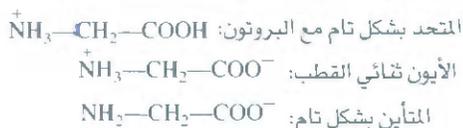
98.17 ما عدد المليترات من $1.0 M$ NaOH الواجب إضافتها إلى 200 mL من $0.10 M$ NaH_2PO_4 لعمل محلول منظم ذي pH تساوي 7.50؟ 99.17 أقصى تركيز مسموح به لأيونات Pb^{2+} في مياه الشرب هو 0.5 ppm (أي بمعنى g من Pb^{2+} في مليون جرام من الماء). هل هذه القيمة سوف تكون أكثر إذا كان ماء الشرب المجهز بالتزان مع معدن الإنجليبات PbSO_4 ($K_{sp} = 1.6 \times 10^{-8}$)؟ 100.17 أي من هذه المحاليل تمتلك $[\text{H}^+]$ أكبر: (أ) $0.10 M$ HF (ب) $0.10 M$ HF في $0.10 M$ NaF (ج) $0.10 M$ HF في $0.10 M$ SbF_5 (معلومة: يتفاعل مع F ويكون أيوناً معتداً SbF_6^-).

101.17 يوضح منحى التوزيع كيف أن الأجزاء غير المتأينة للحمض وقاعدته القرينة تتغير بوصفها دالة لـ pH الوسط. ارسم منحى التوزيع لـ CH_3COOH وقاعدته القرينة CH_3COO^- في المحلول. يجب أن يوضح رسمك البياني الأجزاء على المحور x، وقيم pH على المحور y. ما الأجزاء وقيمة pH في النقطة التي يتقاطع فيها هذان المنحنيان؟ 102.17 يسمى الماء الذي يحتوي على أيونات Ca^{2+} و Mg^{2+} العسر، وهو غير ملائم للاستخدام في بعض الأغراض المنزلية والصناعات بسبب أن هذه الأيونات تتفاعل مع الصابون مكونة أملاحاً غير ذائبة أو تجمرات. إحدى الطرق لإزالة أيونات Ca^{2+} من الماء العسر هي بإضافة صودا الغسيل ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) إليه

أسئلة خاصة

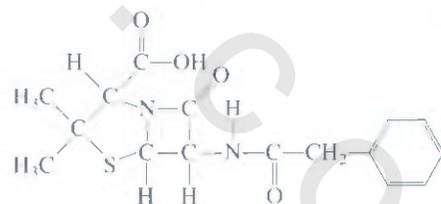
مع محلول منظم عند $\text{pH} = 6.50$. ما نسبة G هـ إلى الحمض عند الـ pH هذه؟ هل تتوقع أن القاعدة القرينة تكون أكثر ذوباناً في الماء منه في الحمض؟ (ج) البنسلين G غير ملائم لعلاج الأمراض، ولكن ملح الصوديوم (NaP) ملائم بسبب سهولة ذوبانه. احسب قيمة pH لمحلول من $0.12 M$ NaP الذي يتكون عند إذابة حبة واحدة من هذا الملح في قذح من الماء.

106.17 تعدّ الأحماض الأمينية لبنات الأساس للبروتينات. وتحتوي هذه المركبات على مجموعة واحدة من الأمين، ومجموعة واحدة من الكربوكسيل على الأقل. لندرس الكلايسين، التي هيكله التركيبي موضح في الشكل 18.11. بالاعتماد على الـ pH للمحلول، يوحد الكلايسين بواحد من الأشكال الثلاثة الممكنة الآتية:



تتباين بالشكل المهيمن عند الـ $\text{pH} = 7.0$ و 12.0 ، إذا علمت أن قيمة pK_a لمجموعة الكربوكسيل هي 2.3، وللمجموعة الأمونيا هي 9.9. [معلومة: استخدم المعادلة (3.17).]

105.17 يعدّ البنسلين G (حمض البنزويل بنسيلينك) واحداً من أهم المضادات الحيوية الشائعة الاستعمال الذي يمتلك التركيب الهيكلي الآتي:



وهو حمض أحادي القاعدة ضعيف:



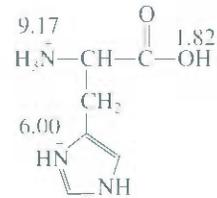
الذي فيه HP الحمض والقاعدة القرينة P وينتج البنسلين عن طريق تكاثر العفن في خزانات التخمر عند 25°C ، ومدى pH من 4.5 إلى 5.0، والشكل الخام من هذا المضاد الحيوي يتم الحصول عليه عن طريق استخلاص مرق التخمر مع مذيب عضوي يذوب الحمض فيه. (أ) شخص ذرة الهيدروجين الحمضية. (ب) في إحدى مراحل التنقية، يعامل المستخلص الخام العضوي للبنسلين قاعدة قرينة البنسلين G

(أ) وضع توالي خطوات التأين للهستدين في المحلول (معلومة: يأتي أيون H^+ أولاً من مجموعة الحمض الأقوى، يتبعها الحمض الأقوى الذي يليه، وهكذا): (ب) الأيون ثنائي القطب هو الأيون الذي فيه عدد الشحنات الموجبة مساوياً لعدد الشحنات السالبة. شَخِّص الأيون ثنائي القطب في (أ). (ج) تسمى النقطة التي تكون فيها قيمة pH مهيمنة بالنقطة الأيزوكهربائية، ويرمز إليها بالرمز PI . والنقطة الأيزوكهربائية هي متوسط قيم pK_a التي تقود وتتبع تكوين الأيون ثنائي القطب. احسب قيمة PI للهستدين. (ح) تقوم مجموعة الهستدين بدور مهم في جعل الدم محلولاً منظماً. أي زوج من قرين حمض - قاعدة الظاهرة في (أ) يكون مسؤولاً عن هذا الفعل؟

110.17 عومل 1.0-L من محلول مشبع لكاربونات الفضة عند $5^\circ C$ مع كمية فائضة من حمض الهيدروكلوريك لتحليل المركب. تم جمع ثنائي أكسيد الكربون المتولد في أنبوبة حجمها 19 mL حيث سُلط عليه ضغط مقداره 114 mmHg عند $25^\circ C$. ما قيمة K_{sp} لـ Ag_2CO_3 عند $55^\circ C$

107.17 إحدى الصرق للتمييز بين المحلول المنظم مع محلول الحمض هي عن طريق التخفيف. (أ) اعتبر أن محلولاً منظماً عمل من 0.500 M من CH_3COONa مع CH_3COOH 0.500 M. احسب قيمة pH له وكذلك قيمة pH بعد تخفيفه عشر مرات. (ب) قارن النتيجة من (أ) مع قيم pH لمحلول 0.500 M من CH_3COOH قبل التخفيف لعشر مرات وبعد التخفيف.

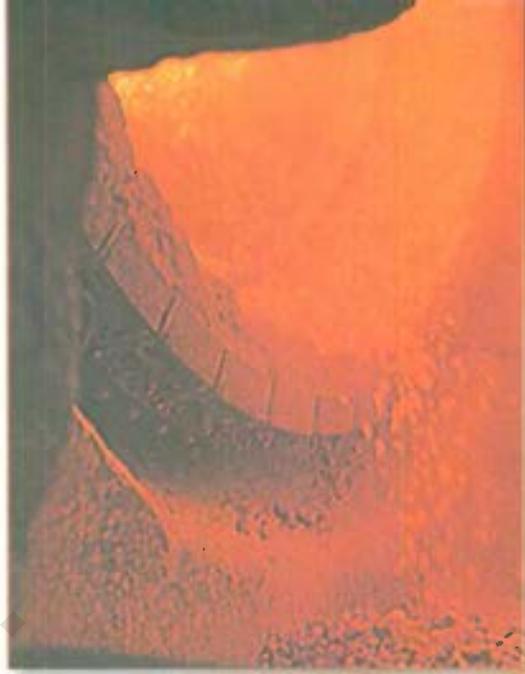
108.17 عينة حجمها 0.96 L من HCl عند 372 mmHg و $22^\circ C$ تم تقيعها بـ 0.034 M من NH_3 من 0.57 M. ما قيمة pH للمحلول الناتج؟ على افتراض بقاء حجم المحلول ثابتاً وذوبان HCl بشكل تام في المحلول. 109.17 الهستدين واحد من 20 حمضاً أمينياً موجوداً في البروتينات. ويظهر أدناه الجزيئية المتحدة بشكل تام مع البروتون. حيث الأرقام المعلمة تمثل قيم pK_a للمجاميع الحمضية



إجابة التمارين التطبيقية

- 1.17 (أ) و (ج). 7، 2، 9.17 و 9.20، 3.17. Na_2CO_3 و $NaHCO_3$ بنسبة موية 0.60 إلى 0.0... أذوب في كمية كافية من الماء وأكمل حجم المحلول إلى 1-L. 4.7 (أ) 2.19 (ب) 3.95 و (ج) 11.39 (+) 8.02.
- 5.17 (أ) أزرق البروموفينول، وبرتقالي الميثيل، وأحمر الميثيل، وأزرق الكلوروفينول (ب). جميعها ماعدا أزرق الثيمول، وأزرق البروموفينول، وبرتقالي الميثيل، (ج) أحمر الكريسول، والفينولفثالين 6.17 2.0×10^{-14} 7.17 1.9×10^{-3} g/L لا 8.17 (أ) 9.17×10^{-4} g/L (ب) 1.4×10^{-7} g/L (ب) $[Cu^{2+}] = 1.2 \times 10^{-13}$ M، 10.17 $[Cu(NH_3)_4^{2+}] = 0.017$ M، $[NH_3] = 0.23$ M

انتاج الجير المطفأ (CaO) من حجر الكلس (CaCO₃) في الفرن الدوار عند 950°C.



الثيرموديناميكيا Thermodynamics

مفاهيم أساسية

قوانين الثيرموديناميكيا، تم تطبيق قوانين الثيرموديناميكيا بقجاح لدراسة العمليات الفيزيائية والكيميائية. يعتمد القانون الأول على قانون حفظ الطاقة. في حين يتعامل القانون الثاني في الثيرموديناميكيا مع العمليات الطبيعية أو التلقائية. والإنتروبي هي الدالة التي تتنبأ بتلقائية التفاعل. ينص القانون الثاني على أنه في العمليات التلقائية، يجب أن يكون التغير في الإنتروبي للمجموعة موجباً. أما القانون الثالث فينتج لنا إيجاد قيم الإنتروبي المطلقة.

طاقة جيس الحرة، تساعدنا طاقة جيس الحرة على إيجاء تلقائية التفاعلات، وذلك بالتركيز على النظام فقط. ويستند التغير في طاقة جيس الحرة لأي عملية إلى عاملين: التغير في الإنثالبي، والتغير في الإنتروبي مضموراً في درجة الحرارة. وبثبوت درجة الحرارة والضغط، يدل النقصان في طاقة جيس الحرة على تلقائية التفاعل، ويمكن ربط هذه الطاقة مع ثابت الاتزان للتفاعل.

الثيرموديناميكيا في الأنظمة الحية، عدد من التفاعلات المهمة بيولوجياً هي تفاعلات غير تلقائية. ودمج مثل هذه التفاعلات مع تلك التي تمتلك تغيراً سالباً في طاقة جيس الحرة، بمساعدة الأنزيمات، يمكن جعل محصلة التفاعل هذه تنتج النواتج المطلوبة.

موضوعات الفصل

- 1.18 القوانين الثلاثة في الثيرموديناميكيا 611.
- 2.18 العمليات التلقائية 611.
- 3.18 الإنتروبي 612.
- الحالة المجهرية للإنتروبي • التغيرات في الإنتروبي.
- الإنتروبي القياسية.
- 4.18 القانون الثاني في الثيرموديناميكيا 617.
- تغيرات الإنتروبي في النظام • تغيرات الإنتروبي في المحيط.
- القانون الثالث في الثيرموديناميكيا والإنتروبي المطلقة.
- 5.18 طاقة جيس الحرة 622.
- تغيرات الطاقة الحرة القياسية • تطبيقات المعادلة (10.18).
- 6.18 الاتزان الكيميائي والطاقة الحرة 629.
- 7.18 الثيرموديناميكيا في الأنظمة الحية 632.



نشاط تفاعلي ملخص النشاط

3. نشاط: الطاقة الحرة - الاتزان (6.18)

1. نشاط: إنتروبي التفاعلات (4.18)

2. نشاط: الإنتروبي مقابل درجة الحرارة (4.18)

1.18 القوانين الثلاثة في الترموديناميكا The Three Laws of Thermodynamics

تبعيننا في الفصل السادس أول قانون من القوانين الثلاثة في الترموديناميكا الذي نص على أنه يمكن تحويل الطاقة من شكل إلى آخر، لكنها: أي الطاقة، لا يمكن استحداثها من العدم أو إفنائها. هناك قياس واحد لهذه التغيرات هو كمية الحرارة المنبعثة أو الممتصة عن طريق النظام خلال عملية تجري بثبوت الضغط، التي يعرفها الكيميائيون بأنها التغير في الإنالبي (ΔH). في حين يوضح القانون الثاني في الترموديناميكا سبب اتجاه العمليات الكيميائية في اتجاه واحد. أما القانون الثالث، فهو توسع للقانون الثاني، وسوف نختبره باختصار في الفقرة 4.18.

التفاعل التلقائي ليس بالضرورة التفاعل الذي يحدث آتياً.

2.18 العمليات التلقائية Spontaneous Processes

إحدى المهام الرئيسية لدراسة الترموديناميكا التي تمثل اهتمام الكيميائيين هي مقدرة هذا العلم على التنبؤ بإمكانية حدوث تفاعل ما عندما يوضع عدد من المتفاعلات مع بعضها تحت مجموعة من الظروف المعينة (على سبيل المثال، عند درجة حرارة أو ضغط أو تركيز معين). تعد هذه المعلومات مهمة جداً، عندما يحضر شخص مربيات في أحد مختبرات البحوث، أو تصنيع مواد كيميائية على المستوى الصناعي، أو عند محاولة فهم تعسر العمليات البيولوجية في الخلية. وأي تفاعل يحدث تحت هذه الشروط يسمى التفاعل التلقائي. أما إذا لم يحدث التفاعل في ظل هذه المجموعة من الشروط المعينة، عندها يكون التفاعل غير التلقائي. ويمكننا ملاحظة عدد كبير من العمليات الفيزيائية والكيميائية التلقائية المتضمنة في عدد من الأمثلة الآتية كل يوم:

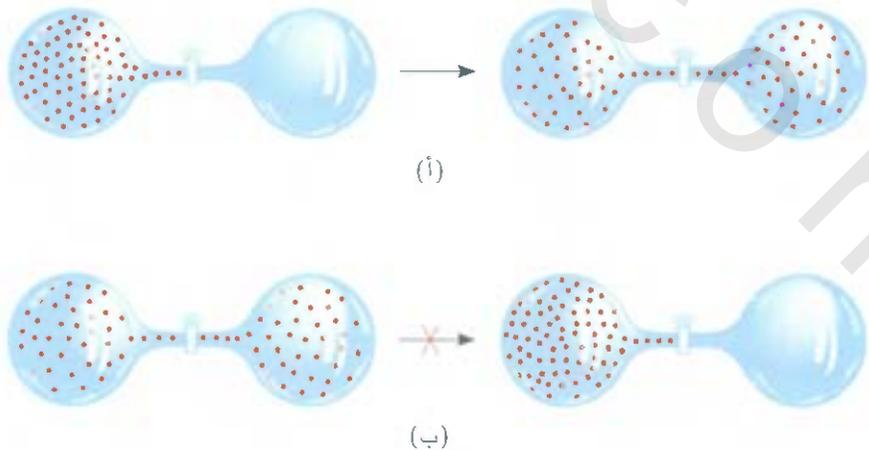
- يسقط الماء من أعلى الجبل تلقائياً، ولكن الصعود إليه مستحيل.
- تذوب قطعة من السكر تلقائياً في كوب القهوة، ولكن قطعة السكر لا تظهر في الكوب بشكلها الأولي بشكل تلقائي.
- يتجمد الماء تلقائياً تحت 0°C ، وينصهر الجليد تلقائياً فوق 0°C (عند 1 atm).
- تنتقل الحرارة من الجسم الحار إلى الجسم البارد، ولكن من المستحيل أن يحدث العكس تلقائياً.
- تمدد غاز إلى وعاء مفرغ من الهواء يعدّ عملية تلقائية [الشكل 1.18 (أ)]، ولكن تجمع جزيئات الغاز جميعها في وعاء واحد يعدّ عملية غير تلقائية [الشكل 1.18 (ب)].



العملية التلقائية وغير التلقائية، هاري بليس (Harry Bliss)، نشرت في الأصل في مجلة نيويورك.

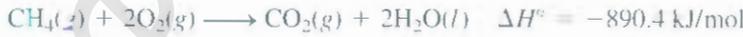
الشكل 1.18

(أ) عملية تلقائية، (ب) عملية غير تلقائية.



- تتفاعل قطعة من الصوديوم بشدة مع الماء لتكوين هيدروكسيد الصوديوم وغاز الهيدروجين وفي كل الأحوال، لا يتفاعل غاز الهيدروجين مع هيدروكسيد الصوديوم لتكوين الماء والصوديوم.
 - يكون الحديد المعرض للماء والأكسجين صدأً، ولكن انصدأ لا يمكن أن يرجع تلقائياً إلى الحديد.
- توضح هذه الأمثلة أن العمليات التي تجري بشكل تلقائي في اتجاه معين لا يمكنها أن تجري بشكل تلقائي في الاتجاه المعاكس في ظل الظروف نفسها.

إذا افترضنا أن العمليات التلقائية تجري لتقليل طاقة النظام، فبإمكاننا أن نوضح لماذا تتدحرج الكرة من أعلى التلة إلى الأسفل، ولماذا يتم فك زمبرك الساعة. وبشكل مشابه، يجري عدد كبير من التفاعلات الباردة (الطاردة) للحرارة تلقائياً، ومثال ذلك احتراق الميثان.



ومثال آخر، تفاعل تعادل حمض - قاعدة



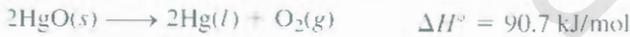
ولكن، لنفترض الانتقال من الطور الصلب إلى السائل كما في المثال الآتي:



في هذه الحالة، تفشل فرضية أن العمليات التلقائية دائماً يصاحبها نقصان في الطاقة. فالتجربة تخبرنا أن الثلج يذوب تلقائياً فوق 0°C على الرغم من أن هذه العملية ماصة للحرارة. ومثال آخر يناقض فرضيتنا هو ذوبان نترات الأمونيوم في الماء.



هذه العملية تجري تلقائياً، وهي ماصة للحرارة كذلك. إن تفكك أكسيد الزئبق (II) عملية ماصة للحرارة، وهي غير تلقائية عند درجة حرارة الغرفة. ولكنها تصبح تلقائية عند رفع درجة الحرارة:



ومن دراستنا للأمثلة المشار إليها أعلاه، وحالات كثيرة أخرى، يمكننا الوصول إلى الاستنتاج الآتي: ترجح عملية انبعاث الحرارة حدوث التفاعل بشكل تلقائي، ولكنها لا تضمن ذلك.

ومن الممكن حدوث تفاعل ماص للحرارة تلقائياً، يمكن لتفاعل باعث للحرارة أن يكون غير تلقائي. وبكلمات أخرى، لا يمكننا أن نقرر بشكل مطلق فيما إذا كان يجري تفاعل بصورة تلقائية استناداً إلى قاعدة تغيرات الطاقة في النظام. أو أن مثل هذا التفاعل لا يجري. ولعمل هذا النوع من التوقع نحتاج إلى كمية تيرموديناميكية أخرى نسميها الإنتروبي.



عندما يسخن HgO يتفكك ليعطي Hg و O_2 .

3.18 الإنتروبي Entropy

من أجل التنبؤ بتلقائية عملية ما، نحتاج إلى إدخال كمية تيرموديناميكية جديدة تسمى الإنتروبي. وتوصف الإنتروبي (S) غالباً بأنها مقياس لعملية انتشار طاقة النظام على مختلف الطرق الممكنة للنظم الذي يحتوي على هذه الطاقة أو تشتتها. وكلما كان انتشار أكبر، كانت الإنتروبي أكبر. ويصاحب أغلب العمليات تغير في الإنتروبي: فكوب من الماء الحار يمتلك كمية معينة من الإنتروبي الناتجة عن تشتت الطاقة بين أشكال الطاقة المختلفة لجزيئات الماء (وعلى سبيل المثال، أشكال الطاقة المشتركة مع الحركات الانتقالية والدورانية والاهتزازية). فإذا ترك الكوب على المنضدة، فإن الماء يبرد فاقداً حرارته للمحيط البارد. وبناء على ذلك، هناك زيادة في الإنتروبي بسبب تشتت الطاقة على عدد كبير من مستويات الطاقة في جزيئات الهواء.

و مثال آخر، افترض الحالة المرسومة في الشكل 1.18. قبل فتح الصمام، يمتلك النظام كمية معينة من الإنتروبي. وعند فتحه، تتاح الفرصة لجزيئات الغاز إلى الحجم الكلي لكلا الوعاءين. وينتج من كبر حيز التحرك تضيق في السجوة بين مستويات الطاقة الانتقالية للجزيئات. وبناء على ذلك، تزداد إنتروبي النظام بسبب تقارب الفجوات بين المستويات والذي يقود إلى تشتت أكبر بين مستويات الطاقة.

الحالة المجهرية والإنتروبي Microstate and Entropy

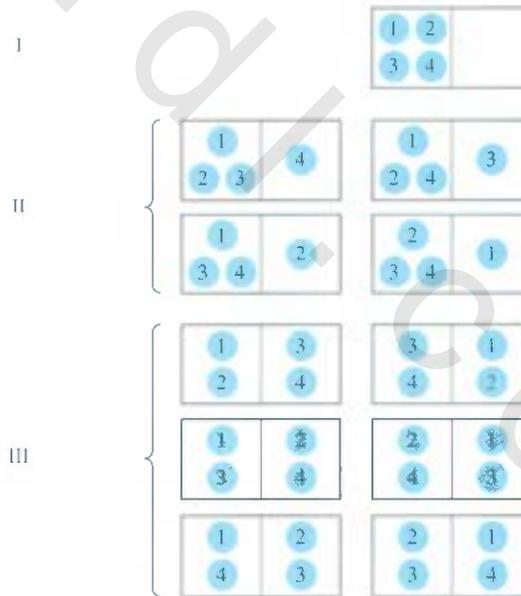
قبل أن نعرض القانون الثاني للثيرموديناميكا الذي يربط التغير في الإنتروبي (الزيادة) مع العمليات التلقائية، يكون من المفيد أولاً أن أعطي تعريفاً مناسباً للإنتروبي. لذا، دعنا نفترض نظاماً بسيطاً مكوناً من أربعة جزيئات موزعة بين حيزين متساويي الحجم كما هو موضح في الشكل 2.18. هناك طريقة واحدة لترتيب الجزيئات جميعها في الحيز اليسار، وأربع طرق لوضع ثلاثة جزيئات في الحيز اليمين، وواحد في الحيز اليمين، وست طرق لوضع جزيئين في كل حيز. تسمى الطرق الإحدى عشرة الممكنة لتوزيع الجزيئات بالحالات الميكروسكوبية أو الحالات المجهرية، وكل مجموعة من الحالات المجهرية المتشابهة تسمى توزيعاً⁽¹⁾. وكما ترى، فإن التوزيع III هو الأكثر احتمالاً بسبب وجود ست حالات ميكروسكوبية، أو وجود ست طرق لتحقيق هذا التوزيع، والتوزيع I هو الأقل احتمالاً بسبب وجود حالة ميكروسكوبية واحدة، ولهذا السبب وجود طريقة واحدة لتحقيقها. وبالاعتماد على هذا التحليل، نستنتج أن احتمالية وجود حالة توزيع معينة تعتمد على عدد الطرق (الحالات الميكروسكوبية) التي عن طريق يمكن للتوزيع أن يتحقق. ويوصل عدد الجزيئات إلى المقياس الميكروسكوبي، فليس من الصعوبة رؤية وجود توزيع بانتظام بين الحيزين بسبب أن هذا التوزيع يمتلك عدداً أكثر من الحالات الميكروسكوبية من التوزيعات الأخرى.

الشكل 2.18

بعض الطرق الممكنة لتوزيع أربعة جزيئات بين حيزين متساويي الحجم. يمكن تحقيق التوزيع (I) بطريقة واحدة فقط (جميع الجزيئات الأربع في الحيز اليسار) وتمتلك حالة مجهرية واحدة. التوزيع (II) يمكن تحقيقه بأربع طرق: لذا فهو يمتلك أربع حالات مجهرية. التوزيع (III) يمكن تحقيقه بست طرق. وتمتلك ست حالات مجهرية.

التوزيع

الحالة المجهرية



1 وفي الحقيقة، لا يزال هناك طرق ممكنة أخرى لتوزيع الجزيئات الأربعة بين الحيزين. يمكننا جعل الجزيئات الأربعة في الحيز اليمين (طريقة واحدة وثلاثة جزيئات في الحيز اليمين، وجزيء واحد في الحيز اليسار (أربع طرق). على كل حال، التوزيع المبين في الشكل 2.18 كاتب لنقاشنا.

عام 1869 بين بولتزمان (Boltzmann) أن إنتروبي النظام ترتبط مع اللوغاريتم الطبيعي لعدد الحالات

الميكروسكوبية (W):

$$S = k \ln W \quad (1.18)$$

حيث k يدعى ثابت بولتزمان ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$). وعليه، كلما كان W أكبر كانت إنتروبي النظام أعلى. وتعد الإنتالبي، فإن الإنتروبي دالة حانة (انظر الفقرة 3.6). ولنفترض عملية معينة في النظام. التغير في الإنتروبي لهذه العملية ΔS ، هو

$$\Delta S = S_f - S_i \quad (2.18)$$

حيث S_f و S_i إنتروبي النظام في الحالتين الابتدائية والنهائية على التوالي. ومن المعادلة (1.18) يمكننا كتابة

$$\begin{aligned} \Delta S &= k \ln W_f - k \ln W_i \\ &= k \ln \frac{W_f}{W_i} \end{aligned} \quad (3.18)$$

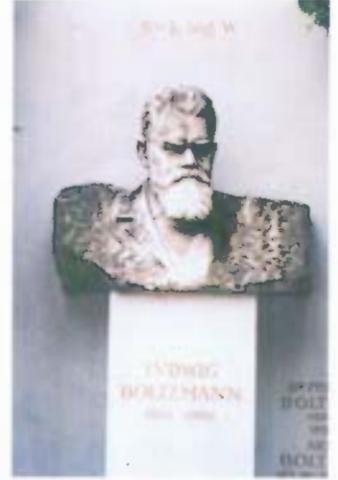
حيث W_f و W_i هما عدد الحالات الميكروسكوبية في الحالتين الابتدائية والنهائية على الترتيب وعليه، إذا قلت $W_f > W_i$ و $\Delta S > 0$ فستزداد إنتروبي النظام.

التغيرات في الإنتروبي Changes in Entropy

كما وصفنا سابقاً أن الزيادة في إنتروبي النظام هي نتيجة للزيادة في طاقة التشتت. وهناك ربط بين الوضع الوصفي للإنتروبي بدلالة الطاقة المشتتة من جهة والتعريف الكمي للإنتروبي بدلالة الحالات الميكروسكوبية المعطاة عن طريق المعادلة (1.18) من جهة أخرى. لذا، نستنتج ما يأتي:

- يمتلك النظام ذو الحالات الميكروسكوبية انقلية W صغيرة إنتروبياً منخفضة، حيث يكون تشتت الطاقة بينها قليلاً.
 - يمتلك النظام ذو الحالات الميكروسكوبية الكثيرة W كبيرة إنتروبياً عالية، حيث يكون تشتت طاقة بينها كبيراً.
- والآن، سندرس عدداً من العمليات التي تقود إلى تغير في إنتروبي النظام بدلالة التغير في عدد الحالات الميكروسكوبية للنظام.

لنأخذ الوضعية الموضحة في الشكل 3.18. في الحالة الصلبة، تكون الذرات أو الجزيئات محصورة في مواضع ثابتة، وعدد الحالات الميكروسكوبية صغير. وعند الانصهار، فإن هذه الذرات أو الجزيئات يمتصها أن تشغل عدداً أكثر من المواضع عند تحركها خارج نقاط الشبكة البلورية. وبناءً على ذلك، يزداد عدد الحالات الميكروسكوبية. ويكون هناك عدد أكثر من الطرق لترتيب الدقائق. لذا، نتوقع من هذا الانتقال الطوري: "الانتظام ← اللانظام" أن ينتج زيادة في الإنتروبي بسبب زيادة عدد الحالات الميكروسكوبية. وبشكل مشابه، نتوقع أن يؤدي عملية التبخير إلى زيادة في إنتروبي النظام كذلك، وهذه الزيادة أكبر من تلك التي في عملية الانصهار، وعلى مثل حال، وبسبب أن الجزيئات في طور الغاز، فإنها تشغل فراغات أكثر بكثير. لذا، يكون هناك عدد أكثر من الحالات الميكروسكوبية عن تلك التي في الطور السائل. تقود العمليات التي تجري في المحلول دائماً إلى زيادة في الإنتروبي. عندما تذاب بلورات السكر في الماء، يتكسر الانتظام الهيكلي العالي للصلب، وجزء من الانتظام الهيكلي للماء كذلك وعليه، يكون



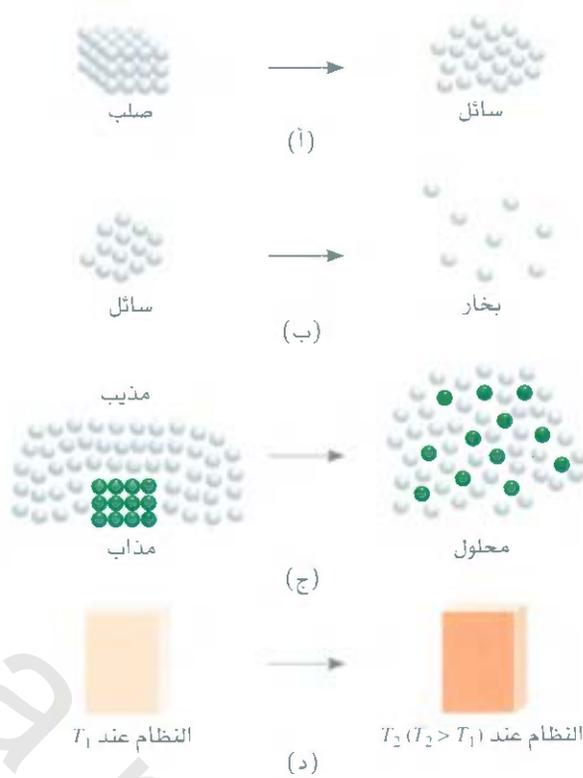
نقش على قبر لودوفنك بولتزمان (Ludwig Boltzmann) في فيينا لمعادته المشهورة اللوغاريتمية "log" أي "log" الذي هو اللوغاريتم الطبيعي أو \ln .

الشكل 3.18

العمليات التي تقود لزيادة إنتروبي النظام:

(أ) انصهار: $S_{liquid} > S_{solid}$; (ب) تبخر:

(ج) ذوبان: $S_{vapor} > S_{liquid}$; (د) تسخين: $S_T > S_T$



للمحلول عد. كبير من الحالات الميكروسكوبية أكثر مما للمذاب النقي والمذيب النقي معاً. وعند إذابة مادة صلبة أيونية على سبيل المثال NaCl في الماء، فإن زيادة الإنتروبي تؤدي إلى نتيجتين هما: (أ) عملية المحلول (خلط المذاب مع المذيب) (ب) تفكك المركب إلى أيونات.

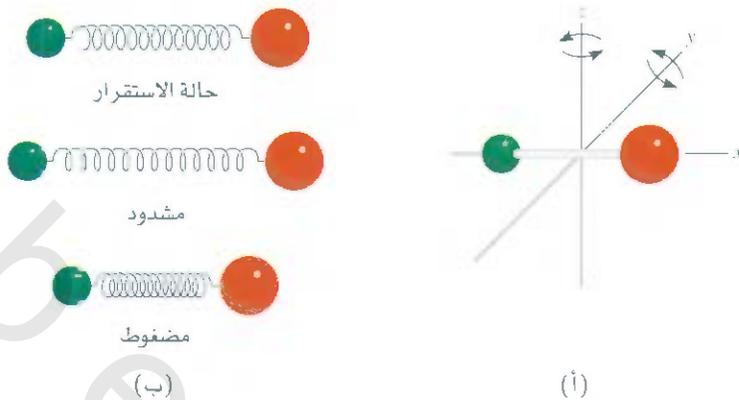


وتؤدي الدقائق الأثقل إلى عدد أكبر من الحالات الميكروسكوبية. وعلى كل حال، يجب أن نأخذ في الحسبان عملية التسيب التي تسبب أن تصبح جزيئات الماء أكثر انتظاماً حول الأيونات. وتقلل هذه العملية من الإنتروبي بسبب اختزال عدد الحالات الميكروسكوبية لجزيئات المذيب. وللأيونات الصغيرة عالية الشحنة مثل Al^{3+} و Fe^{3+} ، فإن النقصان في الإنتروبي الناتج بسبب التميح يتفوق عليه الزيادة في الإنتروبي الناتج بسبب الخلط والتفكك. لذا، تكون محصلة التغير في الإنتروبي لمجملة العملية قيمة سالبة.

وإن التسخين يزيد أيضاً من إنتروبي النظام. إضافة إلى الحركة الانتقالية، يمكن للجزيئات أن تقوم بحركات دورانية واهتزازية (الشكل 4.18). ويزيادة درجة الحرارة، تزداد أنواع الطاقات المرتبطة جميعها بالحركة الجزيئية. إن توزيع هذه الزيادة في الطاقة بين مستويات الطاقة المكتمة أو تشتتها يؤدي إلى حالات ميكروسكوبية أكثر عند درجات الحرارة العالية، لذا تزداد إنتروبي النظام دائماً بزيادة درجة الحرارة.

الإنتروبي القياسية Standard Entropy

تردنا المعادلة (8.1) بتفسير جزيئي مفيد للإنتروبي، ولكنه لا يستخدم لحساب إنتروبي النظام عادة بسبب صعوبة إيجاد عدد الحالات الميكروسكوبية للنظام الميكروسكوبي (الجهري) الذي يحتوي على عدد من الجزيئات. بدلاً من ذلك، يمكن الحصول على الإنتروبي عن طريق الطرق المسعرة. وفي



الشكل 4.18

(أ) تستطيع الجزيئات ثنائية الذرة أن تدور حول المحور z أو x أو y (المحور x هو على طول الرابطة).
(ب) الحركة الاهتزازية لجزيئة ثنائية الذرة، الروابط الكيميائية يمكن أن تتمد أو تضغط كالزئيرك.

الجدول 1.18

قيم الإنتروبي القياسية (S°)
لبعض المواد عند 25°C

المادة	S° ($\text{J/K} \cdot \text{mol}$)
$\text{H}_2\text{O}(l)$	69.9
$\text{H}_2\text{O}(g)$	188.7
$\text{Br}_2(l)$	152.3
$\text{Br}_2(g)$	245.3
$\text{I}_2(s)$	116.7
$\text{I}_2(g)$	260.6
C (diamond)	2.4
C (graphite)	5.69
CH_4 (methane)	186.2
C_2H_6 (ethane)	229.5
$\text{He}(g)$	126.1
$\text{Ne}(g)$	146.2

الحقيقية، وكما سنرى قريباً، يمكن إيجاد قيمة مطلقة لإنتروبي المادة. تدعى الإنتروبي المطلقة للعدة، الشيء الذي لا يمكن عمله للطاقة أو الإنتالبي. إن الإنتروبي القياسية هي الإنتروبي المطلقة للمادة عند 1 atm و 25°C . (مع التذكير بأن الحالة القياسية تعني 1 atm ، والسبب في ذكر درجة الحرارة 25°C هو للإشارة إلى أن أكثر عدد من العمليات يجري عند درجة حرارة الغرفة). يسطر الجدول 1.18 الإنتروبي القياسية لعدد من العناصر والمركبات، ويزود الملحق 2 بعدد أكثر ومركز من المعلومات. وحدة الإنتروبي هي J/K أو $\text{J/K} \cdot \text{mol}$ لكل واحد من المادة. ونستخدم الجول بدلاً من الكيلوجول؛ لأن قيم الإنتروبي النموذجية تكون صغيرة جداً دائماً. إنتروبي العناصر والمركبات جميعها موجبة (بمعنى $S^\circ > 0$) وعلى النقيض. فإن الإنتالبي القياسية للتكوين ($\Delta_f H^\circ$) للعناصر في شكلها المستقر افتراضياً تساوي صفراً، وأما للمركبات فإنها قد تكون موجبة أو سالبة.

وبالرجوع إلى الجدول 1.18، نرى أن الإنتروبي القياسية لبخار الماء أكبر من تلك التي للسائل. وستك مشابه، يمتلك بخار البروم إنتروبياً قياسية أكبر منها للبروم السائل، في حين يمتلك بخار اليود إنتروبياً قياسية أكبر منها لليود الصلب. وللمواد المختلفة في الطور الواحد، يحدد تعقيد التركيب الجزيئي أيها يمتلك إنتروبيات أعلى. كل من الماس والجرافيت من المواد الصلبة. ولكن الماس يمتلك تركيباً أكثر انتظاماً. لذا فإنه يمتلك عدداً أقل من الحالات الميكروسكوبية (انظر الشكل 22.12). ومن هنا، يمتلك الماس إنتروبياً قياسية أقل من تلك التي يمتلكها الجرافيت. ولتأخذ الغازين الطبيعيين الميثان والإيثان: يمتلك الإيثان تركيباً أكثر تعقيداً، لذلك فإنه يمتلك أكثر طرق لتنفيذ الحركات الجزيئية التي تزيد عدد الحالات الميكروسكوبية. لذا يمتلك الإيثان إنتروبياً قياسية أكثر مما للميثان. أما الهيليوم والنيون فهما غازان أحاديا الذرة لا يمكنهما تنفيذ حركات دورانية أو اهتزازية، ولكن النيون يمتلك إنتروبياً قياسية أكثر مما للهيليوم بسبب أن كتلته المولية أكبر. تمتلك الذرات الثقيلة مستويات طاقة أكثر تراصاً، ويعني هذا توزيعاً لطاقة الذرات أكبر بين مستويات الطاقة. وبناء على ذلك، هناك حالات ميكروسكوبية أكثر تشترك مع هذه الذرات.

مثال 1.18

تنبأ فيما إذا كان التغير في الإنتروبي أكبر أو أقل من الصفر للعمليات الآتية: (أ) تجمد الإيثانول. (ب) تبخر سائل البروم الموضوع في كأس عند درجة حرارة الغرفة، (ج) ذوبان الجلوكوز في الماء، (د) تبريد غاز النيتروجين من 80°C إلى 20°C .

الإستراتيجية: لإيجاد التغير في الإنتروبي في كل حالة، نتفحص فيما إذا عدد الحالات الميكروسكوبية

(يتبع)



البروم سائل داخن عند درجة حرارة الغرفة.

مسألة مشابهة 5.18.

للنظام تزداد - أم تقل. فأشارة ΔS تكون موجبة إذا كانت هناك زيادة في عدد الحالات الميكروسكوبية. في حين تكون سالبة إذا قل عدد الحالات الميكروسكوبية.

الحل (أ) عند الانجماد. تبقى جزيئات الإيثانول متماسكة في موضعها. يختزل انتقال الطور هذا عدد الحالات الميكروسكوبية. لذا، تقل الإنتروبي أي إن $\Delta S < 0$.

(ب) يزيد تبخر البروم من عدد الحالات الميكروسكوبية بسبب إشغال جزيئات البروم عدداً أكثر من المواضع في أغلب الأماكن الفارغة. لذا، فإن $\Delta S < 0$.

(ج) الجلوكوز مادة غير إلكترويتية. عملية ذوبانه تؤدي إلى تشتت أكبر للمادة بسبب خلطه مع جزيئات الماء. لذا، نتوقع أن تكون $\Delta S < 0$.

(د) تقلل عملية التبريد الحركات الجزيئية المختلفة. وهذا يقود إلى تقليل الحالات الميكروسكوبية. لذا فإن $\Delta S > 0$.

تمرين تطبيقي: كيف تتغير إنتروبي النظام لكل من العمليات الآتية: (أ) تكثف بخار الماء؟ (ب) تكون بلورات السكر من محلوله فوق المشبع؟ (ج) تسخين غاز الهيدروجين من 60°C إلى 80°C ؟ (د) تسامي الثلج الجاف؟

4.18 القانون الثاني في التيرموديناميكا

The Second Law of Thermodynamics

عبر عن الربط بين الإنتروبي وتلقائية التفاعل عن طريق **القانون الثاني في التيرموديناميكا**: تزداد إنتروبي كون في العملية لتلقائية، وتبقى غير متغيرة في عملية الاتزان؛ لأن الكون يشمل النظام والمحيط. والتغير في إنتروبي كون (ΔS_{univ}) لأي عملية يساوي مجموع التغيرات في إنتروبي النظام (ΔS_{sys}) وإنتروبي المحيط (ΔS_{sur}) . ويمكننا التعبير عن القانون الثاني في التيرموديناميكا رياضياً كالآتي:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} > 0 \quad \text{لعملية تلقائية} \quad (4.1)$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} = 0 \quad \text{لعملية الاتزان} \quad (5.1)$$

عملية تلقائية. ينص القانون الثاني على أن (ΔS_{univ}) يجب أن تكون أكبر من صفر، ولكنه لم يضع قيوداً على ΔS_{sys} على ΔS_{sur} . وعليه، من الممكن أن تكون ΔS_{sys} أو ΔS_{sur} سالبة، طالما أن مجموع هاتين الكميتين أكبر من الصفر. وفي عملية الاتزان، تكون ΔS_{univ} صفراً. في هذه الحالة، ΔS_{sur} و ΔS_{sys} يجب أن تكونا متساويتين في القيمة، لكنهما مختلفتان في الإشارة. ماذا يعني أن نجد لعملية افتراضية أن ΔS_{univ} سالبة؟ هل يعني هذا أن العملية ليست تلقائية في الاتجاه الموصوف. الحقيقة أن هذا يعني أنها تلقائية في الاتجاه المعاكس.

تغيرات الإنتروبي في النظام Entropy Changes in the System

حساب ΔS_{univ} يحتاج إلى معرفة كل من ΔS_{sys} و ΔS_{sur} . دعنا نركز أولاً على ΔS_{sys} . لنفترض أن النظام يمثل بتفاعل الآتي:



نشاط تفاعلي:

إنتروبيات التفاعلات

أنشطة ARIS.

كما هي الحالة في إنتالبي التفاعل [انظر المعادلة (17.6)], تغطى إنتروبي التفاعل زيادة الإنتروبي لقيمتها في الكون القياسية $\Delta S_{\text{rxn}}^\circ$ عن طريق الفرق بين الإنتروبيات القياسية للمتفاعلات والناتج:

$$\Delta S_{\text{rxn}}^\circ = [cS^\circ(\text{C}) + dS^\circ(\text{D})] - [aS^\circ(\text{A}) + bS^\circ(\text{B})] \quad (6.18)$$

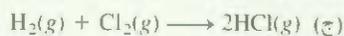
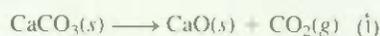
أو بشكل عام، باستخدام Σ لتمثيل الجمع و m و n للمعاملات التكافئية في التفاعل.

$$\Delta S_{\text{rxn}}^\circ = \Sigma nS^\circ(\text{نواتج}) - \Sigma mS^\circ(\text{متفاعلات}) \quad (7.18)$$

تم قياس قيم الإنتروبي القياسية لعدد كبير من المركبات بوحدة $\text{J/K} \cdot \text{mol}$. ولحساب $\Delta S_{\text{rxn}}^\circ$ (التي هي $\Delta S_{\text{rxn}}^\circ$) ينظر إلى قيمها في الملحق 2 ثم نتابع بحسب المثال 2.18.

مثال 2.18

من قيم الإنتروبي القياسية في الملحق 2، احسب التغير في الإنتروبي القياسية للتفاعلات الآتية عند 25°C .



الاستراتيجية: لحساب الإنتروبي القياسية للتفاعل، ننظر للإنتروبيات القياسية للمتفاعلات والناتج في الملحق 2، ونطبق المعادلة (7.18). وكما في حساب إنتالبي التفاعل [انظر المعادلة (18.6)] فإن العوامل التكافئية لا تمتلك وحدة، لذلك يعبر عن $\Delta S_{\text{rxn}}^\circ$ بوحدة $\text{J/K} \cdot \text{mol}$.

الحل

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{rxn}}^\circ &= [S^\circ(\text{CaO}) + S^\circ(\text{CO}_2)] - [S^\circ(\text{CaCO}_3)] \quad (\text{أ}) \\ &= [(39.8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (213.6 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] - (92.9 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) \\ &= 160.5 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

وعليه، عندما يتفكك مول واحد من CaCO_3 لتكوين مول واحد من CaO الصلب ومول واحد من CO_2 الغازي، تكون هناك زيادة في الإنتروبي تساوي $160.5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$.

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{rxn}}^\circ &= [2S^\circ(\text{NH}_3)] - [S^\circ(\text{N}_2) + 3S^\circ(\text{H}_2)] \quad (\text{ب}) \\ &= (2)(193 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) - [(192 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (3)(131 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] \\ &= -199 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

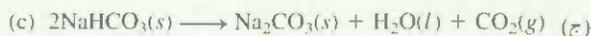
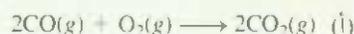
تبين هذه النتيجة أنه عندما يتفاعل مول واحد من النيتروجين الغازي مع 3 مولات من الهيدروجين الغازي لتكوين مولين من الأمونيا الغازية، يكون هناك نقصان في الإنتروبي تساوي $199 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$.

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{rxn}}^\circ &= [2S^\circ(\text{HCl})] - [S^\circ(\text{H}_2) + S^\circ(\text{Cl}_2)] \\ &= (2)(187 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) - [(131 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (223 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] \\ &= 20 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \quad (\text{ج}) \end{aligned}$$

وهكذا، وعند تكوين مولين من HCl الغازي من تفاعل مول واحد من H_2 الغازي مع مول واحد من Cl_2 الغازي تنتج زيادة قليلة في الإنتروبي تساوي $20 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$.

تعليق: تطبق قيم $\Delta S_{\text{rxn}}^\circ$ جميعها على النظام.

تمرين تطبيقي: احسب التغير في الإنتروبي القياسية للتفاعلات الآتية عند 25°C :



توافق القتا فاج من المثال 2.18 مع تلك التي لوحظت مع تفاعلات عدة أخرى. وجميعها تدعم القواعد العامة الآتية:

• إذا نجم عن التفاعل جزيئات غاز أكثر من تلك التي استهلكت [المثال 2.18 (أ)], تكون ΔS° موجبة.

• إذا قل العدد الكلي لجزيئات الغاز [المثال 2.18 (ب)] تكون ΔS° سالبة.

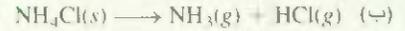
• إذا لم يكن هناك تغير في محصلة العدد الكلي لجزيئات الغاز [المثال 2.18 (ج)], تكون ΔS° موجبة أو سالبة. وسوف تكون نسبياً قليلة القيمة العددية.

وتشير هذه الاستنتاجات المنطقية بأن من المؤكد أن تمتلك الغازات إنتروبياً أكبر من السوائل والمواد الصلبة. وتفاعلات التي تحتوي على سوائل و مواد صلبة فقط، فإن توقع إشارة ΔS° يكون أكثر صعوبة، ولكن في عدد من ممل هذه الحالات، فإن الزيادة في العدد الكلي للجزيئات و/أو الأيونات يصاحبها زيادة في الإنتروبي.

حذفنا الرمز السفلي FXN للتبسيط

مثال 3.18

تنبأ فيما إذا كان التغير في إنتروبي النظام لكل من التفاعلات الآتية موجباً أو سالباً:



الاستراتيجية: المطلوب هو التنبؤ بإشارة التغير في الإنتروبي وليس حسابها. والعوامل التي تؤدي إلى زيادة الإنتروبي هي: (1) الانتقال من الطور المكثف إلى طور البخار (2) التفاعلات التي تنتج أكثر جزيئات من الناتج مقارنة مع جزيئات المتفاعل ولهما الطور نفسه. ومن المهم أيضاً أن نقارن نسبياً التركيب المعقد لجزيئات الناتج مع المتفاعل. وبشكل عام، فإن التركيب الجزيئي الأكثر تعقيداً يعني إنتروبياً أكثر للمركب.

الحل (أ) يتعد جزيئان من المواد المتفاعلة لتكوين جزيء واحد من الناتج. وعلى الرغم من أن جزيء الماء معقد أكثر من كل من H_2 و O_2 . لكن محصلة النقصان هي جزيء واحد، والغازات تحولت إلى سائل، وهذا يضمن أن عدد الحالات الميكروسكوبية سوف يقل. لذلك، تكون ΔS° سالبة.

(ب) تحول صلب إلى ناتجين غازيين، لذا، تكون ΔS° موجبة.

(ج) العدد نفسه من الجزيئات موجود في المتفاعلات والناتج. علاوة على ذلك، فإن الجزيئات جميعها ثنائية الذرة، لذا تكون متشابهة في التعقيد. ونتيجة لذلك، لا يمكننا التنبؤ بإشارة ΔS° . ولكن يمكن معرفة أن التغير يجب أن يكون صغيراً جداً في المقدار.

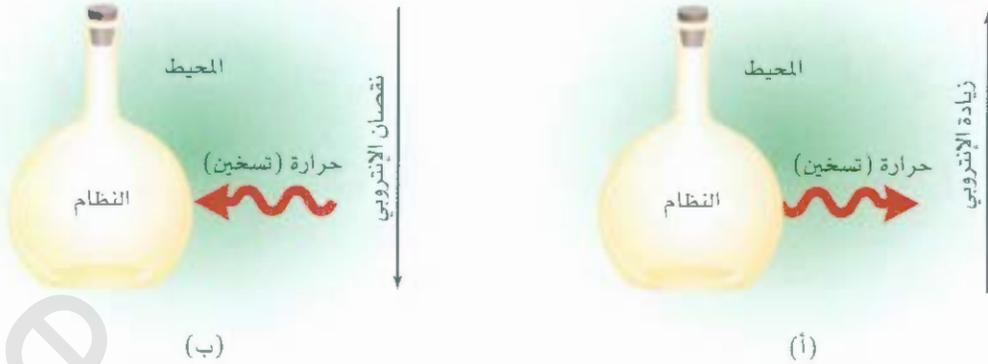
تمرين تطبيقي: ناقش وصف إشارة التغير في الإنتروبي المتوقعة لكل من التفاعلات الآتية:



مسائل مشابهة 13.18 - 14.18

تغيرات الإنتروبي في المحيط Entropy Changes in the Surrounding

سرى الآن كيف يتم حساب ΔS_{sur} . عندما تجري عملية باعثة للحرارة في النظام، تنتقل الحرارة إلى المحيط مسرعة حركة الجزيئات فيه. وبناء على ذلك، هناك زيادة في عدد الحالات الميكروسكوبية تؤدي إلى زيادة في إنتروبي المحيط. في المقابل، العملية الماصة للحرارة في النظام، تمتص حرارة من المحيط. لذلك، تقل إنتروبي المحيط بسبب



الشكل 5.18

(أ) تنتقل الحرارة في العملية الباعثة للحرارة من النظام إلى المحيط، ويكون نتيجة ذلك زيادة في إنتروبي المحيط، وبذلك تنقل الحرارة في العملية الماصة للحرارة من المحيط، وبذلك تنقل إنتروبي المحيط.

نقصان الحركة الجزيئية (الشكل 5.18). وللمعاملات التي تجري بثبوت الضغط، فإن التغير في الحرارة يسوي التغير في إنتالبي النظام، ΔH_{sys} ، لذا يتناسب التغير في إنتروبي المحيط ΔS_{surr} مع ΔH_{sys} .

$$\Delta S_{\text{surr}} \propto -\Delta H_{\text{sys}}$$

وتستخدم الإشارة السالبة: إذا كانت العملية طاردة للحرارة، حيث أن ΔH_{sys} كمية سالبة، وكمية ΔS_{surr} كمية موجبة مما يعني إلى زيادة في الإنتروبي. ومن ناحية أخرى، تكون ΔH_{sys} موجبة، فإن الإشارة السالبة تعني أن إنتروبي المحيط تقل.

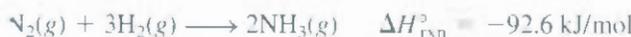
يعتمد التغير في الإنتروبي عند امتصاص كمية من الحرارة على درجة الحرارة. فإذا كانت درجة حرارة المحيط عالية، فإن الجزيئات تمتلك طاقة حركية عالية نسبياً. لذلك، فإن امتصاص حرارة من عملية باعثة للحرارة في النظام سيمتلك تأثيراً قليلاً في الحركة الجزيئية، وستكون محصلة الزيادة في إنتروبي المحيط قليلة. وعلى كل حال، إذا كانت درجة حرارة المحيط منخفضة، فإن إضافة الكمية نفسها من الحرارة سوف تسبب زيادة أكثر قوة في الحركة الجزيئية. وهذا سيؤدي إلى زيادة كبيرة في الإنتروبي. وبالمثل، إن سعال شخص في مطعم ممتلئ بالزبائن لن يزعج عدداً كبيراً من الناس، ولكن إذا سعل أحدهم في مكتبة، فإنه سيزعج الكثير من القراء فيها. ومن العلاقة العكسية بين ΔS_{surr} ودرجة الحرارة T (بالكلفن) - أي، درجة حرارة عالية يعني صفر هيم ΔS_{surr} والعكس صحيح. وعليه، يمكننا إعادة كتابة العلاقة السابقة على الشكل الآتي:

$$\Delta S_{\text{surr}} = \frac{-\Delta H_{\text{sys}}}{T} \quad (8.18)$$

نفترض هذه المعادلة، التي من الممكن اشتقاقها من قوانين الترموديناميك، إن كلاً من النظام والمحيط يكونان عند درجة الحرارة T .

ولنطبق الآن طريقة لحساب ΔS_{sys} ، و ΔS_{surr} على تحضير الأمونيا، ونسأل فيما إذا كان تتفاعل تلقائياً عند

:25°C



من المثال 2.18 (ب) نمتلك $\Delta S_{sys} = -199 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ ، وبتمويض $\Delta H_{sys} = -92.6 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ في المعادلة (8.18) نحصل على:

$$\Delta S_{surr} = \frac{-(-92.6 \times 1000) \text{ J/mol}}{298 \text{ K}} = 311 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

لتغير في إنتروبي المجموعة هو:

$$\begin{aligned} \Delta S_{univ} &= \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} \\ &= -199 \text{ J/K} \cdot \text{mol} + 311 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \\ &= 112 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

لأن ΔS_{univ} موجبة: نتنبأ بأن التفاعل تلقائي عند 25°C . ومن المهم أن نتذكر أنه بسبب كون التفاعل تلقائياً فقط، فإن هذا لا يعني أن سرعة حدوثه ستكون عالية. وفي الحقيقة، فإن تفاعل الأمونيا يكون بطيئاً بشكل كبير عند درجة حرارة الغرفة. ويمكن للتيرموديناميكا أن يخبرنا فيما إذا كان التفاعل سيحدث تلقائياً تحت ظروف معينة. إن سرعة التفاعلات هي موضوع الكيمياء الحركية (انظر الفصل 14).

القانون الثالث في التيرموديناميكا والإنتروبي المطلقة

The Third Law of Thermodynamics and Absolute Entropy

وأخيراً، سنتحول القانون الثالث في التيرموديناميكا بشكل مختصر وربطه مع إيجاد قيم الإنتروبي. إلى هنا، فإننا نربط الإنتروبي مع الحالات الميكروسكوبية، فإذا امتلك النظام عدداً أكبر من الحالات الميكروسكوبية، فإنه يمتلك إنتروبياً أكبر. ولنفترض مادة بلورية تامة الكمال عند الصفر المطلق (0 K) في ظل هذه الظروف تبقى الحركات الجزيئية في أدنى مستوى، ويكون عدد الحالات الميكروسكوبية (W) واحداً هناك طريقة واحدة لترتيب الذرات أو الجزيئات لتكوين بلورة تامة الكمال. من المعادلة (8.18) نكتب

$$\begin{aligned} S &= k \ln W \\ k \ln 1 &= 0 \end{aligned}$$

بحسب القانون الثالث في التيرموديناميكا، فإن إنتروبي المادة البلورية الكاملة التمام تساوي صفرًا عند درجة حرارة الصفر المطلق، وبزيادة درجة الحرارة، تزداد حرية الحركة، وكذلك يزداد عدد الحالات للميكروسكوبية، وعليه، فإن إنتروبي أي مادة عند درجة حرارة أعلى من 0 K تكون أكثر من صفر. لاحظ أيضاً، إذا كانت البلورة غير نقية أو مشوهة، فإن إنتروبيتها تكون أكبر من الصفر حتى عند 0 K لأنها غير تامة الانتظام، وأن عدد الحالات الميكروسكوبية لا بد أن يكون أكبر من الواحد.

النقطة المهمة حول القانون الثالث في التيرموديناميكا، أنه يتيح لنا إيجاد الإنتروبيات المطلقة للمواد: لأن إنتروبي مادة البلورية النقية تكون صفرًا عند الصفر المطلق، يمكننا قياس الزيادة في الإنتروبي للمادة عند تسخينها من 0 K إلى 298 K. يعنى التغير في الإنتروبي، ΔS عن طريق

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_f - S_i \\ &= S_f \end{aligned}$$

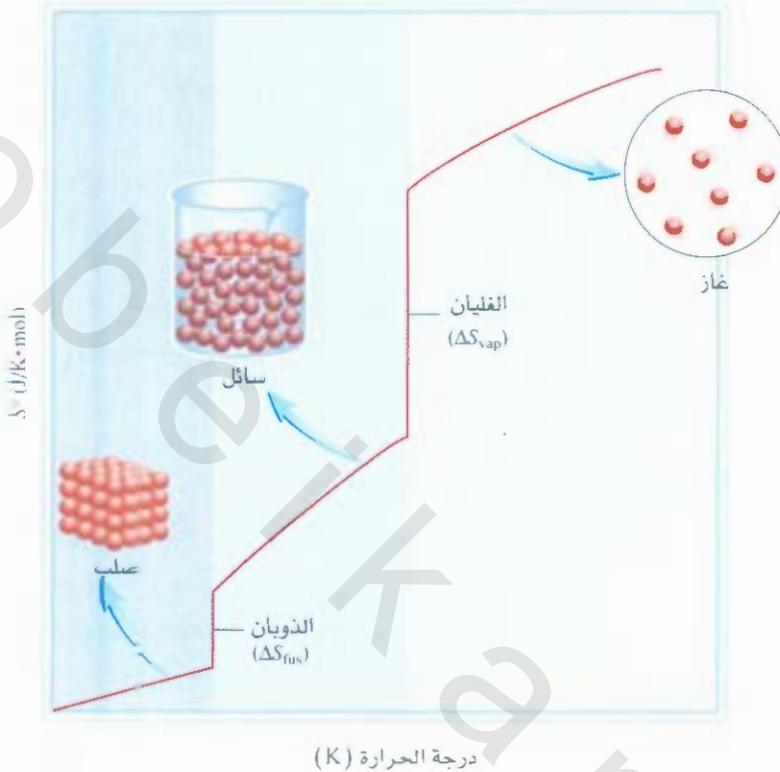
سبب أن S_i صفر، فإن الإنتروبي للمادة عند 298 K يمكن أن تعطى عن طريق ΔS أو S_f ، التي تسمى الإنتروبي المطلقة بسبب أن هذه قيمة حقيقية، وليست قيمة تشتق من بعض المصادر العشوائية كما هو الحال في إنتالبي التكوين القياسية، وعليه، فإن قيم الإنتروبي التي نوقشت حتى الآن، وهذه المسطرة في الملحق 2 جميعها إنتروبيات مطلقة. وسبب أن القياسات قد تم عملها عند 1 atm، فنحن عادة نشير إلى الإنتروبيات المطلقة بالإنتروبي القياسية. وعلى عكس، فإننا لا نملك طاقة مطلقة ولا إنتالبياً مطلقاً للمواد بسبب أن صفرًا من الطاقة أو الإنتالبي قيمة غير

نشاط تفاعلي
الإنتروبي مقابل درجة الحرارة
أنشطة: ARIS

يمكن حساب الزيادة في الإنتروبي من تغير درجة الحرارة ومن السعة الحرارية للمادة إضافة لأي تغير في الطور.

الشكل 6.18

تزداد إنتروبي المادة بارتفاع درجة الحرارة عن الصفر المطلق.



معرفة. يبين الشكل 6.18 التغير (الزيادة) في إنتروبي المادة مع درجة الحرارة. عند الصفر المطلق. تمتلك المادة إنتروبياً قيمتها صفر (بافتراض أن بلورة المادة تامة الكمال). وبسخينها، تزداد إنتروبيتها تدريجياً بسبب كبر الحركة الجزيئية. وعند درجة الانصهار هناك زيادة حجمية كبيرة في الإنتروبي عند تكوين الحالة السائلة. في حال زيادة التسخين، تزداد إنتروبي السائل ثانية بسبب تسارع الحركة الجزيئية. وأما عند درجة الغليان، فهناك زيادة كبيرة في الإنتروبي نتيجة لانتقال السائل إلى البخار. وما بعد درجة الحرارة هذه، تستمر إنتروبي الغاز في الارتفاع مع زيادة درجة الحرارة.

5.18 طاقة جيبس الحرة Gibbs Free Energy

يشير القانون الثاني في التيرموديناميكاً إلى أن التفاعلات التلقائية تزيد من إنتروبي المجموعة؛ أي $\Delta S_{univ} > 0$. ولكي نجد إشارة ΔS_{univ} للتفاعل، نحتاج في كل الأحوال إلى حساب كل من ΔS_{sys} و ΔS_{sur} وبشكل عام، فاهتمامنا منصب على ما يحدث في نظام معين. لذلك السبب، نحتاج إلى دالة تيرموديناميكية أخرى تساعدنا على إيجاد ما إذا كان التفاعل سيحدث تلقائياً إذا اعتبرنا النظام في حد ذاته فقط.

من المعادلة (4.18) نعرف أنه للعملية التلقائية ما يأتي:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{sur} > 0$$

بتعويض $-\Delta H_{\text{sys}}/T$ عن ΔS_{univ} ، نكتب الآتي:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} - \frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T} > 0$$

بضرب طرفي المعادلة في T نحصل على:

$$T\Delta S_{\text{univ}} = -\Delta H_{\text{sys}} + T\Delta S_{\text{sys}} > 0$$

الآن، نمتلك معياراً للتفاعل التلقائي يُعبّر عنه بدلالة خواص النظام (ΔS_{sys} و ΔH_{sys}) فقط. ويمكننا إهمال المحيط، وللسهولة، يمكن أن نغير المعادلة أعلاه بضربها في -1 واستبدال العلامة $>$ بالعلامة $<$:

$$-T\Delta S_{\text{univ}} = \Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}} < 0$$

لتغيير في علامة عدم المساواة عند ضربنا المعادلة في -1 يستند إلى أن $0 < 1$ و $1 < -1$.

تشير هذه المعادلة إلى أنه لعملية تجري بثبوت الضغط ودرجة الحرارة T ، وإذا كان التغيير في إنتالبي وإنتروبي نظام كما في $\Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}}$ أقل من صفر، فيجب أن تكون العملية تلقائية.

يُعبّر عن تلقائية التفاعل بشكل مباشر. سندخل دالة ثرموداينميكية أخرى تسمى **طاقة جيبس الحرة (G)** - بشكل أبسط **الطاقة الحرة** (نسبة إلى الفيزيائي الأمريكي جوزيه ويلارد جيبس. Josiah Willard Gibbs):

$$G = H - TS \quad (9.18)$$

طابع تذكاري لتشريف جيبس.

كميات في المعادلة (9.18) جميعها تخص النظام، وأن T هي درجة حرارته. يمكنك ملاحظة أن G تمتلك وحدات طاقة (وذلك لأن كلا من H و TS له وحدات الطاقة). وكما H و S فإن G تعدّ دالة حالة.

التغيير في طاقة الحرة (ΔG) للنظام لعملية تجري بثبوت درجة الحرارة هي:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10.1)$$

تعريف العلامة السفلى SYS للتبسيط

لا تعني كلمة "حرة" في المصطلح "طاقة حرة" دون كلفة

في هذا السياق- تكون الطاقة الحرة هي الطاقة المتوافرة لعمل شغل. وعليه، إذا اقترن تفاعل معين بتحرر طاقة مستخدمة (أي إن ΔG تكون سالبة) فإن هذه الحقيقة وحدها تضمن تلقائية التفاعل، بصرف النظر عما سيحدث لاحقاً للمجموعة.

لاحظ أنه عند تنظيم التعبير عن تغير الإنتروبي للمجموعة وبمساواة التغيير في الطاقة الحرة للنظام (ΔG) $-T\Delta S_{\text{univ}}$ ، فيمكننا التركيز على التغييرات التي تحدث في النظام. ويمكننا الآن أن نلخص الشروط للتلقائية ولائزان عند ثبوت درجة الحرارة والضغط بدلالة ΔG كالآتي:

$$\Delta G < 0 \text{ التفاعل تلقائي في الاتجاه الأمامي.}$$

$$\Delta G > 0 \text{ التفاعل غير تلقائي. ولكنه تلقائي في الاتجاه المعاكس.}$$

$$\Delta G = 0 \text{ النظام يكون عند الاتزان. ولا يكون هناك تغير في محصلة التفاعل.}$$

تغيرات الطاقة الحرة القياسية Standard Free-Energy Changes

طاقة الحرة القياسية للتفاعل ($\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ}$) هي التغيير في الطاقة الحرة للتفاعل عندما يجري تحت ظروف الحالة القياسية. عندما يتم تغير المتفاعلات في حالاتها القياسية إلى النواتج في حالاتها القياسية. يلخص الجدول 8-2 الاتفاقيات المستخدمة عن طريق الكيميائيين لتعريف الحالات القياسية للمواد النقية، وكذلك التي للمحاليل.

ولحساب ($\Delta G^\circ_{\text{rxn}}$) نبدأ مع المعادلة



يعطى التغير في الطاقة الحرة القياسية لهذا التفاعل عن طريق:

$$\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = [c\Delta G^\circ_f(C) + d\Delta G^\circ_f(D)] - [a\Delta G^\circ_f(A) + b\Delta G^\circ_f(B)] \quad (11.18)$$

أو بشكل عام:

$$\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = \sum n\Delta G^\circ_f(\text{نواتج}) - \sum m\Delta G^\circ_f(\text{متفاعلات}) \quad (12.18)$$

حيث m و n معاملان تكافئيان. والرمز ΔG° هي الطاقة الحرة القياسية لتكوين المركب. أي إنها التغير في الطاقة الحرة الحاصلة عندما يحضر مول واحد من مركب من عناصره الأساسية في حالاتها القياسية. ولحرق الجرافيت:



فإن التغير في الطاقة الحرة القياسية [من المعادلة (12.18)] هو: U

$$\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = \Delta G^\circ_f(CO_2) - [\Delta G^\circ_f(C, \text{graphite}) + \Delta G^\circ_f(O_2)]$$

وكما هو الحال في الإنثاليبي القياسية للتفاعل (صفحة 192)، فإننا نعرف الطاقة الحرة القياسية لتكوين أي عنصر في صورته الأثبت طبيعياً عند 1 atm و 25°C بأنها تساوي صفراً، وعليه:

$$\Delta G^\circ_f(C, \text{graphite}) = 0 \quad \text{و} \quad \Delta G^\circ_f(O_2) = 0$$

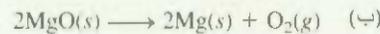
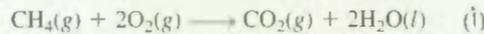
لذا، يكون التغير في الطاقة الحرة القياسية لهذا التفاعل في هذه الحالة مساوياً للتغير في الطاقة الحرة القياسية لتكوين CO_2 :

$$\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = \Delta G^\circ_f(CO_2)$$

يسطر الملحق 2 قيم ΔG°_f لعدد من المركبات.

مثال 4.18

احسب التغيرات في الطاقة الحرة القياسية للتفاعلات الآتية عند 25°C:



الاستراتيجية: لحساب التغيرات في الطاقة الحرة القياسية، ننظر إلى قيم الطاقة الحرة القياسية لتكوين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة في الملحق 2، ونطبق المعادلة (12.18). لاحظ أن المعاملات التفاضلية جميعها لا تمتلك وحدات؛ لذلك يكون تعبير $\Delta G^\circ_{\text{rxn}}$ بوحدات kJ/mol. و ΔG°_f لـ O_2 تساوي صفراً بسبب أن صورتها هي الأثبت عند 1 atm و 25°C.

الحل: (أ) بحسب المعادلة (12.18) نكتب:

$$\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = [\Delta G^\circ_f(CO_2) + 2\Delta G^\circ_f(H_2O)] - [\Delta G^\circ_f(CH_4) + 2\Delta G^\circ_f(O_2)]$$

(يتبع)

الجدول 2.18

اتفاقيات الحالات القياسية

الحالة القياسية	الحالة المادة
ضغط (atm)	غاز
سائل نقي	سائل
صلب نقي	صلب
$\Delta G^\circ_f = 0$	المعادن*
1 مول التركيز	المحلول
	* يتكون المتأصل الأكثر ثباتاً عند 1 atm و 25°C.

وبإدخال القيم المناسبة من الملحق 2:

$$\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} = [(-394.4 \text{ kJ/mol}) + (2)(-237.2 \text{ kJ/mol})] - [(-50.8 \text{ kJ/mol}) + (2)(0 \text{ kJ/mol})]$$

$$= -818.0 \text{ kJ/mol}$$

(ب) المعادلة هي

$$\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} = [2\Delta G_f^{\circ}(\text{Mg}) + \Delta G_f^{\circ}(\text{O}_2)] - [2\Delta G_f^{\circ}(\text{MgO})]$$

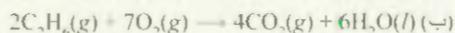
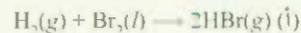
ومن المعلومات في الملحق 2 نكتب:

$$\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} = [(2)(0 \text{ kJ/mol}) + (0 \text{ kJ/mol})] - [(2)(-569.6 \text{ kJ/mol})]$$

$$= 1139 \text{ kJ/mol}$$

أسئلة مشابهة: 8.18، 17.18

تمرين تطبيقي: احسب التغيرات في الطاقة الحرة القياسية للتفاعلات الآتية عند 25°C :



تطبيقات المعادلة (18.10) Application of Equation (18.10)

في تنبؤاً بإشارة ΔG بحسب المعادلة (18.10) نحتاج إلى معرفة كل من ΔH و ΔS و ΔH السالبة (تفاعل باعث لطارد) للحرارة و ΔS الموجبة. (التفاعل المؤدي إلى زيادة عدد الحالات الميكروسكوبية للنظام) يؤدي إلى أن تكون ΔG سالبة، على الرغم من أن درجة الحرارة قد تؤثر أيضاً في اتجاه التفاعل التلقائي. والمعطيات الأربعة الممكنة لهذه العلاقة هي:

- إذا كان كل من ΔH و ΔS موجبة، فستكون ΔG سالبة فقط، عندما يكون الحد $T\Delta S$ أكبر بالمقدار من ΔH . ويتحقق هذا الشرط عندما تكون T كبيرة.
- إذا كانت ΔH موجبة، و ΔS سالبة، فستكون ΔG دائماً موجبة بغض النظر عن درجة الحرارة.
- إذا كانت ΔH سالبة، و ΔS موجبة، فستكون ΔG دائماً سالبة بغض النظر عن درجة الحرارة.
- إذا كانت ΔH سالبة، و ΔS سالبة كذلك، فستكون ΔG سالبة فقط عندما تكون $T\Delta S$ أصغر.

بالمقدار من ΔH . ويتحقق هذا الشرط عندما تكون T صغيرة.

ويعتمد درجة الحرارة التي ستجعل ΔG سالبة للحالتين الأولى والأخيرة على القيم الحقيقية لكل من ΔH و ΔS لنظام. يلخص الجدول 3.18 التأثيرات الممكنة التي تم وصفها توتاً.

قبل أن نطبق التنبؤ في الطاقة الحرة للتنبؤ بتلقائية التفاعل، يكون من الضروري أن نميز بين ΔG و ΔG° . لنفترض أننا نجري تفاعلاً في محلول تكون فيه المواد المتفاعلة جميعها في حالتها القياسية (أي إن جميعها بتركيز 1 M). عند بدء التفاعل، تصبح الحالة القياسية غير موجودة بالنسبة إلى المواد المتفاعلة والمواد الناتجة؛ لأن تراكيزها ستختلف عن 1 M . وفي ظل هذه المعطيات غير القياسية، يجب أن نستعمل إشارة ΔG وليس إشارة ΔG° للتنبؤ باتجاه التفاعل. ومن الناحية الأخرى، تخبرنا إشارة ΔG° فيما إذا كانت التفاعلات آ التواتج هي المنضلة عند وصول نظام التفاعل إلى حالة الاتزان. وعليه، فإن القيمة السالبة لـ ΔG° تشير إلى أن التفاعل يفضل تكوين المواد الناتجة، في حين تشير القيمة الموجبة لـ ΔG° إلى أنه سيتم تكوين مواد متفاعلة أكثر من المواد الناتجة عند الاتزان.

سوف نرى في الفقرة 6.18 معادلة تربط ΔG° مع ثابت الاتزان K .

الجدول 3.18

المثال	ΔG	ΔS	ΔH
$2\text{HgO}(s) \longrightarrow 2\text{Hg}(l) + \text{O}_2(g)$	يجري التفاعل تلقائياً عند درجات الحرارة العالية. وعند درجات الحرارة المنخفضة يكون التفاعل تلقائياً في الاتجاه المعاكس.	+	+
$3\text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{O}_3(g)$	ΔG دائماً موجبة. يجري التفاعل تلقائياً في الاتجاه المعاكس عند درجات الحرارة جميعها.	-	+
$2\text{H}_2\text{O}_2(l) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g)$	ΔG دائماً سالبة. يجري التفاعل تلقائياً عند درجات الحرارة جميعها.	+	-
$\text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(s)$	يجري التفاعل تلقائياً عند درجات الحرارة المنخفضة. وعند درجات الحرارة العالية، يصبح التفاعل الخلفي تلقائياً.	-	-

وسنأخذ الآن في الحسبان تطبيقين معينين للمعادلة (10.18).

درجة الحرارة والتفاعلات الكيميائية Temperature and Chemical Reactions

إن أكسيد الكالسيوم (CaO) - ويدعى أيضاً الجير المطفأ - مادة غير عضوية. غالي الثمن. يستخدم في حل الستيل، وإنتاج معدن الكالسيوم، وصناعة الورق، ومعالجة المياه، والسيطرة على التلوث، ويحضر من تفكك حجر الكلس (CaCO_3) في أفران عند درجات الحرارة العالية (الشكل 7.18):



تتنبأ قاعدة ليشاتليه بأن التفاعل الأمامي الماص للحرارة يكون المفضل بالتسخين.

هذا التفاعل انعكاسي، ويتحد CaO مع CO_2 بسرعة مكوناً CaCO_3 . ويكون ضغط CO_2 في اتزان مع CaO و CaCO_3 ، ويزداد مع درجات الحرارة. ومن غير الممكن في التحضير الصناعي للجير المطفأ، إبقاء النظام عند الاتزان: إضافة إلى ذلك، يزاح CO_2 بشكل مستمر من الفرن، وذلك لحرف الاتزان من اليسار إلى اليمين، ولرفع إنتاج أكسيد الكالسيوم. والمعلومة المهمة للكيميائي الصناعي هي أن درجة الحرارة التي يحدث عندها تفكك CaCO_3 تصبح محسوسة (وهي درجة الحرارة التي يبدأ عندها التفاعل بتفضيل تكوين النواتج).

ويمكننا عمل تقدير منطقي لدرجة الحرارة هذه على الصورة الآتية: أولاً نحسب ΔH° و ΔS° للتفاعل عند 25°C . وباستخدام المعلومات في الملحق 2، ولإيجاد ΔH° نطبق المعادلة (6.17):

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [\Delta H_f^\circ(\text{CaO}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)] - [\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3)] \\ &= [(-635.6 \text{ kJ/mol}) + (-393.5 \text{ kJ/mol})] - (-1206.9 \text{ kJ/mol}) \\ &= 177.8 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

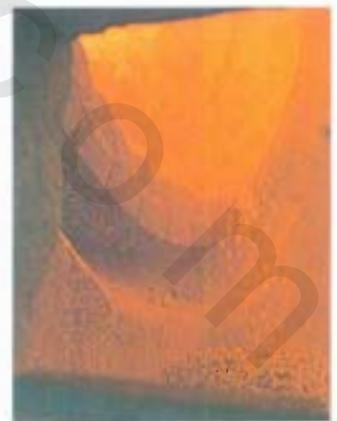
والآن نطبق المعادلة (6.18) لإيجاد ΔS°

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= [S^\circ(\text{CaO}) + S^\circ(\text{CO}_2)] - S^\circ(\text{CaCO}_3) \\ &= [(39.8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (213.6 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] - (92.9 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) \\ &= 160.5 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

ومن المعادلة (10.18)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= 177.8 \text{ kJ/mol} - (298 \text{ K})(160.5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) \left(\frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \right) \quad \text{نحصل على} \\ &= 130.0 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$



الشكل 7.18

إنتاج CaO من CaCO_3 في الفرن الدوار.

ولغون ΔG° كمية موجبة كبيرة، نستنتج أن التفاعل لا يفضل تكوين النواتج عند 25°C (أو 298 K). وفعلاً، فإن ضغط CO_2 متخفض جداً عند درجة حرارة الغرفة، بحيث لا يمكن قياسه. ونجعل ΔG° سالبة، يجب علينا أولاً إيجاد درجة الحرارة التي تكون عندها ΔG° صفراً، أي هكذا:

$$0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{(177.8 \text{ kJ/mol})(1000 \text{ J/1 kJ})}{160.5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}} = 1108 \text{ K أو } 835^\circ\text{C}$$

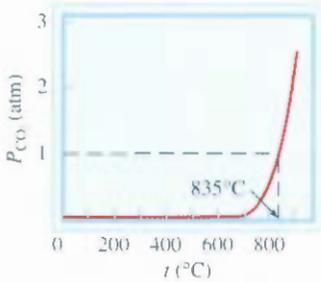
وبعده، فعند درجة حرارة أعلى من 835°C تصبح ΔG° سالبة، وهي إشارة لفضل التفاعل الآن تكوين CaO و CO_2 ، ومثال عند 840°C أو 1113 K .

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= 177.8 \text{ kJ/mol} - (1113 \text{ K})(160.5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) \left(\frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \right) \\ &= -0.8 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

هناك نقطتان يجب أخذهما في الحسبان في مثل هذه الحسابات، هما: أولاً، استخدام قيم ΔH° و ΔS° عند 25°C لحساب الضغوط التي تجري عند درجات حرارة أكثر ارتفاعاً؛ لأن كلاً من ΔH و ΔS° تتغير بتغير درجة الحرارة، وهذا المنحى لن يعطينا قيمة دقيقة لـ ΔG° ، ولكنه يكفي بشكل جيد للتخمين. ثانياً، ألا يقودنا تفكيرنا غير التصحيح إلى أن شيئاً لا يحصل تحت 835°C ، وأنه عند 835°C سيبدأ تفكك CaCO_3 فوراً، وبعيداً عن هذا، فإن حقيقة كون قيمة ΔG° موجبة عند بعض درجات الحرارة تحت 835°C ، لا يعني بالضرورة أن CO_2 لا ينتج، وإنما يبي أن ضغط غاز CO_2 الناتج عند هذه الدرجة سوف يكون أقل من 1 atm (وهي قيمة الحالة القياسية: انظر الجدول 2.18). وكما يبين الشكل 8.18، فإن ضغط CO_2 يزداد أولاً بشكل بطيء جداً مع درجة الحرارة، ويصبح نفسه فوق 700°C سهلاً. المعنى الحقيقي لـ 835°C ، أنها درجة الحرارة التي يصل عندها ضغط CO_2 عند الاتزان إلى 1 atm ، وفوق 835°C ، ضغط الاتزان لـ CO_2 يفوق 1 atm .

ثابت الاتزان لهذا التفاعل هو

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$



الشكل 8.18

صنط الاتزان لـ CO_2 الناتج من تفكك CaCO_3 بوصفه دالة لدرجة الحرارة. تم الحساب في هذا المنحى بافتراض أن ΔH° أو ΔS° للتفاعل لا تتغير بتغير درجة الحرارة.

انتقالات الطور Phase Transition

عند درجة الحرارة التي يظهر عندها انتقال في الطور (مثل درجة الانصهار أو درجة الغليان) يكون النظام في حالة اتزان ($\Delta G = 0$)، لذا تصبح المعادلة (10.18) كالتالي:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ 0 &= \Delta H - T\Delta S \end{aligned}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

صفا نفترض أولاً حالة الاتزان بين جليد - ماء و لانتقال الجليد! الماء، تكون ΔH هي الحرارة المولية للانصهار (انظر الجدول 7.2)، و T هي درجة الانصهار. لذا، يكون التغير في الإنتروبي:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{تجزع}} &= \frac{6010 \text{ J/mol}}{273 \text{ K}} \\ &= 22.0 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

وعليه، عند ذوبان مول واحد من الجليد عند 0°C ، تكون هناك زيادة في الإنتروبي مقدارها $22.0 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ وتتوافق هذه الزيادة مع زيادة عدد الحالات الميكروسوبية للانتقال من الصلب إلى السائل. وفي المقابل، للانتقال ماء \rightarrow جليد، يعطى النقصان في الإنتروبي عن طريق:

$$\Delta S_{\text{ماء} \rightarrow \text{جليد}} = \frac{-6010 \text{ J/mol}}{273 \text{ K}} = -22.0 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

إن انصهار الجليد عملية ماصة للحرارة (ΔH موجبة)، وانجماد الماء عملية باعثة للحرارة (ΔH سالبة).

وعادة في المختبر، تجري التغيرات في اتجاه واحد، أي: الجليد إلى ماء، أو الماء إلى جليد. ويمتثنا حساب التغير في الإنتروبي في كل حالة باستخدام المعادلة $\Delta S = \Delta H/T$ طالما بقيت درجة الحرارة ثابتة عند 0°C . ويمكن تطبيق الطريقة نفسها لانتقال ماء \rightarrow بخار. وفي هذه الحالة، تكون ΔH هي حرارة التبخر، في حين تمثل T درجة غليان الماء.

مثال 5.18

حرارتا الانصهار والتبخير المولية للبنزين هما 10.9 kJ/mol و 31.0 kJ/mol على التوالي. احسب التغيرات في الإنتروبي لانتقالات البنزين من صلب \rightarrow سائل، ومن سائل إلى بخار. إذا علمت أنه عند 1 atm ينصهر البنزين عند 5.5°C ، ويغلي عند 80.1°C .

الاستراتيجية: عند درجة الانصهار، سيكون كل من البنزين السائل والصلب في حالة اتزان لذا $\Delta G = 0$. ومن المعادلة (10.18) نمتلك $\Delta G = 0 = \Delta H - T \Delta S$ أو $\Delta S = \Delta H/T$ ، ولحساب التغيرات في الإنتروبي للانتقال من بنزين صلب \rightarrow بنزين سائل نكتب $\Delta S_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{fus}}/T$ ، هنا ΔH_{fus} موجبة لعملية ماصة للحرارة، لذا ΔH_{fus} تكون أيضاً موجبة، كما نتوقع للانتقال من الصلب إلى السائل. والطريقة نفسها نطبقها على الانتقال بنزين سائل \rightarrow بنزين بخار. ما وحدة درجة الحرارة الواجب استخدامها؟

الحل: التغير في الإنتروبي لانصهار مول واحد من البنزين عند 5.5°C هي:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{fus}} &= \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{\Delta T_f} \\ &= \frac{(10.9 \text{ kJ/mol})(1000 \text{ J/1 kJ})}{(5.5 + 273) \text{ K}} \\ &= 39.1 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

وبشكل مشابه، يكون التغير في الإنتروبي لغليان مول واحد من البنزين عند 80.1°C هو ΔS_{vap}

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{vap}} &= \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{bp}}} \\ &= \frac{(31.0 \text{ kJ/mol})(1000 \text{ J/1 kJ})}{(80.1 + 273) \text{ K}} \\ &= 87.8 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

تحقق: بسبب أن التبخر يولد حالات ميكروسوبية أكثر مما في عملية الانصهار، فإن $\Delta S_{\text{vap}} > \Delta S_{\text{fus}}$.

تمرين تطبيقي: حرارتا الانصهار والتبخير المولية للأرجون هما 1.3 kJ/mol و 6.3 kJ/mol على الترتيب، ودرجتا انصهار الأرجون وغليانه هما 190°C و 186°C على التوالي. احسب التغيرات في الإنتروبي لكل من الانصهار والتبخير.



يكون كل من البنزين الصلب والسائل في حالة اتزان عند درجة حرارة 5.5°C .

سؤال مشابهة 60.18.

6.1.8 الاتزان الكيميائي والطاقة الحرة Free Energy and Chemical Equilibrium

كما أُشير سابقاً خلال دراسة التفاعل الكيميائي بأنه لن تكون التفاعلات والنواتج جميعها في حالتها القياسية. وضحت هذه الشروط، تكون العلاقة بين ΔG و ΔG° والممكن اشتقاقها من الثرموداينمك.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (13.1)$$

حيث R ثابت الغاز (8.314 J/K · mol) و T درجة الحرارة المطلقة للتفاعل، و Q حاصل قسمة التفاعل (انظر الصفحة 507). حيث نرى أن ΔG تعتمد على كميتين هما: ΔG° و $RT \ln Q$. ولتفاعل معين عند درجة حرارة T ، فإن قيمة ΔG° ثابتة، ولكن قيمة $RT \ln Q$ ليست كذلك، بسبب أن Q تتغير تبعاً لمكونات مزيج التفاعل. ودعنا نفترض حالتين خاصتين:

الحالة 1: القيمة السالبة الكبيرة لـ ΔG° ستجعل قيمة ΔG سالبة أيضاً. وهذا سيجعل التفاعل يجري من اليسار إلى اليمين حتى تكوين كمية كافية من 'النواتج'. وعند هذه النقطة، سيصبح الحد $RT \ln Q$ موجياً بشكل كافٍ ليتوافق مع الحد ΔG° السالب.

الحالة 2: الحد الموجب الكبير لـ ΔG° سيجعل ΔG موجية أيضاً. وهذا سيجعل التفاعل يجري من اليمين إلى اليسار حتى تكوين كمية كافية من التفاعلات. وعند هذه النقطة، سيصبح الحد $RT \ln Q$ سالباً بشكل كافٍ ليتوافق مع الحد ΔG° الموجب.

عند الاتزان، وبالتعريف، $\Delta G = 0$ و $Q = K$ ، حيث K ثابت الاتزان، وعليه،

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

أو

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (14.8)$$

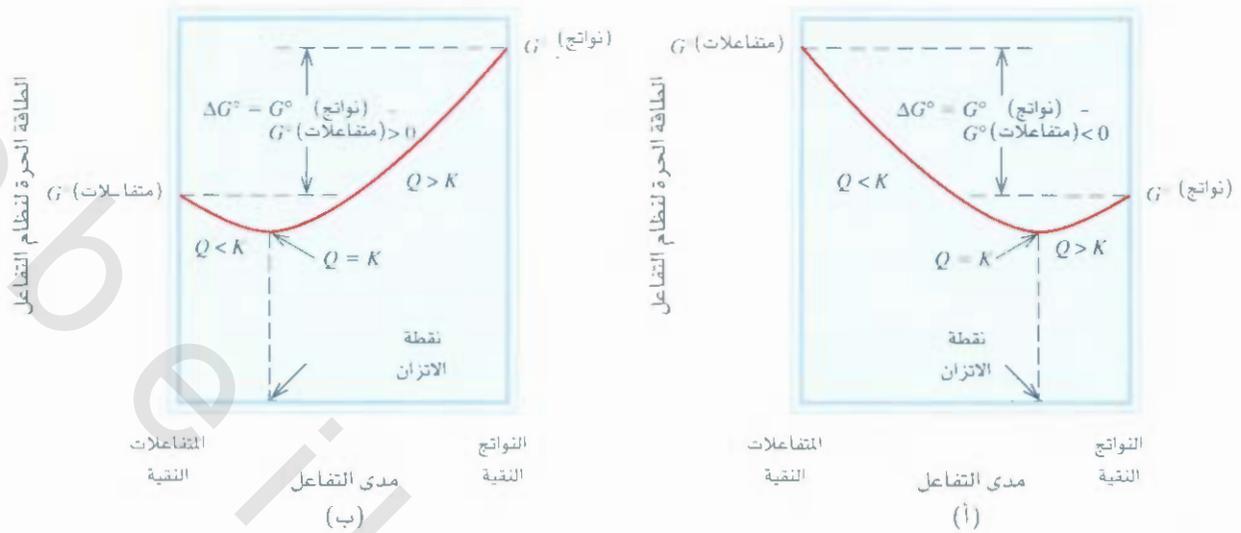
ويُعد هذه المعادلة يستخدم K_p للغازات. في حين يستعمل K_c للتفاعل في المحلول. لاحظ أن القيمة الكبيرة لـ K تعني توجهاً أكثر سالبية، وللكيميائيين، تعدّ المعادلة (14.18) واحدة من أهم المعادلات في الثرموديناميكا: لأنها تمكنهم من إيجاد ثابت الاتزان للتفاعل من خلال معرفة التغير في الطاقة الحرة القياسية. والعكس صحيح.

ومن المهم، فإن المعادلة (14.18) تربط ثابت الاتزان مع التغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG° . وليس مع التغير في الطاقة الحرة الحقيقية ΔG . تتغير الطاقة الحرة الحقيقية للنظام مع تقدم حدوث التفاعل، وتصبح صغراً عند الاتزان. ومن الناحية الأخرى، تكون ΔG° ثابتة لتفاعل معين عند درجة حرارة معينة. يبين الشكل 14.8 الرسم البياني للطاقة الحرة للتفاعل مقابل مدى التفاعل لنوعين من التفاعلات. وكما ترى، إذا كانت $\Delta G^\circ < 0$ ستكون 'نواتج' مفضلة على التفاعلات عند الاتزان. وفي المقابل، إذا كانت $\Delta G^\circ > 0$ ، فستكون هناك متصلات أكثر من النواتج عند الاتزان. ويلخص لجدول 4.18 ثلاثة احتمالات للعلاقات بين ΔG° و K . كما تتنبأ به معادلة (14.18). تذكر هذه الميزة المهمة: إن إشارة ΔG وليس إشارة ΔG° هي التي تحدد اتجاه تلقائية التفاعل. أما إشارة ΔG° فتخبرنا فقط عن الكميات النسبية من التفاعلات والنواتج عند وصول التفاعل إلى حالة الاتزان، وليس محصلة اتجاه التفاعل.

وللتفاعلات التي تمتلك ثابت اتزان كبيراً جداً أو صغيراً جداً، يكون من الصعوبة عموماً، إن لم يكن من المستحيل، قياس قيم K من مراقبة تراكيز مكونات التفاعل جميعها. افترض على سبيل المثال، تكوين أكسيد

نشاط تفاعلي:
الطاقة الحرة - الاتزان
أنشطة ARIS





الشكل 9.18

(أ) $\Delta G^\circ < 0$ عند الاتزان، هناك تغير مهم في تحول المتفاعلات إلى النواتج. (ب) $\Delta G^\circ > 0$ عند الاتزان، المتفاعلات مفضلة على النواتج. في الحالتين، تكون حصة التفاعل عند الاتزان من اليسار إلى اليمين (المتفاعلات إلى النواتج) إذا كانت $Q < K$ ومن اليمين إلى اليسار (النواتج إلى المتفاعلات) إذا كانت $Q > K$.

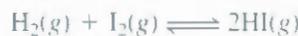
النيتريك من النيتروجين الجزيئي والأكسجين الجزيئي:



ويكون ثابت الاتزان K_p عند 25°C

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{N}_2}P_{\text{O}_2}} = 4.0 \times 10^{-31}$$

تعني القيمة الصغيرة جداً لـ K_p أن تركيز NO عند الاتزان سوف يكون منخفضاً جداً، وفي هذه الحالة. يصعب الحصول على ثابت الاتزان بشكل أكثر ملاءمة من ΔG° . (وكما سنرى، يمكن حساب ΔG° من ΔH° و ΔS°). الناحية الأخرى، فإن ثابت الاتزان لتكوين يوديد الهيدروجين من الهيدروجين الجزيئي واليود الجزيئي يقترب من الواحد الصحيح عند درجة حرارة الغرفة.



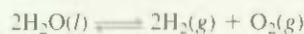
ولهذا التفاعل، يكون من السهولة قياس K_p ، ومن ثم حساب ΔG° باستخدام المعادلة (14.18) أكثر من قياس ΔH° و ΔS° . ومن ثم استخدام المعادلة (10.18).

الجدول 4.18 العلاقة بين ΔG° و K كما تتوقعها المعادلة $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

التعليق	ΔG°	$\ln K$	K
النواتج مفضلة على المتفاعلات عند الاتزان	سالبة	موجبة	> 1
كل من النواتج والمتفاعلات مفضل بشكل متساو عند الاتزان	0	0	$= 1$
المتفاعلات مفضلة على النواتج عند الاتزان	موجبة	سالبة	< 1

مثال 6.18

استخدم المعلومات المسطرة في الملحق 2 لحساب ثابت الاتزان (K_p) للتفاعل الآتي عند 25°C :



استراتيجية: بحسب المعادلة (14.18) يرتبط ثابت الاتزان للتفاعل مع التغير في الطاقة الحرة القياسية، بعلاقة $\Delta G^\circ = -RT \ln K$. لذا، نحتاج أولاً إلى حساب ΔG° باتباع الطريقة في المثال 4.18، ثم يمكننا حساب K_p . ما وحدة درجة الحرارة الواجب استخدامها؟

الحل: بحسب للمعادلة (12.18)

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{rxn}}^\circ &= [2\Delta G_f^\circ(\text{H}_2) + \Delta G_f^\circ(\text{O}_2)] - [2\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] \\ &= [(2)(0 \text{ kJ/mol}) + (0 \text{ kJ/mol})] - [(2)(-237.2 \text{ kJ/mol})] \\ &= 474.4 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

وإستخدام المعادلة (14.18)

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{rxn}}^\circ &= -RT \ln K_p \\ 474.4 \text{ kJ/mol} \times \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} &= -(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K}) \ln K_p \\ \ln K_p &= -191.5 \\ K_p &= e^{-191.5} = 7 \times 10^{-84}\end{aligned}$$

لحساب K_p أدخل في الحاسبة -191.5 ومن ثم ضغط المفتاح المعلم "e" أو "inv(erse) ln x"

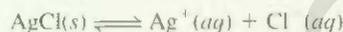
استنتاج: تتوافق هذه القيمة الصغيرة جداً لثابت الاتزان مع حقيقة أن الماء لا يمكن تفككه إلى غازي الهيدروجين والأكسجين عند 25°C . ولهذا، فإن القيمة الموجبة الكبيرة لـ ΔG° تعني تفضيل المتفاعلات على النواتج عند الاتزان.

سرين تطبيقي احسب ثابت الاتزان (K_p) للتفاعل الآتي عند 25°C :



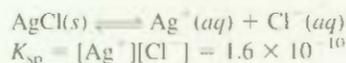
مثال 7.18

قشنا في الفصل 17 حاصل الذائبية للمواد شحيحة الذوبان. باستخدام حاصل الذائبية لكلوريد الفضة عند 25°C (1.6×10^{-10})، احسب ΔG° للعملية الآتية:



استراتيجية: بحسب المعادلة (14.18) يرتبط ثابت الاتزان للتفاعل مع التغير في الطاقة الحرة القياسية، بالعلاقة $\Delta G^\circ = -RT \ln K$. ولكون هذا الاتزان غير متجانس، سيكون حاصل الذائبية (K_{sp}) هو ثابت الاتزان. نحسب التغير في الطاقة الحرة القياسية من قيمة K_{sp} لـ AgCl . ما وحدة درجة الحرارة الواجب استخدامها؟

الحل: اتزان الذائبية لـ AgCl هي:



استخدام المعادلة (14.18) نحصل على:

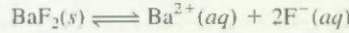
$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K}) \ln (1.6 \times 10^{-10}) \\ &= 5.6 \times 10^4 \text{ J/mol} \\ &= 56 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

(يتبع)

مسألة مشابهة 25.18.

تحقق: تبين القيمة الموجبة المعالية لـ ΔG° أن ذوبان AgCl قليل، وأن اتزانه على الأغلب يُعرف نحو اليسار.

تمرين تطبيقي: احسب ΔG° للعملية الآتية عند 25°C :



K_{sp} لـ BaF_2 يساوي 1.7×10^{-6} .

مثال 8.18

ثابت الاتزان للتفاعل الآتي:



يساوي 0.113 عند 298 K، الذي يؤدي إلى تغير في الطاقة الحرة القياسية مقداره 5.40 kJ/mol . وفي تجربة معينة، كان الضغط الابتدائي $P_{\text{NO}_2} = 0.122$ و $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0.453$. احسب ΔG لهذا لتفاعل عند هذه الضغوط، وتتنبأ باتجاه محصلة التفاعل.

الإستراتيجية: من المعلومات المعطاة، نجد أن كلاً من المتفاعلات والنواتج ليست بحالتها القياسية عند 1 atm . ولإيجاد اتجاه محصلة التفاعل، نحتاج إلى حساب التغير في الطاقة الحرة تحت الظروف غير القياسية (ΔG) باستخدام المعادلة (13.18) وقيمة ΔG° المعطاة. لاحظ أن الضغوط الجزئية يعبر عنها بكميات خالية من الوحدات في حاصل قسمة التفاعل Q_p .

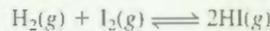
الحل: يمكن كتابة المعادلة (13.18) على الشكل الآتي:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q_p \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \\ &= 5.40 \times 10^3 \text{ J/mol} + (8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K}) \times \ln \frac{(0.122)^2}{0.453} \\ &= 5.40 \times 10^3 \text{ J/mol} - 8.46 \times 10^3 \text{ J/mol} \\ &= -3.06 \times 10^3 \text{ J/mol} = -3.06 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

وبسبب كون $\Delta G < 0$ ، تجري محصلة التفاعل من اليسار إلى اليمين للوصول إلى حالة الاتزان.

تحقق: لاحظ أنه على الرغم من أن $\Delta G^\circ > 0$ ، يمكن جعل التفاعل ابتدائياً يفضل تكون النواتج بوضع تراكيز (ضغوط) قليلة للنواتج مقارنة بضغط المتفاعلات. وقد أكد هذا التنبؤ بإظهار أن $Q_p < K$.

تمرين تطبيقي: ΔG° للتفاعل الآتي:



هي 2.60 kJ/mol عند 25°C . وفي إحدى التجارب، وجد أن الضغوط الابتدائية هي: $P_{\text{H}_2} = 0.024 \text{ atm}$ ، $P_{\text{I}_2} = 0.024 \text{ atm}$ ، و $P_{\text{HI}} = 0.23 \text{ atm}$. احسب ΔG للتفاعل. وتتنبأ باتجاه محصلة التفاعل.

مسائل مشابهة 27.18، 28.18.

7.18 التيرموديناميكاً في الأنظمة الحية Thermodynamics in Living Systems

يمتلك عدد من التفاعلات البيوكيميائية قيمة موجبة لـ ΔG° ، على الرغم من ضرورتها للإبقاء على الحياة. في الأنظمة الحية، تزود هذه التفاعلات مع عملية مفضلة من حيث الطاقة، أي التفاعلات التي تمتلك ΔG° لها قيمة



التظير الميكانيكي لآزدواج التفاعلات. يمكننا رفع كتلة صغيرة (عملية لا تلقائية) عن طريق آزدواجها مع سقوط كتلة كبيرة).

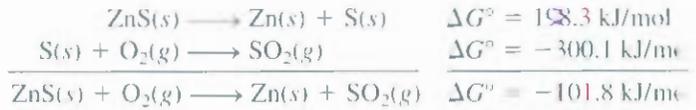
سببة. ويعتمد مبدأ آزدواج هذه التفاعلات على مفهوم بسيط: يمكننا استخدام التفاعل المناسب ثيرموديناميكياً لإجراء التفاعل غير المناسب. لتأخذ عملية صناعية. ولنفترض أننا نأمل باستخلاص الخارصين من خام الجاليرايت (ZnS). والتفاعل الآتي لن يجري بسبب امتلاكه ΔG° ذات قيمة موجبة عالية.



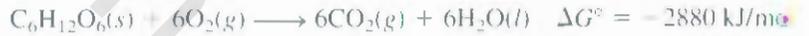
ومن الناحية الأخرى، فإن تفاعل احتراق الكبريت لتكوين ثاني أكسيد الكبريت يجري بشكل مناسب لامتلاكه ΔG° ذات قيمة سالبة عالية.



ولذلك دواج هاتين العمليتين يمكننا فصل الخارصين عن كبريتيد الخارصين. وعملياً، يعني هذا تسخين ZnS في الهواء لكي نجعل ميل S لتكوين SO_2 محفزاً لتفكك ZnS :



ويقوم آزدواج التفاعلات بدور حاسم في بقائنا على قيد الحياة. ففي الأنظمة البيولوجية. تسرع الأنزيمات أفعالاً مختلفة من لتفاعلات غير التلقائية. فعلى سبيل المثال، يتم تحويل جزيئات الغذاء الممتلئة عن طريق الجلوكوز ($C_6H_{12}O_6$) في أنجسم البشري إلى ثاني أكسيد الكربون والماء خلال عملية الأيض (العمليات الحيوية) مع تحرر كبير للطاقة الحرة.



وفي الخلايا الحية لا يحدث هذا التفاعل بخطوة واحدة (كما يحرق الجلوكوز عن طريق اللهب). وإنما ينكسر جزيء الجلوكوز بمساعدة الأنزيمات بسلسلة من الخطوات. وتستخدم الطاقة الحرة الكثيرة المتحررة على طول الطريق لتحضير الأدينوسين ثلاثي الفوسفات (ATP) من تفاعل الأدينوسين ثنائي الفوسفات (ADP) وحمض الفسفوريك (الشكل 10.18):

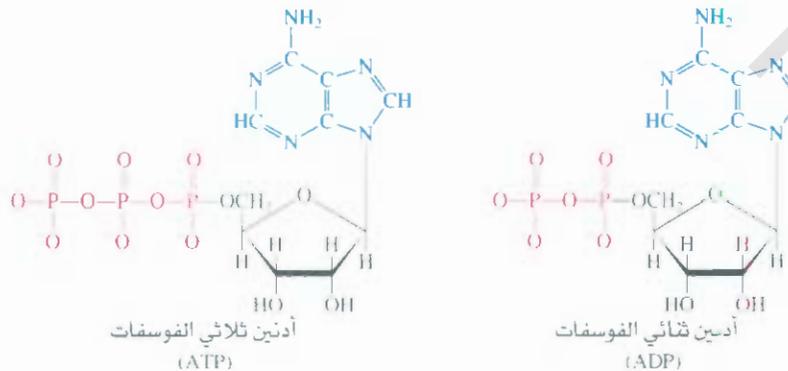


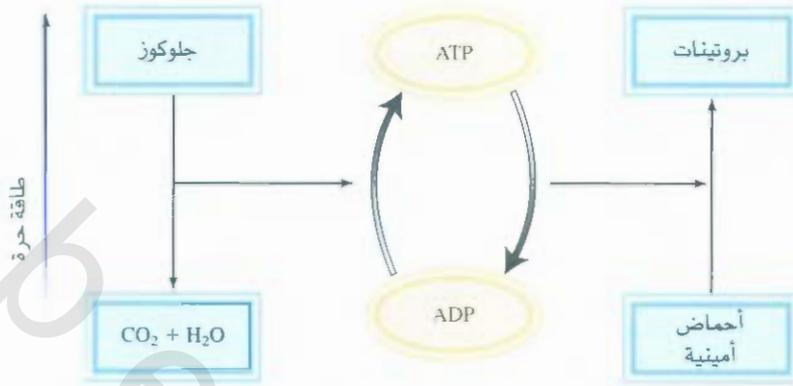
وعمل الـ ATP هنا هو تخزين الطاقة الحرة حتى يحين وقت حاجتها من قبل الخلايا. وتحت ظروف مناسبة، يتحلل ATP مائتاً ليعطي ADP وحمض الفسفوريك مع تحرر 31 kJ من الطاقة الحرة التي يمكن استخدامها عن طريق الطاقة لحمل التفاعلات غير المناسبة على الحدوث. مثل تحضير البروتين.

البروتينات عبارة عن بوليمرات تحتوي على الأحماض الأمينية. ويتضمن التحضير طريقة البلمرة متعددة

الشكل 10.18

تركيب ATP و ADP بأشكالها التائنية. مجموعة الأدين باللون الأزرق. ومجموعة الدايبوز باللون الأسود. ومجموعة الفوسفات باللون الأحمر. لاحظ أن الـ ADP يمتلك مجموعة واحدة من الفوسفات أكثر من الـ ATP.





الشكل 11.18

تمثيل تخطيطي لتحضير ATP وتفاعلات الازدواج في الأنظمة الحية. تحويل الجلوكوز إلى ثاني أكسيد الكربون والماء خلال عملية الأيض ويبعث طاقة حررة، وتستخدم الطاقة الحررة المتحررة لتحويل ADP إلى ATP. ومن ثم يتم استخدام جزيئات ATP بوصفها مصدراً للطاقة لعمل التفاعلات غير المناسبة، مثل تحضير البروتين من الأحماض الأمينية.

الخطوات (البلمرة الخطوية) لربط جزيئات الأحماض الأمينية المنفردة.

لنعدّ تكوين ثنائي الببتيد (وحدة ثنائية الحمض الأميني) الأنيلجلايسين من اللانين والجلاليسين يمثل هذا التفاعل الخطوة الأولى في تحضير جزيء البروتين:



وكما ترى، فإن هذا التفاعل غير مناسب لتكوين نواتج. لذا، تتكون كمية قليلة فقط من ثنائي الببتيد عند الاتزان. وعلى كل حال، ومع مساعدة الأنزيم، يزدوج هذا التفاعل ليحلل ATP مائياً على الشكل الآتي:



عموماً، يعطى التغير في الطاقة الحررة الكلي عن طريق $\Delta G^\circ = -2 \text{ kJ/mol} + 29 \text{ kJ/mol} = -31 \text{ kJ/mol}$. ما يعني أن التفاعل المزدوج الآن مناسب لتكوين النواتج، وكمية محسوسة من الأنيلجلايسين سيتم تكوينها تحت هذه الظروف. يبين الشكل 11.18 التحول البيني ATP-ADP الذي يعمل بوصفه مخزون طاقة (مس الأيض) وانبعثات طاقة حررة (من التمهيد للـ ATP) لعمل التفاعلات الضرورية.

المعادلات المفتاحية

$$\Delta S = k \ln V \quad (1.18)$$

ترابط الإنتروبي مع عدد الحالات الميكروسكوبية.

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} > 0 \quad (4.18)$$

القانون الثاني في الثيرموديناميكا (العمليات التلقائية).

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} = 0 \quad (5.18)$$

القانون الثاني في الثيرموديناميكا (عملية عند الاتزان).

$$\Delta S_{\text{rxn}}^\circ = \sum n S_{\text{prod}}^\circ - \sum \nu_i S_{\text{react}}^\circ \quad (7.18)$$

(نواتج) (مفاعلات)

التغير في الإنتروبي القياسية للتفاعل.

$$G = H - TS \quad (9.18)$$

تعريف طاقة جيبس الحررة.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10.18)$$

التغير في الطاقة الحررة عند ثبوت درجة الحرارة.

$$\Delta G_{\text{rxn}}^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ - \sum \nu_i \Delta G_f^\circ \quad (12.18)$$

(نواتج) (مفاعلات)

التغير في الطاقة الحررة للتفاعل.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (13.18)$$

العلاقة بين كل من التغير في الطاقة الحررة والطاقة الحررة القياسية، وحاصل قسمة التفاعل.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (14.18)$$

العلاقة بين التغير في الطاقة الحررة القياسية وثابت الاتزان.

ملخص الحقائق والمفاهيم

1. تصف الإنتروبي عادة بأنها مقياس اللانظام في النظام. وأي عملية تلقائية يجب أن تتولد لزيادة محصلة إنتروبي المجموعة (القانون الثاني في التيرموديناميك).
2. يمكن حساب الإنتروبي القياسية للتفاعل الكيميائي من الإنتروبيات المطلقة للتفاعلات والنواتج.
3. ينص القانون الثالث في التيرموديناميك على أن إنتروبي المادة البلورية تامة الغمال تكون صفراً عند 0 K. ويمكننا هذا القانون من قياس الإنتروبيات المطلقة للمواد.
4. تمت ظروف درجة حرارة وضغط ثابتين، يكون التغير في الطاقة ΔG ، أقل من صفر للعمليات التلقائية وأكبر من صفر للعمليات غير التلقائية. والعمليات عند الاتزان، $\Delta G = 0$.
5. لعملية كيميائية أو فيزيائية عند ثبوت درجة الحرارة والضغط، $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ يمكن استخدام هذه المعادلة للتنبؤ بتلقائية العملية.
6. يمكن حساب التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل ΔG° من الطاقات الحرة القياسية لتكوين المتفاعلات والنواتج.
7. ثابت اتزان التفاعل والتغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل يتم ربطهما بالمعادلة $\Delta G^\circ = -RT \ln K$.
8. عدد من التفاعلات البيولوجية غير تلقائية، ويتم هذه التفاعلات عن طريق التمهيه للـ ATP، الذي يمتلك ΔG° ذات قيمة سالبة.

الكلمات المفتاحية

القانون الثالث في التيرموديناميك	الطاقة الحرة القياسية للتكوين	القانون الثاني في التيرموديناميك، ص 617	الإنتروبي (S) ص 612
ص 621	(ΔG°) ، ص 624	إنتروبي التفاعل القياسية ($\Delta S^\circ_{\text{rxn}}$) ص 618	الطاقة الحرة (G) ص 623
	الطاقة الحرة القياسية للتفاعل		طاقة جيس الحرة (G) ص 622
	$(\Delta G^\circ_{\text{rxn}})$ ص 623		

الأسئلة

5.18 كيف ستتغير الإنتروبي للنظام في كل مما يأتي من العمليات:

- ذوبان صلب.
- تجمد سائل.
- تحول بخار إلى صلب.
- تكثيف بخار إلى سائل.
- تسامي صلب.
- ذوبان اليوريا في الماء.

أسئلة

6.18

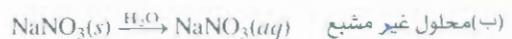
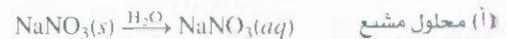
اعتبر الحالة الموضحة في الشكل 1.18 (أ) وبعد فتح الصمام، احتمال وجود جزيء واحد في كل وعاء يكون $\frac{1}{2}$ (بسبب أن كلا المنتفضين يمتلكان الحجم نفسه) ووجود الجزيء في الحجم الكلي يكون واحداً. واحتمال وجود جزيئين في الوعاء نفسه هو حاصل ضرب الاحتمالات المنفردة، أي إن $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$ أو $\frac{1}{4}$. وسع الحساب لإيجاد 100 جزيء في الوعاء نفسه. وبالاعتماد على نتائجك، وضع لماذا من غير المحتمل بشكل عالٍ للعملية الموضحة في الشكل 1.18 (ب) أن تحدث تلقائياً

العمليات التلقائية والإنتروبي

Spontaneous Processes and Entropy

أسئلة مراجعة

- 1.18 وضع ماذا تنفي بالعملية التلقائية. أعط مثالين لكل من العمليات التلقائية وغير التلقائية.
- 2.18 أي من العمليات الآتية تلقائية وأيها غير تلقائية: (أ) ذوبان ملح المائدة (NaCl) في ماء ساخن (ب) تسلق قمع إفرست (ج) انتشار رائحة العطر في الغرفة بعد رفع غطاء قنينة العطر (د) فصل الهيليوم والنيون من مزيج من الغازات.
- 3.18 أي من العمليات الآتية تلقائية وأيها غير تلقائية عند درجة حرارة معينة:



4.18 عرف الإنتروبي. ما هي وحدات الإنتروبي؟

طاقة جيبس الحرة Gibbs Free Energy

أسئلة مراجعة

15.18 عرف الطاقة الحرة. وما هي وحداتها؟

16.18 لماذا يكون من الملائم أكثر التنبؤ باتجاه التفاعل بدلالة ΔG_{sys} بدلاً من

ΔS_{univ} ؟ وتحت أي ظروف يمكن استخدام ΔG_{sys} للتنبؤ بتلقائية التفاعل؟

أسئلة

17.18 احسب ΔG° للتفاعلات الآتية عند 25°C :



(معلومة: ابحث عن الطاقات الحرة القياسية لتكوين المتفاعلات والنواتج في الملحق 2).

18.18 احسب ΔG° للتفاعلات الآتية عند 25°C :



انظر الملحق 2 للمعلومات الترموديناميكية.

19.18 من قيم ΔH و ΔS ، تنبأ بأي من التفاعلين الآتين سيكون التفاعل تلقائياً

عند 25°C : التفاعل A: $\Delta H = 10.5 \text{ kJ/mol}$ ، $\Delta S = 30 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$.

التفاعل B: $\Delta H = 1.8 \text{ kJ/mol}$ ، $\Delta S = -3 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$.

إذا لم يكن كل من التفاعلين تلقائياً عند 25°C ، فبأي درجة قد يحدثان تلقائياً؟

20.18 جد درجة الحرارة التي ستصبح عندها التفاعلات تلقائية إذا كانت

قيم ΔH و ΔS لها كما يأتي: (أ) $\Delta H = -126 \text{ kJ/mol}$ ،

$\Delta S = -84 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

(ب) $\Delta H = -11.7 \text{ kJ/mol}$ ، $\Delta S = -105 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

الطاقة الحرة وثابت الاتزان

Free Energy and Chemical Equilibrium

أسئلة مراجعة

21.18 وضح الفرق بين ΔG و ΔG° .

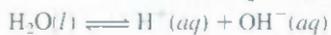
22.18 وضح لم تعد المعادلة (14.18) بالغة الأهمية في الكيمياء؟

أسئلة

23.18 احسب K_p للتفاعل الآتي عند 25°C :

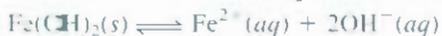


24.18 للتأين الذاتي للماء عند 25°C :



K_w هو 1.0×10^{-14} . ما هي ΔG° للعملية؟

25.18 اعتبر التفاعل الآتي عند 25°C :



احسب ΔG° للتفاعل. K_{sp} لـ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ هي 1.6×10^{-14} .

عندما يصبح عدد الجزئيات كبيراً جداً، ولنقل 6×10^{23}

القانون الثاني في الترموديناميك

The Second Law of Thermodynamics

أسئلة مراجعة

7.18 عبر عن القانون الثاني في الترموديناميك لفظياً ورياضياً.

8.18 عبر عن القانون الثالث في الترموديناميك ووضح أهميته في حساب قيم الإنتروبي.

أسئلة

9.18 لكل زوج من المواد المسطرة هنا، اختر واحداً منها يمتلك قيمة إنتروبي قياسية عالية عند 25°C . واستخدم الكميات المولية نفسها عند المقارنة.

وضح القواعد التي على أساسها تم الاختيار. (أ) $\text{Li}(\text{s})$ أو $\text{Li}(\text{l})$ ؛

(ب) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ أو $\text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{l})$ (معلومة: أي جزيء يمكن أن يكون

أواصر هيدروجينية؟)؛ (ج) $\text{Ar}(\text{g})$ أو $\text{Xe}(\text{g})$ ؛ (د) $\text{CO}(\text{g})$ أو $\text{CO}_2(\text{g})$ ؛

(هـ) $\text{O}_2(\text{g})$ أو $\text{O}_3(\text{g})$ ؛ (و) $\text{NO}_2(\text{g})$ أو $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$.

10.18 رتب كلاً من المواد الآتية (مول واحد لكل منها) بترتيب زيادة الإنتروبي

عند 25°C : (أ) $\text{Ne}(\text{g})$ ، (ب) $\text{SO}_2(\text{g})$ ، (ج) $\text{Na}(\text{s})$ ، (د) $\text{NaCl}(\text{s})$ ؛

(و) $\text{H}_2(\text{g})$. ما أسباب ترتيبك هذا؟

11.18 استخدم المعلومات في الملحق 2. احسب التغيرات في الإنتروبي القياسية لكل من التفاعلات الآتية عند 25°C :



12.18 استخدم المعلومات في الملحق 2.

احسب التغيرات في الإنتروبي القياسية للتفاعلات الآتية عند 25°C :



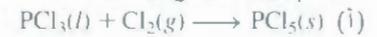
13.18 دون الرجوع إلى الملحق 2، تنبأ فيما إذا التغير في الإنتروبي سيكون

موجباً أم سالباً لكل من التفاعلات الآتية: ما أسباب تنبؤك هذا؟



14.18 بين فيما إذا كانت إشارة التغير في الإنتروبي لكل من العمليات الآتية

سالبة أم موجبة. ووضح توقعاتك:



36.18 احسب ΔG° و K_p للتفاعل الآتي عند الاتزان عند 25°C :



37.18 (أ) احسب ΔG° و K_p للتفاعل المتوازن الآتي عند 25°C : قيم ΔG_f° هي

$\text{Cl}_2(g)$ لـ 0 و $\text{PCl}_3(g)$ لـ -286 kJ/mol و $\text{PCl}_5(g)$ لـ -325 kJ/mol .



(ب) احسب ΔC للتفاعل إذا كانت الضغوط الجزئية للمزيج الابتدائي

هي $P_{\text{PCl}_3} = 0.27 \text{ atm}$ و $P_{\text{PCl}_5} = 0.0029 \text{ atm}$

و $P_{\text{Cl}_2} = 0.4 \text{ atm}$

38.18 ثابت الاتزان للتفاعل الآتي (K_p):



هو 4.40 عند 2000 K . (أ) احسب ΔG° للتفاعل. (ب) احسب ΔG

للتفاعل. عندما تكون الضغوط الجزئية هي ($P_{\text{H}_2} = 0.25 \text{ atm}$,

$P_{\text{CO}_2} = 0.78 \text{ atm}$) و ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.66 \text{ atm}$, $P_{\text{CO}} = 1.20 \text{ atm}$).

39.18 ادرس تفكك كربونات الكالسيوم:

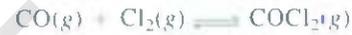


احسب الضغط بوحدة atm لـ CO_2 في عملية عند الاتزان (أ) عند 25°C

(ب) عند 800°C . افترض أن $\Delta H^\circ = 177.8 \text{ kJ/mol}$ و

$\Delta S^\circ = 160.4 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ عند هذا المدى من درجة الحرارة.

40.18 ثابت الاتزان K_p للتفاعل الآتي:



هو 5.62×10^{35} عند 25°C . احسب ΔG_f° لـ COCl_2 عند 25°C .

41.18 عند 25°C . ΔG° للعملية الآتية:



هي 8.5 kJ/mol . احسب الضغط البخاري للماء عند درجة الحرارة هذه.

42.18 احسب ΔG° لعملية:



هل تكوين الجرافيت من الماس عند 25°C مفضلاً، وإذا كان كذلك،

لماذا لا يصبح الماس جرافيتاً عند بقائه مدة؟

الثيرموداينمك في الأنظمة الحية

Thermodynamics in Living Systems

أسئلة مراجعة

33.18 ما هو التفاعل المزدوج؟ ما أهميته في التفاعلات البيولوجية؟

34.18 ما دور ATP في التفاعلات البيولوجية؟

أسئلة

35.18 بالرجوع إلى عملية الأيض المتضمنة للجلكوز في ص. 633، احسب

أقصى

عدد من مولات ATP التي يمكن تحضيرها من ADP من تحطم مول واحد من الجلكوز.

36.18 في أيض الجلكوز، الخطوة الأولى هي تحوله إلى جلكوز -6- فوسفات:



وبسبب أن ΔG° موجبة، فإن هذا التفاعل غير مناسب لتكوين النواتج. بين كيف يمكن لهذا التفاعل أن يتم بواسطة ازدواج مع التحلل المائي لـ ATP. اكتب معادلة الازدواج للتفاعل، وجد ثابت الاتزان لعملية الازدواج.

مسائل إضافية Additional Problems

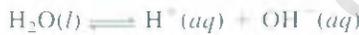
37.18 وضع أغاني الأطفال الآتية بدلالة القانون الثاني في التيرموداينمك:

جلوس الرجل السمين فوق الحائط

السقوط الكبير للرجل السمين

جميع رجال الملك وحصنه لم تستطع لم قطع الرجل السمين وجمعها معاً.

38.18 احسب ΔG للتفاعل الآتي:



عند 25°C وتحت الظروف الآتية:

(أ) $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$

(ب) $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$

(ج) $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-12} \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = 2.0 \times 10^{-8} \text{ M}$

(د) $[\text{H}^+] = 3.5 \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = 4.8 \times 10^{-4} \text{ M}$

39.18 أي من الدوال التيرموديناميكية الآتية تشترك مع القانون الأول

التيرموديناميكي فقط: S و E و G و H ؟

40.18 وضع طالب g من كل من المركبات A، و B، و C الثلاثة في وعاء ووجد

بعد مرور أسبوع واحد عدم ظهور أي تغير. اعرض بعض التوضيحات

الممكنة لعدم حدوث تفاعل. افترض أن A، و B، و C جميعها سوائل

غير ممزجة.

41.18 أعط أمثلة مسهبة لكل من الآتي مع التوضيح: (أ) عملية

ثيرموديناميكية تلقائية (ب) عملية تعارض القانون الأول في

الثيرموديناميكا (ج) عملية تعارض القانون الثاني في التيرموديناميكا

(د) عملية لا انعكاسية (هـ) عملية عند الاتزان.

42.18 تنبأ بإشارة كل من ΔH ، و ΔS ، و ΔG لأنظمة العمليتين الآتيتين عند

1 atm : (أ) انصهار الأمونيا عند 60°C (ب) انصهار الأمونيا عند

100°C (درجة انصهار الأمونيا العادية هي -77.7°C).

43.18 اعتمد الحقائق الآتية: يتجمد الماء تلقائياً عند 5°C و 1 atm . ويمتلك

الجليد تركيباً أكثر انتظاماً من الماء السائل. وضح كيف أن العملية

التلقائية يمكن أن تؤدي إلى نقصان في الإنتروبي؟

51.18 تحت أي ظروف تمتلك المادة إنتروبياً مطلقة تساوي صفر؟ هل بالإمكان أن تمتلك المادة إنتروبياً قياسية سالبة؟

52.18 غاز الماء هو مزيج من H_2 و CO ، وهو وقود يصنّف من تفاعل البخار مع الفحم الأحمر الساخن (ناتج عرضي من تقطير الفحم).



من المعلومات في الملحق 2، جد درجة الحرارة التي عندها يفضّل التفاعل تكوين النواتج.

53.18 اعتبر تفاعل حمض - قاعدة بروستد عند $25^\circ C$ الآتي:



(أ) تنبأ فيما إذا ستكون K أصغر من الواحد الصحيح أم أكبر؟

(ب) هل ΔH° و ΔS° لهما تأثير كبير في ΔG° (ج) هل ΔH° على الأغلب سالبة أم موجبة؟

54.18 تبلور خلاصات (أستينات) الصوديوم من المحلول فوق المشبع يظهر تلقائياً (انظر ص. 426). ماذا يمكن أن تستنتج حول شارة كل من ΔS° و ΔH° .

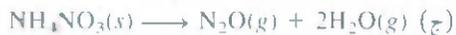
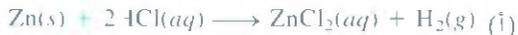
55.18 اعتبر التفكك الحراري لـ $CaCO_3$:



الضغوط البخارية عند الاتزان لـ CO_2 هي 22.6 mmHg عند $700^\circ C$ و 1829 mmHg عند $950^\circ C$. احسب الآتالي القياسية للتفاعل [معلومة: انظر المسألة 49.18 (أ)].

56.18 تفاعل معين تلقائي عند $72^\circ C$. فإذا كان التغير في الإنثالبي للفاعل هو 19 kJ/mol ، ما أقل قيمة لـ ΔS (بوحدة $\text{J/K} \cdot \text{mol}$) لهذا التفاعل؟

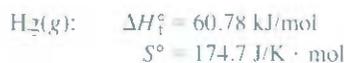
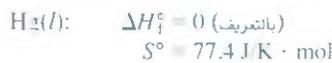
57.18 تنبأ فيما إذا ΔS سالبة أم موجبة لكل من التفاعلات الآتية:



58.18 يجري التفاعل $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$ تلقائياً

عند $25^\circ C$ على الرغم من النقصان في عدد الحالات الميكروسكوبية للنظام (غازات تتحول إلى مادة صلبة). وضع ذلك.

59.18 استخدم المعلومات الآتية لإيجاد درجة الغليان الاعتيادية بأكثر للزئبق. ما الفرضيات التي يجب أن تعتمد عليها لكي عمل هذه الحسابات؟



60.18 حرارة التبخر المولية للإيثانول هي 39.0 kJ/mol ودرجة غليان الإيثانول هي $78.3^\circ C$. احسب ΔS لتبخّر 0.5 mol من الإيثانول.

44.18 تذوب نترات الأمونيوم (NH_4NO_3) في الماء تلقائياً مع امتصاص حرارة. ماذا نستنتج حول إشارة ΔS للعملية التي تجري في المحلول؟

45.18 احسب الضغط المتزن لـ CO_2 بالنسبة إلى تفكك كربونات الباريوم ($BaCO_3$) عند $25^\circ C$.

46.18 (أ) تتضمن قاعدة تروتن (Trouton) أن النسبة بين حرارة التبخر المولية للسائل (ΔH_{vap}) إلى درجة غليانه بالكلفن تساوي تقريباً $90 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$. استخدم المعلومات الآتية لتبيان أن هذه هي الحالة، ووضح لماذا تبقى قاعدة تروتن حقيقة:

$\Delta H_{vap} (\text{kJ/mol})$	$t_{bp} (^\circ C)$	
31.0	80.1	بنزين
30.8	68.7	هكسان
59.0	357	زئبق
35.2	110.6	Toluene

(ب) استخدم المعلومات في الجدول 5.12 لحساب النسبة نفسها للإيثانول والماء. وضح عدم انطباق قاعدة تروتن على هاتين المادتين في حين تطبيق على السوائل الأخرى.

47.18 بالرجوع إلى المسألة 46.18، وضح لماذا تكون النسبة أصغر من $90 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ لسائل HF.

48.18 غازات أحادي أكسيد الكربون (CO) وأكسيد النيتريك (NO) ملوثة.

وهي تخرج من عادم السيارات. وتحت ظروف مناسبة، يمكن جعلها تتفاعل لتنتج (N_2) وثاني أكسيد الكربون (CO_2) الأقل ضرراً.

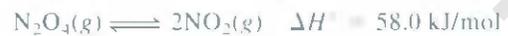
(أ) اكتب معادلة لهذا التفاعل. (ب) شخّص العوامل المؤكسدة والمختزلة (ج) احسب K_p للتفاعل عند $25^\circ C$. (د) تحت الظروف الجوية الاعتيادية.

الضغوط الجزئية هي $P_{N_2} = 0.80 \text{ atm}$ ، $P_{CO} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ atm}$ ، و $P_{N_2O} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ atm}$ و $P_{CO_2} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ atm}$. احسب Q_p ، وتنبأ بأي اتجاه سوف يجري التفاعل. (هـ) هل رفع درجة الحرارة صالح لتكوين N_2 و CO_2 ؟

49.18 لتفاعل يجري تحت الظروف القياسية. تأخذ المعادلة الشكل (10.18) $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. (أ) على افتراض أن ΔH° و ΔS° لا يتأثران بدرجة الحرارة. اشتق المعادلة الآتية:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

حيث K_1 و K_2 ثابتا الاتزان عند T_1 و T_2 على التوالي. (ب) فإذا أعطيت أن K_c عند $25^\circ C$ هي 4.63×10^3 للتفاعل الآتي:



احسب ثابت الاتزان عند $65^\circ C$.

50.18 قيمة K_{sp} لـ $AgCl$ معطاة في الجدول 12.17. كم ستكون القيمة عند $60^\circ C$ (معلومة: تحتاج إلى نتيجة المسألة 49.18 (أ) ومعلومات في الملحق 2 لحساب ΔH°).

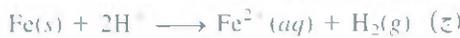
ودرجة حرارة الاحتراق الخارجي 760°C ، وأهم أنواع الاحتكاك جميعها.

كتلة 1 gallon من الوقود هي 3.1 kg [معلومة: تعرف كفاءة مكنة الاحتراق بأنها الشغل المنجز عن طريق المكنة مقسوماً على الطاقة المزودة وتعطى عن طريق $(T_2 - T_1)/T_2$ ، حيث T_1 و T_2 هما درجتا الحرارة الداخلية والخارجية (بالكلفن) التي تعمل عندها المكنة. الشغل المنجز لقطع سيارة مسافة أفقية، mgh ، حيث m كتلة السيارة بـ kg، و g التسارع الأرضي (9.8 m/s^2) و h الارتفاع بالأمتار].

وجد أن بلورة أحادي أكسيد الكربون (CO) تمتلك إنتروبياً أكثر من الصفر عند الصفر المطلق. أعطِ تفسيرين ممكنين لهذه الملاحظة.

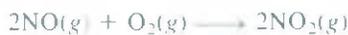
71.18 (أ) على مدى سنوات، هناك ادعاءات عدة حول "مكناات الحركة الدائمة" مكناات ستنتج شغلاً مميّزاً دون تزويدها بطاقة. وضع لماذا يعارض القانون الأول في التيرموديناميكا إمكانية وجود مثل هذه المكناات. (ب) النوع الثاني من المكناات يدعى في بعض الأحيان "مكناات الحركة الدائمة من النوع الثاني". تعمل على الصورة الآتية: افترض سفينة تبحر في المحيط، وتغرف الماء منه، ومن ثم تستخلص حرارة من الماء، وتحول الحرارة إلى طاقة كهربائية لتسيير السفن. وترمي الماء ثانية إلى المحيط. هذه العملية لا تعارض القانون الأول في التيرموديناميكا، حيث لا توليد للطاقة - الطاقة من المحيط تحول فقط إلى طاقة كهربائية. وضع أن القانون الثاني في التيرموديناميكا يعارض وجود مثل هذه المكناات.

72.18 تبين سلسلة النشاط في الفقرة 4.4 أن التفاعل (أ) تلقائي، أما التفاعل (ب) فهو غير تلقائي عند 25°C :



استخدم المعلومات في المعلق 2 لحساب ثابت الاتزان لهذه التفاعلات لإثبات أن سلسلة النشاط هذه صحيحة.

73.18 ثابت السرعة للتفاعل الأولي هو الآتي:



يسلوي $7.1 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}$ عند 25°C ، ما ثابت السرعة للتفاعل الانعكاسي عند درجة الحرارة نفسها؟

74.18 يوصف التفاعل بأنه يصف سبب تراكم الكبريت المتكون في مواقع التبراكين.



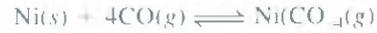
ويمكن أيضاً استخدامه لإزالة SO_2 من محطات كهرباء جمع الغازات

(أ) شخص نوع تفاعل أكسدة - اختزال في التفاعل. (ب) احسب ثابت الاتزان (K_p) عند 25°C وعلق فيما إذا كانت هذه الطريقة صالحة لإزالة SO_2 . (ج) هل تصبح هذه الطريقة مؤثرة عند درجة الحرارة العالية بشكل أكبر أم أقل؟

75.18 صف طريقتين لقياس ΔG للتفاعل.

1.18 يمتلك تفاعل معين قيمة ΔG° تساوي -122 kJ/mol - هل من الضرورة أن يجري التفاعل فور مزج المتفاعلات معاً؟

2.18 في عملية موند (Mond) لتثقية النيكل، يتفاعل أحادي أكسيد الكربون مع النيكل الساخن لإنتاج $\text{Ni}(\text{CO})_4$ الذي هو عبارة عن غاز؛ لذا يمكن فصله عن الشوائب الصلبة:



إذا علمت أن الطاقات الحرة القياسية للتكوين لكل من $\text{CO}(g)$ و $\text{Ni}(\text{CO})_4$ هي -137.3 kJ/mol و -587.4 kJ/mol على التوالي.

70.18 احسب ثابت الاتزان للتفاعل عند 80°C افترض أن ΔG° لا تعتمد على درجة الحرارة.

3.18 احسب ΔG و K_p للعمليات الآتية عند 25°C :



علق على الفرق في ΔG° و K_p التي حصلت عليها من (أ) و (ب).

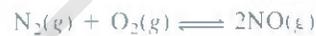
4.18 احسب ضغط O_2 (بالجو) فوق عينة من NiO عند 25°C إذا علمت أن $\Delta G^\circ = 2.2 \text{ kJ/mol}$ للتفاعل:



5.18 علق على النص "تناول فقط عن زيادة الإنتروبي لقيمتها في المجموعة".

6.18 للتفاعل الذي له ΔG° قيمة سالبة، أي من هذه النصوص يكون غير صحيح؟ (أ) ثابت الاتزان K أكبر من الواحد الصحيح. (ب) يكون التفاعل تلقائياً عندما يكون كل من المتفاعلات والنواتج في حالتها القياسية. (ج) التفاعل دائماً باعث للحرارة.

7.18 اعتبر التفاعل الآتي:



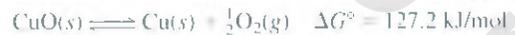
إذا علمت أن ΔG° لهذا التفاعل عند 25°C هي 173.4 kJ/mol . (أ)

احسب الطاقة الحرة القياسية لتكوين NO ، و (ب) احسب K_p لهذا التفاعل (ج) حد المواد الأولية في تكون الضبخان هو NO . افترض أن

درجة الحرارة في مكنة سيارة هي 100°C ، جد K_p للتفاعل أعلاه. (د) كما يعلم الفلاحون، فإن حرق المزروعات يساعد على إنتاج

محصول أفضل. لماذا؟

8.18 لا ينتج تسخين أكسيد النحاس (II) عند 400°C أي كمية محسوسة من Cu :



على كل حال، إذا ازدوج هذا التفاعل مع عملية تحويل الجرافيت إلى أحادي أكسيد الكربون، سيصبح تلقائياً. اكتب معادلة لعملية الازدواج، واحسب ثابت الاتزان للتفاعل المزدوج.

9.18 تم تصميم مكنة احتراق داخلي لسيارة قوتها $1200\text{--}1500 \text{ hp}$ لتعمل على الأوكتان (C_8H_{18}). إنثاليبي الاحتراق لها هي 5510 kJ/mol . إذا تحركت السيارة في اتجاه مرتفع، احسب أقصى ارتفاع (بالمتار) يمكن للسيارة أن تقطعه بـ 1.0 gallon من الوقود. افترض أن درجة حرارة أسطوانة المكنة هي 2200°C

(أ) احسب ΔG° لتأين هذين الحمضين عند 250°C .
 (ب) من المعادلة $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ، نرى أن الحدود المساهمة بإيجاد ΔG° هي حد الإنثالبي (ΔH°) وحد درجة الحرارة مصحوباً في الإنتروبي ($T\Delta S^\circ$). هاتان المساهمتان موجودتان تحت هذين الحمضين.

$T\Delta S^\circ$ (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	
27.6	0.57	CH ₃ COOH
21.1	4.7	CH ₂ ClCOOH

أي الحدين هو المهم في إيجاد قيمة ΔG° (كذلك K_a للحمض)؟
 (ج) ما العمليات التي تساهم في ΔH° ؟ (اعتبر أن التأين هو تفاعل حمض - قاعدة برونستد) (د) وضح لماذا الحد $T\Delta S^\circ$ أكثر سلبية بالنسبة إلى CH₃COOH.

82.18 إحدى الخطوات في استخلاص الحديد من خامه (FeO) هي اختزال أكسيد الحديد (II) عن طريق أحادي أكسيد الكربون عند 900°C .



إذا سمح لـ CO بالتفاعل مع كمية فائضة من FeO، احسب الكسر المولي لـ CO و CO₂ عند الاتزان. ضع أي فرضيات.

83.18 اشتق المعادلة الآتية:

$$\Delta G = RT \ln(Q/K)$$

حيث Q حاصل قسمة التفاعل، وصف كيف يمكنك استخدامه للتنبؤ بتلقائية التفاعل.

84.18 تسامي ثنائي أكسيد الكربون عند -78°C يعطى عن طريق



احسب ΔS_{sub} عند تسامي 84.4 g من CO₂ عند درجة الحرارة هذه.

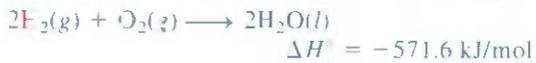
85.18 توصف الإنتروبي في بعض الأحيان بأنها "إشارة الزمن" لأنها خاصية لإيجاد الاتجاه الأمامي للزمن، وضح ذلك.

86.18 بالرجوع إلى الشكل 1.18 نرى أن احتمال وجود كل 100 جزيء في الدورق نفسه هو 8×10^{31} (انظر المسألة 8.6)، افترض أن عمر الكون هو 13 بليون سنة. احسب الوقت الذي من خلاله يمكن ملاحظة هذه الظاهرة بالثواني.

87.18 يمكن للطالب النظر إلى قيم ΔG_f° و ΔH_f° و S° لـ CO₂ في الملحق 2. إدخال هذه القيم في المعادلة (18.10) يجد الطالب أن

$$\Delta G_f^\circ \neq \Delta H_f^\circ - TS^\circ \quad \text{عند } 298 \text{ K. ما الخطأ في هذه الحالة؟}$$

88.18 اعتبر التفاعل الآتي عند 298 K:



احسب ΔS_{sys} و ΔS_{surr} و ΔS_{univ} للتفاعل

89.18 بالتقريب، يمكننا افتراض وجود البروتينات بحالتها الأصلي (native) (الذي يعمل فيسيولوجياً) أو بحالتها (denatured)



76.18 يمثل التفاعل الآتي إزالة الأوزون من الغلاف الجوي.



احسب ثابت الاتزان (K_p) للتفاعل. على ضوء قيمة ثابت الاتزان، وضح لماذا لا يعد هذا التفاعل السبب الرئيس لاستنزاف الأوزون بغياب التلوث الذي يعمل الإنسان مثل أكاسيد النيتروجين و SF₆s افتراض أن درجة حرارة الغلاف الجوي هي 30°C - وأن ΔG_f° لا تعتمد على درجة الحرارة.

77.18 مكعب جليدي كتلته 74.6-g يطنو في بحر القطب الشمالي. درجة الحرارة والضغط للنظام والمحيط هي 0°C و 1 atm على الترتيب. احسب ΔS_{univ} و ΔS_{sys} و ΔS_{surr} لانصهار مكعب الجليد. ماذا تستنتج حول طبيعة هذه العملية من قيمة ΔS_{univ} . (حرارة الانصهار المولية للماء هي 6.01 kJ/mol).

78.18 علق على إمكانية استخلاص النحاس من خامته الجانكوساين (Cu₂S) عن طريق التسخين:



احسب ΔG° لعموم التفاعل إذا تم ازدواج العملية أعلاه مع تحويل الكبريت إلى ثنائي أكسيد الكبريت، إذا علمت أن

$$\Delta G_f^\circ(\text{Cu}_2\text{S}) = -86.1 \text{ kJ/mol}$$

79.18 الانتقال النشط عملية يتم فيها نقل المادة من منطقة التركيز المنخفض إلى منطقة التركيز العالي، وهذه عملية غير تلقائية، ويجب ازدواجها مع عملية تلقائية، مثل التحلل المائي لـ

ATP. تراكيز K⁻ في بلازما الدم وخلايا العصب هي

15 mM و 400 mM على التوالي ($1 \text{ mM} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$).

استخدم المعادلة (13.18) لحساب ΔG° للعملية عند درجة الحرارة الفسيولوجية 37°C :



في هذه الحسابات يمكن اعتبار حد ΔG صفراً، ما تبريرات هذه الخطوة؟
 80.18 تحضير الأمونيا يحتاج إلى كميات كبيرة من الهيدروجين. إحدى طرائق تحضير الهيدروجين تتضمن التفاعل بين أحادي أكسيد الكربون مع بخار الماء عند 300°C بوجود نحاس - خارصين بوصفه عاملاً مساعداً:



احسب ثابت الاتزان (K_p) لهذا التفاعل ودرجة الحرارة التي عندها يفضل التفاعل تكوين H₂O و CO. هل ستحصل على قيمة كبيرة لـ K_p عند درجة الحرارة نفسها إذا تم استخدام عامل مساعد أكثر كفاءة.

81.18 اعتبر حمضين من الكاربوكسيلات (حمض يحتوي على مجموعة

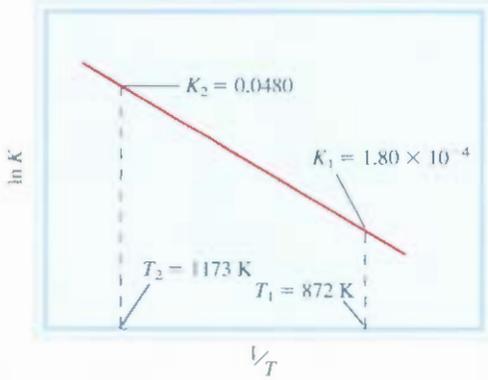
(-COOH) CH₃COOH (حمض الخليك، $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) و

و CH₂ClCOOH (حمض كلورخليك، $K_a = 1.4 \times 10^{-3}$).

- 92.18 حرارته وضغطه وحجمه الأصليين؟ يتم تسريع تفاعلات الهدرجة (على سبيل المثال، عملية تغيير أواصر $C=C$ إلى أواصر $C-C$ في الصناعات الغذائية) عن طريق استخدام العناصر الانتقالية بوصفها عوامل مساعدة، مثل: Ni أو Pt. الخطوة الأولى هي امتزاز ثم ربط الغاز على سطح المعدن، تنبأ بإشارات كل من ΔH ، ΔS ، و ΔG عندما يمتز (يمتص على السطح) غاز الهيدروجين على سطح معدن النيكل.
- 96.18 الإنتالبي القياسية المولية والإنتروبي للإبدال الطبيعي لبروتين معين هما $512 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ و $1.60 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ على التوالي. علق على إشارات هذه الكميات ومقاديرها، واحسب درجة الحرارة التي عندها تفضل العملية حصة الإفساد.
- 97.18 أي من البوال الآتية هي دوال لا حالة: S ، H ، q ، w ، ΔG .
- 98.18 أي من العمليات الآتية لا تصاحبها زيادة في إنتروبي النظام: (أ) خلط غازين عند درجة الحرارة والضغط نفسيهما؟ (ب) مزج الإيثانول والماء؟ (ج) تفريغ البطارية؟ (د) تمدد غاز يتبعه انضغاطه إلى درجة

أسئلة خاصة

- 96.18 الطاقات احرة القياسية للتكوين (ΔG_f°) لثلاثة إيزومرات للبنتان (انظر ص 358) في طورها الغازي هي n بنتان: $-8.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ؛ -2 ميثيل بيوتان: $-14.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ؛ -2.2 ثنائي ميثيل بروبان: $-15.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. (أ) جد النسبة المولية لهذه الجزئيات للمزيج عند الاتزان عند 25°C ، (ب) كيف تعتمد استقرارية هذه الجزئيات على مدى التفزع؟
- 97.18 اعمل التفحرج الآتية: شد رباطاً مطاطياً بسرعة (على الأقل 0.5 cm عرض) واضغطه ضد شفاهك. ستشعر بالدفء. الآن اعمل الطريقة بالعكس: أي أولاً شد الرباط المطاطي وامسكه في مكانه بضع ثوانٍ، والآن أرح الشد واضغط الرباط المطاطي ضد شفاهك. ستشعر بالبرودة. (أ) طبق المعادلة (7.18) على هذه العمليات لإيجاد إشارات ΔG و ΔH ، وكذلك ΔS في كل حالة. (ب) من إشارة ΔS ماذا يمكنك أن تستنتج حول تركيب جزئيات المطاط؟
- 98.18 عند 0 K إنتروبي بلورة أحادي أكسيد الكربون لا تكون صفراً، وإنما تمتلك قيمة مقدارها $4.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ تسمى الإنتروبي المتبقية، وحسب القانون الثالث في التيرموديناميكا، فهذا يعني أن البلورة لا تمتلك ترتيباً تاماً لجزئيات CO. (أ) ما قيمة الإنتروبي المتبقية إذا كان الترتيب عشوائياً بشكل كلي؟ علق على الفرق بين النتيجة في (أ) و $4.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ [معلومة: افترض أن كل جزيء من CO يمتلك خيارين للاتجاه. واستخدم المعادلة (1.18) لحساب الإنتروبي المتبقية].
- 96.18 علق على صحة المنطق المستخدم في بعض الأحيان في غرفة سكن الطلاب بأنها تصبح غير مرتبة نتيجة الزيادة في الإنتروبي.
- 97.18 إثنالبي التكوين القياسية والإنتروبي القياسية للبنزين الغازي هما $82.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ و $269.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ على التوالي. احسب ΔG° ، ΔS° ، ΔH° للعملية عند 25°C . علق على إيجابتك.
- 98.18 يظهر المخطط البياني أدناه تغير ثابت الاتزان مع درجة الحرارة للتفاعل
- $$\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{I}(\text{g})$$
- احسب ΔG° و ΔH° و ΔS° لهذا التفاعل عند 872 K . (معلومة: انظر المسألة 49.18).



إجابة التمارين التطبيقية

- 1.18 (أ) تقل الإنتروبي، (ب) تقل الإنتروبي (ج) تزداد الإنتروبي، (د) تزداد الإنتروبي.
- 2.18 (أ) $173.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (ب) $-139.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 3.18 (أ) $253.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (ب) $\Delta S > 0$ (ج) $\Delta S \approx 0$ (د) $\Delta S < 0$
- 4.18 (أ) $-106.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (ب) $-2935.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 5.18 $\Delta S_{\text{fus}} = 16 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ، $\Delta S_{\text{vap}} = 72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 6.18 2×10^{57} 7.18 $33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 8.18 $\Delta G = 0.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ والاتجاه من اليمين إلى اليسار

يتولد غاز الهيدروجين من الأقطاب الضوئية المتوهجة. إن استخدام الطاقة النظيفة لإنتاج الهيدروجين من الماء يمكن أن تؤدي دوراً مهماً في تطوير خلايا الوقود.



تفاعلات التأكسد والاختزال والكيمياء الكهربائية Redox Reaction and Electrochemistry

مفاهيم أساسية

تفاعلات التأكسد والاختزال والخلايا الكهروكيميائية: يمكن موازنة المعادلات الممثلة لتفاعلات التأكسد والاختزال باستخدام طريقة نصف – التفاعل. تتضمن هذه التفاعلات انتقال الإلكترونات من العامل المختزل إلى العامل المؤكسد. وباستخدام حاويتين منفصلتين، يمكن استخدام مثل هذه التفاعلات في توليد الإلكترونات في ترتيب معين يسمى الخلية الجلفانية.

ثرمودينامكا الخلايا الجلفانية: الجهود المقاسة في الخلية الجلفانية يمكن تقسيمها إلى جهد القطب في الأنود (حيث يجري التأكسد) وجهد القطب في الكاثود (حيث يجري الاختزال). ويمكن ربط هذا مع التغير في طاقة جيبس الحرة وثابت الاتزان لعملية التأكسد والاختزال وترتبط معادلة نيرنست جهد الخلية مع جهد الخلية تحت الظروف القياسية وتراكيز المواد المتفاعلة.

البطاريات: البطاريات عبارة عن خلايا كهروكيميائية. حيث يمكنها تجهيز تيار كهربائي تحت جهد ثابت. وهناك أنواع عدة مختلفة من البطاريات تستخدم في السيارات، وفي أجهزة الضوء الومضية، وبطاريات أخرى مستخدمة لتنظيم دقات القلب. تعد خلايا الوقود نوعاً خاصاً من الخلايا الكهروكيميائية المولدة للكهرباء من تأكسد الهيدروجين والهيدرووكربونات.

التآكل: التآكل هو تفاعل تأكسد – اختزال تلقائي ينتج بتكوين الصدأ من الحديد، وتكوين الفضة من كبريتيد الفضة، وتكوين البياتينا (كربونات النحاس) من النحاس. ويسبب التآكل خطراً هائلاً للإنسان، والتراكيب الهيكلية، والسفن، والسيارات. لقد تم ابتكار عدد من الطرق لمنع تأثير التآكل أو تقليله.

التحلل الكهربائي: التحلل الكهربائي هو عملية استخدم الطاقة الكهربائية لتسبب في حدوث تفاعل تأكسد اختزال غير تلقائي. لقد زدنا فاعلياً بالعلاقات الكمية الرابطة بين التيار المجهز والكميات الناتجة من هذه التفاعلات. يعد التحلل الكهربائي طريقة رئيسة لإنتاج فلزات ولا هزات فعالة، وعدد من المواد الكيميائية الصناعية الضرورية.

موضوعات الفصل

- 1.19 تفاعلات التأكسد والاختزال 643
موازنة معادلات التأكسد والاختزال
- 2.19 الخلايا الجلفانية 646
- 3.19 جهود الاختزال القياسية 648
- 4.19 ثرمودينامكا تفاعلات التأكسد والاختزال 654
- 5.19 تأثير التركيز في Emf الخلية 657
معادلة نيرنست، خلايا التركيز
- 6.19 البطاريات 661
بطارية الخلية الجافة • بطارية الزئبق • بطارية الخزن الرصاصية • بطارية أيون الليثيوم • خلايا الوقود
- 7.19 التآكل 665
- 8.19 التحلل الكهربائي 668
التحلل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم • التحلل الكهربائي للماء • التحلل الكهربائي للمحلول المائي لكلوريد الصوديوم • السمات الكمية للتحلل الكهربائي.
- 9.19 التعدين الكهربائي 673
إنتاج معدن الألمنيوم • تنقية معدن النحاس



نشاط تفاعلي

ملخص النشاط

1. نشاط: تفاعلات التأكسد والاختزال – حالات التأكسد للنيتروجين (1.19)
2. نشاط: تفاعلات التأكسد والاختزال – متأكسد أو مختزل (1.19)
3. رسوم متحركة: الخلايا الجلفانية (2.19)

1.19 تفاعلات التأكسد والاختزال Redox Reactions

الكيمياء الكهربائية هي فرع من فروع الكيمياء. تهتم بالتحويلات الضمنية لكل من الطاقة الكهربائية والكيميائية. العمليات الكهروكيميائية هي تفاعلات تأكسد اختزال، يتم فيها تحرير طاقة عن طريق تفاعل تلقائي، ومن ثمَّ تحويل هذه الطاقة إلى طاقة كهربائية، أو يتم فيها استخدام الطاقة الكهربائية لجعل تفاعل غير تلقائي يجري بصورة تلقائية. وعلى الرغم من مناقشتنا لتفاعلات التأكسد والاختزال في الفصل 4، لكنه من المهم والمساعد مراجعة بعض المفاهيم الأساسية التي سوف نتطرق لها ثانية في هذا الفصل.

تنتقل الإلكترونات في تفاعلات التأكسد والاختزال من مادة إلى أخرى. والتفاعل الحاصل بين الماغنسيوم وحمض الهيدروكلوريك مثال على تفاعلات التأكسد والاختزال:



حيث تشير الأعداد الموضوعة فوق العناصر إلى أعداد التأكسد لهذه العناصر. فقدان الإلكترونات عن طريق أحد العناصر خلال عملية التأكسد يصاحبها زيادة في عدد تأكسد ذلك العنصر. وفي عملية الاختزال، هناك نقص في عدد تأكسد نتيجة اكتساب الإلكترونات عن طريق أحد العناصر. وفي التفاعل أعلاه، يؤكسد فلز Mg وتختزل أيونات H^+ ؛ في حين أيونات Cl^- أيونات مشاهدة.

موازنة معادلات التأكسد والاختزال Balancing Redox Equations

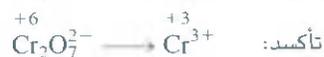
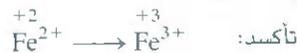
يمكن موازنة تفاعلات التأكسد والاختزال مثل المعادلة أعلاه بسهولة نسبياً. وقد نواجه معادلات تأكسد واختزال معقد أكثر كما في تلك المتضمنة أيونات سالبة أوكسجينية مثل الكرومات (CrO_4^{2-}) ودايكرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) والبرمات (MnO_4^-) والنترات (NO_3^-) والكبريتات (SO_4^{2-}). من حيث المبدأ، يمكننا موازنة أي معادلة تأكسد واختزال باستخدام الطريقة الميئة في الفقرة 7.3، نفسها، ولكن هناك بعض التقنيات الخاصة لمعالجة تفاعلات التأكسد والاختزال، وهناك أيضاً تقنيات تبصرنا بعمليات نقل الإلكترون. وهنا سنناقش واحدة من مثل هذه الطرق تدعى طريقة التفاعل النصفى. وفي هذا المنحى يقسم التفاعل الكلي إلى تفاعلين نصفين: واحد للتأكسد والآخر للاختزال. ويوازن كل من نصفي التفاعل على انفراد. ومن ثم يضافان إلى بعضهما لإعطاء المعادلة الموزونة للتفاعل الكلي.

ولنفترض أنه طلب إلينا موازنة معادلة تبين تأكسد أيونات Fe^{2+} إلى Fe^{3+} عن طريق أيونات الداى كرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) في محيط حمضي. ونتيجة لهذا التفاعل تختزل أيونات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ إلى أيونات Cr^{3+} . وستساعدنا الخطوات الآتية في موازنة هذه المعادلة:

الخطوة 1: اكتب المعادلة غير الموزونة بشكلها الأيوني.



الخطوة 2: افصل المعادلة إلى تفاعلين نصفين



الخطوة 3: وزن كل تفاعل نصفى من حيث عدد الذرات ونوعها، وشحنتها. وللتفاعلات في المحيط الحمضي، أضف H_2O لمعادلة ذرات O و H^+ لمعادلة ذرات H.

تفاعل التأكسد النصفى: الذرات موزونة بالأساس. ولموازنة الشحنة، نضيف إلكترونات واحداً للطرف الأيمن من السهم



نشاط تفاعلي:
تفاعلات التأكسد والاختزال -
حالة التأكسد للنيتروجين
أنشطة ARIS

نشاط تفاعلي:
تفاعلات التأكسد الاختزال -
مؤكسد أو مختزل؟
نشاط ARIS

تظهر الإلكترونات في تفاعل التأكسد النصفى بوصفها ناتجا، وتظهر الإلكترونات في تفاعل الاختزال النصفى بوصفها متفاعلا.

تفاعل الاختزال النصفى: لكون التفاعل يجري في محيط حمضي، نضيف سبعة جزيئات H_2O إلى الطرف الأيمن من السهم لموازنة ذرات O:



ولموازنة ذرات H، نضيف $14 H^+$ أيوناً إلى الطرف الأيسر.

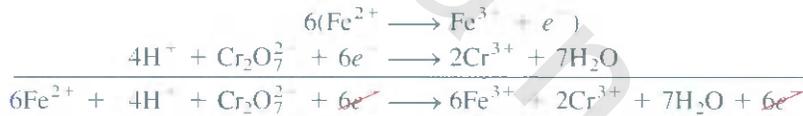


ويوجد الآن 12 شحنة موجبة في الطرف الأيسر، أما في الطرف الأيمن، فهناك ست شحنات موجبة فقط. لذا، نضيف ستة إلكترونات للطرف الأيسر.



الخطوة 4: أضف نصفي التفاعلين لبعضهما، ووازن المعادلة النهائية عن طريق التمعن في أعداد الذرات بحذف الإلكترونات من كلا الجانبين. إذا احتوى تفاعل التأكسد والاختزال النصيين على عدد مختلف من الإلكترونات، يجب أخذ المضاعف المشترك للأعداد وضربه في أحد نصفي التفاعل أو في كليهما لمساواة عدد الإلكترونات.

نمتلك هنا إلكترونات واحداً فقط لتفاعل التأكسد النصفي وستة إلكترونات لتفاعل الاختزال النصفي. لذا، علينا أن نضرب تفاعل التأكسد النصفي في 6 ونكتب



وبحذف الإلكترونات من الجانبين، نحصل على المعادلة الأيونية الموزونة الآتية:



يمكن لهذا التفاعل أن يعمل عن طريق إذابة داي كرومات البوتاسيوم وكبريتات الحديد (II) في محلول مخفف من حمض الكبريتيك.

الخطوة 5: تحقق من أن المعادلة تحتوي على نوع الذرات وعددها نفسه، وكذلك على عدد الشحنات نفسه في صيغة المعادلة.

يتبين من مراجعة المعادلة بشكل نهائي أنها موزونة ذرياً وكهربائياً.

وللتفاعلات التي تجري في محيط قاعدي، تتبع الخطوات الأربع الأولى، كما في التفاعلات التي تجري في محيط حمضي. وبعدها لكل أيون OH^- نضيف عدداً مساوياً من أيونات OH^- لطرف المعادلة وعندما تظهر أيونات H^+ و OH^- في طرف المعادلة نفسه، فيجب دمجها لتكوين جزيء ماء، والمثال 1.19 يوضح استخدامنا لهذه الطريقة.

مثال 1.19

اكتب المعادلة الأيونية الموزونة التي تمثل تأكسد أيون اليوديد (I^-) عن طريق أيون البرمنجنات (MnO_4^-) في محيط قاعدي لتكوين اليود الجزيئي (I_2) وأكسيد المنجنيز (IV) MnO_2 .

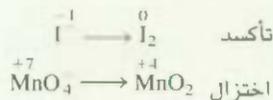
الاستراتيجية: تتبع الطريقة أعلاه لموازنة تفاعلات التأكسد والاختزال. لاحظ أن التفاعل يجري في محيط قاعدي.

الحل: الخطوة 1: المعادلة غير الموزونة هي:



(يتبع)

الخطوة 2: نصف التفاعلات هما:



الخطوة 3: نوازن كل تفاعل نصف من حيث عدد الذرات والشحنات ونوع كل منهما.

تفاعل التأكسد النصفى: نوازن أولاً ذرات I:



لموازنة الشحنات، نضيف إلكترونين إلى الطرف الأيمن من المعادلة:



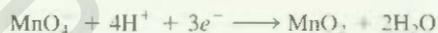
تفاعل الاختزال النصفى: لموازنة ذرات O، نضيف جزيئي H₂O إلى اليمين:



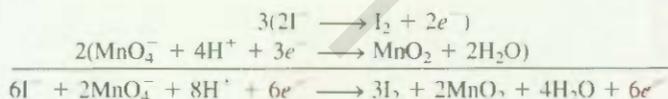
لموازنة ذرات H، نضيف أربعة أيونات H⁺ إلى اليسار:



هناك ثلاث شحنات موجبة على اليسار فائضة. لذا، نضيف ثلاثة إلكترونات على الجانب نفسه لمعادلة الشحنات الموجبة:



الخطوة 4: نجمع الآن تفاعلي التأكسد والاختزال النصفين للحصول على التفاعل الكلي. ولمساواة عدد الإلكترونات، نحتاج إلى ضرب تفاعل التأكسد النصفى في 3 وضرب تفاعل الاختزال النصفى في 2 كالآتي:



ويهدف الإلكترونات من جانبي المعادلة، نحصل على المعادلة الموزونة كالآتي:



وهذه هي المعادلة الموزونة في المحيط الحمضي، وبسبب أن التفاعل يجري في محيط قاعدي، فإننا نضيف لكل أيون H⁺ عدداً مساوياً له من أيونات OH⁻ لكل طرف من طرفي المعادلة:



وبعد دمج أيونات H⁺ و OH⁻ لتكوين الماء، نحصل على



الخطوة 5: تظهر المراجعة النهائية أن المعادلة موزونة من حيث عدد الذرات والشحنات.

تمرين تطبيقي وازن المعادلة الآتية لتفاعل يجري في محيط حمضي بطريقة التفاعل النصفى.



لإجراء هذا التفاعل، امزج KI و KMnO₄ في محيط قاعدي

مسائل مشابهة 19 | 2.19.

2.19 الخلايا الجلفانية Galvanic Cells

لقد رأينا في الفقرة 4.4 أنه عند وضع قطعة من الخارصين في محلول CuSO_4 ، يتأكسد Zn إلى أيونات Zn^{2+} في حين تختزل أيونات Cu^{2+} إلى فلز النحاس (انظر الشكل 13.4):



تنتقل الإلكترونات بشكل مباشر في المحلول من العامل المختزل (Zn) إلى العامل المؤكسد (Cu^{2+}). وعلى أي حال، إذا فصلنا عملياً العامل المؤكسد عن العامل المختزل، عندها يمكن للإلكترونات أن تنتقل عبر تماس خارجي (سلك فلز). وعند جريان التفاعل، يصاحبه سريان الإلكترونات بشكل ثابت؛ وبهذا تولد كهرباء (أي إنه نتج شغلاً كهربائياً مثل تشغيل مكينة كهربائية).

يسمى الجهاز العملي الذي يولد كهرباء باستخدام تفاعل يجري تلقائياً الخلية الجلفانية أو الخلية الفولتية. وهي مشتقة من اسمي عالِمين إيطاليين هما ليوجي جلفاني (Luigi Galvani) وأليساندرو فولتا (Alessandro Volta) حيث صمما في وقت مبكر جيلاً من هذه الخلايا. يوضح الشكل 19.1 المكونات الأساسية لخلية جلفانية. يفمر قضيب الخارصين في محلول ZnSO_4 ، ويفمر قضيب من النحاس في محلول CuSO_4 ، وتصل

رسوم متحركة
الخلايا الجلفانية
نشطة ARIS.



الشكل 1.19

خلية جلفانية. يحتوي الجسر الملحي (أنبوبة معكوسة على شكل حرف U) على محلول KCl الذي يزود الخلية بوساطة توصيل كهربائي بين المحلولين. تفلق الأنبوية / بكرات قطنية حتى تسمح لمحلول KCl بالانسياب في الوعاءين، ولكنها تسمح للأيونات السالبة والموجبة بالمرور من خلالها. تسري الإلكترونات خارجياً من خلال السلك من قطب Zn (الانود) نحو قطب Cu (الكاثود).

الخلية على مبدأ تأكسد Zn إلى Zn^{2+} واختزال Cu^{2+} إلى Cu الذي يمكن أن يحدث آتياً في وعاءين منفصلين مع حدوث انتقال للإلكترونات بينهما من خلال سلك خارجي. يدعى قضيبا الخارصين والنحاس بالأقطاب. والتسيب الخاص لأقطاب (Cu و Zn) في محاليل ($CuSO_4$ و $ZnSO_4$) يسمى خلية دانيال. وبالتعريف، فإن قطب الأنود في الخلية الجلفانية تجري عنده عملية التأكسد، أما الكاثود فهو القطب الذي تجري عنده عملية الاختزال.

بحسب الترتيب الهجائي، يسبق الأنود الكاثود. ولتأكسد يسبق الاختزال لذا الأنود يحدث عنده التأكسد، والكاثود يحدث عنده الاختزال.

في خلية دانيال تفاعلات نصفي الخلية أي تفاعلات التأكسد والاختزال عند الأقطاب هي:



تفاعلات نصفي الخلية هي نفسها التفاعلات لنصفية التي نوقشت سابقاً.

ويجب ملاحظة أنه نولا فصل المحلولين عن بعضهما لتفاعلت أيونات (Cu^{2+}) مع قضيب الخارصين مباشرة:



ولن يمكن الحصول عندها على أي شغل كهربائي معين.

ولإكمال الدائرة الكهربائية، يجب توصيل المحلولين بوسط جرياني يمكن للأيونات السالبة والموجبة أن تتحرك من خلاله من وعاء أحد الأقطاب إلى وعاء القطب الآخر. ويمكن عمل هذا المتطلب عن طريق الجسر المائي، وهو بشكله المبسط عبارة عن أنبوبة معكوسة على شكل حرف U تحتوي على محلول إلكتروليتي خامل، مثل KCl و NI_4NO_3 ، التي لن تتفاعل أيوناتها مع الأيونات الأخرى في المحلول أو مع الأقطاب نفسها (انظر الشكل 1.19). وخلال حدوث تفاعل التأكسد والاختزال الكلي، تتساب الإلكترونات خارجة من الأنود (قطب Zn) إلى الكاثود (قطب Cu) خلال السلك ومقياس الجهد. وفي المحلول، تتحرك الأيونات الموجبة (الكاتيونات) Zn^{2+} و Cu^{2+} و K^{+} في اتجاه الكاثود، في حين تتحرك الأيونات السالبة (الأيونات) (SO_4^{2-} ، Cl^{-}) في اتجاه الأنود. إن عدم وجود التوصيل بين المحلولين عن طريق الجسر الملحي، سيمنع الخلية سريعاً من عملها المتمثل في تكوين الشحنة الموجبة في وعاء الأنود (بسبب تكوين أيونات Zn^{2+}) والشحنة السالبة في وعاء الكاثود (تولد نتيجة لاختزال بعض أيونات Cu^{2+} إلى Cu).

يسري التيار الكهربائي من الأنود في اتجاه الكاثود بسبب الفرق بين طاقة الجهد الكهربائي للأقطاب. وهذا السريان للتيار الكهربائي مشابه لسقوط الماء من الشلال بتأثير الفرق في طاقة الجاذبية الأرضية، أو سريان الغاز من منطقة الضغط العالي إلى منطقة الضغط المنخفض. يسمى الجهد عبر الأقطاب في الخلية الجلفانية جهد الحية. يقاس هذا الجهد عملياً عن طريق مقياس الجهد (الشكل 2.19). والمصطلح الثاني الشائع لجهد الخلية **جهد القوة الدافعة الكهربائية أو emf (E)**. وهو على الرغم من دلالة الاسم، فهو مقياس للجهد وليس للقوة. وسرى أن جهد الخلية لا يعتمد فقط على طبيعة الأقطاب والأيونات، بل يعتمد أيضاً على تراكيز الأيونات ودرجة الحرارة التي تعمل عندها الخلية.

إن الترميز التقليدي لتمثيل الخلايا الجلفانية هو مخطط الخلية. و لخلية دانيال المبينة في الشكل 1.19، إذا افترضنا أن تراكيز كل من أيونات Zn^{2+} و Cu^{2+} هي M، مخطط الخلية هو:



يمثل الخط العمودي حد الطور. فعلى سبيل المثال، فإن قطب الخارصين في الطور الصلب وأيونات Zn^{2+} (من $ZnSO_4$) هي في المحلول. وعليه، نرسم خطاً بين Zn و Zn^{2+} لتبيان الحد بين الطورين. يرمز الخطان المتوازيان



الشكل 2.19

الإعداد العملي للخلية الجلفانية الموصوفة في الشكل 1.19. لاحظ أن أنبوبة U (الجسر الملحي) تصل بين الوعاءين. عندما يكون تركيز $ZnSO_4$ و $CuSO_4$ هو 1 مولر (1 M) عند $25^\circ C$ ، يساوي جهد الخلية 1.10V.

العموديان إلى الجسر الملحي. وبالاتفاق، يكتب الأثود على يسار الخطين المتوازيين العموديين. وتظهر الكوننت الأخرى بالترتيب الذي نواجهه عند التحرك من الأثود نحو الكاثود.



الشكل 3.19

يعمل قطب الهيدروجين تحت الظروف القياسية. يمرر غاز الهيدروجين بضغط 1 atm (على شكل فقاعات) في محلول 1 M من HCl. قطب البلاطين هو جزء من قطب الهيدروجين.

3.19 جهود الاختزال القياسية Standard Reduction Potentials

عندما تكون تراكيز كل من أيونات Cu^{2+} و Zn^{2+} 1.0 M نجد أن جهد أو emf خلية دانييل هو 1.10 V عند $25^\circ C$ (انظر الشكل 2.19). ولا بد من ربط هذا الجهد بشكل مباشر مع تفاعلي الأكسدة والاختزال. ولكن كيف يتم هذا؟ بالضبط كما نحصل على التفاعل العام للتفاعل من جمع تفاعلي نصفي الخلية. يمكن أن نعامل emf للخلية بأنه مجموع الجهود الكهربائية لقطبي Zn و Cu؛ ومن معرفة جهد أحد الأقطاب، يمكن الحصول على جهد القطب الثاني، وذلك من طرح قيمة جهد القطب المعروف (من 1.10 V). لا يمكن قياس جهد القطب منفرداً، ولكن إذا افترضنا أن قيمة جهد قطب معين تساوي صفراً، فيمكن في هذه الحالة أن نجد قيمة جهد القطب الآخر بشكل نسبي. إن قطب الهيدروجين الموضح في الشكل 3.19 يمكن استخدامه بوصفه قطب مرجع لهذا الغرض. يمرر غاز الهيدروجين في محلول حمض الهيدروكلوريك (على شكل فقاعات) عند $25^\circ C$. ويفرم فيه قطب من البلاطين الذي يقوم بمهتين: 1. تزويدنا بسطح يمكن تفكك جزيئات الهيدروجين عليه:



2. يوفر لنا تماساً كهربائياً مع الدائرة الخارجية. وتحت الظروف القياسية (عندما يكون ضغط H_2 يساوي 1 atm، وتركيز محلول HCl يساوي 1 M؛ انظر الجدول 2.18)، يكون جهد الاختزال لك H^+ عند $25^\circ C$ مساوياً إلى الصفر بالضبط:



حيث "فوق الرمز تعني الظروف القياسية. في حين تمثل E° جهد الاختزال القياسي الذي يعرف بأنه الجهد المصاحب لتفاعل الاختزال لقطب معين. عندما يساوي تركيز المذابات 1 M، وضغوط الغازات جميعها هي 1 atm. وهكذا يعدّ جهد الاختزال القياسي لقطب الهيدروجين مساوياً صفراً بالتعريف. ويرمز إلى قطب الهيدروجين القياسي بالرمز (SHE).

الافتراض الاعتيادي بصنفته مرجعاً لقياس جهد القطب مشابه لاختيار سطح المحيط بوصفه مرجعاً للارتفاع على سطح البحر. على اعتباره صفر متر. ومن ثم قياس الارتفاع أو الانخفاض عن سطح البحر بالرجوع إلى هذا المستوى.

الظروف لقياسية معرفة في الجدول 2.18 (ص 624)



الشكل 4.19

(أ) خلية مكونة من قطبي خارصين وهيدروجين، (ب) خلية مكونة من قطبي نحاس وهيدروجين، تعمل كلتا الخليقتين تحت الظروف القياسية، لاحظ أن SHE يعمل بوصفه كاثوداً في (أ) أنوداً في (ب).

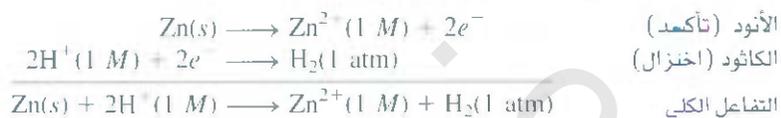
يمكننا استخدام SHE لقياس جهود الأنواع الأخرى من الأقطاب، وعلى سبيل المثال، يوضح الشكل 4.19 (أ) خلية جلفنانية مكونة من قطب خارصين وقطب SHE. في هذه الحالة، يعمل قطب الخارصين بوصفه أنوداً وقطب HE كاثوداً، ويمكن استنتاج هذه الحقيقة من نقصان في كتلة قطب الخارصين خلال عمل الخلية الذي يتوافق مع فقدان الخارصين نحو المحلول المسبب عن طريق تفاعل التأكسد.



ومختلط الخلية هو:



وكما تشير أملاه، فإن قطب Pt يزود السطح ليحدث عليه تفاعل الاختزال. وعندما تكون المتفاعلات جميعها في حالتها القياسية (أي أن ضغط H_2 عند 1 atm وتراكيز أيونات H^{+} و Zn^{2+} هي 1 M)، فإن emf للخلية تساوي 0.76 V عند 25°C ، ويمكننا كتابة تفاعل نصف الخلية على الشكل الآتي:



وبالتحاق، يرمز للـ emf القياسية بالرمز $E_{\text{cathode}}^{\circ}$ أو E_{anode}° ، والمركبة من مساهمة الأنود والكاثود، وتمثل عن طريق

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} \quad (19)$$

حيث ن كلاً من $E_{\text{cathode}}^{\circ}$ و E_{anode}° هي جهود الاختزال القياسية لكل قطب من الأقطاب. وللخلة Zn-SHE نكتب.

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^{\circ} &= E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} \\ 0.76 \text{ V} &= 0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} \end{aligned}$$

حيث لرمز السفلي H^{+}/H_2 يعني $2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2$ والرمز السفلي Zn^{2+}/Zn يعني $\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Zn}$ ، وعليه، فإن جهد الاختزال القياسي للخارصين $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$ هو -0.76 V.

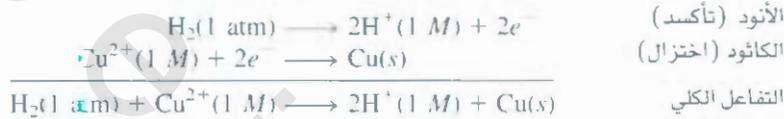
يمكن الحصول على جهد قطب النحاس بالطريقة نفسها باستخدام خلية مكونة من قطبي النحاس و SHE (قطب الهيدروجين القياسي) [الشكل 4.19 (ب)]. في هذه الحالة يعدّ النحاس كاثوداً بسبب الزيادة في كتلته خلال حمل الخلية والمتوافقة مع تفاعل الاختزال الآتي:



ومخطط الخلية هو:



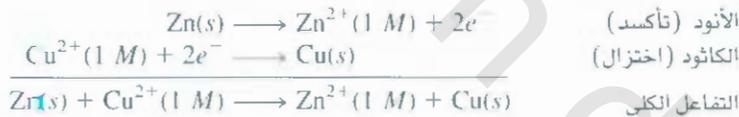
وتفاعلا نصفي الخلية هما:



تحت الظروف القياسية، وعند 25°C ، emf الخلية هو 0.34 V . لذا، نكتب

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^{\circ} &= E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} \\ 0.34 \text{ V} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} \\ E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} &= 0 \end{aligned}$$

في هذه الحالة، جهد الاختزال القياسي للنحاس $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ}$ هو 0.34 V ، حيث الرمز التحتي يعني $\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}$ ، وخلية دانيال الموضحة في الشكل 1.19 يمكن أن نكتب الآن.



و emf للخلية هو:

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^{\circ} &= E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} \\ &= 0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) \\ &= 1.10 \text{ V} \end{aligned}$$

وكما في حالة ΔG° (ص 630)، يمكننا استخدام إشارة E° للتنبؤ بمدى حدوث تفاعل كل من التأكسد والاختزال. إن القيمة الموجبة لـ E° تعني أن التفاعل سيفضل تكوين النواتج عند الاتزان. وفي المقابل، تعني القيمة السالبة لـ E° أن مواد متفاعلة ستتكون بشكل أكثر من المواد الناتجة عند الاتزان. وستأكد من صحة العلاقات بين كل من E_{cell}° و ΔG° و K فيما بعد في هذا الفصل.

يبين الجدول 1.19 جهود الاختزال القياسية لعدد من تفاعلات الخلية النصفية. وباستخدام SHE قيمة E° مساوية 0.00 V . تزداد القيمة السالبة لجهود الاختزال القياسية تحت SHE ، في حين تزداد القيمة الموجبة لجهود الاختزال القياسية فوق SHE . ولا بد أن نعرف النقاط الآتية المهمة حول هذا الجدول عند استخدامه في الحسابات.

1. قيم E° المطبقة على تفاعلات الخلية النصفية هي للتفاعل المقروء في الاتجاه الأمامي (من اليسار إلى اليمين).
2. كلما زادت القيم الموجبة لـ E° ، زاد ميل المواد لكي تختزل. وعلى سبيل المثال، تفاعل الخلية النصفي الآتي



سلاسل النشاط في الشكل 14.4 تعتمد على المعلومات المعطاة في الجدول 1.19

جدول 1.19 جهود الاختزال القياسية عند 25°C*

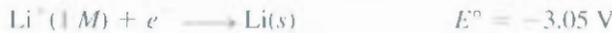
نصف التفاعل (تفاعلات تصفية)	E (V)
$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$	+2.87
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O$	+2.07
$Co^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(aq)$	+1.82
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.77
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$	+1.70
$Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1.61
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	+1.51
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Au(s)$	+1.50
$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$	+1.33
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O$	+1.23
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.23
$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$	+1.07
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O$	+0.96
$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq)$	+0.92
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l)$	+0.85
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	+0.68
$MnO_4^-(aq) + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$	+0.59
$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$	+0.53
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$	+0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.34
$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.22
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow SO_2(g) + 2H_2O$	+0.20
$Cu^+(aq) + e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.15
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.13
$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$	0.00
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.13
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$	-0.14
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0.25
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Co(s)$	-0.28
$PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	-0.31
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.40
$Fe^{3+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.44
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Cr(s)$	-0.74
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.76
$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn(s)$	-1.18
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66
$Be^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Be(s)$	-1.85
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.71
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ca(s)$	-2.87
$Sr^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sr(s)$	-2.89
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ba(s)$	-2.90
$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	-2.93
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.05

تزداد في هذا الاتجاه القوة مختزل (انغمزال)

تزداد في هذا الاتجاه القوة كعامل مختزل (يتأكسد)

لجميع أنصاف تفاعلات يكون التركيز هو 1 M للأنواع الذائبة. ويكون الضغط هو 1 atm للغازات. وهذه هي القيم

الذي يمتلك أعلى قيمة موجبة لـ E° على تفاعلات الخلية النصفية جميعها. وهكذا يعدّ F_2 هوى عامل مؤكسد، وذلك بسبب ميله الأعلى للاختزال. يقابله في نهاية الجدول التفاعل النقيض



الذي يمتلك أعلى قيمة سالبة لـ E° . لذا، يعدّ Li الأضعف بوصفه عاملاً مؤكسداً؛ لكونه المادة الأضعف في الاختزال. وفي المقابل، نقول: إن F^- هو الأضعف بوصفه عاملاً مختزلاً، وفلز Li هو العامل المختزل الأقوى. وتحت الظروف القياسية، تزداد قوة العوامل المؤكسدة (المواد التي على الجانب الأيسر لتفاعلات النصفية في الجدول 1.19) من الأسفل إلى الأعلى. أما العوامل المختزلة (المواد التي على الجانب الأيمن لتفاعلات النصفية في الجدول 1.19) فتزداد قوتها من الأعلى إلى الأسفل.

- تفاعلات الخلية النصفية تفاعلات انعكاسية. وبالاعتماد على الظروف يمكن لأي قطب أن يعمل توداً أو كاثوداً. ورأينا سابقاً أن قطب SHE كان كاثوداً (H^+ يختزل إلى H_2) عندما استخدمناه مع الخارصين في الخلية. وهذا القطب نفسه كان أنوداً (H_2 يؤكسد إلى H^+) عندما استخدمناه مع النحاس في الخلية.
- تحت الظروف القياسية، فإن أي مادة موجودة في الطرف الأيسر من تفاعل الخلية النصفية ستتفاعل تلقائياً مع المادة الظاهرة في الطرف الأيمن لتفاعل خلية نصفية موجود أسفلها في الجدول 1.19. يسهى هذا المبدأ بعض الأحيان مبدأ القطر. وفي حالة خلية دانيال.



نرى أن المادة في الطرف الأيسر لتفاعل الخلية النصفية الأول هي Cu^{2+} ، أما المادة في الطرف الأيمن لتفاعل الخلية النصفية الثاني فهي Zn .

وبحسب القاعدة، سيختزل Zn تلقائياً Cu^{2+} ليتكون Cu و Zn^{2+} .

- تغيير المعاملات التكافئية لتفاعل الخلية النصفية لا يؤثر في قيمة E° ؛ لأن جهد القطب خصية مركزة. وهذا يعني أن قيمة E° لا تتأثر بحجم الأقطاب أو كمية المعاليل الموجودة. فعلى سبيل المثال



ولا تتغير قيمة E° إذا ضربنا هذا التفاعل النصفية في 2:



- تتغير إشارة E° بشكل مشابه لـ M ، و AG ، و ΔS ولكن قيمتها تبقى نفسها عند عكس التفاعل.

كما يبين المثالان 2.19 و 3.19، يتبع لنا الجدول 1.19 من التنبؤ بنواتج تفاعل الأكسدة والاختزال تحت الظروف القياسية، فيما إذا حدث التفاعل في الخلية الجلفانية، حيث إن عاملها المؤكسد والمختزل مفصولان عن بعضهما، أو أنهما موضوعان في الوعاء نفسه عندما تمزج المتفاعلات جميعها معاً.

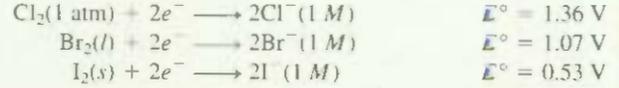
مثال 2.19

توقع ما سيحدث إذا أضيف البروم (Br_2) إلى محلول يحتوي على $NaCl$ و NaI عند $25^\circ C$. فترض أن المواد جميعها موجودة في حالتها القياسية.

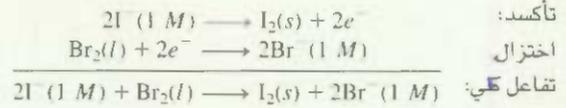
(يتبع)

الإستراتيجية: للتنبؤ بحدوث أي من تفاعلات التأكسد والاختزال، فإننا نحتاج إلى المقارنة بين قيم جهود الاختزال القياسية لكل من Cl_2 ، و Br_2 ، و I_2 ونطبق عليها قاعدة القطر.

الحل: نكتب من الجدول 1.19 جهود الاختزال القياسية كالآتي:



وبتطبيق قاعدة القطر نرى أن Br_2 سيؤكسد I^- ، ولكنه لا يؤكسد Cl^- ، لذا، فإن تفاعل التأكسد والاختزال الوحيد الذي سيحدث بشكل جيد تحت الظروف القياسية هو:



تحقق: يمكن أن نؤكد استنتاجنا من حساب E°_{cell} . لاحظ أن أيونات Na^+ خاملة، ولا تدخل في تفاعل التأكسد والاختزال.

مسائل مشابهة 14.19، 17.19.

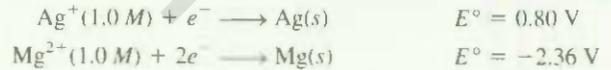
تمرين تطبيقي: هل يمكن للقصدير Sn أن يختزل $Zn^{2+}(aq)$ تحت الظروف القياسية؟

مثال 3.19

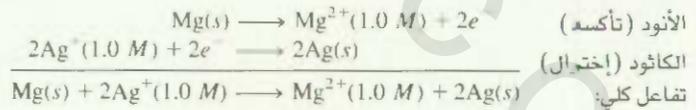
تتكون خلية جلفانية من قطب Mg مغمور في محلول $1.0 M$ من $Mg(NO_3)_2$ ، وقطب Ag مغمور في محلول $1.0 M$ من $AgNO_3$. احسب emf القياسية لهذه الخلية عند $25^\circ C$.

الإستراتيجية: قد لا نستطيع تأشير الأقطاب في الخلية الجلفانية؛ لذا، نكتب من الجدول 1.19 جهود الاختزال القياسية لكل من Ag ، و Hg ونطبق عليها قاعدة القطر لإيجاد أيهما سيكون أنوداً، وأيها كاثوداً.

الحل: جهود الاختزال القياسية هي:



وبتطبيق قاعدة القطر، نرى أن Ag^+ سيؤكسد Mg :



لاحظ أننا ضررينا اختزال Ag^+ في 2 كي نوازن المعادلة الكلية.

ويمكننا عمل ذلك؛ لأن E° خاصة مركزية، ولا تتأثر بهذه العملية. ونجد emf الخلية باستخدام المعادلة (1.19)

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{cell}} &= E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}} \\ &= E^\circ_{Ag^+/Ag} - E^\circ_{Mg^{2+}/Mg} \\ &= 0.80 V - (-2.37 V) \\ &= 3.17 V \end{aligned}$$

تحقق: تبين اقيمة الموجية E° أن التفاعل الأمامي هو المفضل.

مسائل مشابهة 11.19، 12.19.

تمرين تطبيقي: ما هي emf القياسية لخلية جلفانية تم عملها من قطب Cd في محلول $1.0 M$ من

$Cd(NO_3)_2$ وقطب Cr في محلول $1.0 M$ من $Cr(NO_3)_3$ عند $25^\circ C$ ؟

4.19 ثرمودينامكا تفاعلات التأكسد والاختزال Thermodynamics of Redox Reactions

الخطوة المقبلة في كيفية ربط E_{cell}° مع الكميات الثرموديناميكية مثل ΔG° و K . تحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية لإنجاز شغل في الخلايا الجلفانية. وتساوي الطاقة الكهربائية في هذه الحالة حاصل ضرب emf الخلية في الشحنة الكهربائية الكلية (بالكولومب) المارة خلال الخلية:

$$\begin{aligned} \text{الطاقة الكهربائية} &= \text{الجهود} \times \text{الشحنة} \\ &= \text{عدد الجولات} \end{aligned}$$

$$I t = I V \times t C$$

لذا، يمكن إيجاد الشحنة الكلية من عدد الإلكترونات المارة خلال الخلية. لذا، يمكننا كتابة

$$\text{الشحنة الكلية} = \text{عدد } e^{-} \times \text{شحنة الإلكترون } e^{-}$$

وبشكل عام، فإن التعبير عن الشحنة الكلية بالكميات المولية أجدى عملياً. وتسمى شحنة مول واحد من الإلكترونات

ثابت فاراداي (F) (Faraday Constant)، (مشتق من اسم العالم الإنجليزي الكيميائي والفيزيائي ميثيل فاراداي (Michael Faraday)). حيث

في أغلب الحسابات يقرب ثابت فاراداي إلى $96500 \text{ C/mol } e^{-}$

$$\begin{aligned} 1 F &= 6.022 \times 10^{23} e^{-} / \text{mol } e^{-} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C/e} \\ &= 9.647 \times 10^4 \text{ C/mol } e^{-} \end{aligned}$$

لذا، يمكن أن نعبر عن الشحنة الكلية الآن بـ nF ، حيث n عدد المولات من الإلكترونات المتبادلة بين العاملين المختزل والمؤكسد في معادلة التأكسد والاختزال الكلية.

وقيمة emf (E_{cell}) المقاسة هي أعلى جهد يمكن للخلية أن تصل إليه. ويعطى عن طريق الشغل الكهربائي

المبدول (w_{ele}) مقسوماً على الشحنة الكلية على الصورة الآتية:

$$E_{\text{cell}} = \frac{-w_{\text{ele}}}{\text{الشحنة الكلية}} = \frac{-w_{\text{ele}}}{nF}$$

$$w_{\text{ele}} = -nFE_{\text{cell}} \quad \text{أو}$$

تعني الإشارة السالبة أن الشغل الكهربائي قد أنجز عن طريق النظام (الخلية الجلفانية) على حساب المحيط. وفي

الفصل 18 عرفنا الطاقة الحرة بأنها الطاقة المتوافرة لإنجاز شغل. وبشكل محدد، يمثل التغير في الطاقة الحرة

(ΔG) أقصى شغل مفيد يمكن الحصول عليه من التفاعل:

$$\Delta G = w_{\text{max}} = w_{\text{ele}}$$

لذا، يمكن أن نكتب

$$\Delta G = -nFE_{\text{cell}} \quad (2.19)$$

إذن، فإن كلاً من n ، و F كميتان موجبتان، و ΔG سالبة للعملية التلقائية. لذلك، يجب أن تكون E_{cell} موجبة والتفاعلات التي تكون فيها كل من المواد المتفاعلة والنواتجة في حالتها القياسية، تصبح المعادلة (2.19) على الشكل الآتي:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{cell}}^{\circ} \quad (3.19)$$

ويمكننا الآن أن نربط E_{cell}° مع ثابت الاتزان (K) لتفاعل التأكسد والاختزال. لقد رأينا في الفقرة 5.18 أن

التغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG° يرتبط مع ثابت الاتزان على الصورة الآتية: [انظر المعادلة (4.18)].

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

د.، وبدمجنا للمعادلات (14.18) و (3.19) نحصل على

$$-nFE_{\text{cell}}^{\circ} = -RT \ln K$$

يحل المعادلة للحصول على E_{cell}°

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (4.1-)$$

يمكن تبسيط المعادلة (4.19) عندما تكون $T = 298 \text{ K}$ ، وبالتعويض عن قيمة R و F نحصل على:

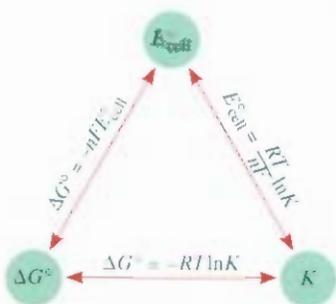
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{n(96,500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})} \ln K$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K \quad (5.1-)$$

بلا من ذلك، يمكننا استخدام اللوغاريتم للأساس العشري لـ K ونكتب المعادلة على الشكل الآتي:

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log K \quad (6.1-)$$

وله. إذا علمت أي كمية من الكميات ΔG° ، و K أو E_{cell}° ، عندها يمكن حساب الكميتين الأخرتين باستخدام المعادلة (14.18) والمعادلة (3.19) أو المعادلة (4.19) (الشكل 5.19). سنلخص العلاقات بين ΔG° و K و E_{cell}° ونميز ثنائية تفاعل التأكسد والاختزال في الجدول 2.19. وللتبسيط؛ سنحذف الرمز السفلي "cell" من E و E° .



الشكل 5.19

العلاقات بين E_{cell}° و K و ΔG° .

مثال 4.19

احسب ثابت الاتزان للتفاعل الآتي عند 25°C :



الاستراتيجية: تعطي العلاقة بين ثابت الاتزان K و emf القياسية عن طريق المعادلة (5.19): $E_{\text{cell}}^{\circ} = (0.0257 \text{ V}/n) \ln K$. وعليه، إذا وجدنا emf القياسية، يمكننا حساب ثابت الاتزان. ونستطيع إيجاد قيمة E_{cell}° للخلية الجلفانية من تفاعلي نصفها Cu^{2+}/Cu و Sn^{2+}/Sn ومن قيم جهود الاختزال القياسية في الجدول 1.19.

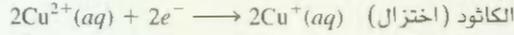
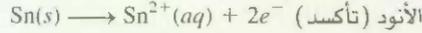
(يتبع)

العلاقات بين ΔG° ، و K ، و E_{cell}°

الجدول 2.19

التفاعل تحت الظروف القياسية	E_{cell}°	K	ΔG°
يفضل تكوين النواتج	موجبة	< 1	سالبة
المتفاعلات والنواتج متساوية بالأفضلية.	0	$= 1$	صفر
يفضل تكوين المتفاعلات	سالبة	> 1	موجبة

الحل: تفاعلات الخلية النصفية هي:



$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^{\circ} &= E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}}^{\circ} - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ} \\ &= 0.15 \text{ V} - (-0.14 \text{ V}) \\ &= 0.29 \text{ V} \end{aligned}$$

يمكن كتابة المعادلة (5.19) كالآتي:

$$\ln K = \frac{nE^{\circ}}{0.0257 \text{ V}}$$

وفي التفاعل الكلي نجد أن $n = 2$ ، لذا

$$\ln K = \frac{(2)(0.29 \text{ V})}{0.0257 \text{ V}} = 22.6$$

$$K = e^{22.6} = 7 \times 10^9$$

مسائل مشابهة: 21.19، 22.19.

تمرين تطبيقي: احسب ثابت الاتزان للتفاعل الآتي عند 25°C :



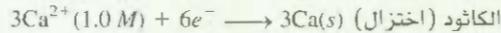
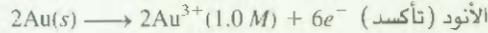
مثال 5.19

احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل الآتي عند 25°C :



الاستراتيجية: تعطى العلاقة بين التغير في الطاقة الحرة القياسية، و emf القياسية للخلية عن طريق المعادلة (3.19): $\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{cell}}^{\circ}$ ، وعليه، إذا استطعنا إيجاد E_{cell}° ، عندها نستطيع حساب ΔG° . وبإمكاننا إيجاد قيمة E_{cell}° للخلية الجلفانية من تفاعلي نصفيةا Ca^{2+}/Ca و Au^{3+}/Au من قيم جهود الاختزال القياسية في الجدول 1.19.

الحل: تفاعلات الخلية النصفية هي:



$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^{\circ} &= E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} \\ &= E_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}}^{\circ} - E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^{\circ} \\ &= -2.87 \text{ V} - 1.50 \text{ V} \\ &= -4.37 \text{ V} \end{aligned}$$

والآن، نستخدم المعادلة (3.19):

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

وبين التفاعل الكلي أن $n = 6$ ، لذا

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= -(6)(96,500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})(-4.37 \text{ V}) \\ &= 2.53 \times 10^6 \text{ J/mol} \\ &= 2.53 \times 10^3 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

(يتبع)

تحقق، القيمة العالية لـ ΔG° تشير إلى أن التفاعل يفضل تكوين المتفاعلات عند الاتزان. وتتوافق هذه النتيجة مع حقيقة أن E° للخلية الجلفانية سالبة.

تمرين تطبيقي، احسب ΔG° للتفاعل الآتي عند 25°C :



مسألة مشابهة: 24.19.

5.1 تأثير التركيز في Emf الخلية

The Effect of Concentration on Cell EMF

لقد ركزنا حتى الآن على تفاعلات التأكسد والاختزال التي فيها المتفاعلات والنواتج في حالتها القياسية، ولكن الظروف القياسية غالباً ما تكون صعبة، وفي بعض الأحيان يستحيل بقاؤها ثابتة على طول التجربة. وعلى الرغم من هذا، هناك علاقة رياضية بين emf الخلية وتراكيز المواد المتفاعلة والناتجة في تفاعلات التأكسد والاختزال - جودة تحت الظروف غير القياسية. وهذه المعادلة هي ما سنشتقها الآن.

معادلة نيرنست The Nernst Equation

لقد تفاعل التأكسد والاختزال الآتي:



ومن المعادلة (13.18)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

وحيث أن $\Delta G = -nFE$ و $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ فإنه يمكن التعبير عن المعادلة بالشكل الآتي:

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

وبقسمة المعادلة على $-nF$ نحصل على:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (7.19)$$

حيث Q حاصل قسمة التفاعل (انظر الفقرة 3.15). والمعادلة (7.19) تعرف باسم **معادلة نيرنست**، وهي مشتقة من اسم الكيميائي الألماني والتر نيرنست (Walter Nernst) وعند 298 K ، يمكننا إعادة كتابة هذه المعادلة على الشكل الآتي:

$$E = E^\circ - \frac{0.0257\text{ V}}{n} \ln Q \quad (8.1)$$

وبلإزالة اللوغاريتم العشري لـ Q :

$$E = E^\circ - \frac{0.0592\text{ V}}{n} \log Q \quad (9.1)$$

وخلال عمل الخلية الجلفانية، تتساب الإلكترونات من الأنود في اتجاه الكاثود مسببة زيادة في تكوين النواتج، ونصافاً في تراكيز المواد المتفاعلة. وهذا ما يؤدي إلى زيادة Q ومن ثم نقصان في قيمة E . وفي النهاية، تصل الخلية إلى حالة الاتزان، وعند الاتزان، لا يكون هناك انتقال للإلكترونات. لذا، $E = 0$ و $Q = K$ ، حيث K ثابت الاتزان.

وتمكننا معادلة نيرنست من حساب E بوصفها دالة لتراكيز المواد المتفاعلة والنتيجة في تفاعل التأكسد والاختزال. وعلى سبيل المثال خلية دانيال الموضحة في الشكل 1.19



يمكن كتابة معادلة نيرنست لهذه الخلية عند 25°C على الشكل الآتي:

$$E = 1.10 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

فيذا كانت نسبة $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ أقل من 1، أي إن نسبة $\ln\{[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]\}$ عدد سالب، لذا يكون الحد الثاني من الطرف الأيمن للمعادلة السابقة موجباً، وتحت هذه الظروف، يكون E أكبر من E° قياسياً. وإذا كانت هذه النسبة أكبر من 1، فإن E أصغر من E° .

تذكر أن تراكيز المواد الصلبة (والسوائل النقية) لا تظهر في تعبير Q (انظر ص 505).

مثال 6.19

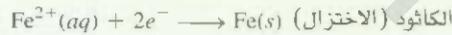
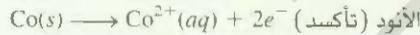
توقع ما إذا كان التفاعل الآتي سيحدث تلقائياً كما هو مكتوب وعند 298 K :



إذا علمت أن $(\text{Co}^{2+}) = 0.15 \text{ M}$ و $(\text{Fe}^{2+}) = 0.68 \text{ M}$

الاستراتيجية: بسبب أن التفاعل لا يجري تحت الظروف القياسية (التراكيز ليست 1 M)، فسنحتاج إلى استخدام معادلة نيرنست [المعادلة (8.19)] لحساب E لهذه الخلية الجلفانية وعندها نجد تلقائياً التفاعل. يمكن حساب E° القياسية باستخدام جهود الاختزال القياسية المبينة في الجدول 1.19. تذكر أن المواد الصلبة لا تظهر في حاصل قسمة التفاعل (Q) في معادلة نيرنست. ولاحظ أن مولين من الإلكترونات ينتقلان لكل مول من التفاعل، أي إن $n = 2$.

الحل: تفاعلات الخلية النصفية هي:



$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^\circ &= E_{\text{cathode}}^\circ - E_{\text{anode}}^\circ \\ &= E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ - E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^\circ \\ &= -0.44 \text{ V} - (-0.28 \text{ V}) \\ &= -0.16 \text{ V} \end{aligned}$$

ومن المعادلة (8.19) نكتب

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q \\ &= E^\circ - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ &= -0.16 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{0.15}{0.68} \\ &= -0.16 \text{ V} + 0.019 \text{ V} \\ &= -0.14 \text{ V} \end{aligned}$$

وبسبب أن E سالبة، فالتفاعل غير تلقائي في الاتجاه الذي كتب فيه.

مسائل مشابهة 19.29، 19.30.

تمرين تطبيقي: هل التفاعل الآتي سيحدث تلقائياً عند 25°C ، إذا علمت أن $[\text{Fe}^{2+}] = 0.60 \text{ M}$ و $[\text{Cd}^{2+}] = 0.010 \text{ M}$ ؟



لنفترض الآن أننا نريد أن نعرف بأي نسبة لـ $[Co^{2+}]$ إلى $[Fe^{2+}]$ يصبح التفاعل في المثال 6.19 تلقائياً. يمكننا استخدام المعادلة (8.19) كالآتي:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q$$

عندما $E = 0$, يكون $K = Q$.

نضبط أولاً أن E يساوي صفراً، الذي يعني حالة الاتزان.

$$\begin{aligned} 0 &= -0.16 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[Co^{2+}]}{[Fe^{2+}]} \\ \ln \frac{[Co^{2+}]}{[Fe^{2+}]} &= -12.5 \\ \frac{[Co^{2+}]}{[Fe^{2+}]} &= e^{-12.5} = K \\ K &= 4 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

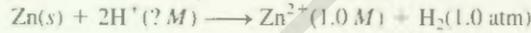
أو

وعلي، لكي يكون التفاعل تلقائياً، يجب أن تكون النسبة $[Co^{2+}]/[Fe^{2+}]$ أقل من 4×10^{-6} وهذه تجعل E موجبة. وكيمييين المثال 7.19، إذا تضمن تفاعل الخلية غازات، فيجب التعبير عن تراكيزها بالجو (atm).

مثال 7.19

عتبر الخلية الجلفانية الموضحة في الشكل 4.19 (أ). وفي تجربة معينة وجد أن emf (E) للخلية يساوي 0.45 V عند 25°C . افترض أن $[Zn^{2+}] = 1.0 \text{ M}$ و $P_{H_2} = 1.0 \text{ atm}$. احسب التركيز المولاري لـ H^+ .

استراتيجية: المعادلة التي تربط emf القياسية مع emf غير القياسية هي معادلة نيرنست. التفاعل كلي للخلية هو:



سعملنا بقيمة emf الخلية (E)، نطبق معادلة نيرنست، ونحلها لإيجاد قيمة $[H^+]$. لاحظ أن مولين من إلكترونات ينتقلان لكل مول من التفاعل، أي إن $n = 2$.

حل: كما رأينا سابقاً (ص 649)، emf القياسية (E°) للخلية تساوي 0.76 V . ومن المعادلة (8.19)

نكتب

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q \\ &= E^{\circ} - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln \frac{[Zn^{2+}]P_{H_2}}{[H^+]^2} \\ 0.54 \text{ V} &= 0.76 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{(1.0)(1.0)}{[H^+]^2} \\ -0.22 \text{ V} &= \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{1}{[H^+]^2} \\ 17.1 &= \ln \frac{1}{[H^+]^2} \\ e^{17.1} &= \frac{1}{[H^+]^2} \\ [H^+] &= \sqrt{\frac{1}{3 \times 10^7}} = 2 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

(يتبع)

تحقق، يعني إعطاء قيمة emf (E) للخلية في حالتها غير القياسية بأن المواد المتفاعلة عميماً ليست في حالتها القياسية. ويكون كل من Zn^{2+} و H_2 في الحالة القياسية فإن $[H^+] = 1.0 M$.

تمرين تطبيقي، ما هي emf الخلية الجلفانية المكونة من التفاعل النصفي Cd^{2+} / Cd و لتفاعل النصفي $Pt / H^+ / H_2$. إذا علمت أن $[Cd^{2+}] = 0.20 M$ و $[H^+] = 0.16 M$ و $P_{H_2} = 0.80 atm$

أظهر المثال 7.19 أن الخلية الجلفانية التي يتضمن تفاعلها أيونات H^+ يمكن استخدامها لقياس $[H^+]$ أو pH . وعلى كل حال، فإنه لا يمكن استخدام قطب الهيدروجين (انظر الشكل 3.19) في الأعمال المخبرية عادة، ولأن هذا الاستخدام غير عملي. لذا، نستخدم القطب الزجاجي الموضح في الشكل 6.19 بدلاً منه. يتكون هذا القطب من غشاء زجاجي رقيق جداً يسمح لأيونات H^+ بالنضوح من خلاله. يطل سلك من الفضة بأكسيد الفضة، ويغمر في محلول حمض الهيدروكلوريك المخفف. وعندما يوضع القطب في محلول يملك pH يختلف عن pH المحلول الداخلي، ينشأ فرق جهد بين جانبي الغشاء، ويمكن تتبعه باستخدام قطب مرجع. ويتم قياس emf لخلية القطب الزجاجي وللقطب المرجع باستخدام مقياس الجهد المعايير مع وحدات ال pH .

خلايا التركيز Concentration Cells

لأن جهد القطب يعتمد على تراكيز الأيونات، فمن الممكن بناء خلية جلفانية من خليتين نصفيتين مكونة من لمواد نفسها، لكنها تختلف من حيث الأيونات. تسمى مثل هذه الخلية خلية التركيز.

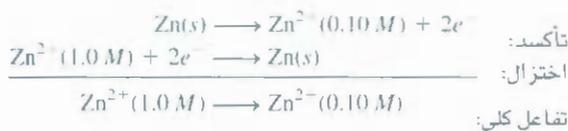
لتعدّ أنه تم وضع أقطاب من الخارصين في محلولين مائيين من كبريتات الخارصين بتراكيز $0.10 M$ و $1.0 M$. توصل المحلولات عن طريق جسر ملحي، ويربط القطبان عن طريق قطعة سلك بترتيب مشابه لما هو موضح في الشكل 1.19. وطبقاً لمبدأ ليشاتليه، يزداد الميل للاختزال.



بزيادة تراكيز أيونات Zn^{2+} . لذا، سيجري الاختزال في الإناء الأكثر تركيزاً، في حين يجري التأكسد في الحباب الأكثر تخفيفاً. ومخطط الخلية هو:



والتفاعلات النصفية هي:



و emf للخلية هي

$$E = E^\circ - \frac{0.0257 V}{2} \ln \frac{[Zn^{2+}]_{dil}}{[Zn^{2+}]_{conc}}$$

الرمزان السفليان "dil" و "conc" يعنيان تراكيز $0.10 M$ و $1.0 M$ على التوالي. و E° لهذه لخلية يساوي صفراً (يتضمن القطب نفسه ونوع الأيونات نفسه كذلك)، لذا وتكون emf خلايا التركيز صغيرة، وتتأقص بشكل مستمر خلال عمل الخلية لحين تساوي التراكيز في كلا النوعين تقريباً. وعندما تكون تراكيز الأيونات في النوعين هي نفسها، تصبح E صفراً. ولا يحدث أي تغيير فيما بعد.

مسألة مشابهة 32.19



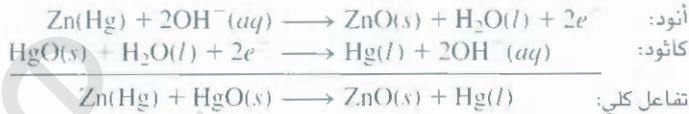
الشكل 6.19

القطب الزجاجي المستخدم قريباً للقطب المرجع في مقياس ال pH .

وفي الواقع، فإن هذه المعادلة مبسطة جداً لعملية معقدة، ويكون الجهد الناتج عن طريق الخلية الجافة 1.5 V تقريباً.

بطارية الزئبق The Mercury Battery

تستخدم بطارية الزئبق بشكل مكثف في الطب والصناعات الإلكترونية، وهي أكثر ثباتاً من الخلية الجافة. تحنط البطارية في أسطوانة من الفولاذ الذي لا يصدأ. ويتكون أنود بطارية الزئبق من الخارصين (مجم مع الزئبق) ويوجد بتماس مع إلكتروليت قلوي قوي يحتوي على أكسيد كل من الخارصين والزئبق (II) (الشكل 18.19). وتفاعلات الخلية هي:

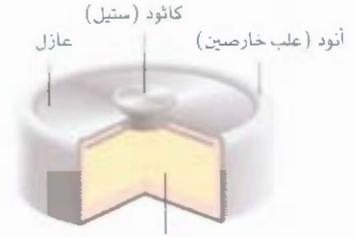
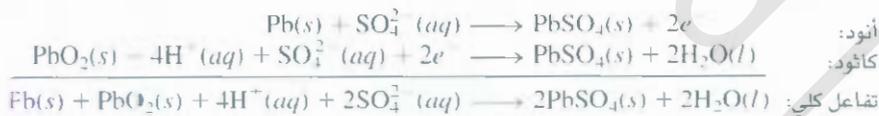


وبسبب عدم وجود تغيير في تركيب الإلكتروليت خلال عمل الخلية، فإن التفاعل الكلي للخلية يتضمن مواد صلبة فقط. توفر بطارية الزئبق جهداً ثابتاً أكثر (1.35 V) من الجهد الثابت الذي توفره خلية ليكلانش. وتمتلك الخلية أيضاً سعة عالية بشكل ملحوظ وعمر طويل.

وبسبب هذه المواصفات المميزة لبطارية الزئبق، فهي تستخدم في تنظيم دقات القلب، وساعات اذان، والساعات، ومقاييس الضوء.

بطارية الخزن الرصاصية The Lead Storage Battery

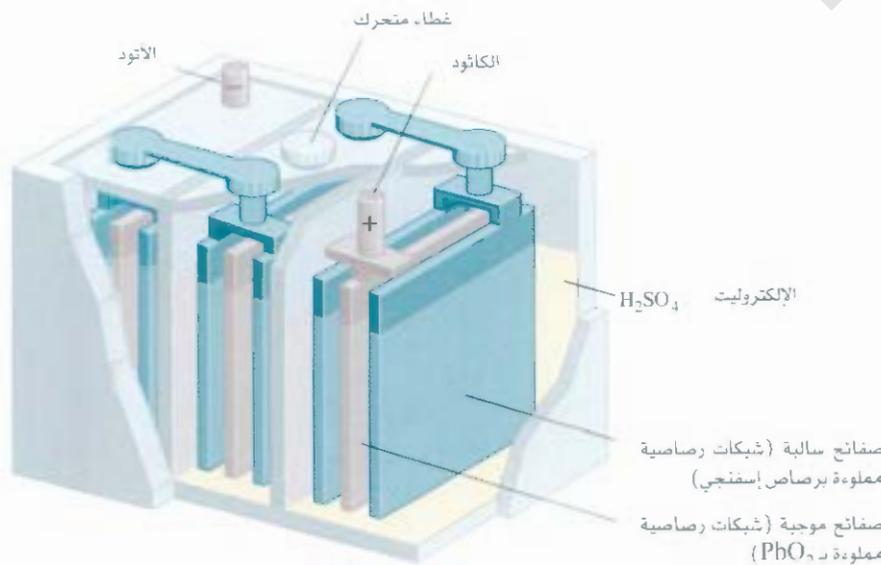
تستخدم بطارية الخزن الرصاصية بشكل واسع في السيارات، وتتكون من ست خلايا متشابهة تربط معاً كسلسلة. وكل خلية تتكون من أنود من الرصاص، وكاثود من أكسيد الرصاص (PbO_2) مكتظة على صفيحة فلزية (الشكل 9.19). يُغمر كل من الكاثود والأنود في محلول مائي من حمض الكبريتيك، الذي يعمل كإلكتروليت. وتفا ملامت الخلية هي:



الشكل 8.19 مقطع داخلي لبطارية الزئبق.

الشكل 8.19

مقطع داخلي لبطارية الزئبق.

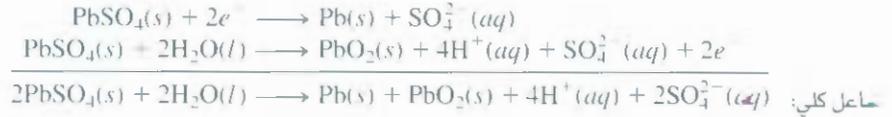


الشكل 9.19

مقطع داخلي لبطارية الخزن الرصاصية. يكون تركيز محلول حمض الكبريتيك تحت ظروف العمل الاعتيادية 38% كتلياً.

تتج كل خلية 2 V تحت ظروف العمل الاعتيادية. وبمجموع 12 V من الخلايا الست، حيث تستخدم بوصفها قدرة لمل الدائرة الكهربائية في السيارة وأنظمتها الكهربائية الأخرى. وتوند بطارية الخزن الرصاصية كمية كبيرة من التيار في زمن قصير، كالوقت اللازم لبدء عمل المحرك.

وبشكل مفاير لخلية ليكلانش وبطارية الزئبق، فإن بطارية الخزن الرصاصية قابلة لإعادة شحنها، وإعادة الشحن للبطارية يعني عكس التفاعل الكهروكيميائي بتسليط جهد خارجي على الكاثود والأنود (يسمى هذا النوع من العمليات التحلل الكهربائي، انظر ص 668). وتفاعلات إعادة شحن وملء المواد الأصلية هي:



وتفاعل الكلي هـ عكس تفاعل الخلية الاعتيادي تماماً.

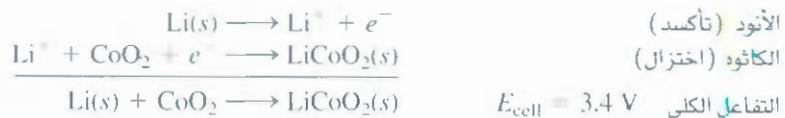
هناك نوعان من عمل خلية الخزن الرصاصية جديران بالملاحظة: أولاً، وبسبب أن التفاعل الكهروكيميائي يستهلك حمض الكبريتيك، يمكن التحقق من مقدار فقدان الشحن للبطارية بقياس كثافة الإلكتروليت عن طريق الهيدروميتر، وكما يعمل دائماً في محطات البنترول، ويجب أن تساوي كثافة الإلكتروليت للبطارية الجيدة والمشحونة بشكل جيد 1.2 g/ml أو أكثر. ثانياً، يعاني السكان القاطنون في المناطق الباردة أحياناً إزعاجاً بسبب عدم اشتغال سياراتهم صباحاً بسبب عدم اشتغال بطارية السيارة. بينت الدراسات الترموديناميكية أن emf لعدد من الخلايا الجلفانية يقل مع نقصان درجة الحرارة، وعلى كل حال، تمتلك بطارية الخزن الرصاصية معامل درجة الحرارة يعدود $(1.5 \times 10^{-4} \text{ V/}^\circ\text{C})$ ؛ أي هناك نقصان في الجهد بمقدار $(1.5 \times 10^{-4} \text{ V})$ لكل نقص بدرجة حرارة واحدة. وعليه، وعلى الرغم من أن التغير بمقدار 40°C في درجة الحرارة، يسبب نقصاً في الجهد بمقدار $6 \times 10^{-3} \text{ V}$ فقط، والذي هو بحدود

$$\frac{6 \times 10^{-3} \text{ V}}{12 \text{ V}} \times 100\% = 0.05\%$$

من الجهد العملي الذي يمثل تغيراً غير مؤثر، فإنه يبدو أن السبب في عطل البطارية هو زيادة لزوجة الإلكتروليت بسبب انخفاض درجة الحرارة، ولكي تعمل البطارية بشكل مناسب، لا بد أن يكون الإلكتروليت مشحوناً كلياً، وعلى كمال، تتحرك لأيونات بصورة بطيئة في المحيط اللزج مؤدية إلى زيادة مقاومة المانع الذي يؤدي إلى نقصان في القدرة الناتجة للبطارية. فإذا تم تدفئة البطارية حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة في يوم شديد البرودة، عندها تستعيد هذه البطارية قدرتها على العمل.

بطارية أيون الليثيوم – The Lithium – Ion Battery

يبين الشكل التخطيطي 10.19 بطارية أيون الليثيوم. يصنع الأنود من مواد فحمية موصلة: الجرافيت عادة الذي يحتوي على فراغات متناهية في الصغر في تركيبها، التي يمكنها احتواء كل من ذرات Na وأيونات Na⁺. ويصنع الكاثود من أكسيد أحد الفلزات الانتقالية مثل CoO₂ الذي يمكنه أيضاً مسك أيونات Li⁺. وللفعالية الكبيرة للفلز، ليبد من استخدام الإلكتروليت غير مائي (ملح مذاب في مذيب عضوي). وخلال عمل البطارية تكون تفاعلات الخلية كالتصنيفية هي:





الشكل 10.19

بطارية أيون الليثيوم. تمر ذرات الليثيوم في الجرافيت الذي يعمل أنودا و CoO_2 الذي يعمل كاثودا. خلال عمل الخلية تهاجر أيونات Li^+ خلال الإلكتروليت اللامائي من الأنود نحو الكاثود. في حين تتساب الإلكترونات خارجياً من الأنود نحو الكاثود لإكمال الدائرة الكهربائية.

ومن أهم فوائد البطارية أن الليثيوم يمتلك أعلى جهد اختزال قياس سالب (انظر الجدول 1.19) ذا، فتقوة اختزاله كبيرة جداً. علاوة على ذلك، الليثيوم هو أخف فلز؛ لذا نحتاج فقط إلى 6.941 g من Li (كثافته الأولية) لإنتاج مبر واحد من الإلكترونات. ويمكن إعادة شحن بطارية أيون الليثيوم مئات المرات دون أن تلتف. وهذه لمميزات المرغوبة تجعل منها ملائمة للاستخدام في: الهواتف الخلوية، والكاميرات الرقمية، والحاسبات المحمولة.

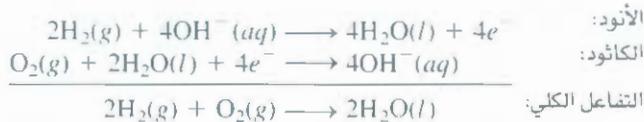
خلايا الوقود Fuel Cells

يعدّ الوقود الحجري المصدر الرئيس للطاقة. ولكن تحويل الوقود الحجري إلى طاقة كهربائية عملية غير مجدية بشكل كبير. لنأخذ حرق الميثان.



ولتوليد الكهرباء، يجب أولاً استعمال الحرارة الناتجة عن التفاعل لتحويل الماء إلى بخار، يشغّل التوربين الذي بدوره يشغّل المولدة. يتم فقد جزء كبير من الطاقة المتحررة على شكل حرارة إلى المحيط في كل خطوة؛ حتى إن أكثر الأماكن كفاءة في توليد القدرة لا تستطيع تحويل أكثر من 40% فقط من الطاقة الكيميائية إلى كهرباء. وبسبب تفاعلات الاحتراق هي تفاعلات تأكسد واختزال، فإن المرغوب أكثر هو إجراء هذه التفاعلات عن طريق العمليّة الكهروكيميائية التي تزيد من إنتاج فاعلية بشكل أكبر. يمكن تحقيق هذا الهدف عن طريق آلة تعرف بـ **خلية الوقود** التي هي خلية جلفانية تحتاج إلى استمرارية تجهيزها في التفاعلات للإبقاء عليها شغالة.

تتكون خلية وقود هيدروجين - أكسجين بصورتها البسيطة من محلول إلكتروليتي مثل محلول هيدروكسيد البوتاسيوم، وقطبين خاملين. تمرر فتحات الهيدروجين والأكسجين خلال وعائي الأنود والكاثود، الشكل 11.19. حيث تحدث التفاعلات الآتية.



ويمكن حساب emf القياسية للخلية على الشكل الآتي، مع أخذ المعلومات من الجدول 1.19:

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^{\circ} &= E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} \\ &= 0.40 \text{ V} - (-0.83 \text{ V}) \\ &= 1.23 \text{ V} \end{aligned}$$

القيمة الموجبة للا emf يعني العملية ستجري تلقائياً

الشكل 11.19

خلية وقود هيدروجين - أكسجين - Ni و NiO
المغمورة في أقطاب الكربون المسامي هي عوامل
مساعدة كهربائية .



سيارة مزودة بخلايا وقود الهيدروجين تم
تصنيعها من قبل جنرال موتورز.



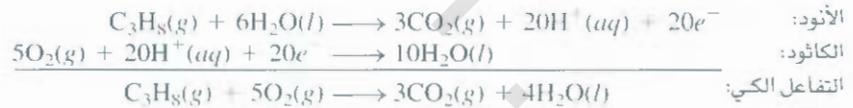
الشكل 12.19

خلية وقود هيدروجين - أكسجين تستخدم في
برامج الفضاء، يستهلك الماء النقي الناتج عن
طريق الخلية من قبل رواد الفضاء .

وعنه، نرى أن تفاعل الخلية تحت الظروف القياسية يجري تلقائياً. لاحظ أن التفاعل هو نفسه تفاعل احتراق الهيدروجين، لكن كلاً من التأكسد والاختزال يحدث بشكل منفصل عند الأنود والكاثود. وكما في البلاتين في قطب الهيدروجين القياسي، فإن الأقطاب تقوم بوظيفتين:

1. توفير التماس كهربائي. 2. توفير السطوح الضرورية للتفكك الابتدائي للجزيئات إلى موادها الذرية، قبل انتقال الإلكترون. هذه عوامل مساعدة كهربائياً. وتعد الفلزات مثل البلاتين والنيكل والروديوم، عوامل مساعدة كهربائياً بشكل جيد أيضاً.

إضافة إلى نظام H₂-O₂. تم تطوير عدد آخر من خلايا الوقود، ومن بين هذه الخلايا، خلية الوقود بربوان - كسجين. تفاعلات الخلية النصفية لها هي:



والعامل الكلي مشابه لتفاعل حرق البروبان في الأكسجين.

تختلف خلايا الوقود عن البطاريات: لأن الأولى لا تخزن الطاقة الكيميائية، وإن هذه الخلايا في حاجة إلى تزويدها بالمواد المتفاعلة باستمرار وإزالة المواد الناتجة عنها باستمرار أيضاً. لذا، فخلايا الوقود تشبه المكثات أكثر من البطاريات.

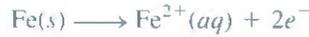
وتتملك خلايا الوقود المصنعة بشكل مناسب كفاءة بحدود 70%، أي ضعف كفاءة مكثات الاحتراق الداخلي تقريباً. إضافة إلى ذلك، فإن مولدات خلايا الوقود لا تسبب ضوضاء، ولا اهتزازاً، وكذلك لا نقللاً حرارياً ولا تلوثاً حرارياً أيضاً، ولا مشكلات أخرى كتلك التي تصاحب عمل مولدات الطاقة التقليدية. ومع ذلك، لا تزال خلايا الوقود غير مستعملة بشكل واسع. المشكلة الأساسية هي انعدام وجود عوامل مساعدة كهربائية رخيصة الثمن تعمل بشكل مناسب مدداً طويلة دون أن تتلوث. والاستخدام الأنجح لخلايا الوقود في وقتنا الحاضر في المركبات الفضائية (المجلد 12، 19).

7.9 التآكل Corrosion

يطلق مصطلح **التآكل** دائماً على تدهور شكل الفلزات عن طريق عملية كيميائية. ويمكننا رؤية أمثلة عدة للتآكل حولنا: منها: صدأ الحديد، والتشوهات فوق الفضة، وتكون الزنجار الأخضر فوق النحاس الأصفر، ويسبب التآكل

خطراً هائلاً على البنايات، والجسور، والسفن، والسيارات. ويكلف تآكل المعادن اقتصاد الولايات المتحدة الأمريكية أكثر من بليون دولار سنوياً! ستناقش هذه الفقرة بعض العمليات الأساسية التي تجري في التآكل بالطرق المستعملة لحماية المعادن منه.

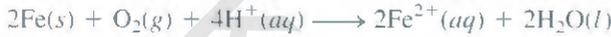
أحد الأمثلة المألوفة إلى حد بعيد للتآكل هو تكوين الصدأ على الحديد. حيث لا بد من وجود الأكسجين وماء لتكوين هذا الصدأ. وعلى الرغم من أن التفاعلات التي تحدث معقدة نوعاً ما، ولم تفسر بشكل تام، لكنه يعتقد أن الخطوة الرئيسية هي كالتالي: تعمل منطقة سطح المعدن بوصفها أنوداً، حيث يجري التأكسد:



وتختزل الإلكترونات المنوحة عن طريق الحديد الأكسجين الجوي إلى الماء عند الكاثود. الذي هو منطقة أخرى من سطح المعدن نفسه:



وتفاعل التأكسد والاختزال الكلي هو:

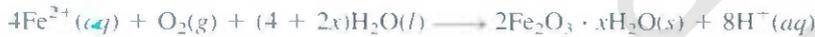


ومن المعلومات في الجدول 1.19، نجد أن emf القياسية لهذه العملية:

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^{\circ} &= E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} \\ &= 1.23 \text{ V} - (-0.44 \text{ V}) \\ &= 1.67 \text{ V} \end{aligned}$$

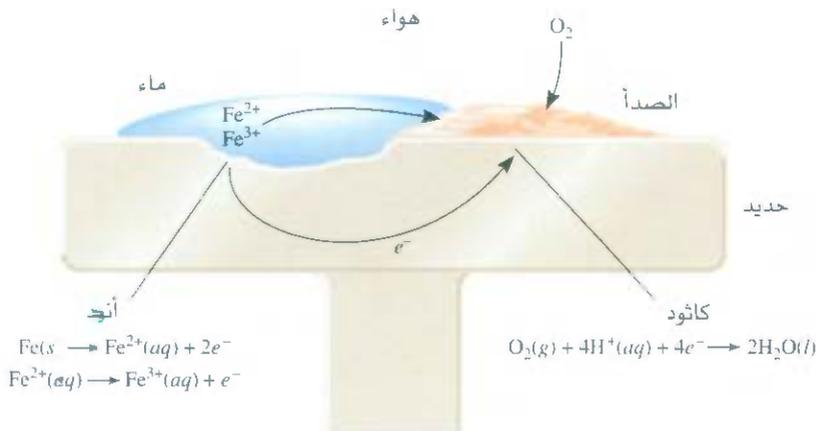
لاحظ أن هذا التفاعل يجري في المحيط الحمضي؛ ويتم تجهيز أيونات H^+ عن طريق تفاعل ثنائي أكسيد الكربون الجوي مع الماء لتكوين H_2CO_3 .

تتأكسد أيونات الحديد المتكونة عند الأنود أكثر عن طريق الأكسجين:



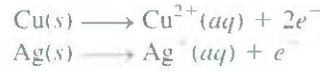
وهذا الشكل الميمه لأكسيد الحديد (III) يعرف بالصدأ. وتتغير مقادير الماء المتحددة مع أكسيد الحديد. لذا، تمثل الصيغة الجزيئية بالشكل $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

يوضح الشكل 13.19 ميكانيكية تكون الصدأ. وتكتمل الدائرة الكهربائية عن طريق هجرة الإلكترونات والأيونات؛ وهذا هو سبب ظهور الصدأ بسرعة في الماء المالح. في الأجواء الباردة، ترش أملاح NaCl و CaCl_2 على الطرق لإذابة الجليد والصقيع. وهذا هو السبب الرئيس لتكوين الصدأ على السيارات.



تأكل المعادن ليس حصراً على الحديد. ولتأخذ الألمنيوم، المعدن المستخدم في أشياء متعددة مفيدة، كتصنيع هياكل الطائرات، وعلب المشروبات الغازية. يمتلك الألمنيوم ميلاً للتأكسد أعلى من ميل الحديد؛ حيث نرى في الجدول 14.19 أن الألمنيوم يمتلك جهد اختزال قياسي سالب أكثر من Fe. وبالاعتماد على هذه الحقيقة فقط، نتوقع أن تآكل هياكل لطائرات ببطء عند تعرضها للعواصف المطرية. وتتحول علب الصودا إلى أكوام من الألمنيوم المتآكل. لكن هذه العمليات لا تحدث، وذلك بسبب أن طبقة أكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) غير الذائبة المتكونة فوق السطح عند تعرض المعدن للهواء تعمل بوصفها واقياً للألمنيوم الذي تحته، حيث تمنع من تآكل الطبقات السفلى. إن صدأ المتكون فوق سطح الحديد، على كل حال، يكون مساهماً جداً، بحيث لا يمكنه منع الطبقة التي تحته من الصدأ، كما يفعل أكسيد الألمنيوم.

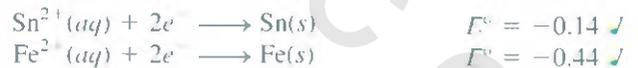
تتآكل معادن عملة مثل النحاس والفضة أيضاً، ولكن بشكل أبطأ بكثير.



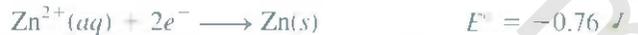
يؤكّد النحاس عند تعرضه للظروف الجوية الاعتيادية. طبقة من كربونات النحاس ($CuCO_3$)، التي هي عبارة عن ماد خضراء تسمى الباتينا، وهذه الطبقة تمنع تآكل الطبقة التي تحته أيضاً. وبشكل مشابه، تكتسي حلي الفضة عند حملها مستها المواد الغذائية طبقة من كبريتيد الفضة (Ag_2S).

تم ابتكار عدد من الطرق لحماية المعادن من التآكل. غاية معظم هذه الطرق منع تكون الصدأ. وأغلب هذه الغايات وضوحاً. هي طلاء سطح المعدن بالأصباغ. على كل حال، إذا تم خدش الطلاء أو قطعه. أو تعريته. فسلكشف المسلحة الصغيرة من المعدن المعري. ويتكون الصدأ تحت طبقة الطلاء. يمكن جعل سطح الحديد غير فعال لتكوين الصد عن طريق عملية تدعى كبت الفعالية (Passivation). تتكون طبقة رقيقة من الأكسيد عندما يعال المعدن مع عامل مؤكسد قوي مثل حمض النيتريك المركز. وغالباً ما تضاف كرومات الصوديوم إلى أجهزة التويد أو الراديتو (المشعاع) لمنع تكون الصدأ.

تقل قابلية الحديد للتأكسد بشكل كبير عندما يخلط مع معادن معينة أخرى لعمل سبيكة. وعلى سبيل المثال، السيلينيس ستيل (الولاذ) سبيكة مكونة من الحديد والكروم، تحمي طبقة أكسيد الكروم المتكونة عليه الحديد من التآكل. يمكن تغطية الحاويات الحديدية بطبقة من معدن آخر مثل القصدير أو الخارصين. ويمكن عمل القصدرة هذا عن طريق عملية إكساء طبقة رقيقة من القصدير فوق الحديد. ويمنع تكون الصدأ طالما بقيت طبقة القصدير سليمة. على كل حال، يظهر الصدأ فوراً حال خدش السطح. وإذا نظرنا إلى جهود الاختزال القياسية، وبحسب مبدأ القادر. نجد أن الحديد يعمل أنوداً. في حين يعمل القصدير كاثوداً في عملية التآكل هذه.



وتتلف عملية حماية الحديد من الصدأ بطريقة طلي الحديد بالخارصين أو جلفنته عن الطلاء بالمعادن الأخرى؛ لكن الخارصين يتأكسد بسهولة أكثر من تأكسد الحديد. (انظر الجدول 14.19).



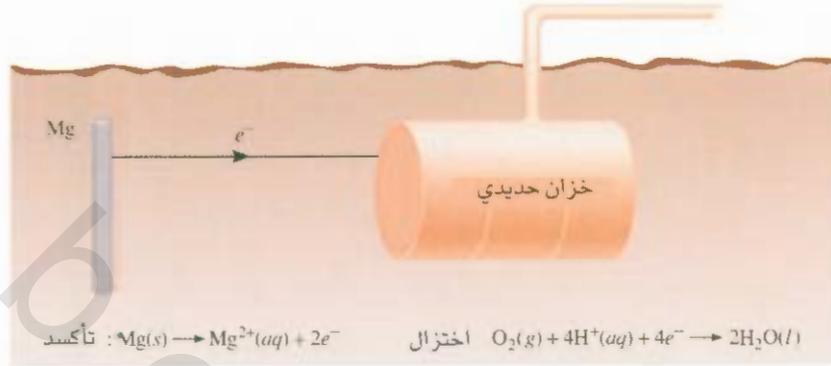
لذا، حتى عندما يتكشف الحديد عند الخدش، يبقى الخارصين هو المهاجم. وفي هذه الحالة يعمل فلز الخارصين أنوداً، والحديد كاثوداً.

الحماية الكاثودية هي عملية يعمل فيها المعدن المراد حمايته من التآكل كاثوداً في أي مقدار في الخلية الجلفانية. يوضح الشكل 14.19 كيف تتم حماية مسامير حديدية من التآكل عن طريق ربطها مع قطعة من الخارصين. ومن دوء هذه الحماية، ستصدأ المسامير بسرعة عند تعرضها للماء. ويمكن منع تآكل الأنابيب الحديدية تحت الأرض، والجزائات الحديدية، أو اختزال تأكلها بشكل كبير عن طريق ربطها مع معادن مثل الخارصين أو الماغنسيوم، التي تتعسد بسرعة أكثر من الحديد (الشكل 14.19).



الشكل 14.19

المسامير الحديدية الذي تمت حمايته كاثودياً عن طريق قطعة من شريط الخارصين لا يصدأ في الماء. في حين يصدأ المسامير الحديدية بسرعة إذا لم تتم حمايتها بهذه الطريقة.



الشكل 15.19

خزان حديدي (كاثود) محمي كاثودياً عن طريق الماغنسيوم، الفلز الأكثر كهروإيجابية (الأنود). وبسبب أن الماغنسيوم هو المستهلك فقط في العملية الكهروكيميائية، يسمى في بعض الأحيان الأنود المضحى.

8.19 التحلل الكهربائي Electrolysis

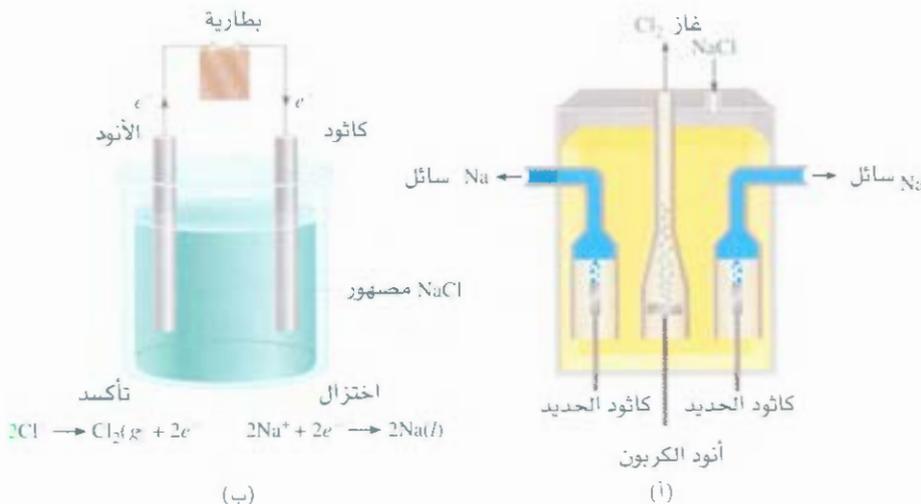
على نقيض تفاعلات الأكسدة والاختزال التي يتم عن طريقها تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية، فإن التحلل الكهربائي عملية تستخدم فيها الطاقة الكهربائية لجعل تفاعل كيميائي غير تلقائي يحدث تلقائياً. الخلية الإلكتروليتية هي الجهاز الذي يعمل به التحلل الكهربائي. المبادئ التي يعمل بها التحلل الكهربائي هي نفسها للعمليات التي تحدث في الخلايا الجلفانية، وسنناقش هنا ثلاثة أمثلة على التحلل الكهربائي تعتمد على هذه المبادئ، ومن ثم سننظر إلى السمات الكمية للتحلل الكهربائي.

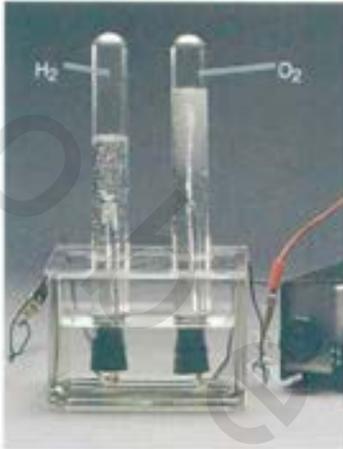
التحلل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم Electrolysis of Molten Sodium Chloride

كلوريد الصوديوم في حالته المنصهرة مركب أيوني، ويمكن تحليله كهربائياً لتكوين معدن الصوديوم والكلور. الشكل 16.19 (أ) هو مخطط لخلية داوونز (Downs)، التي تستخدم بشكل واسع في التحليل الكهربائي لـ $NaCl$. في مصهور $NaCl$ الأيونات الموجبة والسالبة هي Na^+ و Cl^- على التوالي. الشكل 16.19 (ب) هو مخطط مبسط تظهر فيه التفاعلات التي تجري عند الأقطاب. تحتوي خلية التحليل الكهربائي زوجاً من الأقطاب يربط مع بطارية تعمل البطارية دافعاً للإلكترونات نحو الكاثود، حيث يجري الاختزال، وسحب للإلكترونات من الأنود، حيث يجري

الشكل 16.19

(أ) ترتيب عملي يسمى خلية داوونز تستخدم للتحلل الكهربائي لمصهور $NaCl$ ($m.p = 801^\circ C$). وقلز الصوديوم المتكون عند الكاثود يكون بحالته السائلة، وبسبب أن قلز الصوديوم السائل أقل كثافة من مصهور $NaCl$. لذا يطفو الصوديوم على السطح كما يظهر في الشكل ويجمع هكذا. ينتج غاز الكلور عند الأنود ويجمع في الأعلى. (ب) مخطط مبسط يظهر تفاعلات الأقطاب خلال عملية التحلل الكهربائي لمصهر $NaCl$. وتستخدم البطارية لجعل التفاعلات غير التلقائية تحدث بصورة تلقائية.

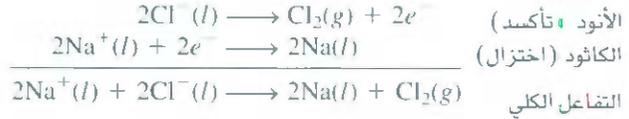




الشكل 17.19

مقياس مصغر لجهاز التحليل الكهربائي للماء.
حجم غاز الهيدروجين المتولد (العمود إلى
اليسار) ضعف حجم غاز الأكسجين (العمود
إلى اليمين).

التأكسد. وأما التفاعلات عند الأقطاب فهي:

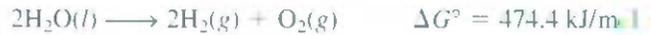


وهذه العملية هي المصدر الرئيس لفلز الصوديوم النقي وغاز الكلور.

يظهر التخزين النظري أن قيمة E° للعملية الكلية هو بحدود -4 V ، الذي يعني أن هذه العملية غير تلقائية. يجب تجهيز 4 V على الأقل عن طريق بطارية لإجراء هذا التفاعل. عملياً، تحتاج العملية إلى جهد أعلى من ذلك. وهذا ضروري لعدم كفاءة عملية التحلل الكهربائي بسبب فوق الجهد، الذي سيناقش بعد قليل.

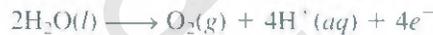
التحلل الكهربائي للماء Electrolysis of Water

إذ الماء الموضوع في إناء تحت الظروف الجوية (1 atm و 25°C) لا يتفكك تلقائياً إلى غازي الهيدروجين والأكسجين؛ لأن كمية التغير في الطاقة الحرة القياسية لهذا التفاعل موجبة وكبيرة.



على كل حال، يمكن للتفاعل أن يستحث ليجري تلقائياً في خلية مثل المبينة في الشكل 17.19. تتكون خلية التحلل الكهربائي هذه من زوج من الأقطاب مصنعة من فلزات خاملة مثل البلاتين، تغمر في الماء، ولا يحدث أي شيء عند ربط هذه الأقطاب مع بطارية بسبب عدم وجود كفاية من الأيونات في الماء النقي لجعل التيار الكهربائي يسري في الدائرة الكهربائية (تذكر أن الماء النقي عند 25°C يحتوي فقط على $1 \times 10^{-7}\text{ M}$ من أيونات H^+ و $1 \times 10^{-7}\text{ M}$ من أيونات OH^-). ولكن من الناحية الأخرى، يحدث التفاعل بسرعة إذا تم في محلول 0.1 M من H_2SO_4 ، بسبب وجود عدد كافٍ من الأيونات لتستحث التيار الكهربائي. حيث نشاهد خروج فقاعات الغازات عند كلا القطبين مباشرة.

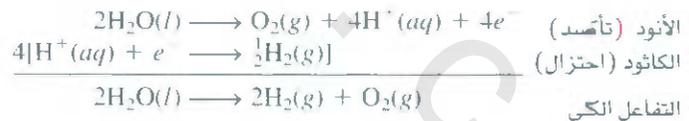
يبين الشكل 18.19 تفاعلات الأقطاب. والعملية عند الأنود هي:



أما عند الكاثود فتكون كالتالي:



ويحل التفاعل الكلي عن طريق



ولاحظ عدم استهلاك أي مقدار من H_2SO_4 .

بطارية



تأكسد

اختزال



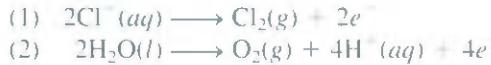
ما هو أقل جهد يحتاج إلى عملية التحلل
الكهربائي هذه؟

الشكل 18.19

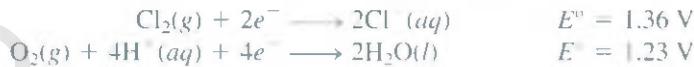
مخطط يبين تفاعلات الأقطاب خلال التحلل
الكهربائي للماء.

التحلل الكهربائي للمحلول المائي لكلوريد الصوديوم Electrolysis of an Aqueous Sodium Chloride Solution

هذه العملية هي الأكثر تعقيداً من بين الأمثلة الثلاثة التي ذكرناها بسبب احتواء المحلول المائي لكلوريد الصوديوم على مواد عدة يمكن أن تتأكسد أو تختزل. وتفاعلات التأكسد التي من الممكن ظهورها عند الأنود هي:



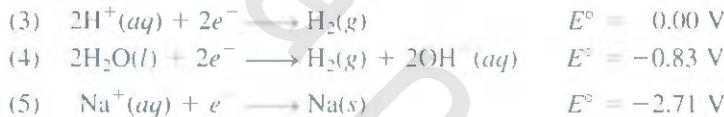
وبالرجوع إلى الجدول 1.19، نجد أن



جهود الاختزال القياسية للمعادلات (1) و (2) ليست مختلفة جداً، ولكن القيم ترجح حدوث تأكسد الماء عند الأنود. على كل حال، وعن طريق التجربة، نجد أن Cl_2 يتحرر عند الأنود، وليس O_2 ! عند دراستنا لعمليات التحلل الكهربائي، نجد أحياناً أن الجهد اللازم للتفاعل أكثر بكثير من جهد القطب المعطى. و**فوق الجهد**، هو الفرق بين جهد القطب والجهد الحقيقي المحتاج لعمل التحلل الكهربائي. وفوق الجهد لتكون O_2 مرتفع جداً، لذلك السبب وتحت ظروف العمل الاعتيادية يتكون غاز Cl_2 حقيقة على الأنود بدلاً من O_2 .

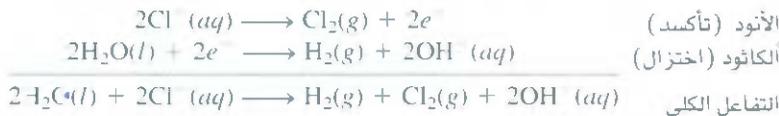
ولأن عملية اختزال Cl_2 أسهل من عملية اختزال O_2 فإنه يترتب على ذلك أن تكون عملية تأكسد Cl^- أكثر صعوبة من تأكسد H_2O عند الأنود.

تفاعلات الاختزال التي قد تظهر على الكاثود هي:



ويهيمن التفاعل (5) بجريانه؛ لأنه يمتلك أعلى جهد اختزال سالب، ويفضل التفاعل (3) على (4) تحت الظروف القياسية. وعند pH تساوي 7 (كما هو الحال في محلول NaCl) يكون كلاهما محتمل الحدوث مع كل حال. ونحتج بشكل عام نستخدم (4) لوصف تفاعل الكاثود بسبب أن تركيز أيونات H^+ منخفض جداً (بحدود 1×10^{-7}) وهذا يؤدي إلى عدم استخدام المعادلة (3).

وعليه، فإن تفاعلات الخلية النصفية في التحلل الكهربائي للمحلول المائي لكلوريد الصوديوم هي:



وكما يبين التفاعل الكلي، فإن تركيز أيونات Cl^- يتناقص خلال عملية التحلل الكهربائي، في حين يزداد تركيز أيونات OH^- . لذا، يمكن الحصول على الناتج العرضي المفيد للعملية NaOH من تبخير المحلول المائي عند نهاية عملية التحلل الكهربائي، وتحرر H_2 و Cl_2 .

بقي أن نعلم الآتي في تحليلنا لعملية التحلل الكهربائي: تختزل الأيونات الموجبة عند الكاثود وتتأكسد الأيونات السالبة على الأرجح عند الأنود، وفي المحلول المائي من الممكن للماء نفسه أن يختزل أو يؤكسد. وتعتمد

مثال 8.19

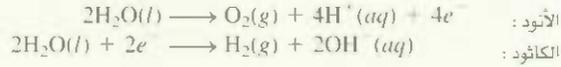
حلل المحلول المائي لـ Na_2SO_4 كهربائياً، باستخدام الجهاز الموضح في الشكل 1.19. فإذا علمت أن المادتين المتكونتين عند الأنود والكاثود هما غازا الأكسجين والهيدروجين، على التوالي فصف التحلل الكهربائي بدلالة التفاعلات الحاصلة عند الأقطاب.

(يتبع)

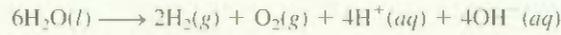
أيون SO_4^{2-} هو القاعدة القوية للحمض الضعيف ($K_a = 1.3 \times 10^{-2}$ ، HSO_4^-). على كل حال، يعدّ مدى التحلل الكهربائي لأيون SO_4^{2-} مهملاً. ولا يتأكسد أيون SO_4^{2-} على الأنود أيضاً.

استراتيجية، قبل النظر إلى تفاعلات الأقطاب، لا بد من الأخذ في الحسبان ما يأتي: (1) بسبب عدم تكلل Na_2SO_4 مائياً ستبقى pH المحلول قريبة من 7. (2) لا تختزل أيونات Na^+ عند الكاثود ولا تؤكسد أيونات SO_4^{2-} عند الأنود. هذه الاستنتاجات تم استخلاصها من التحلل الكهربائي للماء بوجود حمض كبريتيك، وتحلل المحلول المائي لكوريد الصوديوم كما نوقشت سابقاً. لهذا السبب، ستضمن كل من تفاعلات التأكسد والاختزال جزئيات الماء فقط.

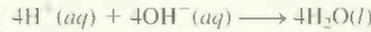
حل، تفاعلات الأقطاب هي:



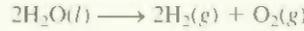
يمكن الحصول على التفاعل الكلي بضرب تفاعل الكاثود عن طريق 2 وإضافته إلى تفاعل الأنود لنحصل على:



ذا سمح لأيونات H^+ ، و OH^- من الاختلاط، فسنحصل على



يصبح التفاعل الكلي



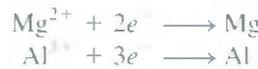
مسألة مشابهة 46.19 (أ)

مربى تطبيقي حلل محلولاً مائياً من $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ كهربائياً، ما النواتج الغازية عند الكاثود والأنود؟ ضمن التحلل الكهربائي عدداً من التطبيقات المهمة في الصناعة، أهمها استخلاص المعادن وتقيتها. نناقش بعض هذه التطبيقات في الفقرة 9.19.

النوع على طبيعة المواد الأخرى الموجودة في المحلول.

السمات الكمية للتحلل الكهربائي Quantitative Aspects of Electrolysis

لقد علّور فاراداي تعامل الكمي مع التحلل الكهربائي أولاً. حيث لاحظ أن كتلة المواد الناتجة (أو المتفاعلات المستهلكة) عند القطب تتناسب طردياً مع كل من كمية الكهرباء المنتقلة عند القطب والكتلة المولية للمواد قيد التحليل. وعلى سبيل المثال، في التحلل الكهربائي لمصهور NaCl ، يخبرنا تفاعل الكاثود بأن ذرة واحدة من Na تنتج عند استقبال أيون Na^- لكتروناً واحداً من القطب. ولاختزال مول واحد من أيونات Na ، وجب أن نجهز عدد أفوجادرو (6.02×10^{23}) من الإلكترونات إلى الكاثود. ومن الناحية الأخرى، فقد أظهرت تكافؤات تفاعل الأنود أن تأكسد أيون Cl^- ينتج جزئية واحدة من الكلور. لذا، فإن تكوين مول واحد من Cl_2 ينتج منه انتقال مولين من الإلكترونات من أيونات Cl^- إلى الأنود. وبصورة مشابهة، نحتاج إلى مولين من الإلكترونات لاختزال مول واحد من أيون Mg^{2+} و 3 مولات من الإلكترونات لاختزال مول واحد من أيونات Al^{3+} :



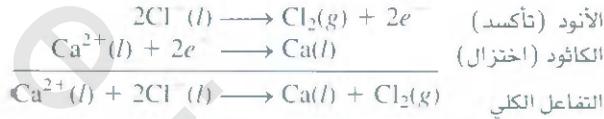
وفي تجربة التحلل الكهربائي، نقيس - عموماً - التيار (بوحدة الأمبير، A) المار خلال خلية التحلل الكهربائي

في زمن معين. والعلاقة بين الشحنة (بوحدة الكولمب، C) والتيار هي:

$$IC = IA \times Is$$

أي إن الكولب يعني كمية الشحنة الكهربائية المارة في أي نقطة من الدائرة الكهربائية في ثاني واحدة، عند يكون التيار أمبيراً واحداً.

يبين الشكل 19.19 الخطوات المتضمنة في حساب كميات المواد الناتجة في عملية التحلل الكهربائي. دعنا نوضح هذه الطريقة آخذين في الحسبان مصهور CaCl_2 في خلية التحلل الكهربائي. لنفترض مرور تيار قدره $A = 0.452$ خلال خلية مدة 1.50 h ما كمية النواتج التي ستتكون عند الأنود والكاثود؟ ولحل هذا السؤال من أسئلة التحلل الكهربائي، نجد أولاً المواد التي ستتأكسد عند الأنود، وأياً ستختزل عند الكاثود. وخيارنا هنا واضح ومحدد: نننا نمتلك فقط أيونات Ca^{2+} و Cl^- في مصهور CaCl_2 . وعليه، نكتب تفاعلات الخلية النصفية والتفاعل الكلي على الشكل الآتي.



تعتمد كميات فلز الكالسيوم وغاز الكلور المتكونة على عدد الإلكترونات المارة خلال خلية التحلل الكهربائي التي تعتمد بدورها على التيار \times الزمن، أو الشحنة:

$$? \text{ C} = 0.452 \text{ A} \times 1.50 \text{ h} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} = 2.44 \times 10^3 \text{ C}$$

وبسبب أن $1 \text{ mol } e^- = 96,500 \text{ C}$ ، وأن مولين من الإلكترونات تحتاج إلى اختزال مول واحد من أيونات Ca^{2+} ، يمكن حساب كتلة فلز Ca المتكون عند الكاثود بحسب الآتي:

$$? \text{ g Ca} = 2.44 \times 10^3 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96,500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Ca}}{2 \text{ mol } e^-} \times \frac{40.08 \text{ g Ca}}{1 \text{ mol Ca}} = 0.507 \text{ g Ca}$$

ويوضح تفاعل الأنود أن مولاً واحداً من الكلور ينتج لكل مولين من e^- من الكهرباء. لذا، تكون كتلة غاز الكلور الناتجة هي:

$$? \text{ g Cl}_2 = 2.44 \times 10^3 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96,500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol } e^-} \times \frac{70.90 \text{ g Cl}_2}{1 \text{ mol Cl}_2} = 0.896 \text{ g Cl}_2$$



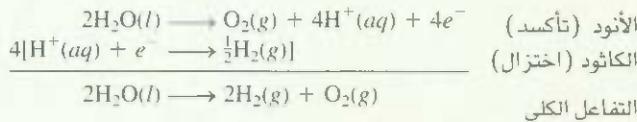
الشكل 9.19

الخطوات اللازمة لحساب مقادير المواد المختزنة أو المتأكسدة في عملية التحلل الكهربائي.

مثال 9.19

مرر تيار 1.26 A خلال خلية تحلل كهربائي تحتوي على محلول حمض الكبريتيك المخفف مدة 744 s . اكتب تفاعلات الخلية النصفية، واحسب حجم الغازات المتولدة عند STP.

الإستراتيجية: رأينا سابقاً (انظر ص 669) أن تفاعلات الخلية النصفية لهذه العملية هي:



وبحسب الشكل 19.19 نجري خطوات التحويل الآتية لحساب كمية O_2 بالمولات:

$$\text{تيار} \times \text{الزمن} \leftarrow \text{كولومات} \leftarrow \text{مولات من } e^- \leftarrow \text{مولات من } \text{O}_2$$

ومن ثم، وباستخدام معادلة الغاز المثالي يمكننا حساب حجم O_2 بالتر عند STP. يمكن استخدام طريقة مشابهة لـ H_2 .

(يتبع)

حسب: نحسب أولاً عدد الكولومات من الكهرباء المارة خلال الخلية:

$$? C = 1.26 A \times 7.44 h \times \frac{3600 s}{1 h} \times \frac{1 C}{1 A \cdot s} = 3.77 \times 10^4 C$$

يتم ثم نحول عدد الكولومات إلى عدد المولات من الإلكترونات.

$$3.77 \times 10^4 C \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96,500 C} = 0.349 \text{ mol } e^-$$

يتم التفاعل التصفي للتأكسد، نرى أن مولاً واحداً من $O_2 = 4$ مولات من e^- . لذا، فإن عدد مولات O_2 المتولدة هي:

$$0.349 \text{ mol } e^- \times \frac{1 \text{ mol } O_2}{4 \text{ mol } e^-} = 0.0873 \text{ mol } O_2$$

يعطي حجم 0.0873 مول من O_2 عند STP عن طريق

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0.0873 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(273 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 1.96 \text{ L}$$

والطريقة للهيدروجين هي نفسها. وللتبسيط: سندمج الخطوتين الأوليتين لحساب عدد مولات H_2

المتولدة

$$3.77 \times 10^4 C \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96,500 C} \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2 \text{ mol } e^-} = 0.175 \text{ mol } H_2$$

ويعطى حجم 0.175 مول من H_2 عند STP عن طريق

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0.175 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(273 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 3.92 \text{ L}$$

تحقق: لاحظ أن حجم H_2 هو ضعف حجم O_2 (انظر الشكل 17.19)، وهو ما نتوقعه بالاعتماد على قانون أفوجادرو (عند درجة الحرارة والضغط ذاتها، يتناسب الحجم طردياً مع عدد مولات الغازات).

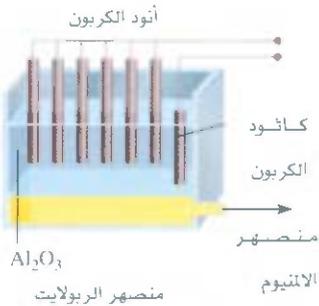
تمرين تطبيقي: مرر تيار ثابت خلال خلية تحلل كهربائي تحتوي على مصهور $MgCl_2$ لمدة 18 h. فإذا تم الحصول على 4.8×10^5 g من Cl_2 ، ما قيمة التيار المار بالمأمبير؟

9.19 التعدين الكهربائي Electrometallurgy

طريق التحلل الكهربائي مفيدة في الحصول على المعدن النقي من خاماته أو لتصفيته (لتنقيته). وتسمى هذه العمليات عند عملها مع التعدين الكهربائي. لقد رأينا في الفقرة الأخيرة كيف يمكن الحصول على معدن الصوديوم العال عن طريق خترال أيونه الموجب في عملية التحلل الكهربائي لمصهور ملح $NaCl$ (ص.668). وهنا سنأخذ مثالين آخرين.

إنتاج معدن الألمنيوم Production of Aluminum Metal

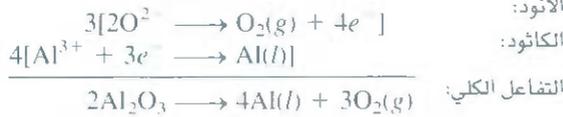
يصنر الألمنيوم عادة من خام البوكسيت ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$). يعامل الخام أولاً لإزالة الشوائب المختلفة، ومن ثم يسخن للحصول على Al_2O_3 اللامائي. يذاب الأكسيد في مصهور الكريوليت (Na_3AlF_6) في خلية هال (Hall)



الشكل 20.19

إنتاج الألمنيوم في عملية التحلل الكهربائي المعتمدة على عملية هال.

للتحلل الكهربائي (الشكل 20.19). تحتوي الخلية على سلسلة من أنودات الكربون، ويصنع الكاثود أيضاً من الكربون الذي هو عبارة عن بطانة داخل الخلية. ويعمل المحلول كهربائياً لإنتاج الألمنيوم وغاز الأوكسجين:



يتفاعل غاز الأوكسجين مع أنودات الكربون عند $1000^\circ C$ (درجة انصهار الكريوليت) لتكوين أحادي أكسيد الكربون، الذي يخرج على شكل غاز. يصرف معدن الألمنيوم السائل ($m.p. 660^\circ C$) إلى قاع الإناء، ومن ثمَّ يمكن تصريفه إلى الخارج.

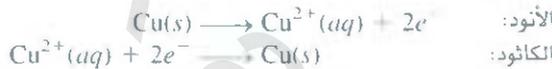


الشكل 21.19

تنقية النحاس بعملية التحلل الكهربائي.

تنقية معدن النحاس Purification of Copper Metal

يحتوي معدن النحاس الذي يحصل عليه من خاماته على عدد من الشوائب، مثل: الخارصين والحديد، والفضة، والذهب. تزال المعادن الأكثر كهروإيجابية عن طريق التحلل الكهربائي التي يعمل فيها النحاس غير النقي أنوداً، في حين يعمل النحاس النقي كاثوداً في محلول حمض الكبريتيك المحتوي على أيونات Cu^{2+} (الشكل 21.19). التفاعلات النصفية هي:



يتم تأكسد الأيونات الفعالة في أنود النحاس، مثل الحديد والخارصين أيضاً عند الأنود، وتدخل إلى المحلول على شكل أيونات Zn^{2+} و Fe^{2+} ، وهي لا تختزل عند الكاثود في الأحوال جميعها. أما المعادن الأقل كهروإيجابية مثل الذهب والفضة فإنها لا تتأكسد عند الأنود. أخيراً، وعند تأكسد أنود النحاس، تهبط هذه المعادن إلى قعر الخلية. وهكذا، تكون المحصلة لعملية التحلل الكهربائي هذه هي انتقال النحاس من الأنود إلى الكاثود. يمتلك النحاس المحضر بهذه الطريقة نقاوة أكثر من 99.5 في المئة، ومن الجدير بالملاحظة أن شوائب المعدن (على الأغلب الفضة والذهب) المتكونة من أنود النحاس هي مركبات ثمينة، غالباً ما يدفع ثمن بيعها للكهرباء المستخدمة لعمل التحلل الكهربائي.

المعادلات المفتاحية

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} \quad (1.19)$$

حساب emf القياسية للخلية الجلفانية.

$$\Delta G = -nFE_{\text{cell}} \quad (2.19)$$

المعادلة تربط التغير في الطاقة الحرة مع emf للخلية.

$$\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{cell}}^{\circ} \quad (3.19)$$

المعادلة تربط التغير في الطاقة الحرة القياسية مع emf القياسية للخلية.

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (4.19)$$

المعادلة تربط emf القياسية للخلية مع ثابت الاتزان.

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K \quad (5.19)$$

المعادلة تربط emf القياسية للخلية مع ثابت الاتزان عند 298 K.

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log K \quad (6.19)$$

المعادلة تربط emf القياسية للخلية مع ثابت الاتزان عند 298 K.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (7.19)$$

معادلة نير نست. لحساب emf الخلية تحت الظروف غير القياسية.

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q \quad (8.19)$$

معادلة نير نست. لحساب emf الخلية تحت الظروف غير القياسية عند 298 K.

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q \quad (9.19)$$

معادلة نير نست. لحساب emf الخلية تحت الظروف غير القياسية عند 298 K.

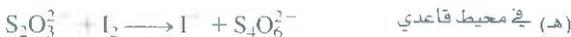
ملخص الحقائق والمفاهيم

1. تتضمن تفاعلات التأكسد والاختزال انتقال الإلكترونات. يمكن موازنة معادلات المثلثة لتفاعلات التأكسد والاختزال باستخدام طريقة التفاعل نصفية.
2. تتضمن التفاعلات الكهروكيميائية جميعها انتقال إلكترونات. لذا، فهي تفاعلات تأكسد واختزال.
3. في الخلية الجلفانية، تنتج الكهرباء عن طريق التفاعل الكيميائي التلقائي. يجري التأكسد والاختزال بشكل منفصل عند الأنود والكاثود، على التوالي. تتساب الإلكترونات خلال الدائرة الكهربائية الخارجية.
4. جزء الخلية الجلفانية هما خلاياها النصفية. والتفاعلات عند الأقطاب هي تفاعلات الخلية النصفية. يسمح الجسر الملحي بانسياب الأيونات بين خلايا النصفية.
5. القوة الدافعة الكهربائية (emf) للخلية هي الفرق بالجهد بين القطبين. في دائرة الكهربائية الخارجية، تتساب الإلكترونات من الأنود نحو الكاثود في الخلية الجلفنية. وفي المحلول، تتحرك الأيونات السالبة في اتجاه الأنود، تتحرك الأيونات الموجبة في اتجاه الكاثود.
6. دعى كمية الكهرباء المحمولة عن طريق مول واحد من الإلكترونات الفارادي، وهو يساوي 96,500 C.
7. تظهر جهود الاختزال القياسية أرجحية تفاعلات الاختزال للخلية النصفية، يمكن استخدامها للتنبؤ بنواتج تفاعلات التأكسد والاختزال وتلقائيتها اتجاهها بين المواد المختلفة.
8. يساوي النقصان في الطاقة الحرة للنظام في تفاعل التأكسد والاختزال إلى الشغل المنجز عن طريق النظام على حساب المحيط، أو $\Delta G = -nFE$.
9. يمكن إيجاد ثابت الاتزان لتفاعل التأكسد والاختزال من القوة الدافعة الكهربائية القياسية للخلية.
10. تعطي معادلة نيرنست العلاقة بين emf الخلية وتركيز المواد المتفاعلة والنااتجة تحت الظروف غير القياسية.
11. تستخدم البطاريات التي تتكون من خلية أو أكثر من الخلايا الجلفانية بشكل واسع بوصفها مصدراً للقدرة التي تحتويها. أفضل البطاريات المعروفة هي الخلية الجافة، مثال هذه خلية نيكلائش. وبطارية الزنك وبطارية أيون الليثيوم، وبطارية الخزن الرصاصية المستخدمة في السيارات، تجهز خلايا الوقود الطاقة الكهربائية من تجهيزها باستمرار بالمواد المتفاعلة.
12. يعدّ تآكل المعادن مثل صدأ الحديد ظاهرة كهروكيميائية.
13. يستخدم التيار الكهربائي من مصدر خارجي لجعل التفاعل الكيميائي غير التلقائي يحدث تلقائياً في خلية التحلل الكهربائي. وتعتمد كمية النواتج المتكونة أو المتفاعلات المستهلكة على كمية الكهرباء المنقولة عند القطب.
14. يقوم التحلل الكهربائي بدور مهم في الحصول على معادن نقية من خاماتها، وفي تنقية المعادن.

الكلمات المفتاحية

تفاعل خلية نصفية، ص 647	قوة دافعة كهربائية	تآكل، ص 665	الأنود، ص 647
معادلة نيرنست، ص 657	(emf) (E)، ص 647	كيمياء كهربائية، ص 643	بطارية، ص 661
فوق الجهد، ص 670	ثابت فارادي، ص 664	تحلل كهربائي، ص 668	الكاثود، ص 647
Emf القياسية (E°)، ص 649	خلية وقود، ص 664	خلية تحلل كهربائي، ص 668	جهد الخلية، ص 667
جهد الاختزال القياسي، ص 648	خلية جلفانية، ص 646		

الأسئلة



موازنة معادلات التأكسد والاختزال

Balancing Redox Equations

أسئلة

1-19 وازن تفاعلات التأكسد والاختزال الآتية باستخدام طريقة التفاعل

النصفية:



- 2.19 وازن تفاعلات التأكسد والاختزال الآتية باستخدام طريقة التفاعل النصفية:
- (أ) في محيط قاعدي $Mn^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow MnO_2 + H_2O$
- (ب) في محيط قاعدي $Bi(OH)_3 + SnO_3^{2-} \longrightarrow SnO_3^{2-} + Bi$
- (ج) في محيط حمضي $Cr_2O_7^{2-} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow Cr^{3+} + CO_2$
- (د) في محيط حمضي $ClO_3^- + Cl^- \longrightarrow Cl_2 + ClO_2$
- 15.19 اعتبر التفاعلات النصفية الآتية:
- $$InO_4(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$$
- $$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$$
- تنبأ فيما إذا كانت أيونات NO_3^- ستؤكسد Mn^{2+} إلى MnO_4^- تحت الظروف القياسية.
- 16.19 تنبأ فيما إذا كانت التفاعلات الآتية ستجري تلقائياً في المحلول المائي عند $25^\circ C$. افترض أن التركيز الابتدائي للمواد المذابة جميعها هو M .



- 17.19 أي المواد في كل زوج من الأزواج الآتية هو الأفضل بوصفه عاملاً مؤكسداً تحت الظروف القياسية؟ (أ) $Br_2(l)$ أم Au^3+ ، (ب) H_2 أم Fe^{2+} ، (ج) Cd^{2+} أم Cr^{3+} ، (د) O_2 في محيط حمضي أم O_2 في محيط قاعدي.
- 18.19 أي المواد في كل زوج من الأزواج الآتية هو الأفضل بوصفه عاملاً مختزلاً تحت الظروف القياسية: (أ) Na أم Li ، (ب) H_2 أم Li ، (ج) Fe^{2+} أم Ag ، (د) Br أم Co^{2+}

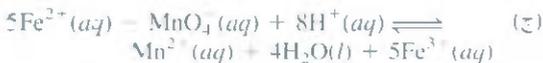
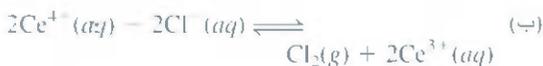
تلقائية تفاعلات التأكسد والاختزال Spontaneity of Redox Reactions

أسئلة مراجعة

- 19.19 اكتب معادلة تربط ΔG° و K مع emf القياسية للخلية. عرف المصطلحات جميعها.
- 20.19 قارن أيهما أسهل: قياس ثابت الاتزان كهروكيميائياً أم قياسه كيميائياً [انظر المعادلة (14.18)].

أسئلة

- 21.19 ما ثابت الاتزان للتفاعل الآتية عند $25^\circ C$ ؟
- $$Mg(s) + Zn^{2+}(aq) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + Zn(s)$$
- 22.19 ثابت الاتزان للتفاعل الآتي:
- $$Sr(s) + Mg^{2+}(aq) \rightleftharpoons Sr^{2+}(aq) + Mg(s)$$
- هو $10^{12} \times 2.69$ عند $25^\circ C$. احسب E° لخلية عملت من الخليتين النصفية Mg/Mg^{2+} و Sr/Sr^{2+} .
- 23.19 استخدم جهود الاختزال القياسية لإيجاد ثابت الاتزان للتفاعلات الآتية عند $25^\circ C$:



الخلايا الجلفانية و $Emfs$ القياسية Galvanic Cells and Standard $Emfs$

أسئلة مراجعة

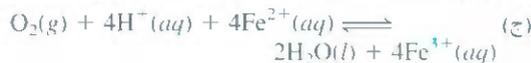
- 3.19 عرف المصطلحات الآتية: الأنود، الكاثود، القوة الدافعة الكهربائية، جهد الاختزال القياسي.
- 4.19 صف المميزات الأساسية للخلية الجلفانية. لماذا تفصل مكونات الخلية عن بعضها؟
- 5.19 ما وظيفة الجسر الملحي؟ ما نوع الإلكتروليت الذي يجب استخدامه في الجسر الملحي؟
- 6.19 ما هو مخطط الخلية؟ اكتب مخطط الخلية للجلفانية المتكونة من قطب Al الموضوع في $1 M$ من محلول $Al(NO_3)_3$ وقطب Ag الموضوع في محلول $1 M$ من $AgNO_3$.
- 7.19 ما الفرق بين التفاعلات النصفية التي نوقشت في عمليات التأكسد والاختزال في الفصل 4 وتفاعلات الخلية النصفية التي نوقشت في الفقرة 2.19؟
- 8.19 بعد تشغيل خلية دانيال بضع دقائق، لاحظ طالب أن emf الخلية بدأ في التناقص. لماذا؟
- 9.19 استخدم المعلومات في الجدول 1.2 واحسب ثابت فاراداي.
- 10.19 ناقش تلقائية التفاعل الكهروكيميائي بدلالة emf القياسية (E_{cell}°) للتفاعل.

أسئلة

- 11.19 احسب emf القياسية لخلية تستخدم Mg/Mg^{2+} و Cu/Cu^{2+} بوصفها تفاعلات خلية نصفية عند $25^\circ C$. اكتب تفاعل الخلية التي تجري تحت الظروف القياسية.
- 12.19 احسب emf لخلية تستخدم Ag/Ag^+ و Al/Al^{3+} بوصفها تفاعلات خلية نصفية. اكتب تفاعل الخلية الذي يجري تحت الظروف القياسية.
- 13.19 تنبأ فيما إذا كان باستطاعة Fe^{3+} أن يؤكسد I^- إلى I_2 تحت الظروف القياسية.
- 14.19 أي من العوامل الآتية يمكن أن يؤكسد H_2O إلى $O_2(g)$ تحت الظروف القياسية؟ $H^+(aq)$ أم $Cl^-(aq)$ أم $Cl_2(g)$ أم $Cu^{2+}(aq)$ أم $Pb^{2+}(aq)$ أم $MnO_4^-(aq)$ (في الحمض).

البطاريات وخلايا الوقود Batteries and Fuel Cells

19. احسب ΔG° و K_c للتفاعلات الآتية عند 25°C :



19. تحت الظروف القياسية، أي تفاعل تلقائي سيجري في المحلول المائي الحاوي على أيونات Ce^{4+} و Ce^{3+} و Fe^{3+} احسب ΔG° و K_c لهذا التفاعل.

19. 2. إذا علمت أن $E^\circ = 0.52 \text{ V}$ للاختزال



تأثير التركيز في Emf الخلية

The Effect of Concentration on Cell Emf

أسئلة مراجعة

19. 2. اكتب معادلة نيرنست، ووضح معاني المصطلحات جميعها.

19. 2. اكتب معادلة نيرنست للعمليات الآتية عند درجة حرارة T :

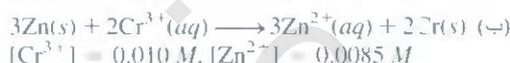
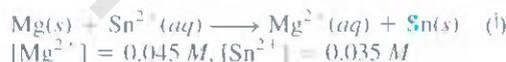


أسئلة

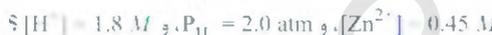
19. 2. ما هو جهد الخلية التي تم عملها

من الخلايا النصفية Zn/Zn^{2+} و Cu/Cu^{2+} عند 25°C إذا علمت أن $[\text{Cu}^{2+}] = 0.15 \text{ M}$ و $[\text{Zn}^{2+}] = 0.25 \text{ M}$

19. 3. احسب E° و E و ΔG لتفاعلات الخلية الآتية:



19. 3. احسب الجهد القياسي للخلية المكونة من الخلية النصفية Zn/Zn^{2+} و SHE، كم سيكون emf الخلية إذا كان



19. 3. ما هو emf الخلية المكونة من الخلية النصفية Pb^{2+}/Pb والخلية النصفية $\text{Pt}/\text{H}^+/\text{H}_2$ إذا علمت أن $[\text{Pb}^{2+}] = 0.10 \text{ M}$ و



19. 3. بالرجوع إلى الترتيب الموضح في الشكل 1.19. احسب النسبة التي عندها يكون التفاعل الآتي تلقائياً عند 25°C :



19. 3. احسب emf خلية التركيز الآتية:



أسئلة مراجعة

19. 35. وضع الفروق بين الخلية الجلفانية الأولية (الخلية التي لا يمكن شحنها). وتلك خلية الخزن (مثل خلية الخزن الرصاصية). التي يمكن شحنها.

19. 36. ناقش منافع خلايا الوقود على محطات القدرة لإنتاج الكهرباء ومضارها.

أسئلة

19. 37. خلية الوقود هيدروجين - أكسجين التي نوقشت في الفقرة 6.19 (أ) ما حجم $\text{H}_2(g)$ المخزن عند 25°C وضغط 155 atm . المحتاج إلى عمل محرك كهربائي لسحب تيار 8.5 A لفترة 3.0 h ؟ (ب) ما حجم (بالتر) الهواء عند 25°C وضغط 1.00 atm اللازم لتمريره في الخلية في الدقيقة الواحدة لعمل هذا المحرك؟ افترض أن 20% من الهواء أكسجين يستهلك من قبل الخلية. لا تؤثر بقية مكونات الهواء في تفاعلات الخلية. افترض سلوك الغاز المثالي.

19. 38. احسب emf القياسية لخلية وقود البروبان التي نوقشت في ص. 665 عند 25°C ، إذا علمت أن ΔG_f° للبروبان هو -23.5 kJ/mol .

التآكل Corrosion

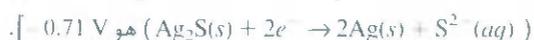
أسئلة مراجعة

19. 39. غالباً ما يتم تغليف الأدوات الحديدية (مثل الصواميل ومفاتيحها بطبقة خفيفة من الكاديوم، وضح عمل هذه الطبقة.

19. 40. الحديد المكلفن هو صفائح الحديد المغلف بالخاصين؛ وعلب القصدير يتم عملها من صفائح حديدية مغلقة بالقصدير. ناقش وظائف هذا التغليف والكيمياء الكهربائية لتفاعلات التآكل التي تجري إذا لامس إلكترويت معين السطح المخدوش لصفائح الحديد المكلفن أو علب القصدير.

19. 41. تحتوي الفضة المخمدة (الفاقد للبريق) على Ag_2S ويمكن إزالة ذلك عن طريق وضع حلي الفضة في كفة تحتوي على محلول إلكترويتي خامل، مثل NaCl . وضح مبدأ الكيمياء الكهربائية لهذه الطريقة.

[جهد الاختزال القياسي لتفاعل الخلية النصفية



19. 42. كيف يعتمد ميل الحديد للصدأ على pH المحلول؟

التحلل الكهربائي Electrolysis

أسئلة مراجعة

19. 43. ما الفرق بين الخلية الجلفانية (مثل خلية دانيال) وخلية التحلل الكهربائي؟

19. 44. ما مساهمة فاراداي في التحلل الكهربائي الكمي؟

أسئلة

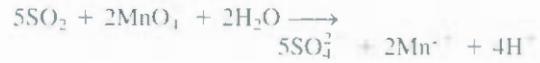
- 45.19 التفاعل النصفى لقطب معين هو:
- $$\text{Mg}^{2+}(\text{molten}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Mg}(s)$$
- احسب عدد جرامات المغنسيوم التي يمكن إنتاجها عن طريق تجهيز 1.00 F لهذا القطب.
- 46.19 اعتبر التحلل الكهربائي لمصهور كلوريد الباريوم BaCl_2 . (أ) اكتب التفاعلات النصفية. (ب) ما عدد جرامات فلز الباريوم التي يمكن الحصول عليها عن طريق تجهيز 0.50 A مدة 30 دقيقة؟
- 47.19 خذ في الحسبان تكاليف الكهرباء. هل إنتاج طن واحد من الصوديوم أرخص من إنتاج طن من الألمنيوم بعملية التحلل الكهربائي؟
- 48.19 إذا علمت أن تكاليف الكهرباء لإنتاج المغنسيوم عن طريق التحلل الكهربائي لمصهور كلوريد المغنسيوم يساوي 155 دولاراً للطن الواحد من المعدن. ما هي التكاليف (بالدولار) من الكهرباء الضرورية لإنتاج (أ) 10.0 طن من الألمنيوم. (ب) 30.0 طناً من الصوديوم. (ج) 50.0 طناً من الكالسيوم؟
- 49.19 أحد التفاعلات النصفية للتحلل الكهربائي للماء هي:
- $$2\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^{-}$$
- فإذا تم جمع 0.076 L من O_2 عند 25°C وضغط 755 mmHg، ما عدد الفاراداي من الكهرباء التي يجب تمريرها في المحلول؟
- 50.19 ما عدد الفاراداي من الكهرباء اللازمة لإنتاج (أ) 0.84 L من O_2 عند 1 atm و 25°C بالضبط من محلول مائي لـ H_2SO_4 : (ب) 1.50 L من Cl_2 عند 750 mmHg و 20°C من مصهور NaCl: (ج) 6.0 g من Sn من مصهور SnCl_2 ؟
- 51.19 احسب كمية Cu و Br_2 الناتجة خلال 1.0 h عند القطب الخامل في محلول CuBr_2 عن طريق تيار 4.50 A.
- 52.19 في عملية تحلل كهربائي للمحلول المائي من AgNO_3 ، ترسبت 0.67 g من Ag بعد مدة زمنية محددة. (أ) اكتب التفاعل النصفى لاختزال Ag^+ . (ب) ما التفاعل النصفى للأكسدة المحتمل؟ (ج) احسب كمية الكهرباء المستخدمة بالكولومات.
- 53.19 مرر تيار ثابت خلال منصهر CoSO_4 حتى تم إنتاج 2.35 g من فلز الكوبلت. احسب عدد الكولومات من الكهرباء المستخدمة.
- 54.19 يسري تيار كهربائي مدة 3.75 h خلال خليتي تحليل كهربائي مربوطتين على التوالي. تحتوي الأولى على محلول AgNO_3 . في حين تحتوي الثانية على محلول CuCl_2 . وخلال هذا الزمن ترسب 2.00 g من الفضة في الخلية الأولى. (أ) ما عدد جرامات النحاس التي ستترسب في الخلية الثانية؟ (ب) ما هو التيار الساري بالأمبير؟
- 55.19 ما معدل الإنتاج في الساعة من غاز الكلور (ب kg) من خلية تحلل كهربائي تستخدم محلولاً مائياً من إلكتروليت NaCl وتحمل تياراً مقداره $1.500 \times 10^3 \text{ A}$ كفاءة الأتود لتأكسد Cl هي 93.0 في المئة.
- 56.19 تم تطبيق الطلاء بالكروم عن طريق التحلل الكهربائي لأجسام معبقة في محلول الداي كرومات. وبحسب التفاعل النصفى (غير الموازن) الآتي:
- $$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) + e^{-} + \text{H}^+(aq) \longrightarrow \text{Cr}(s) + \text{H}_2\text{O}(l)$$
- ما طول المدة (بالساعات) اللازمة لتطبيق الطلاء بالكروم لسمك $1.0 \times 10^{-2} \text{ mm}$ على سيارة مع مساحة سطحية مقدارها 0.25 m^2 في خلية تحلل كهربائي يمرر بها تيار 25.0 A؛ (كثافة الكروم هي 7.19 g/cm^3).
- 57.19 يرسب تمرير تيار 0.750 A مدة 25.0 دقيقة كمية 0.359 g من النحاس من محلول CuSO_4 . من هذه المعلومات، احسب الكتلة المولية للنحاس.
- 58.19 تم ترسب كمية 0.300 g من النحاس من محلول CuSO_4 عن طريق تمرير تيار 3.00 A خلال المحلول مدة 304 s. احسب قيمة ثابت فاراداي.
- 59.19 في تجربة تحلل كهربائي معينة، تم ترسب 1.4 g من Ag في حلية واحدة (تحتوي على محلول مائي من AgNO_3)، في حين ترسب 0.120 g من معدن مجهول X في خلية أخرى يحتوي على محلول مائي من XCl_3 ربطت على التوالي مع خلية AgNO_3 . احسب لكتلة المولية لـ X.
- 60.19 أحد التفاعلات النصفية للتحلل الكهربائي للماء هو:
- $$2\text{H}^+(aq) + 2e^{-} \longrightarrow \text{H}_2(g)$$
- إذا تم جمع 0.845 L من H_2 عند 25°C وضغط 782 mmHg، ما عدد الفاراداي من الكهرباء التي يجب تمريرها في المحلول؟

أسئلة إضافية Additional Problems

- 61.19 لكل من تفاعلات الأكسدة والاختزال الآتية، () اكتب التفاعلات النصفية: (ii) اكتب المعادلة الموزونة للتفاعل الكلي. (iii) جد في أي اتجاه سيجري التفاعل تلقائياً تحت الظروف القياسية.
- (أ) $\text{H}_2(g) + \text{Ni}^{2+}(aq) \longrightarrow \text{H}^+(aq) + \text{Ni}(s)$
- (ب) $\text{MnCl}_4(aq) + \text{Cl}^-(aq) \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + \text{Cl}_2(g)$ في محلول حمضي
- (ج) $\text{Cr}(s) + \text{Zn}^{2+}(aq) \longrightarrow \text{Cr}^{3+}(aq) + \text{Zn}(s)$
- 62.19 تحتاج تأكسد 25.0 mL من محلول يحتوي على Fe^{2+} إلى 20.0 mL من 0.0250 M من $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ في المحيط الحمض. وازن المعادلة الآتية، واحسب التركيز المولاري لـ Fe^{2+} :
- $$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$$

63.19 وجود SO_2 في الهواء هو المسؤول الرئيس عن سقوط الأمطار

الحمضية. يمكن إيجاد تركيز SO_2 عن طريق المعايرة مع محلول قياس من نيرمنجنات وبحسب الآتي:



احسب عد- جرامات SO_2 في عينة من الهواء إذا تم احتياج 7.37 mL من محلول $KMnO_4$ لهذه المعايرة.

64.19 أذيت عينة من الحديد الخام وزن 0.2792 g في فائض من محلول حمض مخفف. حوّل الحديد كله إلى أيونات Fe (II) أولاً، ثم احتاج المحلول إلى 23.30 mL من 0.0194 M $KMnO_4$ لتأكسد إلى أيونات Fe(III). احسب النسبة المئوية بالكتلة للحديد في خامه.

65.19 يمكن إيجاد تركيز بيروكسيد الهيدروجين بشكل مناسب عن طريق معايرته مقابل محلول برمنجنات البوتاسيوم المعيار في محيط حمض وبحسب المعادلة غير الموزونة الآتية:



(أ) وازن المعادلة أعلاه. (ب) إذا احتاجت 36.44 mL من 0.01652 M محلول $KMnO_4$ لتؤكسد بشكل تام 25.00 mL من محلول H_2O_2 ، احسب مولارية محلول H_2O_2 .

66.19 يوجد حمض الأوكزاليك ($H_2C_2O_4$) في نباتات وخضراوات عدة (أ) وازن المسادلة الآتية في محيط حمضي:



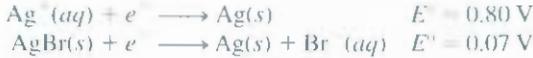
(ب) إذا احتجت عينة 1.00 g من $H_2C_2O_4$ إلى 24.0 mL من 0.0100 M محلول $KMnO_4$ للوصول إلى نقطة التكافؤ، ما النسبة المئوية بالكتلة من $H_2C_2O_4$ في هذه العينة؟

67.19 أكمل الفراغت في الجدول الآتي. بين فيما إذا كان تفاعل الخلية تلقائياً أو غير تلقائي عند الاتزان.

تفاعل الخلية	ΔG	E
		= 0
	> 0	
		= 0

68.19 لا تذوب أوكزالات الكالسيوم (CaC_2O_4) في الماء. تستخدم هذه الخاصية لإيجاد كمية أيونات Ca^{2+} في الدم. تذاب أوكزالات الكالسيوم المعزولة من الدم في حمض، وتتم معايرتها مقابل محلول $KMnO_4$ القياسي وكما وصف في المسألة 66.19. في أحد الاختبارات، وجد أن أوكزالات الكالسيوم المعزولة من عينة 10 mL من الدم تحتاج إلى 24.2 mL من 9.56×10^{-4} M $KMnO_4$ للمعايرة. احسب عدد المليجرامات من الكالسيوم في المليتر الواحد من الدم.

69.19 من المعلومات الآتية احسب ثابت حاصل الذائبة لـ $AgBr$:



70.19 اعتبر خلية جلفانية مركبة من SHE وخلية نصفية تستخدم التفاعل



(أ) احسب جهد الخلية القياس.

(ب) ما تفاعل الخلية التلقائي تحت الظروف القياسية؟

(ج) احسب جهد الخلية عندما $[H^+] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ في قطب الهيدروجين تم تغيره إلى (i) $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ و (ii) $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ وأبقيت العوامل الأخرى جميعها تحت الظروف القياسية.

(د) بالاعتماد على ترتيب هذه الخلية، اقترح تصميمًا لمقياس pH.

71.19 خلية جلفانية مكونة من قطب الفضة بتجانس مع 346 mL من 0.100 M من محلول $AgNO_3$ وقطب الماغنسيوم بتجانس مع 288 mL من 0.100 M $Mg(NO_3)_2$ محلول عند $25^\circ C$.

(أ) احسب E لهذه الخلية عند $25^\circ C$.

(ب) تم سحب تيار من هذه الخلية حتى ترسب 1.20 g من الفضة عند قطب الفضة. احسب E للخلية عند هذه المرحلة من العمل.

72.19 وضح لماذا يمكن تحضير غاز الكلور عن طريق التحلل الكهربائي للمحلول المائي لـ $NaCl$ ، في حين لا يمكن تحضير غاز الفلور عن طريق التحلل الكهربائي للمحلول المائي لـ NaF .

73.19 احسب emf لخلية التركيز الآتية عند $25^\circ C$:



74.19 يعطى تفاعل الكاثود لخلية ليكلانش عن طريق



إذا أنتجت خلية ليكلانش تيار 0.0050 A، احسب عدد الساعات اللازم لتجهيز هذا التيار كي يستمر إذا وجدت ابتدائياً 4.0 g من MnO_2 في الخلية. افترض وجود زيادة من أيونات Zn^{2+} .

75.19 افترض أنه طلب إليك التحقق تجريبياً من تفاعلات القطب الموضحة في المثال 8.19. وإضافة إلى الجهاز والمحلول، فقد أعطيت أيضاً قطعتين من ورق (دوار الشمس) للشمس، واحدة زرقاء والأخرى حمراء. صف الخطوات التي ستبنيها في هذه التجربة.

76.19 منذ سنوات خلت، لم يكن واضحاً فيما إذا كانت أيونات الزئبق (I) توجد في المحلول على شكل Hg_2^{2+} أو Hg^+ . وللتمييز بين هذين الاحتمالين يمكننا وضع النظام الآتي:



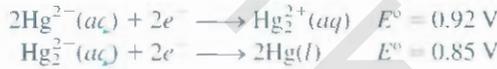
حيث يحتوي المحلول A على 0.263 g من نترات الزئبق (I) في اللتر، ويحتوي المحلول B على 2.63 g من نترات الزئبق (I) في اللتر. فإذا كانت قيمة emf لمثل هذه الخلية 0.0289 V عند $18^\circ C$ ، ماذا تستنج حول طبيعة أيونات الزئبق (I)؟

(ب) في تجربة منفصلة أضيف 25.0 mL من 3.0 M NH_3 إلى محلول CuSO_4 . إذا كانت emf للخلية هي 0.68 V. احسب ثابت التكوين (K_f) لـ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

84.19 في تجربة تحليل كهربائي، مرر طالب الكمية من الكهرباء نفسها خلال خليتي تحليل كهربائي، تحتوي إحداها على ملح النضة، وتحتوي الأخرى على ملح الذهب. وخلال مدة من الزمن ومد أن ما ترسب من الفضة 2.64 g وما ترسب من الذهب 1.61 g على الكاثودات. ما حالة التأكسد للذهب في ملح الذهب؟

85.19 يجب على الأفراد الذين يعيشون في أقطار المناطق الباردة التي يكون فيها الكثير من الصقيع تدفئة مرائب سياراتهم في الشتاء. ما القاعدة الكهروكيميائية لهذه التوصية؟

86.19 إذا أعطيت



احسب ΔG° و K للعملية الآتية عند 25°C :



(التفاعل أعلاه مثال على تفاعلات التناسب التي فيه عنصر معين

بحالة تأكسد واحدة، حيث يؤكسد ويختزل في آن واحد).

87.19 يحصل على غاز الفلور (F_2) عن طريق التحلل الكهربائي لفلوريد الهيدروجين (HF) المسائل المحتوى على فلوريد البوتاسيوم (KF).
(أ) اكتب تفاعلات الخلية النصفية والتفاعل الكلي لهذه العملية. (ب) ما وظيفة KF . (ج) احسب حجم F_2 (بالتر) التي تم معملها عند 24°C و 1.2 atm بعد تحليل المحلول كهربائياً مدة 15 h وتيار 502 A.

88.19 تم تحليل 300 mL من محلول NaCl كهربائياً مدة 6.00 دقيقة. إذا كانت pH المحلول النهائي 12.24، احسب متوسط التيار المستخدم.

89.19 ينقى النحاس صناعياً عن طريق التحلل الكهربائي. يعمل النحاس غير النقي أنوداً، في حين يعمل النحاس النقي ككاثوداً. تقمر الأقطاب في محلول CuSO_4 . وخلال عملية التحلل الكهربائي عند الأنود يدخل النحاس إلى المحلول على شكل Cu^{2+} في حين تختزل أيونات Cu^{2+} عند الكاثود. (أ) اكتب تفاعلات الخلية النصفية والتفاعل الكلي لهذه العملية. (ب) افترض أن الأنود تم تلويثه مع Zn و Fe ، وضح ماذا يحدث لهذه الشوائب خلال عملية التحلل الكهربائي؟ (ج) ما عدد الساعات اللازمة للحصول على 1.00 kg من النحاس مع تيار 9 A و 1.5 V؟

90.19 تم تحليل محلول مائي لملح البلاتين كهربائياً بتمرير تيار 2.50 A مدة 2.00 h ونتيجة لهذا التحلل تكون 9.09 g من Pt لمعدني عند الكاثود. احسب الشحنة التي على أيونات Pt في هذا المحلول.

91.19 اعتبر خلية جلفانية تتكون من قطب الماغنسيوم متماس مع 0.10 M من $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ وقطب الكاديوم متماس مع 1.0 M من $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. احسب E° لهذه الخلية. وارسم مخططاً يبين الكاثود والأنود، واتجاه سيل الإلكترونات.

92.19 تم تمرير تيار شدته 6.00 A خلال خلية تحليل كهربائي تحتوي على

77.19 تم التحلل المائي للمحلول المائي KI المضاف إليه بضع قطرات من دليل الفينولفثالين باستخدام جهاز شبيه بالمبين أدناه.



صف ماذا ستلاحظ عند الأنود والكاثود (معلومة: اليود الجزيئي قليل الذوبان في الماء، ولكن بوجود أيونات I^- يتكون لون بني من أيونات I_3^-).

78.19 تزن قطعة من معدن الماغنسيوم 1.56 g وضعت في 100.0 mL من 0.100 M AgNO_3 عند 25°C . احسب $[\text{Mg}^{2+}]$ و $[\text{Ag}^+]$ في المحلول عند الاتزان. ما كتلة الماغنسيوم المتبقية؟ مع بقاء الحجم ثابتاً.

79.19 صف تجربة يمكنك من إيجاد ماهية كل من الكاثود والأنود في الخلية الجلفانية التي تستخدم أقطاب النحاس والخاصين.

80.19 حُل محلول أضيف إليه حمض كهربائياً باستخدام أقطاب النحاس. سبب مرور تيار ثابت 1.18 A فقدان الأنود 0.584 g من وزنه بعد $1.52 \times 10^3 \text{ s}$.

(أ) ما الغاز الناتج عند الكاثود؟ وما حجمه عند STP؟ (ب) إذا علمت أن شحنة الإلكترون $1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$ احسب عدد أفوجادرو. افترض أن النحاس تم أكسده إلى أيونات Cu^{2+} .

81.19 في تجربة تحليل كهربائي معينة تتضمن أيونات Al^{3+} ، تم الحصول على 60.2 g من Al عندما استخدم تيار 0.532 A، ما عدد الدقائق التي ستستمر بها عملية التحلل الكهربائي؟

82.19 اعتبر تأكسد الأمونيا:



(أ) احسب ΔG° لهذا التفاعل. (ب) إذا تم استخدام هذا التفاعل في خلية وقود، كم سيكون جهد الخلية القياس؟

83.19 تم بناء خلية عن طريق غمر قطعة من النحاس في 25.0 mL من 0.20 M من محلول CuSO_4 وشريط من الخاصين في 25.0 mL من 0.20 M من محلول ZnSO_4 . احسب emf الخلية عند 25°C وتنبأ بما سيحدث إذا أضيفت كمية قليلة من محلول NH_3 المركز إلى (i) محلول CuSO_4 و(ii) محلول ZnSO_4 . افترض بقاء الحجم ثابتة في كلا وعاءي الخلية عند 25.0 mL.

(ب) هل التفاعل التناسبي الآتي يجري تلقائياً؟



(ج) تنبأ بالتفاعل بين الذهب وغاز الفلور.

101.19 احسب E° لتفاعل الزئبق مع $M^{(1)}$ من M من HCl . (ب) M من HNO_3 .

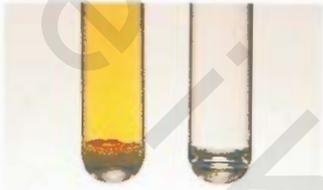
أي الحمضين سيؤكسد Hg إلى Hg_2^{2+} تحت الظروف القياسية؟ هل

يمكنك تشخيص أي أنبوبة اختبار من الأنابيب أدناه تحتوي على



بالاعتماد على جوابك، وضع لماذا يعد التهام كمية قليلة من الزئبق

غير ضار جداً؟



102.19 عند معايرة 25.0 mL من محلول يحتوي على كل من أيونات Fe^{2+}

و Fe^{3+} مع 23.0 mL من 0.0200 M KMnO_4 (في محلول

مخفف من حمض الكبريتيك). تتأكسد أيونات Fe^{2+} جميعها إلى

أيونات Fe^{3+} . ومن بعد. عومل المحلول مع معدن Zn لتحويل أيونات

Fe^{3+} جميعها إلى أيونات Fe^{2+} . أخيراً، أضيف 40.0 mL من محلول

KMnO_4 نفسه إلى المحلول. ولكن "أيونات Fe^{2+} تأكسدت إلى Fe^{3+} .

احسب التركيز المولاري لأيونات Fe^{2+} و Fe^{3+} في المحلول الأصلي.

103.19 اعتبر خلية دانيال الموضحة في الشكل 19.1. عندما تفحص عيانياً،

يظهر الأنود سائبا والكاثود موجبا (تسري الإلكترونات من الأنود نحو

الكاثود). وتتحرك الأيونات السالبة باستمرار في المحلول في اتجاه

الأنود. ما يعني أنه يجب أن يظهر موجبا لنتجه إليه الأيونات السالبة.

وبسبب أن الأنود لا يمكن أن يكون سائبا وموجبا في آن واحد. أعط

توضيحا لهذه الوضعية المتناقضة ظاهرياً.

104.19 تقيم كفاءة بطارية الخزن الرصاصية بالساعات الأمبيرية. أي بمعنى.

عدد الأمبيرات المجهزة بالساعة. (أ) بين أن $3600 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{h}$.

(ب) تمتلك أنودات الرصاص لبطارية خزن رصاصية كتلة كلية مقدارها

406 g. احسب السعة النظرية القصوى للبطارية بالساعات الأمبيرية.

وضح لماذا لا يمكن أبداً الحصول على هذه الكمية من الطاقة من

البطارية عملياً. (معلومة: افترض أن الرصاص كله سيستخدم في

التفاعل الكهروكيميائي. وارجع إلى تفاعلات القطب في الصفحة (I))

احسب E_{cell} و ΔG° للبطارية.

105.19 يتناقص تركيز حمض الكبريتيك في بطارية الخزن الرصاصية

لسيارة على مدى من الوقت من 38.0 في المئة بالكتلة

(الكثافة = 1.29 g/mL) إلى 26.0 في المئة بالكتلة (1.19 g/mL).

افترض بقاء حجم الحمض ثابتاً عند الكثافة = 1.724 mL. احسب

الشحنة الكلية بالكلومات المجهزة عن طريق البطارية. (ب) ما الزمن؟

حمض الكبريتيك المخفف مدة 3.40 h. فإذا كان حجم غاز O_2 المتولد

عند الأنود يساوي 4.26 L (عند STP)، احسب الشحنة

(بالكلومات) على الإلكترون.

19. لا يذوب الذهب في كل من حمض النيتريك المركز ولا حمض

الهيدروكلوريك المركز، وعلى كل حال، يذوب الفلز في مزيج من

الحمضين (جزء واحد من HNO_3 وثلاثة أجزاء من HCl بالحجم).

يسمى الماء الملكي. (أ) اكتب المعادلة المتوازنة لهذا التفاعل. (معلومة: ما

هذه المواد الناتجة HAuCl_4 و NO_2) (ب) ما وظيفة HCl ؟

19. وضع لماذا لا تعطي معظم الخلايا الجلفانية المفيدة جهوداً أكثر من

1.5 V إلى 2.5 V. ما فرص تطوير خلايا جلفانية عملية مع جهود 5 V

أو أكثر؟

19. غمر قضيب فضة و SHE في محلول مائي مشبع من أوكلالات الفضة

$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ عند 25°C . فرق الجهد المقيس بين قضيب الفضة و SHE

هو 0.589 V، والقضيب هو القطب الموجب. احسب ثابت حاصل

الذائبية لأوكلالات الفضة.

19. اخارصين معدن أمفوتيري: أي إنه يتفاعل مع كل من الأحماض

والقواعد. جهد الاختزال القياسي للتفاعل هو -1.36 V.



احسب ثابت التكوين (K_f) للتفاعل



19. استخدم المعومات في الجدول 19.1 لإيجاد فيما إذا كان بيروكسيد

الهيدروجين سيجري بشكل متناسب في المحيط الحمضي أم لا:



19. القيم (وليس الإشارات) لجهود الاختزال القياسية للمعدنين X و Y

هي:



حيث الرمز يعني أن القيمة المبينة هي قيمة E° فقط. عند ربط

الخلايا النصفية ل X و Y، تتساب الإلكترونات من X في اتجاه Y.

وعندما يربط X مع SHE تتساب الإلكترونات من X إلى SHE. (أ) هل

قيم E° للتفاعلات النصفية موجبة أم سالبة؟ (ب) ما emf القياسية

لخلية مصنوعة من X و Y؟

19. تم بناء خلية جلفانية كالتالي: أحد أنصاف الخلية مكون من غمر سلك

من البلاتين في محلول يحتوي على Sn^{2+} من 1.0 M و Sn^{4+} من 1.0 M؛

ونصف الخلية الآخر يملك قضيباً من التانيوم مغموراً في محلول من

1.0 M من Ti^{3+} . (أ) اكتب تفاعلات الخلية النصفية والتفاعل الكلي.

(ب) ما ثابت الاتزان عند 25°C ؟ (c) ما هو جهد الخلية إذا ازداد

تركيز Ti^{3+} بمقدار عشر مرات؟ ($E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}} = -0.34 \text{ V}$)

19. إذا أعطيت جهد الاختزال القياسي لـ Au^{3+} في الجدول 19.1،



أجب عن الأسئلة الآتية: (أ) لماذا لا يفقد الذهب بريقه في الهواء؟

بشكل تام. وأخيراً وضع بعض رقائق الألمنيوم على الكفة بتماس مع الملعقة، وسخن بعدها المحلول إلى نحو 80°C ، وبعد دقائق عدة، أزيلت الملعقة وغسلت بالماء البارد، فاخذت البقع من على الملعقة، واستعادت بريقها ولمعانها الأصليين. (أ) صف بالمعادلات القواعد الكهروكيميائية لهذه الطريقة. (ب) إضافة NaCl بدلاً من NaHCO_3 سيعمل أيضاً بسبب أن كلا المركبين إلكترونيات قوية. ما الفائدة المضافة لاستخدام NaHCO_3 ؟ (معلومة: خذ في الحسبان pH المحلول). (ج) ما الغاية من تسخين المحلول؟ (د) تحتوي بعض مزيلات البقع التجارية على مائع (أو عجينة) هي محلول HCl المخفف. ذلك الملعقة بهذا المائع لإزالة البقع أيضاً. اذكر مضارين من استخدام هذه الطريقة مقارنة بالطريقة الموصوفة هنا.

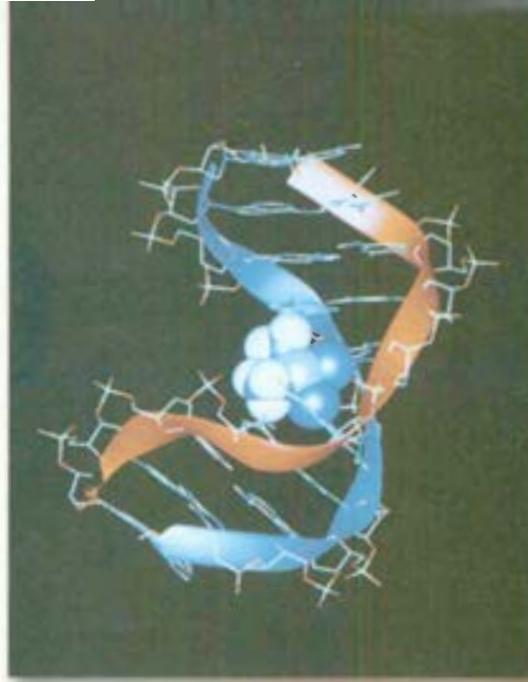
الخارصين هي 7.14 g/cm^3 .

118.19 تم تطل $9.00 \times 10^2 \text{ mL}$ من 0.200 M MgI_2 كهربائياً. ونتيجة للتحلل الكهربائي تولد غاز الهيدروجين عند الكاثود في حين تم تكون ليود عند الأنود. كان حجم الهيدروجين الذي تم جمعه عند 26°C و 779 mmHg مساوياً $1.22 \times 10^3 \text{ mL}$. (أ) احسب الشحنة بالكولوميات المستهلكة في العملية. (ب) ما الزمن (بالدقائق) الذي سيستغرقه التحلل الكهربائي إذا تم استخدام تيار شدته 97.55 A (ج) تكون راسب أبيض في العملية. ما هذا الراسب؟ وما كتلته بالجرامات؟ افترض بقاء حجم المحلول ثابتاً.

119.19 لإزالة بقع (Ag_2S) من على ملعقة فضية، وضع طالب الملعقة أولاً في كفة كبيرة مملوءة بالماء، حيث تم غمر الملعقة بالكامل. ثم أضاف ملاعق عدة من صودا الطبخ (بيكربونات الصوديوم) التي ذابت

إجابة التمارين التطبيقية

H_2	0.38 V	7.19	$5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.19
	$2.0 \times 10^4 \text{ A}$	9.19	1×10^{-42}	4.19
				0.34 V 3.19
			$E = +0.01 \text{ V}$	6.19 نعم
				$\Delta G^{\circ} = -4.1 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$ 5.19



يعطل المسزيلاتين تكرار ونسخ الـ DNA عن طريق التآصر مع الأهلبيج الأزودج التركيب الرئيس هذا للممقد الإضلي لـ DNA، المصور هنا، تم توضيحه عن طريق فريق عمل البروفيسور Stephen Jippard في جامعة (MIT).

كيمياء المركبات التناسقية The Chemistry of Coordination Compounds

مفاهيم أساسية

موضوعات الفصل

المركبات التناسقية: يحتوي المركب التناسقي على أيون معقد أو أكثر، حيث يحيط عدد قليل من الجزيئات أو الأيونات بذرة المعدن أو الأيون المركزي. وعادة يكون من عائلة العناصر الانتقالية. الأشكال الهندسية الشائعة للمركبات التناسقية هي: خطي، رباعي الأوجه، رباعي مسطح ثماني الأوجه.

الربط في المركبات التناسقية: تفسر نظرية المجال البلوري الربط في الأيون المعقد من خلال القوى الكهروستاتيكية. بسبب اقتراب الليجندات من الفلز إلى شطر في طاقة أفلاك d الخمسة. يعتمد مدى الانشطار - يسمى انشطار المجال البلوري - على طبيعة الليجندات. تفسر نظرية المجال لبلوري بنجاح اللون، والخصائص المغناطيسية لكثير من أيونات المعقدات.

المركبات التناسقية في الأنظمة الحية: تقوم المركبات التناسقية بدور واضح في الحيوانات والنباتات. وهي تستخدم بوصفها أدوية علاجية.

- 1.20 صفات العناصر الانتقالية 685
البنية الإلكترونية • حالات التأكسد
- 2.20 المركبات التناسقية 688
عدد تأكسد الفلزات في المركبات التناسقية.
• تسمية المركبات التناسقية
- 3.20 أشكال المركبات التناسقية 693
عدد التناسق 2. • عدد التناسق 4 • عدد التناسق 6
- 4.20 الروابط في المركبات التناسقية: نظرية المجال البلوري 695
انشطار المجال البلوري لمعقدات ثماني الأوجه • اللون • الصفات المغناطيسية • معقدات رباعي الأوجه ورباعي مسطح.
- 5.20 تفاعلات المركبات التناسقية 701
- 6.20 المركبات التناسقية في الأنظمة الحية 702
الهيموجلوبين والمركبات ذات الصلة به • سيسبلاتين (مقرون بلاتين)



نشاط تفاعلي ملخص النشاط

1. رسوم متحركة امتصاص اللون (4.20)

1.20 صفات العناصر الانتقالية

Properties of the Transition Metals

تمتاز العناصر الانتقالية بأن المستوى الفرعي d لديها غير ممتلئ، أو أنها تكون أيونات تحتوي على أفلاك d غير الممتلئة (الشكل 1.20). مجموعة المعادن التي تنتمي للعائلة $Zn - Cd - Hg$ ليس لها هذه البنية الإلكترونية المميزة، مع أنها تسمى أحياناً عناصر انتقالية، ولكنها حقيقة لا تنتمي إلى هذه الفئة). وهذه الصفة هي المسؤولة عن كثير من مميزاتها المشهورة: (أ) اشتغالها على الألوان الخاصة. (ب) تكوين مركبات بارامغناطيسية. (ج) فعالية التحفيز. (د) الميل لتكوين الأيونات المعقدة. وسنركز في هذا الفصل على عناصر الصف الأول من السكندنيوم إلى النحاس، وهي العناصر الانتقالية الأكثر شيوعاً (الشكل 2.20) وبين الجدول 1.20 بعض هذه الصفات.

وفي الدورة الواحدة، كلما اتجهنا من اليسار إلى اليمين يزداد العدد الذري، وتضاف الإلكترونات إلى المدار الخارجي، وتزداد شحنة النواة بإضافة البروتونات. وفي عناصر الدورة الثالثة - من الصوديوم إلى الأرجون - يكون حجب الإلكترونات الخارجية لبعضها ضعيفاً مقابل الزيادة في شحنة النواة. وهكذا، فإن أنصاف الأقطار تنخفض سريعاً كلما اتجهنا من الصوديوم إلى الأرجون، في حين تزداد قيم الكهروسالبية وطاقة التأين بانتظام (انظر الأشكال 5.8 و 5.9 و 9.8).

في العناصر الانتقالية، تكون الاتجاهات مختلفة، وبالنظر إلى الجدول 1.20، نجد أن شحنة النواة تزداد - بالطبع - من السكندنيوم إلى النحاس، ولكن الإلكترونات تضاف إلى المستوى الفرعي الداخلي $3d$. وتحجب إلكترونات d إلكترونات s عن شحنة النواة المتزايدة بتأثير أكبر إلى حد ما من حجب إلكترونات المدار الخارجي لبعضها. ولهذا تنخفض أنصاف الأقطار بسرعة أقل. وللسبب نفسه، فإن الزيادة في الكهروسالبية وطاقات التأين تكون قليلة من السكندنيوم إلى النحاس مقارنة بالزيادة من الصوديوم إلى الأرجون.

وعلى الرغم من أن العناصر الانتقالية أقل كهروموجبية (أو أكثر كهروسالبية) من معادن القلويات أو القلويات الترابية، فإن جهود الاختزال القياسية تشير إلى أن هذه العناصر - عدا النحاس - يجب أن تتفاعل مع الأحماض القوية مثل حمض الهيدروكلوريك لإعطاء غاز الهيدروجين. على الرغم من ذلك، فإن معظم العناصر الانتقالية خاملة تجاه الأحماض، أو أنها تتفاعل معها بصورة بطيئة بسبب طبقة الأكسيد الواقية. ومثال على ذلك، عنصر الكروم.

1 1A																	18 8A
1 H	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112	(113)	114	(115)	116	(117)	(118)

الشكل 1.20

العناصر الانتقالية (المربعات الزرقاء). لاحظ أنه على الرغم من أن عناصر المجموعة $2B$ (Zn, Cd, Hg) يصنفها بعض الكيميائيين بأنها عناصر انتقالية، لكن هذه العناصر وأيوناتها لا تمتلك أفلاكاً فرعية d غير ممتلئة.



سكانديوم (Sc)



تيتانيوم (Ti)



فانديوم (V)



كروم (Cr)



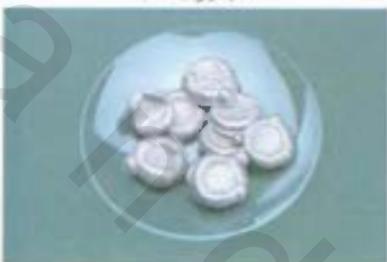
منجنيز (Mn)



حديد (Fe)



كوبلت (Co)



نيكل (Ni)



نحاس (Cu)

الشكل 2.20
معادن الصف الأول الانتقالية.

وعلى الرغم من جهد الاختزال القياسي السالب إلى حد ما، لكنه خامل كيميائياً بسبب تكون طبقة من أكسيد الكروم (III)، Cr_2O_3 على سطحه.

ومن ثم، فإن الكروم يشيع استخدامه بوصفه واقياً، ومضاداً لتآكل العناصر الأخرى. يفيد طلاء الكروم في ديكور مصدات السيارات، وكذلك في بعض الوظائف الأخرى.

البنية الإلكترونية Electron Configurations

لقد نوقشت البنية الإلكترونية للصف الأول من العناصر الانتقالية في الفقرة 9.7. البناء الإلكتروني لعنصر الكالسيوم هو $4s^2 [Ar]$. تضاف الإلكترونات لأفلاك $3d$ وذلك للعناصر التي تبدأ من السكانديوم إلى النحاس. ولهذا، فإن الإلكترونات الخارجية للسكانديوم هي $4s^2 3d^1$ ، ولتيتانيوم $4s^2 3d^2$ وهكذا. والاستثناء هو لعنصري الكروم والنحاس؛ حيث إن البناء الإلكتروني لهما هو $4s^1 3d^5$ ، و $4s^1 3d^{10}$ على التوالي. وهذه الاستثناءات نتيجة للشابية الإضافية المرتبطة بالامتلاء النصفى أو الكامل للمستويات الفرعية $3d$.

وعندما تكون العناصر الانتقالية في الصف الأول كاتيونات، فإن الإلكترونات تنزع من أفلاك $4s$ أولاً، ومن ثم تنزع من أفلاك $3d$. (وهذا هو عكس ترتيب إضافة الإلكترونات في الذرات الطبيعية). فمثلاً، البناء الإلكتروني للإلكترونات الخارجية للأيون Fe^{2+} هو $3d^6$ وليس $4s^2 3d^4$.

السلسلة. والسبب في ذلك أن طاقات التآين تزداد تدريجياً من اليسار إلى اليمين. في حين تزداد طاقة لتآين الثالثة (عندما يزال الإلكترون من فلك $3d$) بشكل أكثر حدة من طاقتي التآين الأولى والثانية؛ لأنه يحتاج إلى طاقة أكثر لإزالة الإلكترون الثالث من المعادن القريبة من نهاية النصف مقارنة بالمعادن القريبة من بداية النصف لذلك، فإن المعادن عند نهاية السلسلة تميل لتكوين أيونات M^{2+} أكثر من أيونات M^{3+} .

تعد حالة التأكسد +7 هي الأعلى للمنتجيز ($4s^2 3d^5$). وتظهر العناصر الانتقالية حالات التأكسد العليا في المركبات ذات العناصر عالية الكهروسالبية مثل الأوكسجين والفلور - مثلاً VF_5 ، CrO_3 و Mn_2O_7 .

تذكر أن الأكاسيد تكون تساهمية وحمضية في حالة امتلاك المعدن رقم تأكسد مرتفع. في حين تكون أيونية وقاعدية إذا كان رقم تأكسد المعدن منخفضاً (انظر الفقرة 11.15).

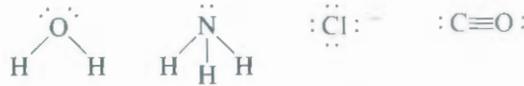
2.20 المركبات التناسقية Coordination Compounds

تميل الفلزات الانتقالية إلى تكوين الأيونات المعقدة (انظر صفحة 597). يتكون المركب التناسقي من الأيون المعقد وأيون آخر يحيط به [لاحظ أن بعض المركبات التناسقية مثل $Fe(CO)_5$ لا تحتوي على أيونات معقدة. لقد نشأ فهمنا لطبيعة المركبات التناسقية من العمل الكلاسيكي للكيميائي السويسري الفرد ويرنر، الذي حضر وميز كثيراً من المركبات التناسقية. ففي عام 1893 عندما كان عمره 26 عاماً، اقترح ما يعرف الآن بنظرية ويرنر في التناسق.

حار الكيميائيون في القرن التاسع عشر في صنف معين من التفاعلات يبدو أنه يتعارض مع نظرية التكافؤ. فمثلاً، تحقق تكافؤ العناصر في كلوريد كوبلت (III) وفي الأمونيا تماماً، ومع ذلك يتفاعلان لتكوين مركب مستقر صيغته $CoCl_3 \cdot 6NH_3$. ولتفسير هذا السلوك، اقترح ويرنر أن معظم العناصر تمتلك نوعين من التكافؤ: أولي، وثانوي. وفي المصطلح الحديث، فإن التكافؤ الأولي يقابل رقم التأكسد. في حين يشير التكافؤ الثاني إلى العدد التناسقي للعنصر. في $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ بحسب ويرنر، فإن للكوبلت تكافؤاً أولياً 3، وتكافؤاً ثانوياً 6.

نستخدم اليوم الصيغة $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ للدلالة على أن جزيئات الأمونيا وذرة الكوبلت تكون أيوناً معقداً؛ أيونات الكلوريد ليست جزءاً من المعقد، ولكن يمسك به بقوى أيونية. ومعظم المعادن في المركبات التناسقية عناصر انتقالية. ولكن ليست كلها كذلك.

تسمى الجزيئات أو الأيونات التي تحيط بالفلز في الأيون المعقد ليجندات (الجدول 2.20). يمكن اعتبار الربط بين المعدن والمتصلات كالتفاعل بين حمض وقاعدة لويس. وكما رأينا في الفقرة 11.16، فإن قاعدة لويس هي المادة التي لها القدرة على منح زوج إلكترونات أو أكثر. وتمتلك كل متصلة زوج إلكترونات غير رابط على الأقل، كما في الأمثلة الآتية:



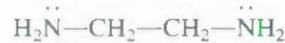
ولهذا تقوم المتصلة بدور قاعدة لويس. ومن ناحية أخرى، فإن ذرة العنصر الانتقالي (سواء متعادلة، أو موجبة الشحنة) تعمل كحمض لويس، حيث تكتسب (أو تشارك) أزواج الإلكترونات من قواعد لويس. ولهذا، فإن روابط فلز - متصلة هي روابط تساهمية تناسقية (انظر الفقرة 9.9).

تسمى الذرة في المتصلة مباشرة مع الفلز الذرة المانحة. فمثلاً، النيتروجين هو الذرة المانحة في الأيون المعقد $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. ويعرف العدد التناسقي في المركبات التناسقية بأنه عدد الذرات المانحة المحيطة بذرة الفلز المركزية في الأيون المعقد. مثال ذلك، العدد التناسقي لـ Ag^+ في $[Ag(NH_3)_2]^+$ هو 2، أما العدد التناسقي لـ Cu^{2+} في $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ فهو 4. في حين أن العدد التناسقي لـ Fe^{3+} في $[Fe(CN)_6]^{3-}$ هو 6. مع العلم أن أعداد التناسق الأكثر شيوعاً هي 4، و6. ولكن أعداد تأكسد 2 و5 أيضاً معروفة.

في البلورة الشبكية فإن عدد التناسق للذرة و الأيون يعرف بعدد الذرات (أو الأيونات التي تحيط بالذرة) أو الأيون

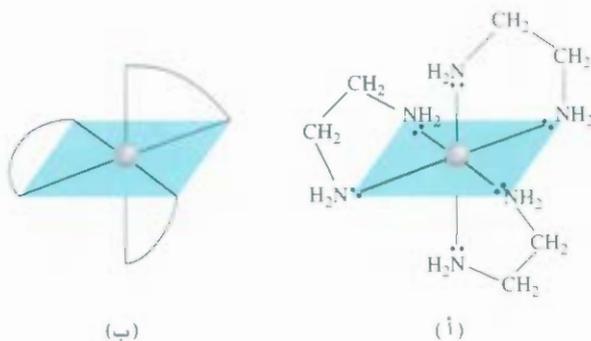
الاسم	بعض الليجندات الشائعة
الاسم	البناء
أمونيا	متصلات أحادية السن $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
أحادي أكسيد الكربون	$:\text{C}\equiv\text{O}:$
أيون كلوريد	$:\text{Cl}:$
أيون سيانيد	$[\text{C}\equiv\text{N}:]^-$
أيون ثيوسيانات	$[\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}:]^-$
ما-	
إيثيلين ثنائي أمين	متصلات ثنائية السن $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$
أيون أوكسلات	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ // \quad // \\ \text{C} \quad \text{C} \\ // \quad // \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]^{2-}$
أيون رباعي أسيتات ثنائي أمين (EDTA)	متصلات متعددة السن $\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ // \quad // \quad // \quad // \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad / \quad \diagdown \quad / \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{N} \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]^{4-}$

يمكن تصنيف الليجندات بحسب عدد الذرات المانحة إلى: أحادية، أوثنائية، أو متعددة السن (انظر الجدول 2.20). جزيئات F_2O ، و NH_3 أحادية السن، حيث يحتوي كل منهما على ذرة مانحة واحدة. أما جزيء إيثيلين ثنائي أمين فهو متصلة ثنائي السن (يختصر أحياناً بالحرفين "ين - en").



حيث ترتبط ذرتا النيتروجين مع ذرة الفلز، كما هو مبين في الشكل 4.20.

تسمى لليجندات ثنائية أو متعددة السن عوامل كلابية؛ لأن لها القدرة على مسك المعدن مثل المخلب. أحد أمثلة الليجندات متعددة السن هو أيون رباعي أسيتات ثنائي أمين إيثيلين (EDTA) وهو يستخدم لإزالة التسمم المعدني (الشكل 5.20) حيث تمكن الذرات الست المانحة جزئياً الـ EDTA من تكوين أيون معقد مستقر جداً مع الرصاص الذي يزال من الدم، ومن ثم يتخلص الجسم منه. يستخدم الـ EDTA لتنظيف بقع المعادن المشعة.



الشكل 4.20

(أ) الشكل معقد كاتيون فلز - ثنائي أمين إيثيلين مثل $[Co(en)_3]^{3+}$. يوجد في كل جزيء ثنائي أمين إيثيلين ذرتا N مانحة. ولهذا، فهو متصلبة ثنائي السن. (ب) الشكل مبسط للكاتيون المعقد نفسه.

عدد تأكسد الفلزات في المركبات التناسقية

Oxidation Number of Metals in Coordination Compounds

تساوي الشحنة الصافية للأيون المعقد مجموع الشحنات على ذرة الفلز المركزية والمتصلات لمحيطتها بها. فمثلاً، في الأيون $[PtCl_6]^{2-}$ ، يمتلك كل أيون كلور عدد تأكسد -1، لذلك، فإن عدد تأكسد Pt يجب أن يكون +4. إذا كانت الليجندات لا تحمل شحنة، فإن عدد تأكسد الفلز يساوي شحنة الأيون المعقد. ولهذا، في $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ، كل NH_3 متعادل. لذلك، فإن عدد تأكسد Cu هو +2.

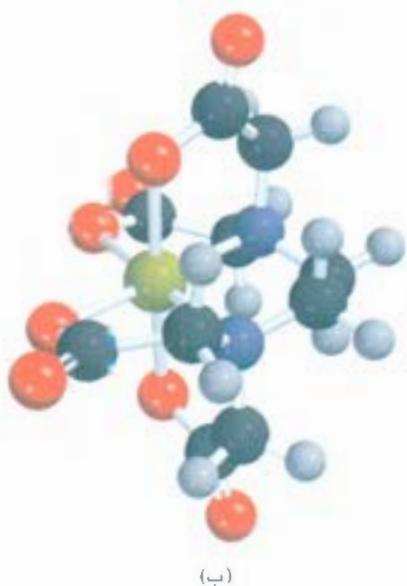
مثال 1.20

حدد رقم التأكسد لذرة الفلز المركزية في المركبات الآتية: (أ) $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]Cl_2$

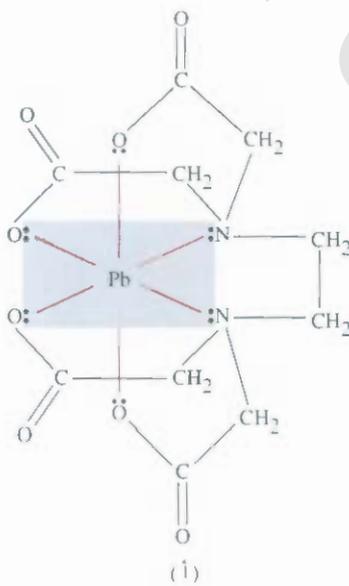
(ب) $Cr(NH_3)_6(NO_3)_3$ (ج) $[Fe(CO)_5]$ (د) $K_4[Fe(CN)_6]$

الاستراتيجية: عدد التأكسد لذرة الفلز يساوي شحنتها. أولاً، نتفحص الأنيون أو الكاتيون الذي يعادل كهربائياً الأيون المعقد. وتمطينا هذه الخطوة شحنة الأيون المعقد الصافي، ثم، ومن طبيعة الليجندات (مشحونة أو متعادلة)، نستطيع أن نستنتج الشحنة الصافية للفلز، ومن ثم عدد التأكسد له.

(يتبع)



(ب)



(أ)

الشكل 5.20

(أ) معقد EDTA مع الرصاص. يحمل المعقد شحنة صافية -2 - لأن كل ذرة أكسجين لديها شحنة سالبة واحدة، في حين يحمل أيون الرصاص شحنتين موجبتين. الأزواج غير الرابطة - فقط - مبيئة على الرسم. (ب) النموذج الجزيئي لمعقد EDTA - Pb^{2+} . الكرة الصفراء هي أيون Pb^{2+} . لاحظ الشكل الثماني الأوجه حول أيون Pb^{2+} .

- الحل:** (أ) كل من NH_3 و H_2O متعادل. ولأن كل أيون Cl^- يحمل شحنة -1 وهناك أيونا Cl^- . إذن، رقم تأكسد Fe يجب أن يكون +2.
- (ب) كل أيون نترات له شحنة -1؛ ولهذا، فإن الكاتيون يجب أن يكون $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. NH_3 متعادل، لذا، فإن رقم تأكسد Cr هو +3.
- لأن CO متعادل، فإن رقم التأكسد لـ Fe هو صفر.
- (د) كل أيون بوتاسيوم له شحنة +1. إذن، الأنيون هو $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. بعد ذلك، نحن نعرف أن كل أيون سيانيد يحمل شحنة -1. ولهذا، فإن رقم التأكسد لـ Fe يجب أن يكون +2.
- تمرين تطبيقي:** حدد أرقام التأكسد للفلزات في المركب $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4]$.

مسائل مشابهة 14.20، 13.20

تسمية المركبات التناسقية Naming Coordination Compounds

لقد درسنا الأنواع المختلفة من الليجنندات، وأرقام التأكسد للفلزات. والخطوة اللاحقة هي تعلم كيفية تسمية هذه المركبات التناسقية. وفيما يأتي قواعد تسميتها:

- يُسمى الكاتيون قبل الأنيون كما في المركبات الأيونية، بغض النظر عن كون الأيون المعقد يحمل شحنة صافية موجبة أو سالبة. فمثلاً، في المركبات $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ و $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ ، يتم تسمية K^+ و $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ أولاً على لترتيب.
- ضمن الأيون المعقد، تسمى الليجنندات أولاً وبحسب الترتيب الهجائي، في حين يسمى أيون الفلز أخيراً.
- تنتهي أسماء الليجنندات الأنيونية بحرف "و-O"، فيما يسمى المتصلة المتعادل باسم الجزيء الذي يمثله. يستثنى من ذلك H_2O التي تسمى "أكوا - aqua" و CO التي تسمى كربونيل و NH_3 كذلك "التي تسمى Amine". يبين الجدول (3.20) أسماء بعض الليجنندات الشائعة.

الجدول 3.20 البنية الإلكترونية وبعض السمات الأخرى لعناصر الصف الأول الانتقالية

المتصلة	اسم المتصلة في المركب التناسقي
Br، بروميد	برومو
Cl، كلوريد	كلورو
CN^- ، سيانيد	سيانو
OH، هيدروكسيد	هيدروكسو
O_2 ، أكسيد	أوكسو
CO_3^{2-} ، كربونات	كربوناتو
NO_2 ، نيتريت	نايترو
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ، أوكسالات	أوكسلاتو
NH_3 ، أمونيا	أمين
CO، أول أكسيد الكربون	كربونيل
H_2O ، ماء	أكوا
ثنائي أمين، إيثيلين	ثنائي أمين إيثيلين
رباعي أسيتات ثنائي أمين إيثيلين	رباعي أسيتاتو ثنائي أمين إيثيلين

الجدول 4.20

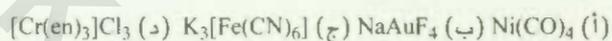
أسماء الأيونات المحتوية على ذرات فلز

اسم الفلز في الأيون المعقد	المعدن
ألونات	ألومنيوم
كرومات	كروم
كوبلتات	كوبلت
نحاسات	نحاس
أورات	ذهب
حديدات	حديد
بلمبات	رصاص
منجنات	منجنيز
مولبدات	مولبدنيوم
نيكلات	نيكل
أرجينات	فضة
سفينات	قصدير
تنجستات	تنجستون
زنكات	زنك

4. عند وجود ليجندات عدة من نوع خاص، نستعمل المقاطع الإغريقية الآتية: ثنائي - di، وثلاثي - tri، ورباعي - tetra، وخماسي - penta، وستاسي - hexa في تسمية هذه الليجندات. ولهذا فإن الليجندات في الكاتيون $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ هي تترا أمين ثنائي كلورو. وإذا احتوت المتصلة نفسها مقاطع إغريقية، فنحن نستخدم البوادي بس - bis (2)، وترس - Tris (3)، وتتركس - tetrakis (4) للدلالة على أعداد الليجندات الموجودة. فمثلاً، المتصلة ثنائي أمين إيثيلين تحتوي على ثنائي، لذلك فإن الاسم هو بس (ثنائي أمين إيثيلين).
5. يكتب رقم التأكسد للفلز بالأرقام الرومانية بعد اسم الفلز. فمثلاً، الرقم الروماني III يمثل عدد التأكسد +3 للكروم في $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$ الذي يسمى أيون رباعي أمين ثنائي كلورو كروم (III).
6. إذا كان الأيون المعقد أنيوناً، فإن المقطع "ات - ate" يضاف إلى نهاية اسم الفلز. فمثلاً في $K_4[Fe(CN)_6]$ يسمى الأيون $[Fe(CN)_6]^{4-}$ أيون سداسي سيانو حديدات (II). لاحظ أن الرقم الروماني II يمثل حالة تأكسد الحديد. ويبين الجدول 4.20 أسماء الأيونات المحتوية على ذرات فلز.

مثال 2.20

أعط الأسماء النظامية للمركبات التناسقية الآتية:



الاستراتيجية: نتبع الطريقة السابقة لتسمية المركبات التناسقية. ونرجع إلى الجدول 3.20 و 4.20 لتسمية الليجندات والأيونات المحتوية على ذرات فلزية.

الحل: (أ) CO متصلة متعادلة. ولهذا، لا توجد شحنة صافية على Ni . ويسمى المركب رباعي كربونيل نيكل (0) أو الاسم الشائع رباعي كاربونيل.

(ب) كاتيون الصوديوم شحنته موجبة. لذا، فإن شحنة الأنيون المعقد (AuF_4^-) هي سالبة. وكل أمين فلوريد عليه شحنة سالبة. إذن، فإن رقم التأكسد للذهب هو +3 (لإعطاء شحنة صافية سالبة). والمركب هو رباعي فلورو أورات (III) الصوديوم.

(ج) الأيون المعقد هو الأنيون، وعليه ثلاث شحنات سالبة: لأن كل أيون بوتاسيوم عليه شحنة +1. انظر إلى $[Fe(CN)_6]^{3-}$. تجد أن رقم التأكسد للحديد هو +3 لأن كل أيون سيانيد عليه شحنة -1 (مجموعها -6). والمركب هو سداسي سيانو حديدات (III) البوتاسيوم. والاسم الشائع لهذا المركب هو سيانيد حديدات البوتاسيوم.

(د) كما لاحظنا سابقاً، فإن en هو اختصار للمتصلة ثنائي أمين إيثيلين. وبسبب وجود ثلاثة أيونات كلور لكل منها شحنة -1، فإن الكاتيون هو $[Cr(en)_3]^{3+}$. ليجندات إين - en متعادلة. وعليه، فإن رقم التأكسد لـ Cr هو +3. ولأن هناك ثلاث مجموعات (إين - en) فإن اسم الأيون يحتوي مسبقاً على كلمة ثنائي (القاعدة رقم 4). واسم المركب هو تريس (ثنائي أمين إيثيلين) كلوريد الكروم (III).

تمرين تطبيقي: ما الاسم النظامي لـ $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$ ؟

مثال 3.20

اكتب صيغ المركبات الآتية: (أ) كلوريد خماسي أمين كلورو كوبلت (III). (ب) نترات ثنائي كلورو بس (ثنائي أمين إيثيلين) بلاتين (IV) (ج) سداسي نيتروكوبلتات (III) صوديوم.

الاستراتيجية: نتبع الطريقة السابقة لتسمية المركبات التناسقية. ونرجع إلى الجدولين 3.20 و 4.20 لتسمية الليجندات والأيونات المحتوية على ذرات فلزية.

(يتبع)

الحل: (أ) يحتوي الكاتيون المعقد على خمس مجموعات NH_3 ، ورقم تأكسد أيوني Cl^- ، و Co هو +3. والشحنة الصافية على الكاتيون يجب أن تكون +2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. نحتاج إلى أيوني كلوريد لمعادلة الشحنات الموجبة. وعليه، فإن صيغة المركب هي $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

(ب) هالك أيونا كلوريد (-1، لكل منهما)، ومجموعتا أين en (متعادلة). وأيون Pt رقم تأكسده +4. والشحنة الصافية على الكاتيون يجب أن تكون +2. $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{2+}$. نحتاج إلى أيوني نترات لمعادلة الشحنة +2 على الكاتيون المعقد. ولهذا، فإن صيغة المركب هي $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_2$.

(ج) يحتوي الأنيون المعقد على ست مجموعات نيترو (-1، لكل منها) وأيون كوبلت له رقم تأكسد +3. والشحنة الصافية على الأيون المعقد يجب أن تكون -3. $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$. ونحتاج إلى ثلاثة كاتيونات صوديوم لمعادلة الشحنة -3 على الأيون المعقد. لذا، فإن صيغة المركب هي $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

تمرين تطبيقي: اكتب صيغة ترس (ثنائي أمين إيثيلين) كبريتات الكوبلت (III).

مسائل مشابهة: 17.20-18.20.

3.20 أشكال المركبات التناسقية Geometry of Coordination Compounds

يبين الشكل 6.20 أربعة أشكال هندسية مختلفة لذرات فلزات مع الليجندات أحادية السن، وتبين هذه المخططات الشكل والعدد التناسقي لذرة الفلز وفقاً للآتي:

عدد التناسق	التركيب
2	خطي
4	رباعي الأوجه أو رباعي مسطح
6	ثماني الأوجه

عدد التناسق 2 2 Coordination Number

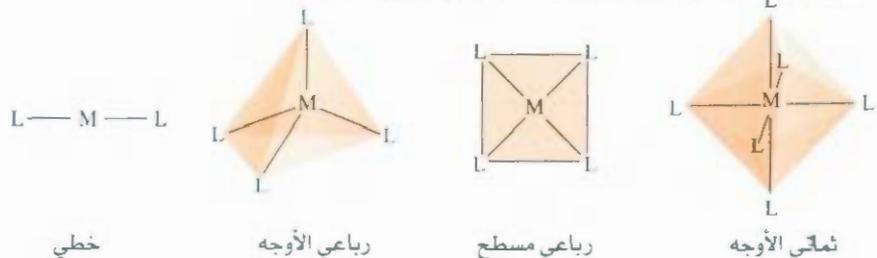
الأيون المعقد $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ الذي يتكون بتفاعل أيونات Ag^+ والأمونيا (انظر الجدول 4.17). له رقم تناسق 2، وشكله خطي. ومن الأمثلة الأخرى $[\text{CuCl}_2]^-$ و $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

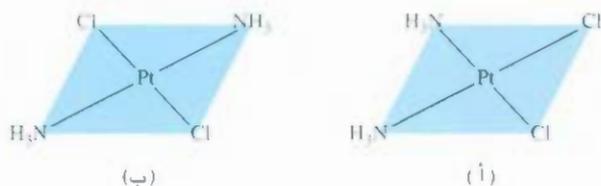
عدد التناسق 4 4 Coordination Number

هناك نوعان من الأشكال الهندسية لعدد التناسق +4. المركبان $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ و $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ لهما الشكل رباعي الأوجه، ولكن أيون $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ له الشكل رباعي مسطح (أو مستوٍ رباعي أو مربع مستوٍ). لقد ناقشنا في الفصل 11 المتشكلات الفراغية للآلكنينات (انظر صفحة 365). أيونات معقد رباعي مسطح التي تملك متصلتين مختلفتين كل منهما أحادية السن تظهر متشكلات فراغية. يبين الشكل 7.20 متشكلات "مقرون - cis" و "مفروق - trans" للمعقد ثنائي أمين ثنائي كلوروبلاتين (II). لاحظ أنه على الرغم من أن نوع الروابط هو نفسه في كلا المتشككين (رابطة Pt-N ورابطة Pt-Cl)، لكن الترتيب الفراغي لهما مختلف. ويمتلك هذان المتشككان صفات مختلفة (درجة انصهار، درجة غليان، لون، ذائبية في الماء، وعزم ثنائي القطب).

الشكل 6.20

الأشكال الهندسية الشائعة للأيونات المعقدة. وفي كل حالة، M هي المعدن، و L هي متصلة أحادي السن.





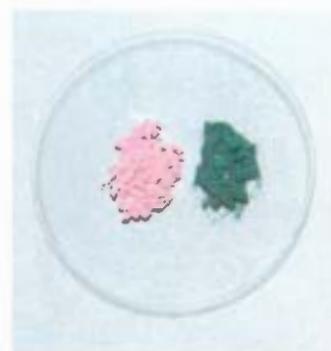
الشكل 7.20

متشكلات (أ) مقرون (ب) مفروق - لثنائي أمين ثنائي كلوروبلاتين (II)، $Pt(NH_3)_2Cl_2$. لاحظ أن ذرتي الكلور متجاورتين في متشكل مقرون، ولكنهما قطريتان على بعضهما في حالة متشكل مفروق.

عدد التناسق 6 Coordination Number 6

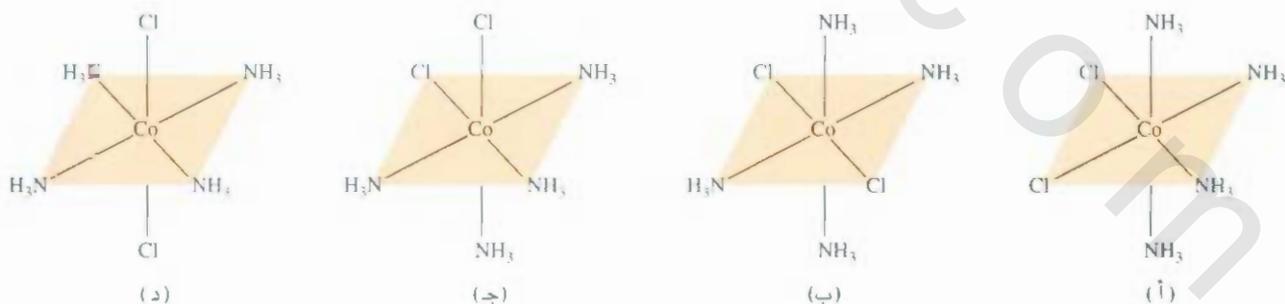
الأيونات المعقدة جميعها التي لها عدد تناسق 6 لها الشكل ثماني الأوجه (انظر الفقرة 1.10). المتشكلات الفراغية ممكنة في معقدات ثمانية الأوجه عندما يحتوي الأيون المعقد على متصلتين مختلفتين أو أكثر. ومثال ذلك، أيون رباعي أمين ثنائي كلوروكوبلت (III) المبين في الشكل 8.20. والمتشكلات البنائياتان مختلفتان في اللون والصفات الأخرى على الرغم من احتوائهما على المتصلة نفسها ونوع الرابطة نفسه. (الشكل 9.20).

وإضافة إلى المتشكلات الفراغية، فإن لبعض أيونات معقد ثماني الأوجه متخيلات، كما نوقشت في الفصل 11. يبين الشكل 10.20 متشكلات مقرون - مفروق لأيون ثنائي كلوروس (ثنائي أمين إيثيلين) كوبلت (III). ن الملاحظة الدقيقة تشير إلى أن المتشكل المفروق وصورته منطبقان على بعضهما. ولكن متشكل مقرون وصورته في المرة غير منطبقين. ولهذا، فإن متشكل مقرون وصورته في المرة متخيلان. ومن المهم الملاحظة أنه على العكس من المركبات العضوية، لا توجد ذرة كربون لا متناظرة في هذه المركبات.



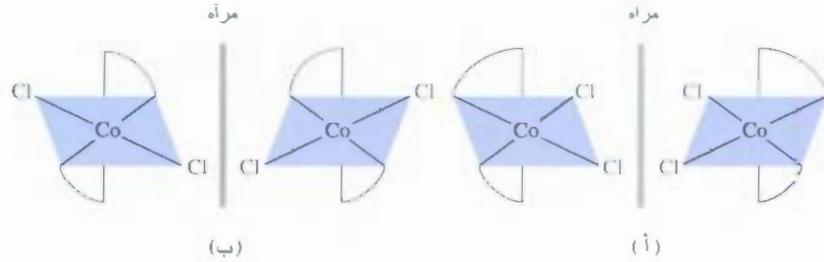
الشكل 9.20

اليسار: مقرون (cis) - كلوريد رباعي أمين ثنائي كلوروكوبلت (III) (يسار). اليمين: مفروق (trans) - كلوريد رباعي أمين ثنائي كلوروكوبلت (III) (يمين).



الشكل 8.20

متشكلات (أ) مقرون (ب) مفروق (trans) لأيون رباعي أمين ثنائي كلوروكوبلت (II) $[Co(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$. الشكل المبين في (ج) يمكن الحصول عليه من تدوير (أ). والشكل المبين في (د) يمكن الحصول عليه من تدوير (ب). الأيون له متشكلات فراغيان. (أ) [أو (ج)] و (ب) [أو (د)].



الشكل 10.20

مشكلات (أ) مقرون - (ب) مفروق لأيون ثنائي كلوروبيس (ثنائي أمين إيثيلين) كوبلت (III)، $[Co(en)_2Cl_2]^+$ وصورها في المرآة. إذا دورت صورة المرآة في (ب) بمقدار 90° في اتجاه عقارب الساعة حول المحور العمودي ووضعت فوق متشكل مفروق، عندها سنجد أن الاثنين فوق بعضهما. ولكن، مهما حاولت تدوير متشكل مقرون وصورته في المرآة فلن تستطع تركيب واحد على الآخر.

4.20 الروابط في المركبات التناسقية: نظرية المجال البلوري Bonding in Coordination Compounds: Crystal Field Theory

النظرية المقبولة للربط في المركبات التناسقية هي التي يجب أن تفسر صفات هذه المركبات مثل اللون والمغناطيسية، وكذلك الكيمياء الفراغية، وطول الرابطة. لا توجد نظرية تتفرد بتفسير ذلك كله مرة واحدة، ولكن تم تطبيق طرق عدة لفهم معقدات العناصر الانتقالية، وسوف ندرس هنا إحدى هذه الطرق، وهي - نظرية المجال البلوري - لأنها تفسر اللون والصفات المغناطيسية لكثير من المركبات التناسقية.

سوف بدأ نقاشنا لنظرية المجال البلوري بحالة مباشرة، ونعني، الأيونات المعقدة التي لها الشكل ثماني الأوجه، ومن ثم سوف نرى كيف تطبق على معقدات رباعي الأوجه والرباعي المسطح.

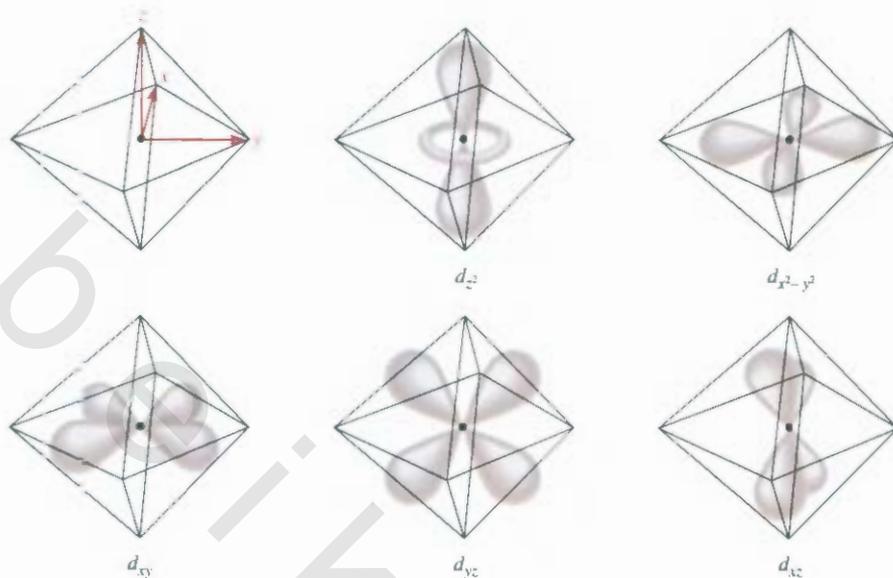
انشطار المجال البلوري لمعقدات ثماني الأوجه

Crystal Field Splitting in Octahedral Complexes

تفسر نظرية المجال البلوري الربط في الأيونات المعقدة من خلال القوى الإلكترونية. في الأيون المعقد، وهناك نوعان من القوى الإلكترونية: الأول، الجذب بين أيون الفلز الموجب والمتصلة السالبة أو الطرف السالب من المتصلة القطبية، وهذه هي القوة التي تربط الليجندات مع المعدن. والآخر، التنافر الإلكتروني بين الأزواج غير الرابطة على الليجندات والكروونات أفلاك d على الفلز.

كما رأينا في الفصل 7، تختلف أفلاك d في اتجاهاتها، ولكن بغياب التأثير الخارجي، فإن جميعها لها الطاقة نفسها. في معقد ثماني الأوجه، تحاط الذرة المركزية بستة أزواج من الإلكترونات غير الرابطة (على الليجندات الستة). لذا، فإن أفلاك d الخمسة تعاني تنافراً إلكترونياً. ويعتمد مقدار هذا التنافر على اتجاهات أفلاك d المشتركة. خذ على سبيل المثال فلك d_{xy} ، في الشكل 11.20، نرى أن فلكات هذا الفلك تتجه نحو زوايا ثماني الأوجه على طول محوري x و y ، حيث توجد إلكترونات الأزواج غير الرابطة. ولهذا، فإن الإلكترون الموجود في هذا الفلك يعاني تنافراً أكبر مع الليجندات من إلكترون في الفلك d_{xz} ، إذن، فطاقة فلك d_{xy} أكبر من طاقة أفلاك d_{yz} و d_{zx} وكذلك فإن طاقة الفلك d_{xy} أكبر؛ لأن لفلكات (الفصوص) تتجه إلى المتصلة على طول محور z .

استخدم اسم "المجال البلوري" المرتبط بالنظرية لتفسير خصائص المواد الصلبة البلورية واستخدمت النظرية نفسها لدراسة تركيبات تناسقية



الشكل 11.20

أفلاك d الخمسة في الشكل ثماني الأوجه. ذرة المعدن (أو الأيون) في مركز ثماني الأوجه وأزواج الإلكترونات الستة على الذرات المانحة في زوايا ثماني الأوجه.

ونتيجة لهذه التأثيرات بين فلز - متصلة، تشطر أفلاك d الخمسة في معقد ثماني الأوجه إلى مجموعتين من حيث مستوى الطاقة: أ - مستوى عالٍ من فلكين ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) لهما الطاقة نفسها ب - مستوى منخفض من ثلاثة أفلاك بمستوى الطاقة ذاتها (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) كما هو مبين في الشكل 11.20 وانشطار المجال البلوري (1) هو الفرق في الطاقة بين مجموعتي أفلاك d لذرة فلز بوجود المتصلة. وتعتمد قيمة Δ على كل من الفلز وطبيعة الليغندات ذاتها: ولها تأثير مباشر في لون الأيون المعقد وصفاته المغناطيسية.

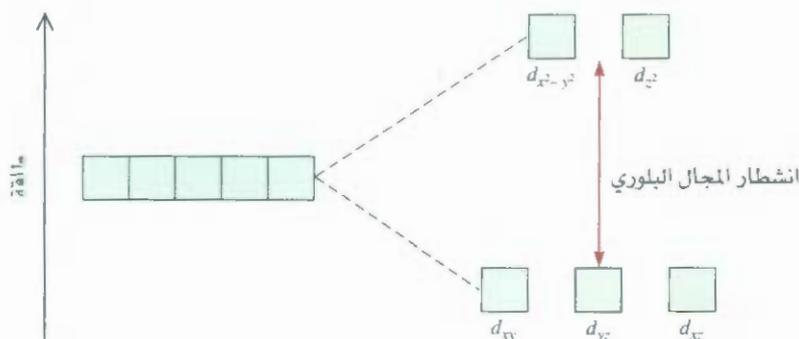
اللون Color

لقد تعلمنا في الفصل السابع أن اللون الأبيض - مثل ضوء الشمس - هو مزيج من الألوان جميعها. تظهر المادة باللون الأسود إذا امتصت الضوء المرئي كله الذي يصطدم بها. وإذا لم تمتص الطيف المرئي، فإننا نظهر بلون أبيض، أو تكون غير ملونة. في حين يظهر الجسم أخضر اللون إذا امتص الضوء كله ولكن عكس المتون لأخضر. ويبدو الجسم أخضر اللون إذا عكس الألوان كلها ما عدا اللون الأحمر، وهو اللون المكمل للأخضر (الشكل 13.20). ما قيل عن الضوء المنعكس ينطبق على الضوء النافذ (أي الضوء الذي يمر خلال وسط، محلول، مثلاً). ادرس أيونات النحاس المائية، $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ، التي تمتص ضوءاً في منطقة الضوء البرتقالي من الطيف. ولهذا، فإن محلول CuSO_4 يبدو أزرق اللون بالنسبة إلينا. نتذكر من الفصل 7 أن طاقة الفوتون تساوي الفرق بين طاقة كل

رسم متحركة:

امتصاص اللون

مركز رسوم متحركة. ARIS.



الشكل 12.20

انشطار المجال البلوري بين أفلاك d في معقد ثماني الأوجه.

من لحالتين الطبيعية والمثارة، ويحصل الامتصاص عندما يصدم فوتون الذرة (أو أيون أو مركب)، ويُنقل إلكترون إلى مستوى أعلى. يمكننا هذه المعرفة من حساب التغير في الطاقة المصاحبة لانتقال الإلكترون وطاقة الفوتون معطاة بالمعادلة (2.7).

$$E = h\nu$$

حيث h هي ثابت بلانك ($6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) و ν هي تردد الإشعاع وهو $5.00 \times 10^{14} / \text{s}$ للطول الموجي 600 nm وهنا $\Delta E = \Delta$ لدينا هنا

$$\begin{aligned} \Delta &= h\nu \\ &= (6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(5.00 \times 10^{14} / \text{s}) \\ &= 3.32 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

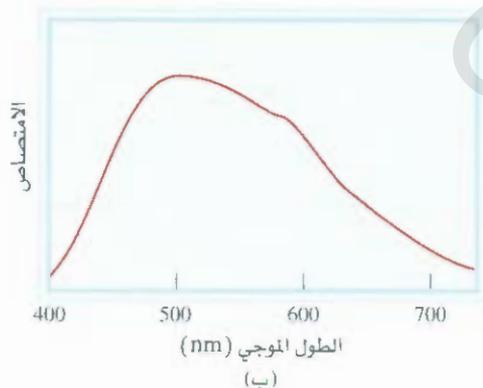
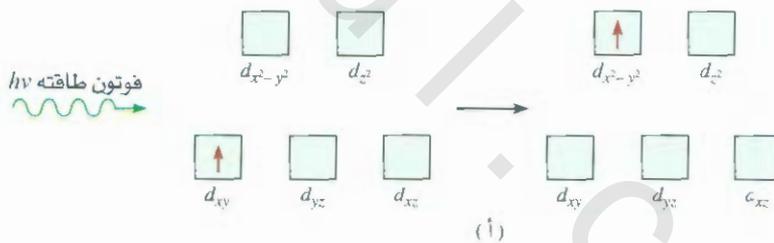
(لاحظ أن هذه هي كمية الطاقة التي يمتصها أيون واحد). وإذا وقع الطول الموجي للفوتون الممتص من الأيون خارج منطقة الضوء المرئي، فإن الضوء النافذ يبدو لنا كالضوء الأبيض الساقط، ويظهر الأيون غير ملون.

الطريقة الفضلى لقياس انشطار المجال البلوري هي استخدام الطيفية لتحديد الطول الموجي لامتصاص الضوء. ويعد أيون $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ مثلاً مباشراً، بسبب احتواء Ti^{3+} على إلكترون واحد في فلك $3d$ (الشكل 14.20)، ويمتص هذا الأيون الضوء في منطقة الطيف المرئي (الشكل 15.20). والطول الموجي الذي يمثل قمة الامتصاص هو 498 nm (الشكل 14.20 ب). وتمكننا هذه المعلومات من حساب الانشطار (الانقسام) في المجال البلوري كما يأتي:

$$\Delta = h\nu \quad (1.20)$$

الشكل 14.20

(أ) عملية امتصاص الفوتون و(ب) رسم بياني لطيف امتصاص $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. طاقة الفوتون الداخل تساوي انشطار المجال البلوري. تقع قمة الامتصاص في منطقة الضوء المرئي عند 498 nm .





الشكل 15.20

ألوان بعض أيونات عناصر الصف الأول الانتقالية، من اليمين إلى اليسار Ti^{3+} ، Cr^{3+} ، Mn^{2+} ، Fe^{2+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+} ، Cu^{2+} . أيونات V^{5+} و Sc^{3+} غير ملونة.

وكذلك

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

حيث c سرعة الضوء، و λ هي الطول الموجي. ولهذا

$$\Delta = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(3.00 \times 10^8 \text{ m/s})}{(498 \text{ nm})(1 \times 10^{-9} \text{ m/nm})} = 3.99 \times 10^{-19} \text{ J}$$

تحتاج إلى هذه الطاقة لإثارة أيون واحد $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. وللتعبير عن هذا الفرق في الطاقة بوحدات ملائمة هي كيلو جول لكل مول، نكتب

$$\begin{aligned} \Delta &= (3.99 \times 10^{-19} \text{ J/ion})(6.02 \times 10^{23} \text{ ions/mol}) \\ &= 240,000 \text{ J/mol} \\ &= 240 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

وبمساعدة بيانات لطيفة لكثير من المعقدات، حيث تحتوي جميعها على الفلز نفسه، ولكن مع اختلاف متصلة. لقد حسب الكيميائيون انشطار المجال البلوري لكل متصلة، وأوجدوا سلاسل الطيف الكيميائي. وهي عبارة عن قائمة ليجندات مرتبة بحسب زيادة قدرتها لشطر مستويات طاقة أفلاك d :



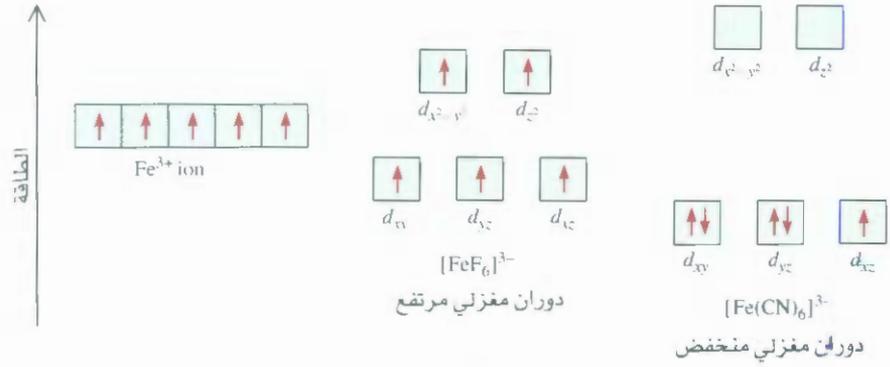
والمتصلات مرتبة بحسب زيادة القيمة Δ . يسمى CO و CN^- ليجندات قوية = المجال؛ لأنها تسبب انشطاراً كبيراً في مستويات طاقة أفلاك d . في حين تسمى أيونات الهاليد والهيدروكسيد ليجندات ضعيفة المجال لأنها تشطر أفلاك d بدرجة أقل.

إن الترتيب في سلاسل الطيف الكيميائي هو نفسه بعض النظر عن نوع ذرة المعدن (أو الأيون) الموجود.

الصفات المغناطيسية Magnetic Properties

تحدد قيمة شطر المجال البلوري أيضاً الصفات المغناطيسية للأيون المعقد. ويحتوي أيون $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ على إلكترون d واحد، وهو دائماً بارامغناطيسي. أما للأيون الذي يحتوي على كثير من إلكترونات d ، فإن الحالة أقل وضوحاً. ادرس، مثلاً، معقدات ثنائي الأوجه $[FeF_6]^{3-}$ و $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (الشكل 16.20). البناء الإلكتروني لـ Fe^{3+} هو $[Ar]3d^5$. هناك طريقتان ممكنتان لتوزيع إلكترونات d الخمسة بين أفلاك d . وبحسب قاعدة هُند [انظر الفقرة 8.7] فإن الاستقرار الأعلى يتم الوصول إليه عندما توضع الإلكترونات في خمسة أفلاك منفصلة ولها اتجاه الغزل نفسه. ولكن يجب أن يرفع اثنان من الإلكترونات الخمسة إلى أفلاك ذات مستوى طاقة أعلى d_{xy} و d_{z^2} . ولا

الشكل 16.20
مخططات مستوى الطاقة لأيون Fe^{3+} وأيونات
المعقدات $[FeF_6]^{3-}$ و $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

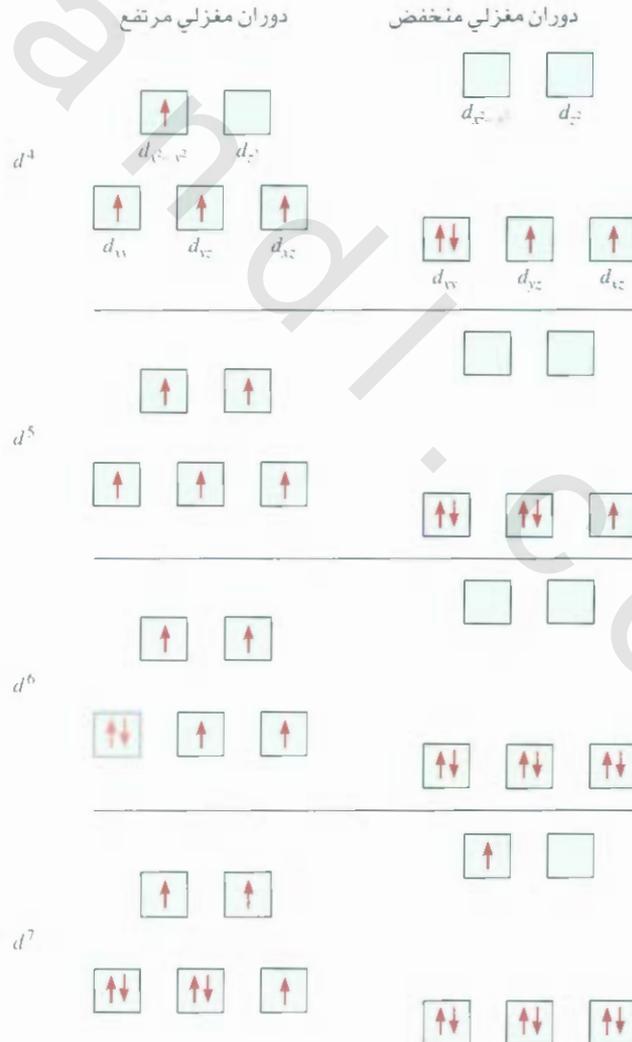


نحتاج إلى بدل هذه الطاقة إذا دخلت الإلكترونات الخمسة أفلاك d_{xy} ، d_{yz} ، d_{xz} ، $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} . وبحسب مبدأ باولي في الاستبعاد (صفحة 28) فإن هناك إلكترونًا مفردًا واحدًا في هذه الحالة.

يبين الشكل (17.20) توزيع الإلكترونات بين أفلاك d التي تنتج معقدات غزل منخفض ومرتفع. يحدد التوزيع الحقيقي للإلكترونات بمقدار الثبات المكتسب نتيجة لوجود غزل في الاتجاه ذاته مقابل الطاقة اللازمة لرفع الإلكترونات إلى أفلاك d إلى الأعلى. ولأن F^- هو متصلبة ضعيف المجال، فإن إلكترونات d الخمسة تدخل

الشكل 17.20

مخططات أفلاك لعقدات ثماني الأوجه عالية ومنخفضة الغزل والعائدة للبنية الإلكترونية d^4 ، d^5 و d^6 و d^7 ، حيث عدم وجود فروق في حالة d^0 ، d^1 و d^8 ، d^9 و d^{10} .



خمس أفلاك d منفصلة بفزل في الاتجاه نفسه؛ وذلك لإعطاء معقد غزل - مرتفع (عالٍ) (نظر الشكل 16.20). ومن ناحية أخرى، فإن أيون السيانيد هو متصلة قوي المجال. لذا، فمن المنفصل من ناحية الطاقة للإلكترونات الخمسة أن تكون في الأفلاك السفلى. ولهذا، يتكون معقد غزل - منخفض. إن المعقدات ذات الغزل - المرتفع أكثر بارامغناطيسية من معقدات الغزل - المنخفض.

يتم تحديد العدد الحقيقي من الإلكترونات (أو الغزل) في أيون معقد بالقياسات المغناطيسية. بشكل عام، فإن النتائج التجريبية تدعم التنبؤات المعتمدة على شطر المجال البلوري. ولكن التمييز بين المعقدات ذات الغزل المنخفض والمرتفع يمكن إنجازه إذا احتوى أيون الفلز على أكثر من ثلاثة وأقل من ثمانية إلكترونات d ، كما هو مبين في الشكل 17.20.

تعتمد الخصائص المغناطيسية للأيون المعقد على عدد الإلكترونات المفردة الموجودة.

مثال 4.20

توقع عدد الغزل المفرد في الأيون $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{2+}$.

الإستراتيجية: تعتمد الخواص المغناطيسية للأيون المعقد على قوة الليجندات؛ فمتصلات المجال انقوي التي تسبب درجة عالية من الانشطار لمستويات طاقة أفلاك d تعطي معقدات غزل منخفض. أما الليجندات ضعيفة المجال التي تسبب درجة قليلة في الانشطار بين مستويات طاقة أفلاك d فتعطي معقدات غزل مرتفع. **الحل:** البناء الإلكتروني لـ Cr^{3+} هو $[\text{Ar}]3d^4$. ولأن en هو متصلة قوي المجال، نتوقع أن يكون معقد $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{2+}$ منخفض الغزل. وبحسب الشكل 17.20، فإن الإلكترونات الأربعة سوف توضع في أفلاك d منخفضة الطاقة (d_{xy} ، d_{yz} ، d_{zx}) ومن هنا سيكون هناك إلكترونان مفردان.

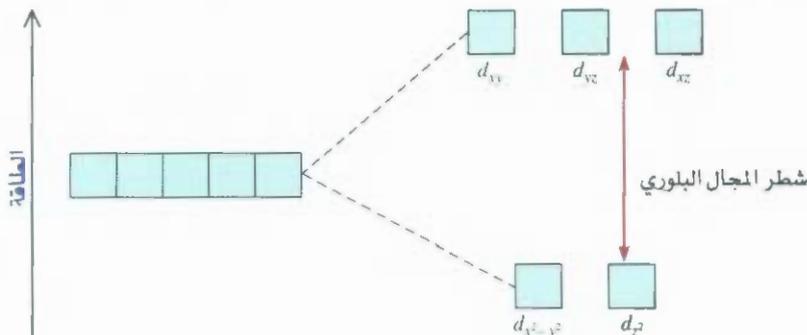
تمرين تطبيقي: ما عدد الغزل المفرد في $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (متصلة ضعيف المجال).

مسألة مشابهة 30.20

معقدات رباعي الأوجه ورباعي مسطح

Tetrahedral and Square-Planar Complexes

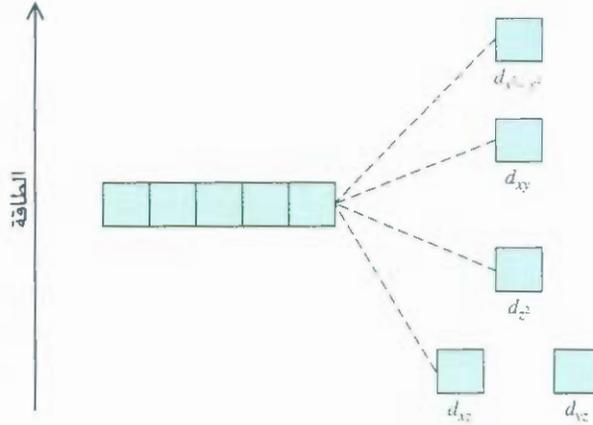
إلى الآن، تم التركيز على معقدات ثماني الأوجه. ويمكن تفسير انشطار مستوى طاقة أفلاك d في نظرية المجال البلوري في نوعين من المعقدات، هما: رباعي الأوجه، والرباعي المسطح. وفي الحقيقة، فإن نمط الانشطار في أيون رباعي الأوجه هو عكس الانشطار في معقدات ثماني الأوجه. وفي هذه الحالة، فإن أفلاك d_{xy} ، d_{yz} ، d_{zx} تتوجه مباشرة نحو الليجندات. ولهذا، فإن طاقتها أعلى من طاقة أفلاك d_{xz} و d_{yz} (الشكل 18.20). معظم معقدات رباعي الأوجه هي معقدات غزل مرتفع. وعلى ما يبدو، فإن ترتيب رباعي الأوجه يقلل مقدار تفاعلات فلز - متصلة الذي يجعل قيمة Δ صغيرة. وهذا افتراض معقول؛ لأن عدد الليجندات أقل في معقد رباعي الأوجه.



الشكل 18.20 شطر المجال البلوري بين أفلاك d في معقد رباعي الأوجه.

الشكل 19.20

مخطط مستوى الطاقة لمعد رباعي مسطح. بسبب وجود أكثر من مستويين للطاقة، لا نستطيع تعريف شطر المجال البلوري كما فعلنا في معقدات ثماني الأوجه ورباعي الأوجه.



وكما يبين الشكل 19.20، فإن نمط الانشطار لمعد رباعي المسطح هو الأكثر تعقيداً، ومن الواضح، فإن أفلاك $d_{x^2-y^2}$ تمتلك الطاقة الأعلى (كما في حالة ثماني الأوجه)، ويليهما في الطاقة فلك d_{xy} ، ولكن وضع أفلاك d_{z^2} ، و d_{xz} ، و d_{yz} لا يمكن تحديده بسهولة بفحص بسيط، ولكن يجب حسابه.

5.20 تفاعلات المركبات التناسقية

Reactions of Coordination Compounds

تجري الأيونات المعقدة تفاعلات تبادل (أو إحلال) للمتصلة في المحاليل. وتختلف سرعة هذه التفاعلات بشكل واسع. وهي تعتمد على طبيعة أيون الفلز والمتصلات.

من المفيد خلال دراسة تفاعلات تبادل المتصلة التمييز بين استقرار الأيون المعقد وميله للتفاعل، التي تسمى قابلية التغير لحركي، والاستقرار في هذا السياق هو صفة ديناميكية حرارية تقاس بدلالة قيمة ثابت التكوين K_f . فمثلاً، الأيون المعقد رباعي سيانونيكالات (II) مستقر بسبب القيمة العالية لثابت التكوين له ($K_f \approx 1 \times 10^{30}$).



وباستخدام أيون سيانيد موسوم بنظير الكربون-14 النشط إشعاعياً، فقد بين الكيميائيون أن $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ يجري تبادلاً لمتصلة بسرعة كبيرة في المحلول. وينشأ الاتزان الآتي مباشرة عند خلط المواد:



حيث تشير النجمة إلى ذرة الكربون-14. معقدات مثل أيون رباعي سيانونيكالات (II) تسمى معقدات قابلة للتغير حركياً؛ لأنها تجري تفاعلات تبادل سريع للمتصلة. لهذا، فإن المركبات المستقرة من ناحية الديناميكا الحرارية (أي التي لها ثابت تكوين كبير) ليست بالضرورة غير نشيطة. (لقد رأينا في الفقرة 4.14 أنه كلما قلت طاقة التشبيط، ازداد ثابت السرعة، ومن ثم زادت السرعة).

والمعد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ غير مستقر في الوسط الحمضي من ناحية الديناميكا الحرارية. وثابت الاتزان للتفاعل الآتي هو 1×10^{20} :



عندما يحصل الاتزان، فإن تركيز أيون $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ سوف يكون قليلاً جداً، ولكن، يحتاج هذا التفاعل إلى أيام عدة ليكتمل بسبب خمول أيون $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. هذا مثال على معدد خامل، وهو الأيون المعقد الذي يتم تفاعل التبادل فيه ببطء شديد (يحتاج إلى ساعات أو حتى أيام). ويتبين أن المركبات غير المستقرة من ناحية

الديناميكا الحرارية ليست بالضرورة حاملة كيميائياً. وتحدد سرعة التفاعل بطاقة التنشيط وهي مرتفعة في هذه الحالة.

معظم أيونات معقدات Co^{3+} ، و Cr^{3+} و Pt^{2+} خاملة من الناحية الحركية. ولأن تفاعل التبادل بها بطيء جداً، فإنه يمكن دراستها بسهولة في المحاليل. ونتيجة لذلك، فإن معرفتنا عن الروابط والأشكال والمتشكلات لمركبات التناسقية قد حصلنا عليها من دراسة هذه المركبات.

6.20 المركبات التناسقية في الأنظمة الحية

Coordination Compounds in Living Systems

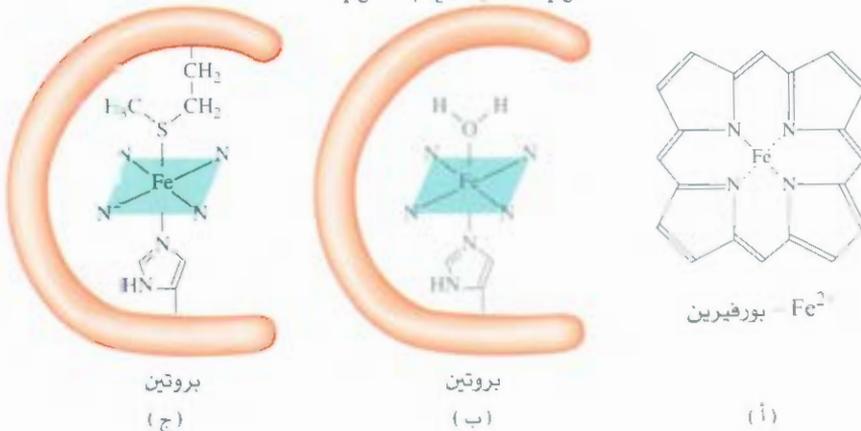
لمركبات التناسقية كثير من الوظائف في الحيوانات والنباتات؛ فهي ضرورية لتخزين الأوكسجين ونقله، وتمد كذلك عوامل ناقلة للإلكترون. ومحفزة، ولها في البناء الضوئي أيضاً. وسوف نناقش هنا المركبات التناسقية المحتوية على مجموعة بورفيرين وسيبلاطين بوصفها دواءً مضاداً للسرطان باختصار.

الهيموجلوبين والمركبات ذات الصلة به Hemoglobin and Related Compounds

يقوم الهيموجلوبين بدور الناقل للأوكسجين في العمليات الحيوية. ويحتوي الجزيء على أربع سلاسل طويلة تسمى وحدات فرعية. يحمل الهيموجلوبين الأوكسجين في الدم من الرئتين إلى الأنسجة. حيث توصل جزيئات الأوكسجين إلى هيموجلوبين مكون من وحدة فرعية، وتخزن الأوكسجين لاستخدامه في العمليات الحيوية في العضلات.

إن مجموعة الهيم في كل وحدة فرعية هي أيون معقد يتكون بين أيون Fe^{2+} ومجموعة بورفيرين (الشكل 20.20 أ). ويرتبط أيون Fe^{2+} مع أربع ذرات نيتروجين في مجموعة بورفيرين وأيضاً مع ذرة نيتروجين مانحة في اللجنند الذي هو جزء من جزيء بروتين. والمتصلة السادس هو جزيء الماء الذي يتصل مع الأيون من الجهة الأخرى للحلقة المستوية لإكمال الشكل ثماني الأوجه. (الشكل 20.20 ب). في هذه الحالة، يسمى الجزيء هيموجلوبين لأوكسجيني، وهو يعطي الوريد اللون الأزرق الخفيف، ويمكن أن يُستبدل بمتصلة الماء بسرعة جزيء أوكسجين لتكوين هيموجلوبين أوكسجيني أحمر يوجد في شرايين الدم.

ويوجد معقد حديد هيم في صنف آخر من البروتينات يسمى سايتوكرومات. وهنا أيضاً يكون الحديد معقد ثماني الأوجه، أما اللجنندان الخامس والسادس فيكونان جزءاً من بناء البروتين (الشكل 20.20 ج). ولأن الليجندات مرتبطة بقوة مع أيون الفلز، فلا يمكن أن يستبدل بها الأوكسجين أو متصلة آخر. وبدلاً من ذلك، تعمل السايتوكرومات بوصفها حاملات للإلكترون الذي يعدّ ضرورياً للعمليات الحيوية. وفي السايتوكرومات، تجري للحديد عمليات تأكسد واختزال معكوسة وسريعة:

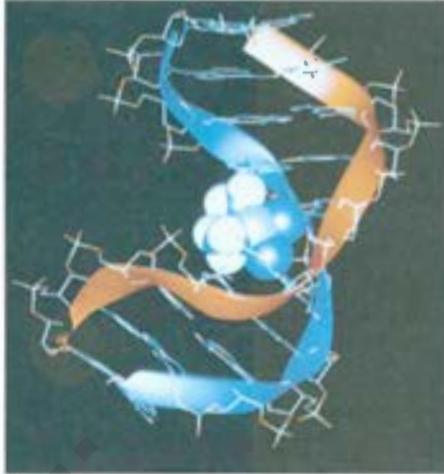


الشكل 20.20

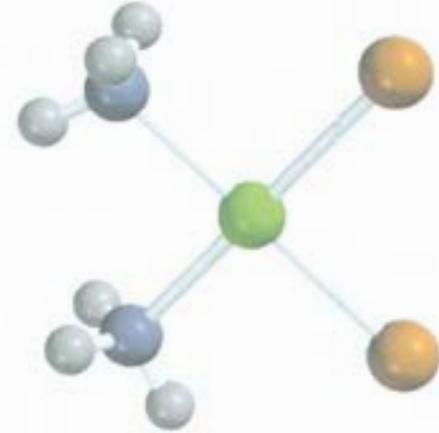
(أ) الشكل أيون Fe^{2+} - بورفيرين (ب) مجموعة الهيم في الهيموجلوبين. ترتبط أيونات Fe^{2+} بذرات نيتروجين في مجموعة الهيم. والمتصلة أسفل بورفيرين هي مجموعة هستدين، وهي جزء من البروتين. والمتصلة السادس هو جزيء الماء. الذي يمكن أن يستبدل به الأوكسجين. (ج) مجموعة الهيم في السايتوكرومات. والمتصلات أعلى البورفيرين وأسفله هما مجموعتا ميثيونين ومجموعة هستدين في جزيء البروتين.

الشكل 21.20

(أ) مقرون $Pt(NH_3)_2Cl_2$ (*cis*) (ب) يُعطل سبب بلاتين تكرار DNA وتناسخه عن طريق الارتباط باللولب المزدوج. وشكل DNA الناتج من الإضافة الموصوف هنا تم تفسيره من قبل مجموعة بروفيوسور ستيفن ليارد من جامعة MIT.



(ب)

 $cis-Pt(NH_3)_2Cl_2$

(أ)

التي ترتبط لكسدة الجزيئات العضوية، مثل الكربوهيدرات.

إن جزيء الكورفيل ضروري للبناء الضوئي في النباتات، ويحتوي على حلقة بورفيرين، ولكن المعدن في هذه الحالة هو Mg^{2+} بدلاً من Fe^{2+} .

سيسبلاتين (مقرون بلاتين) Cisplatin

في منتصف ستينيات القرن الماضي، اكتشفت العلماء أن مركب مقرون - ثنائي أمين ثنائي كلوروبلاتين (II)، مقرون $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ ، ويسمى سيسبلاتين، هو دواء فعال ضد بعض أنواع السرطان (انظر الشكل 7.20). ميكانيكية عمل سيسبلاتين هي عمل كلابية مع DNA (حمض نووي راببي منقوص الأكسجين) حيث يرتبط سيسبلاتين مع DNA عن طريق تكوين رباط تصالبي؛ ويتم استبدال أيوني كلوريد على سيسبلاتين بذرتي نيتروجين مانحة على جزيء DNA (الشكل 21.20). وهذا يؤدي إلى خطأ (طفرة) في تكرار DNA حيث تدمر الخلايا السرطانية نهائياً. ومن المثير للاهتمام أن المتشكل البنائي مفروق $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ ليس له فعالية تجاه السرطان؛ لعدم قدرته على الارتباط بـ DNA.

المعادلات المفتاحية

$$\Delta = h\nu \quad (1.20) \quad \text{حساب شطر المجال البلوري}$$

ملخص الحقائق والمفاهيم

1. تكون أفلاك المستوى الفرعي d في العناصر الانتقالية غير ممتلئة. وتميل لتكوين معقدات. والمركبات المحتوية على أيونات معقدة تسمى المركبات التناسقية.
2. عناصر الصف الأول الانتقالية (من السكندنيوم إلى النحاس) هي الأكثر شيوعاً في العناصر الانتقالية جميعها؛ لها كيمياء متميزة بطرق عدة.
3. يمكن الأيون المعقد من أيون الفلز المحاط بالمتصلات. تقدم الذرات المانحة في الليجندات زوج إلكترونات لذرة أيون الفلز المركزية في المعقد.
4. المركبات التناسقية يمكن أن توجد بوصفها متشكلات بنائية و/أو متخاليات.
5. تُفسر نظرية المجال البلوري الربط في المعقدات بدلالة التأثير الكهروستاتيكي. وبحسب نظرية المجال البلوري، تنشطر أفلاك d إلى فلكين ذوي طاقة عالية، وثلاثة أفلاك ذات طاقة منخفضة، وذلك في معقد ثماني الأوجه. ويسمى الفرق بين مستويات طاقة المجموعتين انشطار المجال البلوري.
6. تسبب الليجندات قوية المجال انشطاراً كبيراً في المجال البلوري، أما الليجندات ضعيفة المجال فتسبب انشطاراً قليلاً. يميل الغزل

7. تُجري الأيونات المعقدة تفاعلات تبادل في المحاليل.
8. المركبات التناسقية موجودة بشكل طبيعي. وتستخدم وصعها أدوية علاجية.

إلى أن يكون متماثلاً في الليجندات ضعيفة المجال وعلى شكل أزواج في الليجندات قوية المجال، حيث يُحتاج إلى طاقة لرفع الإلكترونات إلى أفلاك d ذات الطاقة العالية.

الكلمات المفتاحية

عامل كلايبي ص 689	انشطار المجال البلوري (ج) ص 696	معقد غير مستقر ص 701
مركب تناسقي ص 688	ذرة مانحة ص 688	متصلة ص 688
عدد التناسق ص 688	معقد خامل ص 701	سلاسل الطيف الكيميائي ص 698

الأسئلة

10.20 صف التفاعل بين ذرة مانحة وذرة فلز من حيث تفاعل حمض - قاعدة لويس.

11.20 أكمل العبارات الآتية للأيون المعقد $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{CN}]^{2+}$

(أ) "en" هي اختصار لـ _____ (ب) رقم التأكسد لعنصر Co هو _____ (ج) عدد التناسق للعنصر Co هو _____ (د) _____ هو متصلة ثنائي السن.

12.20 أكمل العبارات الآتية للأيون المعقد $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$.

(أ) رقم التأكسد لعنصر Cr هو _____ (ب) عدد التناسق لعنصر Cr هو _____ (ج) _____ هو متصلة ثنائي السن.

13.20 ما أرقام التأكسد للفلزات في الآتي:

(أ) $[\text{N}(\text{CN})_4]^{2-}$ (ج) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (ب) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

14.20 ما أرقام التأكسد للفلزات في الآتي:

(أ) Na_2MoO_4 (ب) MgWO_4 (ج) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

15.20 ما الأسماء النظامية للأيونات والمركبات الآتي:

(أ) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ (ب) $\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ (ج) $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}]^+$

(د) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

16.20 ما الأسماء النظامية للأيونات والمركبات الآتي:

(أ) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ (ب) $[\text{cis} - \text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$

(ج) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (د) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

(هـ) $[\text{trans} - \text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

17.20 اكتب صيغ الأيونات والمركبات الآتي:

(أ) رباعي هيدروكسو زنكات (II) (ب) خماسي أوكلووروكوم (II)

(ج) رباعي برومو نحاسات (II) (د) رباعي أسيتات ثنائي أمين

الحديدات (II).

18.20 اكتب صيغ الأيونات والمركبات الآتية:

(أ) بس (ثنائي أمين إيثيلين) ثنائي كلورو كروم (III) (ب) خماسي

كاربونيل حديد (0) (ج) رباعي سيانو نحاسات (II) بواسيم

(د) كلوريد رباعي أمين أوكلووروكوبلت (III)

صفات العناصر الانتقالية

Properties of Transition Metals

أسئلة مراجعة

1.20 ما الذي يميز العناصر الانتقالية عن العناصر المماثلة؟

2.20 لماذا لا يعدّ الزنك من العناصر الانتقالية؟

3.20 فسر لماذا تقل أنصاف أقطار العناصر تدريجياً من الأسكانديوم إلى النحاس؟

4.20 اكتب البنية الإلكترونية للعناصر الانتقالية في الصف الأول دون الرجوع إلى الكتاب. فسر أي استثناءات موجودة.

5.20 اكتب البنية الإلكترونية للأيونات الآتية: V^{5+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} .

6.20 لماذا يوجد للعناصر الانتقالية حالات تأكسد عدة عكس العناصر الأخرى؟ اكتب أعلى حالة تأكسد للعناصر من الأسكانديوم إلى النحاس.

7.20 إذا اتجهنا في الصف الأول من العناصر الانتقالية من اليسار إلى اليمين، فإن حالة التأكسد +2 تصبح أكثر استقراراً مقارنة بحالة التأكسد +3. لماذا؟

8.20 يملك الكروم في مركباته حالات تأكسد عدة، في حين يملك الألمنيوم حالة تأكسد واحدة +3. فسر.

المركبات التناسقية، التسمية وأرقام التأكسد

Coordination Compounds; Nomenclature; Oxidation Number

أسئلة مراجعة

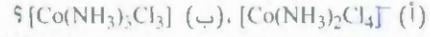
9.20 عرف المصطلحات الآتية: مركباً تناسقياً، متصلة، ذرة مانحة، عدد التناسق، عوامل كلايبي.

أشكال المركبات التناسقية

Structure of Coordination Compounds

مسائل

- 19.20 ارسم المتشكلات البنائية والضوئية جميعها لكل من معقدات الكوبلت الآتية: (أ) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ، (ب) $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ ، (ج) $[Co(NH_3)_4Cl_2]^-$ ، (د) $[Co(en)_3]^{3+}$ ، (هـ) $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ ما عدد المتشكلات البنائية في الآتي:



- 21.20 حضر طالب معقد كوبلت الذي له أحد الأشكال الآتية: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ، $[Co(NH_3)_5Cl]Cl$ أو $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ بين كيف يستطيع الطالب التمييز بين هذه المركبات المحتملة بتجربة التوصيل الكهربائي. توجد تحت تصرف الطالب ثلاثة إلكتروليئات قوية: $NaCl$ ، $MgCl_2$ و $FeCl_3$. أي من هذه الثلاثة يمكن استخدامه لأغراض المقارنة؟

- 22.20 للأيون المعقد $[Ni(CN)_2Br_2]^{2-}$ شكل رباعي مسطح. ارسم المتشكلات البنائية لهذا المعقد.

الربط، اللون، المغناطيسية Bonding, Color, Magnetism

أسئلة مراجعة

- 23.20 صف - باختصار - نظرية المجال البلوري. عرف المصطلحات الآتية: شطر المجال البلوري، معقدات غزل مرتفع، معقدات غزل منخفض، سلسلة الطيف الكيميائي.
- 24.20 ما أصل الألوان في المعقدات؟
- 25.20 المركبات المحتوية على أيون Sc^{3+} غير ملونة، أما المعقدات المحتوية على أيون Ti^{3+} فهي ملونة، فسر.
- 26.20 ما العوامل التي تحدد فيما إذا كان معقد معين ديامغناطيسياً أو بارامغناطيسياً؟

أسئلة

- 27.20 للنوع نفسه من الليجنادات، لماذا شطر المجال البلوري لمعقدات ثمانية الأوجه - عادة - يكون أعلى منه لمعقدات رباعي الأوجه؟
- 28.20 غالباً، لون معقدات الفلزات المحتوية على ليجنادات CN أصفر، أما المعقدات المحتوية على متصلة الماء فيكون لونها غالباً أخضر أو أزرق: فسر.
- 29.20 أيون $[Ni(CN)_4]^{2-}$ الذي له شكل رباعي مسطح، ديامغناطيسي، ولكن أيون $[NiCl_4]^{2-}$ الذي له شكل رباعي الأوجه، فهو بارامغناطيسي. بين مخطط شطر المجال البلوري لكلا المعقدين.

- 30.20 تتبا بعداد الإلكترونات غير الرابطة في الأيونين المعقدين الآتيين:



- 31.20 تقع قمة الامتصاص لأيون المعقد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ عند 470 nm.

(أ) تتبا بلون المعقد (ب) احسب شطر المجال البلوري بالكولوجول لكل مول.

- 32.20 يتجمد المحلول الذي تم تحضيره من إذابة 0.875 g من $Co(NH_3)_4Cl_3$ في 25.0 g ماء $0.56^\circ C$ دون درجة تجمد الماء النقي. احسب عدد المولات الناتجة عند إذابة مول واحد من $Co(NH_3)_4Cl_3$ في الماء، واقترح شكلاً للأيون المعقد في هذا المركب.

تفاعلات المركبات التناسقية

Reactions of Coordination Compounds

أسئلة مراجعة

- 33.20 عرف المصطلحات الآتية: معقدًا غير مستقر، معقدًا خاملاً.
- 34.20 فسر لماذا يمكن أن تكون المركبات المستقرة من ناحية الديناميكا الحرارية فعالة كيميائياً عكس المركبات غير المستقرة من ناحية الديناميكا الحرارية التي يمكن أن تكون غير فعالة.

أسئلة

- 35.20 يستخدم أحياناً حمض الأوكساليك $H_2C_2O_4$ لتنظيف بقع الصدأ من المغاسل وأحواض الاستحمام. فسر الكيمياء التي تشكل أساس هذا العمل.

- 36.20 الأيون المعقد $[Fe(CN)_6]^{3-}$ أقل استقراراً من الأيون $[Fe(CN)_6]^{4-}$. اقترح تجربة لإثبات أن $[Fe(CN)_6]^{3-}$ هو أيون غير مستقر.

- 37.20 أيون محلول كبريتات النحاس (II) أزرق اللون. وعند إضافة محلول هلوريد البوتاسيوم المائي، يتكون راسب أخضر. ولكن عند إضافة محلول كلوريد البوتاسيوم بدلاً منه، يتكون محلول أخضر لامع. فسر ماذا يحدث في هاتين الحالتين؟

- 38.20 عند إضافة محلول سيانيد البوتاسيوم المائي إلى محلول كبريتات النحاس (II) يتكون راسب أبيض، وهو ذائب في كمية زائدة من سيانيد البوتاسيوم. في حين لا يتكون راسب عندما يمرر غاز كبريتيد الهيدروجين خلال المحلول. فسر.

- 39.20 لون محلول كلوريد النحاس (II) المائي المركز أخضر لامع. وعند تخفيفه في الماء يميل إلى اللون الأزرق الفاتح. فسر.

- 40.20 تتفاعل أيونات Fe^{3+} في حمض النيتريك المخفف مع أيون ثيوسيانات (SCN^-) لتكوين المعقد الأحمر الغامق:



- يمكن تحديد تركيز $[Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$ عند الاتزان بمدى قتامة المحلول (يقاس بجهاز مقياس الطيف). في إحدى التجارب، تم مزج 0.1 ml من 0.20 M $Fe(NO_3)_3$ مع 0.1 ml من $1.0 \times 10^{-3} M$ KSCN و 8.0 ml من حمض النيتريك المخفف. ومن خلال قياس لون المحلول من الناحية الكمية تبين أن تركيز $[Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$ هو $7.3 \times 10^{-5} M$.

احسب ثابت التكوين لأيون $[Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$.

مسائل إضافية Additional Problems

- 41.20 فسر الحقائق الآتية: (أ) للحديد والنحاس كثير من حالات التأكسد،

اكتب الصيغ الحديثة لهذه المركبات، واقترح طريقة لتأكيد عدد أيونات Cl^- الموجودة في المحلول في كل حالة. (مساعدة: بعض المركبات قد توجد على شكل هيدرات، وهي المركبات المحتوية على عدد محدد من جزيئات الماء المتصلة بها. رقم التناسق هو 6 للمركبات الثلاثة).

41.20 يستخدم تكوين الأيون المعقد لاستخلاص الذهب، وهو موجود بشكل طبيعي بحالة غير مرتبطة. ولفصله عن الشوائب الصلبة، يعامل الخام بمحلول سيانيد الصوديوم ($NaCN$) في وجود الهواء لإذابة الذهب عن طريق تكوين الأيون المعقد الذائب $[Au(CN)_2]^-$ (أ) زن المعادلة الآتية:



(ب) يتم الحصول على الذهب باختزال الأيون المعقد معدن الزنك. اكتب معادلة أيونية موزونة لهذه العملية.

(ج) ما الشكل الهندسي وعدد التناسق للأيون $[Au(CN)_2]^-$ ؟

49.20 لون محاليل $CoCl_2$ المائية زهري فاتح أو أزرق بشكل عام المحاليل قليلة التركيز عند درجات الحرارة المنخفضة تفضل اللون الزهري، ولكن المحاليل عالية التركيز ومرتفعة درجة الحرارة فإنها تفضل اللون الأزرق. إضافة حمض الهيدروكلوريك لمحلول $CoCl_2$ الزهري يسبب تحول لونه إلى الأزرق؛ يستعاد اللون الزهري بإضافة $HgCl_2$. فسر هذه المشاهدات.

50.20 أيهما أقوى بوصفه عاملاً مؤكسداً Mn^{4+} أم Cr^{3+} ؟ فسر

51.20 اقترح طريقة للتمييز بين $Pt(NH_3)_2Cl_2$ مقرون و $Pt(NH_3)_4Cl_2$ - مفروق.

52.20 البطاقة الموجودة على بعض العلامات التجارية للمايونيز تدرج مادة EDTA بوصفها مادة حافظة للغذاء. كيف تتمتع الـ EDTA فساد المايونيز؟

53.20 إذا أعطيت محلولين: أحدهما يحتوي على $FeCl_2$ ، والآخر يحتوي على $FeCl_3$ بالتركيز نفسه. أحد المحلولين أصفر والآخر بني. تعرف هذين المحلولين بالاعتماد على اللون فقط.

أما الزنك فله حالة تأكسد واحدة، يكون الحديد والتحاس أيونات ملونة، في حين لا يقوم الزنك بذلك.

42.20 ثابت التكوين للتفاعل $Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$

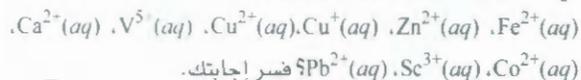
هو 1.5×10^7 وللتفاعل $Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$ هو 1.0×10^{21} عند $25^\circ C$ (انظر الجدول 4.17). احسب ثابت الاتزان عند $25^\circ C$ للتفاعل.



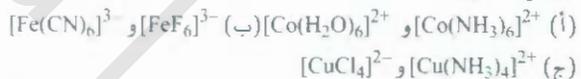
43.20 الهيموجلوبين هو بروتين حامل للأكسجين. وفي كل جزيء هيموجلوبين هناك أربع مجموعات هيم، في كل منها أيون حديد (II) بحيث يكون ثماني الأوجه مع خمس ذرات N. أو جزيء ماء (في الهيموجلوبين اللاأكسجيني) أو جزيء أكسجين (في الهيموجلوبين الأكسجيني). الهيموجلوبين الأكسجيني أحمر فاتح، أما الهيموجلوبين اللاأكسجيني فهو أرجواني. بين أن الاختلاف في اللون يمكن تفسيره استناداً إلى معقدات كل من الفزل المرتفع والمنخفض (مساعدة: O_2 هو متصلة قوي المجال).

44.20 أيونات Mn^{2+} المائية لا لون لها (انظر الشكل 15.20) على الرغم من احتوائها على خمسة إلكترونات d . فسر. (مساعدة: الانتقالات الإلكترونية التي تتضمن تغييراً في عدد الإلكترونات المفردة لا يتم بسهولة).

45.20 أي الكاتيونات المائية الآتية غير ملونة:



46.20 في أزواج المعقدات الآتية، اختر المعقد الذي يمتص الضوء عند الطول الموجي الأطول:



47.20 حضر طالب عام 1895 ثلاثة مركبات كروم تناسقية لها الصيغة $CrCl_3(H_2O)_6$ نفسها، ولها الصفات الآتية:

أيونات Cl^- في المحلول لكل

اللون	وحدة صيغة
بنفسجي	3
أخضر فاتح	2
أخضر غامق	1

أسئلة خاصة

55.20 يرتبط أول أكسيد الكربون مع ذرة الحديد في الهيموجلوبين بمقدار نحو 200 مرة أقوى من الأكسجين. وهذا هو السبب في سمية CO. تكون رابطة فلز - لجنود نوع سيجما عن طريق منح زوج غير رابط من الذرة المانحة إلى الفلك الفارغ sp^3d^2 على الحديد.

54.20 ما عدد المتشكلات التي يستطيع المعقد الرباعي المسطح الآتي تكوينها؟



59.20 ارسم مخططات لشطر المجال البلوري في: (أ) أيون معقد خطي ML_2 (ب) أيون معقد مثلث مستوي ML_3 (ج) هرم ثلاثي مزدوج ML_5 .
60.20 الأيون الحر $Cu(I)$ غير مستقر في المحلول، ولديه ميل (للتفكك) للتأكسد والاختزال الذاتي.



استخدم المعلومات في الجدول 1.19 (ص 651) لحساب ثابت الاتزان للتفاعل. بالاعتماد على النتيجة في (أ)، فسر لماذا تكون معظم مركبات $Cu(I)$ غير دائية.

61.20 ادرس تفاعلات تبادل المتصلتين الآتيتين:



(أ) أي التفاعلين يجب أن يكون له ΔS° أعلى؟

(ب) افترض أن قوة الرابطة $Co-N$ هي نفسها في كلا المعقدين تقريباً. أي تفاعل سوف يكون له ثابت اتزان أكبر. فسر إجابتك.

62.20 من المعروف أن النحاس يوجد في حالة أكسدة +3، ويمتد أنها متضمنة في بعض تفاعلات انتقال الإلكترون البيولوجية (أ) هل تتوقع أن تكون حالة التأكسد هذه للنحاس مستقرة؟ فسر. (ب) سمِّ المركب K_3CuF_6 ، وتباً بالشكل الفراغي للأيون المعقد وخصائصه المغناطيسية.

(ج) معظم مركبات $Cu(III)$ المعروفة لها شكل رباعي مسطح. هل هذه المركبات ديامغناطيسية أم بارامغناطيسية؟

(أ) بالاعتماد على الكهروسالبية، أي الذرتين تتوقع أن تكون رابطة مع Fe أم C أم O ؟ (ب) ارسم مخططاً يوضح التداخل بين الأفلاك المشتركة في الروابط.

56.20 يوجد متشكلان بنائيان للمركب $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ I و II، وهما يتفاعلان مع حمض الأوكساليك كما يأتي:



اكتب ملاحظتك عن أشكال المركبين: I و II.

57.20 المركب I، I، I، ثلاثي فلوروايسيتلاستون (tfa) هو متصلة ثنائي السن:



وهو يكون معقدًا رباعي الأوجه مع Be^{2+} ، ومعقدًا رباعياً مسطحاً مع Cu^{2+} . ارسم أشكال هذه الأيونات المعقدة، وحدد نوع التشكلات التي تظهرها هذه الأيونات.

58.20 يستخدم محلول يحتوي على أيون $Ag(CN)_2^-$ المعقد في عمليات الطلي بالفضة التجارية؛ لأنها تكون معقدًا له ثابت تكوين (K_f) كبيرة. وتضمن هذه الطريقة أن يكون تركيز Ag^+ الحرة في المحلول منخفضاً لإعطاء ترسيب منتظم بالتعليق الكهربائي. وفي عملية معينة، أضاف كيميائي 9.0 L من $5.0 M NaCN$ إلى 90.0 L من $0.20 M AgNO_3$. احسب تركيز أيونات Ag^+ الحرة عند الاتزان. انظر لجدول 4.16 لمعرفة قيمة K_f .

إجابة التمارين التطبيقية



4.20 .5

1.20 K +1: Au +3

2.20 كوريد رباعي أكوا ثنائي كلوروكروم (III)



منظر لحلقة النجم Cygnus Loop
Supernova عندما يستهلك كل الوقود في
النجم، ينهار جوهر النجم وتتفجر طبقاته
الخارجية مكونة السوبر نوكس وتتكون عناصر
من خلال عنصر الحديد - النجوم الضخمة
بصاحبها تكون عناصر ثقيل في السوبر نوكس.

الكيمياء النووية Nuclear Chemistry

مفاهيم أساسية

الاستقرارية النووية للإبقاء على الاستقرارية النووية، يجب أن تقع النسبة بين النيوترونات - إلى - البروتونات ضمن مدى معين. المقياس الكمي للاستقرارية النووية هي طاقة الربط النووية، وهي الطاقة اللازمة لكسر النواة إلى مكوناتها من البروتونات والنيوترونات. ويمكن حساب طاقة الربط النووي من كتل البروتونات، والنيوترونات، وكتلة النواة، باستخدام علاقة أنشتاين التكافؤية بين الكتلة والطاقة.

النشاط الإشعاعي الطبيعي والتحويلات النووية تخضع النوى غير المستقرة لاضمحلال تلقائي يصاحبها انبعاث إشعاع ودقائق. الأضمحلالات النووية جميعها تطبع حركات الدرجة الأولى. يستعمل زمن أعمار النصف للنوى المشعة في تقدير أعمار الأجسام. ويمكن جعل النوى المستقرة مشعة بواسطة قذفها بدقائق أولية، أو نوى ذرية، وتم تخليق عدد من العناصر الجديدة صناعياً في مسرعات الدقائق حيث يجرى هذا النوع من القذف.

الانشطار والاندماج النووي عند قذف نواة معينة بالنيوترونات، فإنها تمر بانسطار لإنتاج نوى صغيرة، وبزيادة نيوترونات القذف تنتج كمية كبيرة من الطاقة. وعند وجود نوى كافية للوصول إلى الكتلة الحرجة، تحدث عندها سلسلة من التفاعلات السلسلية تؤدي إلى حدوث تفاعل انشطار نووي بقدرة هائلة. وجد الانسطار النووي تطبيقات في بناء القنبلة النووية، والمفاعلات النووية. الاندماج النووي هو عملية تدمج فيها نوى العناصر الخفيفة عند درجات حرارة عالية لتكوين نوى ثقيلة، وتحرر هذه العملية كميات هائلة من الطاقة أكثر من كميات الطاقة المتحررة في الانسطار النووي.

تستخدم هذه العملية في عمل الهيدروجين، أو في عمل القنابل النووية الحرارية. **استخدام النظائر** تستخدم النظائر وخصوصاً المشعة منها كمؤشرات لدراسة ميكانيكية التفاعلات الكيميائية والبيولوجية، وكذلك في معدات التشخيص الطبي.

التأثيرات البيولوجية للإشعاع تمت دراسة التأثيرات القوية والصارة للإشعاع في الأنظمة البيولوجية من النواحي جميعها بطريقة جيدة ومفهومة.

موضوعات الفصل

- 1.21 طبيعة التفاعلات النووية 709 موازنة المعادلات النووية
- 2.21 الاستقرارية النووية 711 طاقة الربط النووية
- 3.21 النشاط الإشعاعي الطبيعي 716 حركية اضمحلال النظائر المشعة - تعيين الأعمار استناداً إلى اضمحلال النظائر المشعة
- 4.21 التحويلات النووية 720 عناصر الترانس يورانيوم
- 5.21 الانسطار النووي 722 القنبلة الذرية - المفاعلات النووية
- 6.21 الاندماج النووي 727 مفاعلات الاندماج - القنبلة الهيدروجينية
- 7.21 استخدام النظائر 729 إيجاد التراكيب - دراسة التمثيل الضوئي. النظائر في الطب
- 8.21 التأثيرات البيولوجية للإشعاع 732



نشاط تفاعلي ملخص النشاط

1. رسوم متحركة: اضمحلال الإشعاع (3.21)
2. رسوم متحركة: الانسطار النووي (5.21)

1.21 طبيعة التفاعلات النووية The Nature of Nuclear Reactions

بإستثناء الهيدروجين (^1_1H)، تحتوي النوى جميعها على نوعين من الدقائق الأساسية، تسمى البروتونات والنيوترونات. بعض النوى غير مستقرة: فهي تشع دقائق و/أو أشعة كهرومغناطيسية بشكل تلقائي (انظر البند 2.2)، وتسمى هذه الظاهرة النشاط الإشعاعي. العناصر التي لها عدد ذري أكبر من 83 جميعها عناصر مشعة. فعلى سبيل المثال، يضل نظير البولونيوم، البولونيوم - 210 ($^{210}_{84}\text{Po}$) تلقائياً إلى $^{206}_{82}\text{Pb}$ بواسطة انبعاث دقيقة α .

يُعرف نوع آخر من النشاط الإشعاعي **بالتحولات النووية** الناتجة من قذف النوى بواسطة النيوترونات والبروتونات، أو النويات الأخرى. وكمثال على التحولات النووية تحويل $^{14}_7\text{N}$ الجوي إلى $^{14}_6\text{C}$ و ^1_1H ، كنتيجة لقنص نظير النيتروجين نيترونًا (من الشمس). وفي بعض الحالات، تحضر عناصر ثقيلة من عناصر خفيفة. ويجري هذا النوع من التحول طبيعياً في الفضاء الخارجي، ولكن يمكن تحويله صناعياً أيضاً، انظر البند 4.2.

بعد الاضمحلال الإشعاعي والتحول النووي **تفاعلات نووية**، تختلف اختلافاً جوهرياً عن التفاعلات الكيميائية الاعتيادية. الجدول 1.21 يلخص هذه الاختلافات.

موازنة المعادلات النووية Balancing Nuclear Equations

لمناقشة التفاعلات النووية على أي مستوى؛ نحتاج إلى فهم كيفية كتابة المعادلات وموازنتها. وتختلف كتابة المعادلة النووية بعض الشيء عن كتابة المعادلات للتفاعلات الكيميائية. إضافة لكتابة الرموز للعناصر الكيميائية المختلفة، يجب علينا أيضاً الإشارة بوضوح إلى البروتونات، والنيوترونات، والإلكترونات. في الحقيقة، يجب إظهار عدد البروتونات والنيوترونات الموجودة في كل مادة في مثل هذه المعادلة

رموز الدقائق الأولية هي كالآتي:

^1_1H أو ^1_0n	$^0_{-1}\text{e}$ أو $^0_{-1}\beta$	^0_0e أو $^0_0\beta$	^4_2He أو $^4_2\alpha$
بروتون	نيوترون	إلكترون	دقيقة

ويتوافق مع الرموز المستخدمة في البند 3.2، يبين الرقم في الأعلى لكل حالة إلى عدد الكتلة (العدد الكلي الموجود من البروتونات والنيوترونات) في حين يمثل العدد السفلي العدد الذري (عدد البروتونات). وهكذا، فالعدد الذري للبروتون هو 1، بسبب وجود بروتون واحد، و "عدد الكتلة" هو 1 أيضاً، بسبب وجود بروتون واحد فقط، ولا وجود

الجدول 1.21 مقارنة بين كل من التفاعلات الكيميائية والنووية

التفاعلات النووية	التفاعلات الكيميائية
1. تتحول العناصر (أو النظائر للعناصر نفسها) من نوع إلى آخر.	1. يعاد ترتيب الذرات بواسطة كسر الروابط الكيميائية وتكوينها.
2. قد تتضمن البروتونات، والنيوترونات والإلكترونات، والدقائق الأولية الأخرى.	2. الإلكترونات الموجودة في الأفلاك الجزيئية أو نذرية فقط هي التي تتأثر بكسر الروابط وتكوينها.
3. يصاحب التفاعلات امتصاص، أو انبعاث كمية هائلة من الطاقة.	3. يصاحب التفاعلات امتصاص، أو انبعاث كمية صغيرة نسبياً من الطاقة.
4. لا تتأثر سرعة التفاعلات بواسطة درجة الحرارة، والضغط، والعوامل المساعدة.	4. تتأثر سرعة التفاعلات بواسطة درجة الحرارة، والضغط، والترنيز، والعوامل المساعدة.

للنيوترونات. من الناحية الأخرى، "عدد الكتلة" للنيوترون هو 1، ولكن "العدد الذري" هو صفر؛ بسبب عدم وجود بروتونات. ولإلكترون "عدد الكتلة" هو صفر؛ (لا وجود للبروتونات ولا للنيوترونات). ولكن "العدد الذري" هو -1 بسبب أن الإلكترون يمتلك شحنة سالبة واحدة.

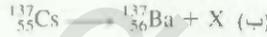
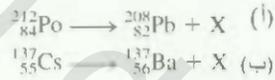
يمثل الرمز 0_1e الإلكترون في الفلك الذري أو الخارج منه. ويمثل الرمز ${}^0_1\beta$ الإلكترون. بالرغم من مشابهته فيزيائياً إلى أي إلكترون آخر، إلا أنه الآتي من انبعاث (في عملية الاضمحلال التي يتحول فيها النيوترون إلى بروتون وإلكترون) وليس الآتي من المدار الذري. والبيوترون الذي يمتلك كتلة الإلكترون نفسها، لكنه يحمل شحنة +1. وتمتلك دقيقة α بروتونين ونيوترونين. لذلك، فإن العدد الذري لها 2، وعدد كتلتها 4.

ولموازنة أي معادلة نووية، يجب أن نلاحظ القواعد الآتية:

- العدد الكلي للبروتونات، ويضاف إليه عدد النيوترونات في النواتج والمتفاعلات يجب أن يكون هو نفسه (حفظ عدد الكتلة).
 - العدد الكلي للشحنات النووية في النواتج والمتفاعلات يجب أن يكون نفسه (حفظ العدد الذري).
- فإذا عرفنا الأعداد الذرية، وأعداد الكتلة لكل مادة ما عدنا واحدة في المعادلة النووية، فإنه يمكننا تشخيص المواد المجهولة بواسطة تطبيق هذه القواعد، وكما هو مبين في المثال 1.21، الذي يوضح كيفية موازنة معادلات الاضمحلال النووي.

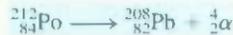
مثال 1.21

وازن المعادلات النووية التالية (وشخص الناتج X):

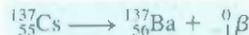


الاستراتيجية: في موازنة المعادلات النووية، لاحظ بأن مجموع الأعداد الذرية، وأعداد الكتلة يجب أن يكون متساوياً في كلا طرفي المعادلة.

الحل: (أ) عدد الكتلة والعدد الذري هو 212، و 84 على التوالي في الطرف الأيسر. و 208، و 82 على التوالي في الطرف الأيمن من المعادلة. وعليه، يجب أن يكون لـ X عدد كتلة 4، وعدد ذري 2، وهذا يعني دقيقة α . المعادلة الموزونة هي:



(ب) في هذه الحالة، عدد الكتلة هو نفسه في كلا طرفي المعادلة، لكن العدد الذري للناتج أكبر بـ 1 عن المتفاعلات. وعليه، يجب أن يكون لـ X عدد كتلة 0، وعدد ذري -1، وهذا يعني دقيقة β^- . تأتي الطريقة الوحيدة لهذا التغيير بأن يكون نيوترون في نواة Cs، ومن ثم يتحول إلى بروتون وإلكترون: أي ${}^1_0n \longrightarrow {}^1_1p + {}^0_{-1}\beta$ (لاحظ أن هذه العملية لا تؤثر في عدد الكتلة). وعليه، المعادلة الموزونة هي:



تحقق: لاحظ أن المعادلة في (أ)، و (ب) تمت موازنتها بالنسبة للدقائق النووية وليس للشحن الكهربائية. ولموازنة الشحن، نحتاج إلى إضافة إلكترونين للطرف الأيمن للمعادلة (أ) ويعبر عن الباريون كأيون موجب (Ba⁺) في (ب).

تمرين تطبيقي: شخص X في المعادلة النووية الآتية:



استخدمنا الرمز ${}^0_{-1}\beta$ هنا بسبب أن الإلكترونات من النوع

2.2.1 الاستقرارية النووية Nuclear Stability

تحتل النواة جزءاً صغيراً جداً من حجم الذرة، لكنها تحتوي على معظم كتلة الذرة بسبب أن كلاً من بروتونات والنيوترونات تستقر فيها. وفي دراسة استقرارية النواة الذرية، يكون من المفيد معرفة بعض الشيء عن كثافة، لأنها تخبرنا عن كيفية رص الدقائق معاً بإحكام. وكعينة حساب، دعنا نفترض نواة تمتلك نصف قطر $r = 5 \times 10^{-3} \text{ pm}$ وكتلة $1 \times 10^{-22} \text{ g}$. وهذه الأرقام تكون لنواة تحتوي تقريباً 30 بروتوناً و 30 نيوتروناً. وبما أن الكثافة تساوي الكتلة / الحجم، فإنه يمكننا حساب الحجم من نصف القطر المعروف (حجم الكرة هو $\frac{4}{3}\pi r^3$ ، حيث r نصف قطر الكرة) نحول أولاً وحدة pm إلى وحدة cm. وهكذا نحسب الكثافة بوحدة g cm^{-3} :

$$r = 5 \times 10^{-3} \text{ pm} \times \frac{1 \times 10^{-12} \text{ m}}{1 \text{ pm}} \times \frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} = 5 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

$$\text{الكثافة} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الحجم}} = \frac{1 \times 10^{-22} \text{ g}}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{1 \times 10^{-22} \text{ g}}{\frac{4}{3}\pi (5 \times 10^{-3} \text{ cm})^3}$$

$$= 2 \times 10^{14} \text{ g/cm}^3$$

لتبسيط المعنى الحقيقي للكثافة العالية فقد تم اقتراح بأنها تكافئ ثمسة كتل سيارات العالم جميعها في (كثبان) الخياط

و هذه كثافة عالية جداً، وأعلى كثافة معروفة لعنصر معين هي 22.6 g cm^{-3} وهو عنصر الأوزميوم (Os)، وعليه، يكون متوسط كثافة النواة الذرية 10^{14} تقريباً (9 تريليونات) مرة أكثر من أكثف عنصر معروف!

هذه الكثافة العالية بشكل هائل للنواة تجعلنا نسأل عن الشيء الذي يجعل الدقائق متماسكة مع بعضها بشكل مكم جداً، نعرف من التأثيرات الكهروستاتيكية أن الشحن المشابهة تتنافر، والشحن المختلفة تتجاذب مع بعضها بعضاً. لهذا، نتوقع أن تتنافر البروتونات أحدهما مع الآخر بقوة، وخصوصاً عندما نتصور كم هي قريبة من بعضها بعضاً وهذه حقاً هي الحالة، وعلى كل حال، فبالإضافة لقوى التنافر، هنالك أيضاً تجاذبات قصيرة المدى بين كل من البروتون والبروتون، والبروتون والنيوترون، والنيوترون والنيوترون. واستقرارية أي نواة يحددها الفرق بين قوى التنافر الكهروستاتيكية، وقوى التجاذب قصيرة المدى. فإذا فاقت قوى التنافر على قوى التجاذب، فإن النواة تتكك بإطلاق دقث أو إشعاع، وإذا سادت قوى التجاذب فالنواة مستقرة.

تعد النسبة بين النيوترونات - إلى - البروتونات (n/p) عامل الحسم لإيجاد فيما إذا كانت النواة مستقرة أم لا. وعناصر النوات المستقرة هي التي تمتلك أعداداً ذرية قليلة، أي أن قيمة n/p تقترب من 1. وبزيادة العدد البروتوني، فإن نسب البروتونات - إلى النيوترونات للنوى المستقرة تصبح أكبر من 1. يعزى هذا الانحراف عند الأعداد الذرية العالية إلى الحاجة إلى عدد كبير من النيوترونات لمجابهة التنافر القوي بين البروتونات وتثبيت النواة، والقواعد التالية مفيدة في التنبؤ بالاستقرارية النووية.

1. تنوى التي تمتلك عدد 2، أو 8، أو 20، أو 50، أو 82، أو 126 بروتوناً أو نيوتروناً تكون بشكل عام أكثر استقراراً من النوى التي لا تمتلك هذه الأعداد، وعلى سبيل المثال، هنالك 10 نظائر مستقرة للقصدير (Sn) ذي العدد لذري 50، في حين هنالك نظيران مستقران للأنتيمون (Sb) ذي العدد الذري 51. الأعداد 2، 8، 20، 50، 82، 126 تدعى بالأرقام السحرية.

خصوصية هذه الأعداد للاستقرارية النووية مشابهة إلى أعداد الإلكترونات المصاحبة للغازات النبيلة المستقرة جداً (وهي 2، و10، و18، و36، و54، و86 إلكترونات).

2. نوى ذات الأعداد الزوجية لكل من البروتونات والنيوترونات بشكل عام هي أكثر استقراراً من النوى التي لها أعداد فردية من هذه الدقائق (الجدول 2.21).

3. ظواهر العناصر التي لها أعداد ذرية أكبر من 83 جميعها عناصر مشعة. نظائر التكنيشيوم ($Z = 43$) والبروميثيوم ($Z = 61$) جميعها مشعة.

يوضح الشكل 2.21 رسم عدد النيوترونات مقابل عدد البروتونات للنظائر المختلفة. والنوى المستقرة محصورة في مساحة من الرسم البياني المعروفة بعزازم الاستقرارية. وأغلب النوى المشعة تقع خارج هذا العزازم. أي، فوق

عدد النظائر المستقرة التي مع أعداد زوجية
وفردية للبروتونات والنيوترونات

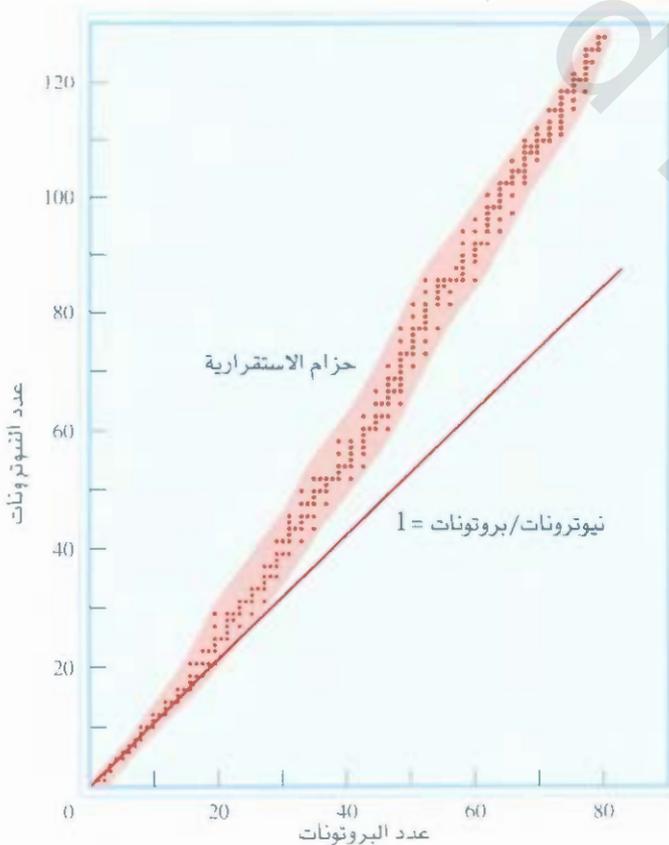
الجدول 2.21

عدد النظائر المستقرة	نيوترونات	بروتونات
4	فردى	فردى
50	زوجى	فردى
53	فردى	زوجى
64	زوجى	زوجى

حزام الاستقرار، تمتلك النوى نسبة النيوترونات - إلى - البروتونات أعلى من تلك النوى التي تقع ضمن الحزام (لعدد البروتونات نفسه). لخفض هذه النسبة (أي أن تتحرك باتجاه أسفل حزام الاستقرار)، خضع هذه النوى للعملية التالية التي تسمى انبعاث أشعة β :



يؤدي انبعاث أشعة β إلى زيادة عدد البروتونات في النواة، ونقصان عدد النيوترونات في الوقت نفسه. بعض الأمثلة هي:



الشكل 1.21

رسم عدد النيوترونات مقابل عدد البروتونات
لختلف النظائر المستقرة ممثلة بنقاط. يمثل
الخط المستقيم النقاط التي تساوي عندها
نسبة النيوترونات إلى البروتونات 1. تمثل
المساحة المظلمة حزام الاستقرار.

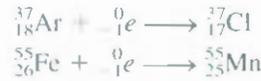
تمتلك النوى تحت حزام الاستقرار نسبة النيوترونات - إلى - البروتونات أقل من النوى التي في الحزام (لعدد بروتونات نفسه). ولزيادة هذه النسبة (أي أن تتحرك باتجاه أعلى حزام الاستقرار). فإن هذه النوى تطلق - إلكترونات



• أنها تقوم بخصائص الإلكترونات. ومثال انطلاق البوزترون هو



تص الإلكترون هو قاصر إلكترون 18 - عادة بواسطة النواة. يتحد الإلكترون المقنوص مع البروتون ليكون نيوترونًا في يتناقص العدد الذري بمقدار واحد صحيح. في حين يبقى عدد الكتلة نفسه. هذه العملية لها تأثير انطلاق إلكترون نفسه:



استخدمنا ${}^0_{-1}e$ هنا بدلًا من ${}^0_{-1}\beta$ بسبب أن الإلكترونات آتية من مدار ذري وليس من النواة.

طاقة الربط النووية Nuclear Binding Energy

المقياس الكمي للاستقرارية النووية هي طاقة الربط النووية، وهي الطاقة اللازمة لكسر النواة إلى مكوناتها من البروتونات والنيوترونات. وتمثل هذه الكمية تحول الكتلة إلى طاقة تظهر خلال التفاعل النووي الباصت للحرارة.

يوضح مفهوم طاقة الربط النووية المنطلق من دراسات الخواص النووية بأن كتل النوى تكون - دائمًا - أقل من مجموع كتل النيوكليونات (النويات)، التي هي مصطلح عام للبروتونات والنيوترونات في النواة. ومثال، يمتلك نظير ${}^{19}\text{F}$ عدد كتلة 18.9984 amu. وتحتوي النواة على 9 بروتونات و 10 نيوترونات، لذا فإن مجموع نيوكليوناتها . وباستخدام كتل المعروفة لذرة ${}^1_1\text{H}$ (1.007825 amu) وللنيوترون (1.008665 amu) يمكننا عمل التحليل التالي. كتلة 9 ذرات H (أي كتلة 9 بروتونات و 9 إلكترونات) هي:

$$9 \cdot 1.007825 \text{ amu} = 9.070425 \text{ amu}$$

وكتلة 10 نيوترونات هي:

$$10 \cdot 1.008665 \text{ amu} = 10.08665 \text{ amu}$$

أي أن الكتلة الذرية لذرة ${}^{19}\text{F}$ المحسوبة من أعداد الإلكترونات والبروتونات والنيوترونات المعروفة هي:

$$9.070425 + 10.08665 \text{ amu} = 19.15708 \text{ amu}$$

والذي هو أعلى من 18.9984 amu (الكتلة المقاسة ${}^{19}\text{F}$) بمقدار 0.1587 amu.

يدعى الفرق بين كتلة الذرة من جهة، ومجموع كتل بروتوناتها ونيوتروناتها وإلكتروناتها من جهة أخرى بنقص الكتلة. ونفيد النظرية النسبية أن فقدان الكتلة يظهر على شكل طاقة (حرارة) تمنح إلى المحيط. وعليه، فإن تكوين ${}^{19}\text{F}$ عملية مطلقة للحرارة. تنص العلاقة المكافئة لأينشتاين بين الكتلة - الطاقة على الآتي:

$$E = mc^2 \quad (1.3)$$

حيث E هي الطاقة، m هي الكتلة، و c هي سرعة الضوء. ويمكننا حساب كمية الطاقة المتحررة بواسطة كتابة

$$\Delta E = (\Delta m)c^2 \quad (2.1)$$

لا يوجد تغير في كتلة الإلكترون لأنه ليس نيوكليونًا.

هذه هي فقط معادلة المسطرة في حاصل قسمة بارزليت.

حيث تعرف ΔE و Δm كالآتي:

$$\Delta E = \text{طاقة النواتج} - \text{طاقة المتفاعلات}$$

$$\Delta m = \text{كتلة النواتج} - \text{كتلة المتفاعلات}$$

وعليه، فالتغير في الكتلة يعطينا

$$\Delta m = 18.9984 \text{ amu} - 19.15708 \text{ amu}$$

$$= -0.1587 \text{ amu}$$

وبسبب امتلاك ^{19}F كتلة أقل من الكتلة المحسوبة من عدد الإلكترونات والنيوكليونات الموجودة، فإن كمية سالبة.

وبناء على ذلك، فإن ΔE هي أيضاً كمية سالبة، أي أن الطاقة تحرر إلى المحيط كنتيجة لتكوين نواة الفلور - 19.

لذا، نحسب ΔE كالآتي:

$$\begin{aligned} \Delta E &= (-0.1587 \text{ amu})(3.00 \times 10^8 \text{ m/s})^2 \\ &= -1.43 \times 10^{16} \text{ amu m}^2/\text{s}^2 \end{aligned}$$

ومع عوامل التحويل

$$1 \text{ kg} = 6.022 \times 10^{26} \text{ amu}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$$

نحصل على

$$\begin{aligned} \Delta E &= \left(-1.43 \times 10^{16} \frac{\text{amu} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} \right) \times \left(\frac{1.00 \text{ kg}}{6.022 \times 10^{26} \text{ amu}} \right) \times \left(\frac{1 \text{ J}}{1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2} \right) \\ &= -2.37 \times 10^{-11} \text{ J} \end{aligned}$$

وهذه هي كمية الطاقة المتحددة عندما تتكون نواة الفلور -19 من 9 بروتونات، و 10 نيوترونات إن طاقة الربط

النووي للنواة هي $2.37 \times 10^{-11} \text{ J}$ ، وهي كمية الطاقة اللازمة لتفكك النواة إلى البروتونات والنيوترونات

المنفصلة. مثال، في تكوين مول واحد من نوى الفلور فإن الطاقة المتحررة هي:

$$\Delta E = (-2.37 \times 10^{-11} \text{ J})(6.022 \times 10^{23}/\text{mol})$$

$$= -1.43 \times 10^{13} \text{ J/mol}$$

$$= -1.43 \times 10^{10} \text{ kJ/mol}$$

لذلك السبب، فإن طاقة الربط النووي هي $1.43 \times 10^{10} \text{ kJ}$ لمول واحد من نوى فلور -19. وهي

كمية كبيرة بشكل هائل، إذا أخذنا بعين الاعتبار أن انتالبيات التفاعلات الكيميائية الاعتيادية هي بحدود

200 kJ فقط. والطريقة التي اتبعناها في الحساب، يمكن أن تستخدم لحساب طاقة الربط النووية لأي نواة.

وكما لاحظنا، فإن طاقة الربط النووية هي دلالة على استقرار النواة. وعلى كل حال، لمقدرة استقرارية أي

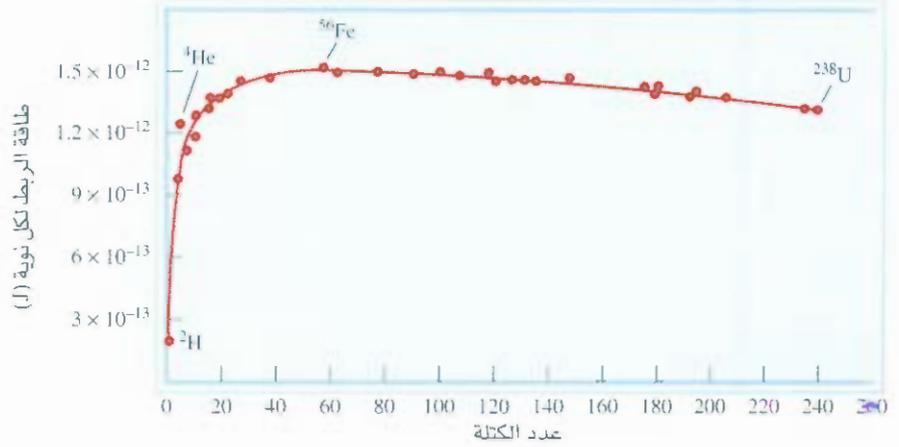
نواتين، يجب أن نأخذ في الحسبان حقيقة أنها تمتلك أعداداً مختلفة من النويات؛ ولهذا السبب فإنه من المناسب

استخدام طاقة الربط النووي لكل نووية (نيوكليون) والمعرفة كالآتي:

$$\text{طاقة الربط النووية} = \frac{\text{طاقة الربط النووية لكل نيوكليون}}{\text{عدد النيوكليوتيدات}} \quad (3.21)$$

الشكل 2.21

رسم طاقة الربط النووية لكل نيوكلون مقابل عدد الكتلة.



ولنوواة الفلور-19

$$\begin{aligned} \text{طاقة الربط النووي لكل نوية} &= \frac{2.37 \times 10^{-11} \text{ J}}{19 \text{ نواة}} \\ &= 1.25 \times 10^{-12} \text{ J/نواة} \end{aligned}$$

تمكننا طاقة الربط النووي لكل نوية لمقارنة استقرارية النوى جميعها على قواعد مشتركة. يبين الشكل 2.21 تغير طاقة الربط النووي لكل نوية مرسومة مقابل عدد الكتلة. وكما يمكن أن ترى، يرتفع المنحنى ارتفاعاً شديداً نوعاً ما. تعود طاقات الربط الأعلى إلى العناصر التي لها أعداد كتلة متوسطة - بين 40 و 100 - والقيم العظمى هي لعناصر الحديد، والكوبلت والنيكل (مجموعة العناصر 8B) في الجدول الدوري. وهذا يعني أن محصلة قوى التجاذب بين الدقائق (البروتونات والنيوترونات) هي الأعظم لنوى هذه العناصر.

مثال 2.21

عدد الكتلة لـ ${}_{5}^{12}\text{C}$ هو 126.9004 amu. احسب طاقة الربط النووي لهذه النواة، وطاقة الربط النووي لكل نوية مرادفة لطاقة الربط.

الاستراتيجية: لحساب طاقة الربط النووي؛ نجد أولاً الفرق بين كتلة النواة، وكتلة كل من البروتونات والنيوترونات، والتي تعطينا النقص بالكتلة. ومن ثم نطبق علاقة الكتلة - الطاقة لأينشتاين $[\Delta E = (\Delta m)c^2]$

الحل: هنالك 53 بروتوناً، و 74 نيوترونًا في نواة اليود. كتلة $({}_{53}^{127}\text{I})$ هي:

$$53 \times 1.007825 \text{ amu} = 53.41473 \text{ amu}$$

كتلة 74 نيوترونًا هي:

$$74 \times 1.008665 \text{ amu} = 74.64121 \text{ amu}$$

(يتبع)

لذا، فإن الكتلة المتوقعة لـ $^{127}_{53}\text{I}$ هي: $53.41473 + 74.64121 = 128.05594 \text{ amu}$
والنقص بالكتلة هو:

$$\Delta m = 126.9004 \text{ amu} - 128.05594 \text{ amu} \\ = -1.1555 \text{ amu}$$

الطاقة المتحررة هي:

$$\Delta E = (\Delta m)c^2 \\ = (-1.1555 \text{ amu})(3.00 \times 10^8 \text{ m/s})^2 \\ = -1.04 \times 10^{17} \text{ amu} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$$

لنستخدم وحدات الطاقة المألوفة أكثر وهي الجول. وبتذكر أن $1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$ ، لذا، فإننا نحتاج إلى أن نغير amu إلى kg:

$$\Delta E = -1.04 \times 10^{17} \frac{\text{amu} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} \times \frac{1.00 \text{ g}}{6.022 \times 10^{23} \text{ amu}} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \\ = -1.73 \times 10^{-10} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} = -1.73 \times 10^{-10} \text{ J}$$

وعليه، فإن طاقة الربط النووي هي: $1.73 \times 10^{-10} \text{ J}$ نحصل على طاقة الربط النووي لكل كلاًتي:

$$\frac{1.73 \times 10^{-10} \text{ J}}{127 \text{ nucleons}} = 1.36 \times 10^{-12} \text{ J/nucleon}$$

تمرين تطبيقي: احسب طاقة الربط النووية (بـ J) لكل نووية لـ $^{209}_{83}\text{Bi}$ (208.9804 amu).

نسبة النيوترون إلى البروتون هي 1.4، والتي تصع ليود-27 في حزام الاستقرار.

أسئلة مشابهة: 21.19، 21.20.

3.21 النشاط الإشعاعي الطبيعي Natural Radioactivity

تكون النوى خارج حزام الاستقرار. إضافة للنوى التي لها أكثر من 83 بروتوناً غير مستقرة عادة. يسمى الانبعاث التلقائي للدقائق أو الأشعة الكهرومغناطيسية أو كلاهما بواسطة النوى غير مستقرة بالانبعاث الإشعاعي. الأنواع الرئيسية من الإشعاع هي: دقائق α (نواة الهيليوم ذات الشحنة المضاعفة، He^{2+})؛ دقائق β^- (الإلكترونات)؛ أشعة γ . أمواج كهرومغناطيسية، والتي لها أطوال موجة - قصيرة جداً (1 nm) إلى 10^{-4} nm) وانبعاث بوزترون. وقصص الإلكترون.

إن تفكك نوى النظائر المشعة غالباً ما يكون البداية لسلاسل اضمحلال النشاط الإشعاعي. وهي متسلسلة من التفاعلات النووية التي تكون نتيجتها النهائية تكوين نظائر مستقرة. يبين الجدول 3.21 سلاسل اضمحلال التي تجري طبيعياً لليورانيوم-238، والتي تتضمن 14 خطوة. يعرف مخطط اضمحلال هذا بسلسلة اضمحلال اليورانيوم، ويبين أيضاً زمن أعمار الأنصاف للنواتج جميعها.

من المهم أن نستطيع موازنة معادلة التفاعل النووي لكل خطوة في سلسلة اضمحلال النشاط الإشعاعي. على سبيل المثال، الخطوة الأولى في سلسلة اضمحلال اليورانيوم هي اضمحلال اليورانيوم-238 إلى الثوريوم-234 مع انبعاث دقائق α . لذا، فالتفاعل هو:



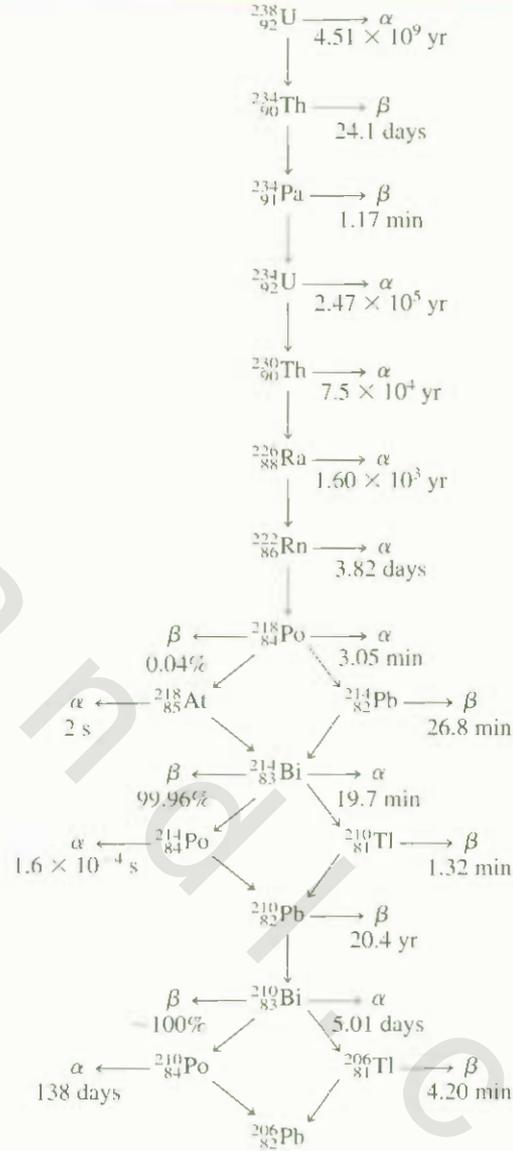
تمثل الخطوة التالية بواسطة



رسم متحركة
اضمحلال النشاط الإشعاعي
رسم متحركة و ARIS

سلسلة اضمحلال اليورانيوم*

جدول 3.21



* الزمن المعلم هو زمن عمر النصف.

وكذا دوالها، وفي مناقشة خطوات اضمحلال النشاط الإشعاعي، يسمى انظير النشاط إشعاعياً الذي تبدأ به السلسلة بالأب، والنتائج يسمى الابنة.

حركية اضمحلال النظائر المشعة Kinetics of Radioactive Decay

اصحاحالات النظائر المشعة جميعها تتبع حركية الدرجة الأولى. لهذا السبب، فإن معدل سرعة اضمحلال النشاط الإشعاعي عند الزمن t تعطى بواسطة

$$I = \lambda N$$

سرعة الاضمحلال عند الزمن

حيث k ثابت سرعة تفاعل الدرجة الأولى، و N عدد النوى للنظير المشع الموجودة في الزمن t (نستخدم λ بدلاً من k ثابت السرعة بالاعتماد على الرموز المستخدمة من قبل العلماء النوويين).

وحسب المعادلة (3.14)، عدد نوى النظير المشع عند الزمن صفر هي، (N_0) ، وعند الزمن t هي (N_t) يعطى بواسطة

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -\lambda t$$

وزمن عمر النصف المرادف لهذا التفاعل يعطى بواسطة المعادلة (5.14):

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda}$$

بتغير زمن عمر النصف (وكذلك ثوابت السرعة) للنظائر المشعة بشدة من نواة إلى أخرى. صلي سبيل المثال وبالنظر إلى الجدول 3.21، فإننا نجد حالتين على طرفي نقيض:



لا ضرورة للانتظار $10^9 \times 4.51$ سنة حتى يمكننا قياس زمن عمر النصف لليورانيوم-238، حيث يمكن حساب قيمتها من ثابت السرعة باستخدام المعادلة (5.14).

النسبة لثابتي السرعة هذين بعد التحويل لوحدات الزمن نفسها هي حوالي 1×10^{21} ، وهذا عدد كبير بشكل هائل. علاوة على ذلك، لا تتأثر ثوابت السرعة بتغير الظروف المحيطة مثل درجة الحرارة والضغط، ولا ترى هذه المميزات غير العادية في التفاعلات الكيميائية (انظر الجدول 1.21)

التأريخ استناداً إلى اضمحلال النظائر المشعة Dating Based on Radioactive Decay

لقد تم استخدام أزمان عمر النصف للنظائر النشطة إشعاعياً "كساعة ذرية" لإيجاد أعمار بعض الأجسام سنصف هنا بعض الأمثلة على تعيين الأعمار بواسطة قياسات اضمحلال النشاط الإشعاعي.

التأريخ بواسطة الكربون المشع

ينتج نظير الكربون-14 عندما يقذف النيتروجين الجوي بواسطة الأشعة الكونية.



يضمحل نظير الكربون-14 النشط إشعاعياً حسب المعادلة الآتية:



تدخل نظائر الكربون-14 المحيط الحيوي على شكل CO_2 ، الذي يأخذ بواسطة النباتات في عملية التمثيل الضوئي والحيوانات أكلة النباتات تخرج بدورها الكربون-14 في CO_2 في عملية الزفير. أخيراً، يدخل الكربون-14 في عمده نواح من دورة الكربون. و ${}^{14}\text{C}$ الذي يفقد بواسطة اضمحلال النشاط الإشعاعي يعاد تعويضه بواسطة إنتاج نظائر جديدة في الجو حتى حصول الاتزان الديناميكي حيث تبقى نسبة ${}^{14}\text{C}$ إلى ${}^{12}\text{C}$ ثابتة في المواد الحية. وبما أن نظير الكربون-14 لا يعوض عند موت حيوان أو نبات يحتويه، لذا، تقل نسبة اضمحلال أي ${}^{14}\text{C}$. يجب أن يمثّل هذا التعبير عندما تحصر ذرات الكربون في الفحم، أو البترول، أو الخشب المحفوظ في باطن الأرض، وفي أجسام المومياة. وبعد عدة سنوات، هنالك نسبة قليلة من نوى ${}^{14}\text{C}$ في المومياة مقارنة بتلك الموجودة في الشخص الحية.

يمكن استخدام النقصان في نسبة ${}^{14}\text{C}$ إلى ${}^{12}\text{C}$ لإيجاد عمر المواد. باستخدام المعادلة (3.14) يمكننا كتابة

$$\ln \frac{N_0}{N_t} = \lambda t$$



تم معرفة عمر كفن تورين بتقدير عمر الكربون-14 حيث يتراوح بين 1260 قبل الميلاد إلى 1390 قبل الميلاد. لذا، لا يمكن أن يكون قماش الدفن هو كفن عيسى المسيح.

التي فيها N_0 ، و N_t هي عدد نوى ^{14}C الموجودة عند $t = 0$ ، و $t = t$ و λ هي ثابت سرعة تفاعل الدرجة الأولى ($\lambda = 1.21 \times 10^{-4} \text{ yr}^{-1}$). وبسبب أن معدل الاضمحلال يتناسب طردياً مع كمية النظير المشع الموجود، يمكننا أن

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{N_0}{N_t}$$

$$= \frac{1}{1.21 \times 10^{-4} \text{ yr}^{-1}} \ln \frac{\text{قياس سرعة الاضمحلال للعينة الجديدة}}{\text{قياس سرعة الاضمحلال للعينة القديمة}}$$

وعليه، بواسطة قياس سرعة الاضمحلال للعينتين الجديدة والقديمة، يمكننا حساب t ، الذي هو عمر العينة القديمة. تستخدم طريقة تقدير العمر بواسطة الكربون المشع قيمة لإيجاد أعمار الأجسام (المحتوية على ذرات الكربون) التي يعود تاريخها من 1000 إلى 50.000 سنة إلى الوراء.

التاريخ باستخدام نظائر اليورانيوم-238

Dating Using Uranium-238 Isotopes

بسبب امتلاك بعض النواتج الوسطية في سلسلة اضمحلال اليورانيوم أزمان عمر نصف طويلة (انظر الجدول 3.21)، يمكننا اعتبار الخطوة الأولى هي الخطوة المحددة للسرعة في العملية الكلية.

في هذه السلسلة خاصة تناسب إيجاد عمر الصخور في الأرض والأجسام المستقرة في باطنها كذلك. زمن عمر النصف للخطوة الأولى، ^{238}U إلى ^{234}Th هو $4.51 \times 10^9 \text{ yr}$.

وهو حوالي 0.000 أكبر من ثاني أكبر قيمة، وهي: $2.47 \times 10^5 \text{ yr}$ ، والتي هي زمن عمر النصف لـ ^{234}U إلى ^{230}Th . لهذا السبب، وكتقريب جيد، يمكننا افتراض أن زمن عمر النصف للعملية الكلية (أي أنه من ^{238}U إلى ^{206}Pb) محكمة فقط بالخطوة الأولى.



في معادن اليورانيوم الموجودة طبيعياً، وجب علينا إيجاد بعض نظائر الرصاص-206 المتكونة بواسطة اضمحلال النظائر المشعة، وبافتراض عدم وجود للرصاص عندما يتم تكوين المعدن، وعدم خضوع المعدن إلى أي تغييرات كيميائية فإن نظير الرصاص-206 تمكن من الانفصال عن اليورانيوم-238، ومن الممكن عندها إيجاد عمر الصخور من نسبة كتلة ^{206}Pb إلى ^{238}U . تخبرنا المعادلة السابقة بأنه ولكل مول، أو 238 g من اليورانيوم يخضع لاضمحلال تام، يتكون مول واحد، أو 206 g من الرصاص. فإذا اضمحل نصف مول من اليورانيوم-238، تصبح النسبة $^{238}\text{U} / ^{206}\text{Pb}$.

$$\frac{206 \text{ g}/2}{238 \text{ g}/2} = 0.866$$

وتأخذ هذه العملية زمن عمر نصف مقداره $4.51 \times 10^9 \text{ yr}$ لإتمامها (الشكل 3.21). تعني النسب الأقل من 0.866 بأن عمر الصخور أقل من $4.51 \times 10^9 \text{ yr}$ ، والنسب الأعلى تبين عمراً أكبر. وبشكل مثير للاهتمام، بينت الدراسات المعتمدة على سلاسل اليورانيوم، وكذلك سلاسل الاضمحلال الأخرى، بأن عمر أقدم الصخور، هو 4.5×10^9 أو 4.5 بليون سنة ومن المحتمل كذلك أن يكون هذا هو عمر الأرض نفسها.

التاريخ باستخدام نظائر البوتاسيوم-40

Dating Using Potassium-40 Isotopes

الشكل 3.21
بعد زمن عمر نصف واحد، تتحول نصف كمية اليورانيوم-238 إلى الرصاص-206.

هذه واحدة من أهم التقنيات المستعملة في الكيمياء الجيولوجية. يضمحل نظير البوتاسيوم-40 بعدة أساليب مختلفة، إلا أن قنص الإلكترون هو الأسلوب المستخدم، والذي له علاقة بإيجاد الأعمار:



ويستخدم تجمع الأرجون-40 الفازي كمقياس لعمر المواد. عندما تضمحل ذرة البوتاسيوم-40 في المعدن، يتم قنصر الأرجون-40 في شبكية المعدن، ويتمكن من الهروب في حالة انصهار المواد فقط. لذا، فن الانصهار صريفة لتحليل عينة المعدن في المختبر. يمكن قياس كمية الأرجون-40 الموجودة بشكل ملائم باستخدام طيف الكتلة (انصر صفحة 66) ومن معرفة النسبة للأرجون-40 إلى البوتاسيوم-40 في المعدن، وزمن عمر نصف الاضمحلال، يمكن معرفة أعمار الصخور التي تتراوح أعمارها من ملايين إلى بلايين السنين.

4.21 التحولات النووية Nuclear Transmutation

يكون مجال الكيمياء النووية محدودًا جدًا إذا اقتصرَت الدراسة فيه على العناصر المشعة طبيعيًا. والتجربة التي عملها رذر فورد عام 1919، على كل حال، اقترحت إمكانية إنتاج المواد المشعة صناعيًا. عندما تذف رذرفورد عبة من النيوترونين بدقائق α . حينها جرى التفاعل الآتي:



تم إنتاج نظير الأكسجين-17 مع انبعاث بروتون. لقد بين هذا التفاعل لأول مرة إمكانية تحول عنصر معين إلى عنصر آخر بواسطة عملية التحول النووي. ويختلف التحول النووي عن اضمحلال العناصر المسعة في أن الحصول على الأول يمكن بواسطة اصطدام دقيقتين.

يمكن اختصار التفاعل أعلاه إلى ${}^1_7\text{N}(\alpha, \text{p}){}^{17}_8\text{O}$ لاحظ أنه يكتب رمز الدقيقة المقذوف بها أو بين القوسين، متبوعة بالدقيقة المقذوفة خارج التفاعل.

مثال 3.21

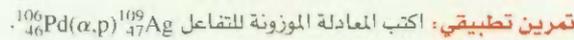
اكتب المعادلة الموزونة للتفاعل النووي ${}^{56}_{26}\text{Fe}(\text{d}, \alpha){}^{54}_{25}\text{Mn}$ حيث d تمثل نواة الديتريوم (أي أن ${}^2_1\text{H}$).

الاستراتيجية: لكتابة المعادلة النووية الموزونة، تذكر بأن النظير ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ هو المتفاعل، والنظير الثاني ${}^{54}_{25}\text{Mn}$ هو الناتج. الرمز الأول بين القوسين (d) هو α أي، الدقيقة المقذوف بها. والرمز الثاني بين القوسين هو (α) وهو الدقيقة المنبعثة نتيجة للتحول النووي.

الحل: تنفيذ الاختصارات بأنه عندما يقذف الحديد-56 مع نواة الديتريوم، يتم إنتاج نواة المنغنيز-54 إضافة لدقيقة α ، و ${}^4_2\text{He}$. وعليه، تكون معادلة التفاعل هي:



تحقق: تأكد من أن مجموع أعداد الكتلة والأعداد الذرية هو نفسه في كلا طرفي المعادلة:



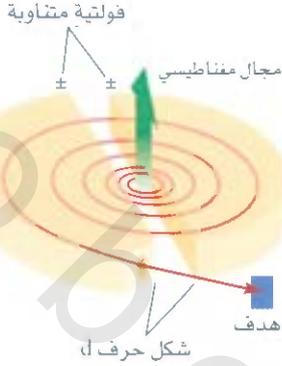
مسائل مشابهة: 33.21، 34.21.

بالرغم من أن العناصر الخفيفة بشكل عام ليست نشطة إشعاعيًا، إلا أنه يمكن جعلها كذلك بواسطة قذف نوياتها مع الدقائق المناسبة. وكما رأينا سابقًا، يمكن تحضير نظير الكربون-14 من قذف النيوترونين مع النيوترونات، ولقد تم تحضير التريتيوم، ${}^3_1\text{H}$ حسب القذف التالي:



يضمحل التريتيوم مع انبعاث دقائق β :





الشكل 4.21

شكل تخطيطي لمسارع دقيقة سايكلوترون. لتسريع الدقيقة (كأيون) تبدأ من المركز وتجبر للتحرك بالمسار اللولبي بتأثير مجالات كهربائية ومغناطيسية حتى تتخرط بسرعة عالية. والمجال المغناطيسي عمودي على مستوى الشق (هكذا يسمى بسبب شكله) الذي هو عبارة عن فجوة ويعمل كأقطاب.

تم تحضير عدة نظائر باستخدام النيوترونات كمقدوفات. وهذه الطريقة تعد ملائمة بشكل خاص بسبب عدم حمل النيوترونات شحنة. لذا، لا يمكن أن تتنافر بواسطة الأهداف - أي النوى. وعلى النقيض من ذلك، عندما تكون المقدوفات عبارة عن دقائق موجبة الشحنة (مثال، البروتونات أو دقائق α) لا بد أن تمتلك طاقة حركية مناسبة للتغلب على قوى التنافر بينها وبين النويات المستهدفة. ومثال ذلك، تحضير الفسفور من الألمنيوم:



يستخدم مسارع الدقيقة مجالات كهربائية ومغناطيسية لزيادة الطاقة الحركية للمواد المشحونة لكي يتم التفاعل (الشكل 4.21). تقاوب القطبية (أي + و -) على صفائح مصنوعة بشكل خاص تسبب تعجيل الدقائق على طول المسار اللولبي. وعندما تمتلك هذه الدقائق الطاقة اللازمة لبدء التفاعل النووي المطلوب، تقاد خارج المسارع للصطدام مع المادة الهدف.

تم تطوير تصاميم مختلفة لمسارع الدقائق. أحدها هذا الذي يسرع الدقائق على طول مسار خطي طوله حوالي 3 km (الشكل 5.21). ومن الممكن الآن تسريع دقائق لسرعة فوق 90 بالمائة من سرعة الضوء. (حسب النظرية النسبية لأينشتاين، فإنه من المستحيل أن تتحرك دقيقة بسرعة الضوء. الاستثناء الوحيد هو الفوتون، الذي يمكنه كتلة مستقرة تساوي صفراً). استخدم الفيزيائيون الدقائق ذات الطاقة المفرطة الناتجة في المسارعات لتفتيت النوى الذرية إلى أجزاء صغيرة. إن دراسة الأجزاء الصغيرة الناتجة من مثل هذا التفتيت يزودنا بمعلومات قيمة حول التركيب النووي وقوى الربط.

عاصر الترانس يورانيوم The Transuranium

تساعد مسارعات الدقائق على تحضير ما يسمى بالعناصر ترانس يورانيوم. وهي العناصر التي لها أعداد ذرية أكبر من 92. عنصر النيبوتونيوم ($Z = 93$) هو أول من حُضِر بهذه الطريقة عام 1940. ومنذ ذلك الحين، تم تحضير 22 عنصراً من عناصر الترانس يورانيوم الأخرى. نظائر هذه العناصر جميعها مشعة. يبين الجدول 4.21 عناصر الترانس يورانيوم للأعداد الذرية إلى $Z = 109$ والتفاعلات التي من خلالها تم تكوينها.

الشكل 5.21
مقطع من مسارع الدقيقة.



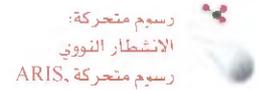
عناصر الترانس يورانيوم

الجدول 4.21

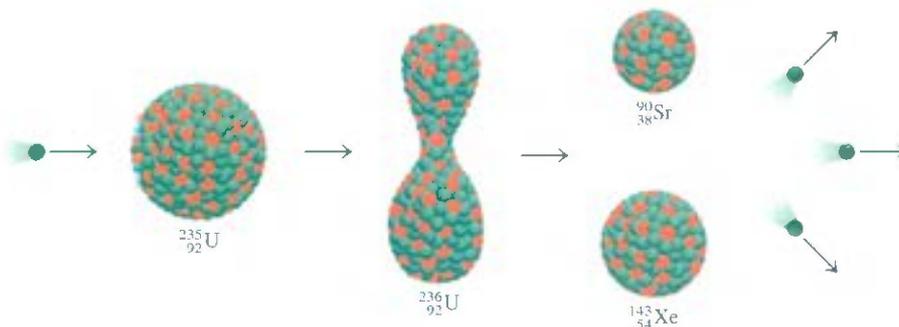
العدد الذري	الاسم	الرمز	التحضير	زمن عمر النصف
93	نبتونيوم	Np	$^{238}_{92}\text{U} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{239}_{93}\text{Np} + {}^0_{-1}\beta$	2.4 d
94	بلوتونيوم	Pu	$^{239}_{93}\text{Np} \rightarrow {}^{239}_{94}\text{Pu} + {}^0_{-1}\beta$	24,400 yr
95	أميريسيوم	Am	$^{239}_{94}\text{Pu} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{240}_{95}\text{Am} + {}^0_{-1}\beta$	51 h
96	كوريوم	Cm	$^{239}_{94}\text{Pu} + \frac{1}{2}\alpha \rightarrow {}^{242}_{96}\text{Cm} + {}^1_0\text{n}$	163 d
97	بركليوم	Bk	$^{241}_{95}\text{Am} + \frac{1}{2}\alpha \rightarrow {}^{243}_{97}\text{Bk} + 2{}^1_0\text{n}$	4.6 h
98	كاليفورنيوم	Cf	$^{242}_{96}\text{Cm} + \frac{1}{2}\alpha \rightarrow {}^{245}_{98}\text{Cf} + {}^1_0\text{n}$	44 m
99	أينشتاينيوم	Es	$^{238}_{92}\text{U} + 15{}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{253}_{99}\text{Es} + 7{}^0_{-1}\beta$	20.5 d
100	فيرميوم اف ام	Fm	$^{238}_{92}\text{U} + 17{}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{255}_{100}\text{Fm} + 8{}^0_{-1}\beta$	20.1 h
101	مندليفيوم	Md	$^{253}_{99}\text{Es} + \frac{1}{2}\alpha \rightarrow {}^{256}_{101}\text{Md} + {}^1_0\text{n}$	1.5 h
102	نوبليوم	No	$^{246}_{96}\text{Cm} + {}^{12}_6\text{C} \rightarrow {}^{254}_{102}\text{No} + 4{}^1_0\text{n}$	55 s
103	لورانسسيوم	Lr	$^{252}_{98}\text{Cf} + {}^{10}_5\text{B} \rightarrow {}^{257}_{103}\text{Lr} + 5{}^1_0\text{n}$	4.2 s
104	روذرفورديوم	Rf	$^{249}_{98}\text{Cf} + {}^{12}_6\text{C} \rightarrow {}^{257}_{104}\text{Rf} + 4{}^1_0\text{n}$	4.7 s
105	دبنيوم	Db	$^{249}_{98}\text{Cf} + {}^{15}_7\text{N} \rightarrow {}^{260}_{105}\text{Db} + 4{}^1_0\text{n}$	1.5 s
106	سيبورغيوم	Sg	$^{249}_{98}\text{Cf} + {}^{18}_8\text{O} \rightarrow {}^{263}_{106}\text{Sg} + 4{}^1_0\text{n}$	0.8 s
107	يوربيوم	Bh	$^{209}_{83}\text{Bi} + {}^{54}_{24}\text{Cr} \rightarrow {}^{262}_{107}\text{Bh} + {}^1_0\text{n}$	17 s
108	هاسيوم	Hs	$^{208}_{82}\text{Pb} + {}^{58}_{26}\text{Fe} \rightarrow {}^{265}_{108}\text{Hs} + {}^1_0\text{n}$	2.0 ms
109	ميتيزيوم	Mt	$^{209}_{83}\text{Bi} + {}^{58}_{26}\text{Fe} \rightarrow {}^{266}_{109}\text{Mt} + {}^1_0\text{n}$	3.4 ms

5.21 الانشطار النووي Nuclear Fission

الانشطار النووي هو عملية يتم فيها تقسيم النوى الثقيلة (أعدادها الذرية < 200) لتكوين نوى صغيرة ذات كتل متوسطة، ونيوترون واحد أو أكثر. ولأن النوى الثقيلة أقل استقراراً من نواتجها (انظر الشكل 2.21)، فإن هذه العملية تحرر مقداراً كبيراً من الطاقة.

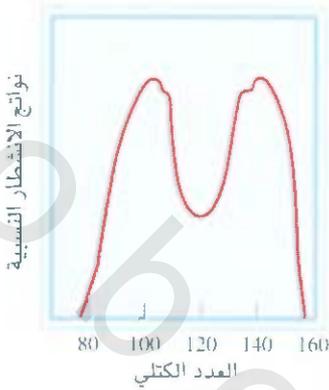


إن أول تفاعل انشطاري تمت دراسته هو اليورانيوم-235 المقذوف بنيوترونات بطيئة تمتلك سرعة أقرب إلى سرعة جزيئات الهواء عند درجة حرارة الغرفة. واستناداً إلى هذه الظروف، يخضع اليورانيوم-235 للانشطار. كما هو موضح في الشكل 6.21، وفي الحقيقة، فإن هذا التفاعل معقد جداً؛ لقد وُجد أكثر من 30 عنصراً مختلفاً في نواتج الانشطار (الشكل 7.21). والتفاعل التالي هو تفاعل تمثيلي:



الشكل 6.21

الانشطار النووي لـ (^{235}U) . عندما تقص نواة (^{235}U) نيوتروناً فإنها تنشط (النقطة الخضراء) لإنتاج نواتين صغيرتين، وبالتالي تنبعث 2.4 نيوترون لكل نواة (^{235}U) منقسمة.



الشكل 7.21

نسبة النواتج من المعامل الناتجة من
انشطار النظير ^{235}U ، كدالة لعدد الكتلة.

وبالسغم من إمكانية جعل عدة نوى ثقيلة تخضع للانفطار، فإن انشطار اليورانيوم - ^{235}U الموجود طبيعياً، ونظير البلوتونيوم - ^{239}Pu الصناعي هما اللذان لهما تطبيقات عملية فقط. يبين الجدول 5.21 طاقات الربط النووي لليورانيوم - ^{235}U ونواتج انشطاراتها. كما يبين الجدول أن طاقة الربط النووية لكل نوية لليورانيوم - ^{235}U هي أقل من مجموع طاقات الربط للسترونشيوم - ^{90}Sr والزيرون - ^{143}Xe . لذا، عندما تشطر نواة اليورانيوم - ^{235}U إلى نواتين صغيرتين، يتحرر مقدار معين من الطاقة، دعنا نجد مقدار هذه الطاقة. الفرق بين طاقات الربط للمنتجات والنواتج هي: $J. (2.82 \times 10^{-10}) - (1.23 \times 10^{-10} + 1.92 \times 10^{-10})$ أو $J. 3.3 \times 10^{-11}$ لكل نواتج يورانيوم - ^{235}U . لذا، ستكون الطاقة المتحررة لكل مول من اليورانيوم - ^{235}U $(6.02 \times 10^{23}) \times (3.3 \times 10^{-11})$ أو $J. 2.0 \times 10^7$. وهذا تفاعل باعث للحرارة جداً، آخذين بنظر الاعتبار أن حرق طن واحد من الفحم يحرق بحدود $J. 5 \times 10^7$ فقط.

الميزة المهمة لانشطار اليورانيوم - ^{235}U ليست فقط بتحرر مقدار هائل من الطاقة. ولكن، في إنتاج نيوترونات أكثر من تلك المقنونة في الأصل بهذه العملية. هذه الخاصية تجعل من الممكن حدوث تفاعل نووي متسلسل، والتي هو عبارة عن تفاعلات انشطار نووية متتالية غير ممكنة الحدوث. إن النيوترونات المتولدة خلال المراحل الأولية من حدوث الانشطار يمكنها حث انشطار نوى اليورانيوم - ^{235}U الأخرى، والتي بدورها تولد نيوترونات أكثر، وهكذا دواليك. وبأقل من ثانية، يصبح التفاعل غير مسيطر عليه، ومحرقاً مقداراً هائلاً من الحرارة يمدّها إلى المحيط.

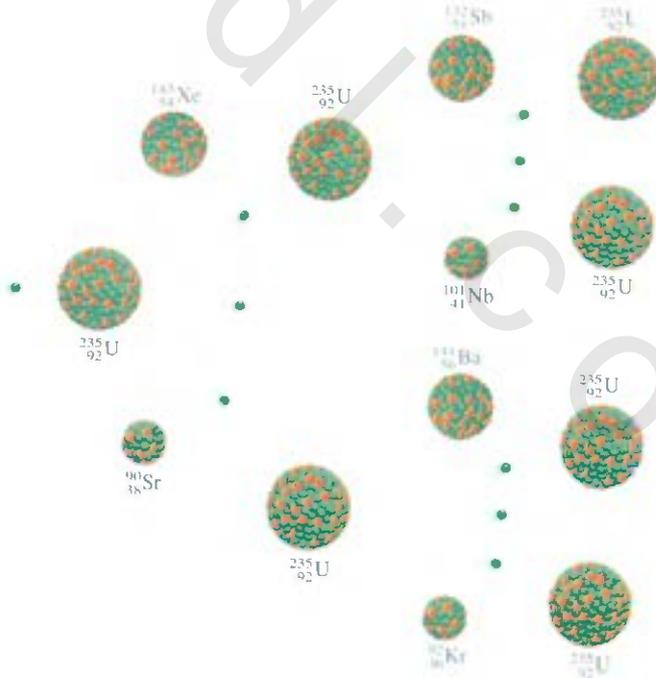
يوضح الشكل 8.21 تفاعل نووي متسلسل، وإجراء مثل هذا التفاعل المتسلسل، يجب وجود كمية كافية من اليورانيوم - ^{235}U في العينة لتفصل النيوترونات المتولدة في تفاعل الانشطار. وإلا سيهرب عدد من هذه النيوترونات من العينة مما سيمنع التفاعل المتسلسل من الحدوث. في هذه الحالة، تعرف الكتلة بأنها تحت الحرجة. عندما يكون

الجدول 5.21

طاقة الربط النووية لـ (^{235}U)
ونواتج انشطاره

طاقة الربط النووية

^{235}U	$2.82 \times 10^{-10} \text{ J}$
^{90}Sr	$1.23 \times 10^{-10} \text{ J}$
^{143}Xe	$1.92 \times 10^{-10} \text{ J}$



الشكل 8.21

إذا كانت الكتلة الحرجة موجودة، فإن عدداً من النيوترونات المنبعثة سيقنص خلال عملية الانشطار بواسطة نوى ^{235}U الأخرى، وسيجري التفاعل المتسلسل.

مقدار المادة المنشطرة مساوياً للكتلة الحرجة أو أكبر منها، والتي هي أقل كتلة من المادة المنشطرة اللازمة لتوليد تفاعل نووي متسلسل مكتفٍ ذاتياً، فأغلب النيوترونات ستقطن بواسطة نوى اليورانيوم-235، وسيجزي التفاعل المتسلسل الآتي.

القنبلة الذرية The Atomic Bomb

إن أول تطبيق للانشطار النووي هو تطوير القنبلة الذرية. كيف يتم عمل مثل هذه القنبلة وكيف تفجر؟ إن العامل الحاسم في تصميم القنبلة هو إيجاد الكتلة الحرجة لها. تكافئ القنبلة الذرية الصغيرة (20,000) طن من مادة TNT وتنتج طاقة مقدارها 8×10^{13} J. رأينا سابقاً أن مولاً واحداً أو 235 g من اليورانيوم-235 يعبر 2.0×10^{13} J من الطاقة عندما تشطر. وعليه، فإن كتلة النظير الموجودة في القنبلة الذرية الصغيرة يجب أن تكون على الأقل.

$$235 \text{ g} \times \frac{8 \times 10^{13} \text{ J}}{2.0 \times 10^{13} \text{ J}} \approx 1 \text{ kg}$$

للأسباب السابقة نفسها، لا تجمع القنبلة الذرية أبداً وهي محتوية على الكتلة الحرجة اللازمة. بدلاً من ذلك، يتم تكوين الكتلة الحرجة باستخدام متفجرات ملائمة. مثل TNT، لتمتد القواطع الانشطارية معاً، كما هو موضح في الشكل 9.21. وتقدح النيوترونات من مصدر عند المركز في هذا الجهاز لبدء التفاعل النووي المتسلسل. إن اليورانيوم-235 هو المادة المنشطرة في القنبلة التي استطلت على هورشيما اليابان في 6 آب 1945. ما البلوتونيوم-239 فهو المادة المستخدمة في القنبلة التي فجرت فوق ناكاساكي بعد مرور ثلاثة أيام من قصف هورشيما. وفي الحالتين، فإن تفاعلات الانشطار المتولدة ومدى قوى التدمير متشابهة.

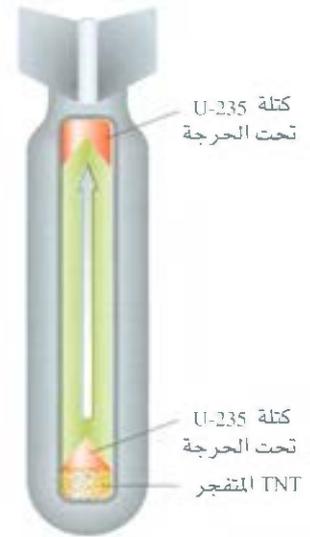
المفاعلات النووية Nuclear Reactors

إحدى التطبيقات السلمية للانشطار النووي المثيرة للجدل هي توليد الطاقة الكهربائية باستخدام الحرارة الناتجة من تفاعل متسلسل مسيطر عليه في المفاعل النووي. حالياً، تزود المفاعلات النووية حوالي 2% بلئة من الطاقة الكهربائية في الولايات المتحدة الأمريكية. هذه كمية قليلة، ولكن لا يمكن إهمال مساهمتها في إنتاج الطاقة العالمي. وهناك عدة أنواع مختلفة من المفاعلات النووية هي قيد الاستخدام. وسناقش باختصار الميزات الرئيسة لثلاث منها، إضافة لفوائدها وأضرارها.

مفاعلات الماء (الخفيف) Light Water Reactor

أغلب المفاعلات المستخدمة في الولايات المتحدة الأمريكية هي مفاعلات الماء الخفيف. يبين الشكل 10.21 مخططاً توضيحياً لمثل هذا النوع، ويوضح الشكل 11.21 عملية التزود بالوقود في قلب هذا المفاعل النووي.

إن إحدى السمات المهمة لعملية الانشطار هي سرعة النيوترونات، والنيوترونات البطيئة تشطر نوى اليورانيوم-235 بكفاءة أكثر من النيوترونات السريعة؛ لأن تفاعلات الانشطار باعثة لحرارة بشكل كبير، فالنيوترونات المنتجة عادة تتحرك بسرعة عالية، وللوصول إلى كفاءة عالية، يجب تقليل سرعتها قبل استخدامها لحث التفتت النووي. ولتحقيق هذا الهدف، يستخدم العلماء المهدئات التي هي عبارة عن مواد يمكنها اختزال الطاقة الحركية للنيوترونات. والمهدئ الجيد يجب أن تتوفر فيه شروط منها: أ- غير سام رخيص الثمن (ب- كميات كبيرة منه سيتم استخدامها) ب- يقاوم التحول إلى مواد مشعة عند قذفه بالنيوترونات. ج- أن يكون المهدئ مائئاً، لذا، يمكن

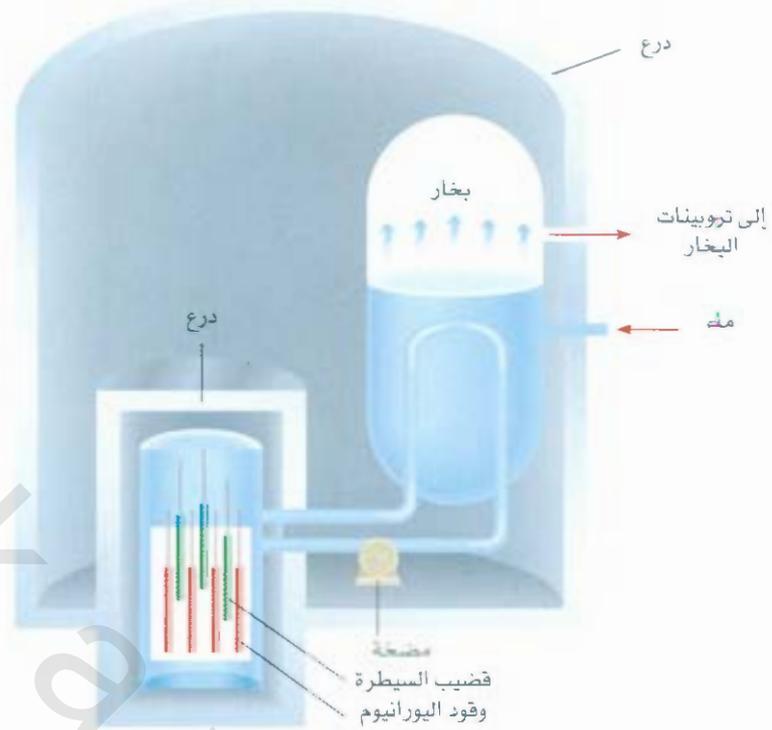


الشكل 9.21

مخطط للمقطع العرضي للقنبلة الذرية. يشعل أولاً TNT المتفجر، ثم تدفع قوى التفجير مقاطع المادة المنشطرة لتكوين مقدار مناسب أكبر من الكتلة الحرجة.

الشكل 10.21

مخطط توضيحي لمفاعل الانشطار نووي. تتم السيطرة على عملية الانشطار بواسطة قضبان الكادميوم أو البورون. وتستخدم الحرارة المتولدة بهذه الطريقة لإنتاج البخار لتوليد الطاقة الكهربائية من خلال أنظمة التبادل الحراري.



الشكل 11.21

تزويد قلب المفاعل النووي بالوقود.

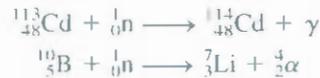


الشكل 12.21

أكسيد اليورانيوم، U_3O_8 .

استخدامه للتبريد. ولا توجد مواد تحقق هذه الاحتياجات جميعها، بالرغم من اقتراب الماء أكثر من أي مواد أخرى لها عند أخذ بعين الاعتبار. تدعى المفاعلات التي تستخدم الماء الخفيف كمهدئ بمفاعلات الماء الخفيف، وذلك بسبب كون النظير 1_1H هو أخف نظائر الهيدروجين.

يتكون الوقود النووي من اليورانيوم عادة بشكل أو أكسيده، U_3O_8 (الشكل 12.21). ويحتوي اليورانيوم الموجود طبيعياً على نحو 7.1 بالمائة من نظير اليورانيوم-235، وهذا التركيز قليل للبدء بتفاعل متسلسل بمقياس قليل. ولكي يعمل مفاعل الماء الخفيف بشكل فعال، يجب القيام بعملية التخصيب، ورفع التركيز من 3 إلى 4 بالمائة. ومن حيث المبدأ، فإن الفرق الرئيس بين القنبلة الذرية والمفاعل النووي هي أن التفاعل المتسلسل الذي يجري في المفاعل النووي مسطر عليه في الأوقات جميعها، والعامل المحدد لسرعة التفاعل هو عدد النيوترونات الموجودة التي يمكن السيطرة عليها بإنزال قضبان السيطرة من الكادميوم أو البورون بين عناصر الوقود. وتقتصر هذه القضبان النيوترونات حسب المعادلات الآتية.



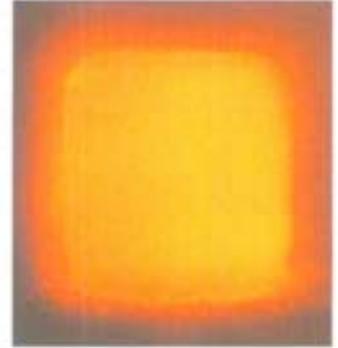
حيث ترمز γ لأشعة جاما، ودون قضبان السيطرة، ينصهر قلب المفاعل من تأثير الحرارة المتولدة، وتنتقل مواد مشعة إلى البيئة.

تمتلك المفاعلات النووية أنظمة تبريد متقنة لامتصاص الحرارة المنبعثة من التفاعل النووي، ونقله خارج قلب المفاعل، كي يستخدم لإنتاج بخار كافٍ لتشغيل المولدات الكهربائية. وفي هذا الصدد، فإن محطات الطاقة النووية تشبه محطات الطاقة التقليدية التي تحرق الوقود الحجري، وفي كلتا الحالتين تحتاج إلى كميات كبيرة من ماء تبريد لتكثيف البخار من أجل إعادة استخدامه. وفيه، فإن معظم محطات الطاقة النووية يتم بناؤها بالقرب من أنهار أو البحيرات. لسوء الحظ، هذه الطريقة للتبريد تسبب تولدًا حراريًا (انظر البند 4.13).

مفاعلات الماء الثقيل Heavy Water Reactors

نوع آخر من المفاعلات النووية يستخدم D_2O ، أو الماء الثقيل كمهدئ بدلاً من H_2O . يمتص الديوتيريوم النيوترونات بكفاءة أقل بكثير مما يمتصه الهيدروجين العادي. وبسبب امتصاص عدد أقل من النيوترونات يكون المفاعل أكثر كفاءة. ولا يحتاج إلى تخصيب اليورانيوم. وحقيقة أن الديوتيريوم هو أقل كفاءة كمهدئ له تأثير سالب في عمل المفاعل. بسبب تسرب نيوترونات كثيرة خارج المفاعل. إلا أن ذلك ليس ضاراً بصورة جدية.

الميزة الأساسية لمفاعل الماء الثقيل في أنه يلغي الحاجة إلى بناء وسائل تخصيب اليورانيوم الغالية الثمن. على كل حال، يجب تحضير D_2O بواسطة التقطير التجزيئي، أو عن طريق التحليل الكهربائي للماء العادي، وهي طرق غالية الثمن جداً، أخذين بعين الاعتبار مقدار الماء المستخدم في المفاعل النووي. وفي البلدان حيث الطاقة الكهرومائية وفيرة، فإن كلفة إنتاج D_2O بواسطة التحلل الكهربائي يمكن اعتبارها قليلة نسبياً. وفي الوقت الحاضر، فإن كندا هي البلد الوحيد الذي يستخدم بنجاح مفاعلات الماء الثقيل. ونظراً لعدم الحاجة إلى تخصيب اليورانيوم المستخدم في مفاعلات الماء الثقيل فإن هذا يمكن البلدان من التمتع بفوائد الطاقة النووية دون إلزامها بعدم القيام بأي عمل يكون نتيجة لتقنية صنع الأسلحة النووية المستخدمة لليورانيوم المخصب.



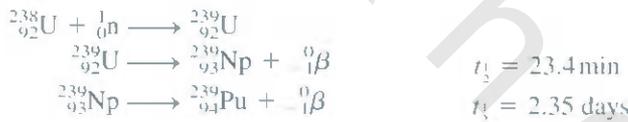
الشكل 13.21

الوهج الأحمر لأوكسيد البلوتونيوم المشع، PuO_2

المفاعلات التوليدية Breeder Reactors

يستخدم مفاعل التوليد وقود اليورانيوم، لكنه لا يشبه المفاعل النووي التقليدي. لأن الأول ينتج مواد منشطرة أكثر من تلك التي يستخدمها المفاعل الآخر.

نعلم بأنه عندما يقذف اليورانيوم -238 بنيوترونات سريعة، تجري التفاعلات الآتية:



وفي هذه الطريقة، يحول اليورانيوم -238 غير المنشطر إلى نظير البلوتونيوم -239 المنشطر (شكل 13.2). في مفاعل التوليد المثالي، يحتوي الوقود النووي على اليورانيوم -235، أو البلوتونيوم -239 ممزوج مع اليورانيوم -238 لكي يجري توليده ضمن قلب المفاعل. مع كل نواة من اليورانيوم -235 (أو البلوتونيوم -239) تخضع للانشطار، يقنص أكثر من نيوترون واحد بواسطة اليورانيوم -238 لتوليد البلوتونيوم -239. وعليه، يمكن للمخزون الاحتياطي للمادة المنشطرة أن يزداد بشكل دائم كلما تم استهلاك الوقود النووي الابتائي، وتستغرق هذه العملية من 7 إلى 10 سنوات لتوليد كمية معقولة من المواد التي تحتاج إلى إعادة تزويد لوقود إلى المفاعل الأصلي، وكذلك تزويد الوقود إلى مفاعل آخر حجمه قريب من حجم المفاعل الأصلي. تدعى هذه العملية بالوقت المضاعف.

إلى وقتنا الحاضر، لا تمتلك الولايات المتحدة الأمريكية مفاعل توليد واحد عامل؛ ولكنها بنت عدداً قليلاً من المفاعلات في بلدان أخرى، مثل فرنسا وروسيا، والسبب في ذلك اقتصادي؛ لأن بناء مفاعل توليد يكلف ثمناً هائلاً مقارنة ببناء مفاعلات تقليدية. وهناك أيضاً صعوبات تقنية أكثر تصاحب بناء مثل هذه المفاعلات. ونتيجة ذلك مستقبل مفاعلات التوليد في الولايات المتحدة الأمريكية غير واضح.

أخطار الطاقة النووية Hazards of Nuclear Energy

كثير من الناس، ومن ضمنهم علماء البيئة، يرون أن إنتاج الطاقة من الانشطار النووي طريقة غير مرغوب فيها بشدة. إن الكثير من نواتج الانشطار مثل السترونشيوم -90 تعد نظائر مشعة خطيرة مع أزمان عمر نصف طويلة. فالبلوتونيوم -239 المستخدم كوقود نووي والمنتج في مفاعلات التوليد هو واحد من أكثر المواد سامة المعروفة. يباعث لأشعة ألفا مع زمن عمر نصف يقدر بـ 24,400 سنة.

كما أن الحوادث أيضاً أوجدت مخاطر عديدة: فحادثة مفاعل جزيرة الثلاثة أميال في بنسلفانيا عام 1979 هي أول من نبه الناس إلى مخاطر المحطات النووية. ففي هذه الحالة، تسرب قليل من الإشعاع من المفاعل، ولكن المحطة بقيت مغلقة لأكثر من عشر سنوات حتى تم تصليح المفاعل، وتطبيق تعليمات السلامة. وبعد عدة سنوات فقط أي في 26 نيسان 1986، خرجت محطة شرنوبيل النووية في أوكرانيا عن السيطرة، ونجم عنها انفجار كيميائي وحريق. وفي هذه الحادثة، تسربت كمية من المواد المشعة إلى البيئة، ومات الناس الذين يعملون في هذه المحطة خلال أسابيع نتيجة لتعرضهم للإشعاع الكثيف. ولن ينتهي تأثير الإشعاع على المدى الطويل، فتأثير ذلك ما زال موجوداً ولم تنته بعد. إضافة إلى تأثير الزراعة، ومزارع الألبان بهذا التسرب، وتراوح عدد الوفيات التي تم إحصائها من احتفال الإصابة بالسرطان التي تعزى إلى التلوث بالإشعاع بين عدة ألوف إلى أكثر من 100.000 فرد.

وبالإضافة إلى مخاطر هذه الحوادث، فإن مشكلة الفضلات الإشعاعية ما زالت دون حل بشكل ملائم حتى بالنسبة إلى المحطات النووية التي تراعي شروط السلامة العامة. وتم اقتراح عدة توصيات منها: خزن النفايات النووية أو ردمها، كالتدفن في باطن الأرض، أو الدفن تحت سطح المحيطات، أو الخزن في تكونات جيولوجية عميقة. ولكن لا يوجد ما يؤكد فترة الأمان المناسبة في هذه المواقع على المدى الطويل. إن تسرب النفايات المشعة إلى مياه باطن الأرض، على سبيل المثال، عرض التجمعات الساكنة القريبة منها للخطر. والموقع المثالي لرمي النفايات هو الشمس، حيث إن زيادة قليلة في الإشعاع سوف لن تؤدي إلى فرق كبير، لكن هذا النوع من العمليات يحتاج إلى فهم 100 بالمئة في تقنيات الفضاء.

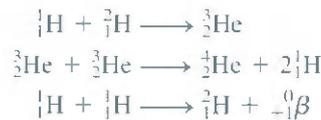
بسبب هذه المخاطر، لا يزال مستقبل المفاعلات النووية غير واضح. وما كان متوقع منه أنه الحل النهائي لطاقتها التي نحتاج إليها في القرن الواحد والعشرين، إلا أنه الآن قيد النقاش والتساؤل بواسطة جيل العلماء وعموم الناس. والظاهر أن هذا الجدل سيستمر لبعض الوقت.

6.21 الاندماج النووي Nuclear Fusion

على النقيض من عمية الانشطار النووي، فإن **الاندماج النووي** هو اتحاد أنوية صغيرة في واحدة كبيرة، كما أن التخصص من النفايات لا يعد مشكلة في الاندماج مقارنة مع الانشطار.

يبين الشكل 2.21 ازدياد الاستقرار النووية مع زيادة عدد الكتلة في العناصر الخفيفة، ويوضح هذا السلوك، أنه إذا اتحدت نويتان خفيفتان، أو دمجتا معاً، فإن النتيجة هي تكوّن نواة كبيرة مستقرة أكثر. ومن هنا يتحرر مقدار ملموس من الطاقة في هذه العملية، وهذه النقطة هي القاعدة لاستمرار البحث في تسخير الاندماج النووي لإنتاج الطاقة.

يجري الاندماج النووي بشكل مستمر في الشمس، والشمس مكونة في الغالب من الهيدروجين والهيليوم. في داخلها، حيث تصل درجة الحرارة إلى حوالي 15 مليون درجة سيليزية، يعتقد أن تفاعلات الاندماج التالية تجري هناك:



بسبب أن تفاعلات الاندماج تجري فقط - عند درجات الحرارة العالية جداً، غالباً ما تدعى بالتفاعلات النووية الحرارية.

مفاعلات الاندماج Fusion Reactors

القلب الرئيس في اختيار عملية الاندماج النووي المناسبة لإنتاج الطاقة هي درجة الحرارة اللازمة لإجراء هذه العملية. وها هي بعض التفاعلات الواعدة:



يتم سكب الزجاج المنصهر على النفايات النووية قبل دفنها.



يبقى الاندماج النووي درجة الحرارة في داخل الشمس بحدود 15 مليون °C.

التفاعل	الطاقة المتحررة
${}^2_1\text{H} + {}^2_1\text{H} \longrightarrow {}^3_1\text{H} + {}^1_1\text{H}$	$6.3 \times 10^{-13} \text{ J}$
${}^2_1\text{H} + {}^3_1\text{H} \longrightarrow {}^4_2\text{He} + {}^1_0\text{n}$	$2.8 \times 10^{-12} \text{ J}$
${}^6_3\text{Li} + {}^2_1\text{H} \longrightarrow 2{}^4_2\text{He}$	$3.6 \times 10^{-12} \text{ J}$

تجري هذه التفاعلات عند درجات حرارة عالية جداً، بحدود 100 مليون درجة سيليزية، للتغلب على قوى التنافر بين النوى. ويعد التفاعل الأول واعدًا بسبب أن تجهيز العالم للديتيريوم غير مستنزف عملياً. الحجم الكلي للمادة فوق الأرض بحدود $1.5 \times 10^{21} \text{ L}$. وبسبب أن الوفرة الطبيعية للديتيريوم هي 1.5×10^{-2} المئوية، فالمقدار الكلي للديتيريوم الموجود هو ($4.5 \times 10^{21} \text{ g}$) تقريباً أو (5.0×10^{15}) طن. إن كلفة تحضير الديتيريوم متدنية مقارنة مع قيم الطاقة المتحررة بواسطة هذا التفاعل.

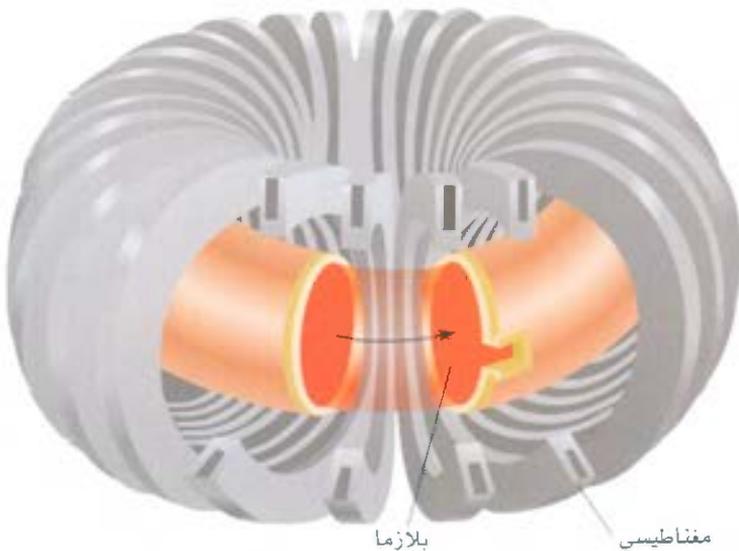
وعلى النقيض من عملية الانشطار، يبدو الاندماج النووي واعدًا جدًا كمصدر للطاقة. على الأقل "نظرياً". وبالرغم من مشكلة التلوث الحراري، فإن الاندماج يتميز بما يلي: (1) الوقود زهيد الثمن، هو على الأغلب غير مستنزف (2) الفضلات المشعة الناتجة من العملية قليلة. فإذا ما تم إطفاء مكنة الاندماج، فإنها ستطفئ بشكل تام وفوري. دون أي مخاطر للانصهار.

فإذا كان الاندماج عظيماً هكذا، فلماذا لا يوجد مفاعل اندماج واحد لإنتاج الطاقة؟ بالرغم من معرفتنا للمعلومات العلمية لتصميم مفاعل كهذا، إلا أن الصعوبات التقنية لم تزل غير محلولة. المشكلة الرئيسية هي في إيجاد طريقة لمسك النوى معاً لفترة طويلة عند درجة الحرارة المناسبة، ليحدث الاندماج. فعند درجة حرارة حدود 100 مليون درجة سيليزية، لا وجود للجزيئات، وأغلب الذرات أو جميعها قد تم تعريضها من إلكتروناتها، إن حالة المادة هذه هي خليط غازي من أيونات موجبة، وإلكترونات تدعى البلازما. ومشكلة احتواء هذه البلازما صعبة جداً، ما هو الوعاء الصلب الذي يمكن أن يوجد عند درجة الحرارة هذه؟ لا يوجد، إلا إذا كان مقدار البلازما قليلاً؛ ولكن عندها سيبرد سطح الوعاء الصلب العينة فوراً، وسيخمد تفاعل الاندماج. أحد الطرق لحل هذه المشكلة هي باستعمال حاجز مغناطيسي. طالما أن البلازما تتكون من دقائق مشحونة فستتحرك بسرعة عالية، وسيسلط المجال المغناطيسي عليها قوة. وكما يبين الشكل 14.21، تتحرك البلازما من خلال نفق حلقي الشكل، محصورة بواسطة مجال مغناطيسي معقد. وعليه، لا يوجد تماس بين البلازما وجدران الوعاء أبداً.

وهناك حل واعد آخر من خلال استعمال ليزر عالي القدرة لبدء تفاعل الاندماج. في التشغيل الاختباري

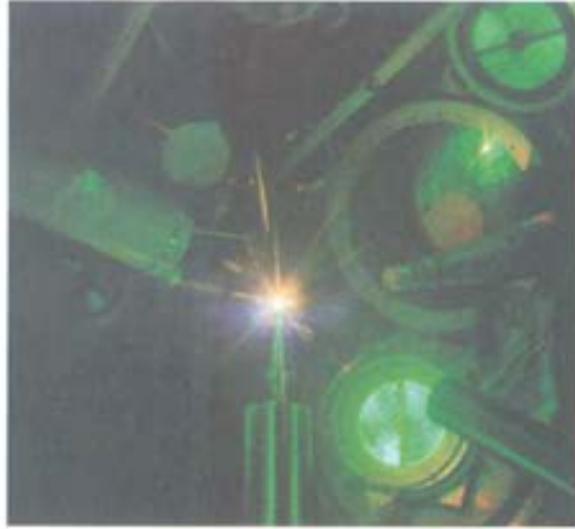
الشكل 14.21

يدعى تصميم حيز البلازما مغناطيسياً بالتوكامات.



الشكل 15.21

تم تصنيع تفاعل اندماج على نطاق صغير في مختبرات ليفرومور لورانس الوطنية باستخدام ليزر قوي، نوها.



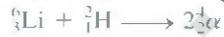
الشكل 16.21

القفلة النووية الحرارية.

ينقل عدد من الحزم الليزرية طاقةً إلى حبيبة وقود صغيرة، تسخنها. ومن ثم تسبب بانفجارها، وتتهار داخلياً من جوانبها كافة، وأخيراً، تنضغط إلى حجم صغير (الشكل 15.21) وبناء على ذلك، يجري الاندماج، ومثل طريقة حجر المغناطيس، يواجه الاندماج الليزري صعوبات تقنية، لا بد من التغلب عليها، قبل استخدامه عملياً على نطاق واسع.

القنبلة الهيدروجينية The Hydrogen Bomb

لم يتر المسائل التقنية الملازمة لتصميم مفاعل الاندماج النووي في إنتاج القنبلة الهيدروجينية التي تسمى أيضاً القنبلة الحرارية النووية. في هذه الحالة، الهدف هو إنتاج الطاقة جميعها دون أي سيطرة. لا تحتوي القنبلة الهيدروجينية على هيدروجين الغازي، ولا على الديوتيريوم الغازي؛ بل تحتوي على ديوتريد الليثيوم الصلب (LiD)، الذي يمكن أن يرض بإحكام شديد. يجري تفجير القنبلة الهيدروجينية على مرحلتين: أولاً، تفاعل الانشطار. ثانياً، تفاعل الاندماج، ودرجة الحرارة اللازمة للاندماج يتم الحصول عليها من تفجير قنبلة ذرية، وفوراً بعد حدوث انفجار القنبلة الذرية، تحدث تفاعلات الاندماج المتتالية محررة مقداراً كبيراً من الطاقة (الشكل 16.21):



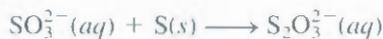
يُست هناك كتلة حرجة في قنبلة الاندماج، وتحدد قوة الانفجار بواسطة كمية التفاعلات الموجودة فقط. وتوصف القنابل النووية الحرارية بأنها أنظف من القنابل الذرية، بسبب، أن النظائر المشعة الناتجة منها هي فقط التريتيوم، الذي هو باعث ضعيف لدقائق β ($t_{1/2} = 12.5 \text{ yr}$)، ونواتج بادئات الانشطار. وعلى كل حال، يمكن احتواء التأثيرات السلبية في البيئة من خلال مساهمتها ببناء بعض المواد غير المنشطرة مثل الكوبلت، بعد القذف بالنوترونات، يتم تحويل الكوبلت -59 إلى الكوبلت -60، الذي هو باعث قوي جداً للأشعة γ مع زمن عمر نصف 5.2 سنة. إن وجود مظاهر الكوبلت المشع في حطام، أو كنواتج عرضية من انفجار القنبلة النووية الحرارية سيكون قائماً لهؤلاء الذي بقوا على قيد الحياة بعد الانفجار الابتدائي.

7.21 استخدام النظائر Uses of Isotopes

تستخدم المواد المشعة والنظائر المستقرة على حد سواء في عدة تطبيقات علمية وطبية. لقد وصفنا سابقاً استخدام النظائر بتحديد أعمار المصنوعات اليدوية (البند 3.2). وسنناقش في هذا البند العديد من الأمثلة.

ايجاد التركيب Structural Determination

إن صيغة أيون الثيوكبريتات هي $S_2O_3^{2-}$. وعلى مدى بضع سنين، لم يتأكد الكيميائيون فيما إذا كانت ذرتا الكبريت تحتلان موضعين متكافئين في الأيون. يحضر أيون الثيوكبريتات بواسطة تفاعل أيون الكبريتيت مع عنصر الكبريت.



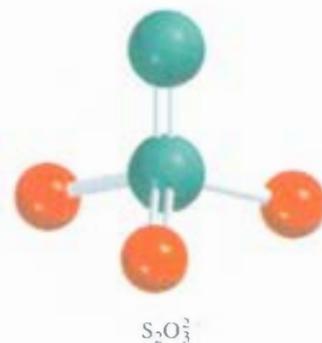
عندما يعامل الثيوكبريتات مع حامض مخفف، ينعكس التفاعل، ويعاد تكوين أيون الكبريتيت، وترسب الكبريت:



فإذا بدأت هذه المتتالية مع عنصر الكبريت المخضب بنظير الكبريت - 35، فإن النظير سيعمل "كدليل" لذرات S. وتوجد هذه الأدلة جميعها في راسب الكبريت في المعادلة (4.21): ولا يظهر أي واحد من هذه الأدلة في أيونات الكبريتيت. وكشفت هذه الأدلة بوضوح أن ذرتي الكبريت في $S_2O_3^{2-}$ غير متكافئتين تركيبياً. وكما هي الحانة في التركيب الآتي.



ما عدا ذلك، سيكون النظير المشع موجوداً في كل من عنصري الكبريت المترسب وأيون الكبريتيت. وبالاعتماد على الدراسات الطيفية، نعرف الآن بأن تركيب أيون الثيوكبريتات



$S_2O_3^{2-}$

دراسة التمثيل الضوئي Study of Photosynthesis

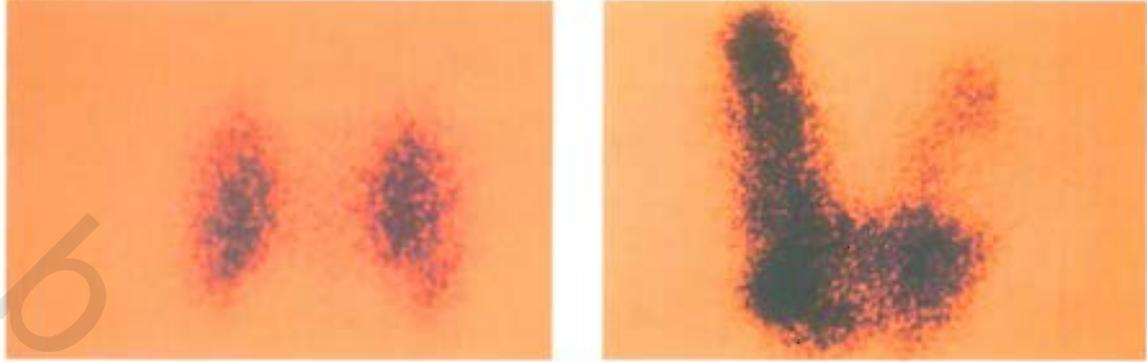
تم إثراء دراسة التمثيل الضوئي أيضاً مع تطبيقات النظائر. يمكن تمثيل التفاعل الضوئي الكلي بالشكل الآتي:



يساعد النظير المشع ^{14}C في إيجاد مسار الكربون في التحضير الضوئي. بالبدء مع $^{14}CO_2$ ، من الممكن فصل النونج الوسطية خلال التحضير الضوئي، وقياس مقدار الإشعاع في كل مركب يحتوي على الكربون وفي هذه الطريقة، يمكن تأشير المسار من CO_2 خلال المركبات الوسطية المختلفة على الكربوهيدرات بوضوح. والنظائر وبالأخص النظائر المشعة المستخدمة لتأشير مسار الذرات لأي عنصر في العملية الكيميائية أو البيولوجية تسمى **بالمؤشرات** أو الدلائل.

النظائر في الطب Isotopes in Medicine

تستخدم المؤشرات في التشخيص أيضاً في الطب. يحقن الصوديوم - 24 (باعث ل β مع زمن عمر نصف 15.8 ساعة) في مجرى الدم كمحلول ملحي يمكنه مراقبة المؤشر لانسباب الدم، ويمكنه كذلك اكتشاف أي تضيق أو عاقبة في جهاز الدوران. كما تم استخدام اليود - 131 (باعث ل β مع زمن عمر نصف 8 أيام) لاختبار نشاط الغدة الدرقية. يمكن اكتشاف عطل الغدة الدرقية بواسطة إعطاء المريض شراباً محلولاً يحتوي على مقدار معروف من ^{131}I ، وتقاس الأشعة فقط فوق الغدة الدرقية لرؤية امتصاص اليود عند سرعة عادية. وبالطبع يجب إبقاء جرعة المواد المشعة المستخدمة من قبل الجسم البشري قليلة دائماً. ما عدا ذلك، قد يعاني المريض من ضرر دائم بسبب

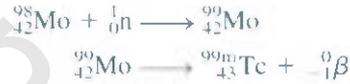


الشكل 17.21

بعد Na^{131} ، تراقب الكمية المستهلكة من اليود المشع بواسطة الغدة الدرقية عند المريض بجهاز المسح. الصورة على اليسار تظهر غدة درقية سليمة. أما الصورة على اليمين فتظهر غدة درقية متضخمة.

الإشعاع المائي الطاقة. ويستخدم أحد نظائر اليود الأخرى وهو اليود - 123 (باعث لأشعة γ) لتصوير الغدة الدرقية (الشكل 17.21).

التكنيشيوم هو أول عنصر يحضر صناعياً، وهو أحد العناصر الأكثر فائدة في الطب النووي. بالرغم من أن التكنيشيوم هو أحد العناصر الانتقالية، إلا أن نظائره جميعها مشعة، ويحضر في المختبر بواسطة التفاعلات النووية الآتية:



حيث يشير الرمز السفلي إلى أن نظير التكنيشيوم -99 تم إنتاجه في حالته النووية المثارة. وهذا النظير يمتلك زمن عمر نصف حوالي 5 ساعات، ويضمحل بواسطة إشعاع γ إلى التكنيشيوم -99 في حالته النووية المستقرة. وعليه، فهو أداة تشخيص جيدة، حيث يشرب المريض أو يحقن بمحلول يحتوي ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$. وبواسطة إيجاد أشعة γ المنبعثة بواسطة ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$ ، يحصل الطبيب على صورة الأعضاء البشرية مثل القلب، والكبد، والرئتين.

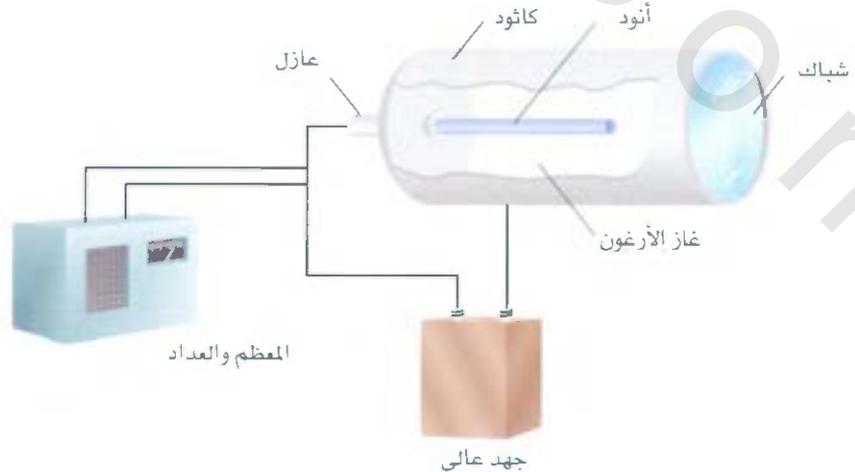
الفائدة الرئيسية من استخدام النظائر المشعة كمؤشرات هو سهولة اكتشافها. فوجودها حتى وإن كانت بمقادير قليلة جداً γ أنه يمكن اكتشافها بتقنية التصوير، أو بواسطة أدوات تعرف بالعدادات. والشكل 18.21 هو مخطط لعداد جايجر، الذي هو عبارة عن جهاز يستخدم بكثرة في الأعمال العلمية والمختبرات الطبية لإيجاد كمية الإشعاع.



صورة للهيكل العظمي لشخص حصل عليها باستخدام ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$.

الشكل 18.21

مخطط توضيحي لعداد جايجر تدخل الأشعة $(\alpha, \beta, \text{أو } \gamma)$ من خلال الشبكات فتؤين غاز الأرجون لتوليد تيار قليل ينساب بين الأقطاب. يتم تضخيم هذا التيار ويستخدم لتوميض الضوء، أو يشغل العداد بصوت متقطع.



8.21 التأثيرات البيولوجية للإشعاع Biological Effects of Radiation

في هذا البند سنختبر باختصار تأثيرات الأشعة في الأنظمة البيولوجية. لكن دعنا أولاً نعرف القياسات لكمية للإشعاع. الوحدة الرئيسية للإشعاع هي الكوري (Ci) (Curie) تساوي بالضبط 3.7×10^{10} تفكك نووي في الثانية. تكافئ سرعة الاضمحلال هذه 1 من الراديوم. الميكوري (mCi) هي واحد من ألف من الكوري. وعليه، 10 mCi من عينة من الكربون-14 هي الكمية التي نشاطها

$$(10 \times 10^{-3})(3.70 \times 10^{10}) = 3.70 \times 10^8$$

تفكك في الثانية.

تعتمد شدة الإشعاع على: عدد التفككات، والطاقة، ونوع الإشعاع المنبعث. أحد الوحدات الشائعة للمجموعة الممتصة من الإشعاع هي الراد (rad) (الجرعة الممتصة من الإشعاع). والتي هي مقدار الإشعاع لنتائج من امتصاص 10^{-2} لكل كيلو جرام من المواد المشعة. ويعتمد التأثير البيولوجي للإشعاع أيضاً على الجسم المشع، ونوع الإشعاع. ولهذا السبب، يتم ضرب الراد في معامل يدعى RBE (relative biological effectiveness) ويكون RBE واحداً صحيحاً تقريباً لإشعاعي بيتا وجاما، ويحدود 10 لإشعاع ألفا. لقياس الأضرار البيولوجية التي تتم على معدل الحرارة، والجرعة الكلية، ونوع النسيج المتأثر، سندخل مصطلحاً آخر يسمى الريم (rem) (roentgen equivalent for man)، ويعطى بواسطة (5.21) :

$$(5.21) \quad (RBE) = (\text{عدد rads}) = (\text{عدد rems})$$

من أنواع الإشعاع النووي الثلاثة، تمتلك دقائق ألفا عادة أقل قدرة على الاختراق. أما دقائق بيتا فإن اختراقها أكثر من اختراق دقائق ألفا، ولكنها أقل من قدرة اختراق أشعة جاما، ولأشعة جاما أطوال موجية قصيرة وطاقت عالية. علاوة على ذلك، وبسبب عدم حملها لشحنة، لا يمكن إيقافها بواسطة المواد الصادة ي سهولة لصد دقائق ألفا وبيتا. على كل حال، إذا ما تم أخذ انبعاثات ألفا أو بيتا، فسيكون وقع تأثير ضررها كبيراً بسبب أن الاعضاء البشرية ستخضع لمضار الإشعاع من مدى قريب. وعلى سبيل المثال، سيحل السترونشيوم-90 الذي هو باعث β مكان الكالسيوم في العظام، وهذا يسبب أضراراً كبيرة جداً.

يبين الجدول 6.21 متوسط مقادير الإشعاع التي يتعرض إليها الفرد الأمريكي سنوياً. و β بد من الإشارة إلى مخاطر التعرض لوقت قصير للإشعاع، وستسبب جرعة 200-500 rem نقصاً في عدد كريات الدم البيضاء وتعتيدات أخرى، في حين قد تسبب جرعة ب 500 rem أو أكبر الوفاة خلال أسابيع. وتسمح معايير الأمان الحالية

الجدول 6.21 متوسط جرعة الإشعاع السنوي للأميركيين

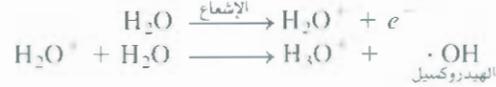
الجرعة (mrem/yr)*	المصدر
20-50	الأشعة الكونية
25	الأرض والمحيط
26	جسم الإنسان*
50-75	الأشعة العلاجية التشخيصية
5	السفر جواً
5	بقايا التدريب على السلاح
2	النفايات النووية
133-138	المجموع

* 1 mrem = 1 millirem = 1×10^{-3} rem

* يأتي الإشعاع إلى الجسم عن طريق الغذاء والهواء

للعاملين في المجال النووي التعرض لأكثر من 5 rem في السنة، كما وحددت أقصى جرعة 0.5 rem من الإشعاعات التي يصنعها البشر في السنة بالنسبة لعامة الناس.

القاعدة الكيميائية لأضرار الإشعاع هي في تأينه، ويكون الإشعاع من الدقائق أو من أشعة جاما التي يمكنها نزع الإلكترونات من الذرات والجزيئات الموجودة في مسارها، والتي تقود إلى تكوين الأيونات والجدور. إن عمر الجدور قصير عادة وتأثيرها عالٍ. فعلى سبيل المثال، عندما يخضع الماء للإشعاع من أشعة جاما، ستجري التفاعلات الآتية:



والإلكترون (في شكله المتيمه) يمكنه كذلك أن يتفاعل مع الماء، أو مع أيون الهيدروجين لتكوين الهيدروجين الذري، ويتفاعل مع الأكسجين لإنتاج أيون فوق أكسيد، O_2^- (الجدور):



تهاجم أيونات الفوق أكسيد، والجدور الحرة الأخرى أنسجة أمشية الخلية ومجموعة كبيرة من المركبات العضوية المضيفة، مثل الأنزيمات وجزيئات الـ DNA. ويمكن للمركبات العضوية نفسها أن تتأين مباشرة، وتتخطم بواسطة الإشعاع ذي الطاقة العالية.

من المعروف لسعة طويلة أن التعرض للإشعاع ذي الطاقة العالية يمكنه أن يسبب الإصابة بالسرطان في البشر والحيوانات الأخرى. ويتميز السرطان بعدم السيطرة على نمو الخلايا. من ناحية أخرى، من المؤكد أن الخلايا السرطانية يمكن تدميرها بواسطة تعريضها لإشعاع مناسب. والمعالجة بالإشعاع تحتاج إلى خبرة جيدة. إضافة إلى أن إشعاع الذي يجب أن يتعرض إليه المريض يجب أن يكون محصوراً في الخلايا السرطانية دون تدمير الخلايا السليمة، لأنه إن حدث ذلك؛ فإنه سيسبب الإصابة بسرطانات أخرى.

تصنف أضرار الإشعاع للأنظمة الحيوية بشكل عام، على أنها جسدية أو وراثية؛ والجروح الجسدية هي تلك التي تؤثر في الكائن الحي خلال فترة عمره. فالحروق بالشمس، والطفح الجلدي والسرطان، ومياه العيون، هي أمثلة للمضار الجسدية. أما الأضرار الوراثة فهي التغيرات الموروثة والتغيرات الجينية. على سبيل المثال، الشخص الذي يمتلك كروموسومات تالفة، أو حدث بها تغيير بفعل الإشعاع يكون نسله مشوهاً.

الكروموسوم هو جزء من تركيب الخلية الذي يحتوي على مواد وراثية (DNA)

المعادلات المفتاحية

$$E = mc^2 \quad (1.21) \quad \text{علاقة أينشتاين المكافئة للكتلة - الطاقة}$$

$$\Delta E = (\Delta m)c^2 \quad (2.21) \quad \text{العلاقة بين الكتلة الناقصة والطاقة المتحررة}$$

$$\text{طاقة الربط النووية لكل نيوكلليون} = \frac{\text{طاقة الربط النووية}}{\text{عدد النيوكلبيوتيدات}} \quad (3.21)$$

ملخص الحقائق والمفاهيم

1. كيمياء النووية هي دراسة التغيرات في النوى الذرية. وتدعى مثل هذه التغيرات بالتفاعلات النووية. اضمحلال العناصر المشعة والتحولت نووية هي تفاعلات نووية.
2. لتقوى المستقرة ذات العدد الذري المنخفض، تقترب نسبة النيوترونات - بروتونات إلى 1. وتصبح النسبة للنوى المستقرة الثقيلة أكبر من 1. نوى جميعها مـ 84 بروتوناً أو أكثر هي غير مستقرة ومشعة. النوى ذات
3. تبعث النوى المشعة دقائق α ، ودقائق β ، وبوزترونات، أو أشعة γ . تتضمن معادلة التفاعل النووي الدقائق المنبعثة، وكل من الأعداد الذرية وأعداد الكتلة فيها يجب أن تكون موزونة. اليورانيوم - 238 هو الأم لسلاسل

المفاعلات المهمة الثلاث هي: مفاعلات الماء الخفيف، ومفاعلات الماء الثقيل، ومفاعلات التوليد.

5. الاندماج النووي هو نوع من أنواع التفاعلات يجري في الشمس، وهو اتحاد نواتين خفيفتين لتكوين نواة ثقيلة. يجري الاندماج فقط عند درجات حرارة عالية جداً حيث لم يتمّ لحد الآن اندماج نووي مسيطر عليه بمقياس كبير.
6. يمكن بسهولة تتبع النظائر المشعة، لذا يمكن اعتبارها مؤشرات ممتازة في التفاعلات الكيميائية، وفي التطبيقات الطبية. يدمر الإشعاع ذات الطاقة العالية الأنظمة الحيوية بواسطة التسبب بتأيينها وتكوين جذور فعالة.

اضمحلال العناصر المشعة الطبيعية. يمكن استخدام عدد من النظائر المشعة مثل ^{238}U و ^{14}C في إيجاد أعمار بعض الأجسام. يتم توليد العناصر المشعة صناعياً بواسطة قذف عناصر أخرى بواسطة النيوترونات المسرعة، أو البروتونات، أو دقائق α .

4. الانشطار النووي هو انقسام النواة الكبيرة إلى نوى أصغر مضافاً إليها نيوترونات. وعندما تقنص هذه النيوترونات بكفاءة بواسطة نوى أخرى، يمكن أن يحدث تفاعل متسلسل غير مسيطر عليه. تستخدم المفاعلات النووية الحرارة الناتجة من تفاعل انشطار نووي لإنتاج الطاقة، وأنواع

الكلمات المفتاحية

مفاعل التوليد ص 726	تفاعل نووي متسلسل ص 723	بلازما ص 728	أثر ص 730
الكتلة الحرجة ص 723	انشطار نووي ص 722	بوزترون ص 710	عناصر الترانس يور نيوم ص 721
الكتلة الناقصة ص 713	اندماج نووي ص 727	سلسلة اضمحلال العناصر المشعة ص 716	
مهدئات ص 724	تفاعل نووي ص 709	تفاعل حراري نووي ص 727	
طاقة الربط النووية ص 713	تحول نووي ص 709		

الأسئلة

الاستقرارية النووية Nuclear Stability

أسئلة للمراجعة

- 7.21 اكتب القواعد العامة للتنبؤ بالاستقرارية النووية.
- 8.21 ما هو حزام الاستقرار؟
- 9.21 لماذا لا يوجد نظير لـ ^3_2He ؟
- 10.21 عرف كلا من: طاقة الربط النووية، والكتلة الناقصة والنوية.
- 11.21 كيف تمكننا معادلة أينشتاين، $E = mc^2$ ، من حساب طاقة لربط النووية؟
- 12.21 لماذا يفضل استخدام طاقة الربط النووية لكل نوية لمقارنة استقرار النوى المختلفة؟

أسئلة

- 13.21 إذا علمت أن نصف قطر نواة اليورانيوم ^{235}U هو بحجم $7.0 \times 10^{-3} \text{ pm}$ ، احسب كثافة هذه النواة بوحدة cm^3 .
- 14.21 لكل زوج من النظائر التالية، تباً بأيهما أقل استقراراً (أ) ^6_3Li أو ^7_3Li ، (ب) $^{23}_{11}\text{Na}$ أو $^{25}_{11}\text{Na}$ ، (ج) $^{48}_{20}\text{Ca}$ أو $^{48}_{21}\text{Sc}$.
- 15.21 لكل زوج من العناصر التالية، تباً أيهما يمتلك نواثر أكثر استقراراً: (أ) Co أم Ni ، (ب) F أم Se ، (ج) Ag أم Cd .
- 16.21 في كل زوج من النظائر المبيّنة، أيهما من المتتبعين يكون مستقرًا: (أ) $^{20}_{10}\text{Ne}$ و $^{17}_{10}\text{Ne}$ ، (ب) $^{40}_{20}\text{Ca}$ و $^{45}_{20}\text{Ca}$ ، (ج) $^{95}_{42}\text{Mo}$ و $^{92}_{42}\text{Tc}$.

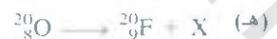
التفاعلات النووية Nuclear Reactions

أسئلة للمراجعة

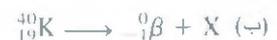
- 1.21 ما أوجه الاختلاف بين التفاعلات النووية والتفاعلات الكيميائية الاعتيادية؟
- 2.21 ما خطوات موازنة المعادلات النووية؟
- 3.21 ما الفرق بين 0_0e و $^0_{-1}\beta$ ؟
- 4.21 ما الفرق بين الإلكترون والبوزترون؟

أسئلة

- 5.21 أكمل المعادلات النووية التالية، وشخص X في كل حالة:



- 6.21 أكمل المعادلات النووية التالية، وشخص X في كل حالة:



27.21 لماذا تتبع سلاسل اضمحلال العناصر المشعة حركية الدرجة الأولى؟

28.21 في سلسلة اضمحلال الثوريوم، يفقد الثوريوم - 232 ما مجموعه 6

دقائق ألفا، و 4 دقائق β في عملية من 10 مراحل. ما هو آخر نظير منتج؟

29.21 السترونشيوم -90 هو أحد نواتج انشطار اليورانيوم - 235. ونظير

السترونشيوم عنصر مشع، مع زمن عمر نصف 28.1 سنة. احسب الوقت (بالسنة) الذي ستأخذ 1.00 g من هذا النظير ليختزل إلى 0.200 g بواسطة الاضمحلال.

30.21 اعتبر سلسلة الاضمحلال الآتية:



حيث A، B، و C نظائر مشعة مع زمن أعمار نصف 4.5 ثانية و 15.0

يوماً و 1.00 ثانية على التوالي، و D عنصر غير مشع. إذا بدأنا بـ 1.00

مول من A ولاشيء من B، أو C، أو D، احسب عدد المولات من A، و

B، و C، و D بعد مرور 30 يوماً.

التحول النووي Nuclear Transmutation

أسئلة مراجعة

31.21 ما الفرق بين اضمحلال العناصر المشعة والتحول النووي؟

32.21 كيف يتم تحقيق التحول النووي عملياً؟

أسئلة

33.21 اكتب المعادلات النووية الموزونة لهذه التفاعلات، وشخص X:



34.21 اكتب المعادلات النووية الموزونة لهذه التفاعلات، وشخص X:



35.21 صف كيف يمكنك تحضير أستاذين - 211 مبتدأً مع البزموت - 209.

36.21 كان حلم الكيميائيين بعيد المنال انتاج الذهب من عناصر رخيصة

وذات وفرة عالية. هذا الحلم تحقق أخيراً عندما تم تحويل ${}_{80}^{180}\text{Hg}$

إلى الذهب بواسطة قذفه بالنيوترونات. اكتب المعادلة الموزونة لهذا

التفاعل.

الانشطار النووي Nuclear Fission

أسئلة مراجعة

37.21 عرف كلا من: الانشطار النووي، والتفاعل النووي جرام، والكتلة

الحرجة.

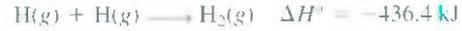
38.21 أي النظائر يمكنها الخضوع للانشطار النووي؟

39.21 وضع كيفية عمل القنبلة النووية.

40.21 وضع عمل المهدئات وقضبان السيطرة في المفاعل النووي.

(د) ${}_{80}^{195}\text{Hg}$ و ${}_{80}^{196}\text{Hg}$ (هـ) ${}_{83}^{209}\text{Bi}$ و ${}_{96}^{242}\text{Cm}$.

17.21 إذا عملت ن



احسب التعبير في الكتلة (بالكيلو جرام) لكل مول من H_2 المتكون.

18.21 أظهرت دراسات بأن الطاقة الكليّة الخارجة من الشمس هي

$5 \times 10^{26} \text{ J/s}$ ما هو الخسران في الكتلة المرادفة للشمس بوحدهات kg/s

19.21 احسب طاقة الربط النووية (بالجول) وطاقة الربط النووية لكل نووية

لنظائر الآتية: (أ) ${}_{3}^7\text{Li}$ (7.01600 amu)

(ب) ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ (34.95952 amu)

20.21 احسب طاقة الربط النووية (بالجول) وطاقة الربط النووية لكل نووية

لنظائر الآتية: (أ) ${}_{2}^4\text{He}$ (4.0026 amu)

(ب) ${}_{74}^{184}\text{W}$ (183.9510 amu)

الناصر المشعة الطبيعية Natural Radioactivity

أسئلة مراجعة

21.21 ناقش العوامل التي تؤدي إلى الاضمحلال النووي.

22.21 وضع مبدأ معرفة أعمار المواد باستخدام النظائر المشعة.

أسئلة

23.21 أملأ فراغات سلاسل اضمحلال العناصر المشعة الآتية:



24.21 مواد مشعة تمر باضمحلال كالآتي:

الكتلة (g) الوقت (الأيام)

0 500

1 389

2 303

3 236

4 184

5 143

6 112

احسب ثابت اضمحلال الدرجة الأولى، وزمن عمر نصف التفاعل.

25.21 اضمحلال العنصر المشع $\text{Ti} - 206$ إلى $\text{Pb} - 206$ له زمن عمر نصف

4.20 min. إذا كان لديك 5.00×10^{22} ذرة من $\text{Ti} - 206$. احسب

عدد مثل هذه الذرات المتبقية بعد 42.0 min.

26.21 وجدت عينة معزولة نقية من ${}^{90}\text{Y}$ بأنها تمتلك نشاطاً مقداره

9.8×10^5 تفكك لكل دقيقة عند P.M. 1:00 من 3 كانون الأول 2000.

ومن ثم تم إيجاد نشاطها عند P.M. 2:15 من 17 كانون الأول 2000 ووجد

أنه 2.6×10^4 تفكك لكل دقيقة. احسب زمن عمر النصف لـ ${}^{90}\text{Y}$.

41.21 ناقش الفروق بين مفاعلات الانشطار النووي التي تستخدم الماء الخفيف، ومفاعلات الانشطار النووي التي تستخدم الماء الثقيل.
42.21 ما الذي يجعل الماء ملائماً للاستخدام كمهدئ في المفاعل النووي؟

الاندماج النووي Nuclear Fusion

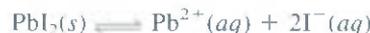
أسئلة مراجعة

- 43.21 عرف كلاً من: الاندماج النووي، والتفاعل الحراري النووي، والبلازما.
44.21 لماذا تخضع العناصر الثقيلة مثل اليورانيوم للانشطار، في حين تخضع العناصر الخفيفة مثل الهيدروجين للاندماج؟
45.21 كيف تعمل القنبلة الهيدروجينية؟
46.21 ما مزايا مفاعلات الاندماج التي تتفوق بها على مفاعلات الانشطار؟
ما الصعوبات العملية لعمل مفاعل اندماج بسعة كبيرة؟

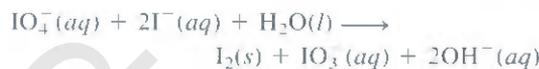
استعمال النظائر Uses of Isotopes

أسئلة

- 47.21 صف كيف يمكنك استخدام نظير اليود المشع لتوضيح أن العملية التالية هي توازن ديناميكي.



- 48.21 في تفاعل التأكسد والاختزال الآتي:



- عند إضافة KIO_4 إلى محلول يحتوي أيونات اليود المؤشرة (الموسومة) مع اليود -128 المشع، ظهرت المواد المشعة جميعها في I_2 ولم يظهر شيء في أيون IO_3^{-} . ما توقعك حول ميكانيكية عملية التأكسد والاختزال؟
49.21 وضع كيف يمكنك استخدام أثر العنصر المشع لتوضيح أن الأيونات لا تتحرك بشكل تام في البلورات.
50.21 تحتوي كل جزيئة من الهيموجلوبين حامل الأكسجين في الدم على أربع ذرات Fe. وضع كيف يمكنك استخدام العنصر المشع ^{59}Fe ($t_{1/2} = 46$ days) لتبين تحول الحديد في غذاء معين إلى الهيموجلوبين.

أسئلة إضافية Additional Problems

- 54.21 (أ) ما هي النشاطية بوحدة المليكورى لعينة 0.500 g من ^{237}Np ؟
هذا النظير يضمحل بواسطة انبعاث دقائق α ، ويمتد زمن عمر نصف 2.20×10^6 yr. (ب) اكتب المعادلة النووية لموزونة لاضمحلال ^{237}Np .
55.21 هذه المعادلات هي تفاعلات نووية تجري عند صغير قنبلة ذرية. شخص X.
(أ) $^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{140}_{56}\text{Ba} + 3{}^1_0\text{n} + \text{X}$
(ب) $^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{144}_{55}\text{Cs} + {}^{90}_{37}\text{Rb} + 2\text{X}$
(ج) $^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{87}_{35}\text{Br} + 3{}^1_0\text{n} + \text{X}$
(د) $^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{160}_{62}\text{Sm} + {}^{72}_{30}\text{Zn} + 4\text{X}$
56.21 احسب طاقات الربط النووية بوحدة جول / نيوكلون (J/nucleon) لهـ
المواد (أ) ^{10}B (10.0129 amu)، (ب) ^{11}B (11.00931 amu)،
(ج) ^{14}N (14.00307 amu)، (د) ^{56}Fe (55.9349 amu).
57.21 اكتب المعادلات النووية الكاملة لهذه العمليات: () التريتيوم، ^3H ،
يخضع لاضمحلال β : (ب) ^{242}Pu يخضع لانبعاث دقائق α ، (ج) ^{81}At
يخضع لاضمحلال β : (د) ^{251}Cf يبعث دقيقة α .
58.21 تقع نواة النيتروجين -18 فوق حزام الاستقرار. اكتب معادلتها لتفاعل نووي يمكن للنيتروجين -18 بواسطتها أن يحقق الاستقرار.
59.21 لماذا يعد السترونشيوم -90 خاصة نظيراً خطراً على البشر؟
60.21 كيف يمكن للعلماء إخبارنا عن عمر المتحجرات؟
61.21 بعد حادثة شرنوبيل، تم تشجيع الناس الذين يعيشون قريباً من موقع المفاعل النووي على أخذ مقادير كبيرة من يوديد ايموتاسيوم كاحتياض أمان. ما هي القاعدة الكيميائية لهذا الفعل؟
62.21 الستاتين هو العضو الأخير من مجموعة 7A، ويمكن تحضيره بواسطة هذاف البزموت -209 مع دقائق α . (أ) اكتب معادلة هذا التفاعل (ب) مثل المعادلة بصورة مختصرة كما نوقش في البند 4.2.
63.21 للكشف عن القنابل المهربة على متن الطائرات، ستحتاج إدارة الضباط الفيدرالية أن تطلب إلى المطارات الرئيسية جميعها في الولايات المتحدة الأمريكية استخدام محلات النيترون الحراري. ستقذف محلات النيترون الحراري الحقائق بنيترونات ذات طاقة منخفضة، لتحويل بعض نوى النيتروجين -14 إلى النيتروجين -15 مع انبعاث أشعة γ أنياً. وبسبب وجود النيتروجين عادة بكثرة في المواد المتفجرة، والكشف عن وجود جرعات كبيرة من أشعة جاما فإن هذا يشير إلى وجود مواد متفجرة. (أ) اكتب معادلة للعملية النووية. (ب) قارن هذه التقنية مع الطريقة التقليدية للكشف بأشعة X.

العلاقة $7.4 \text{ mC} (1 \text{ mC} = 1 \times 10^{-3} \text{ Ci})$. استخدم العلاقة $\text{rate} = \lambda N$ لحساب عدد الذرات من أيود-131 المرادفة لهذا الإشعاع. (زمن عمر النصف لـ ^{131}I هو 8.1 أيام).

73.21 البزموت -214 هو باعث α مع زمن عمر نصف 19.7 min. وضعت عينة هذا النظير في دورق مفرغ وملحوم، حجمه 20.0 mL عند 40°C . افترض أن دقائق α جميعها المتولدة حولت إلى غاز الهيليوم والنواتج الأخرى المضمحلة غير مشعة. احسب الضغط (ب mmHg) داخل هذا الدورق بعد مرور 78.8 min. استخدم 214 amu كتلة ذرية للبزموت.

74.21 من تعريف الكوري. احسب عدد أفوجادرو إذا علمت أن الكتلة المولية لـ ^{226}Ra هي 226.03 g/mol وهو يضمحل مع زمن عمر نصف 1.6×10^3 سنة.

75.21 تم تحضير العناصر 110، و 111 و 112، و 114 منذ عام 1994. وحُضِرَ العنصر 110 بواسطة قذف ^{208}Pb مع ^{62}Ni . في حين حُضِرَ العنصر 111 بواسطة قذف ^{209}Bi مع ^{64}Ni ؛ أما العنصر 112 فحُضِرَ بواسطة قذف ^{208}Pb مع ^{66}Zn . وحُضِرَ العنصر 114 بواسطة قذف ^{244}Pu مع ^{48}Ca . اكتب معادلة لكل تحضير. تنبأ بالخواص الكيميائية لهذه العناصر. استخدم W للعنصر 110، و X للعنصر 111، و Y للعنصر 112، و Z للعنصر 114.

76.21 تتضمن مصادر الطاقة على الأرض، الوقود الحجري، والكهرومائي، والانشطار النووي، والاندماج النووي، والشمس، والرياح. أي مما ذكر يمتلك أصلاً نووياً بصورة مباشرة أو بصورة غير مباشرة.

77.21 استلم شخص هدية من مجهول وهي عبارة عن صندوق مزخرف، فوضعه على طاولته، وبعد مرور عدة أشهر مرض الشخص ومن ثم مات. وبعد التحريات ربط موته مع الصندوق، لقد وجد أن الصندوق مفلق من الهواء، ولا يحتوي على أي مواد كيميائية سامة. ما الشيء الذي تسبب بوفاة هذا الشخص؟

78.21 شَخِّصْ أغلب عنصرين مشعين موجودين على الأرض بكثرة. وضع سبب وجودهما حتى الآن. (قد تحتاج إلى النظر في قاموس الكيمياء)

79.21 (أ) احسب الطاقة المتحررة الناتجة من اضمحلال نظير ^{238}U إلى ^{234}Th . إذا علمت أن الكتل الذرية: ^{238}U : 238.0508 amu؛ ^{234}Th : 234.0436 amu؛ ^4He : 4.0026 amu. (ب) تم نقل الطاقة المتحررة في (أ) إلى طاقة حركية لارتداد نواة ودقيقة α . أيهما سيتحرك بصورة أسرع من الآخر؟ وضع ذلك.

80.21 الكوبلت -60 نظير يستخدم في التشخيص الطبي ولعلاج السرطان. فهو يضمحل مع انبعاث أشعة γ . احسب طول الموجة للإشعاع بوحدة النانومتر، إذا علمت أن طاقة أشعة γ هي $2.14 \times 10^{-13} \text{ J/photon}$

81.21 يستخدم الأميريشيوم -241 ككاشف للدخان لأن له زمن عمر نصف (458 yr) ودقائق α المنبعثة منه ذات طاقة عالية لتأين جزيئات الهواء.

6e.21 وضع لماذا يُحتاج إلى درجات حرارة بحدود 100 مليون درجة سيليزية لتحقيق الاندماج النووي في المختبر، وهي أعلى من درجة الحرارة داخل الشمس (15 مليون درجة سيليزية).

6c.21 يحتوي التريتيوم على بروتون واحد ونيوترونين. وليس هناك تجاذب بروتون - بروتون في النواة. لماذا إذن يعدّ التريتيوم عنصراً مشعاً؟

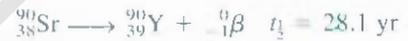
6e.21 معدل اضمحلال الكربون -14 في عينة تم الحصول عليها من شجرة ياقعة هو 0.260. تفكك لكل ثانية لكل جرام من العينة. حضرت عينة خشبية أخرى من جسم وجد في موقع أثري، وأعطى معدل اضمحلال 0.186 تفكك لكل ثانية لكل جرام من العينة. ما عمر هذا الجسم؟

6f.21 يستخدم الكربون المشع لإيجاد أعمار الأجسام التي أعمارها 50,000 سنة. ما النسبة المئوية للكربون -14 الموجود في الأصل في عينة بقيت بعد هذه الفترة الزمنية؟

6d.21 يضمحل نظير البوتاسيوم -40 المشع إلى الأرجون -40 مع زمن عمر نصف 1.2×10^9 سنة. (أ) اكتب المعادلة الموزونة لهذا التفاعل. (ب) وجدت عينة من صخور القمر تحتوي على 18 بالمئة من البوتاسيوم -40، و 82 بالمئة بالكتلة أرجون. احسب عمر الصخرة بالسنين.

6d.21 الباريوم (Ba)، والرااديوم (Ra) أعضاء في المجموعة 2A. لذا، يتوقع أن يظهر ا حواص كيميائية متشابهة. وعلى كل حال، لا يوجد Ra في خامات الباريوم. بل يوجد في خامات اليورانيوم. وضع ذلك.

70.21 تعدّ النفايات المصرة النووية واحدة من الاهتمامات الرئيسية في الصناعات النووية. وعند اختيار الأماكن الآمنة والثابتة من البيئة ل تخزين النفايات النووية، يجب أن يأخذ بعين الاعتبار كمية الحرارة المنبعثة خلال اضمحلال النووي. كمثال لناخذ اضمحلال ^{90}Sr 89.907738 amu



واضمحلال أبعد ^{90}Y 89.907152 amu كالآتي:



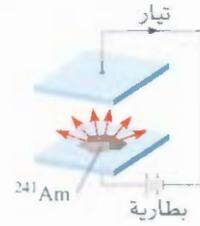
والزركونيوم -90 (80.904703 amu) هو نظير مستقر. (أ) استخدم الكتلة الناقصة لحساب الطاقة المتحررة (بالجول) في كل من الاضمحلالين السابقين. شحنة الإلكترون تساوي $5.4857 \times 10^{-4} \text{ amu}$ (ب) ابدأ مع مول واحد من ^{90}Sr احسب عدد المولات من ^{90}Sr التي ستضمحل في سنة واحدة.

(ج) احسب مقدار الحرارة المتحررة (بالكيلو جول) المرادفة لعدد المولات من ^{90}Sr المضمحلة إلى ^{90}Zr في (ب).

7f.21 أي من المواقف التالية أكثر خطراً على الصحة: النظائر المشعة مع زمن عمر قصير، أم النظائر المشعة مع زمن عمر طويل؟ وضع ذلك [افترض النوع من الإشعاع نفسه (α ، أو β) وطاقتان متقاربة لكل دقيقة منبعثة].

7.21 نتيجة للتعرض للإشعاع المنطلق خلال حادثة شرنوبيل النووية، فإن جرعة اليود -131 في جسم الشخص هي

ويوضح التخطيط التوضيحي أدناه كاشف الدخان. وضع كيف يعمل



83.21 اذكر فائدتين للفواصات التي تعمل بالطاقة النووية مقارنة بالفواصات التي تعمل بالوقود التقليدي.

84.21 في عام 1997 وضع عالم في مركز للبحوث النووية في روسيا درعاً دقيقاً من النحاس على كرة من اليورانيوم-235 المخصب بشدة. فجأة حصلت انفجار هائل من الإشعاع، غير لون الهواء إلى اللون الأزرق. بعد ثلاثة أيام مات هذا العالم متأثراً بإضرار الإشعاع. وضع سبب هذه الحادثة. (معلومة: النحاس معدن فعال عكس النيوترونات)

85.21 يضمحل نظير مشع للنحاس حسب الآتي:



ابدأ مع 84.0 g من ${}^{64}\text{Cu}$. احسب كمية ${}^{64}\text{Zn}$ الناتجة بعد مرور 18.4 h.

86.21 تضمحل عينة عنصر مشع زمن عمر النصف له $1.3 \times 10^9 \text{ yr}$ مقدارها 0.0100 g بسرعة 0.0100 dpm . 2.9×10^4 . احسب الكتلة المولية للنظير.

82.21 تحتوي مكونات عصير العنب، من بين المكونات الأخرى، على ذرات الكربون، والهيدروجين، والأكسجين. تم إغلاق قنينة من عصير العنب قبل حوالي 6 سنوات مضت. للتأكد من عمره: أي من النظائر التالية سوف نختار في عملية تعيين عمره بدراسة المواد المشعة؟ زمن أعمار النصف للنظائر هي: ${}^3\text{H}$: 12.5 yr و ${}^{15}\text{O}$: 124 s و ${}^{14}\text{C}$: 5730 yr. افترض أن نشاط النظائر تم معرفته عند وقت إغلاق القنينة.

أسئلة خاصة

احسب القدرة المنجزة عند $t = 10 \text{ yr}$ و $t = 0$ ابدأ بـ 1.0 mg من ${}^{238}\text{Pu}$ كانت موجودة في منظم دقات القلب (معلومة: بعد 0 yr، يتناقص نشاط النظير بمقدار 8.0 بالمئة. تقاس الطاقة بالواط أو J).

91.21 (أ) افترض أن النوى كروية الشكل. بين أن نصف قطرها (r) يتناسب طردياً مع الجذر التكعيبي لعدد الكتلة (A). (ب) بشكل عام، على نصف قطر النواة بواسطة $r = r_0 A^{1/3}$ ، حيث r_0 ثابت التناسب ويساوي 1.2×10^{-15} . احسب حجم نواة الـ ${}^{238}\text{U}$.

92.21 غالباً ما تقاس كمية المواد المشعة بواسطة نشاطها (تقاس بالكوري أو الميكوري) بدلاً من كتلتها. في طريقة مسح الدماغ، حُصّن مريض وونه 70 kg بـ 20.0 mCi من ${}^{99m}\text{Tc}$ ، الذي يضمحل ببعث فوتونات أشعة γ مع زمن عمر نصف 6.0 h. إذا علمت أن RBE لهذه الفوتونات هي 0.08 وأن ثلثي الفوتونات يمتص فقط بواسطة الجسم. احسب جرعة الريم التي أخذها المريض. افترض أن نوى ${}^{99m}\text{Tc}$ جميعها تضمحل طالما أنها في الجسم. طاقة الفوتونات الكامنة هي $1.29 \times 10^{-4} \text{ J}$.

93.21 تحتوي التصميم الحديثة للنبيلة الذرية، - إضافة لليورانيوم والبلوتونيوم - كمية قليلة من التريتيوم والديتيريوم لزيادة قدرة الانفجار. ما دور التريتيوم والديتيريوم في هذه التنازل؟

87.21 صف مع المعادلات المناسبة، العمليات النووية التي تؤدي إلى تكوين الغازات النبيلة He، Ne، Ar، Kr و Xe و Rn. (معلومة: يتكون الهيليوم من اضمحلال الإشعاع، يتكون النيون من انبعاث البوزترون من ${}^{22}\text{Na}$ ، تكوين Ar و Xe و Rn تمت مناقشته في هذا الفصل، وينتج Kr من انشطار ${}^{235}\text{U}$).

88.21 اكتب تقريراً عن مضار الطاقة النووية وفوائدها (بالاعتماد على الانشطار النووي) ركز - على وجه الخصوص - على التدفئة العالمية، وأمان المفاعل النووي، ومخاطر الأسلحة والنفايات النووية الضارة.

89.21 زمن عمر النصف لـ ${}^{27}\text{Mg}$ هو 9.50 min. (أ) هناك 4.20×10^{12} من نوى ${}^{27}\text{Mg}$. كم عدد نوى ${}^{27}\text{Mg}$ المتبقية بعد مرور 30.0 min؟ (ب) احسب أنشطة ${}^{27}\text{Mg}$ (بالكوري) عند $t = 0$ و $t = 30.0 \text{ min}$. (ج) ما احتمالية اضمحلال أي نواة واحدة من ${}^{27}\text{Mg}$ خلال مدى ثانية واحدة؟ ما الفرضيات المعمولة في هذه الحسابات؟

90.21 يستخدم النظير المشع ${}^{238}\text{Pu}$ في منظم دقات القلب، ويضمحل بواسطة انبعاث دقائق ألفا مع زمن عمر نصف 86 سنة. (أ) اكتب معادلة لعملية الاضمحلال. (ب) طاقة انبعاث دقائق ألفا هي $9.0 \times 10^{-13} \text{ J}$ ، التي هي عبارة عن الطاقة لكل اضمحلال. افترض أن الطاقة الناتجة من انبعاث دقائق ألفا جميعها استخدمت لتشغيل منظم دقات القلب.

إجابة التمارين التطبيقية



$$2.63 \times 10^{-10} \text{ J}; 1.26 \times 10^{-12} \text{ J/nucleon} \quad 2.21 \quad {}^{78}_{34}\text{Se} \quad 1.21$$



إن قوة أحد أنواع البوليمر المسمى ليكسان عالية جدا، بحيث أنها تستخدم في صناعة التباديك المقاومة للرصاص.

البوليمرات العضوية – الصناعية والطبيعية Organic Polymers – Synthetic and Natural

مفاهيم أساسية

البوليمرات العضوية الصناعية لقد تم تحضير العديد من البوليمرات العضوية بعمليات كيميائية متنوعة تشبه إلى حد بعيد البوليمرات الطبيعية بل تفوقها أحيانا، ومثال ذلك النايلون الذي يعد أشهر البوليمرات العضوية الصناعية.

البروتينات البروتينات هي بوليمرات طبيعية مؤلفة من حموض أمينية تقوم بمجموعة من الوظائف، منها: نقل المواد الضرورية وتخزينها، والحركة المتناغمة، والحماية من الأمراض. كما وتعد من الحفازات. تم تحليل التركيب المعقدة للبروتينات بدلالة البناء الأولي، الثانوي، الثالثي، والرابعي. تحافظ على المنظومة الثلاثية الأبعاد لجزيئات البروتين قوى بين – جزيئية متنوعة، وروابط هيدروجينية.

الحموض النووية يحمل الحامض النووي الرايبوزي منقوص الأكسجين المعلومات الجينية جميعها، ويتحكم هذا الحامض بتصنيع البروتين. إثبات التركيبة اللولبية المزدوجة لـ DNA هي من الانجازات العلمية الرئيسة في القرن العشرين.

موضوعات الفصل

- 1.22 صفات بوليمرات 740
- 2.22 البوليمرات العضوية الصناعية 740
تفاعلات إضافة • تفاعلات التكاثف.
- 3.22 البروتينات 744
الحموض الأمينية • بناء البروتين.
- 4.22 الحموض النووية 752



نشاط تفاعلي

مُخص النشاط

1. البوليمرات العضوية الصناعية (2.22)

2. عالم البوليمرات (2.22)

1.22 خصائص البوليمرات Properties of Polymers

البوليمر مركب جزيئي يتصف بكتلة مولية عالية. تصل إلى آلاف وملايين الجرامات، ويتصف من العديد من الوحدات المتكررة (*repeating units*). تختلف خواص الجزيئات العملاقة الفيزيائية بصورة كبيرة عن خواص الجزيئات الصغيرة الاعتيادية. وتتطلب دراستها تقنيات خاصة.

تضم البوليمرات الطبيعية كلا من: البروتينات، والحموض النووية، والسيليلوز (عديبات السكر). والمطاط (بولي أيزوبرين). إن معظم البوليمرات الصناعية هي مركبات عضوية. ومن أمثلتها المأدفة لثايون، وبولي (هكساميثيلين أدياميد)، والداكرون: بولي (إيثيلين تيرفتالات)، ولوسايت أو زجاج البلكسي (Plexiglas)، وبولي (ميثيل ميثاكريلات).

بدأ تطور كيمياء البوليمرات في سنة 1920 بدراسة السلوك الغامض لبعض المواد، مثل الخشب، والجيلاتين، والقطن، والمطاط. فمثلاً، عندما يذاب المطاط، ذو التصيغة الأولية المعروفة C_5H_8 ، في مذيب عضوي. فإن المحلول يُظهر العديد من الخصائص غير العادية كاللزوجة العالية، والضغط الأسموزي المنخفض، وانخفاض يكاد لا مذكر لدرجة الانصهار. تشير هذه المشاهدات بوضوح إلى وجود مذابات ذات كتلة مولية عالية جداً. إلا أن الكيميائيين لم يكونوا حينها على استعداد للقبول بفكرة وجود جزيئات بهذه الضخامة. لكنهم اعتقدوا بدلاً عن ذلك، أن لمواد من أمثال المطاط تتألف من تجمعات لوحدات جزيئية صغيرة، مثل C_5H_8 أو $C_{10}H_{16}$. تتماست ممّا بواسطة قوى بين جزيئية. بقي هذا الاعتقاد غير الصحيح سائداً عدة سنوات إلى أن بين الكيميائي الألماني هيرمان شتاودنغر بوضوح أن هذه التجمعات هي في الواقع جزيئات في غاية الضخامة. ويحتوي كل واحد منها عدة آلاف من الذرات المتصلة ممّا بروابط تساهمية.

حالما ترسخ الفهم لتراكيب هذه الجزيئات العملاقة، أصبح الطريق مفتوحاً لتصنيع البويرات، التي أضحت اليوم تجتاح كل مناحي حياتنا اليومية. يعمل في البوليمرات نحو 90 بالمئة من الكيميائيين المعصرين، ومن بينهم الكيميائيون الحيويون.

2.22 البوليمرات العضوية الصناعية Synthetic Organic Polymers

نظراً لحجمها، فإننا نتوقع للجزيئات التي تحتوي آلاف ذرات الكربون والهيدروجين عدداً هائلاً من التشكلات البنائية والهندسية (إذا وجدت فيها روابط $C=C$). ولكن هذه الجزيئات مؤلفة من مونومرات، وحدات بسيطة متكررة، وإن مثل هذا التركيب يعدّ كثيراً من عدد التشكلات الممكنة. ويتم تصنيع البويرات بواسطة ربط مونومرات ببعضها بعضاً، واحداً تلو الآخر عن طريق تفاعلات إضافية، وتفاعلات تكاثف.

تفاعلات الإضافة Addition Reactions

تتعلق تفاعلات الإضافة بمركبات غير مشبعة تحتوي على روابط مزدوجة أو ثلاثية، وخاصة $C=C$ ، و $C\equiv C$. إن الهدرجة وتفاعلات هاليدات الهيدروجين والهالوجينات مع الألكينات والألكاينات هي أمثلة تفاعلات الإضافة. رأينا في الفصل 11 أن بولي إيثيلين يتكوّن بتفاعل إضافة، وهو مثال لبوليمر متجانس (homopolymer) وهو البوليمر المؤلف من نوع واحد فقط من المونومر. ومن البوليمرات المتجانسة الأخرى المصطنعة مائية الجذور الحرة: التيفلون، وبولي تترافلورو إيثيلين، وبولي فاينيل كلوريد (PVC):



تيفلون

PVC

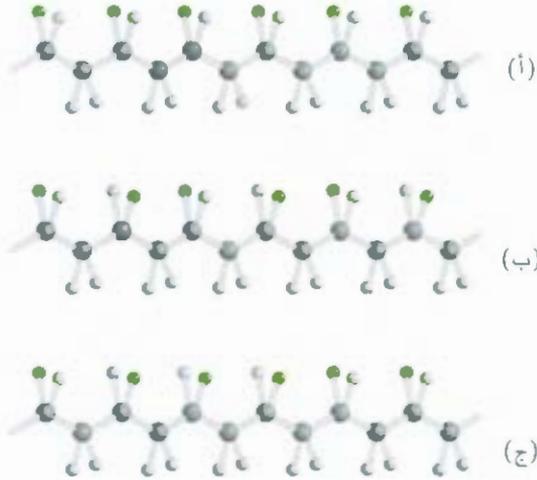
» بالئات أو الالف



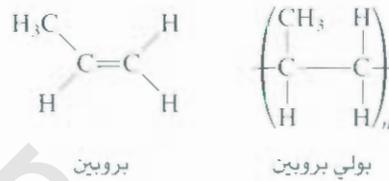
تفاعلات الإضافة مشروحة ص 367

الشكل 1.22

ستيريو أيرومات البوليمرات. عندما تكون المجموعة R (الكرة الخضراء) هي CH₃، فإن البوليمر هو بولي بروبين. (أ) عندما تكون مجموعات R جميعها في ناحية واحدة من السلسلة. يسمى البوليمر أيزوتكتيك. (ب) عندما تتبادل مجموعات R من ناحية إلى أخرى. يسمى البوليمر سنديوتكتيك. (ج) عندما تتوزع مجموعات R عشوائياً يكون البوليمر أتكتيك.



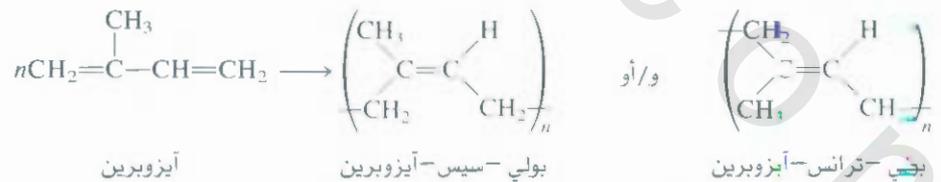
تصبح كيمياء البوليمرات أكثر تعقيداً عندما تكون واحدته الأولية غير متماثلة.



يتم الحصول على عدة بناءات مختلفة من تفاعل الإضافة للبروبين (الشكل 1.22). فإذا حدثت الإضافة بشكل عشوائي، فإننا نحصل على أتكتيك بولي بروبين الذي لا يكون متراساً معاً بشكل جيد. هذه البوليمرات مطاطية، أمروفية، وضعيفة نسبياً. يبقى هناك احتمالان هما: (أ) بناء أيزوتكتيك، حيث مجموعة R جميعها في ناحية واحدة من ذرات الكربون اللاتماثلية. (ب) حالة سنديوتكتيك، حيث تتبادل فيها مجموعة R ناحية اليمين واليسار لذرات الكربون اللاتماثلية. من بين ذلك، فإن متشكل أيزوتكتيك له أعلى درجة انصهار وهو أكثر تبلوراً، كما أنه يتم بصفات ميكانيكية أفضل.

ربما يكون المطاط هو أفضل البوليمرات العضوية المعروفة وهو البوليمر الهيدروكربوني الوحيد الموجود في

الطبيعة. حيث يتكون بالإضافة الجذرية لمونومر الأيزوبرين أو إلى بولي-ترانس-أيزوبرين، أو مزيج من الاثنين، حسب ظروف التفاعل:



لاحظ أن مجموعتي CH₃ للمتشكل سيس هما في الجهة نفسها من رابطة (C=C)، ولكنهما متقابلتان في متشكل ترانس. المطاط الطبيعي هو بولي-سيس-أيزوبرين، ويستخلص من شجر المطاط، *Hevea brasiliensis*. (الشكل 2.22).

المرونة، من الخصائص الفريدة وعظيمة الفائدة للمطاط الذي بإمكانه التمدد إلى عشرة أمثال طوله، ومن ثم يعود إلى طوله الأصلي مجدداً. المطاط غير المشدود هو أمر في. أما المطاط المشدود فيمتلك مقدراً معقولاً من انتظام والبلورية.

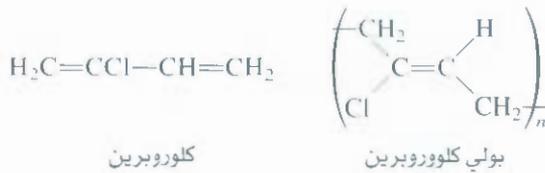


الشكل 2.22

اللاتكس (محلول مائي غروي من دقائق المطاط) يتم جمعه من شجرة مطاط.

تعزى الخاصية المطاطية إلى مرونة الجزيئات ذات السلاسل الطويلة. وعندما يوجد المطاط بكميات كبيرة، فإنه يصبح عبارة عن كومة من السلاسل البوليمر، وإذا تعرض إلى قوة خارجية كافية، فإن السلاسل تنزلق عن بعضها، مما يجعل المطاط يفقد معظم مرونته. اكتشف الكيميائي الأمريكي تشارلز جودير (Charles Goodyear) أنه يمكن ربط المطاط الطبيعي بالكبريت (مستخدمًا أكسيد الزنك كحفاز) مما يحول دون انزلاق السلاسل (الشكل 3.22). إن اكتشافه لعملية الفلكنة هذه (Vulcanization)، قد مهد الطريق للعديد من الاستخدامات التجارية والصناعية للمطاط، مثل إطارات المركبات، والأضراس الصناعية.

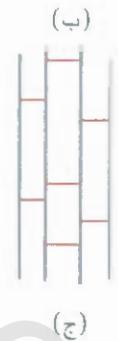
لقد أدى شح المطاط الطبيعي في أثناء الحرب العالمية الثانية إلى وضع برنامج مكثف لإنتاج مطاط صناعي. يصنع معظم المطاط الصناعي (ويسمى إيلاستومر) من المنتجات النفطية، مثل إيثيلين، بروبين، وبيوتادين. فمثلًا، تتبلر جزيئات كلوروبرين بسهولة لتعطي بولي كلوروبرين، المعروف بـ نيوبرين (neoprene)، الذي يتم بصفات تشبه صفات المطاط الطبيعي، بل وقد يتفوق عليه:



يتكون مطاط صناعي آخر من إضافة بيوتاديين إلى ستايرين بنسبة 1:3 لتعطي مطاط ستايرين-بيوتاديين (SBR). ولأن ستايرين وبيوتاديين هما مونومران مختلفان، فإن SBR بوليمر مشترك (كوبوليمر، Copolymer)، أي بوليمر يحتوي على مونومرين أو أكثر من المونمرات المختلفة. يوضح الجدول 1.22 عددًا من لبوليمرات المتحاسة المعروفة، وأحد البوليمرات المشتركة التي تتكون بتفاعلات الإضافة.

تفاعلات التكاثف Condensation Reactions

إن أحد أشهر عمليات البلمرة التكاثفية هو التفاعل بين هكساميثيليندايامين وحامض أدبيك، المبين في الشكل 4.22. يُدعى الناتج النهائي نايلون-66 (لوجود ست ذرات كربون في كل من هكساميثيليندايامين وحامض أدبيك).



الشكل 3.22

جزيئات المطاط هي في العادة منحنية ومنعرجة. تمثل (أ) و(ب) السلاسل قبل الفلكنة وبعدها، على الترتيب: (ج) يبين اصطناف الجزيئات عندما تمتط. من غير الفلكنة، تنزلق هذه الجزيئات عن بعضها، ويفقد المطاط خصائصه المرنة.

عُرّف تفاعل التكاثف ص 376.

بعض المونومرات والبوليمرات المحضرة منها

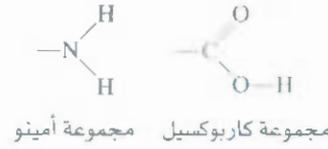
الجدول 1.22

بوليمر		مونومر	
الاستخدامات	الاسم والصيغة	الاسم	الصيغة
الانابيب البلاستيكية، الزجاجات، العوازل الكهربائية، الألعاب.	بولي إيثيلين $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$	إيثيلين	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
أفلام التغليف، السجاد، عبوات، أدوات مخبرية، ألعاب.	بولي بروبين $(\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2)_n$ $\begin{array}{c} \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	بروبين	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
الأنابيب، أرضيات، ملابس، ألعاب.	بولي فاينيل كلوريد $(\text{CH}_2-\text{CH})_n$ $ $ Cl	فاينيل كلوريد	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
سجاد، ملابس	بولي أكريلونايترايك $(\text{CH}_2-\text{CH})_n$ $ $ CN	أكريلونايترايل	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{CN} \end{array}$
تغليف أواني الطبخ، عوازل كهربائية	بولي تترافلوروايثيلين (تفلون) $(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$	تترافلوروايثيلين	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$
تجهيزات بصرية، أثاث منزلي	بولي ميثاكريلات (زجاج بلكسي) $(\text{CH}_2-\text{C})_n$ $ $ COOCH_3 $ $ CH_3	ميثيل ميثاكريلات	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
حاويات عوازل حرارية (مبردات مياه، حافظات ثلج)، ألعاب	بولي ستايرين $(\text{CH}_2-\text{CH})_n$ $ $ C_6H_5	ستايرين	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
إطارات، راتنج تغليف	بولي بيوتاديين $(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)_n$	بيوتاديين	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{I}_2 \end{array}$
مطاط صناعي	مطاط ستايرين-بيوتاديين $(\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n$ $ $ C_6H_5	بيوتاديين و ستايرين	تتفر البنائات أعلاه



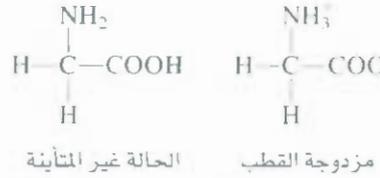
تحتوي العلكة على مركب مصنع مطاطي اسمه ستايرين = بيوتاديين.

وحدات البناء الأساسية للبروتينات هي الحموض الأمينية إن الحمض الأميني مركب يحتوي على مجموعة أمينو حمدة على الأقل (NH_2) ومجموعة كربوكسيل (COOH):

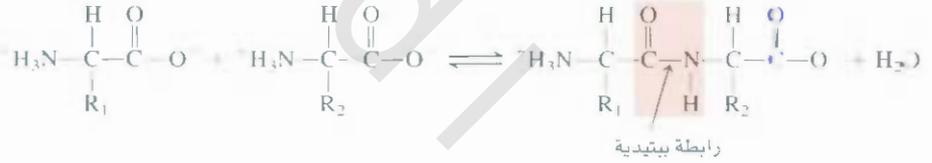


لبنيات البناء لبروتينات جميعها التي في جسم الإنسان هي عشرون حامضاً أمينياً. يبين جدول 2.22 بناءات هذه المركبات المهمة. ضافة إلى اختصاراتها ذات الأحرف الثلاثة.

توجد الحموض الأمينية في المحاليل المتعادلة على شكل أيونات مزدوجة القطب (dipolar ions). بمعنى أن مجموعة الكربوكسيل قد ارتحل إلى مجموعة الأمينو. تأمل الجلايسين، وهو أبسط الحموض الأمينية. الحالة غير المتأينة والأيون مزدوج القطب هما:



إن أولى خطوات تصنيع جزيء البروتين هي تفاعل تكاثف بين مجموعة الأمينو في واحد من الحموض الأمينية ومجموعة كربوكسيل من حامض أميني آخر. يُدعى الجزيء الناتج من الحامضين الأمينين داي ببتيد (dipeptide). وتسمى الرابطة التي توصلهما معاً رابطة ببتيدية:



من المفيد مقارنة هذا التفاعل بالتفاعل الموضح في الشكل 4.22.

حيث R_1 ، و R_2 تمثل ذرة هيدروجين أو أي مجموعة أخرى؛ وتسمى —CO—NH— مجموعة أميد. وبما أن الأيونات في التفاعل الذي يرتبط فيه حامضان أمينيان يميل إلى اليسار، فإن العملية تقترن بتميمه ATP (انظر ص 633). من الممكن لأي من طرفي داي ببتيد أن يشارك في تفاعل تكاثف مع حامض أميني آخر لتكوين ترائي ببتيد؛ تتراببتيد، وهكذا. والناتج النهائي، جزيء البروتين هو عبارة عن بولي ببتيد؛ ويمكن اعتباره أيضاً بوليمراً لحموض أمينية.

تُعرف وحدة لحمض الأميني الواحدة في سلسلة البولي ببتيد بالفضالة (residue). تحتوي السلسلة البولي ببتيدية عادة على 100 فضالة حامض أميني أو أكثر. ومن المتفق عليه أن يُكتب تعاقب الحموض الأمينية في السلسلة البولي ببتيدية من اليسار إلى اليمين، بدءاً بالفضالة الطرفية الأمينية (amino-terminal) وانتهاء بالفضالة الطرفية الكربوكسيلية (carboxyl-terminal). فلنتأمل داي ببتيد مكون من جلايسين والأمين. يوضح شكل 6.22 أن نيل جلايسين جلايسيل ألانين هما جزيئان مختلفان. مع 20 حامضاً أمينياً مختلفاً للاختيار من بينها، فإن الإمكانات لتشكيل 20^2 ، أو 400 من الدايبتيدات المختلفة. وحتى لبروتين صغير جداً مثل الأنسولين، الذي يحتوي على 50 فضالة حامض أميني فقط، فإن التراكيب المختلفة كيميائياً الممكنة هي بحدود 20^{50} أو 10^{65} ! وهذا هو رقم كبير لا يُصدق. إذا ما علمنا أن عدد الذرات التي تحتوي عليها مجردتنا يبلغ حوالي 10^{68} . مع هذا العدد من الإمكانيات لتصنيع البروتين، فمن المثير حقاً أن الخلايا تستطيع تكوين البروتينات نفسها للوظائف الفسيولوجية المعينة. جيلاً بعد جيل.

الجدول 2.22 الحموض الأمينية
أز 20 الأساسية للكائنات الحية

الاسم	الاختصار	البناء
ألانين	Ala	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
أرجنين	Arg	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{H} \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
أسباراجين	Asn	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
حمض أسبارتيك	Asp	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
سيسيتين	Cys	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HS}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
حمض جلوتاميك	Glu	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
جلوتامين	Gln	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
جلاليسين	Gly	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
هستيدين	His	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HC}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
أيزولوسين	Ile	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{C}-\text{COO}^- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$

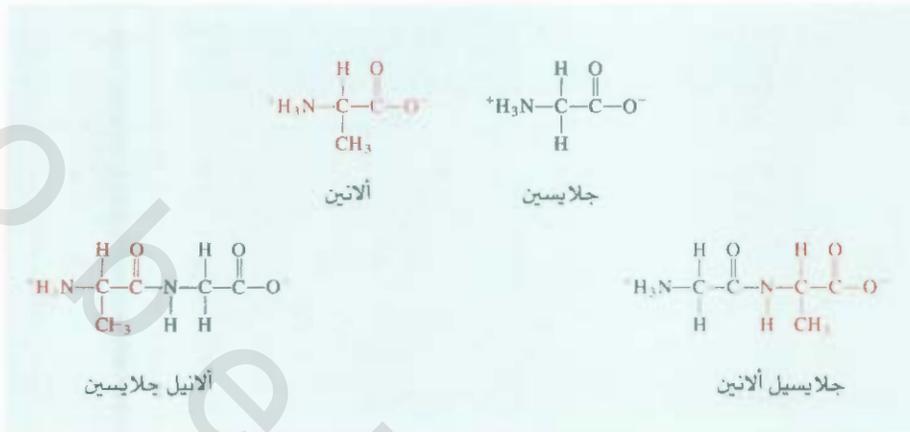
(مضج)

* الجزء المظلل يمثل مجموعة R للحمض الأميني. الأحماض الأمينية موضحة كأيونات ثنائية القطب.

الحموض الأمينية
أز 20 الأساسية للكائنات الحية

الجدول 2.22

الاسم	الاختصار	البناء
ليوسين	Leu	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
لايسين	Lys	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+$
ميثيونين	Met	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+$
فيل ألانين	Phe	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
برولين	Pro	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{N}^+-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$
سيرين	Ser	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+$
ثيونين	Thr	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{COO}^- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$
تريبتوفان	Trp	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
تايروسين	Tyr	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+$
فالن	Val	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$



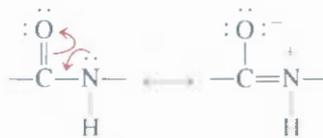
الشكل 6.22

تكوين اثنين من داي بيتيدات من حامضين أمينيين مختلفين. يختلف ألانيل جلايسين عن جلايسيل ألانين: إذ ترتبط مجموعة الأمينو الحرة والميثيل في ألانيل جلايسين بذرة الكربون نفسها.

بناء البروتين Protein Structure

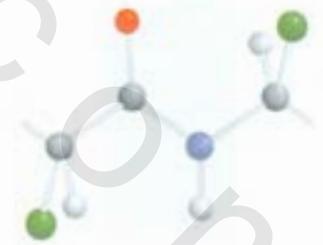
يتحدد بناء البروتين بنوع الحموض الأمينية وعددها. إضافة إلى التعاقب أو الترتيب الذي من خلاله ترتبط الحموض ببعضها بعضاً.

أجرى لاينوس باولينغ (Linus Pauling) ومعاونوه عام 1930 دراسة منهجية لبناء البروتين. وقد يروا بدراسة البناء الهندسي للمجموعة المتكررة الأساسية. ألا وهي مجموعة الأميد التي تمثلها بناءات الترتيب الآتية:



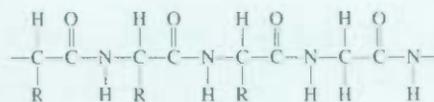
لأن لوي (twist) الرابطة المزدوجة أصعب من لوي^o الرابطة المفردة (أي أنها تتطلب طاقة أكثر). فإن العرت الأربع في مجموعة الأميد تصبح في المستوى نفسه (الشكل 7.22). يوضح الشكل 8.22 مجموعة الأميد المتكررة في سلسلة بيتيدية.

استناداً إلى النمادج الجزيئية، ونتائج حيود الأشعة السينية. توصل باولينغ إلى الاستنتاج بأن هناك نوعين من البناءات السائدة في جزيئات البروتين. تسمى حلزون ألفا (α -helix) وصفيحة بيتا المطوية (β -pleated sheet). بناء ألفا الحلزوني لسلسلة بولي بيتيدية موضح في شكل 9.22. يعمل على ثبات الحلزون روابط هيدروجينية



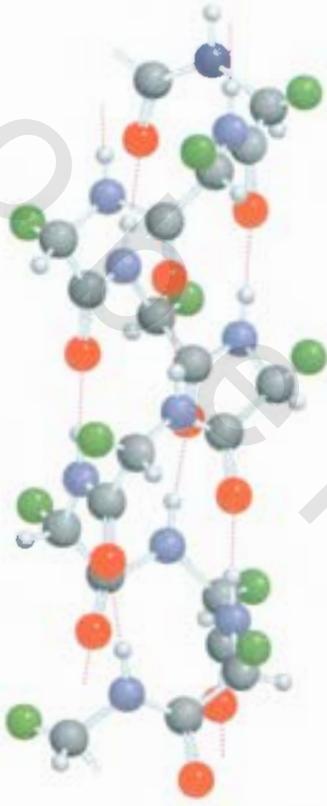
الشكل 7.22

مجموعة الأميد المستوية في البروتين. الدوران حول الرابطة البيتيدية في مجموعة الأميد مقيد لوجود رابطة مزدوجة. الذرات السوداء تمثل الكربون؛ والزرقاء، تمثل النيتروجين؛ وتمثل الخضراء، مجموعة R. أما الذرات الرمادية فتتمثل الهيدروجين.



الشكل 8.22

سلسلة بولي بيتيدية. لاحظ الوحدات المتكررة لمجموعة الأميد. الرمز R يمثل جزءاً من البناء المميز للحموض الأمينية. R هي ذرة هيدروجين في حالة الجلايسين.



الشكل 9.22

بناء ألفا الحلزوني لسلسلة بولي ببتيدية. يعمل على ثبات البناء في موقعه روابط هيدروجينية داخل جزيئية، وهي موضحة بخطوط منقطة. لدلالات الألوان، راجع الشكل 7.22.

ضمن جزيئية (intramolecular) بين مجموعات NH، و CO في السلسلة الرئيسية، مما يعطي شكلاً عضوياً في النهاية.

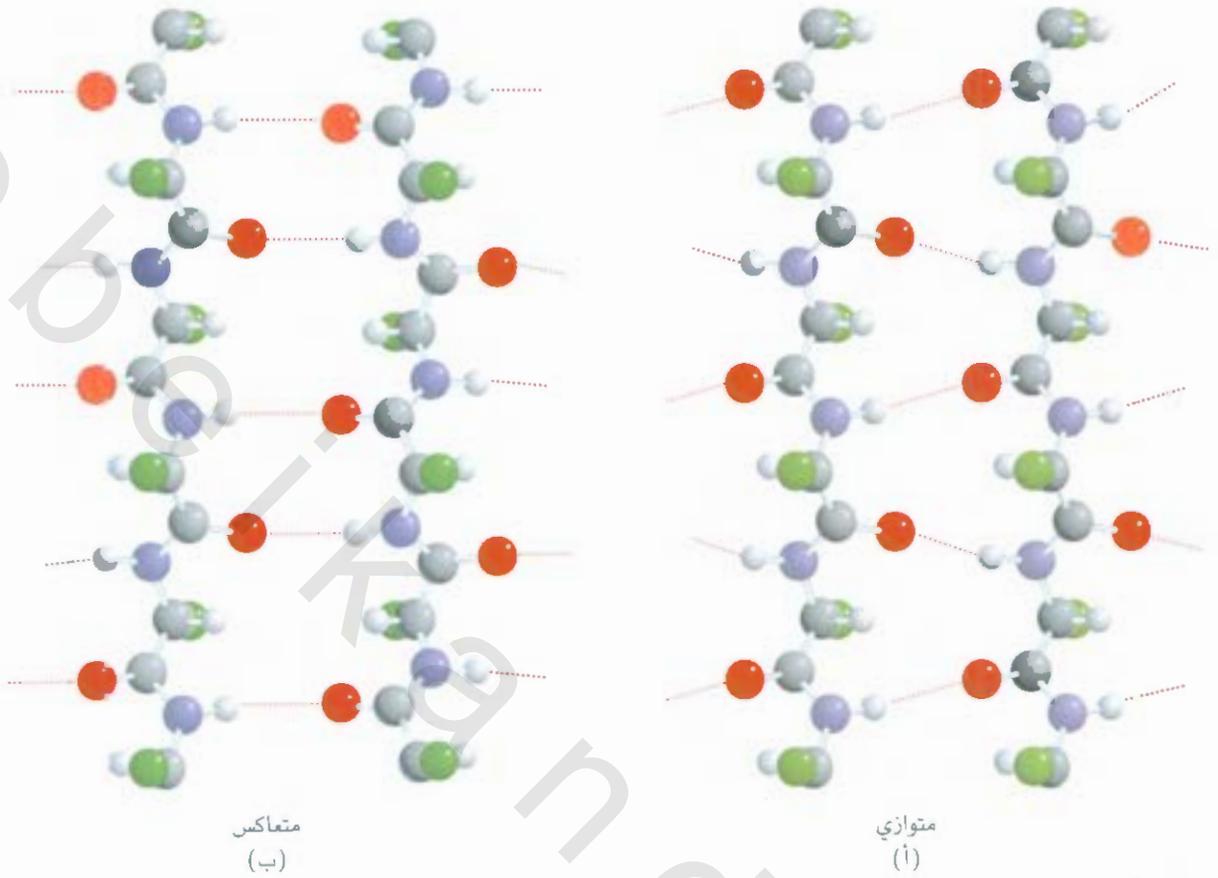
تربط مجموعة (C) من كل حامض أميني برابطة هيدروجينية مع مجموعة NH في الحامض الأميني الذي يليه أربع فضالات في التعاقب السلسلي. لذا، فإن مجموعات CO، و NH جميعها في السلسلة الرئيسية تشارك في الروابط الهيدروجينية. لقد أظهرت دراسات الأشعة السينية أن بناء العديد من البروتينات بما فيها مايوجلوبين وهيموجلوبين، هو - إلى حد كبير - حلزون ألفا بطبيعته.

يختلف بناء صفائح بيتا بوضوح عن حلزون ألفا لأنه يشبه الصفيحة أكثر من شبهه بالعصا. توجد سلسلة البيبي بيتيد وقد تمددت بكاملها تقريباً، وقد كوّنت سلسلة الروابط الهيدروجينية جميعها مع السلاسل المجاورة. يُظهر الشكل 11.22 النوعين المختلفين من تراكيب صفائح بيتا، وتعرفان بالتوازية (parallel) واللامتوازية (antiparallel). لجزيئات الحرير التركيبية بيتا، ولأن سلسلة البولي ببتيدية هي أساساً مشدودة، فإن الحرير يفتقر إلى الركل من المرونة وقابلية الشد. ولكنه متين جداً بسبب الروابط الهيدروجينية بين الجزيئية العديدة.

من الشائع تقسيم البنية البروتينية إلى أربعة مستويات من التنظيم: (أ) البناء الأولي الذي يشير إلى تعاقب الحموض الأمينية لذي تنفرد به السلسلة البولي ببتيدية. (ب) البناء الثانوي الذي يشمل الأجزاء من السلسلة البيبي بيتيدية المشتركة في النمط المنتظم من الروابط الهيدروجينية بين مجموعات CO و NH من الهيكل الرئيس، والتي تعمل على ثباتها. كما في حلزون ألفا مثلاً. (ج) البناء الثالثي الذي يشير إلى البناء ثلاثي الأبعاد حيث تعمل قوى الانتشار (dispersion forces)، وروابط هيدروجينية، وقوى بين جزيئية أخرى على تثبيته. وهو يختلف عن البناء الشعوي في أن الحموض الأمينية التي تشارك في مثل هذه القوى قد تكون متباعدة في السلسلة البولي ببتيدية. وقد يتألف جزيء البروتين من أكثر من سلسلة بولي ببتيدية واحدة. لذلك، إضافة إلى الأفعال المتبادلة المتنوعة ضمن السلسلة الواحدة التي تؤدي إلى البناء الثانوي والثالثي. علينا أن نأخذ باعتبارنا الأفعال المتبادلة بين السلاسل أيضاً. وتسمى المنضومة النهائية للسلاسل البولي ببتيدية. (د) بالبناء الرابعي، حيث يتألف جزيء الهيموجلوبين، مثلاً من أربع سلاسل بولي ببتيدية، أو وحدات فرعية (subunits). وتتماسك هذه الوحدات الفرعية معاً بواسطة قوى فان ديرفال، وقوى أيونية (الشكل 11.22).

لقد حقق عمى باولينغ انتصاراً عظيماً في كيمياء البروتين. إذ أوضح، وللمرة الأولى، كيف يمكن معرفة بناء البروتين من معرفة هندسة وحدات بنائه الأولية - الحموض الأمينية. هناك، على كل حال. العديد من البروتينات التي ليس لها بناء ألفا الحلزوني أو بيتا. يعلم الكيميائيون اليوم أن البناءات ثلاثية الأبعاد لهذه البيبوليمرات هي نتيجة لأنواع عدة من القوى بين الجزيئية إضافة إلى الروابط الهيدروجينية (الشكل 12.11). ومن الممكن تفهيم الاضمان الدقيق التفهم بين تبادل الأفعال المختلفة من خلال أحد الأمثلة: إذا استبدل حامض جلوتاميك، وهو أحد الحموض الأمينية الموجودة في اثنتين من السلاسل البولي ببتيدية الأربعة في الهيموجلوبين، بالحامض الأميني فالس، فإن الجزيئيت البروتينية تتجمع مكونة بونيمرات غير دائبة، مؤدية إلى المرض المعروف بأنيميا الخلايا المنطية (Sickle cell anemia).

رغم القوى جميعها التي تمنح البروتينات ثباتاً لبنيتها، فإن أغلب البروتينات تمتلك قدرًا من المرونة. فالتغيرات مثلًا لها من المرونة الكافية بحيث تتلاءم مع مواد مختلفة في أشكالها وأحجامها. وهناك مثال آخر لمرونة البروتينات وهو ارتباط الهيموجلوبين بالأكسجين. تحتوي كل من السلاسل البولي ببتيدية الأربعة في هيموجلوبين مجموعة الهيم التي يمكنها أن ترتبط بجزيء من الأكسجين (انظر بند 6.20). إن الألفة نحو الأكسجين في الهيموجلوبين اللاأكسجيني هي نفسها تقريباً لمجموعات الهيم. ولكن، حالما ترتبط إحدى مجموعات الهيم بالأكسجين، فإن الألفة نحو الأكسجين لباقي مجموعات الهيم الثلاثة تتعاظم. تجعل هذه الظاهرة، المسماة بالتعاونية (Cooperativity)، من الهيموجلوبين مادة ملائمة تمامًا لامتصاص الأكسجين في الرئتين. وبالمثل، فعندما يطلق الهيموجلوبين الحامل لأكسجين جزيئًا من الأكسجين (إلى الميوجلوبين في الأنسجة)، فإن الجزيئات



الشكل 10.22

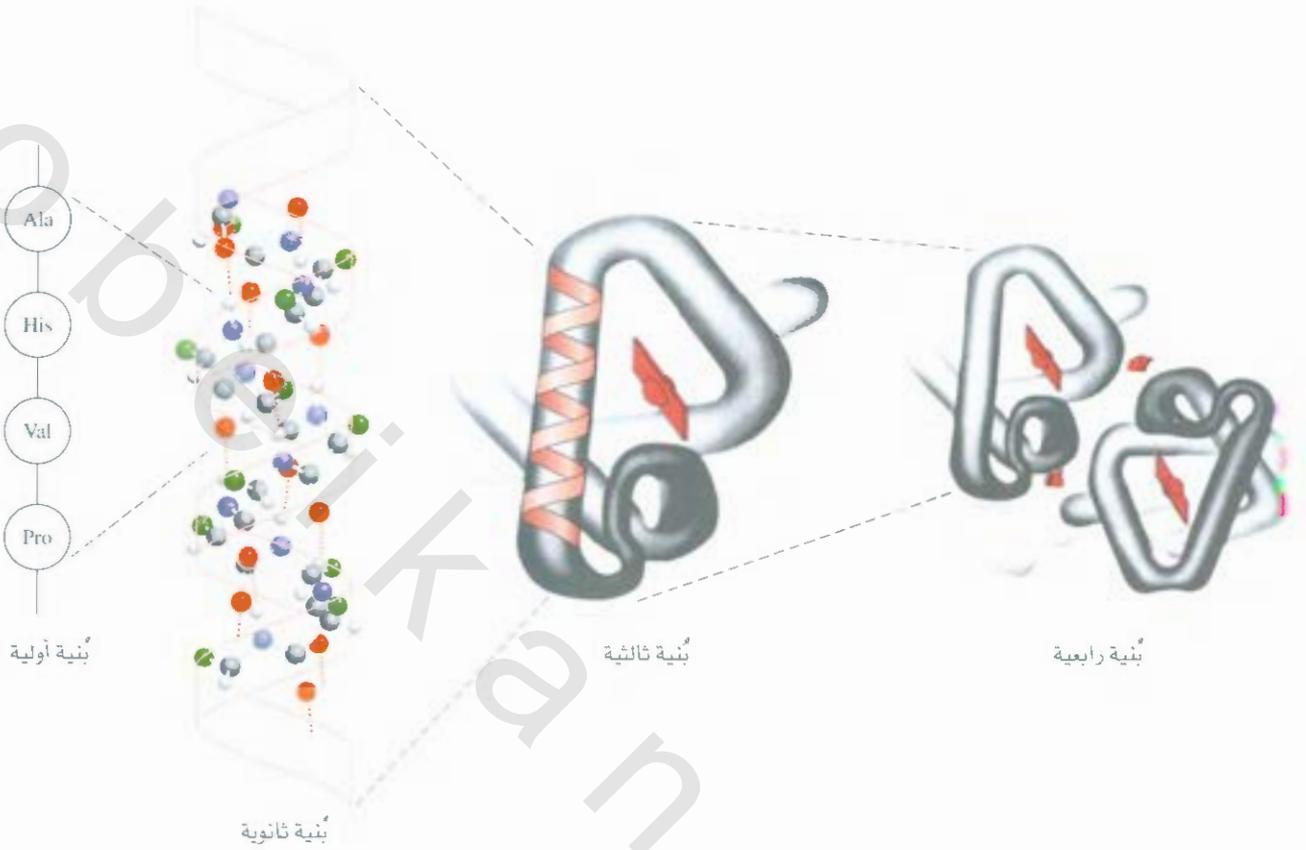
الروابط الهيدروجينية (أ) في بناء متوازي لصفائح بيتا المطوية، حيث تتجه السلاسل البولي ببتيدية جميعها للاتجاه نفسه (ب) في بنا - لا متوازي لصفائح بيتا المطوية. حيث تتجه السلاسل البولي ببتيدية المتجاورة باتجاهات متعاكسة. لدلالات الألوان. راجع الشكل 7.22.

الثلاثة الأخرى من الأكسجين تصبح سهلة الإفلات، إن طبيعة الترابط التعاونية تمكن من انتقال المعلومات، عن وجود (أو غياب) جزيئات الأكسجين، من وحدة فرعية إلى الأخرى من خلال السلاسل لبولي ببتيدية وقد مكنت مرونة البناء ثلاثي الأبعاد حدوث هذه العملية (الشكل 13.22). من المعتقد أن أيون e^{2+} يمتلك نصف قطر كبير لا يتوافق مع حلقة الهيموجلوبين اللاأكسجيني. لكن، حالما يرتبط O_2 مع Fe^{2+} ، فإن الأيون يتقصر كي يتوافق مع مستوى الحلقة. ولدى انزلاق الأيون إلى الحلقة، يجذب معه فضالة الهستيدين نحو الحلقة، مسبباً بذلك سلسلة تغيرات بنائية تمتد من وحدة فرعية إلى أخرى.

على الرغم من أن تفاصيل هذه التغيرات غير معروفة، فإن البيوكيميائيين (الكيميائيون لحيويون) يعتبرون بأن هذا هو الذي يجعل ارتباط جزيء الأكسجين بوحدات من مجموعات الهيم يؤثر في مجموعة أخرى. وتؤثر هذه التغيرات البنائية بشدة في ألفة مجموعات الهيم الأخرى نحو جزيئات الأكسجين.

تفقد البروتينات جزءاً من بنيتها الثانوية والثالثية أو كلها عندما تتعرض لحرارة أعلى من حرارة الجسج، أو لظروف حامضية أو قاعدية غير اعتيادية، أو عندما تُعالج بمحاليل خاصة تؤدي لإفسادها. (denaturants). لا تقوم البروتينات الفاسدة (denatured) بتقديم وظائفها الحيوية الاعتيادية. يوضح الشكل 4.22 تغير سرعة تفاعل محفز بأنزيم مع درجة الحرارة.

لغلي لشديد للبيض يفسد البروتين في بياض
البيض



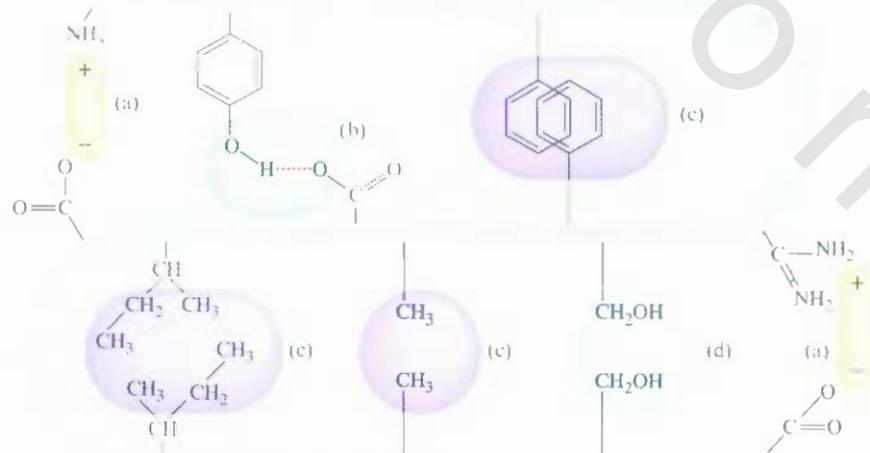
الشكل 11.22

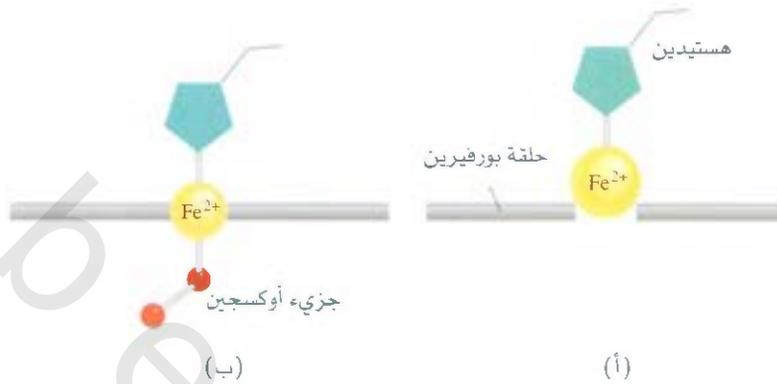
البيئات الأولية، والثانوية، والثالثة، والرابعة لجزيء الهيموجلوبين.

بداية، تزداد السرعة بارتفاع درجة الحرارة كما هو متوقع، لكن الأنزيم يبدأ بالفساد وتتنخفض السرعة بشكل حاد. عند تجاوز درجة الحرارة الملائمة، ولكن إذا تم إفساد البروتين في ظروف لطيفة، فإنه يمكنه في كثير من الأحيان استعادة البنية الأصلية لدى زوال المؤثر المتسبب في إفساده، أو عند إرجاعه إلى درجة الحرارة الاعتيادية. ويعرف ذلك بالفساد العكوس (reversible denaturation).

الشكل 12.22

قوى بين جزيئية في جزيء بروتين: (أ) قوى أيونية، (ب) روابط هيدروجينية، (ج) قوى انتشار، (د) قوى قطبية - قطبية.



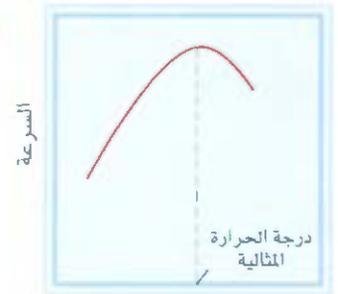


الشكل 13.22

التغيرات البنائية التي تحدث عند ارتباط مجموعة الهيم في الهيموجلوبين بجزيء أكسجين. (أ) مجموعة الهيم في هيموجلوبين لا أكسجيني، (ب) أوكسي هيموجلوبين.

4.22 الحموض النووية Nucleic Acids

الحموض النووية بوليمرات ذات كتلة مولية عالية، ولها دور أساسي في اصطناع البروتين. وتتضمن هذه الحموض إلى نوعين هما: (أ) حامض دي أكسي رايبونوكليك (DNA) (ب) حامض رايبونوكليك (RNA). إن جزيئات DNA هي من أضخم الجزيئات المعروفة؛ إذ تبلغ كتلتها المولية عشرات البلايين من الجرامات. ومن الناحية الأخرى، فإن جزيئات RNA تتفاوت في حجمها، فالكتلة المولية لبعضها تبلغ 25,000 g فقط. إن الحموض النووية بسيطة في تركيبها إذا ما قورنت بالبروتينات التي تتألف من 20 حامضاً أمينياً. يحتوي جزيء DNA أو RNA أربعة أنواع فقط من اللبانات البنائية هي: بيورينات، وبيريميدينات، وسكريات فيورانوز، ومجموعات فوسفاتية (الشكل 15.22). وتسمى كل وحدة بيورين أو بيريميدين بالقاعدة.



درجة الحرارة

الشكل 14.22

اعتماد سرعة التفاعل المحفز بآنزيم على درجة الحرارة. ينخفض نشاط الإنزيم فوق درجة الحرارة المثالية لعمله بشكل فعال نتيجة فساد.

لاحظ البيوكيميائي الأمريكي إروين تشارغاف (Erwin Chargaff)، من دراسته لجزيئات DNA - حصل عليها من مصادر متنوعة - وجود توجهات منتظمة معينة فيها. وقد وضع في سنة 1940 قواعد عُرفت بإسمه لوصف هذه التوجهات وهي:

1. مقدار الأدينين (وهو بيورين) يساوي مقدار الثايمين (وهو بيريميدين): أي أن، $A = T$ أو $A/T = 1$.
2. مقدار السايكوسين (وهو بيريميدين) يساوي مقدار الجوانين (وهو بيورين): أي أن، $C = G$ أو $C/G = 1$.
3. العدد الكلي لقواعد بيورين يساوي العدد الكلي لقواعد بيريميدين: أي أن، $A + G = C + T$.

بناءً على التحاليل الكيميائية والمعلومات التي تم الحصول عليها من قياسات حيود الأشعة السينية، فقد وضع كل من البيولوجي الأمريكي جيمس واتسون (James Watson) والبيولوجي البريطاني فرانسيس كريك (Francis Crick) صيغة البناء الحلزوني المزدوج لجزيء DNA في العام 1953.

لقد أكد واتسون وكريك أن جزيء DNA يتكون من ضفيريّين حلزونيتين. كل منهما تتكون من نيكلوتيد مؤلف من قاعدة، دي أوكسي رايبوز، ومجموعة فوسفاتية متصلة معاً (الشكل 16.22).

إن المدخل للبناء الحلزوني المزدوج في DNA هو تكوين روابط هيدروجينية بين ضفيريّتي الحزء الواحد رغم أن الروابط الهيدروجينية يمكن أن تتكون بين أي قاعدتين، وتسمى أزواج قاعدة (base pairs)، إلا أن واتسون وكريك وجدوا أن الأزواج الأمثل هو بين أدينين وثايمين، وبين سايتوسين وجوانين (الشكل 17.22).

لاحظ أن هذا يتفق مع قواعد تشارغاف؛ لأن كل قاعدة بيورين ترتبط هيدروجينياً بقاعدة بيريميدين، والعكس صحيح ($A + G = C + T$). وتساهم قوى تجاذب أخرى، مثل التآثرات التبادلية القطبية وقوى فرن ديرفال بين المزدوجات القاعدية - في ثبات المنظومة الحلزونية المزدوجة.

يختلف بناء RNA عن DNA في عدة أوجه: أولاً، أن القواعد الأربع في RNA هي: أدينين، وسايتوسين، وجوانين، ويوراسيل، مثلما هو مبين في شكل 15.22. وثانياً، أن RNA يحتوي سكر الرايبوز عوضاً عن 2-دي

لوجود جزيئات DNA الموجودة في خلايا جسم الإنسان جميعها ووصلناها ببعضها. بلغ طولها 100 ضعف المسافة بين الأرض والشمس!

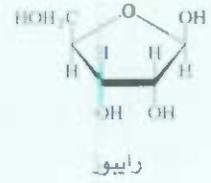
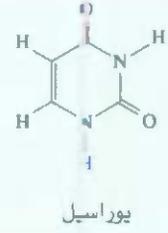
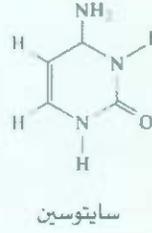
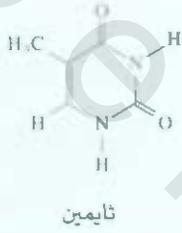
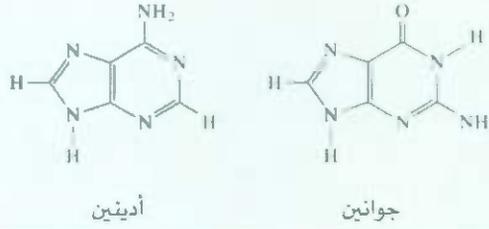


ميكروغراف إلكتروني لجزيء DNA يُظهر التركيب الحلزوني المزدوج.

تتواجد فقط في DNA

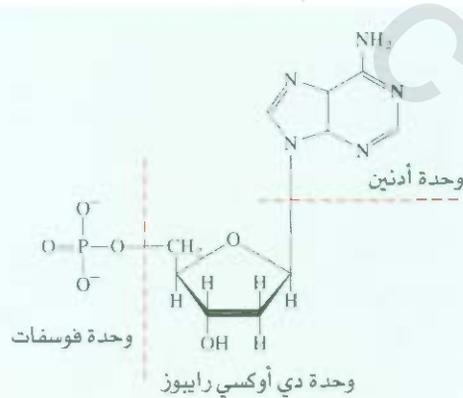
تتواجد في DNA وفي RNA معاً

تتواجد فقط في RNA



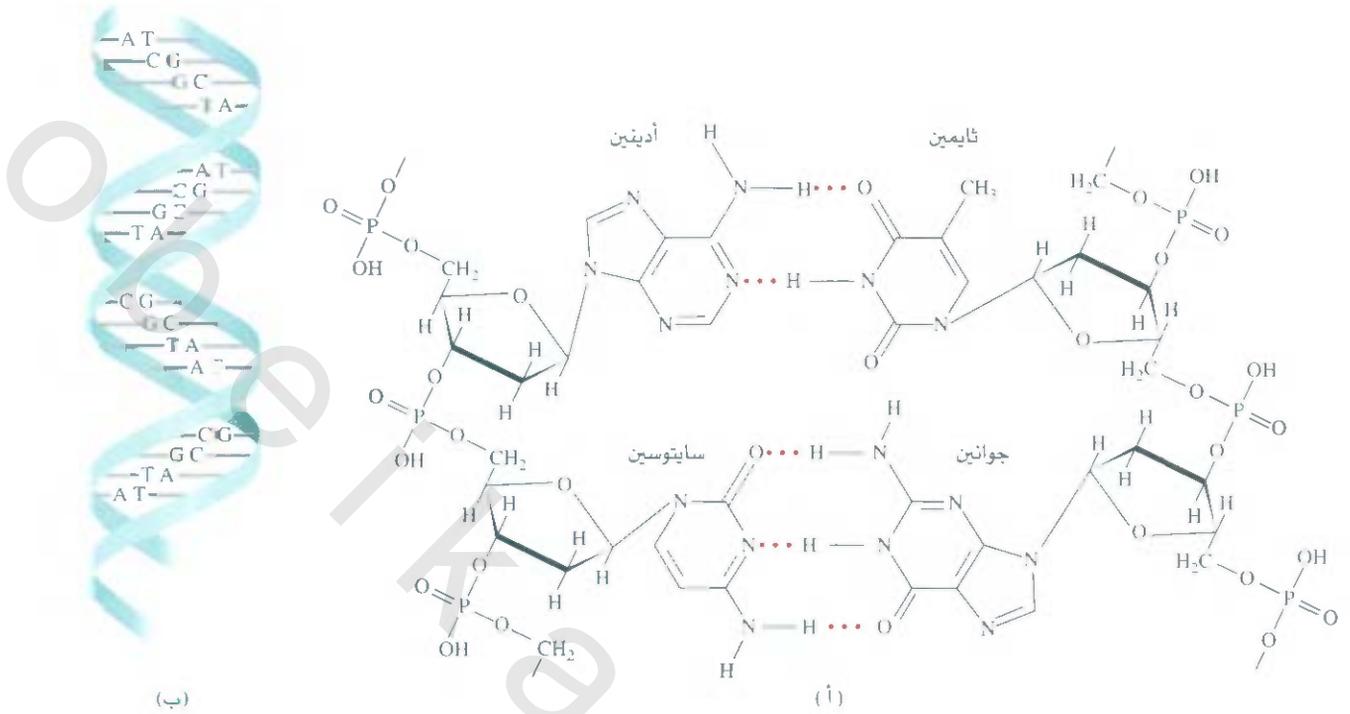
الشكل 15.22

مكونات الحموض النووية DNA و RNA.



الشكل 16.22

بناء نيوكليوتيد، إحدى الوحدات المتكررة في DNA.



الشكل 17.22

(أ) تكون مزدوجات قاعدية من أدينين و ثايمين، وكذلك من سائتوسين وجوانين، (ب) طفيرة DNA الحلزونية المزدوجة متماسكة بواسطة روابط هيدروجينية (وقبل أخرى بين جزئية C-T و A-T ما بين أزواج القاعدة).

أوكسي رايبوز في DNA. وثالثها، أن التحليل الكيميائي يبين أن تكوين RNA لا يتوافق مع قواعد تشارف. بتعبير آخر، فإن نسبة البيورين إلى البيرييميدين لا تساوي 1 كما هي في حالة DNA. إن هذا، أدلة أخرى، تستبعد البناء الحلزوني المزدوج. وفي الواقع، فإن جزيء RNA يوجد على شكل طفيرة بولي نيوكليوتيدية منفردة. وهناك ثلاثة أنواع من جزيئات RNA هي: (أ) mRNA المرسل، (ب) RNA الريبوسومي (rRNA)، (ج) RNA الناقل (tRNA)، وتشابه هذه الأنواع في نيوكليوتيداتها، لكنها تختلف فيما بينها في كل من الكتلة المولية، والبنية العامة، والوظائف البيولوجية.

اكتشف الكيميائيون عام 1957 أنواعاً من RNAs يمكنها العمل كإنزيم.

تقوم جزيئات DNA و RNA بتوجيه اصطناع البروتين في الخلية، وهو موضوع خارج إطار هذا الكتاب. إذ تُعنى بذلك كتب الكيمياء الحيوية التمهيدية، والبيولوجيا الجزيئية.

ملخص الحقائق والمفاهيم

1. البوليمرات جزيئات كبيرة الحجم، تتألف من وحدات متكررة صغيرة تسمى (ب) التكاثر. مونومرات.
2. البروتينات، والحموض النووية، والسيليلوز، والمطاط هي بوليمرات طبيعية. أما النايلون، والداكرون، واللوسايت فهي بوليمرات صناعية.
3. يمكن اصطناع البوليمرات العضوية عن طريق تفاعلات: (أ) الإضافة.
4. الأيزومرات الفراغية لبوليمر مؤلف من مونومرات غير متماثلة، لها خصائص مختلفة، وذلك حسب الكيفية التي تتصل بها الوحدات الأساسية معاً.
5. يضم المطاط الصناعي بولي كلوروبرين، ومطاط ستايرين - بيوتاديين وهو بوليمر مشترك من ستايرين وبيوتاديين.

8. الحموض النووية - DNA، و RNA - بوليمرات عالية الكتلة المولية، وتحمل التعليمات الجينية لاصطناع البروتين في الخلايا. وحدات بناء DNA، و RNA هي النيوكليوتيدات. تحتوي كل من نيوكليوتيدات DNA على قاعدة بيورين أو بيريميدين، جزئيء دي أوكسي رايبوز، ومجموعة فوسفات، ونيوكليوتيدات RNA تشبهها، ولكنها تحتوي على قواعد مختلفة. كما أنها تحتوي على الرايبوز بدلاً من دي أوكسي رايبوز.
6. تحدد بُنية البروتين وظائفه وخصائصه. وتحدد بنية البروتينات إلى حد كبير عن طريق الروابط الهيدروجينية، وقوى أخرى بين جزيئية.
7. البنية الأولية للبروتين هي التسلسل التعاقبي لحموضه الأمينية. البنية الثانوية هي الشكل الناشئ عن الروابط الهيدروجينية بين مجموعات CO، و NH في الهيكل الأساسي للحموض الأمينية. أما البنية الثالثية والرابعة فتتعلقان بالتراكيب ذات الانطواءات ثلاثية الأبعاد التي يجري تثبيتها بواسطة روابط هيدروجينية وقوى بين جزيئية أخرى.

الكلمات المفتاحية

بوليمر، ص. 740	مونومر، ص. 740	حامض دي أوكسي رايبونوكلييك	حموض أمينية، ص. 745
بروتين، ص. 744	حموض نووية، ص. 752	(DNA)، ص. 752	بوليمر مشترك، ص. 742
حامض رايبونوكلييك (RNA)، ص. 752	نيوكليوتيد، ص. 752	هوموبوليمر، ص. 740	بروتين فاسد، ص. 750

الأسئلة

البوليمرات العضوية الصناعية

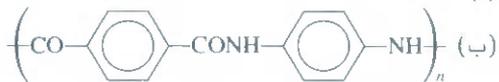
Synthetic Organic Polymers

أسئلة مراجعة

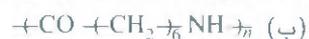
ارسم مقطعاً من سلسلة البوليمر، موضحاً عددًا من الوحدات المونمرية. اكتب المعادلة الكلية لتفاعل التكاثف.

10.22 صف تكوّن البولي ستايرين.

11.22 استنبط المونمرات المعقولة للبوليمرات التي لها الوحدات المتكررة التالية:



12.22 استنبط المونمرات المعقولة للبوليمرات التي لها الوحدات المتكررة التالية:



البروتينات Proteins

أسئلة مراجعة

13.22 ناقش خصائص مجموعة الأמיד وأهميتها في بناء البروتين.

14.22 ما هو بناء α -الحلزوني للبروتينات؟

2.2 عرّف المصطلحات التالية: مونومر، بوليمر، هوموبوليمر، كوبوليمر.

2.22 اذكر عشرة أشياء تحتوي بوليمرات عضوية صناعية.

3.22 احسب الكتلة المولية لمدينة بولي إيثيلين، $\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n$ حيث $n = 4600$.

4.22 صف الآليتين الرئيسيتين لاصطناع البوليمرات العضوية.

5.22 ناقش الآيزومرات الثلاثة للبولي بروبين.

5.22 لقد درست الخصائص الجمعية للمحاليل في الفصل 13. أي الخصائص الجمعية ملائمة لقياس الكتلة المولية للبوليمر؟ لماذا؟

الأسئلة

7.22 يتكون التيفلون من خلال تفاعل إضافة جذور حرة للمونومر تترافلوروايثيلين. وضح آلية هذا التفاعل.

8.22 تؤدي بلمرة كلوريد فاينيل المشتركة مع 1,1-دايكلوروايثيلين،

$\text{H}_2\text{C} = \text{CCl}_2$ ، لتكوين بوليمر يسمى تجارياً ساران. ارسم بناء البوليمر،

موضحاً الوحدات مونومرية المتكررة.

9.22 يستخدم البوليمر المشترك كيفلر (Kevlar) في البزات المقاومة للرصاص.

وهو يتكون بتفاعل كاثف بين المونومرين التاليين:

- 15.22 صف بناء β -المطوي الموجود في بعض البروتينات.
- 16.22 ناقش الوظائف الرئيسية للبروتينات في الأنظمة الحية.
- 17.22 اشرح باختصار ظاهرة التعاونية التي يظهرها جزيء الهيموجلوبين في ربط الأوكسجين.
- 18.22 لماذا تعد أنيميا الخلايا المنجلية مرضاً جزيئياً؟
- 31.22 عندما تقطع الفواكه مثل التفاح والكمثرى، فإن الأجواء المكشوفة تتلون باللون البني نتيجة لتفاعل تأكسد تحفره أنزيمات موجودة في الفاكهة. يمكن إيقاف هذا التلون أو إبطائه بإضافة بضع قطرات من عصير الليمون على المناطق المكشوفة. ما الأساس الكيميائي لذلك؟
- 32.22 "اللحم الداكن" و "اللحم الأبيض" خياران لمن راد أن يأكل لحم الديك الرومي. اشرح الأسباب التي تؤدي إلى اكتساب اللحم ألواناً مختلفة. (مساعدة: سرعة التمثيل الغذائي في العضلات الأكثر نشاطاً أعلى، وتتطلب كميات أكبر من الأوكسجين).
- 33.22 يمكن إتلاف النايلون بسهولة بواسطة الحموض القوية. لشرح الأساس الكيميائي لذلك. (مساعدة: النواتج هي المواد الابتدائية لتفاعل البلمرة).
- 34.22 على الرغم مما قد شاهدته أو قرأته في روايات الخيال العلمي أن في أفلام الرعب، فإنه من غير المعقول أن تنمو أحشرات كي يصل حجمها إلى حجم الإنسان. لماذا؟ (مساعدة: لا تمتك الحشرات جزيئات هيموجلوبين في دمائها).

- 35.22 ما عدد التراي بيتيدات الممكن الحصول عليها من لايسين والأين؟
- 36.22 بين التحليل الكيميائي أن الهيموجلوبين يحتوي 0.34 بالمئة من كتلته Fe. ما أقل كتلة مولية للهيموجلوبين؟ الكتلة المولية الحقيقية للهيموجلوبين هي أربعة أضعاف هذه القيمة الدنيا. ماذا يمكن أن تستنتج من هذه المعلومات؟
- 37.22 لا يعتمد الانطواء الذي يحدث في السلسلة البولي بيتيدية فقط على التسلسل التعاقبي لحموضها الأمينية. بل أيضاً على طبيعة المحيط. ناقش أنواع تبادل الأفعال التي يمكن أن تنشأ بين جزيئات الماء وفضالات الحموض الأمينية للسلسلة البولي بيتيدية. أي المجموعات ستكون معرضة للخارج في البروتين وهو في تماس مع الماء؟ وأنها ستكون مدفونة في داخل البروتين؟
- 38.22 ما نوع القوى بين الجزيئية المسؤولة عن تكثف جزيئات الهيموجلوبين التي تؤدي إلى أنيميا الخلايا المنجلية؟
- 39.22 ارسم بناءات للنيوكليوتيدات التي تحتوي على المتونات التالية:
(أ) دي أوكسي رايبوز وسايوسين. (ب) رايبوز ويوراسيل.
- 40.22 لدى تيمه نونابيتيد (يحتوي تسع فضالات حموض أمينية) مستخلص من أدمغة الفئران. أعطى الببتيدات الأصفر التالية كنواتج أمكن التعرف إليها: Phe-Ala-Cly, Val-Leu-Ara, Leu-Ala-Gly, His-Gly-Alu و His-Gly. أعد ترتيب الحموض الأمينية حسب تسلسلها في النونابيتيد. موضعاً الأسباب. (تذكر الاصطلاحات المستخدمة في كتابة الببتيدات).
- 41.22 توجد الحموض الأمينية كأيونات ثنائية القطب عند pH متعادل. مستخدماً جلايسين كمثال، بين الحالة السائدة عند pH 1 و 7 و 12. علماً بأن pK_a لمجموعة الكاربوكسيل هي 2.3 ولمجموعة الأمونيم 9.6

سرعة تكون الناتج (M/s)	درجة الحرارة (°C)
0.0025	10
0.0048	20
0.0090	30
0.0086	35
0.0012	45

علق على اعتماد السرعة على الحرارة. (لا يُطلب أي حسابات).

الحموض النووية Nucleic Acids

أسئلة مراجعة

- 23.22 صف بناء النيوكليوتيد.
- 24.22 ما الفرق بين الرايبوز ودي أوكسي رايبوز؟
- 25.22 ما هي قواعد تشارغاف؟
- 26.22 صف دور الروابط الهيدروجينية في الحفاظ على البناء الحلزوني المزدوج لـ DNA.

أسئلة إضافية Additional Problems

- 27.22 ناقش أهمية الروابط الهيدروجينية في الأنظمة البيولوجية. استخدم الحموض النووية والبروتينات كأمثلة.
- 28.22 تتفاوت البروتينات كثيراً في البنية، أما الحموض الأمينية فلها بناءات منتظمة إلى حد ما. كيف تبرّر هذا الاختلاف الكبير؟
- 29.22 الحمى التي ترتفع بسببها الحرارة إلى 104°F أو أكثر يمكن أن تؤدي إلى تلف الدماغ إذا لم تُعالج. لماذا؟
- 30.22 تعد "درجة الانصهار" لجزيء DNA بأنها درجة الحرارة التي تفصل عندها الضفيرة المزدوجة. لنفترض أن لديك عينتين من DNA. تحتوي إحدهما على 45 بالمئة أزواج قواعد C—G: في حين تحتوي الأخرى على 64 بالمئة أزواج قواعد C—G. العدد الكلي للقواعد

وتغيّر الإنتروبي هو 397 J.K^{-1} . فاحسب أدنى درجة حرارة يمكن للبروتين عندها أن يفسد بشكل تلقائي.

44.22 عند تعريض بلورات دي أوكسي هيموجلوبين للأكسجين، فإنها تتكسر. أما بلورات دي أوكسي ميوجلوبين فلا تتأثر بالأكسجين. فسّر. (يتألف ميوجلوبين من واحدة فقط من الأربع وحدات الفرعية، أو السلاسل البولي ببتيدية، للهموجلوبين).

علّل جابتك باستخدام المعادلة (17.3).

42.22 تتساءل أليس في قصة لويس كارول "من خلال الزجاج العاكس" فيما إذا كان الحليب الظاهر في الجانب الآخر للمرأة قابل للشرب أم لا. استناداً إلى معرفتك عن الكيرالية وعمل الأنزيمات، علّق على حقيقة ما تساءلت عنه أليس.

4.22 إذا كان التغيّر في الإنثالبي لعملية فساد بروتين ما هو 125 kJ/mol ،

مسائل خاصة

عند 25°C ، فإن $\Delta S^\circ = 65 \text{ J.K}^{-1}$ ، $\Delta H^\circ = 17 \text{ kJ mol}^{-1}$. هل تكوّن الدايمر عملية مفضلة عند هذه الحرارة؟ علّق على دور خفض درجة الحرارة. هل تفسر هذه النتيجة لماذا تفقد بعض الأنزيمات نشاطها في الأحوال الباردة؟

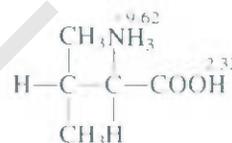
49.22 يبين الرسم (يسار) بنية الأنزيم رايونيوكلبيز في حالته العادية. تتم المحافظة على بناء البروتين ذي الأبعاد الثلاثة بشكل جزئي بواسطة روابط دايسلفايد (S-S) ما بين فضالات الحموض الأمينية (كل كرة ملونة هي ذرة S). يمكن، باستخدام بعض المواد، إفساد البناء المدمج، حيث تتحول روابط الدايسلفيد إلى مجموعات سلفهايدريل (SH) كما هو موضح إلى اليمين. (أ) صف طريقة الربط من حيث مفهوم التهجين في رابطة الدايسلفيد. (ب) أي الحموض الأمينية في جدول 2.22 يحتوي على مجموعة SH ؟ (ج) ما إشارة كل من ΔH° و ΔS° لعملية الفساد؟ في حال حدوث عملية الإفساد بسبب تغير في درجة الحرارة، وضع لماذا يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى تشجيع الإفساد. (د) يمكن أكسدة مجموعات سلفهايدريل (أي التخلص من ذرات H) لتكوّن روابط دايسلفايد. فإذا تكونت روابط الدايسلفايد بشكل عشوائي تماماً ما بين أي مجموعتين SH ، فما الجزء من البروتين المسترجع الذي يمثل الأصل؟ (هـ) هناك وصفا فعالة للتخلص من رائحة الكلب الذي تم رشه من قبل حيوان الضربان، وهو فرك المناطق المصابة بمحلول مؤكسد مثل بيروكسيد الهيدروجين. ما الأساس الكيميائي لذلك؟ (مساعدة: أحد المكونات المنتجة للرائحة هو 2-بيوتين-1-ثيول، $(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{SH})$).

22. صمّم النايلون ليكون حريزاً صناعياً. (أ) متوسط الكتلة المولية لطبيعة من نايلون 66 هي $12,000 \text{ g/mol}$. ما عدد وحدات المونمر في هذه العينة؟

(ب) ما هو الجزء الذي في بناء النايلون يشبه بناء البولي ببتيد؟ (ج) ما عدد التواي ببتييدات المختلفة (المؤلفة من ثلاثة حموض أمينية) التي يمكن تشكيلها من الحموض الأمينية ألانين (Ala)، جلايسين (Gly)، وسيرين (Ser)، وهي التي تمثل غالبية هذه الحموض في الحرير؟

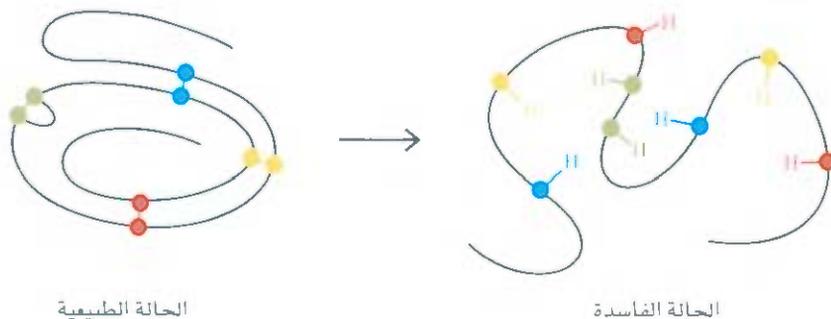
22. يتم اختيار الحامض الأميني المعين في أثناء عملية اصطناع البروتين بناءً على ما يُعرف بالشيفرة الجينية. أو تعاقب ثلاثة من القواعد في DNA. هل من الممكن لتعاقب قاعدتين فقط أن يكون كافياً لاختيار 20 حامضاً أمينياً توجد في البروتين دون التباس؟ فسّر.

22. تأمل الحامض الأميني المبرتن، فالين:



حيث تدل الأرقام على قيم pK_a . (أ) أي من المجموعتين (NH_3 أو COOH) هي الأكثر حموضة؟ (ب) ما الحالة السائدة للفالين عند pH مقداره 7.0، 7.0، 12.0؟ (ج) احسب النقطة الأيزوالكترونية للفالين. (مساعدة: راجع مسألة 109.17).

22. تأمل تكوين دايمر البروتين



obeykandi.com

وحدات ثابت الغاز

سنرى في هذا الملحق كيف يمكن التعبير عن ثابت الغاز R بوحدات $J/K \cdot mol$. الخطوة الأولى هي اشتقاق العلاقة بين الضغط الجوي atm والباسكال

Pa. cal. ونبدأ بالآتي:

$$\frac{\text{القوة}}{\text{المساحة}} = \text{الضغط}$$

$$\frac{\text{الكتلة} \times \text{التسارع}}{\text{المساحة}}$$

$$\frac{\text{الحجم} \times \text{الكثافة} \times \text{التسارع}}{\text{المساحة}} =$$

$$= \text{الطول} \times \text{الكثافة} \times \text{التسارع}$$

وكم هو متفق عليه، فإن الضغط المعياري هو الضغط الذي ينتج عن عمود زئبق ارتفاعه 76 cm من الزئبق، وكثافته 13.5951 g/cm^3 في مكان يكون فيه تسارع الجاذبية الأرضية 980.665 cm/s^2 . وللتعبير عن الضغط بوحدة N/m^2 : علينا كتابة ما يأتي:

$$\text{كثافة الزئبق} = 13.5951 \times 10^4 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{تسارع الجاذبية الأرضية} = 980.665 \text{ cm/s}^2$$

والضغط المعياري يعطى على النحو الآتي:

$$1 \text{ atm} = (0.76 \text{ m Hg})(13.5951 \times 10^4 \text{ kg/m}^3)(9.80665 \text{ m/s}^2)$$

$$= 101,325 \text{ kg m/m}^2 \cdot \text{s}^2$$

$$= 101,325 \text{ N/m}^2$$

$$= 101,325 \text{ Pa}$$

ومن لفقرة 4.5، نرى أن ثابت الغاز R يعطى بالرقم $0.082057 \text{ L} \cdot \text{atm}^{\circ}\text{K} \cdot \text{mol}$.

وباستخدام معاملات التحويل:

$$1 \text{ L} = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ atm} = 101,325 \text{ N/m}^2$$

$$R = \left(0.082057 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right) \left(\frac{1 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ L}}\right) \left(\frac{101,325 \text{ N/m}^2}{1 \text{ atm}}\right)$$

$$= 8.314 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$= 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

نكتب

$$1 \text{ L} \cdot \text{atm} = (1 \times 10^{-3} \text{ m}^3)(101,325 \text{ N/m}^2)$$

$$= 101.3 \text{ N} \cdot \text{m}$$

$$= 101.3 \text{ J}$$

وأيضاً

بيانات تيرموديناميكية مختارة عند ضغط 1 atm و 25°C*

مواد غير عضوية			
المادة	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
Al(s)	0	0	28.3
Al ³⁺ (aq)	-524.7	-481.2	-313.38
Al ₂ O ₃ (s)	-1669.8	-1576.4	50.99
Br ₂ (l)	0	0	152.3
Br ⁻ (aq)	-120.9	-102.8	80.7
HBr(g)	-36.2	-53.2	198.48
C (جرافيت)	0	0	5.69
C (ماس)	1.90	2.87	2.4
CO(g)	-110.5	-137.3	197.9
CO ₂ (g)	-393.5	-394.4	213.6
CO ₂ (aq)	-412.9	-386.2	121.3
CO ₃ ²⁻ (aq)	-676.3	-528.1	-53.1
HCO ₃ ⁻ (aq)	-691.1	-587.1	94.98
H ₂ CO ₃ (aq)	-699.7	-623.2	187.4
CS ₂ (g)	115.3	65.1	237.8
CS ₂ (l)	87.3	63.6	151.0
HCN(aq)	105.4	112.1	128.9
CN ⁻ (aq)	151.0	165.69	117.99
(NH ₂) ₂ CO(s)	-333.19	-197.15	104.6
(NH ₂) ₂ CO(aq)	-319.2	-203.84	173.85
Ca(s)	0	0	41.6
Ca ²⁺ (aq)	-542.96	-553.0	-55.2
CaO(s)	-635.6	-604.2	39.8
Ca(OH) ₂ (s)	-986.6	-896.8	76.2
CaF ₂ (s)	-1214.6	-1161.9	68.87
CaCl ₂ (s)	-794.96	-750.19	113.8
CaSO ₄ (s)	-1432.69	-1320.3	106.69
CaCO ₃ (s)	-1206.9	-1128.8	92.9
Cl ₂ (g)	0	0	223.0
Cl ⁻ (aq)	-167.2	-131.2	56.5
HCl(g)	-92.3	-95.27	187.0

* تبني قيم ΔH_f° و ΔG_f° و S° للأيونات على حالات المرجعية $\Delta H_f^\circ(\text{H}^+) = 0$ ، $\Delta G_f^\circ(\text{H}^+) = 0$ و $S^\circ(\text{H}^+) = 0$ (يتبع)

المادة	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
Cu(s)	0	0	33.3
Cu ⁺ (aq)	51.88	50.2	40.6
Cu ²⁺ (aq)	64.39	64.98	-99.6
CuO(s)	-155.2	-127.2	43.5
Cu ₂ O(s)	-166.69	-146.36	100.8
CuS(s)	-48.5	-49.0	66.5
CuSO ₄ (s)	-769.86	-661.9	113.39
F ₂ (g)	0	0	203.34
F ⁻ (aq)	-329.1	-276.48	-9.6
HF(g)	-271.6	-270.7	173.5
Fe(s)	0	0	27.2
Fe ²⁺ (aq)	-87.86	-84.9	-113.39
Fe ³⁺ (aq)	-47.7	-10.5	-293.3
Fe ₂ O ₃ (s)	-822.2	-741.0	90.0
Fe(OH) ₂ (s)	-568.19	-483.55	79.5
Fe(OH) ₃ (s)	-824.25	?	?
H(g)	218.2	203.2	114.6
H ₂ (g)	0	0	131.0
H ⁺ (aq)	0	0	0
OH ⁻ (aq)	-229.94	-157.30	-10.5
H ₂ O(g)	-241.8	-228.6	188.7
H ₂ O(l)	-285.8	-237.2	69.9
H ₂ O ₂ (l)	-187.6	-118.1	?
I ₂ (s)	0	0	116.7
I ⁻ (aq)	55.9	51.67	109.37
HI(g)	25.9	1.30	206.3
K(s)	0	0	63.6
K ⁺ (aq)	-251.2	-282.28	102.5
KOH(s)	-425.85	?	?
KCl(s)	-435.87	-408.3	82.68
KClO ₃ (s)	-391.20	-289.9	142.97
KClO ₄ (s)	-433.46	-304.18	151.0
KBr(s)	-392.17	-379.2	96.4
KI(s)	-327.65	-322.29	104.35
KNO ₃ (s)	-492.7	-393.1	132.9
Li(s)	0	0	28.0
Li ⁺ (aq)	-278.46	-293.8	14.2
Li ₂ O(s)	-595.8	?	?
LiOH(s)	-487.2	-443.9	50.2

(يتبع)

مواد غير عضوية - تنمة

المادة	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
Mg(s)	0	0	32.5
Mg ²⁺ (aq)	-461.96	-456.0	-117.99
MgO(s)	-601.8	-569.6	26.78
Mg(OH) ₂ (s)	-924.66	-833.75	63.1
MgCl ₂ (s)	-641.8	-592.3	89.5
MgSO ₄ (s)	-1278.2	-1173.6	91.6
MgCO ₃ (s)	-1112.9	-1029.3	65.69
N ₂ (g)	0	0	191.5
N ₃ (aq)	245.18	?	?
NH ₃ (g)	-46.3	-16.6	193.0
NH ₄ ⁺ (aq)	-132.80	-79.5	112.8
NH ₄ Cl(s)	-315.39	-203.89	94.56
NH ₃ (aq)	-80.3	-263.76	111.3
N ₂ H ₄ (l)	50.4	?	?
NO(g)	90.4	86.7	210.6
NO ₂ (g)	33.85	51.8	240.46
N ₂ O ₄ (g)	9.66	98.29	304.3
N ₂ O(g)	81.56	103.6	219.99
HNO ₃ (aq)	-207.4	-111.3	146.4
Na(s)	0	0	51.05
Na ⁺ (aq)	-239.66	-261.87	60.25
Na ₂ O(s)	-415.89	-376.56	72.8
NaCl(s)	-411.0	-384.0	72.38
NaI(s)	-288.0	?	?
Na ₂ SO ₄ (s)	-1384.49	-1266.8	149.49
NaNO ₃ (s)	-466.68	-365.89	116.3
Na ₂ CO ₃ (s)	-1130.9	-1047.67	135.98
NaHCO ₃ (s)	-947.68	-851.86	102.09
O(g)	249.4	230.1	160.95
O ₂ (g)	0	0	205.0
O ₃ (aq)	-12.09	16.3	110.88
O ₃ (g)	142.2	163.4	237.6
P(white)	0	0	44.0
P(red)	-18.4	13.8	29.3
PO ₄ ³⁻ (aq)	-1284.07	-1025.59	-217.57
P ₄ O ₁₀ (s)	-3012.48	?	?
PH ₃ (g)	9.25	18.2	210.0
HPO ₄ ²⁻ (aq)	-1298.7	-1094.1	-35.98
H ₂ PO ₄ ⁻ (aq)	-1302.48	-1135.1	89.1

(يتبع)

مواد غير عضوية - تنمة

المادة	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
S (معيبي)	0	0	31.88
S (منشوري)	0.30	0.10	32.55
SO ₂ (g)	-296.1	-300.4	248.5
SO ₃ (g)	-395.2	-370.4	256.2
SO ₃ ²⁻ (aq)	-624.25	-497.06	43.5
SO ₄ ²⁻ (aq)	-907.5	-741.99	17.15
H ₂ S(g)	-20.15	-33.0	205.64
HSO ₃ ⁻ (aq)	-627.98	-527.3	132.38
HSO ₄ ⁻ (aq)	-885.75	-752.87	126.86
H ₂ SO ₃ (l)	-811.3	-690.0	156.9
H ₂ SO ₄ (aq)	-909.3	-744.5	20.1
SF ₆ (g)	-1096.2	-1105.3	291.8
Zn(s)	0	0	41.6
Zn ²⁺ (aq)	-152.4	-147.2	-112.1
ZnO(s)	-348.0	-318.2	43.9
ZnCl ₂ (s)	-415.89	-369.26	108.37
ZnS(s)	-202.9	-198.3	57.7
ZnSO ₄ (s)	-978.6	-871.6	124.7

مواد عضوية

المادة	الصيغة	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
(l) حمض الأستيك	CH ₃ COOH	-484.2	-389.45	159.8
(g) أسيتالدهايد	CH ₃ CHO	-166.35	-139.08	264.2
(l) أسيتون	CH ₃ COCH ₃	-246.8	-153.55	198.7
(g) أستيلين	C ₂ H ₂	226.6	209.2	200.8
(l) بنزين	C ₆ H ₆	49.04	124.5	172.8
(g) بيوتان	C ₄ H ₁₀	-124.7	-15.7	310.0
(l) إيثانول	C ₂ H ₅ OH	-276.98	-174.18	161.0
(g) إيثان	C ₂ H ₆	-84.7	-32.89	229.5
(g) إيثلين	C ₂ H ₄	52.3	68.1	219.5
(l) حمض الفورميك	HCOOH	-409.2	-346.0	129.0
(s) جلوكوز	C ₆ H ₁₂ O ₆	-1274.5	-910.56	212.1
(g) ميثان	CH ₄	-74.85	-50.8	186.2
(l) ميثانول	CH ₃ OH	-238.7	-166.3	126.8
(g) بروبان	C ₃ H ₈	-103.9	-23.5	269.9
(s) سكروز	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	-2221.7	-1544.3	360.2

العمليات الرياضية

اللوغاريتمات

اللوغاريتمات العادية

إن مفهوم اللوغاريتم هو امتداد لمفهوم الأسس الذي نوقش في الفصل (1). إن لوغاريتم الأساس 10 لأي رقم هو الأس الذي ترفع له 10 ليساوي الرقم. والأمثلة الآتية توضح هذه العلاقة:

اللوغاريتم	الأس
$\log 1 = 0$	$10^0 = 1$
$\log 10 = 1$	$10^1 = 10$
$\log 100 = 2$	$10^2 = 100$
$\log 10^{-1} = -1$	$10^{-1} = 0.1$
$\log 10^{-2} = -2$	$10^{-2} = 0.01$

في كل حالة، يمكن الحصول على لوغاريتم الرقم بالتفتيش. ولأن لوغاريتمات الأرقام هي أسس، فإن للوغاريتمات خصائص الأسس. وهكذا، فإن لدينا

اللوغاريتم	الأس
$\log AB = \log A + \log B$	$10^A \times 10^B = 10^{A+B}$
$\log \frac{A}{B} = \log A - \log B$	$\frac{10^A}{10^B} = 10^{A-B}$

وعلاوة على ذلك، فإن $A^n = n \log A$.

والآن، افترض أننا نريد إيجاد اللوغاريتم للرقم 6.7×10^{-4} . في معظم الحاسبات الإلكترونية، يتم إدخال الرقم أصلاً، ثم يُضغَط على مفتاح log. وهذه العملية تعطينا

$$\log 6.7 \times 10^{-4} = -3.17$$

لاحظ أن عدد الأرقام بعد الفاصلة يشير إلى الأرقام المعنوية في الرقم الأصلي. الرقم الأصلي لديه رقمان معنويان، "17" في 3.17 يشير إلى أن هناك رقمين معنويين للـ Log. ويفيدنا الرقم 3 في 3.17 فقط في تحديد الفاصلة العشرية في الرقم 6.7×10^{-4} . وفيما يأتي أمثلة أخرى:

الرقم	اللوغاريتم
62	1.79
0.872	-0.0595
1.0×10^{-7}	-7.00

أحياناً (كما هو الحال في حسابات pH) من الضروري الحصول على رقم له لوغاريتم معروف. وتعرف هذه العملية بلخذ اللوغاريتم المقابل: إنها ببساطة عكس أخذ لوغاريتم الرقم.

ملحق 3 A-7

افرض أن لدينا في أحد الحسابات $\text{pH}=1.46$ ، وطلب إلينا حساب $[\text{H}^+]$ من تعريف $\text{pH} (\text{pH} = - \log [\text{H}^+])$ نستطيع أن نكتب

$$[\text{H}^+] = 10^{-1.46}$$

تحتوي كثير من الآلات الحاسبة على مفتاح مكتوب عليه \log^{-1} أو INV log للحصول على اللوغاريتم المقابل. أما بعض الحاسبات الإلكترونية الأخرى فتحتوي على مفتاح مكتوب عليه 10^x أو Y^x (حيث تشير x إلى -1.46 في مثالنا. في حين تشير Y إلى 10 اللوغاريتم للأساس 10 . لذلك سنجد أن $[\text{H}^+] = 0.035M$

اللوغاريتمات الطبيعية

تعرف اللوغاريتمات التي تكون فيها الأساس e بدلاً من 10 باللوغاريتمات الطبيعية (يشار إليها بـ \ln أو \log_e)؛ حيث e تساوي 2.7183 . إن العلاقة بين اللوغاريتمات العادية والطبيعية هي:

$$\begin{aligned} \log 10 &= 1 & 10^1 &= 10 \\ \ln 10 &= 2.303 & e^{2.303} &= 10 \end{aligned}$$

وهكذا

$$\ln x = 2.303 \log x$$

ولإيجاد اللوغاريتم الطبيعي للرقم 2.27 مثلاً، فإننا ندخل أولاً الرقم على الآلة الحاسبة الإلكترونية، ونضغط على مفتاح \ln لنحصل على

$$\ln 2.27 = 0.820$$

وفي حالة عدم وجود مفتاح \ln ، يمكن القيام بما يأتي:

$$\begin{aligned} 2.303 \log 2.27 &= 2.303 \times 0.356 \\ &= 0.820 \end{aligned}$$

أحياناً، قد يُعطى اللوغاريتم الطبيعي، ويطلب إلينا إيجاد الرقم الذي يمثله. فمثلاً،

$$\ln x = 59.7$$

في كثير من الآلات الحاسبة الإلكترونية، ندخل الرقم، ونضغط مفتاح e .

$$e^{59.7} = 8.5 \times 10^{25}$$

المعادلة التربيعية

تأخذ المعادلة التربيعية الشكل الآتي:

$$ax^2 + bx + c = 0$$

إذا كانت المعاملات a ، b ، c معروفة، فإن x تعطى بالعلاقة:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

افرض أن لدينا المعادلة التربيعية الآتية:

$$2x^2 + 5x - 12 = 0$$

لايجاد x نكتب

$$x = \frac{-5 \pm \sqrt{(5)^2 - 4(2)(-12)}}{2(2)}$$
$$= \frac{-5 \pm \sqrt{25 + 96}}{4}$$

لذلك

$$x = \frac{-5 + 11}{4} = \frac{3}{2}$$

$$x = \frac{-5 - 11}{4} = -4$$

و

المناسر واشتقاق أسماؤها ورموزها *

المناسر	الرمز	العدد الذري	العدد الكتلني *	تاريخ الاكتشاف	المكتشف وجنسيته **	الاشتقاق
أكتينيوم	Ac	89	(227)	1899	أ. ديبارين (فرنسي)	يوناني aktis، حزمة ضوئية أو أشعة.
ألوم	Al	13	26.98	1827	ف. فوخلر (ألماني)	الوم، أي مركب الألمنيوم الذي وُجد فيه المناسر؛ وهو مشتق من اللاتينية alumen، وتعني الطعم القابض.
أمريكيوم	Am	95	(243)	1944	أ. غيورسو (أمريكي) ر. أ. جيمس (أمريكي) ج. ث. سيبورج (أمريكي) س. ج. تومبسون (أمريكي)	أمريكا
أنتيمون	Sb	51	121.8	قديم		لاتيني. antimonium، وكلمة anti: تعني عكس، في حين تعني monium ظروفًا معزولة. وسمي بذلك لأنه مادة معدنية ملموسة تتحد بسرعة، أما الرمز فهو لاتيني stibium ويعني علامة.
أرجون	Ar	18	39.95	1894	لورد راليج (بريطاني) سيروليام رامسي (بريطاني)	يوناني، argos، ويعني غير نشط.
زرنيخ	As	33	74.92	1250	أبوت ماجنوس (ألماني)	يوناني akxenikon ويعني صبغة صفراء. لاتيني، arsenicum ويعني الوهج الأصفر؛ أي ثالث كبريتيد الأرسنيد الأصفر. واستخدم اليونانيون ثالث كبريتيد الزرنيخ بوصفه صبغة.
أستاتين	At	85	(210)	1940	د. ر. كورس (أمريكي)	يوناني. astatos ويعني غير مستقر.
باريوم	Ba	56	137.3	1808	ك. ر. ماكنزي (أمريكي) إ. سيجري (أمريكي)	الباريت، وهو معدن ثقيل مشتق من الكلمة اليونانية barys ويعني الثقيل.
بيريليوم	Bk	97	(247)	1950	سير همفري دايف (بريطاني) ج. ت. سيبورج (أمريكي) س. ج. تومبسون (أمريكي) أ. جيورسو (أمريكي)	بيركلي، كاليفورنيا

المصدر: من "المناسر واشتقاق أسماؤها ورموزها" G. P. Dinga, Chemistry 41 (2), 20-22 (1968). حقوق النشر للجمعية الكيميائية الأمريكية.

* عند إعداد هذا الجدول فإن يوجد 103 عناصر فقط. ** قيم الكتل الذرية المعطاة هنا مبنية على مجلس الأوزان الذرية لعام 1961 م. الكتل فيما يلي لأفوس تمثل كتل النظير الأكثر ثباتًا أو الأكثر شيوعًا.

*** صر الرموز (Ar.) إلى العربية: (Au) الأسترالية؛ (Du.) الهولندية؛ (Fr.) الفرنسية؛ (Ge.) الألمانية؛ (GB) بريطانيا العظمى (البريطانية)؛ (Gr.) اليونانية؛ (Hl.) الهنغارية؛ (I.) الإيطالية؛

(L) اللاتينية؛ (P) الدنكية؛ (R) الروسية؛ (Sp) الإسبانية؛ (Swe) السويدية؛ (USA) الأمريكية

(يتبع)

العنصر	الرمز	العدد الذري	العدد الكتلي	تاريخ الاكتشاف	المكتشف وجنسيته	الاشتقاق
بيريليوم	Be	4	9.012	1828	ف. فوخلر (ألماني)	فرنسي ولاتيني من الكلمة beryl ويعني الحلو.
بيزموت	Bi	83	209.0	1753	كلاود جيوفروي (فرنسي)	ألماني bismuth. ويحتمل أنها تحريف لعبارة تعني الكتلة البيضاء، وتشير إلى المكان الذي وجدت فيه.
بورون	B	5	10.81	1808	سيرهمفري دايف (بريطاني)	مركب البوراكس. وهو مشتق من اللفظة العربية "براق" وتعني الأبيض.
بروم	Br	35	79.90	1826	أ. ج. بالارد (فرنسي)	يوناني bromos. ويعني رائحة نette.
كاديوم	Cd	48	112.4	1817	ف. شترومير (ألماني)	يوناني Kadmia، الأرض؛ وهني الكالامين؛ لأنها وجدت مع الكالامين.
كالسيوم	Ca	20	40.08	1808	سير همفري دايف (بريطاني)	لاتيني Calx، الكلس.
كاليفورنيوم	Cf	98	(249)	1950	ج. ت. سيبورج (أمريكي)	كاليفورنيا
					س. ج. تومبسون (أمريكي)	
					أ. جيورسو (أمريكي)	
					ك. ستريت (أمريكي)	
كربون	C	6	12.01	قديم		لاتيني Carbo، ويعني فحمًا نباتيًا.
سيريوم	Ce	58	140.1	1803	ج. بيرزليس (سويدي)	أكبر كويكب.
					ويليام هسينجر (سويدي)	
					م. ه. كلا بروث (ألماني)	
سيزيوم	Cs	55	132.9	1860	ر. بنسن (ألماني)	لاتيني caesium، وهو أزرق؛ لأنه اكتشف من خطوط طيف زرقاء اللون.
					ج. ر. كيرتشفوف (ألماني)	
كلور	Cl	17	35.45	1774	ك. و. شيلي (سويدي)	يوناني chloros، ويعني ضفًا أخضر.
كروم	Cr	24	52.00	1797	ل. ن. فوكولين (فرنسي)	يوناني chroma، ويعني اللون. (لأنه يستخدم في الأصباغ).
كوبالت	Co	27	58.93	1735	ج. براندت (ألماني)	يوناني Kobold، ويعني العفريت؛ لأن الخامات أنتجت عنصر الثوبات بدلاً من العنصر المتوقع، وهو النحاس، وقد عزوا ذلك إلى العفاريت.
نحاس	Cu	29	63.55	قديم		
					ج. ت. سيبورج (أمريكي)	لاتيني cuprum، النحاس وهو مشتق من اسم جزيرة قبرص التي تعد المصدر الرئيسي للنحاس قديمًا.
					ر. أ. جيمس (أمريكي)	بيار وماري كوري
					أ. جيورسو (أمريكي)	
ديسبروزيوم	Dy	66	162.5	1886	ليكود بودران (فرنسي)	يوناني dysrositos، ويعني صعب الحصول عليه.
أينشتاينيوم	Es	99	(254)	1952	أ. جيورسو (أمريكي)	ألبرت آينشتين.
أربيوم	Er	68	167.3	1843	ك. ج. موساندر	يتربي، وهي منطقة في السويد، حيث تم اكتشاف كثير من العناصر الأرضية النادرة فيها.

ملحق 4 A-II

العنصر	الرمز	العدد الذري	العدد الكتلي	تاريخ الاكتشاف	المكتشف وجنسيته	الاشتقاق
عزروبيوم	Eu	63	1520	1896	إ. ديماركى (فرنسي)	أوروبا
غرميوم	Fm	100	(253)	1953	أ. جيورسو (أمريكي)	أنريكو فيرمي
فلور	F	9	19.00	1886	ه. مويسان (فرنسي)	الفلورسبار المعدنية، وهي مأخوذة من الـfluere وتعني جريان (لأن الفلورسبار يستخدم لدفع عملية انصهار المعادن والأملاح).
فرانسيوم	Fr	87	(223)	1939	مارجريت بيرى (فرنسية)	فرنسا
جادولينيوم	Gd	64	157.3	1880	ج. س. ماريجنك (فرنسي)	جون جادولين، كيميائي فنلندي مختص في العناصر الأرضية النادرة.
جاليوم	Ga	31	69.72	1875	ليكودو بودران (فرنسية)	لاتيني، Gallia، ويعني فرنسا.
جيرمانيوم	Ge	32	72.59	1886	كليمانس فنكلر (ألماني)	لاتيني، Germania، ويعني ألمانيا.
ذهب	Au	79	197.0	قديم		لاتيني، aurum، ويعني إشراقة الفجر.
هافنيوم	Hf	72	178.5	1923	د. كوستر (هولندي)	لاتيني، Hafnia، ويعني كوبنهاجن.
هيليوم	He	2	4.003	1868	ج. فون هيفسي (هنغاري)	يوناني، helios، ويعني الشمس؛ لأنه اكتشف أولاً في طيف الشمس.
هولميوم	Ho	67	164.9	1879	ب. ت. كليف (سويدي)	لاتيني، Holmia، ويعني ستوكهولم.
هيدروجين	H	1	1.008	1766	سير هنري كافندش (بريطاني)	يوناني، hydro، الماء و genes تعني تكوين (لأنه ينتج الماء عند احتراقه مع الأكسجين).
إنديوم	In	49	114.8	1863	ف. ريخ (ألماني)	نيلسي، بسبب خطوط الأزرق النيلي الموجودة في طيفه.
إيتر	I	53	126.9	1811	ب. كورتوس (فرنسي)	يوناني، iodes، ويعني البنفسجي.
إيريديوم	Ir	77	192.2	1803	س. تينانت (بريطاني)	لاتيني، iris، ويعني قوس قزح.
حديد	Fe	26	55.85	قديم		لاتيني، ferrum، ويعني الحديد.
كربتون	Kr	36	83.80	1898		يوناني، kryptos، ويعني مخفياً.
لانتانيوم	La	57	138.9	1839		يوناني، lanthanein، ويعني مكتوماً.
لورنسيوم	Lr	103	257	1961	أ. جيورسو (أمريكي)	أ. أو لورنس (أمريكي) وهو مخترع السابيلكوترون.
لمبيوم	Lm				ت سيكيلاند (أمريكي)	
لمبيوم	Lm				أ. لارش (أمريكي)	
لمبيوم	Lm				ر. م. لاتيمر (أمريكي)	
رصاص	Pb	82	207.2	قديم		الرمز لاتيني plumbum، ويعني الرصاص أي الثقيل.
ليثيوم	Li	3	6.941	1817	أ. ارفيدسون (سويدي)	يوناني، lithos، ويعني الصخر؛ لأنه يوجد فيه.
لوتيتيوم	Lu	71	175.0	1907	ج. أربين (فرنسي)	Lutetia، وهو اسم قديم لباريس.
مغنسيوم	Mg	12	24.31	1808	سير همفري دافى (بريطاني)	Magnesia، وهي مقاطعة في ثيساليا؛ ويحتمل أنه مشتق من الكلمة اللاتينية magnesia.
مغنيز	Mn	25	54.94	1774	ج. ج. جان (سويدي)	اللاتينية magnes، ويعني المغناطيس.

(يتبع)

العنصر	الرمز	العدد الذري	العدد الكتلّي	تاريخ الاكتشاف	المكتشف وجنسيته	الاشتقاق
مندليفيوم	Md	101	(256)	1955	أ. جيورسو (أمريكي)	مندليف، وهو كيميائي روسي وضع الجدول الدوري، وتنبأ بخصائص العنصر غير المكتشفة.
زئبق	Hg	80	200.6	قديم	ج. ر شوبين (أمريكي) ج. ت سيبورج (أمريكي) ب. ج هارفي (أمريكي) س. ج تومبسون (أمريكي)	الرمز لاتيني: hydrargyrum ومعني سائل الفضة.
مولبدينوم	Mo	42	95.94	1778	ج. و شيلي (سويدي)	يوناني، molybdos، ويعني ارض ص.
نيوديميوم	Nd	60	144.2	1885	س. أفون ولسباخ (الأمسا)	يوناني، neos، ويعني الجديد: didymos ويعني الثوم.
نيون	Ne	10	20.18	1898	سير وليام رامسي (بريطاني)	يوناني، neos، ويعني الجديد
نبتونيوم	Np	93	(237)	1940	م. و ترافرز (بريطاني) إ. م. ماكميلان (أمريكي)	كوكب نبتون.
نيكل	Ni	28	58.69	1751	ب. ه. أيسلون (أمريكي) أ. ف كرونستد (سويدي)	Kopparnickel، أي نحاس زئبق وبالألمانية nickel، وهذه التسمية تشير إلى الشيطان الذي منع النحاس من أن يتخلص من خامات النيكل.
نيوبيوم	Nb	41	92.91	1801	تشارلز هاتشيت (بريطاني)	يوناني Niobe، ويعني ابنة تيتلاس، حيث اعتبر النيوبيوم مشابهاً لعنصر التتالوم الذي سمي على اسم تتالاس، وحتى 1884 سمي في الأصل كولومبيوم ورمزه Cb.
نيتروجين	N	7	14.01	1772	دانيال رذرفورد (بريطاني)	فرنسي، nitrogene، ومشق من اللاتينية nitrum ويعني الصودا الأصلية. أو من الألمانية nitron، ويعني الصودا الأصلية. ومن الألمانية genes، ويعني التكوين. ألفرد نوبل.
نوبليوم	No	102	(253)	1958	أ. جيورسو (أمريكي) ت. سيكلند (أمريكي) ج. ر والتون (أمريكي) ج. ت سيبورج (أمريكي)	ألماني، osme، ويعني رائحة فرنسي oxygene، مولد لحمض. مشق من الألمانية oxyg، ويعني الحمض، ومن اللاتيني genes أي تكوين (لأنه كان يعتقد أنه يدخل في تركيب الأحماض جميعها).
أوزوميوم	Os	76	190.2	1803	س. تينانت (بريطاني)	كويك بالاس.
أكسجين	O	8	16.00	1774	جوزيف بريستي (بريطاني) س. وشيلي (سويدي)	يوناني phosphoros، يحمل الضوء. إسباني platina، ويعني الفضة.
بلاديوم	Pd	46	106.4	1803	و. ه ولاستون (بريطاني)	
فوسفور	P	15	30.97	1669	ه. براندت (ألماني)	
بلاتين	Pt	78	195.1	1735	أ. دي الوّا (إسباني)	
				1741	تشارلز وود (بريطاني)	

ملحق 4 A-13

العنصر	الرمز	العدد الذري	العدد الكتلي	تاريخ الاكتشاف	المكتشف وجنسيته	الاشتقاق
طوتونيوم	Pu	94	(242)	1940	ج. ت. سيبورج (أمريكي) أ. م. مكميلان (أمريكي) ج. و. كينيدي (أمريكي) أ. س. واهل (أمريكي)	كوكب بلوتو.
بولونيوم	Po	84	(210)	1898	ماري كوري (بولندية)	بولندا.
بوتاسيوم	K	19	39.10	1807	سير همفري دافى (بريطاني)	الرمز لاتيني Kalium. ويعني البوتاس.
برازديميوم	Pr	59	140.9	1885	س. ب. فون ويلزباخ (استرالي)	يوناني، prasios أي أخضر؛ didymos.
بروميثيوم	Pm	61	(147)	1945	ج. أ. مارينسكاى (أمريكي)	ويعني التوهم.
بروتكتينيوم	Pa	91	(231)	1917	ل. إ. جلندنين (أمريكي) س. د. كوريل (أمريكي)	يوناني، أسطورة promethens وهو العملاق اليوناني الذي سرق النار من الجنة.
راديوم	Ra	88	(226)	1898	أو. هان (ألماني) ل. ميتتر (أسترالي)	يوناني، protos، الأول؛ actinium لأنه يتحلل إلى أكتينيوم.
رادون	Rn	86	(222)	1900	بيار وماري كوري (فرنسي؛ بولندي)	لاتيني radius، أي أشعة.
رينيوم	Re	75	186.2	1925	و. نوداك (ألماني) إ. تالك (ألماني)	مشتق من الراديوم مع زيادة "ون" التي تضاف إلى الغازات الثبيلة. (وقد سمي مدة من الزمن نترونا، ويعني المشع مع الرمز Nt. لاتيني، Rhenus، أي نهر الراين.
راديوم	Rh	45	102.9	1804	و. ه. ولاستون (بريطاني)	يوناني، rhodon، أي الورد؛ لأن بعض أملاحه وردية اللون.
راديديوم	Rb	37	85.47	1861	ر. و. بنسن (ألماني) ج. كيرشوف (ألماني)	لاتيني، rubidius، ويعني الأحمر الداكن (اكتشف باستخدام مطياف الكتلة، حيث يُظهر طيفه خطوطاً حمراء).
رuthenium	Ru	44	101.1	1844	ك. ك. كلاوس (روسي)	لاتيني، Ruthenia، أي روسيا.
سارديوم	Sm	62	150.4	1879	ليكوك دي بويز باودران (فرنسي)	Smarskite، وهو اسم مهندس روسي يدعى سمارسكاى.
سكانديوم	Sc	21	44.96	1879	ل. ف. نيلسون (سويدي)	إسكندنافية.
سيلينيوم	Se	34	78.96	1817	ج. بيرز يلياس (سويدي)	يوناني، selene، أي القمر؛ لأنه يشبه عنصر التيليريوم الذي يعني الأرض.
سيليكون	Si	14	28.09	1824	ج. بيرزيليوس (سويدي)	لاتيني، silic، حجر الصوان.
فضة	Ag	47	107.9	قديم		الرمز لاتيني، argentum، ويعني الفضة
صوديوم	Na	11	22.99	1807	سير همفري دافى (بريطاني)	لاتيني، sodanume، علاج للصداع؛ الرمز لاتيني من natrium ويعني الصودا.
سترونشيوم	Sr	38	87.62	1808	سير همفري دافى	Strontian، ويعني سكوتلاندا، وهي مشتقة من أملاح السترونشيوم.

العنصر	الرمز	العدد الذري	العدد الكتلّي	تاريخ الاكتشاف	المكتشف وجنسيته	الاشتقاق
كبريت	S	16	32.07	قديم		لاتيني. sulphurium سنسكريتي، sulvere
تانتالوم	Ta	73	180.9	1802	أ. ج. إكبيرج (سويدي)	يونانية. أسطورة. Tantalus وذلك بسبب صعوبة فصله (تانتالاس، هو لين زيوس، وقد عوقب بإجباره على الوقوف في الماء لتذوقه حيث يتراجع الماء كلما حاول لشرب).
تكنيشيوم	Tc	43	(99)	1937	س. بيرير (إيطالي)	يوناني. technetos، صناعي (لأنه أول عنصر صناعي).
تيلوريوم	Te	52	127.6	1782	ف. ج. مولر (إسترالي)	لاتيني. tellus، أي الأرض.
تربيوم	Tb	65	158.9	1843	س. ج. موساندر (سويدي)	قرية يتربي في السويد.
ثاليوم	Tl	81	204.4	1861	سيرويليام كروكس (بريطاني)	يوناني. thallos غصن متبرعم لأن طيفه يظهر خطاً أخضر ساطعاً).
ثوريوم	Th	90	232.0	1828	ج. ج. بيرزيليوس (سويدي)	مشتقة من Thor أي إله الحرب.
ثوليوم	Tm	69	168.9	1879	ب. ت. كليف (سويدي)	Thule، اسم قديم لإسكندنافيا.
قصدير	Sn	50	118.7	قديم		الرمز، لاتيني. stannum، ويعني لقصدير.
تيتانيوم	Ti	22	47.88	1791	و. جورج بريطاني	يوناني. العمائقة، الجبابرة، ومن اللاتينية titans أي عمائقة الآلهة.
تنجستن	W	74	183.9	1783	ج. ج. وف. دي الهاير (إسباني)	سويدي. tungsten حجر ثقيل؛ الـ مز مأخوذ من wolfrum ويعني المعدن.
يورانيوم	U	92	238.0	1789	م. ه. كلابروث (ألماني)	كوكب أورانوس.
فناديوم	V	23	50.94	1801	ب. م. بيليفوت (فرنسي) أ. م. ديل ريو (إسباني)	Vanadis، إلهة الحب والجمال.
زنون	Xe	54	131.3	1830 1898	ن. ج. سيفستروم (سويدي) سير وليام رامسي (بريطاني)	يوناني. xenos، ويعني الغريب.
يتربيوم	Yb	70	173.0	1907	م. و. ترافرز (بريطاني) ج. أربيان (فرنسي)	قرية يتربي في السويد.
يتريوم	Y	39	88.91	1843	س. ج. موساندر (سويدي)	قرية يتربي في السويد.
خارصين	Zn	30	65.39	1746	أ. س. مارغراف (ألماني)	يوناني. zink، ويعني الأصل الفاحض.
زركونيوم	Zr	40	91.22	1789	م. ه. كلابروث (ألماني)	زركون، ويشير إلى مكان إبعاده وهو مشتق من العربية زارغوم، حيث يعني لين الذهب.

قاموس المصطلحات

الفة إلكترونية. تغير سالب الطاقة الذي يحدث عندما يتم قبول الإلكترون من قبل ذرة (أو أيون) في الحالة الغازية. (8.5)

الكينات. هيدروكربونات تحتوي على رابطة ثلاثية واحدة أو أكثر بين الكربون - الكربون. ولها الصيغة العامة C_nH_{2n-2} ، حيث $n = 3, 4, \dots$ (11.2)

الكينات. هيدروكربونات تحتوي على رابطة مزدوجة واحدة أو أكثر بين الكربون - الكربون. ولها الصيغة العامة C_nH_{2n} ، حيث $n = 2, 3, \dots$ (11.2)

أمينات. قواعد عضوية لها المجموعة الوظيفية $-NR_2$ ، حيث R قد تكون H أو مجموعة الكيل، أو مجموعة هيدروكربون أروماتية. (11.4)

أنتروبي (S) قياس كيفية انتشار طاقة النظام أو تشتتها بين الطرق المختلفة الممكنة، بحيث يمتلك النظام طاقة. (18.3)

أنتروبي المعيارية للتفاعل. تغير الأنتروبي عندما يجري التفاعل في ظروف معيارية. (18.4)

أزيم. محفز بيولوجي. (14.6)

أنود. القطب الذي يحدث عليه التأكسد. (19.2)

أيون. أيون يحمل شحنة سالبة صافية. (2.5)

أيون أكسجيني. أيون مشتق من حمض أكسجيني. (2.7)

أيون. ذرة أو مجموعة ذرات لها شحنة صافية موجبة أو سالبة. (2.5)

أيون الهيدرونيوم. H_3O^+ (4.3)

أيون أحادي الذرة. أيون يحتوي فقط على ذرة واحدة. (2.5)

أيون متعدد الذرات. أيون يمكن أن يحتوي على أكثر من ذرة واحدة. (2.5)

أيون معقد. أيون يحتوي على كاتيون معدني مركزي مرتبط بواحد أو أكثر من الأيونات أو الجزيئات. (17.7)

أيونات متفجرة. الأيونات التي لا تدخل في التفاعل الكلي. (4.2)

إشعاعات ألفا (α). أيونات الهيليوم التي لها شحنة +2. (2.2)

إشعاعات بيتا (β). سيل من الإلكترونات ينطلق خلال تحلل مواد محددة ذات نشاط إشعاعي. (2.2)

إشعاعات جاما (γ). إشعاعات ذات طاقة عالية. (2.2)

الكتروليت. مادة ينتج منها محلول موصل للكهرباء عندما تذوب في الماء. (19.8)

إلكترون. جسيم أصغر من الذرة له كتلة منخفضة جداً، ويعمل شحنة كهربائية سالبة مفردة. (2.2)

إلكترونات التكافؤ. الإلكترونات الخارجية في الذرة، التي تشترك في الرابطة الكيميائية. (8.2)

إنتالبي (H). كمية ديناميكية حرارية تستخدم لوصف تغيرات الحرارة التي تحدث عند ضغط ثابت. (6.4)

إنتالبية التفاعل (ΔH). الفرق بين إنتالبية كل من النواتج والمواد المتفاعلة. (6.4)

إنتالبية المعيارية للتفاعل (ΔH°). تغير الإنتالبية الذي يحدث عندما يتم إجراء التفاعل تحت الظروف المعيارية. (6.6)

الإنثالبية المعيارية للتكوين (H°). تغير الحرارة الذي ينتج عندما يتكون مول واحد من المركب من عناصره الأساسية تحت الظروف المعيارية. (6.6)

إيثر. مركب عضوي يحتوي على ريب $R-O-R$ ، حيث R ، و R مجموعات ألكيل و / أو مجموعات هيدروكربون أروماتية. (11.4)

أرقام الكم. أرقام تصف توزيع الإلكترونات في الذرات. (7.6)

أرقام المعنوية. عدد الأرقام ذات المعنى في كمية مقاسة أو محسوبة. (1.6)

أزواج غير رابطة. إلكترونات التكافؤ التي لا تشترك في تكوين الرابطة التساهمية. (9.4)

أفلاك سيجمما الجزيئية. الفلك الجزيئي الذي تتركز فيه الكثافة الإلكترونية حول خط بين نواتي الذرتين المرتبطتين. (01.6)

أفلاك مهجنة. الأفلاك الذرية التي نحصل عليها عند اندماج فلكين غير متكافئين أو أكثر للذرة نفسها قبل تكوين الرابطة التساهمية. (01.4)

أكسيد أمفوتيري. أكسيد يظهر كلاً من الخصائص الحمضية والقاعدية. (8.6)

الرقم الظاهر ما بين الاقواس هو رقم الفصل الذي يظهر فيه المصطلح لأول مرة.

اتزان ديناميكي. الوصف الذي يكون فيه معدل سرعة عملية الأمامية متوازنة تماماً مع معدل سرعة عملية العكسية. (21.6)

اتزان غير متجانس. حالة الاتزان التي لا تكون فيها المتفاعلات من الطور نفسه. (15.2)

اتزان فيزيائي. الاتزان الذي يحدث فيه تغير لخصائص الفيزيائية فقط. (15.1)

اتزان كيميائي. الحالة التي يكون فيها معدل سرعة تفاعل الأمامي مساوياً لمعدل سرعة التفاعل العكسي دون ملاحظة تغيرات. (4.1، 15.1)

اتزان متجانس. حالة الاتزان التي تكون فيها المتفاعلات جميعها في الطور نفسه. (15.2)

استقطاب. السهولة التي يمكن بها تشويه التوزيع الإلكتروني في الذرة (أو الجزيء). (12.2)

الكاتل. هيدروكربونات لها الصيغة العامة C_nH_{2n+1} ، حيث $n = 1, 2, \dots$ (11.2)

الكاتل حلقي. هيدروكربونات لها الصيغة العامة C_nH_{2n} ، حيث $n = 3, 4, \dots$ (11.2)

امتزاج. عندما يذوب السائلان في بعضهما بالنسب صغيرها. (13.2)

انتشام المزج التدريجي لجزيئات غاز مع جزيئات غاز آخر بتأثير خصائصهما الحركية. (6.5)

إنتالبية الرابطة. تغير الإنتالبية المطلوب لكسر الرابطة في مول من الجزيئات الغازية. (9.01)

الندما-نووي. اتحاد أنوية صغيرة لإعطاء نواة أكبر. (21.7)

انشط نووي. العملية التي تنقسم فيها الأنوية الثقيلة (ذات العدد الكلي > 002) لتكوين أنوية صغيرة لها كتل متوسطة. يغطي نيوترونا واحداً أو أكثر. (12.7)

إستراد. مركبات لها الصيغة العامة $RCOOR$ ، حيث R يمكن أن تكون H ، أو مجموعة ألكيل، أو مجموعة هيدروكربون أروماتية. (11.4)

إسموزية. حركة جزيئات المحلول خلال جدار شبه منفذ من المذيب النقي، أو من المحلول المخفف إلى المحلول الأكثر تركيزاً. (13.6)

إشعاع. تبعث الطاقة وانتقالها عبر الفضاء على شكل جسيمات و / أو أمواج. (2.2)

إشعاع كهرومغناطيسي. انبعاث الطاقة وانتقالها على شكل موجات كهرومغناطيسية. (7.1)

- الإلكترون تقريباً. (2.2)
- بروتين. بوليمر من الأحماض الأمينية. (22.3)
- بروتين هاسد. بروتين لا يظهر أنشطة بيولوجية طبيعية. (22.3)
- بطارية. خلية جلفانية، أو سلسلة من خلايا جلفانية عدة متصلة يمكن استخدامها مصدرًا للتيار الكهربائي المباشر عند فرق جهد ثابت. (19.6)
- بلازما. الحالة الغازية للمادة التي تتكون من أيونات موجبة والكترونات. (12.6)
- بناء الرتين. واحد من اثنين أو أكثر من بناءات لويس البديلة لجزيء معين لا يمكن وصفه بشكل تام ببناء لويس واحد. (9.8)
- بناء لويس. تمثيل للرابطة التساهمية باستخدام رموز لويس. حيث يتم إظهار أزواج الإلكترونات المشتركة إما بخطوط أو أزواج من النقاط بين الذرتين. ويتم إظهار الأزواج الوحيدة غير الرابطة على شكل أزواج من النقاط على الذرات المنفردة. (9.4)
- بوزترون. جسيم كتلته كتلة الإلكترون نفسها، ولكنه يحمل شحنة مقدارها +1. (21.1)
- بوليمر. مركب جزيئي يتميز بكتلته المولارية العالية. ويتكون من وحدات عدة متكررة. (22.1)
- بوليمر المشترك. البوليمر الذي يحتوي على اثنين أو أكثر من المونوميرات المختلفة. (22.2)
- بوليمر متجانس. بوليمر يتكون من نوع واحد فقط من المونوميرات. (22.2)
- ت**
- تأثير كهروضوئي. ظاهرة يتم فيها انبعاث الإلكترونات من سطح معادن معينة عند تعرضها لضوء عند تردد معين. (7.2)
- تآكل. تلف تدريجي للمعادن بعملية إلكتروكيميائية. (19.7)
- تبخّر. انفلات الجزيئات من سطح السائل. (12.6)
- تبلور. العملية التي تخرج فيها المادة المذابة من المحلول مكونة بلورات. (11.2)
- تحلل التلقائي المتسلسل للمواد المشعة. سلسلة من التفاعلات النووية التي ينتج عنها في النهاية تكوين نظير ثابت. (12.3)
- تحليل كهربائي. العملية التي تستخدم فيها الطاقة الكهربائية لإحداث تفاعل كيميائي غير تلقائي. (91.8)
- تحليل نوعي. تحديد أنواع الأيونات الموجودة في المحلول. (71.8)
- تحليل وزني (ميزان الثقل النوعي). إجراء تجريبي يتضمن قياس الكتلة لتحديد المكونات غير المعروفة للمادة. (4.6)
- تحول نووي. التغير الذي يتعرض له النواة نتيجة قذفها بالنيوترونات أو جسيمات أخرى. (12.1)
- تحضيف. عملية لتحضير محلول أقل تركيزًا من محلول
- أكثر تركيزًا. (4.5)
- تدفق. العملية التي يتم بها خروج الغاز الذي يتعرض للضغط من حجرة في الوعاء إلى الأخرى عن طريق المرور خلال فتحة صغيرة. (5.6)
- ترتيب الإلكتروني. توزيع الإلكترونات على الأفلاك المختلفة في الذرة أو الجزيء. (7.8)
- تردد (ν) عدد الموجات التي تمر خلال نقطة معينة في وحدة زمن. (7.1)
- ترسيب. العملية التي تتحول بها جزيئات البخار إلى الحالة الصلبة مباشرة. (21.6)
- تركيز المحلول. كمية المذاب الموجودة في كمية معينة من المحلول. (4.5)
- تركيز المولاري. انظر المولارية.
- تسامي. العملية التي تتحول بها الجزيئات مباشرة من الطور الصلب إلى الطور البخاري. (21.6)
- تصبين. صناعة الصابون. (11.4)
- تغير الطور. التحولات من طور إلى آخر. (21.6)
- تفاعل اتحاد. التفاعل الذي تتحد فيه مادتان أو أكثر لتكوين مادة ناتجة واحدة. (4.4)
- تفاعل احتراق. التفاعل الذي تتفاعل فيه المادة مع الأكسجين، وتكون مصحوبة عادة بإطلاق الحرارة والضوء لإنتاج لهب. (4.4)
- تفاعل اختزال. نصف التفاعل الذي يمثل كسب الإلكترونات في تفاعل التأكسد والاختزال. (4.4)
- تفاعل الاضافة. التفاعل الذي يضاف فيه جزيء إلى آخر. (11.2)
- تفاعل التأكسد. تفاعل النصف الذي يمثل فقدان الإلكترونات في عمليتي التأكسد والاختزال. (4.4)
- تفاعل التأكسد والاختزال. التفاعل الذي يتم فيه إما نقل الإلكترونات، أو تغير في أعداد التأكسد للمواد التي تشارك في التفاعل. (4.4)
- تفاعل التبادل المزدوج. التفاعل الذي يتضمن تبادل أجزاء بين المركبين. (4.2)
- تفاعل التعادل. التفاعل بين الحمض والقاعدة. (4.3)
- تفاعل النصف. التفاعل الذي يبين الإلكترونات المتضمنة في تفاعلي الأكسدة أو الاختزال. (4.4)
- تفاعل احلال. التفاعل الذي يتم فيه استبدال ذرة أو أيون في مركب ما بذرة من عنصر آخر. (4.4)
- تفاعل احادي الجزيئية. خطوة ابتدائية تتضمن جزيئًا واحدًا. (41.5)
- تفاعل تحلل. كسر المركب إلى اثنين أو أكثر من مكوناته. (4.4)
- تفاعل ترسيب. تفاعل يتميز بتكوين راسب (4.2)
- تفاعل تكاثف. الربط بين اثنين من الجزيئات وحذف جزيء صغير، ويكون عادة الماء. (11.4)
- تفاعل ثلاثي الجزيئية. خطوة ابتدائية تتضمن ثلاثة جزيئات. (41.5)
- تفاعل كيميائي. التغير الكيميائي. (3.7)
- تفاعل من الدرجة الأولى. التفاعل الذي تعتمد سرعته على تركيز المتفاعلات مرفوعة للأس الأول.
- (41.3)
- تفاعل من الدرجة الثانية. التفاعل الذي يعتمد معدل سرعته على تركيز إحدى المتفاعلات مرفوعًا للقوة الثانية، أو يعتمد على تركيز كلتا المتفاعلتين معًا منها مرفوعة للقوة الأولى. (41.3)
- تفاعل منعكس. التفاعل الذي يمتن أو يحدث في كلا الاتجاهين. (4.1)
- تفاعل نووي. تفاعل يتضمن تميّنًا في النواة اذرية. (12.1)
- تفاعل نووي متسلسل. سلسلة مستمرة ذاتيًا من تفاعلات الانشطار النووي. (12.5)
- تفاعلات نصف خلوية. تفاعلات التأكسد والاختزال التي تحدث على الأقطاب. (91.7)
- تفاعلات نووية حرارية. تفاعلات الانشطار النووي التي تحدث عند درجات حرارة عالية جدًا. (21.6)
- تكاثف. ظاهرة تحول المادة من الحالة الغازية إلى الحالة السائلة. (21.6)
- تكافئية. العلاقات الكتلية بين المتفاعلات والنواتج في التفاعلات الكيميائية. (12.8)
- تلوث حراري. تسخين البيئة إلى درجات حرارة تكون مؤذية للكائنات الحية الموحدة فيها. (31.4)
- تمذيب. العملية التي يكون فيها المذيب أو الجزيء محطًا بجزيئات المذيب بطريقة مرتبة. (31.2)
- تميه. العملية التي يحاط فيها الميون أو الجزيء بجزيئات ماء مرتبة بطريقة معينة. (4.1)
- تميه الملح. تفاعل الأيون أو الكاتيون أو كليهما ملح مع الماء. (61.9)
- تهجين. عملية مزج الأفلاك الذرية (عادة الذرة المركزية) لإنتاج مجموعة من الأفلاك الذرية الجديدة قبل تكوين الرابطة التساهمية. (4.4)
- توتر سطحي. كمية الطاقة اللازمة لتشد مساحة سطح السائل بوحدة المساحة أو زادتته. (21.3)
- ث**
- ثابت الاتزان. رقم يساوي نسبة تراكيز النواتج للنواتج إلى تراكيز المتفاعلات، مرفوع كل منها لقوة معاملات التكاثفية. (12.1)
- ثابت التكوين K_f . ثابت الاتزان لتكوين المكون. (71.7)
- ثابت السرعة. ثابت التناسب الذي يربط معدل سرعة التفاعل مع تراكيز المواد المتفاعلة. (41.2)
- ثابت الغاز (R). الثابت الذي يظهر في معادلة الغاز المثالي $PV = nRT$. ويعبر عنه كما يأتي: $0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{K} \cdot \text{mol}$ أو $8.314 \text{ J} / \text{K} \cdot \text{mol}$. (4.4)
- ثابت ثابت الحمض (K_a). ثابت الاتزان لتأين لحمض. (61.5)
- ثابت ثابت القاعدة (K_b). ثابت الاتزان لتأين القاعدة. (61.6)

حالة الانتقائية. انظر المعقد المنشط.

حالة التأكسد. انظر عدد التأكسد.

حالة النظام. قيم المتغيرات الجهرية ذات الصلة (مثلاً، المكونات، والحجم، والضغط، ودرجة الحرارة) للنظام جميعها. (6.3)

حالة معيارية. الحالة التي يكون فيها الضغط | atm. (6.6)

حمض أحادي البروتون. كل وحدة حمض تعطي أيون هيدروجين واحداً. (4.3)

حمض أكسجيني. حمض يحتوي على هيدروجين، وأكسجين، وعنصر (العنصر المركزي). (2.7)

حمض أميني. نوع خاص من الأحماض الكربوكسيلية، يحتوي على مجموعة كربوكسيل واحدة (-COOH) على الأقل، وعلى مجموعة أمينو -NH₂ على الأقل أيضاً. (22.3)

حمض برونستد. مادة لها القدرة على منح بروتون في التفاعل. (4.3)

حمض ثلاثي البروتون. كل وحدة حمض تعطي ثلاثة أيونات هيدروجين. (4.3)

حمض ثنائي البروتون. كل وحدة من الحمض تنتج أيونين من أيونات الهيدروجين. (4.3)

حمض ضعيف. إلكتروليت ضعيف. (61.4)

حمض قوي. حمض يمتاز بأنه إلكتروليت قوي. (61.4)

حمض لويس. مادة يمكن أن تقبل زوجاً من الإلكترونات. (61.11)

حمض نووي. بوليمر كتلته المولارية عالية، وذو أهمية بالغة في تصنيع البروتين. (22.4)

حمض نووي ريبوزي (RNA). نوع من الأحماض النووية. (22.4)

الحمض نووي ريبوزي لا أكسجيني (DNA). نوع من الأحماض النووية. (22.4)

الحجم. مكعب الطول. (1.5)

الحرارة. انتقال الطاقة بين جسمين لهما درجتا حرارة مختلفتان. (6.2)

الحرارة المولارية للانصهار (ΔH_m). الطاقة (بالكيلو جول) اللازمة لصهر مول واحد من المادة الصلبة. (12.6)

الحرارة المولارية للتبخير (ΔH_v). الطاقة (بالكيلو جول) اللازمة لتبخير مول واحد من السائل. (12.6)

الحرارة المولارية للتسامي (ΔH_s). الطاقة (بالكيلو جول) اللازمة لتسامي مول واحد من المادة الصلبة. (12.6)

الحرارة النوعية (c). كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة سيليزية واحدة. (6.5)

الحركيات التفاعل الكيميائي. مجال في الكيمياء يهتم بدراسة السرعات أو معدلات السرعة التي تحدث

ناهت حاصل ضرب الأيون. حاصل ضرب تركيز أيوني الهيدروجين والهيدروكسيد (كلاهما بوحدة المولارية) عند درجة حرارة معينة. (61.2)

ثابت فاراداي F. الشحنة الموجودة في مول واحد من الإلكترونات، تكفي 58469 كولوماً. (91.4)

ثنائي القطب المحرض. فصل الشحنات السالبة والموجبة في الذرة (أو جزيء غير قطبي) وذلك بسبب قربها من أيون أو مركب قطبي. (21.2)

ج

جدول دوري. ترتيب عدولي للعناصر بحسب التشابهات في الخصائص، وبحسب تزايد العدد الذري أيضاً. (2.4)

جذب. الشيء الذي يحتوي على إلكترون مفرد. (11.2)

جذب متوسط مربع السرعة. (u_{rms}) قياس متوسط السرعة الجزيئية عند درجة حرارة معينة. (5.6)

جزء. ترتيب يتكون من ذرتين على الأقل ترتبطان ببعضهما بقوة خاصة بترتيب معين. (2.5)

جزء ثنائي الذرة. جزيء يتكون من ذرتين. (5.2)

جزء ثنائي الذرة متجانس. جزيء ثنائي الذرة يحتوي على ذرات العنصر نفسه. (01.6)

جزيء غير قطبي. جزيء ليس له عزم قطبي. (01.2)

جزيء قطبي. جزيء له عزم قطبي. (01.2)

جزيء متعدد الذرات. جزيء يتألف من أكثر من ذرتين. (2.5)

جزيء التفاعل. عدد الجزيئات التي تتفاعل في خطوة الأولية. (41.5)

جسبات الفا. انظر إشعاعات α .

جسبات بيتا. انظر إشعاعات بيتا.

جهد زنند. الفولتية الإضافية اللازمة لإحداث التحليل كهربائي. (19.8)

جهو الاختزال المعيارية. الفولتية المقاسة لتفاعل اختزال على القطب عندما يكون تركيز المحاليل 1M، ويكون ضغط الغازات جميعها | atm. (19.3)

جول. وحدة طاقة. وهي تعطي نيوتن × متر. (5.6)

ح

الحمض. المادة التي تمنح أيونات الهيدروجين H⁺ عند ! بنها في الماء. (2.7)

حاصل ثابت الذائبية (K_{sp}). حاصل ضرب التراكيز المولارية للأيونات المكونة، كل منها مرفوعة لقوة أساملات التكافئية في معادلة الاتزان. (17.5)

حاصل قسمة التفاعل (Q). العدد المساوي لنسبة تركيز النواتج إلى تراكيز المتفاعلات، كل منهما مرفوع لقوة بحسب معامل الحسابات التكافئية عند أي لحظة باستثناء الاتزان. (51.3)

فيها التفاعلات ليميائية. (1، 41)

الحفاظ. مادة تزيد من سرعة التفاعل الكيميائي بتزويد التفاعل بطريق بديل دون أن يستهلك خلال التفاعل. (41.6)

أحماض كربوكسيلية. أحماض تحتوي على مجموعة كربوكسيل (-COOH). (11.4)

خ

خاصية فيزيائية. أي خاصية للمادة يمكن ملاحظتها دون تحول المادة إلى مادة أخرى. (1.4)

خاصية كمية. خاصية تعتمد على كمية المادة الموجودة. (1.4)

خاصية كيميائية. أي خاصية للمادة التي لا يمكن دراستها دون تحويل المادة إلى مادة أخرى. (1.4)

خاصية لا كمية. خاصية لا تعتمد على مقدار كمية المادة الموجودة. (1.4)

الخصائص الجاهرية. الخصائص التي يمكن قياسها مباشرة. (1.5)

الخصائص الجهرية. الخصائص التي يجب أن تقاس بطريقة غير مباشرة بمساعدة المجهر أو أي أداة خاصة. (1.5)

خصائص تجمعية. خصائص المحاليل التي تعتمد على عدد دقائق المذاب في المحلول، وليس على طبيعته. (31.6)

خطوات ابتدائية. سلسلة من التفاعلات البسيطة تمثل النمو الكلي للتفاعل على المستوى الجزيئي. (41.5)

خطوة المحددة لسرعة التفاعل. أبداً خطوة في سلسلة الخطوات التي تؤدي إلى تكوين النواتج. (41.5)

خلية الوقود. خلية جلفانية تتطلب مصدرًا مستمرًا من المتفاعلات لتستمر في العمل. (91.6)

خلية إلكترونيية. أدوات لإجراء التحليل الكهربائي. (8.91)

خلية جلفانية. خلية كهروكيميائية تولد تيارًا كهربائيًا عن طريق تفاعلي أكسدة واختزال تلقائيين. (91.2)

د

دالة الحالة. خاصية يمكن تحديدها بحالة النظام. (6.3)

درجة الانصهار. الدرجة التي يكون عندها الطوران الصلب والسائل في حالة اتزان. (21.6)

درجة التفاعل. مجموع الأسس المرفوعة لها تراكيز المتفاعلات جميعها التي تظهر في قانون سرعة التفاعل. (41.2)

درجة الغليان. درجة الحرارة التي يتساوى فيها ضغط بخار السائل مع الضغط الجوي الخارجي. (21.6)

درجة حرارة حرجة (T_c). لا يمكن تسيل الغاز فوق درجة الحرارة الحرجة. (21.6)

دقة القياس. مدى تقارب قياسين أو أكثر للكمية نفسها من بعضهما. (1.6)

دورة. صف أفقي في الجدول الدوري. (2.4)

دورة بورن - هابر. الدورة التي تربط طاقات البلورة للمركبات الأيونية مع طاقات التأين. الألفة الإلكترونية، والخصائص الجزيئية والذرية الأخرى. (9.3)

ديامغناطيسي. تتناظر مع المغناطيس: مادة ديامغناطيسية تحتوي على إلكترونات مزدوجة فقط. (7.8)

ديناميكيات حرارية (ثيرموداينمك). الدراسة العلمية لتحويلات الحرارة والأشكال الأخرى من الطاقة. (6.3)

ذ

الذائبية. أكبر كمية من المذاب يمكن أن تذوب في كمية معينة من المذيب عند درجة حرارة معينة. (71.5، 4.2)

الذائبية المولارية. عدد مولات المذاب الموجودة في لتر واحد من المحلول المشبع (mol/L). (71.5)

ذرات متعددة الإلكترونات. ذرات تحتوي على إلكترونين أو أكثر. (7.5)

الذرة. الوحدة الأساسية في العنصر التي يمكن أن تدخل في الاتحاد الكيميائي. (2.2)

ذرة مانحة. الذرة في المتصلة (الليجند) التي ترتبط مباشرة مع ذرة المعدن. (02.2)

ر

رابطة أحادية. عند اشتراك ذرتين بزواج من الإلكترونات، فإنهما يرتبطان برابطة أحادية. (9.4)

رابطة أيونية. قوى تجاذب كهروستاتيكي تمسك الأيونات معاً في المركب الأيوني. (9.2)

رابطة باي (π_{bond}). رابطة تساهمية تكونت من التداخل الجانبي للأفلاك؛ وتكون الكثافة الإلكترونية مركزة في أعلى مستوى أنوية الذرات المكونة للرابطة وأسفلها. (01.5)

رابطة تساهمية. الرابطة التي تكون فيها الإلكترونات مشتركة بين كلتا الذرتين. (9.4)

رابطة تساهمية تناسقية. هي الرابطة التي يكون فيها زوج الإلكترونات من إحدى الذرتين المكونتين للرابطة. (9.9)

رابطة تساهمية قطبية. في هذه الرابطة، تقتضي الإلكترونات وقتاً أطول بجوار إحدى الذرتين مقارنة بالأخرى. (9.5)

رابطة ثلاثية. رابطة تساهمية تشترك فيها ذرتان بثلاثة أزواج من الإلكترونات. (9.4)

رابطة سيجما (رابطة σ). رابطة تساهمية تكونت

بتداخل الأفلاك نهاية - لنهاية. وتتركز الكثافة الإلكترونية بين أنوية الذرات المرتبطة. (10.5)

رابطة مزدوجة. رابطة تساهمية، حيث تشترك ذرتان بزواجين من الإلكترونات. (9.4)

رابطة هيدروجينية. نوع خاص من التجاذب ثنائي القطب بين ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة عنصر له كهروسالبية عالية (O, N, F) وذرة أخرى من ذرات هذه العناصر الثلاثة ذات الكهروسالبية العالية. (21.2)

راسب. صلب غير ذائب ينفصل من المحلول فوق المشبع. (4.2)

رتبة الرابطة. الفرق بين عدد الإلكترونات في الأفلاك الجزيئية الرابطة والأفلاك الجزيئية غير الرابطة مقسوماً على اثنين. (10.6)

رمز لويس النقطي. رمز العنصر مع نقطة أو أكثر تمثل عدد إلكترونات التكافؤ في ذرة ذلك العنصر. (9.1)

الرتين. استخدام بناءين أو أكثر من أبنية لويس لتمثيل جزيء معين. (9.8)

روابط متعددة. الروابط المتكونة عند اشتراك ذرتين بزواجين من الإلكترونات أو أكثر. (9.4)

ز

زوج الحمض والقاعدة المرافق. حمض والقاعدة المرافقة له، أو قاعدة والحمض المرافق لها. (61.1)

زوج أيونات. الزوج الذي يتكون من كاتيون واحد على الأقل وأنيون واحد على الأقل منجذيين لبعضهما في مركب أيوني. (31.6)

س

سرعة التفاعل. التغير في تركيز المتفاعلات أو النواتج مع الوقت. (41.1)

السعة. المسافة العمودية من وسط الموجه إلى القمة أو القاع. (7.1)

السعة الحرارية - (C). كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كمية معينة من المادة درجة سيليزية واحدة. (6.5)

سلاسل لطيف كيميائي. قائمة بالمتصلات مرتبة بحسب قدرتها على شطر طاقات أفلاك - d. (20.4)

سلسلة الاككتيدات. العناصر التي تكون فيها أفلاك $5f$ الفرعية مملوءة جزئياً بالإلكترونات، أو تتحول بسرعة إلى كاتيونات لديها أفلاك $5f$ مملوءة جزئياً بالإلكترونات. (7.9)

سلسلة العناصر الأرضية النادرة. انظر سلسلة اللانثانيدات. سلسلة اللانثانيدات. العناصر التي تكون فيها أفلاك $4f$ الفرعية غير مملوءة تماماً بالإلكترونات، أو أنها

تتحول بسهولة إلى أيونات لديها أفلاك $4f$ الفرعية غير مملوءة بالإلكترونات. (7.9)

سلسلة النشاط. ملخص لنتائج تقاطعات إحلال محتملة عدة. (4.4)

ش

شبه معدن. عنصر يمتلك خصائص متوسطة بين المعادن واللامعادن. (2.4)

الشحنة الرسمية. الفرق في الشحنة الكهربائية بين عدد إلكترونات التكافؤ في الذرة المنفصلة وعدد الإلكترونات الموجودة على تلك الذرة في بناء جيس. (9.7)

شطر المجال البلوري. فرق الطاقة بين مجموعتي من أفلاك d لذرة المعدن بوجود لليجنات. (21.4)

الشغل. تغير الطاقة الموجه الناتج من عملية ما. (8.1)

ص

صحة القياس. قرب القياس من القيمة الحقيقية للكمية المقاسة. (6.1)

صفر المطلق. أقل درجة حرارة يمكن الوصول إليها نظرياً. (5.3)

صلب بلوري. المادة الصلبة التي تمتلك ترتيباً بنائياً صلباً، حيث إن ذراتها وجزئياتها أو أيوناتها تحتل مواقع محددة. (21.4)

صلب غير متبلور. مادة صلبة تنتشر ذراتها أو جزيئاتها إلى الترتيب ثلاثي الأبعاد المنتظم. (21.5)

صيغة التجريبية. تعبير يستخدم لرموز الصيغية لبيان أنواع العناصر في المادة وأسط نسبة للأزواج المختلفة من الذرات. (2.6)

صيغة بنائية. تمثيل يظهر كيفية ارتباط الذرات مع بعضها في الجزيء. (2.6)

صيغة جزيئية. تعبير يبين عدد الذرات لكل عنصر في الجزيء بدقة. (2.6)

صيغة كيميائية. تعبير يبين المكونات الكيميائية للمركب بدلالة الرموز لذرات العناصر المشتركة. (2.4)

ض

ضغط. القوة المؤثرة في وحدة المساحة. (5.2)

الضغط الإسموزي (π). الضغط اللازم لإيقاف الإسموزية. (31.6)

الضغط الجوي المعياري (1 atm). الضغط الذي يرفع عموداً من الزئبق يساوي 76 cm عند درجة حرارة $0^{\circ}C$ عند مستوى سطح البحر. (5.2)

ضغط بخار الاقتران. ضغط لبخر المقيس ثلاثان الديناميكي للكاثف والتبخر. (21.6)

ضغط جزئي. ضغط أحد المكونات في خليط غازات.

العنصر. مادة لا يمكن فصلها إلى مواد أبسط بطرق كيميائية. (1.3)

غ

الغاز المثالي. غاز افتراضي. حيث إن سلوك ضغطه - حجمه - ودرجة حرارته يمكن حسابه بشكل كامل باستخدام معادلة الغاز المثالي. (5.4)

الغازات النبيلة. عناصر لا معدنية تقع في المجموعة 8A (Rn, Xe, Kr, Ar, Ne, He). (2.4)

غازات نادرة. انظر الغازات النبيلة.

غشاء شبه نفاذ. غشاء يسمح لجزيئات المذيب بالمرور من خلاله، ولكنه يمنع حركة جزيئات المذاب. (31.6)

غير متطاير. لا يمتلك ضغطاً بخارياً يمكن قياسه. (31.6)

ف

فرضية. تفسير مؤقت لمجموعة من المشاهدات. (1.2)

فلك الكواكب. الفلك الخارجي المشغول بالإلكترونات في الذرة، الذي يحتوي على الإلكترونات التي تشترك عادة في الربط. (01.1)

فلك باي الجزيئي. فلك جزيئي حيث تكون الكثافة الإلكترونية مركزة أعلى الخط الذي يربط نواتي الذرتين المكونتين للرابطة وأسفله. (01.6)

فلك جزيئي. فلك ينتج من تداخل الأفلاك الجزيئية للعناصر المرتبطة. (01.6)

فلك جزيئي رابطة. الفلك الجزيئي الذي له طاقة أقل وثبات أعلى مقارنة بالأفلاك الجزيئية التي تكون منها. (01.6)

فلك جزيئي غير رابطة. الفلك الجزيئي الذي له طاقة أكبر وثبات أقل مقارنة بالأفلاك الذرية التي تكون منها. (01.6)

فلك جزيئي غير متموضع. يكون الفلك الجزيئي غير محصور بين ذرتين مرتبطتين متجاورتين، ولكنه يمتد على ثلاث ذرات أو أكثر. (11.3)

فلك ذري. الدالة الموجية للإلكترون في الذرة. (7.5)

هوتون. جسيم من الضوء. (7.2)

قوتية الخلية. الفرق في الجهد الكهربائي بين المصدر (الأنود) والمهبط (الكاثود) في الخلية الجلفانية. (91.2)

ق

قاعدة. مادة تعطي أيونات هيدروكسيد (OH⁻) عندما تذوب في الماء. (2.7)

قاعدة الأوكسيدات (ثمانية). تميل الذرات - ما عدا الهيدروجين - إلى تكوين روابط حتى تحاطب بثمانية

الكهرومغناطيسية المنبعثة من المادة. (7.3)

الطيف الخطي. الطيف الناتج في حال امتصاص الإشعاع أو انبعائه من المادة فقط عند بعض الأطوال الموجية. (7.3)

ع

العامل المحدد. المادة المتفاعلة التي تستهلك أولاً في التفاعل. (3.9)

عامل مختزل. مادة يمكن أن تمنح الإلكترونات لمادة أخرى، أو تنقص أعداد التأكسد في مادة أخرى. (4.4)

عامل مؤكسد. مادة يمكن أن تكسب إلكترونات من مادة أخرى، أو تزيد أعداد التأكسد لمادة أخرى. (4.4)

عائلة. العناصر الموجودة في العمود الرأسي في الجدول الدوري. (2.4)

عدد التأكسد. عدد الشحنات التي تملكها الذرة في الجزيء إذا انتقلت الإلكترونات بشكل تام في الاتجاه المحدد بسبب الفرق في الكهروسالبية. (4.4)

عدد التناسق. يعرف عدد التناسق في الشبكة البلورية بأنه عدد الذرات (أو الأيونات) التي تحيط بالذرة (أو الأيون) (21.4). أما في المركبات التناسقية، فيعرف بأنه عدد الذرات المانحة المحيطة بذرة المعدن المركزية في المعقد. (02.2)

العدد الذري (Z). عدد البروتونات في نواة الذرة. (2.3)

العدد الكتلي (A). العدد الكلي من النيوترونات والبروتونات الموجودة في نواة الذرة. (2.3)

عدد أفوجادرو (N_A). 6.022 × 10²³؛ عدد الجسيمات في المول الواحد. (3.2)

العزم القطبي. حاصل ضرب الشحنة والمسافة بين الشحنتين في الجزيء. (01.2)

العقدة. نقطة تكون عندها سعة الموجة صفراً. (7.4)

علاقة قطرية. التشابهات بين أزواج العناصر في المجموعات والدورات المختلفة في الجدول الدوري. (6.8)

عمر النصف. الزمن اللازم ليقُل تركيز المتفاعلات إلى نصف تركيزه الابتدائي. (41.3)

عمليات طاردة للحرارة. عمليات تعطي حرارة للمحيط. (6.2)

عملية ماصة للحرارة. العملية التي تمتص الحرارة من المحيط. (6.2)

عناصر الترانس يورانيوم. العناصر التي تكون أعدادها الذرية أكبر من 29. (12.4)

العناصر الممتلئة. العناصر في المجموعات A1 وحتى A7، وهذه العناصر جميعها لديها على الأقل أفلاك s و p الفرعية في أعلى مستوى طاقة مملوءة جزئياً بالإلكترونات. (8.2)

(5.5)

ضغط جوي. الضغط الناتج عن الغلاف الجوي للأرض. (5.2)

ضغط حرج (P_c). أقل ضغط ضروري لتسييل الغاز عند درجة حرارة حرجة. (21.6)

ضغط ودرجة حرارة معيارية (STP). درجة حرارة 0°C، وضغط جوي 1 atm. (5.4)

ط

طاقة. المقدرة على إنجاز الشغل أو إحداث تغير. (6.1)

طاقة الإشعاع. الطاقة المنبعثة على شكل أمواج. (6.1)

طاقة التأين. أقل طاقة مطلوبة لإزالة إلكترون من ذرة معزولة (أو من أيون) في حالتها الطبيعية. (8.4)

طاقة التنشيط. أقل كمية من الطاقة اللازمة لبدء التفاعل الكيميائي. (41.4)

الطاقة الحرة G. الطاقة المتوفرة لعمل شغل مفيد. (18.5)

الطاقة الحرة المعيارية للتفاعل. تغير الطاقة الحرة عند إجراء التفاعل في ظروف معيارية. (18.5)

الطاقة الحرة المعيارية للتكوين. تغير الطاقة الحرة عندما يتم تصنيع مول واحد من المركب من عناصره الأساسية تحت الظروف المعيارية. (18.5)

طاقة الربط النووي. الطاقة اللازمة لتحطيم النواة إلى بروتونات ونيوترونات. (12.2)

طاقة الشبكة (الشبكة). الطاقة اللازمة لفصل مول واحد من مركب أيوني صلب إلى أيونات غازية شكل كامل. (9.3)

طاقة الوضع. الطاقة الموجودة بسبب موقع الجسم. (6.1)

طاقة جيبس الحرة. انظر الطاقة الحرة.

طاقة حرارية. الطاقة المرتبطة بالحركة العشوائية للذرات والجزيئات. (6.1)

طاقة حركية (KE). الطاقة التي يمتلكها الجسم بسبب حركته. (5.6)

طاقة كيميائية. الطاقة المخزنة ضمن الوحدات اثنائية للمواد الكيميائية. (6.1)

الطريقة العلمية. المنهج المنظم في البحث. (1.2)

طريقة المول. منحى في طريقة لتحديد كمية الناتج المتكون في التفاعل. (3.8)

طور. جزء المتجانس من النظام الذي يكون على تماس مع الأجزاء الأخرى في هذا النظام، ولكنها معزولة عن بعضها بحدود واضحة. (21.6)

طول الرابطة. المسافة بين مركزي الذرتين المرتبطتين في الجزيء. (9.4)

طول الموجة (λ). المسافة بين نقطتين متماثلتين على موجتين متتاليتين. (7.1)

طيف الانبعاث. الطيف الخطي أو المتصل للأشعة

- إلكترونات تكافؤ. (9.4)
- قاعدة برونستد. مادة لها القدرة على استقبال بروتون في التفاعل. (4.3)
- قاعدة ضعيفة. إلكتروليت ضعيف. (61.4)
- قاعدة قوية. قاعدة تمتاز بأنها إلكتروليت قوي. (61.4)
- قاعدة لويس. مادة يمكن أن تمنح زوجاً من الإلكترونات. (61.11)
- قاعدة هند. الترتيب الأكثر ثباتاً للإلكترونات في الأفلاك الفرعية الذرية هو الذي له أكبر عدد من الغزل المتوازي. (7.8)
- القانون. عبارة رياضية أو لفظية دقيقة حول العلاقة بين الظواهر، وتكون دائماً الشيء نفسه تحت الظروف ذاتها. (1.2)
- القانون الأول في الترموديناميك. الطاقة لا تفنى ولا تستحدث، ولكن يمكن تحويلها من شكل إلى آخر. (6.3)
- القانون الثالث في الترموديناميك (الديناميك الحرارية). الأنتروبي للمادة البلورية صفر عند درجة حرارة الصفر المطلق. (81.4)
- القانون الثاني في الترموديناميك. تزداد الأنتروبي في الكون في العملية التلقائية. وتبقى ثابتة في النظام المتزن. (18.4)
- القانون النسب الثابتة. تحتوي العينات المختلفة من المركب نفسه على النسب الكتلية نفسها للعناصر المكونة لها دائماً. (2.1)
- القانون النسب المتضاعفة. إذا اتحد عنصران وكونا أكثر من نوع من المركبات فإن النسبة بين الكتل المختلفة من أحد العنصرين التي تتحد مع كتلة ثابتة من العنصر الآخر تكون نسبة عددية صحيحة بسيطة. (2.1)
- قانون أفوجادرو. يتناسب حجم الغاز طردياً مع عدد مولات الغاز الموجود عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين. (5.3)
- قانون بويل. حجم كمية معينة من الغاز يتناسب عكسياً مع ضغط الغاز عند درجة حرارة ثابتة. (5.3)
- قانون تشارلز. حجم كمية محددة من الغاز يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة للغاز عند بقاء الضغط ثابتاً. (5,3)
- قانون تشارلز وجايولسوك. انظر قانون تشارلز.
- قانون حفظ الطاقة. كمية الطاقة في الكون ثابتة. (6.1)
- قانون حفظ الكتلة. المادة لا تفنى ولا تستحدث. (2.1)
- قانون دالتون للضغوط الجزئية. الضغط الكلي لمزيج من الغازات هو حاصل جمع الضغوط التي يؤثر بها كل غاز كما لو كان موجوداً بمفرده. (5.5)
- قانون راؤول. يعطى الضغط الجزئي للمذيب في المحلول بحاصل ضرب ضغط بخار المذيب النقي والكسر المولي للمذيب في المحلول. (31.6)
- قانون سرعة التفاعل. تعبير يربط بين معدل سرعة التفاعل من جهة وثابت السرعة وتركيبة المواد المتفاعلة من جهة أخرى. (41.2)
- قانون جراهام في الانتشار. تحت الظروف نفسها من درجة الحرارة والضغط، فإن سرعة انتشار الغازات تتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي لكتلتها المولية. (5.6)
- قانون كولوم. تتناسب طاقة الوضع بين أيونين طردياً مع حاصل ضرب شحنتيهما. وعكسياً مع المسافة بينهما. (9.3)
- قانون هس. عندما تتحول المتفاعلات إلى النواتج، فإن تغير الإنثالبية يكون نفسه سواء أحدث التفاعل بخطوة واحدة أم بسلسلة من الخطوات. (6.6)
- قانون هنري. تتناسب ذائبة الغاز في السائل مع ضغط الغاز فوق المحلول. (31.5)
- القوة الدافعة الكهربائية (E°). الفرق بين جهود الاختزال المعيارية للمادة التي تتعرض للاختزال من جهة، والمادة التي تتعرض للتأكسد في عملية التأكسد والاختزال من جهة أخرى. (19.3)
- قوة ثنائية القطب - ثنائية القطب. القوى التي تعمل بين الجزيئات القطبية. (21.2)
- قوة دافعة كهربائية. (emf) (E) فرق الجهد بين الأقطاب. (91.2)
- قوى التبعية. قوى التجاذب التي تنشأ نتيجة القوى ثنائية القطب المؤقتة المستحثة في الذرات أو الجزيئات. (21.2)
- قوى التلاصق. التجاذب بين الجزيئات غير المتشابهة. (21.3)
- قوى التماسك. التجاذب بين الجزيئات المتشابهة. (21.3)
- قوى الجزيئات البينية. قوى تجاذب بين الجزيئات. (21.2)
- قوى ثنائي القطب - أيون. قوى تعمل بين الأيون وثنائي القطب. (21.2)
- قوى ضمنية (قوى داخل الجزيئات). قوى تربط الذرات معاً في الجزيء الواحد. (21.2)
- قوى فان ديرفال. اسم يطلق على قوى التجاذب بين الذرات والجزيئات. وبشكل أكثر تحديداً القوى ثنائية القطبية - ثنائية القطبية، وثنائية القطبية - الحث القطبي الثنائي، والقوى التبعية. (21.2)
- قياس كمية الحرارة (المسعرية). قياس تغيرات الحرارة. (6.5)
- كاتيون. الأيون الذي عليه شحنة موجبة صافية. (2.5)
- كاتود (المهبط). القطب الذي يحدث عليه الاختزال. (91.2)
- الكتلة. مقياس لكمية المادة الموجودة في جسم ما. (1.5)
- الكتلة المولية (M) كتلة مول واحد من الذرات، أو الجزيئات، أو الجسيمات الأخرى (بالجرامات و الكيلو جرامات). (3.2)
- كتلة جزيئية. مجموع الكتل الذرية (بوحدات u) الموجودة في جزيء معين. (3.3)
- كتلة حرجة. أقل كتلة من المادة النابتة للانتشار اللازمة لتوليد تفاعل نووي متسلسل. (12.5)
- كتلة ذرية. كتلة الذرة بوحدات الكتلة الذرية. (2.1)
- الكتافة. كتلة المادة مقسومة على حجمها. (1.5)
- كثافة الإلكترون. احتمال إيجاد الإلكترون في مكان محدد في الفلك الذري. (7.5)
- الكحول. مركب عضوي يحتوي على مجموعة هيدروكسيل (OH). (11.4)
- الكسر المولي. نسبة عدد مولات أحد مكونات المزيج إلى العدد الكلي من مولات المكونات كلها في مزيج. (5.5)
- كلاية. المادة التي تكون أيونات متحدة مع أيونات لعنصر في المحلول. (02.2)
- الكيم (كوانتم). أقل كمية من الطاقة يمكن أن تبتلع أو تمتص على شكل أشعة كهرومغناطيسية. (7)
- كيمي. يشمل الأرقام التي نحصل عليها من عملية المختلفة للنظام. (1.2)
- كميات تكافؤية. الكميات المولارية للمفاعلات والنواتج التي تظهر في المعادلة الكيميائية المتوازنة. (3.2)
- الكهروسالبية. قدرة ذرة على جذب الإلكترونات نحوها في الرابطة الكيميائية. (2.5)
- الكواشف. مواد لها ألوان مختلفة تماماً في الأوساط الحمضية والقاعدية. (4.6)
- كيتونات. مركبات فيها مجموعة كربونيل وظيفية وصيغتها العامة $CO RR$: حيث R و R مجموعة الكيل و / أو مجموعة هيدروكربون أروماتية. (11.4)
- كيرالية. المركبات أو الأيونات التي لا تتطابق مع صورها في المرآة. (11.5)
- الكيمياء. العلم الذي يدرس خصائص المادة وكيفية تفاعل المواد مع بعضها. (1.3)
- كيمياء حرارية. دراسة تغيرات الحرارة في التفاعلات الكيميائية. (6.2)
- كيمياء عضوية. فرع الكيمياء الذي يتعامل مع مركبات الكربون. (11.1)
- كيمياء كهربائية. فرع الكيمياء الذي يتعامل مع التحويلات المتبادلة لكل من لطافة الكهربائية والكيميائية. (91.1)
- اللامعادن. العناصر التي تكون رديئة التوصيل لحرارة والكهرباء عادة. (2.4)
- لب الغاز التبديل. الغاز النقي الأقرب الذي يسبق العنصر المراد توزيعه؛ ويستخدم في كتابة التوزيع

مركب تناسقي. مركب متعادل يحتوي على أيون معقد في الشبكة البلورية. (02.2)

مركبات تساهمية. مركبات تحتوي على روابط تساهمية فقط. (9.4)

مركبات ثلاثية. مركبات تتألف من ثلاثة عناصر. (2.7)

مركبات ثنائية. مركبات تحتوي على عنصرين فقط. (2.7)

مركبات ثنائية الجزئية. خطوة ابتدائية تتضمن وجود اثنين من الجزئيات بوصفهما جزءاً من ميكانيكية التفاعل. (41.5)

مركبات مائية. مركبات لها عدد محدد من جزئيات الماء المرتبطة بها. (2.7)

مستوى الطبيعي (أو الأرضي). حالة الطاقة الدنيا للنظام. (7.3)

مستوى المثار (أو الحالة). الحالة التي لها طاقة أعلى مقارنة بالحالة الطبيعية للنظام. (7.3)

معادلات جزئية. معادلات. تكون صيغ المركبات مكتوبة فيها. بحيث تكون المكونات جميعها موجودة بوصفها جزئيات أو وحدات كاملة. (4.2)

معادلة الأيونية الصافية. المعادلة التي تتضمن المكونات الأيونية التي تشترك فعلياً في التفاعل فقط. (4.2)

معادلة الغاز المثالي. معادلة تعبر عن العلاقات بين كل من الضغط، والحجم، ودرجة الحرارة، وكمية الغاز $PV = nRT$ حيث R ثابت الغاز. (5.4)

معادلة أيونية. معادلة تظهر مركبات أيونية مذابة بدلالة أيوناتها الحرة. (8.3)

معادلة فان ديرفال. المعادلة التي تصف العلاقات بين P و T و n و V للغاز غير المثالي. (5.7)

معادلة كيموحرارية (كيميائية حرارية). معادلة تظهر كلا من العلاقات الكتلية والإنثالبية. (6.4)

معادلة كيميائية. معادلة تستخدم الرموز الكيميائية لبيان ما يحدث خلال التفاعل الكيميائي. (3.7)

معادلة نيرست. العلاقة بين emf للخلية الجلفانية و emf المعيارية من جهة، وتراكيز العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة من جهة أخرى. (19.5). (19)

المعادن. العناصر التي تعدّ جيدة التوصيل للحرارة والكهرباء، ولها قابلية تكوين أيونات موجبة في المركبات الأيونية. (2.4)

معادن انتقالية. عناصر تكون فيها أفلاك d الفرعية مملوءة جزئياً بالإلكترونات. أو أنّ لديها القابلية للتحول إلى كاتيونات تكون فيها أفلاك d الفرعية مملوءة جزئياً. (7.9)

معادن قلوية. عناصر المجموعة Al (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr). (2.4)

معادن قلوية أرضية (ترابية). عناصر المجموعة $A2$ (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra). (2.4)

المعايرة. الإضافة التدريجية لمحلول تركيزه معروف بدقة إلى محلول آخر تركيزه غير معروف حتى يكتمل التفاعل الكيميائي بين المحلولين. (4.6)

مجموعة وظيفية. جزء من الجزيء يتميز بترتيب معين للذرات التي تعدّ مسؤولة بدرجة كبيرة عن السلوك الكيميائي للجزيء الأصلي. (11.1)

المحلول. مخلوط متجانس يتكون من مادتين أو أكثر. (4.1)

محلول غير مشبع. محلول يحتوي على كمية من المذاب أقل من قدرته على الإذابة. (31.1)

محلول فوق مشبع. محلول يحتوي على كمية من المذاب أكثر من الكمية الموجودة في المحلول المشبع. (31.1)

محلول مُنظم. محلول يتكون من أ) حمض ضعيف أو قاعدة ضعيفة. ب) ملح الحمض أو القاعدة؛ يجب أن يتوافر كلا المكونين. والمحلول المنظم له قابلية مقاومة التغيرات في pH عندما تضاف كميات قليلة من الحمض أو القاعدة. (71.2)

محلول مائي. المحلول الذي يكون فيه المذيب هو الماء. (4.1)

محلول مثالي. أي محلول يخضع لقانون راؤول. (31.6)

محلول مشبع. المحلول الناتج عندما تذوب أقصى كمية من المادة في المذيب عند درجة حرارة معينة. (31.1)

محلول معياري. محلول يكون تركيزه معروفاً بدقة. (4.6)

المحيط. بقية الكون خارج النظام. (6.2)

مخطط الطور. مخطط يبين الظروف التي توجد بها المادة صلبة، أو سائلة، أو بخاراً. (21.6)

مخطط حدود السطح. مخطط للمنطقة التي تحتوي على 90 في المئة من كثافة الإلكترون في الفلك الجزئي تقريباً. (7.7)

المخلوط. مزج مادتين أو أكثر. بحيث تحافظ المواد على خصائصها. (1.3)

مخلوط راسيمي. خليط متساوي المولارية. ويتكون من متخيلين اثنين (الإنانتيومرات). (11.5)

مخلوط غير متجانس. المكونات الفردية لهذا المزيج تبقى منفصلة طبيعياً، ويمكن رؤيتها بوصفها مكونات منفصلة. (1.3)

مخلوط متجانس. تكون مكونات المزيج نفسها في أنحاء المحلول كله. (1.3)

المذاب. المادة الموجودة بكمية أقل في المحلول. (4.1)

المذيب. المادة الموجودة بكمية أكبر في المحلول. (4.1)

المردود المئوي (الناتج المئوي). نسبة المردود الحقيقي (الفعلي) للتفاعل إلى المردود النظري مضروباً في 100% . (3.10)

مردود نظري. كمية الناتج المتوقعة من المعادلة الموزونة عندما تتفاعل العوامل المحددة للتفاعل جميعها. (3.10)

المركب. مادة تتألف من عنصرين أو أكثر متحدة كيميائياً بنسب محددة. (3.1)

مركب أيوني. مركب متعادل يحتوي على كاتيونات وأنيونات. (2.5)

الإلكتروني. (2.9)

لتر الحجم التي يحتمل أن دسم مكعب. (1.5)

اللزوجة. قياس مقاومة السائل للجريان. (31.6)

م

المادة. أي شيء يشغل حجراً وله كتلة. (1.3)

المادة. شكل للمادة له مكونات محددة أو ثابتة (عدد لوحدات الأساسية الموجودة وشكلها) ذات خصائص محددة. (1.3)

المادة الفانضة. المتفاعلات الموجودة بكميات أكبر مما هو ضروري للتفاعل مع كمية العامل المحدد الموجودة. (3.9)

مادة لا إلكترونيّة. المادة التي تعطي محلولاً غير موصل للكهرباء عند إذابتها في الماء. (4.1)

مانومتر. أداة لقياس ضغط الغازات. (5.2)

مبدأ لافازيربرج. من غير الممكن معرفة كل من كمية التحرك وموقع جسيم في الوقت نفسه وبدقة. (7.5)

مبدأ هيفباو. عندما تضاف البروتونات الواحد تلو الآخر إلى الأنواع لبناء عنصر، فإن الإلكترونات تضاف بطريقة نفسها إلى الأفلاك الذرية. (7.9)

مبدأ باولي في الاستبعاد. لا يمكن أن يمتلك إلكترون في ذرة الأعداد الكمية الأربعة نفسها. (7.8)

مبدأ إيشاتيليه. إذا حدث تغيير في أحد العوامل المؤثرة على نظام في حالة اتزان، فإن النظام سيعيد ضعه بطريقة لتقليل أثر هذا التغير إلى أقصى درجة ممكنة. (51.4)

متناصت. امتلاك العنصر نفسه لشكلين أو أكثر مختلفان في خصائصهما الكيميائية والفيزيائية. (2.4)

متخالات (اينانتيومرات). المركبات وصورها التي لا تحلق عليها في المرآة. (11.5)

متساوية الإلكترونات (يزواكترونية). أيونات أو ذرات تمتلك العدد نفسه من الإلكترونات، ولها الترتيب الإلكتروني نفسه في الحالة الطبيعية. (8.2)

متشكّلت بنيائية. الجزئيات التي لها الصيغة الجزئية نفسها، ولكنها تختلف في أشكالها البنائية. (11.2)

متشكّلت هندسية. مركبات لها نوع الذرات وعددها نفسها، وكذلك لها الروابط الكيميائية ذاتها، ولكن لترتيبات فراغية مختلفة. مثل هذه المتشكّلات، لا يمكن تحويلها إلى بعضها دون كسر الرابطة الكيميائية. (11.2)

متصلب (ليجند). جزيء أو أيون يمكن أن يرتبط بأيون مسني في أيون معقد. (02.2)

متطابق. ذو ضغط بخاري قابل للقياس. (31.6)

المتفاعلات. المواد الابتدائية في التفاعلات الكيميائية. (3)

المجموعة. العناصر الموجودة في العمود الرأسي في الجدول الدوري. (2.4)

نيوتن (N). وحدة النظام الدولي (SI) للقوة. (5.2)
نيوكليوتيد. حدة متكررة في كل سيط في جزيء DNA التي تتألف من مجموعة قاعدة لأكسي رايبوز - فوسفات. (22.4)

هـ

هالوجينات. العناصر غير المعدن في المجموعة 17-8 (At و I, Br, Cl). (2.4)

الهدرجة. إضافة الهيدروجين. خاصا للمركبات التي فيها روابط كربون - كربون مرتوجة أو ثلاثية. (11.2)

هيدروكربون أروماتي. الهيدروكربون الذي يحتوي على حلقة بنزين واحدة أو أكثر. (1.1)

هيدروكربونات. المركبات التي تتألف من كربون وهيدروجين فقط. (11.1)

هيدروكربونات اليقاتية. الهيدروكربونات التي لا تحتوي على مجموعة بنزين أو حلقة بنزين. (11.1)

هيدروكربونات غير مشبعة. هيدروكربونات تحتوي على روابط كربون - كربون ثنائية. أو روابط كربون - كربون ثلاثية. (11.2)

هيدروكربونات مشبعة. هيدروكربونات تحتوي على روابط تساهمية أحادية فقط. (11.2)

هينات. ترتيبات فراغية محتفة للجزيء. ويمكن الحصول عليها بالتدوير حول روابط عضوية. (11.2)

و

وحدات النظام الدولي. نظام متري مدقق (يشار إليه بالرمز SI) ويستخدم على نطاق واسع في البحث العلمي. (1.5)

وحدة الخلية. الوحدة الأساسية المتكررة في ترتيب الذرات. أو الجزيئات. أو الأيونات في محلول البلوري. (21.4)

وحدة الكتلة الذرية (amu). كتلة مساوية باسقاط من كتلة ذرة كربون واحد على 12. (3.1)

الوزن. القوة التي تؤثر بها الجاذبية على جسم ما. (5.1)

وسيط. الشيء الذي يظهر في ميكانيكية التفاعل (أي في الخطوات الابتدائية) ولا يظهر في المعادلة الكلية المتوازنة. (41.5)

Hp. سالب لوغاريتم تركيز أيون الهيدروجين في المحلول المائي. (61.3)

نسبة النوية للكتلة. نسبة كتلة المذاب على كتلة المحلول مضمرة في 100^n . (31.3)

نشاط الإشعاعي. التحلل التلقائي للأنوية من خلال إطلاق الجسيمات و / أو الإشعاعات. (2.2)

نصف القطر الذري. نصف المسافة بين الأنوية في ذرتين متجاورتين في العنصر نفسه في المعدن. أما بالنسبة إلى العناصر التي توجد بوصفها وحدات ثنائية، فإن نصف القطر الذري هو نصف المسافة بين نواتي الذرتين في جزيء معين. (8.3)

نصف قطر أيوني. نصف قطر الكاتيون أو الأنيون مقبوسا في مركب أيوني. (8.3)

نظام. أي جزء محدد من الكون يكون محور اهتمامنا. (6.2)

نظام معزول. نظام لا يسمح بتقل أي من الطاقة أو الكتلة من المحيط أو إليه. (6.2)

نظام مغلق. النظام الذي يسمح بتبادل الطاقة (عادة على شكل حرارة) ولكن ليس الكتلة مع المحيط الخارجي. (6.2)

نظام مفتوح. نظام يمكن أن يتم فيه تبادل الكتلة والطاقة (عادة على شكل حرارة) مع محيطه. (6.2)

النظائر. ذرات لها العدد الذري نفسه، ولكن أعدادها الكتلية مختلفة. (2.3)

النظرية. مبادئ موحدة تفسر الحقائق أو القوانين التي تركز عليها. (1.2)

نظرية الحركة الجزيئية للغازات. النظرية التي تصف السلوك الفيزيائي للغازات على مستوى جزيئي. (5.6)

نقاط البلورة. المواقع التي تحتلها الذرات. أو الجزيئات. أو الأيونات التي تحدد الشكل الهندسي لوحد الخلية. (21.4)

نقص الكتلة. الفرق بين كتلة الذرة ومجموع كتل بروتوناتها. ونيوتروناتها. والكتروناتها. (12.2)

نقطة التكافؤ. النقطة التي يكون عندها الحمض متفاعلا كلياً مع القاعدة أو متعادلا معها. (4.6)

نقطة النهاية. تحدث في المعايرة عندما يتغير لون الكاشف. (71.4)

نقطة ثلاثية. النقطة التي تكون عندها الحالات الصلبة والسائلة والبخارية للمادة في وضع اتزان. (21.7)

نموذج تناثر أزواج إلكترونات التكافؤ (VSEPR). نموذج مسؤول عن الترتيبات الهندسية لأزواج الإلكترونات المشتركة وغير المشتركة حول الذرة المركزية بدلالة قوى التناثر بين أزواج الإلكترونات. (10.1)

النواة. المركز الرئيس للذرة. (2.2)

نوعي. يتألف من المشاهدات العامة حول النظام. (1.2)

النيوترون. جسيم يوجد في الذرة. لا يحمل شحنة كهربائية. وكتلته أكبر من كتلة البروتون بقليل. (2.2)

المعدن المنشط. الشيء الذي يتكون بشكل مؤقت من الجزيئات المتفاعلة. نتيجة للتصادمات قبل أن تتكون النواتج. (41.4)

معدن خامل. أيون معدن يخضع لتفاعلات تبادل لليجند (المتصلة) شديدة لبطء. (02.5)

معدن قابل للتغير. معدن تحدث فيه تفاعلات تبادل سريعة لليجند (للمتصلة).

مفاعل التوليد. مفاعل نووي ينتج مواد أكثر قابلية للانشطار من المواد التي يستخدمها. (12.5)

مقياس الاستقطاب. أداة لدراسة التفاعل بين مستوى الضوء المستقطب والجزيئات الكيرالية. (11.5)

مقياس درجة الحرارة المطلقة. مقياس لدرجة الحرارة. بحيث يكون الصفر المطلق (0K) هو أقل درجة حرارة (يسمى أيضا مقياس كلفن لدرجة الحرارة). (5.3)

مقياس درجة حرارة كلفن. انظر درجة الحرارة المطلقة.

ملح. مركب أيوني يتكون من كاتيون غير H⁺ وأنيون آخر غير OH⁻ أو O²⁻. (4.3)

مهدئ. مادة يمكن أن تقلل من الطاقة الحركية للنيوترونات. (12.5)

الموجة. اضطراب اهتزازي يتم من خلاله نقل الطاقة. (7.1)

موجة كهرومغناطيسية. موجة لها مكون كهربائي، ومكون مجال مغناطيسي متعامد أيضا. (7.1)

المول (mol). كمية المادة التي تحتوي على كينونات أولية (ذرات. أو جزيئات. أو جسيمات أخرى) كما في الذرات الموجودة في 12 g (0.012 kilograms) من نظير الكربون-12. (3.2)

المولية. عدد مولات المذاب الذاتية في كيلو جرام واحد من المذيب. (31.3)

المولية (M). عدد مولات المذاب الموجودة في لتر واحد من المحلول. (4.5)

مونومر. وحدات متكررة بسيطة في البوليمر. (22.2)

مؤشرات (دلائل). نظائر، وخاصة النظائر المشعة التي تستخدم لتتبع طريق ذرات عنصر معين في عملية كيميائية أو بيولوجية. (12.7)

ميكانيكية التفاعل. سلسلة الخطوات الابتدائية التي تؤدي إلى تكوين النواتج. (41.5)

النواتج. المادة المتكونة نتيجة التفاعل الكيميائي. (3.7)

النواتج الحقيقي (الفعلي). كمية الناتج الذي يتم الحصول عليها في التفاعل. (3.01)

نسب المكونات النوية. النسبة النوية بالكتلة لكل عنصر في المركب. (3.5)

نسبة النوية للتأين. نسبة تركيز الحمض المتأين عند الاتزان إلى التركيز الابتدائي للحمض. (61.5)

إجابات الأسئلة ذات الأرقام الزوجية

الحل 1

هـ. عنصر، و. عنصر وجزيء، ز. عنصر وجزيء، ح. جزيء ومركب، ط. مركب، ي. عنصر، ك. عنصر ومركب، ل. مركب، 58.2. أ. CO_2 ، صلب، ب. NaCl ، ج. N_2O ، د. CaCO_3 ، هـ. CaO ، و. Ca(OH)_2 ، ز. NaHCO_3 ، ح. Mg(OH)_2 ، 60.2. أ. معادن في المجموعات 1A، 2A، والألمنيوم واللامعادن مثل الفنتروجين، الأكسجين والهالوجينات، ب. العناصر الانتقالية، 62.2. ^{23}Na ، 64.2. أثيق، Hg، والبروم، Br₂، 66.2. H_2 ، N_2 ، O_2 ، O_3 ، Cl_2 ، He، Ne، Ar، Kr، Xe، Rn، 68.2. He و Ar خاملة كيميائياً، ولا تتفاعل مع العناصر الأخرى، 70.2. نظائر الراديوم جميعها نشيطة إشعاعياً، وهي ناتج تحلل المادة المشعة ^{226}Ra ، 72.2. أ. Na_2S ، هيدريد الصوديوم، ب. B_2O_3 ، ثلاثي الأكسيد ثنائي البورون، ج. Na_2SO_4 ، كبريتيد الصوديوم، د. AlF_3 ، فلوريد الألمنيوم، هـ. OF_2 ، ثنائي فلوريد الأكسجين، و. SrCl_2 ، كلوريد السترونشيوم، 74.2. أ. البروم، ب. الرادون، ج. السيليونيوم، د. الراديوم، هـ. الرصاص، 76.2. 1.91×10^{-8} ، التغير في الكتلة صغير جداً، ويصعب قياسه بشكل صحيح، 78.2. أ. نعم، ب. إيثن: C_2H_6 ، أستيلين: CH_4 ، C_2H_2 ، 80.2. منجنيز، Mn.

الفصل 3

6.3. 92.5% ، 8.3×10^{-24} amu، 12.3 ، 5.1×10^{23} سنة ضوئية، 5.8×10^3 ، 14.3. 3.01×10^{23} g Au، 16.3. 9.96×10^{15} mol Co، 18.3. 1.244×10^{22} g/As atom، 1.244×10^{22} g/Ni atom، 9.746×10^{22} ، 20.3. 2.98×10^{22} ذرة، 22.3. Cu، 24.3. 73.89 ، ب. 76.15 ، ج. 119.37 ، د. 176.12 ، هـ. 101.11 ، و. 100.95 ، 26.3. 6.69×10^{21} من جزيئات C_2H_6 ، 28.3. 3.37×10^{26} atom، N: 1.69×10^{26} atom، C: 1.69×10^{26} atom، 30.3. 10.06% ، C: 6.74×10^{26} atom، H: 89.07% ، Cl: 42.3 ، NH_3 ، 34.3. 8.56×10^{22} جزيء، 34.3. 7 ، 40.3. 10.06% ، C: 39.3 ، 8.442% ، H: 46.3 ، 46.3 ، $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ، 44.3. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ، 48.3. 5.97 ، 50.3 ، CH_3O ، ب. CH_3O ، 52.3. KCN ، 54.3. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{NNa}$ ، 60.3. $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ ، ب. $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ ، ج. $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ، د. $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ ، هـ. $2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ، و. $2\text{HCl} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ، $\text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_4$ ، ز. $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2$ ، ط. $\text{Be}_2\text{C} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Be(OH)}_2 + \text{CH}_4$ ، ي. $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ، ك. $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu(NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ ، م. $3\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CuO} + \text{N}_2$ ، 64.3. (د) 66.3 ، (ا) 1.01 mol، 68.3. 20 mol، 70.3. $2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ، 78.3. 72.3 ، 255.9 g، 0.324 l، 74.3 ، 0.294 mol، 76.3. $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ ، ب. N_2O ، 18.0 g، 78.3 ، 20 g، 82.3 ، 1 mol H_2 ، 6 mol NH_3 ، 84.3. 6.9×10^{-3} mol NO، 0.709 g، 86.3 ، 23.4 g، 90.3 ، 7.05 g، ب. 92.3 ، 28.6% ، 20.6 g، 94.3 ، ب. 96.3 ، Cl_2O ، 98.3. 18 ، 106.3 ، CH_2O ، $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ، 104.3. 89.6% ، 102.3. 65.4 amu، Zn، 100.3. ب. $\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 3\text{MnO}_2$ ، 108.3. Mg_3N_2 ، نيتريد الماغنسيوم، 110.3. 3.1×10^{23} جزيء/مول، 112.3. 114.3 ، النظير الأهل توافراً يُمرّ باضمحلال بواسطة النشاط الإشعاعي، ب. 16 ، CH_4 ؛ 17 ، NH_3 ؛ 18 ، H_2O ؛ 64 ، SO_2 ، ج. C_3H_8 ، التقلعة CH_3 يمكن أن تتكسر من C_3H_8 ، ولكن ليس من CO_2 ، د. 0.030 amu، هـ. عمل تحليل مطيافية الكتلة لعينات الذهب، ومقارنة أنواع العناصر غير النقية الموجودة من مصادر مختلفة وكمياتها، 116.3. 9.6 g من Fe_2O_3 ، 7.4 g من KClO_4 .

8.1. تغير فيزيائي، ب. تغير كيميائي، ج. تغير فيزيائي، د. تغير كيميائي، هـ. تغير فيزيائي، 10.1. أ. كمية، ب. لا كمية، ج. لا كمية، 12.1. أ. مركب، ب. عنصر، ج. مركب، د. عنصر، 18.1. 1.30×10^3 g، 20.1. أ. 368 K، ii. 3.10×10^3 K، iii. 6.30×10^2 E، ب. 196°C ، i. 269°C ، iii. 328°C ، 2.1. أ. 7.49×10^1 ، ب. 8.026×10^2 ، ج. 6.21×10^7 ، 24.1. 0.00003256 ، ب. $6,030,000$ ، 26.1. 1.8×10^{-2} ، ب. 1.14×10^{10} ، ج. 5×10^3 ، د. 1.3×10^1 ، 28.1. أ. ثلاثة، ب. واحد، ج. واحد أو اثنان، د. اثنان، 30.1. 1.28 ، ب. 3.18×10^{-3} ، ج. 8.14×10^7 dm، د. 0.76 m/s، 32.1. 1.10×10^8 mg، ب. 6.83×10^5 n، 34.1. 3.1557×10^7 ، 36.1. 81 m/s، ب. 1.2×10^2 m³/min، ج. 7.4 km، 38.1. 3.85×10^{12} mi، ب. 2.96×10^3 cm، ج. 9.8×10^8 ft/s، د. 8.6 ، 45° ، 67°F ، و. 7.12×10^5 m³، ز. 7.2×10^3 L، 40.1. 6.25×10^4 g/cm³، 42.1. 4.35×10^7 ton، 44.1. 2.6 g/cm³، 46.1. 0.882 cm³، 48.1. 10.5 g/cm³، 50.1. 767 mph، 52.1. 0.2 F، 75.6 F، 54.1. 561 ، 561 ، 500 mL، 56.1. 5.5×10^{10} L، 60.1. 40° ، 62.1. 3.1% ، ب. 0.5% ، ج. 1.45×10^2 mm، 64.1. 7.4×10^3 ، 66.1. 3 ضعفاً، 68.1. 999 ، 1.45×10^2 mm، 70.1. 2.3×10^4 kg NaF، 72.1. 4.2×10^{19} g/L، 74.1. 2.3×10^4 kg NaF، 76.1. 2.3×10^4 kg NaF، 78.1. 7.4×10^3 ، 80.1. 999 ، 1.45×10^2 mm، 82.1. 16 ، 17 ، 18 ، 19 ، 20 ، 21 ، 22 ، 23 ، 24 ، 25 ، 26 ، 27 ، 28 ، 29 ، 30 ، 31 ، 32 ، 33 ، 34 ، 35 ، 36 ، 37 ، 38 ، 39 ، 40 ، 41 ، 42 ، 43 ، 44 ، 45 ، 46 ، 47 ، 48 ، 49 ، 50 ، 51 ، 52 ، 53 ، 54 ، 55 ، 56 ، 57 ، 58 ، 59 ، 60 ، 61 ، 62 ، 63 ، 64 ، 65 ، 66 ، 67 ، 68 ، 69 ، 70 ، 71 ، 72 ، 73 ، 74 ، 75 ، 76 ، 77 ، 78 ، 79 ، 80 ، 81 ، 82 ، 83 ، 84 ، 85 ، 86 ، 87 ، 88 ، 89 ، 90 ، 91 ، 92 ، 93 ، 94 ، 95 ، 96 ، 97 ، 98 ، 99 ، 100 ، 101 ، 102 ، 103 ، 104 ، 105 ، 106 ، 107 ، 108 ، 109 ، 110 ، 111 ، 112 ، 113 ، 114 ، 115 ، 116 ، 117 ، 118 ، 119 ، 120 ، 121 ، 122 ، 123 ، 124 ، 125 ، 126 ، 127 ، 128 ، 129 ، 130 ، 131 ، 132 ، 133 ، 134 ، 135 ، 136 ، 137 ، 138 ، 139 ، 140 ، 141 ، 142 ، 143 ، 144 ، 145 ، 146 ، 147 ، 148 ، 149 ، 150 ، 151 ، 152 ، 153 ، 154 ، 155 ، 156 ، 157 ، 158 ، 159 ، 160 ، 161 ، 162 ، 163 ، 164 ، 165 ، 166 ، 167 ، 168 ، 169 ، 170 ، 171 ، 172 ، 173 ، 174 ، 175 ، 176 ، 177 ، 178 ، 179 ، 180 ، 181 ، 182 ، 183 ، 184 ، 185 ، 186 ، 187 ، 188 ، 189 ، 190 ، 191 ، 192 ، 193 ، 194 ، 195 ، 196 ، 197 ، 198 ، 199 ، 200 ، 201 ، 202 ، 203 ، 204 ، 205 ، 206 ، 207 ، 208 ، 209 ، 210 ، 211 ، 212 ، 213 ، 214 ، 215 ، 216 ، 217 ، 218 ، 219 ، 220 ، 221 ، 222 ، 223 ، 224 ، 225 ، 226 ، 227 ، 228 ، 229 ، 230 ، 231 ، 232 ، 233 ، 234 ، 235 ، 236 ، 237 ، 238 ، 239 ، 240 ، 241 ، 242 ، 243 ، 244 ، 245 ، 246 ، 247 ، 248 ، 249 ، 250 ، 251 ، 252 ، 253 ، 254 ، 255 ، 256 ، 257 ، 258 ، 259 ، 260 ، 261 ، 262 ، 263 ، 264 ، 265 ، 266 ، 267 ، 268 ، 269 ، 270 ، 271 ، 272 ، 273 ، 274 ، 275 ، 276 ، 277 ، 278 ، 279 ، 280 ، 281 ، 282 ، 283 ، 284 ، 285 ، 286 ، 287 ، 288 ، 289 ، 290 ، 291 ، 292 ، 293 ، 294 ، 295 ، 296 ، 297 ، 298 ، 299 ، 300 ، 301 ، 302 ، 303 ، 304 ، 305 ، 306 ، 307 ، 308 ، 309 ، 310 ، 311 ، 312 ، 313 ، 314 ، 315 ، 316 ، 317 ، 318 ، 319 ، 320 ، 321 ، 322 ، 323 ، 324 ، 325 ، 326 ، 327 ، 328 ، 329 ، 330 ، 331 ، 332 ، 333 ، 334 ، 335 ، 336 ، 337 ، 338 ، 339 ، 340 ، 341 ، 342 ، 343 ، 344 ، 345 ، 346 ، 347 ، 348 ، 349 ، 350 ، 351 ، 352 ، 353 ، 354 ، 355 ، 356 ، 357 ، 358 ، 359 ، 360 ، 361 ، 362 ، 363 ، 364 ، 365 ، 366 ، 367 ، 368 ، 369 ، 370 ، 371 ، 372 ، 373 ، 374 ، 375 ، 376 ، 377 ، 378 ، 379 ، 380 ، 381 ، 382 ، 383 ، 384 ، 385 ، 386 ، 387 ، 388 ، 389 ، 390 ، 391 ، 392 ، 393 ، 394 ، 395 ، 396 ، 397 ، 398 ، 399 ، 400 ، 401 ، 402 ، 403 ، 404 ، 405 ، 406 ، 407 ، 408 ، 409 ، 410 ، 411 ، 412 ، 413 ، 414 ، 415 ، 416 ، 417 ، 418 ، 419 ، 420 ، 421 ، 422 ، 423 ، 424 ، 425 ، 426 ، 427 ، 428 ، 429 ، 430 ، 431 ، 432 ، 433 ، 434 ، 435 ، 436 ، 437 ، 438 ، 439 ، 440 ، 441 ، 442 ، 443 ، 444 ، 445 ، 446 ، 447 ، 448 ، 449 ، 450 ، 451 ، 452 ، 453 ، 454 ، 455 ، 456 ، 457 ، 458 ، 459 ، 460 ، 461 ، 462 ، 463 ، 464 ، 465 ، 466 ، 467 ، 468 ، 469 ، 470 ، 471 ، 472 ، 473 ، 474 ، 475 ، 476 ، 477 ، 478 ، 479 ، 480 ، 481 ، 482 ، 483 ، 484 ، 485 ، 486 ، 487 ، 488 ، 489 ، 490 ، 491 ، 492 ، 493 ، 494 ، 495 ، 496 ، 497 ، 498 ، 499 ، 500 ، 501 ، 502 ، 503 ، 504 ، 505 ، 506 ، 507 ، 508 ، 509 ، 510 ، 511 ، 512 ، 513 ، 514 ، 515 ، 516 ، 517 ، 518 ، 519 ، 520 ، 521 ، 522 ، 523 ، 524 ، 525 ، 526 ، 527 ، 528 ، 529 ، 530 ، 531 ، 532 ، 533 ، 534 ، 535 ، 536 ، 537 ، 538 ، 539 ، 540 ، 541 ، 542 ، 543 ، 544 ، 545 ، 546 ، 547 ، 548 ، 549 ، 550 ، 551 ، 552 ، 553 ، 554 ، 555 ، 556 ، 557 ، 558 ، 559 ، 560 ، 561 ، 562 ، 563 ، 564 ، 565 ، 566 ، 567 ، 568 ، 569 ، 570 ، 571 ، 572 ، 573 ، 574 ، 575 ، 576 ، 577 ، 578 ، 579 ، 580 ، 581 ، 582 ، 583 ، 584 ، 585 ، 586 ، 587 ، 588 ، 589 ، 590 ، 591 ، 592 ، 593 ، 594 ، 595 ، 596 ، 597 ، 598 ، 599 ، 600 ، 601 ، 602 ، 603 ، 604 ، 605 ، 606 ، 607 ، 608 ، 609 ، 610 ، 611 ، 612 ، 613 ، 614 ، 615 ، 616 ، 617 ، 618 ، 619 ، 620 ، 621 ، 622 ، 623 ، 624 ، 625 ، 626 ، 627 ، 628 ، 629 ، 630 ، 631 ، 632 ، 633 ، 634 ، 635 ، 636 ، 637 ، 638 ، 639 ، 640 ، 641 ، 642 ، 643 ، 644 ، 645 ، 646 ، 647 ، 648 ، 649 ، 650 ، 651 ، 652 ، 653 ، 654 ، 655 ، 656 ، 657 ، 658 ، 659 ، 660 ، 661 ، 662 ، 663 ، 664 ، 665 ، 666 ، 667 ، 668 ، 669 ، 670 ، 671 ، 672 ، 673 ، 674 ، 675 ، 676 ، 677 ، 678 ، 679 ، 680 ، 681 ، 682 ، 683 ، 684 ، 685 ، 686 ، 687 ، 688 ، 689 ، 690 ، 691 ، 692 ، 693 ، 694 ، 695 ، 696 ، 697 ، 698 ، 699 ، 700 ، 701 ، 702 ، 703 ، 704 ، 705 ، 706 ، 707 ، 708 ، 709 ، 710 ، 711 ، 712 ، 713 ، 714 ، 715 ، 716 ، 717 ، 718 ، 719 ، 720 ، 721 ، 722 ، 723 ، 724 ، 725 ، 726 ، 727 ، 728 ، 729 ، 730 ، 731 ، 732 ، 733 ، 734 ، 735 ، 736 ، 737 ، 738 ، 739 ، 740 ، 741 ، 742 ، 743 ، 744 ، 745 ، 746 ، 747 ، 748 ، 749 ، 750 ، 751 ، 752 ، 753 ، 754 ، 755 ، 756 ، 757 ، 758 ، 759 ، 760 ، 761 ، 762 ، 763 ، 764 ، 765 ، 766 ، 767 ، 768 ، 769 ، 770 ، 771 ، 772 ، 773 ، 774 ، 775 ، 776 ، 777 ، 778 ، 779 ، 780 ، 781 ، 782 ، 783 ، 784 ، 78

الفصل 4

- 8.4. ج. 10.4. أ. إلكترونات قوي. ب. لا إلكتروني. ج. إلكترونات ضعيف.
 د. إلكترونات قوي. 12.4. ب. و. ج. الأيونات ليست لها قابلية التحرك في الصلب. 14.4. لا يتأين HCl في البنزين. 18.4. ب. 20.4. أ. غير ذائب. ب. ذائب. ج. غير ذائب. د. ذائب. 22.4. أ. أيونية. $2\text{Na}^+(aq) + \text{S}^{2-}(aq) \rightarrow \text{ZnS}(s) + 2\text{Cl}^-(aq)$ صالحة للمعادلة الأيونية:
 $6\text{K}^+(aq) + 2\text{PO}_4^{3-}(aq) + 3\text{Sr}^{2+}(aq) \rightarrow \text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2(s) + 6\text{K}^+(aq) + 6\text{NO}_3^-(aq)$ صالحة للمعادلة الأيونية:
 $3\text{Sr}^{2+}(aq) + 2\text{PO}_4^{3-}(aq) \rightarrow \text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2(s)$
 ج. أيونية: $\text{Mg}^{2+}(aq) + 2\text{NO}_3^-(aq) + 2\text{Na}^+(aq) + 2\text{OH}^-(aq) \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2(s) + 2\text{Na}^+(aq) + 2\text{NO}_3^-(aq)$ صالحة للمعادلة الأيونية:
 ب. أضف أيونات هيدروكسيد. ج. أضف أيونات الكربونات. د. أضف أيونات الكبريتات. 32.4. أ. قاعدة برونستد. ب. قاعدة برونستد. ج. حمض برونستد. د. قاعدة برونستد وحمض برونستد.
 34.4. أ. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{K}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{K}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$
 ب. $\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
 ج. $2\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- + \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$; $2\text{H}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
 40.4. أ. $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e^-$; $\text{O}_2 + 4e^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$ العامل المختزل: Fe. العامل المؤكسد: Cl_2 . $2\text{Br} \rightarrow \text{Br}_2 + 2e^-$; $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$ العامل المختزل: Br. العامل المؤكسد: $\text{Si} \rightarrow \text{Si}^{4+} + 4e^-$; $\text{F}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-$ العامل المختزل: Si. العامل المؤكسد: F_2 . $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$; $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$ العامل المختزل: H_2 . H_2 المؤكسد: Cl_2 والعامل المختزل: 42.4. أ. 5. ب. 1. ج. +3. د. 5. هـ. 5. و. 5. +4.4. جميعها صفر. 46.4. أ. 3. ب. $\frac{1}{2}$. ج. 1. د. +4. هـ. 3. و. 2. ز. +3. ح. +6. 48.4. ب. و. د. 50.4. أ. لا يحدث تفاعل. ب. لا يحدث تفاعل. ج. 15.0g من NaNO_3 في كمية كافية من الماء. بحيث يصبح حجم المحلول 250 mL. 54.4. أ. 56.4. 10.8. 58.4. 37 M. ب. 0.426 M. ج. 0.716 M. 60.4. 6.50 g. ب. 2.45 g. ج. 2.65 g. د. 7.36 g. هـ. 3.95 g. 64.4. 0.0433 M. 66.4. 126 mL. 68.4. 1.09 M. 72.4. 35.72%. 74.4. 2.3×10^{-4} M. 78.4. 0.217 M. 80.4. 6.00 mL. ب. 82.4. 8.00 mL. تتحد أيونات الباريوم مع أيونات SO_4^{2-} لتكوين راسب BaSO_4 . 84.4. اختبار فيزيائي: محلول NaCl فقط سيوصل التيار الكهربائي. اختبار كيميائي: أضف محلول AgNO_3 . محلول NaCl فقط سوف يعطي راسب أكبر. في CO_2 . 94.4. 1.26 M. 92.4. 0.171 M. 94.4. 0.115 M. 96.4. 0.8 L. 98.4. 1.73 M. 100.4. NaHCO_3 . إن NaOH غائبة الثمن وكاوية. 102.4. 44.11%. NaCl. 104.4. KCl 55.98%. أ. يتكون راسب CaSO_4 فوق Ca ويمنع Ca من التفاعل مع حمض الكبريتيك. ب. تتم حماية الألمنيوم بطبقة أكسيد متماسكة. Al_2O_3 . ج. تتفاعل هذه المعادن بسرعة مع الماء. د. يجب وضع المعدن تحت Fe وفوق H. 106.4. 8.320×10^{-7} M. ب. 3.286×10^{-3} . 108.4. 4.99 جيبات. 110.4. أ. $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ أو يقل. عندما تذوب المادة الصلبة. 114.4. $4\text{H}_2\text{O}$. 116.4. FeCl₂. أ. تفاعلا. 2. و (4). ب. تفاعل (5). ج. تفاعل (3). د. تفاعل (1).

الفصل 5

- 58.5. 0.89 atm. ب. 1.4 L. 60.5. 349 mmHg. 62.5. 19.8 g. 64.5. O_2 : 44 m. N_2 : 472 m s. H_2 : 650 mm g. N_2 : 217 mmHg. 74.5. O_2 : 360 m s. جذر متوسط مربع السرعة: 2.7 m/s. 78.5. 2.8 m s التربيع يفضل القيم الكبرى مقارنة بأخذ قيمة المتوسط فقط. 80.5. ليس مثاليًا: ضغط الغاز المثالي هو 164 atm. 82.5. 1.7×10^2 L. 84.5. 0.41 atm. H_2O : 0.041 atm. N_2 : 0.25 atm. 86.5. 0.273. ب. لا؛ فلغاز مثالي لا يتكافئ. 88.5. أعلى في فصل الشتاء بسبب نقصان عملية البناء الضوئي. 90.5. 0.86 L. ب. $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. غازات أكثر NH_3 و CO_2 . رائحة الأمونيا. 92.5. 3.88 L. 94.5. $\text{C}_2\text{H}_6 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. 96.5. 11.4 L. ب. $\text{C}_2\text{H}_6 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. 98.5. NO : 0.333 atm. CO . $\text{CaO} + \text{CaO} \rightarrow \text{BaCO}_3$. ب. CO_2 . BaO . CaO : 10.5%. 82.5%. 100.5. جزيئات O_2 : 1.7×10^{12} . Ne: 102.5. لأنه لا أصغر قيمة u_{rms} . 104.5. 53.4%. 106.5. 1072 mmHg. 108.5. 43.8 g/mol. CO_2 : 110.5. لا؛ درجة الحرارة منهو إحصائي. ب. أ. كلاهما الشيء نفسه. أ. ذرات He في V_f تتصادم مع الجدران بتكرار أكبر. ج. أ. جذر متوسط مربع السرعة أعلى عند T . أ. ذرات He عند T تتصادم مع الجدران بتكرار أكثر وبقوة أكبر. د. أ. خطأ. ب. ص. iii. ص. 112.5. u_{rms} : 515 m/s. u_{mp} : 421 m/s. K: 1200. 114.5. $4\pi r^2/3$. ب. $4\pi r^2/3$. الحجم المستثنى هو 4 أضعاف حجم الذرات. 116.5. لا. (ب). 118.5.

الفصل 6

- 16.6. 0.1. 9.5 J. ج. 18.6. 48 J. 20.6. 10^3 J. 3.1. 26.6. 1.57×10^3 kJ. 28.6. 553.8 kJ/mol. 32.6. A. 34.6. 724 kJ. $\Delta H_f^\circ [\text{Br}(l)] = 0$. أ. 0. 48.6. 46.6. 26.3 C. 38.6. 50. C. 36.6. $\Delta H_f^\circ [\text{Br}(g)] > 0$. ب. $\Delta H_f^\circ [\text{I}_2(s)] = 0$. $\Delta H_f^\circ [\text{I}_2(g)] > 0$. 50.6. قياس ΔH° لتكوين Ag_2O من Ag. و O_2 وقياس ΔH° لتكوين CaCl من Ca^{2+} و Cl^- . 52.6. 167.2 kJ/mol. ب. 56.2 kJ/mol. 54.6. 1411 kJ/mol. ب. 1124 kJ/mol. 56.6. 218.2 kJ/mol. 58.6. 4.51 kJ/g. 60.6. 2.70×10^2 kJ/mol. 62.6. 84.6 kJ/mol. 64.6. 847.6 kJ/mol. 66.6. $\Delta H_1 = \Delta H_2$. 68.6. 336.5 kJ/mol. ب. 70.6 NH₃. 70.6. 43.6 kJ. 72.6. 0. 74.6. 350.7 kJ/mol. 76.6. 76.6 °C. 0.492 J/g. 78.6. التفاعل الأول. طارد للحرارة. يمكن أن يستخدم لتشجيع حدوث التفاعل الثاني. الماص للحرارة. 80.6. 1.09×10^4 L. 82.6. 84.6. 86.6 (أ). 86.6. أ. المجدد المملوء كثيراً لديه كمية أكبر. إن فسخته الحرارية أكبر. ب. يحتوي الشاي أو القهوة على كمية أكبر من الماء الذي حرارة نوعية أكبر من المكرونة. 88.6. 1.84×10^3 kJ. 90.6. 3.0×10^3 kJ. 92.6. 5.35 kJ/°C. 94.6. 5.2×10^6 kJ. 96.6. 4×10^3 kJ. ب. 3.9×10^2 g. 98.6. 104 g. 100.6. 9.9×10^3 J. 304 °C. 102.6. $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$. ب. 1.51×10^3 kJ. 104.6. $\Delta E = w$. النظام يعمل شغلاً على المحيط ويقتل من طاقته الداخلية ويبرد الماء لتكوين الثلج. ب. عكس ما يحدث في أ. ج. أولاً، صغ $(1/2)mv^2$. ثم بين مسافة الإيقاف d بحيث تتناسب مع كل من q و m^2 . وعندما تزداد u إلى $2u$ فإن d تزداد إلى $4d$ التي بدورها تتناسب مع $4d$. 106.6. الصحارى. يعكس لسطح الساحلية، توجد فيها رطوبة أقل، ولا تحتفظ بالحرارة؛ لأن الحرارة النوعية للرسال والصخور أقل مقارنة بالماء. 108.6. 96.21%. 110.6. CH_4 . 49 kJ/mol. 112.6. 101.3. نعم؛ لأن قيمة التغير بدلالة الحالة في العملية الدائرية يجب أن يكون صفراً.

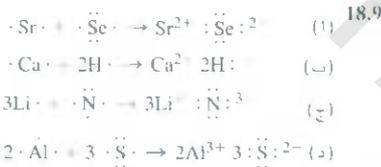
- 14.5. 0.797 atm. 18.5. 80.8 kPa. 1. ب. 1.2. 3. ج. 1.4. 20.5. 53 atm. 22.5. 0.69 L. ب. 1.3. 24.5. 61 atm. 1.3×10^2 K. 26.5. Cl_2 . 32.5. 6.2 atm. 34.5. 472 °C. 36.5. 1.9 atm. 38.5. 0.82 L. 40.5. 33.6 mL. 42.5. 6.1×10^3 atm. 44.5. 35.1 g/mol. 46.5. 35.1. 47.99%. 97.99%. 112.4. لأن حجم المحلول يتغير؛ يزيد أو يقل. عندما تذوب المادة الصلبة. 114.4. $4\text{H}_2\text{O}$. 116.4. FeCl₂. أ. تفاعلا. 2. و (4). ب. تفاعل (5). ج. تفاعل (3). د. تفاعل (1).

العصل 7

78.8 M هو اليوتاسيوم (K)، و X هو البروم، (Br₂) 80.8 O و N و Ar، و S²⁻ و Ne و N³⁻ و Zn و As و Cs و Xe 82.8 (أ) و (د) 84.8. أولاً: البروم. ثانياً: اليود. ثالثاً: الكلور. رابعاً: الفلور. 86.8 الفلور. 90.8 Li₂O (قاعدة) BeO (أمفوتيري). B₂O₃ (حمضي). CO₂ (حمضي) N₂O₅ (حمضي) 92.8 يمكن أن تكون أيونات H و H 94.8 kJ mol⁻¹ تغير التردد. 96.8 نحو 98.8، 23°C. [في Mg(OH)₂ Mg]. ب. Na سائل. ج. Mg في (MgSO₄ · 7H₂O). د. Na (في NaHCO₃). هـ. K (في KNO₃) و Mg. ز. Ca (في CaO) ح. Ca. ط. Na (في NaCl). و. Ca (في CaCl₂). الخصائص الفيزيائية: صلب، درجة انصهار عالية. 100.8. (CaCl₂ · 2H₂O) 102.8. 2NaAt + 2H₂SO₄ → At₂ + SO₂ + Na₂SO₄ + 2H₂O 104.8. F. ب. Na. ج. B. د. N. هـ. Al 106.8. أ. استخدم أنبوباً مفرغاً، وقارن طيف الانبعاث لعنصر Ar مع بقية العناصر. ب. Ar غاز خامل. ج. مع اكتشاف Ar، استنتج Ramsay احتمال وجود غازات خاملة تنتمي إلى المجموعة نفسها في الجدول الدوري. د. لأنه غاز خفيف، فإن تركيز الهيليوم في الجو منخفض جداً وهو خامل كيميائياً. هـ. الرادون خامل تجاه معظم العناصر. و عمر نصفه قصير. 108.8، 419 nm 110.8. لتحضير NH₃ أفضل N₂ من الجو، وحضّر H₂ بتحليل الماء. أ. ج. تفاعلاً بين N₂ و H₂ معاً لتكوين NH₃، ولتحضير HNO₃: فاعل N₂ و O₂ معاً لتكوين NO الذي يتأكسد لاحقاً ليكون NO₂. ثم فاعل NO₂ مع الماء لتكوين HNO₃ و HNO₂. وأخيراً أ. ج. تفاعلاً بين NH₃ و HNO₃ لتكوين NH₄NO₃.

الفصل 9

116.9. RbI. يوديد الربيدوم. ب. Cs₂SO₄. كبريتات السيزيوم. ج. Sr₃N₂. نيتريد السترونشيوم. د. Al₂S₃. كبريتيد الألمنيوم.

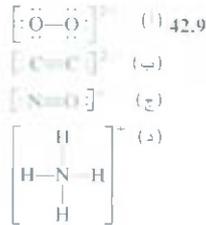


20.9. BF₃. تساهمية. ثلاثي فلوريد البورون. ب. KBr. أيونية. بروميد اليوتاسيوم. 26.9 kJ mol⁻¹.

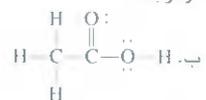


36.9 C—C < Cs—F < Si—Cl < Br—Cl < Cl—Cl < Cl—F < Cl—Cl

قطبية. ج. أيونية. د. تساهمية قطبية.



44.9. لا توجد أي ذرة O لديها أكت. ثماني. ممثل: تكون ذرة H واحدة رابطة مزدوجة.

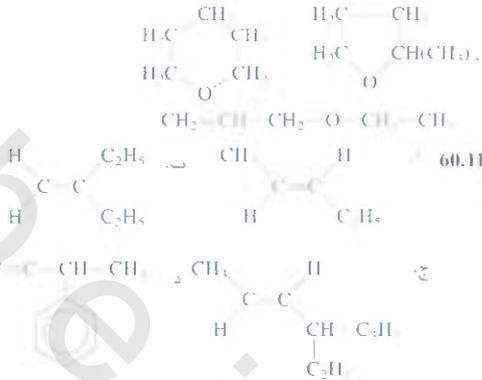


48.9. أ. ذرة C لها زوج غير رابط. 2. الشحنة السالبة تكون على ذرة C الأقل

كهروسالبية.

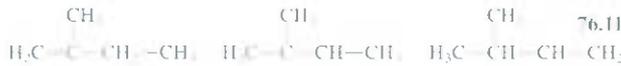
8.7. $5.8 \times 10^{-4} \text{ s}$. ب. $1.22 \times 10^8 \text{ nm}$. 10.7. 2.5 min. $4.95 \times 10^{-4} \text{ s}$. ج. $4.0 \times 10^2 \text{ nm}$. ب. $5.0 \times 10^{19} \text{ J}$. 18.7. $1.2 \times 10^2 \text{ nm}$. 20.7. $3.70 \times 10^{-7} \text{ nm}$. ب. $3.70 \times 10^2 \text{ nm}$. UV. ج. $5.38 \times 10^{-19} \text{ J}$. 26.7. استخدم المنسور. 28.7. قارن صيف الانبعاث مع تلك الموجودة على الأرض للعناصر المعروفة. $0.7 \times 10^{19} \text{ J}$. 32.7. 486 nm . $6.17 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. 34.7. $3.7 \times 10^8 \text{ nm}$. 40.7. $3.7 \times 10^8 \text{ nm}$. $1.7 \times 10^{23} \text{ nm}$. 54.7. 1.0×10^{-1} . 2.0×10^{-1} . 3.0×10^{-1} . 4.0×10^{-1} . 5.0×10^{-1} . 6.0×10^{-1} . 7.0×10^{-1} . 8.0×10^{-1} . 9.0×10^{-1} . 1.0×10^0 . 1.1×10^0 . 1.2×10^0 . 1.3×10^0 . 1.4×10^0 . 1.5×10^0 . 1.6×10^0 . 1.7×10^0 . 1.8×10^0 . 1.9×10^0 . 2.0×10^0 . 2.1×10^0 . 2.2×10^0 . 2.3×10^0 . 2.4×10^0 . 2.5×10^0 . 2.6×10^0 . 2.7×10^0 . 2.8×10^0 . 2.9×10^0 . 3.0×10^0 . 3.1×10^0 . 3.2×10^0 . 3.3×10^0 . 3.4×10^0 . 3.5×10^0 . 3.6×10^0 . 3.7×10^0 . 3.8×10^0 . 3.9×10^0 . 4.0×10^0 . 4.1×10^0 . 4.2×10^0 . 4.3×10^0 . 4.4×10^0 . 4.5×10^0 . 4.6×10^0 . 4.7×10^0 . 4.8×10^0 . 4.9×10^0 . 5.0×10^0 . 5.1×10^0 . 5.2×10^0 . 5.3×10^0 . 5.4×10^0 . 5.5×10^0 . 5.6×10^0 . 5.7×10^0 . 5.8×10^0 . 5.9×10^0 . 6.0×10^0 . 6.1×10^0 . 6.2×10^0 . 6.3×10^0 . 6.4×10^0 . 6.5×10^0 . 6.6×10^0 . 6.7×10^0 . 6.8×10^0 . 6.9×10^0 . 7.0×10^0 . 7.1×10^0 . 7.2×10^0 . 7.3×10^0 . 7.4×10^0 . 7.5×10^0 . 7.6×10^0 . 7.7×10^0 . 7.8×10^0 . 7.9×10^0 . 8.0×10^0 . 8.1×10^0 . 8.2×10^0 . 8.3×10^0 . 8.4×10^0 . 8.5×10^0 . 8.6×10^0 . 8.7×10^0 . 8.8×10^0 . 8.9×10^0 . 9.0×10^0 . 9.1×10^0 . 9.2×10^0 . 9.3×10^0 . 9.4×10^0 . 9.5×10^0 . 9.6×10^0 . 9.7×10^0 . 9.8×10^0 . 9.9×10^0 . 1.0×10^1 . 1.1×10^1 . 1.2×10^1 . 1.3×10^1 . 1.4×10^1 . 1.5×10^1 . 1.6×10^1 . 1.7×10^1 . 1.8×10^1 . 1.9×10^1 . 2.0×10^1 . 2.1×10^1 . 2.2×10^1 . 2.3×10^1 . 2.4×10^1 . 2.5×10^1 . 2.6×10^1 . 2.7×10^1 . 2.8×10^1 . 2.9×10^1 . 3.0×10^1 . 3.1×10^1 . 3.2×10^1 . 3.3×10^1 . 3.4×10^1 . 3.5×10^1 . 3.6×10^1 . 3.7×10^1 . 3.8×10^1 . 3.9×10^1 . 4.0×10^1 . 4.1×10^1 . 4.2×10^1 . 4.3×10^1 . 4.4×10^1 . 4.5×10^1 . 4.6×10^1 . 4.7×10^1 . 4.8×10^1 . 4.9×10^1 . 5.0×10^1 . 5.1×10^1 . 5.2×10^1 . 5.3×10^1 . 5.4×10^1 . 5.5×10^1 . 5.6×10^1 . 5.7×10^1 . 5.8×10^1 . 5.9×10^1 . 6.0×10^1 . 6.1×10^1 . 6.2×10^1 . 6.3×10^1 . 6.4×10^1 . 6.5×10^1 . 6.6×10^1 . 6.7×10^1 . 6.8×10^1 . 6.9×10^1 . 7.0×10^1 . 7.1×10^1 . 7.2×10^1 . 7.3×10^1 . 7.4×10^1 . 7.5×10^1 . 7.6×10^1 . 7.7×10^1 . 7.8×10^1 . 7.9×10^1 . 8.0×10^1 . 8.1×10^1 . 8.2×10^1 . 8.3×10^1 . 8.4×10^1 . 8.5×10^1 . 8.6×10^1 . 8.7×10^1 . 8.8×10^1 . 8.9×10^1 . 9.0×10^1 . 9.1×10^1 . 9.2×10^1 . 9.3×10^1 . 9.4×10^1 . 9.5×10^1 . 9.6×10^1 . 9.7×10^1 . 9.8×10^1 . 9.9×10^1 . 1.0×10^2 . 1.1×10^2 . 1.2×10^2 . 1.3×10^2 . 1.4×10^2 . 1.5×10^2 . 1.6×10^2 . 1.7×10^2 . 1.8×10^2 . 1.9×10^2 . 2.0×10^2 . 2.1×10^2 . 2.2×10^2 . 2.3×10^2 . 2.4×10^2 . 2.5×10^2 . 2.6×10^2 . 2.7×10^2 . 2.8×10^2 . 2.9×10^2 . 3.0×10^2 . 3.1×10^2 . 3.2×10^2 . 3.3×10^2 . 3.4×10^2 . 3.5×10^2 . 3.6×10^2 . 3.7×10^2 . 3.8×10^2 . 3.9×10^2 . 4.0×10^2 . 4.1×10^2 . 4.2×10^2 . 4.3×10^2 . 4.4×10^2 . 4.5×10^2 . 4.6×10^2 . 4.7×10^2 . 4.8×10^2 . 4.9×10^2 . 5.0×10^2 . 5.1×10^2 . 5.2×10^2 . 5.3×10^2 . 5.4×10^2 . 5.5×10^2 . 5.6×10^2 . 5.7×10^2 . 5.8×10^2 . 5.9×10^2 . 6.0×10^2 . 6.1×10^2 . 6.2×10^2 . 6.3×10^2 . 6.4×10^2 . 6.5×10^2 . 6.6×10^2 . 6.7×10^2 . 6.8×10^2 . 6.9×10^2 . 7.0×10^2 . 7.1×10^2 . 7.2×10^2 . 7.3×10^2 . 7.4×10^2 . 7.5×10^2 . 7.6×10^2 . 7.7×10^2 . 7.8×10^2 . 7.9×10^2 . 8.0×10^2 . 8.1×10^2 . 8.2×10^2 . 8.3×10^2 . 8.4×10^2 . 8.5×10^2 . 8.6×10^2 . 8.7×10^2 . 8.8×10^2 . 8.9×10^2 . 9.0×10^2 . 9.1×10^2 . 9.2×10^2 . 9.3×10^2 . 9.4×10^2 . 9.5×10^2 . 9.6×10^2 . 9.7×10^2 . 9.8×10^2 . 9.9×10^2 . 1.0×10^3 . 1.1×10^3 . 1.2×10^3 . 1.3×10^3 . 1.4×10^3 . 1.5×10^3 . 1.6×10^3 . 1.7×10^3 . 1.8×10^3 . 1.9×10^3 . 2.0×10^3 . 2.1×10^3 . 2.2×10^3 . 2.3×10^3 . 2.4×10^3 . 2.5×10^3 . 2.6×10^3 . 2.7×10^3 . 2.8×10^3 . 2.9×10^3 . 3.0×10^3 . 3.1×10^3 . 3.2×10^3 . 3.3×10^3 . 3.4×10^3 . 3.5×10^3 . 3.6×10^3 . 3.7×10^3 . 3.8×10^3 . 3.9×10^3 . 4.0×10^3 . 4.1×10^3 . 4.2×10^3 . 4.3×10^3 . 4.4×10^3 . 4.5×10^3 . 4.6×10^3 . 4.7×10^3 . 4.8×10^3 . 4.9×10^3 . 5.0×10^3 . 5.1×10^3 . 5.2×10^3 . 5.3×10^3 . 5.4×10^3 . 5.5×10^3 . 5.6×10^3 . 5.7×10^3 . 5.8×10^3 . 5.9×10^3 . 6.0×10^3 . 6.1×10^3 . 6.2×10^3 . 6.3×10^3 . 6.4×10^3 . 6.5×10^3 . 6.6×10^3 . 6.7×10^3 . 6.8×10^3 . 6.9×10^3 . 7.0×10^3 . 7.1×10^3 . 7.2×10^3 . 7.3×10^3 . 7.4×10^3 . 7.5×10^3 . 7.6×10^3 . 7.7×10^3 . 7.8×10^3 . 7.9×10^3 . 8.0×10^3 . 8.1×10^3 . 8.2×10^3 . 8.3×10^3 . 8.4×10^3 . 8.5×10^3 . 8.6×10^3 . 8.7×10^3 . 8.8×10^3 . 8.9×10^3 . 9.0×10^3 . 9.1×10^3 . 9.2×10^3 . 9.3×10^3 . 9.4×10^3 . 9.5×10^3 . 9.6×10^3 . 9.7×10^3 . 9.8×10^3 . 9.9×10^3 . 1.0×10^4 . 1.1×10^4 . 1.2×10^4 . 1.3×10^4 . 1.4×10^4 . 1.5×10^4 . 1.6×10^4 . 1.7×10^4 . 1.8×10^4 . 1.9×10^4 . 2.0×10^4 . 2.1×10^4 . 2.2×10^4 . 2.3×10^4 . 2.4×10^4 . 2.5×10^4 . 2.6×10^4 . 2.7×10^4 . 2.8×10^4 . 2.9×10^4 . 3.0×10^4 . 3.1×10^4 . 3.2×10^4 . 3.3×10^4 . 3.4×10^4 . 3.5×10^4 . 3.6×10^4 . 3.7×10^4 . 3.8×10^4 . 3.9×10^4 . 4.0×10^4 . 4.1×10^4 . 4.2×10^4 . 4.3×10^4 . 4.4×10^4 . 4.5×10^4 . 4.6×10^4 . 4.7×10^4 . 4.8×10^4 . 4.9×10^4 . 5.0×10^4 . 5.1×10^4 . 5.2×10^4 . 5.3×10^4 . 5.4×10^4 . 5.5×10^4 . 5.6×10^4 . 5.7×10^4 . 5.8×10^4 . 5.9×10^4 . 6.0×10^4 . 6.1×10^4 . 6.2×10^4 . 6.3×10^4 . 6.4×10^4 . 6.5×10^4 . 6.6×10^4 . 6.7×10^4 . 6.8×10^4 . 6.9×10^4 . 7.0×10^4 . 7.1×10^4 . 7.2×10^4 . 7.3×10^4 . 7.4×10^4 . 7.5×10^4 . 7.6×10^4 . 7.7×10^4 . 7.8×10^4 . 7.9×10^4 . 8.0×10^4 . 8.1×10^4 . 8.2×10^4 . 8.3×10^4 . 8.4×10^4 . 8.5×10^4 . 8.6×10^4 . 8.7×10^4 . 8.8×10^4 . 8.9×10^4 . 9.0×10^4 . 9.1×10^4 . 9.2×10^4 . 9.3×10^4 . 9.4×10^4 . 9.5×10^4 . 9.6×10^4 . 9.7×10^4 . 9.8×10^4 . 9.9×10^4 . 1.0×10^5 . 1.1×10^5 . 1.2×10^5 . 1.3×10^5 . 1.4×10^5 . 1.5×10^5 . 1.6×10^5 . 1.7×10^5 . 1.8×10^5 . 1.9×10^5 . 2.0×10^5 . 2.1×10^5 . 2.2×10^5 . 2.3×10^5 . 2.4×10^5 . 2.5×10^5 . 2.6×10^5 . 2.7×10^5 . 2.8×10^5 . 2.9×10^5 . 3.0×10^5 . 3.1×10^5 . 3.2×10^5 . 3.3×10^5 . 3.4×10^5 . 3.5×10^5 . 3.6×10^5 . 3.7×10^5 . 3.8×10^5 . 3.9×10^5 . 4.0×10^5 . 4.1×10^5 . 4.2×10^5 . 4.3×10^5 . 4.4×10^5 . 4.5×10^5 . 4.6×10^5 . 4.7×10^5 . 4.8×10^5 . 4.9×10^5 . 5.0×10^5 . 5.1×10^5 . 5.2×10^5 . 5.3×10^5 . 5.4×10^5 . 5.5×10^5 . 5.6×10^5 . 5.7×10^5 . 5.8×10^5 . 5.9×10^5 . 6.0×10^5 . 6.1×10^5 . 6.2×10^5 . 6.3×10^5 . 6.4×10^5 . 6.5×10^5 . 6.6×10^5 . 6.7×10^5 . 6.8×10^5 . 6.9×10^5 . 7.0×10^5 . 7.1×10^5 . 7.2×10^5 . 7.3×10^5 . 7.4×10^5 . 7.5×10^5 . 7.6×10^5 . 7.7×10^5 . 7.8×10^5 . 7.9×10^5 . 8.0×10^5 . 8.1×10^5 . 8.2×10^5 . 8.3×10^5 . 8.4×10^5 . 8.5×10^5 . 8.6×10^5 . 8.7×10^5 . 8.8×10^5 . 8.9×10^5 . 9.0×10^5 . 9.1×10^5 . 9.2×10^5 . 9.3×10^5 . 9.4×10^5 . 9.5×10^5 . 9.6×10^5 . 9.7×10^5 . 9.8×10^5 . 9.9×10^5 . 1.0×10^6 . 1.1×10^6 . 1.2×10^6 . 1.3×10^6 . 1.4×10^6 . 1.5×10^6 . 1.6×10^6 . 1.7×10^6 . 1.8×10^6 . 1.9×10^6 . 2.0×10^6 . 2.1×10^6 . 2.2×10^6 . 2.3×10^6 . 2.4×10^6 . 2.5×10^6 . 2.6×10^6 . 2.7×10^6 . 2.8×10^6 . 2.9×10^6 . 3.0×10^6 . 3.1×10^6 . 3.2×10^6 . 3.3×10^6 . 3.4×10^6 . 3.5×10^6 . 3.6×10^6 . 3.7×10^6 . 3.8×10^6 . 3.9×10^6 . 4.0×10^6 . 4.1×10^6 . 4.2×10^6 . 4.3×10^6 . 4.4×10^6 . 4.5×10^6 . 4.6×10^6 . 4.7×10^6 . 4.8×10^6 . 4.9×10^6 . 5.0×10^6 . 5.1×10^6 . 5.2×10^6 . 5.3×10^6 . 5.4×10^6 . 5.5×10^6 . 5.6×10^6 . 5.7×10^6 . 5.8×10^6 . 5.9×10^6 . 6.0×10^6 . 6.1×10^6 . 6.2×10^6 . 6.3×10^6 . 6.4×10^6 . 6.5×10^6

ج. فينول. 58.11 الصيغة التجريبية والحزبية: C_6H_5O



62.11 $C_6H_{11}CHO$ كحول. ب. إيثر. ج. الدهايد. د. حمض

كربوكسيلي. هـ. أمين. 66.11 تحوّل الأحماض في عصير الليمون الأمينات إلى أملاح الأمونيوم التي لها ضغوط بخارية منخفضة جدًا. 68.11 ميثان (CH_4) .
إيثانول (C_2H_5OH) . ميثانول (CH_3OH) . إيزوبروبانول (C_3H_7OH) .
جلايكول الإيثيلين. $(HOCH_2CH_2OH)$. نبتالين $(C_{10}H_8)$.
حمض الاستيك. (CH_3COOH) . 70.11 واحد. ب. اثنان. ج. خمسة.
ينحل Br إلى ذرات Br التي تتفاعل مع CH_4 لتكوين CH_3Br و HBr . 74.11.
72.11 تفاعل بين جلسرول والحمض الكربوكسيلي لتكوين الأستر. د. دهن أو زيت
(انظر المسألة لمعرفة الشكل البنائي) $NaOH(aq)$
جلسرول $3 RCOO Na$ (صابون) ج. الجزيئات التي لديها عدد أكبر من روابط
 $C-C$ يكون رصها أصعب. ونتيجة لهذا فإن درجات انصهارها أقل. د. استخدم
 H_2 ومحرر. هـ. 123.



78.11 $CH_3CH(OH)CH_3$ أو $CH_3CH_2CH_2OH$

الفصل 12

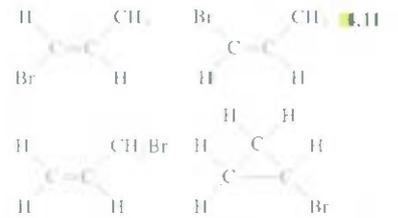
8.12 ميثان: له أقل درجة غليان. 10.12 قوى تبعثرية. ب. قوى تبعثرية. وقوى
ثنائي القطب-ثنائي القطب. ج. الفرع نفسه. ب. د. قوى أيونية وتبعثرية. هـ. قوى
تبعثرية. 12.12. ج. 14.12 البيوتانول فقط يستطيع تكوين روابط هيدروجينية.
لذلك فإن له درجة غليان أعلى. 16.12. Xe. قوى تبعثرية أعلى. ب. CS_2 . قوى
تبعثرية أعلى. ج. I_2 . قوى تبعثرية أعلى. د. LiF. مركب أيوني. هـ. NH. رابطة
هيدروجينية. 18.12. أ. روابط هيدروجينية. قوى تبعثرية. ب. قوى تبعثرية. ج. قوى
تبعثرية. د. قوى تجاذب للرابطة التساهمية. 20.12 المركب الذي لا يسار يمكن
أن يكون روابط هيدروجينية مع نفسه. روابط هيدروجينية بينية. 32.12 لزوجه بين
لزوجة الإيثانول والجلسرول. 36.12 أيونية. 38.12 تساهمية. 40.12 معدنية.
Be معدنية. B جزئية. O جزئية. I جزئية. Ne ذرية. 42.12 تساهمية. Si.
C. جزئية. SiH_4 . P_4O_{10} . CO_2 . HBr . Sn . مركب بسيط: كرة واحدة. مكعب
مركزي الجسم. كرتان: مكعب مركزي الأوجه أربع كرات.

46.12 $atom\ mol^{-1} \times 10^{-20} \times 6.02 \times 10^{23} = 48.12$ pm 458. 50.12 XY 52.12 ترتبط كل
ذرة كربون في الماس بروابط تساهمية مع أربع ذرات كربون أخرى. الجرافيت لديه
إلكترونات حرة الحركة. 72.12. 2670 kJ mol⁻¹. 74.12. 47.03 kJ mol⁻¹. 76.12 الخطوة
الأولى. التجميد. الخطوة الثانية. التسامي. 78.12 لأن الحرارة الزائدة تتحرر
عندما يتكاثف البخار عند 100 C. 80.12. 331 mmHg. 84.12 الضغط الواقع من
الشفرات على الثلج يقلل درجة انصهار الثلج: لأن الطبقة الرقيقة من الماء الساخن
بين الشفرات والثلج تخفف الاحتكاك لحرارة التزلق.

زاوية الرابطة العادية لمادة هكساجون هي 60°. وعلى كل حال. فإن وجود الرابطة
الثابتة يتطلب زاوية مقدارها 180°. خطي. لذا. سيكون هناك إجهاد كبير في
الجزيء. وعليه. يكون الجزيء نشيطًا جدًا. كسر الرابطة لتقليل الإجهاد. 90.10 إن
بنافويس يشير إلى وجود أربعة أزواج من الإلكترونات على ذرتي الأكسجين. ومن
الجميل 5.10 نرى أن هناك ثمانية إلكترونات تكافؤ موجودة في أفلاك π_{2p} . π_{2p}^* .
 π_{2p} . π_{2p}^* . ولإلكترونات جميعها التي يجب أن تصبح مزدوجة. فإننا نحتاج
إلى طاقة لقلب الإلكترون في أحد الأفلاك الجزيئية غير الرابطة π_{2p}^* أو π_{2p}^* .
ووفق لقاعدة هند. فن هذا الترتيب أقل ثباتًا من ترتيب الحالة الأرضية المستقرة.
ويشير بناء لويس مبين هنا إلى الحالة المثارة لجزيء الأكسجين. 92.10. مع أن
ذرات O لها تهجين sp^3 . فإنها محجوزة في بناء مستوي بحلقات البنزين. والجزيء
متمثل ولا يمتلك عزما قطبيًا. ب. 2) رابطة σ و 6) روابط π .

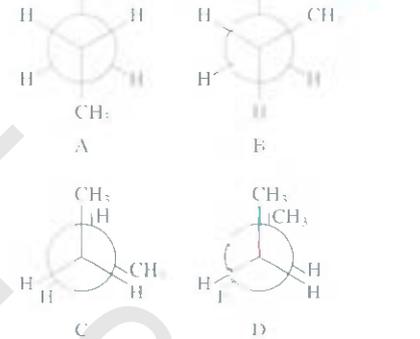
الفصل 11

7.11 $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$; $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$; $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$
 $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$



15.11 الكين أو سايتلو الكان. ب. الكانين. ج. الكان. د. مثل. هـ. الكانين.

8.11



يقال ثبات من A إلى D 20.11 زاوية الرابطة صغيرة جدًا. 22.11. هـ. الكان
أما. هـ. الكين. يتفاعل الألكين فقط مع هاليد الهيدروجين.

4.11 630.8 kJ mol⁻¹. 26.11. أ. سيس 2.1 ثنائي كلوروسايكلوبروبان.
ب. ضرووق 2.1 ثنائي كلوروسايكلوبروبان. 28.11. 2. ميثيل بنتان.
ب. 2. 4 ثلاثي ميثيل هكسان. ج. 3-إيثيل هكسان. د. 3. برومو 1. بنتين.
هـ. 2. بنتانين. 32.11. 3.1. ثنائي كلورو 4. ميثيل بنزين.
ب. 2. إيثيل 4.1. قاتي نيتروبنزين. ج. 4. 2. 1. 5. 4. رباعي ميثيل بنزين.
د. 3-كيتيل 1. بيوتين. 36.11. أ. إيثر. ب. أمين. ج. الدهايد. د. كيتون.
هـ. حمض كربوكسيلي. و. الكحول. ز. حمض أميني. أمين وحمض كربوكسيلي.
48.11 $HCOOH + CH_3OH \rightarrow HCOOCH_3 + H_2O$ ميثل فورمات.
40.11 $(CH_3)_2CH-O-CH_3$. 42.11. أ. كيتون. ب. أستر. ج. إيثر.
46.11 ترتبط ذرات C مع مجموعة ميثل ومجموعة ميو وذرة
ب. ترتبط ذرات C مع B. 48.11. 174 kJ mol⁻¹. 50.11. $CF_2=CF_2$
52.11. كحول طيبة. ب. خل. ج. كرات النفتالين. د. تصنيع عضوي. هـ. مذيب.
و. مضد للتحمض. ز. غير طبيعي. ح. بوليمر صناعي. 54.11. 3. ب. 16.
ج. 6. 56.11. أ. 3.49 mg. O: 1.33 mg. H: 15.81 mg. C: C_6H_6O .

الفصل 14

- 86.12 أ. سوف يفتي الماء ويتحول إلى بخار. ب. سوف يتحول بخار الماء إلى ثلج. ج. سوف يتبخر الماء السائل. 88.12 أ. روابط تيعثرية وهيدروجينية. ب. روابط تيعثرية. ج. روابط هيدروجينية وأيونية. د. تيعثرية. ه. روابط فلزية.
- 90.12 تكون جزيئات HI روابط هيدروجينية، أما جزيئات HI فلا تكون ذلك.
- 92.12 أ. صلب. ب. بخار. 94.12 درجة الحرارة الحرجة لمركب CO_2 هي 31°C . إن سائل CO_2 في ظفاية الحريق يتحول إلى سائل حرج في أيام الصيف الحارة. 96.12 في البداية، يفتي الماء تحت ضغط منخفض، وخلال الغليان، يبرد الماء ويتجمد. وفي النهاية يتسامى. 98.12 أ. اثنان. ب. الماس. ج. استخدم ضغطاً ودرجة حرارة عالين. 100.12 س: Au؛ ص: Pbs؛ ع: I_2 ؛ هـ: SiO_2 .
- 102.12 $8.3 \times 10^{-3} \text{ atm}$. 104.12 الأيونات الأصغر لها كثافة شحنة عالية وأكثر تأثيراً في ترابط أيون ثنائي القطب. 106.12 $3\text{Hg} + \text{O} \rightarrow 3\text{HgO}$ إن التحول إلى HgO الصلب يغير من توتره السطحي. 108.12 66.8%.
- 110.12 1.69 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ لأنه عندما يتجمد الماء، فإن الحرارة المنطلقة تحمي الفواكه. أيضاً، الثلج الذي يتكون يساعد على عزل الفواكه من خلال العازلة على درجة الحرارة عند 0°C . 114.12 أ. يتكاثف بخار الماء المنطلق من احتراق الميثان على الجدران الخارجية للوعاء البارد. 116.12 يعمل الثلج على تكاثف بخار الماء في الداخل. ولأن الماء ما زال ساخناً، فإنه يبدأ بالغليان عند ضغط منخفض. يجب إخراج الهواء في البداية.
- 118.12 $6.019 \times 10^{23} \text{ Fe atoms mol}^{-1}$. Na.

الفصل 13

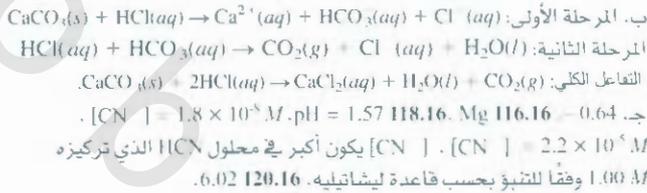
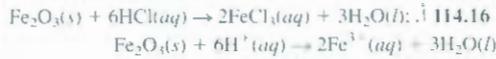
- 8.13 لا يتكون السايكلوهكسان روابط هيدروجينية مع الإيثانول. 10.13 كلما زاد طول السلسلة، يصبح الجزئي غير قطبي، ويمكن لمجموعة OH أن تكون روابط هيدروجينية مع الماء، ولكن بقية المركب لا تستطيع ذلك. 14.13 أ. 25.9 g. ب. $3.77 \times 10^3 \text{ g}$. 16.13 أ. 2.68 m. ب. 7.82 m. 20.13 $5.0 \times 10^3 \text{ m}$. 26.13 45.9 g. 32.13 لأن غاز الأستجين يخرج بالفليان. 34.13 في أسفل المنجم، يكون ضغط ثاني أكسيد الكربون أكبر. والغاز الذائب لا يتصاعد من المحلول. ومع الوقت، يقل الضغط ويتحرر ثاني أكسيد الكربون من المحلول. 36.13 0.28 L. 50.13 1.3×10^3 . 52.13 الإيثانول 30.0 mmHg؛ بروبانول، 26.3 mmHg. 54.13 128 g. 56.13 0.59 m.
- 58.13 120 g m^{-1} . $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. 60.13 -8.6°C . 62.13 $4.3 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$. 64.13 $1.75 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$. 66.13 343 g. 72.13 درجة الغليان. الضغط البخاري، الضغط الإسموزي. 74.13 (ب) < (ج) < (أ). 76.13 0.9420 m. 78.13 7.6 atm. 80.13 1.6 atm. 82.13 3.5 atm. 84.13 104 mmHg.
- ب. 116 mmHg. 86.13 $2.95 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$. 88.13 يفترض أن المركب نقي، مونومر، ولا إلكتروني. 90.13 12.3 M. 92.13 محلول أ: 124 g/mol محلول ب: 248 g/mol. لأن مركب البنزين يكون جزيئات ثنائية. دايمر. 94.13 الغلي تحت ضغط منخفض. ب. سيفلي CO_2 ، ومن ثم يمتد ويبرد. ويتم تكثيف بخار الماء لتكوين الضباب. 96.13 أ. يحتوي ماء البحر كثيراً من المواد الذائبة. ب. تقل ذائبية CO_2 في الماء عند الضغط المنخفض. ج. كثافة المحلول قريبة من كثافة الماء. د. لا تعتمد المولية على درجة الحرارة. هـ. الميثانول متطاير.
- 98.13 65% C_2H_5 ؛ 36% C_2H_5 . 100.13 الصف الأول: إيجابي، إيجابي، الصف الثاني: $\text{A} \leftrightarrow \text{A}$ ، $\text{B} \leftrightarrow \text{B}$ < $\text{B} \leftrightarrow \text{A}$ ، سلبى.
- الصف الثالث: $\text{A} \leftrightarrow \text{A}$ ، $\text{B} \leftrightarrow \text{B}$ < $\text{A} \leftrightarrow \text{B}$. لا انحراف. 102.13 الإيثانول والماء يمتلكان تجاذباً بينياً بحيث يؤدي ذلك إلى تقليل الحجم. 104.13 14.2%.
- 106.13 $V_B = 0.476$ ، $X_A = 0.524$ ، $P_A = 50 \text{ mmHg}$ ، $P_B = 20 \text{ mmHg}$. ج. $P_A = 67 \text{ mmHg}$ ، $P_B = 12 \text{ mmHg}$. 108.13 $1.9 \times 10^2 \text{ mmHg}$. 110.13 4.0 $\times 10^2 \text{ mmHg}$. 0.737 $^\circ\text{C}$.

الفصل 15

- 18.15 $K_f = P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}$ ؛ $K_p = P_{\text{CO}_2} P_{\text{O}_2}$. 12.15 $K_f = P_{\text{CO}_2} P_{\text{O}_2}$. 14.15 $A + D \rightleftharpoons AD$. 16.15 1.08×10^{-3} . 18.15 أ. 2. ب. 0.29. 20.15 0.105 . 22.15 2.05×10^{-3} . 24.15 3.3. 26.15 0.0353.
- 30.15 $[\text{N}_2]$ و $[\text{H}_2]$ سوف يقلان، أما $[\text{NH}_3]$ فسوف يزيد. 32.15 0.50 atm و 0.020 atm. 34.15 0.020×8.58 . 36.15 0.52 . ب. $[\text{CO}] = A$ ، $0.020 \times [\text{H}_2] = M$ ، 0.48 .
- 38.15 $[\text{H}_2\text{O}] = 0.065 \text{ M}$ ، $[\text{CO}_2] = 0.05 \text{ M}$ ، $[\text{H}_2] = [\text{CO}] = 0.21 \text{ M}$. 44.15 أ. تتجه نحو اليمين. ب. لا تأثير. ج. تتجه نحو اليسار. د. لا تأثير. هـ. تتجه نحو اليمين. 48.15 أ. تتجه نحو اليمين. ب. تتجه نحو اليسار. ج. تتجه نحو اليمين. د. تتجه نحو اليسار. هـ. لا تأثير.

$$[H^+] = [H_2PO_4^-] = 0.0239 M; [H_3PO_4] = 0.076 M; 112.16.$$

$$[HPO_4^{2-}] = 6.2 \times 10^{-8} M; [PO_4^{3-}] = 1.2 \times 10^{-18} M$$

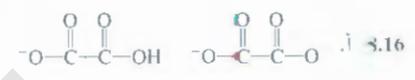


الفصل 17

- 6.17 (أ) و (ج) 8.17, 4.74, أ. التركيز الأعلى. 10.17, 7.03, 12.17, أكثر تأثيراً ضد الحمض المضاف. 14.17, 4.82, ب. pK_a HC 16.17, 4.64, pK_a هي الأقرب لـ pH. 18.17, 90.1, g/mol 20.17, 110, g/mol ب. 1.6×10^{-9} .
- 24.17 CO_2 الموجود في الهواء الجوي يتحول إلى H_2CO_3 الذي يعادل NaOH. 26.17 أحمر. 34.17, 7.8 $\times 10^{-18}$, ب. 1.8×10^{-18} .
- 36.17 $2.6 \times 10^{-6} M$, 38.17, 1.7 $\times 10^{-2}$ g/L 40.17, 2.3×10^{-9} .
- 42.17 $[Sr^{2+}] = 1.6 \times 10^{-2} M$; $[NO_3^-] = 0.076 M$; $[Na^+] = 0.045 M$
- $[F^-] = 1.1 \times 10^{-4} M$, 46.17, 0.013 M, ب. $2.2 \times 10^{-4} M$.
- ج. $3.3 \times 10^{-3} M$, 48.17, $1.0 \times 10^{-5} M$, ب. $1.1 \times 10^{10} M$.
- 52.17 تكوين أيون معقد. أ. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, ب. $[Ag(CN)_2]^-$, ج. $[HgCl_4]^{2-}$
- وللإطلاع على معادلات تكوين الأيونات المعقدة: انظر الجدول 4.17.
- 54.17 $[Cd^{2+}] = 1.1 \times 10^{-18} M$; $[Cd(CN)_4^{2-}] = 4.2 \times 10^{-3} M$; $[CN^-] = 0.48 M$
- 56.17 $3.5 \times 10^{-5} M$, 60.17, 0.01 M.
- 62.17 أيونات الكلور ترسب فقط أيونات Ag, أو اختبار اللهب لأيونات Cu^{2+} .
- 64.17, 1.37, ب. 5.28, ج. 8.85, 66.17, 4.41-2.51, 68.17, 1.28 M.
- 70.17 $[H^+] = 3.0 \times 10^{-13} M$; $[CH_3COO^-] = 0.0500 M$
- 72.17 $[CH_3COOH] = 8.4 \times 10^{-10} M$; $[OH^-] = 0.0335 M$; $[Na^+] = 0.0835 M$
- 74.17, 9.18:9.25, 9.97:13.04.
- 76.17 $[Ag^+] = 2.0 \times 10^{-9} M$; $[Cl^-] = 0.080 M$; $[Zn^{2+}] = 0.070 M$
- 78.17, $[NO_3^-] = 0.060 M$, pH أكبر من 2.68 ولكنها أقل من 8.11.
- 80.17 جميعها ما عدا (أ) 82.17, 2.4×10^{-13} , 84.17 سوف يتكون راسب من
- 86.17 $Fe(OH)_3$ الراسب الأصلي هو Hg_2 . عند تراكيز أعلى من KI. يتشكل الأيون المعقد Hg_2^{2+} لذا، فإن كتلة Hg_2 تقل.
- 88.17 7.82-10.38, 90.17, 1.6×10^{-1} M, ب. 1.6×10^{-1} M, ج. 0.0016%, 92.17
- أ. $MCO_3 + 2HCl \rightarrow MCl_2 + H_2O + CO_2$, $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$
- ب. 197 g/mol, 96.17, 2, 94.17, ب. كبريتيد. ج. يوديد.
- 98.17, 13 mL, 100.17, (ج). 102.17, 1.7×10^{-1} M, ب. لأن $MgCO_3$ ذائب إلى حد ما. ج. 12.40, د. $1.9 \times 10^{-8} M$, هـ. Ca^{2+} لأنها موجودة بكميات كبيرة.
- 106.17 عند $pH = 1.0$: $NH_4^+ - CH_2 - COOH^-$
- عند $pH = 7.0$: $NH_3 - CH_2 - COO^-$; عند $pH = 12.0$: $NH_2 - CH_2 - COO^-$
- 108.17, 4.75, 110.17, 6.2×10^{-12}

- 15-52 لا تغيير. 15-52. أ. تتجه نحو اليمين. ب. لا تأثير. ج. لا تأثير. د. تتجه نحو اليسار. هـ. تتجه نحو اليمين. و. تتجه نحو اليسار. ز. تتجه نحو اليمين. 54.15, أ. 0.1 atm , 0.24 atm , NO. ب. 0.017, 56.15, أ. لا. ب. نعم.
- 15-52. أ. 8×10^{-44} . ب. يحتاج التفاعل إلى الطاقة ليعبدأ. 60.15, أ. 1.7, ب. 0.81 atm , 0.69 atm , $P_A = 0.69 \text{ atm}$, $P_B = 0.81 \text{ atm}$, 1.5×10^5 .
- 15-66. أ. 1.67 atm, 1 Cl, 0.049 atm, Cl_2 : 0.28 atm, H_2 : 66.15, 50 atm.
- 15-68. أ. 3.84×10^{-3} , 70.15, 3.13.
- 15-70. أ. $4.40 \times 10^{-3} \text{ atm}$, NH_3 : 0.366 atm, H_2 : 0.860 atm.
- 15-76. 15.53, 76.15, 0.49, أ. 0.23, ج. 0.037, د. 0.037 mol.
- 15-82. $[H^+] = 0.825 M$, $[I^-] = 0.182 M$, $[H_2] = 0.070 M$.
- 15-82.15, (ج). يغمق اللون. ب. يزداد. ج. يقل. د. يزداد. هـ. لا تتغير.
- 15-84. K أكثر تطايراً من Na. لذلك، فإن إزالته يدفع الاتزان نحو اليمين.
- 15-84. أ. درجة حرارة عالية وضغط منخفض. ب. أ. 1.4×10^4 .
- ii. H_2 : 39 atm, CO : 13 atm, CH_4 : 1.2 atm, 90.15, أ. يتفاعل Ni مع C فوق $50^\circ C$. ب. التحل تفاعل ماص للحرارة. سخن $Ni(CO)_4$ فوق $200^\circ C$, 92.15, $K_p = 2.6 \times 10^{-8}$, $K_c = 1.1 \times 10^{-7}$, أ. 22 mg/m^3 ; 2.2 g .
- 94.15 $[NH_3] = 0.042 M$; $[N_2] = 0.086 M$; $[H_2] = 0.26 M$
- 94.15 $[NO_2] = 0.0678 M$, $[N_2O_4] = 0.996 M$. سوف يصبح اللون أغمق.
- 15-84. أ. إذا افترضنا أن $\Delta H > 0$ وأن $T_2 > T_1$, فإن المعادلة تتنبأ بأن $K_2 > K_1$ وفقاً لتعاقد ليشاتيليه. ب. 43.4 kJ/mol , 100.15, 4.0.

الفصل 16

- 16-4. أ. أيون النيتريت، NO_2^- . ب. أيون كبريتات الهيدروجين: HSO_4^- . ج. أيون كبريتيد الهيدروجين: HS. د. أيون سيانيد: CN^- .
- هـ. أيون الفورمات: $HCOO^-$. 6.16 H_2S . ب. H_2CO_3 . ج. HCO_3^- . د. H_3PO_4 . هـ. H_3PO_4 و HPO_4^{2-} . ز. H_2SO_4 . ح. HSO_4^- . ط. HNO_2 . ي. HSO_3^- .
- 3.16 أ. 
- ب. الحمض: H^+ و $H_2C_2O_4$. القاعدة: $C_2O_4^{2-}$; حمض وقاعدة $HCCO_4$.
- 6.16 أ. $6.3 \times 10^{-9} M$, ب. $1.0 \times 10^{-16} M$. ج. $2.7 \times 10^{-6} M$, 18.16, 6.72.
- 20.16 أ. حمضية. ب. متعادلة. ج. قاعدية. 22.16 $1.98 \times 10^{-3} \text{ mol}$; 4.44 g.
- 4.16 2.2×10^{-4} , 30.16, 1. (ج) 2. (ب) و (د). 32.16, أ. قاعدة قوية. ب. قاعدة ضعيفة. ج. قاعدة ضعيفة. د. قاعدة ضعيفة. هـ. قاعدة قوية.
- 4.16 أ. خطأ. ب. صح. ج. صح. د. خطأ. 36.16 إلى اليسار.
- 42.16 $[H^+] = [CH_3COO^-] = 10^{-4} \times 5.8 M$; $[CH_3COOH] = 0.0181 M$
- 4.16 $2.3 \times 10^{-3} M$, 46.15, 3.5%, ب. 9.0%, ج. 33%, د. 79%. إن مقدار التآين يزيد مع تخفيف المحلول. 48.16, أ. 3.9%, ب. 0.3%.
- 2.16 $[H^+] = [HCO_3^-] = 1.0 \times 10^{-4} M$; $[CO_3^{2-}] = 4.8 \times 10^{-11} M$
- 6.16 7.1×10^{-7} , 58.16, 1.5%, 62.16, $H_2SO_4 > H_2SeO_4$.
- ب. $H_3AsO_4 > H_3PO_4$, 64.16 أيون الفينول فقط يمكن أن يثبت بالرنين. 72.16 $HX < HY < HZ$, 74.16, 4.82, 76.16, 7. $AlCl_3$ حمض لويس، أمّا Cl^- فهي قاعدة لويس. 82.16 CO_2 و BF_3 , 84.16, 0.106, 86.16, 88.16, لا.
- 40.16 CrO أيوني وقاعدي. CrO_3 تساهمي وحمضي. 92.16, 4.0×10^{-2} .
- 4.16 $[Na^+] = 0.200 M$; $[HCO_3^-] = 4.6 \times 10^{-3} M$; 96.16, 0.028.
- 4.16 $[H_2CO_3] = 2.4 \times 10^{-8} M$; $[OH^-] = 4.6 \times 10^{-3} M$; $[H^+] = 2.2 \times 10^{-12} M$
- 8.16 $NaCN + HCN \rightleftharpoons NaC \equiv N + HCl$ فإنه يتحول إلى الطور البخاري.
- 10.16 1.000, 102.16, أ. يزداد. ب. يقل. ج. لا تأثير. د. يزداد.
- 14.16 1.6×10^{-4} , 106.15, 4.40, 108.16, NH_3 , 21 mL.

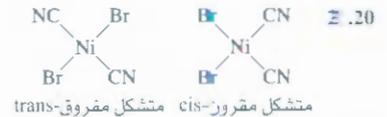
الحل 20

- 52.21 يمكن عمل معادلة مع مبدأ باولي في الاستبعاد للنوى. 54.21 أ. 0.343 mCi.
ب. $^{237}_{83}\text{Np} \rightarrow ^4_2\alpha + ^{233}_{81}\text{Pa}$. 56.21 $1.040 \times 10^{12} \text{ J/nucleon}$.
ج. $1.111 \times 10^{12} \text{ J/nucleon}$.
د. $^{18}_8\text{O} + ^3_2\text{He} \rightarrow ^{21}_{10}\text{Ne}$. 58.21 $1.410 \times 10^{11} \text{ J/nucleon}$.
60.21 تقدير الأعمار باستخدام ظاهرة النشاط الإشعاعي. 62.21 أ. $^{209}_{83}\text{Bi}(\alpha, 2n)^{211}_{85}\text{At}$.
ب. $^{209}_{83}\text{Bi} + ^4_2\alpha \rightarrow ^{211}_{85}\text{At} + 2^1_0n$. 64.21 لأن الشمس لها قوة جذب أكبر على الأجسام.
66.21 $2.77 \times 10^3 \text{ yr}$. 68.21 $^{40}_{19}\text{Kr} \rightarrow ^{40}_{18}\text{Ar} + ^0_{-1}\beta$.
ب. 70.21 $3.0 \times 10^9 \text{ yr}$.
ج. 74.21 2.7×10^{14} ^{131}I atoms. 72.21 $4.06 \times 10^6 \text{ kJ}$.
76.21 جميعها ما عدا طاقة الوضع. 78.21 $^{232}_{90}\text{Th}$ و $^{238}_{92}\text{U}$.
80.21 $8.3 \times 10^{-4} \text{ nm}$. 82.21 ^1_1H . 84.21 النيوترونات المتردة عملت على حدوث تفاعل نووي متسلسل. 86.21 $2.1 \times 10^2 \text{ g/mol}$. 88.21 معظم الأضرار الناتجة عن مفاعلات الطاقة النووية نوقشت في الفترة 5.21. ومع ذلك، فإن الطاقة النووية لها تأثيرات قليلة في ظاهرة احتراق الأرض. الدفينة. مقارنة بطاقة الفحم.
90.21 أ. $^{238}_{94}\text{Pu} \rightarrow ^4_2\text{He} + ^{234}_{92}\text{U}$.
ب. 0.53 mW / 10 yr ; 0.58 mW / t ; 0.49 rem .

الفصل 22

- 8.22 $\text{CH}_2=\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2$. 10.22 إضافة باستخدام مونمرات ستايرين 12.22 أ. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. ب. $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$.
22.22 عند 35°C يبدأ الأيزيم بالفساد. 28.22 تتألف البروتينات من 20 حمضاً أمينياً. وتتكون الأحماض النووية من 4 وحدات بنائية فقط هي: البيورينات، والبيريميديات، والسكر، ومجموعة الفوسفات. 30.22 زوج القاعدة C-G له 3 روابط هيدروجينية. زوج القاعدة A-T له رابطتان هيدروجينيتان. والعينة التي تحتوي على أزواج أكثر من C-G يكون لها درجة انصهار أعلى. 32.22 عضلات الساق نشطة. وسرعة التمثيل الغذائي فيها أكبر. ويكون تركيز الميوجلوبين أعلى. ووجود الحديد فيها يعطي اللحم لوناً داكناً. 34.22 الحشرات لديها دم لا يحتوي على هيموجلوبين. ولا يبدو أن حشرة بحجم الإنسان قد تحصل على كمية كافية من الأكسجين للتمثيل الغذائي بالانتشار. 36.22 يوجد 4 ذرات Fe لكل جزيء هيموجلوبين. 38.22 غالباً قوى تبعية 22. 40 - Val Gly - Ala - Leu - Leu - His - Glu - Phe - Ala - Gly.
42 Val لا؛ لأن الأنزيمات تؤثر فقط في واحد من المتشكلات للمركب.
44 عندما يرتبط ديوكسي هيموجلوبين مع الأكسجين، يحدث تغير بنائي بسبب تأثير التعاونية التي تؤدي إلى تكسر البلورة. ولأن الميوجلوبين يتكون من وحدة فرعية واحدة فقط. فلا يحدث تغير بنائي عندما يتحول ديوكسي ميوجلوبين إلى أوكسي ميوجلوبين. 46. 22 إن وجود سلسلة من قاعدتين فقط لتحديد حمض أميني معين لديه احتمالية 4^2 أو 16 احتمالاً. وهذا ليس كافياً لاختيار 20 حمضاً أمينياً. أما وجود سلسلة من ثلاث قواعد، فإنها تعطي 4^3 أو 64 احتمالاً. وهذا أكثر من المطلوب.
48. 22 نعم؛ لأن $\Delta G < 0$. إذا انخفضت درجة الحرارة. تصبح ΔG أقل سالبية. ويصبح التفاعل في الاتجاه المعاكس تلقائياً، ويحدث الفساد في النهاية.

20. 1 + 3. ب. 6. ج. أوكسالات. 14.20 أ. $\text{Na}: +1$; $\text{Mo}: +6$. ب. $\text{Mg}: +2$; $\text{W}: +6$. ج. $\text{Fe}: +2$; $\text{K}: +1$.
20. 1 أ. سيس = ثنائي كلورو بس. إيثيلين ثنائي أمين. كوبالت III. ب. كلوريد خماسي أمين كلورو بلاتين IV. ج. كلوريد سداسي أمين كوبالت III. د. ثوريد خماسي أمين كلورو كوبالت III. هـ. ثوروك ثنائي أمين ثنائي كلورو بلاتين II.
20. 1 أ. $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}]^+$. ب. $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. ج. $[\text{Cr}(\text{CN})_4]^{2-}$. د. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2+}$.
2. أ. 2. ب. 2.



20. 2. CN^- هي متصلة قوية المجال. ويحدث الامتصاص بالقرب من طرف الطلة الأعلى في الطيف الأزرق. ويظهر الأيون المعقد باللون الأصفر. والماء متصلة عيف المجال ويحدث الامتصاص في الجزء الأحمر أو البرتقالي في الطيف. ونتيجة لذلك، يظهر الأيون المعقد باللون الأخضر أو الأزرق. 30.20 أ. إلكترونان منفردان في اتجاه الغزل نفسه. ب. 4 إلكترونات منفردة في اتجاه الغزل نفسه. 32.20: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^{2+}$. 36.20. نستخدم $^{14}\text{CN}^-$ الموسومة في NaCN .
3. 20 أولاً يتكون $\text{Cu}(\text{CN})_2$ لونه أبيض. ثم يذوب ثانية ليكون $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$.
4. 20 1.4×10^{22} . 42.20 6.7×10^{31} . 44.20 إن أيون $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ معقد ذو غزل مرتفع. يحتوي على خمسة إلكترونات غير مزدوجة لها الغزل نفسه. 46.20 سوف تمتد هذه عند أطوال موجية أطول:
أ. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ب. $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ج. $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. 48.20 أ. $4\text{Au}(s) + 8\text{CN}^-(aq) + \text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow 4[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}(aq) + 4\text{OH}^-(aq)$.
ب. $\text{Zn}(s) + 2[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}(aq) \rightarrow [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}(aq) + 2\text{Au}(s)$.
ج. حطي (Au له تهجين sp) 50.20 $\text{Mn}^{2+}(3d^5)$ لأنه أقل ثباتاً من $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$.
20. 20. EDTA تحجز الأيونات المعدنية مثل Ca^{2+} و Mg^{2+} الضرورية لنمو البكتيريا ووظيفتها. 54.20. 3. 56.20 أ هو متشكّل مفروق، في حين II متشكّل مفروق.
8. 20 $[\text{Ag}^+] = 2.2 \times 10^{-20} \text{ M}$. 60.20 2.7×10^6 . ب. أيونات Cu غير ثابتة في المحلول. ومركبات Cu(II) التي تمتاز بالثبات غير دائمة. 62.20 أ. لا. تختزل بسهولة وتتحول إلى Cu^{2+} . ب. سداسي فلورو نحاسات. III. البوتاسيوم. إنها بارامغناطيسية ولها شكل ثماني الأوجه. ج. دايامغناطيسي.

الفصل 21

6. 21 $^0_0\beta$. ب. $^{40}_{20}\text{Ca}$. ج. $^4_2\alpha$. د. 1_0n . 14.21 أ. ^7_3Li . ب. $^{25}_{11}\text{Na}$. ج. $^{48}_{18}\text{Se}$.
6. 21 أ. $^{17}_{10}\text{Ne}$. ب. $^{48}_{20}\text{Ca}$. ج. $^{92}_{43}\text{Tc}$. د. $^{105}_{80}\text{Hg}$. هـ. $^{242}_{96}\text{Cm}$.
8. 21 $6.0 \times 10^{23} \text{ kg}$. 20.21 $1.14 \times 10^{12} \text{ J/nucleon}$; $4.55 \times 10^{12} \text{ J}$.
ب. $1.28 \times 10^{10} \text{ J/nucleon}$; $2.36 \times 10^{10} \text{ J}$. 24.21 2.77 d ; 0.250 d .
6. 21 2.7 . 28.21 $^{208}_{82}\text{Pb}$. 30.21 $\text{A}: 0$; $\text{B}: 0.25 \text{ mole}$; $\text{C}: 0$; $\text{D}: 0.75 \text{ mole}$.
4. 21 أ. $^9_4\text{Be} + ^1_1\text{H} \rightarrow 2^4_2\text{He} + ^4_2\text{He}$. ب. $^{80}_{34}\text{Se} + ^1_1\text{H} \rightarrow ^81_{34}\text{Se} + ^0_0\beta$. ج. $^{198}_{80}\text{Hg} + ^1_0n \rightarrow ^{198}_{80}\text{Au} + ^1_1\text{p}$. 36.21 $^{10}_{10}\text{B} + ^1_0n \rightarrow ^4_2\text{He} + ^7_3\text{Li}$.
8. 21 ليتكون ^{10}O فقط من ^{10}Fe أدخل ^{50}Fe في جسم الإنسان. وبعد أيام حدة، أفضل خلايا الدم الحمراء وراقب النشاط الإشعاعي من جزيئات الهيموجلوبين.

obeykandi.com

الصورة عن طريق ستيفن فريش: ص. (63)، ص. (64).
شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق كين كارب.

الفصل 20

الافتتاحية: ستيفن ج. ليبارد. نرة الكيمياء، معهد مساتشوستس للتكنولوجيا: شكل (Cr)، (Co)، (Fe)، (V)، (Ti)، (Ni)، (Mn) شركات بيرجمان كوليكتشن: شكل 9، 20. شكل 15، 20 شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق كين كارب: شكل 20، 21. ستيفن ج. ليبارد، دائرة الكيمياء، معهد مساتشوستس للتكنولوجيا

الفصل 21

الافتتاحية: جيف هستر، جامعة آري ونا وناسا، الصورة من إنتاج STSci/ AURA: ص. 18. فرانيس لوكونر/ جما برس: شكل 5، 21. فيرمي لاب جيوال ميديا سيرفيسز: شكل 11، 21. بييركوب/ كوريس بيمجز: شكل 15، 21. مختبر لوس ألاموس الوطني: ص. 727 (أسفل): ناسا: ص. 727 (فوق) دائرة الطلاقة الأمريكية/ مكتبة الصور العلمية/ فوتو ريسيرتشرز: شكل 15، 21. مختبر بورنس ليفرمور مخفي: شكل 16، 21. دائرة الدفاع، مركز تسجيلات سنيل ميديا، الصورة البحرية الأمريكية: ص. 731 (يمين وسط) / ألكندر نسياراس/ فوتو ريسيرتشرز: شكل 21 (الصورتان) C / SIU/ فيجوالز أليمينت.

الفصل 22

الافتتاحية: شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق كين كارب: شكل 2، 22. نيل راينوفيتس/ توبس إيميجز: ص. 74. ريتشارد هتشينجز/ فوتو ريسيرتشرز: شكل 5، 5. ر. ديچنجر/ كلر - بك: ص. 752. بالتعاون مع مختبر لوجيس بيركلي.

الفصل 16

الافتتاحية: ماكروهيل هاير إديوكيشن/ جيل براتن: شكل 16. شكل 2: ماكروهيل / الصورة عن طريق كين كارب: ص. 536. شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق ستيفن فريش: شكل 19، 16 (الصورتان). شكل 10، 16. شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق كين كارب.

الفصل 17

الافتتاحية: أن مورجان/ بيتر أرنولد: ص. 575، شكل 17. شكل 8، 17. شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق كين كارب: ص. 589 (فوق) CNRI / SPL / مينس سورس/ فوتو ريسيرتشرز: ص. 589 (أسفل) / بجرن بولستاد/ بيتر أرنولد: ص. 591، ص. 592، ص. 593. شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق كين كارب: ص. 594. رانك/ شونبيرجر/ جرانت هايلمان فوتوغرافيا: شكل 10، 17. شكل 11، 17. شكل 12، 17 (الجميع): شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق كين كارب شكل 13، 17. أ-د. شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق ستيفن فريش.

الفصل 18

الافتتاحية: بالتعاون مع جمعية الليوم الوطنية: شكل 1، 18. هاري بليس. منشورة أصلاً على غلاف نيويورك ركر ماجازين: ص. 612. ماكروهيل هاير إديوكيشن/ المصور كين كارب: ص. 614. ماتياس ك. جوبارت/ جامعة مرييلاند، بالتيمور/ دائرة الرياضيات والإحصاء: ص. 617. شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق كين كارب: شكل 7، 18. بالتعاون مع جمعية الليوم الوطنية: ص. 628. شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق كين كارب.

الفصل 19

الافتتاحية: ناثان س. لويس، معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا: شكل 2، 19. شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق كين كارب: شكل 12، 19. ناسا: ج-2، ص. 665 (فوق): AP / وايد وولد فوتور: شكل 14، 19. شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق كين كارب: شكل 17، 19. شركات ماكروهيل /

(فوق): إ. ر. ديچنجر/ كلر - بك: ص. 370 (أسفل) C مركز بحث IBM في أناندن: ص. 375 (الصورتان)، ص. 378. شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق كين كارب: ص. 379. بيوهوتو ريسيرتشرز: شكل 23، 11. جويل جوردن 1979.

الفصل 12

الافتتاحية: شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق كين كارب: شكل 9، 12. شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق كين كارب: ص. 398 (الوسط): هيرمان أيزنياس/ فوتو ريسيرتشرز: شكل 11، 12. شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق كين كارب: ص. 406. بريان كوينتارد/ حاطكلين ماك برايد/ مختبرات لورنس ليفرمور الوطنية: ص. 407. ه. بيرجمان/ بيرجمان كوليكتشن: ص. 408. جرانت هايلمان/ جرانت هايلمان فوتوغرافيا: شكل 28، 12. د. ص. 415. شكل 32، 12. شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق كين كارب: ص. 423. توني رانز AFP / جيتي إيميجز.

الفصل 13

الافتتاحية: ريتشارد ميچنا/ هندمنتال فوتوغرافز: شكل 1، 13. أ-د، ص. 434. شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق كين كارب: ص. 438. هانك مورجان/ فوتوسيرتشرز: ص. 439. شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق كين كارب: شكل 10، 13. أ-ج: ديفيد فيليبس/ فوتو ريسيرتشرز: ص. 443. جرن ميل/ مكتبة الصور العلمية/ فوتو ريسيرتشرز.

الفصل 14

الافتتاحية: شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق كين كارب: شكل 3، 14. شكل 6، 14. ص. 465. شكل 18، 14. شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق كين كارب: شكل 22، 14. بالتعاون مع جونسون ماني: شكل 24، 14. بالتعاون مع شركة جنرال موتورز

الفصل 15

الافتتاحية: فيديو ديسكفري: ص. 497 (الصورتان) C شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق كين كارب: ص. 504. كوليكتشن فارن- هزاج جالاننا/ فوتو ريسيرتشرز: شكل 6، 15. شكل 9، 15. أ، ب، شكل 10، 15. شركات ماكروهيل / الصورة عن طريق كين كارب.

A

Absolute entropy, 621
 Absolute temperature scale, 140
 Absolute zero, 140
 Absorption spectrum, 458, 697
 Accuracy, 17
 Acetaldehyde (CH_3CHO), 376
 Acetate ion, 558
 Acetic acid (CH_3COOH), 96, 103, 536, 541
 ionization constant of, 541
 titration of, 583
 Acetic acid-sodium acetate system, 575
 Acetone (CH_3COCH_3), 377
 Acetylene (C_2H_2), 370
 bonding in, 287, 337
 combustion of, 195, 370
 properties and reactions of, 370
 Acetylsalicylic acid (aspirin), 541
 Achiral molecules, 381
 Acid(s), 48, 103, 530. See also Strong acids:
 Weak acids
 Arrhenius, 101
 Brønsted, 102, 530
 diprotic, 103, 547
 general properties of, 101
 ionization constants of. See Ionization constants
 Lewis, 565
 monoprotic, 103, 540
 nomenclature, 48
 polyprotic, 103, 547
 properties, 101
 strength of, 103, 536, 538, 554
 strong and weak, defined, 102, 517
 triprotic, 103, 550
 Acid ionization constants (K_a)
 of diprotic and polyprotic acids, 548
 of monoprotic acids, 541
 relation between base ionization constants and, 553
 Acid rain, 563
 Acid strength, 103, 536, 538, 554
 Acid-base indicators, 121, 586, 589 (table)
 Acid-base properties, 101
 of hydroxides, 600
 of oxides, 270, 563
 of salt solutions, 557
 of water, 531
 Acid-base reactions, 101, 105, 580

Acid-base theory
 Arrhenius, 101
 Brønsted, 102, 530
 Lewis, 565
 Acid-base titrations, 120, 580
 indicators for. See Acid-base indicators
 Acidic oxides, 270, 563
 Actinide series, 235
 Activated complex, 472
 Activation energy (E_a), 472
 Active site, 484
 Activity, 502, 505, 533
 Activity series, 112
 Actual yield, 83
 Addition reactions, 367, 740
 Adenine, 752
 Adenosine diphosphate (ADP), 633
 Adenosine triphosphate (ATP), 633, 745
 Adhesion, 398
 Adipic acid, 742
 Air, composition of, 133
 Alcohol(s), 374
 condensation reactions of, 376
 denatured, 375
 oxidation of, 375
 Alcohol dehydrogenase, 375
 Aldehydes, 376
 Aliphatic hydrocarbons, 356
 Alkali metal(s), 38, 262
 electronegativity of, 288
 group trends of, 262
 ionization energy of, 257
 properties of, 262
 reactions of, with oxygen, 262
 Alkali metal hydroxides, 537
 Alkaline earth metal(s), 38, 263
 electronegativity of, 288
 ionization energy of, 257
 properties of, 263
 Alkaline earth metal hydroxides, 537
 Alkanes, 356
 chirality of substituted, 381
 nomenclature of, 361
 reactions of, 363
 Alkenes, 364
 nomenclature of, 366
 properties and reactions of, 367
 Alkyl group, 361
 Alkyl halides, 364

Alkynes, 369
 nomenclature, 369
 properties and reactions of, 370
 Allotropes, 40
 carbon, 40, 192, 407
 oxygen, 40, 192
 phosphorus, 194, 267
 sulfur, 194
 Alpha (α) helix, 748
 Alpha (α) particles, 32
 Alpha (α) rays. See Alpha particles
 Aluminum, 264, 673
 electrometallurgy of, 673
 Aluminum chloride (AlCl_3), 560
 Aluminum hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$), 600, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$
 Aluminum oxide (Al_2O_3), 270, 554, 673
 Amide group, 745
 Amide ion, 538
 Amines, 379
 Amino acids, 377, 745, 746 (table)
 Ammonia (NH_3)
 as base, 103, 530, 551
 geometry of, 317, 329
 ionization constant of, 552
 as Lewis base, 565
 production of, 481
 Ammonium chloride (NH_4Cl), 558
 Ammonium ion, 45, 558
 Amorphous solid, 401, 408
 Ampere (A), 671
 Amphoteric hydroxide, 600
 Amphoteric oxides, 270, 563
 Amplitude of wave, 207
 Analytical chemistry. See Chemical analysis
 Angular momentum quantum number (l), 221
 Anions, 39
 containing metal atoms, 692
 electron configuration of, 249
 hydrolysis, 558
 nomenclature, 44, 45, 692
 radius of, 255
 Anodes, 647
 Antibonding molecular orbital, 40
 Antifreeze, 439
 Antitumor agents, 703
 Aqueous solution, 95
 Aqua ligand, 691
 Argon, 269
 Aristotle, 29

التسمية
 الخصائص
 المتفاعلات
 المتصلات
 الكربون
 كبريت
 فوسفور
 كبريت
 تشكل الحلزون
 جسيمات ألفا
 الجسيمات ألفا
 النيوترينو
 ترمين كهربائي
 كلوريد الألومنيوم
 هيدروكسيد الألومنيوم
 أكسيد الألومنيوم
 مجموعة أميد
 أيون أميد
 أمينات
 أحماض أمينية
 أمونيا
 خصائصها
 الشكل الهندسي
 ثابت التآين
 خصائصها
 إنتاجه
 كلوريد الأمونيوم
 أيون الأمونيوم
 صلب غير متبلور
 أمبير
 هيدروكسيد أمفي
 كسيد أمفوتيري
 سعة الموجة
 كيمياء تحليلية
 رقم الكم الزاوي
 الأيونات
 المحيطة على
 الترتيب الإلكتروني
 التسمية
 التسمية
 القطر
 الأقطاب
 فلك جزيئي
 ممانعة للتجمد
 عوامل مضادة للسرطان
 محلول مائي
 منسلة مائية
 حورن
 سطوح

Aromatic hydrocarbons, 356
 nomenclature of, 372
 properties and reactions of, 373
 Arrhenius acid-base theory, 101
 Arrhenius equation, 473
 Arrhenius-Svante, 101, 473
 Arsenic, 265
 Artificial radioactivity, 720
 Ascorbic acid, 541
 Aspirin (acetylsalicylic acid), 541
 Astatine, 268
 Aston, Francis, 66
 Asymmetric, 381
 Atactic polymers, 741
 Atmospheric composition, 133
 Atmospheric pressure, 134
 boiling point and, 412, 416
 freezing point and, 413, 416
 standard, 135
 Atom, 30
 Dalton's theory of, 29
 emission spectrum of, 213, 269
 Greek theories of, 29
 Rutherford's model of, 30
 structure of, 33
 Thomson's model of, 33
 Atomic bomb, 724
 Atomic mass, 59
 Atomic mass unit (amu), 59
 Atomic number (Z), 35, 246
 Atomic nucleus, 33
 Atomic orbitals, 220, 222
 electron assignment to, 226, 231
 energies of, 225
 hybrid, *See* Hybrid orbitals
 relationship between quantum numbers
 and, 220
 Atomic radius, 251
 Atomic theory. *See* Atom
 Atomic weight. *See* Atomic mass
 Aufbau principle, 233
 Autoionization of water, 531
 Automatic emission, 433
 Average atomic mass, 59
 Average bond enthalpies, 302
 Avogadro's number, 60, 142
 Avogadro's number, 60
 Axial position, 316

B

Balancing equations, 74, 643, 709
 equilibrium constant and, 306
 nuclear reactions, 709
 redox reactions, 643
 Ball-and-stick model, 40
 Balmer series, 215
 Barium, 263

Barium hydroxide [Ba(OH)₂], 103, 122, 537
 Barium sulfate (BaSO₄), 589
 Barometer, 135
 Bartlett, Neil, 268
 Base (in DNA), 752
 Base(s), 50, 530
 Arrhenius, 101
 Bronsted, 102, 530
 general properties of, 102
 ionization constant of, 551
 Lewis, 565
 properties of, 102
 strength, 536, 551
 Base ionization constants (K_b),
 551
 relationship between acid ionization
 constants and, 553
 Base pairs, 752
 Base strength, 536, 551
 Basic oxides, 270, 563
 Batteries, 661
 dry cell, 661
 fuel cell, 664
 lead storage, 662
 lithium-ion, 663
 mercury, 662
 Bauxite, 673
 Becquerel, Antoine, 32
 Belt of stability, 712
 Benzene (C₆H₆), 297, 370
 bonding in, 297, 371
 electron micrograph of, 370
 resonance in, 297
 structure of, 297
 Benzoic acid, 377, 541
 Beryllium, 263
 Beryllium chloride (BeCl₂), 314, 330
 Beryllium hydride (BeH₂), 298, 332
 Beta (β) particles, 33
 Beta (β) pleated sheet, 748
 Beta (β) rays. *See* Beta particles
 Bidentate ligands, 689
 Bimolecular reaction, 477
 Binary compounds, 44
 Biological effects of radiation, 732
 Body-centered cubic cell (bcc), 403
 Bohr model, 212
 Bohr, Niels D., 213
 Boiling point, 412
 and intermolecular forces, 413
 vapor pressure and, 413
 Boiling-point elevation, 438
 Boltzmann equation, 614
 Boltzmann, Ludwig, 153, 614
 Bomb calorimeter, 187
 Bonds:
 coordinate covalent, 299
 in coordination compounds, 695
 covalent. *See* Covalent bonds

هيدروكسيد الباريوم [Ba(OH)₂], 103, 122, 537
 كبريتات الباريوم (BaSO₄)
 بارومتر
 بارلت، نيل، 268
 قاعدة (في DNA)، 752
 قاعدة (قواعد)
 أرهينيوس، 101
 بروستد، 102، 530
 الخصائص العامة لـ
 ثابت التأين
 لويس، 565
 خصائص،
 قوة
 ثوابت تأين القاعدة (K_b)
 العلاقة بين ثوابت تأين الحمض و
 أزواج القاعدة
 قوة القاعدة
 أكاسيد القاعدة
 بطاريات
 بطارية خلية
 بطارية وقود
 الرصاص
 ليثيوم
 زئبق
 بوكسايت
 بيكريل أنتوين
 حزام الاستقرار
 بنزين (C₆H₆)
 الترابط في
 مصفوفة مجهرية للإلكترون
 رنين
 طاب
 حمض البنزويك
 بيريليوم
 كلوريد البيريليوم (BeCl₂)
 هيدريد البيريليوم (BeH₂)
 جسيمات بيتا (β)
 صفائح بيتا (β)
 إشعاعات (β) انظر جسيمات بيتا
 - متصلة ثنائية
 تفاعل ثنائي جزيئي
 مركبات
 الجزيئية البيولوجية للإشعاع
 - خلية مكعبة (bcc)
 نموذج بور
 بور، نيلز دي
 درجة الغليان
 والقوة شبيهة
 مصفوفة الجوار
 ارتفاع درجة - الغليان
 معادلة بولتزمان
 بولتزمان إدوين
 مسعر قنطري
 رابطة (رابط)
 تناسعية تناسقية
 في المركبات التناسقية
 تناسعي، انظر روابط تناسعية

مجموعة انظر روابط مزدوجة
 إنشائية
 هيدروجين انظر رابطة هيدروجيني
 أيونية
 طول
 في المادن
 متعددة
 باي (π)
 تناسعية قطبية
 سيجما (σ)
 ثلاثية انظر روابط ثلاثية
 زوايا الرابطة
 إنشائية الرابطة (جدول)
 طول الرابطة
 عزم الرابطة ثنائي القطب
 رتبة الرابطة
 قطبية الرابطة
 هلك جزيئي رابط
 أزواج رابطة
 حمض الموريك
 بورن، ماكس
 دورة بورن - هابر
 قورن
 ثلاثي فلوريد البورون (BF₃)
 مصفوفات حدود الضغط
 بويل - روبرت
 قانون بويل
 - مصفوفات التمس
 مصفوفات ثنائية
 بروم
 تفاعل حمض التورميك - بروم
 حمض بروستد
 نظرية بروستد للحمض والقاعدة
 قاعدة بروستد
 بروستد، جوهانس
 محاليل منظمة
 سعة تنظيمية
 مساحة
 كالسيوم
 كربيد الكالسيوم (CaC₂)
 كربونات الكالسيوم (CaCO₃)
 أكسيد الكالسيوم (CaO) حرمي
 فوسفات الكالسيوم [Ca₃(PO₄)₂] [Ca₃(PO₄)₂]
 مسعر
 صمغ - ثابث
 قنبلة حبر - ثابث
 الشعيرية
 سرطان الطور
 كربيدات
 كربون
 متصلات
 الذرية لـ
 ثنائي أكسيد الكربون CO₂
 الخصائص الحمضية
 عزم الرابطة

C

Calcium, 263
 Calcium carbide (CaC₂), 370
 Calcium carbonate (CaCO₃), 504, 610, 626
 Calcium oxide (CaO; quicklime), 610
 Calcium phosphate [Ca₃(PO₄)₂], 538
 Calorimeter, 185
 constant-pressure, 189
 constant-volume bomb, 187
 Calorimetry, 185
 Cancer, 733. *See also* Carcinogenicity
 Capillary action, 398
 Carbides, 44
 Carbon, 265
 allotropes of, 40, 192
 atomic mass of, 59
 Carbon dioxide (CO₂)
 acidic properties, 563, 566
 bond moments of, 323

- enthalpy of formation of, 193
 as Lewis acid, 566
 Lewis structure of, 287
 phase diagram of, 416
 photosynthesis and, 730
 solid (dry ice), 416
 solubility of, 435
- Carbon-12, 59
 Carbon-14, 718
 Carbon-14 dating, 718
 Carbon monoxide
 combustion of, 185
 enthalpy of formation, 194
 Carbon tetrachloride (CCl₄), 363
 Carbonate ion, 297
 Carbonic acid (H₂CO₃), 547
 formation of, 563, 566
 ionization constants, 548
 Carbonyl group, 376
 Carboxyl group, 377
 Carboxylic acid, 377
 Carcinogenicity:
 of amines, 379
 of polycyclic aromatic hydrocarbons, 374
 of radiation, 733
 Carothers, Wallace, 742
 Catalysis, 480
 air pollution reduction by, 483
 enzyme, 484
 heterogeneous, 481
 homogeneous, 484
 Catalysts, 480
 in catalytic converters, 483
 effects of, on equilibrium, 517
 enzymes as, 484
 heterogeneous, 481
 homogeneous, 484
 Catalytic converters, 483
 Catalytic rate constant, 481
 Catalytic reforming, 388
 Cathode, 647
 Cathode ray(s), 30
 Cathode ray tube, 30
 Cathodic protection, 667
 Cations, 38
 electron configuration of, 249
 hydrolysis of, 558, 560
 identification of, in solutions, 600
 nomenclature of, 45 (table)
 radius of, 253
 Caustic soda. *See* Sodium hydroxide
 Cell diagram, 647
 Cell potential, 647
 Cell voltage, 647. *See also* Electromotive force
 Celsius temperature scale, 11, 140
 Cesium, 263
 Chadwick, James, 34
 Cham reaction, nuclear, 723
 enthalpy of formation of, 193
 as Lewis acid, 566
 Lewis structure of, 287
 phase diagram of, 416
 photosynthesis and, 730
 solid (dry ice), 416
 solubility of, 435
 Carbon-12, 59
 Carbon-14, 718
 Carbon-14 dating, 718
 Carbon monoxide
 combustion of, 185
 enthalpy of formation, 194
 Carbon tetrachloride (CCl₄), 363
 Carbonate ion, 297
 Carbonic acid (H₂CO₃), 547
 formation of, 563, 566
 ionization constants, 548
 Carbonyl group, 376
 Carboxyl group, 377
 Carboxylic acid, 377
 Carcinogenicity:
 of amines, 379
 of polycyclic aromatic hydrocarbons, 374
 of radiation, 733
 Carothers, Wallace, 742
 Catalysis, 480
 air pollution reduction by, 483
 enzyme, 484
 heterogeneous, 481
 homogeneous, 484
 Catalysts, 480
 in catalytic converters, 483
 effects of, on equilibrium, 517
 enzymes as, 484
 heterogeneous, 481
 homogeneous, 484
 Catalytic converters, 483
 Catalytic rate constant, 481
 Catalytic reforming, 388
 Cathode, 647
 Cathode ray(s), 30
 Cathode ray tube, 30
 Cathodic protection, 667
 Cations, 38
 electron configuration of, 249
 hydrolysis of, 558, 560
 identification of, in solutions, 600
 nomenclature of, 45 (table)
 radius of, 253
 Caustic soda. *See* Sodium hydroxide
 Cell diagram, 647
 Cell potential, 647
 Cell voltage, 647. *See also* Electromotive force
 Celsius temperature scale, 11, 140
 Cesium, 263
 Chadwick, James, 34
 Cham reaction, nuclear, 723
 Charge-to-mass ratio (*e/m*), 31
 Charles, Jacques, 141
 Charles's law (Charles's and Gay-Lussac's law), 141
 Chelating agents, 689
 Chemical analysis
 gravimetric analysis, 118
 qualitative analysis, 600
 Chemical energy, 172
 Chemical equations, 73. *See* Balancing equations
 Chemical equilibrium, 97, 497
 Chemical formulas, 39
 empirical, 41, 70
 molecular, 40, 72
 structural, 40, 357
 Chemical kinetics, 455
 Chemical properties, 7
 Chemical reactions, 73
 acid-base, 101, 105, 580
 addition, 367, 740
 of alkanes, 363
 of alkenes, 367
 of alkynes, 370
 of aromatic compounds, 373
 bimolecular, 477
 combination, 109
 combustion, 110
 condensation, 376, 744
 Dalton's definition of, 29
 displacement, 111
 first-order, 463
 half, 106
 half-cell, 647
 metathesis, 97
 neutralization, 101, 105, 580
 nuclear reactions compared with, 709
 oxidation-reduction. *See* Oxidation-reduction reactions
 precipitation, 97, 594
 rate of. *See* Rate of reaction
 second-order, 468
 spontaneous, 611
 substitution, 373
 termolecular, 477
 unimolecular, 477
 Chemistry, 4
 Chernobyl, 727
 Chiral drugs, 383
 Chiral molecules, 381
 Chirality, 381
 Chloric acid, 49
 Chlorine, 268
 Chloroform, (CHCl₃), 363
 Chlorous acid (HClO₂), 49
 Chromium, 235
 Chromosomes, 733
 Cinnamic aldehyde, 377
 Cisplatin, 703
 Cis-trans isomers
 of alkenes, 365
 of coordination compounds, 693
 Clausius-Clapeyron equation, 410
 Closed system, 173
 Cohesion, 398
 Colligative properties, 435
 of electrolyte solutions, 445
 of nonelectrolyte solutions, 435
 Collision theory, 471
 Color
 of indicators, 589
 of transition metal ions, 696
 wavelength and, 206, 697
 Color wheel, 697
 Combination reaction, 109
 Combustion
 of acetylene, 195, 370
 of alkanes, 363
 of carbon monoxide, 185
 of hydrogen, 7, 173
 of methane, 182
 of sulfur, 109, 176
 Combustion reaction, 110
 Common-ion effect
 solubility and, 596
 Complex ion(s), 597
 magnetic properties of, 698
 solubility equilibria and, 598. *See also* Coordination compounds
 Complex ion formation, 597
 Compounds, 6
 aromatic. *See* Aromatic hydrocarbons
 coordination. *See* Coordination compounds
 in Dalton's theory, 29
 inorganic. *See* Inorganic compounds
 ionic. *See* Ionic compounds
 molecular, 46
 organic, 51, 356
 Concentration, 114, 429
 chemical equilibria and changes in, 513
 effects of, on *emf*, 657
 Concentration cells, 660
 Concentration of solution, 114, 429
 Concentration units, 114, 429
 compared, 430
 molality, 429
 molarity, 114, 429
 mole fraction, 150, 436
 percent by mass, 429
 Condensation, 409
 Condensation reactions, 376, 744
 Conductivity, metallic, 408
 Conformation, 359
 Conjugate acid, 530
 Conjugate acid-base pair, 530, 534
 ميسيلات
 مشتكلات معروفة
 معروون
 ثلاثيات
 للفركتات التسقيفة
 مادة
 معاد معلق
 قوة تماسك
 حوض تجميعية
 للمحاليل الإلكتروليتية
 للمحاليل غير إلكتروليتية
 نظرية التصادم
 لون
 الكولومف
 بويات لمعادن انتقالية
 طول الموجة
 عجلة لوني
 قنائل اتحاد
 احتراق
 الأيونات
 الألكاتيد
 الأيونات
 الهيدروجين
 الميثان
 الكبريت
 قنائل احتراق
 تأثير الأيون المشترك
 الدائرية و
 أيون معقد الأيونات
 حاصلات معنسية
 أيون الدائرية
 مركبات تسقيفة
 تكوين الأيون المعقد
 المركبات
 أرومانية، نظرية كربونات أرومانية
 تناسقية انظر كميات تناسقية
 في نظرية دالتون
 غير عضوية، انظر كيف غير عضوية
 أيونية انظر مرحلتي أيونية
 حرارية
 عضوية
 تركيز
 الأيونات الكيميائية المتعادلة
 التأثير في وعاء مغفوف الدفعة الكهربائية (cell)
 خلايا التركيز
 تركيز المحلول
 تركيز
 مقارنة
 مولالية
 مولارية
 كسر مولي
 النسبة المئوية لثقل الكتلة
 تكثف
 تفاعلات تكثف
 الموصلية، المعدنية
 هيئات
 حمض مرافق
 زوج الحمض - القاعدة مترافق
 قاعدة تشارحات
 نسبة الشحنة إلى الكتلة (e/m)
 تشارلز، جاكس
 قانون تشارلز
 (قانون تشارلز وحابلوساك)
 عوامل كلاوية
 تحليل كيميائي
 تحليل ورس
 تحليل كيميائي
 علاقة كيميائية
 معادلات كيميائية انظر موازنة
 لمعادلات
 تزان كيميائي
 صيغ كيميائية
 تحريية
 حرارية
 ثلاثية
 حركات لتفاعل كيميائي
 الخصائص الكيميائية
 حمض - قاعدة
 إضافة
 الألكانات
 الألكينات
 الألكينات
 المركبات الأرومانية
 ثنائي الحزبية
 اتحاد
 احتراق
 تكثف
 تعريف دالتون
 إحلل
 درجة أولى
 نصف
 نصف - الخلية
 تبادل مزوج
 تعادل
 تفاعلات نووية مقارنة
 تأكسد - اختزال انظر
 تفاعلات التأكسد - الاحتراق
 ترسيب
 السرعة انظر سرعة التفاعل
 درجة ثانية
 تلقائي
 الخلية
 ثلاثي الحزبية
 أحادي الحزبية
 كيميائي
 تشويش
 عقاقير كيرالية
 مركبات كيرالية
 كيرالية
 حمض كروميك
 كلور
 كلوروفورم (CHCl₃)
 حمض الكلوروز (HClO₂)
 كروم
 كروموسوم
 الدهيد سيناميك

Electrolyte solutions, colligative properties of, 445	محاليل الكهروكيميائية حوصرتجميعية	Empirical formula, 41	صيغة تحريبيه	Equilibrium, 97, 409, 497, 629. See also Equilibrium constant; Solubility equilibria	توازن نظري حوصرتجميعية
Electrolytic cells, 668	خلايا الكهروكيميائية	determination of, 70	تحديدنها	Equilibrium constant: Solubility equilibria	ثابت التوازن حوصرتجميعية
Electromagnetic radiation, 208	اشعاع كهرومغناطيسية	Enantiomers, 381, 694	إنانتيومرات	catalyst effect on, 517	تأثير الحفازات
Electrometallurgy, 673	موجة كهرومغناطيسية	End point, 586	نقطة النهاية	and concentration changes, 512	تغيرات التركيز
Electromotive force (emf), 647	تدوين كهربائي	Endothermic process, 174	عملية ماصة للحرارة	dynamic, 97, 409	ديناميكية
effects of concentration on, 657	قوة دافعة (emf)	Energy, 172. See also Free energy; Thermodynamics	طاقة، انظر أيضا طاقة حرارة ثيرموديناميك	free energy and, 629	طاقة حرارة
standard, 649	تأثير التركيز على المعيار	chemical, 172	كيميائية	heterogeneous, 504	غير متجانس
Electron, 30	الكثرون	crystal field splitting, 696	انشطار المجال البلوري	homogeneous, 500	متجانس
charge-to-mass ratio of, 31	نسبة الشحنة إلى الكتلة	ionization, 256	تأين	and Le Chatelier's principle. See Le Chatelier's principle	مبدأ لو شاتيلير
nonbonding. See Lone pairs	غير الرابطة. انظر أزواج إلكترونات زوجية	kinetic. See Kinetic energy	حركية. انظر طاقة حركية	liquid-solid, 413	صلب - سائل
probability distribution of, 220	التوزيع الاحتمالي للكثرون	law of conservation of, 172	قانون الحفظ	liquid-vapor, 409	سائل - بخار
valence, 248	التكافؤ	mass-energy conversion, 713	تحويلات الكتلة - الطاقة	solid-vapor, 415	صلب - بخار
Electron affinity, 259, 260 (table)	الاقة الإلكترونية (جدول)	nuclear binding energy	بند نووي. انظر طاقة الربط النووي	and temperature changes, 516	تغيرات الحرارة
Electron capture, 713	اقتطاع الإلكترون	potential. See Potential energy	وبند. انظر طاقة الوضع	volume and pressure changes, 514	تغيرات الحجم والضغط
Electron charge cloud, 220	سحابة الشحنة الإلكترونية	solar. See Solar radiation	شمسية. انظر طاقة شمسية	Equilibrium constant (K), 499, 607. See also Ionization constants	ثابت التوازن (K)، انظر
Electron configuration, 227, 233	توزيع إلكتروني	thermal. See Heat	حرارة. انظر حرارة	balanced equation and, 506	معادلة متوازنة
anions, 249	الأيونات السالبة	unit of, 153. See also Free energy; Thermodynamics	وحدات. انظر أيضا طاقة حرارة ثيرموديناميك	and equilibrium concentration calculations, 509	حسابات التركيز
Aufbau principle and, 233	مبدأ ويباو	Energy changes. See also Enthalpy; Free energy	تغير الطاقة. انظر أيضا التغير في طاقة حرارة	in heterogeneous equilibrium, 504	في التوازن غير المتجانس
cations, 249	الكاتيونات	in chemical reactions, 180	في التفاعلات الكيميائية	in homogeneous equilibrium, 500	في التوازن المتجانس
diamagnetism and paramagnetism in, 229	الديامغناطيسية والبارامغناطيسية	and first law of thermodynamics, 175	القانون الأول في ثيرموديناميك	and law of mass action, 499	القانون لعمل التفاعل
of diatomic molecules, 345, 348	الجزيئات ثنائية الذرة	Enthalpy (H), 181	الإنثالبي (H)	reaction direction and, 507	اتجاه التفاعل
electron assignment to orbitals in, 227	تحديد الإلكترون في المدارات	standard, 192	معيار	Equilibrium vapor pressure, 409	الضغط البخاري للتوازن
ground state, 227, 234	الحالة الطبيعية	Enthalpy of reaction (ΔH_{rxn}), 181	التغير في الإنثالبي للتفاعل (ΔH_{rxn})	Escape velocity, 157	نقطة الإفلات
Hund's rule and, 230	قاعدة هوند	Entropy (S), 612	إنتروبي (S)	Essential elements, 6	سرعة الإفلات
Pauli exclusion principle and, 228	مبدأ باولي للاستبعاد	absolute, 621	مطلقة	Ester, 378	عناصر أساسية
Electron density, 220	كثافة الإلكترون	and Boltzmann equation, 614	معادلة بولتزمان	Ethane (C_2H_6), 75	إيثان C_2H_6
Electron probability, 220	احتمالية الإلكترون	changes, 614, 617, 619	التغير	conformational analysis of, 350	تحليل الهندسات
Electron spin, 222, 228	عزل الإلكترون	and microstate, 613	الحالة الميكروسكوبية	Ethanol (C_2H_5OH), 70, 374	إيثانول (C_2H_5OH)
in coordination compounds, 698	في المركبات التناسقية	phase transition, 627	تحويل الطور	Ether, 376	إيثر
Hund's rule and, 230	قاعدة هوند	of reaction (ΔS_{rxn}), 618	التفاعل	Ethyl acetate ($CH_3COOC_2H_5$), 378, 484	إيثيل أسيتات ($CH_3COOC_2H_5$)
Pauli exclusion principle and, 228, 699	مبدأ باولي في الاستبعاد	standard, 615	معيارية	Ethyl group (C_2H_5), 361	مجموعة إيثيل
Electron spin quantum number (m_s), 222	رقم الكم المغزلي للإلكترون (m_s)	Enzyme(s), 484	الإنزيم (الإنزيمات)	Ethyl stearate, 378	ستيورات إيثيل
Electron subshell, 221	فلك فرعي للإلكترون	alcohol dehydrogenase, 375	الإنزيم الكحولي	Ethylene (C_2H_4), 364	إيثيلين (C_2H_4)
Electron-dot symbols, 280	الرموز بالنقطة	catalysis of, 484	محفز	bonding in, 287, 337	الربط
Electronegativity, 288	كهروسائية	hexokinase, 485	هكسوكيناز	in polymerization, 369	البلمرة
Elementary particles, 35, 709	جسيمات أولية	lock-and-key model of, 484	نموذج القفل والمفتاح	Ethylene glycol [$CH_2(OH)CH_2(OH)$], 374, 440	جليكول الإيثيلين [$CH_2(OH)CH_2(OH)$]
Elementary steps, 477	خطوات	Enzyme-substrate intermediate (ESI), 485	الوسيط من الإنزيم والذرة (ESI)	Ethylendiamine, 689	إيثيلين ثنائي أمين
Elements, 5	عناصر	Equation. See also Chemical Equations	معادلة. انظر أيضا معادلات كيميائية	Ethylenediaminetetraacetate. See EDTA	إيثيلين ديامين تتراتايسيتات. انظر EDTA
abundance, 6	وفرةها	Arrhenius, 473	أرينيوس	Evaporation. See Vaporization	تبخير
atomic radii of, 251	نقطر لذري	balancing, 74, 643, 709	موازنة	Excess reagent, 81	المادة الفائضة
classification of, 37, 247	التصنيف	Clausius-Clapeyron, 410	كلايوسوس - كلايبيرون	Excited level (excited state), 214	المستوى المثارة (الحالة المثارة)
in Earth's crust, 6	في قشرة الأرض	Einstein's, 713	اينشتاين	Exothermic processes, 174	عمليات طاردة الحرارة
electron affinity in, 259	الاقة الإلكترونية	Henderson-Hasselbach, 579	هندرسون - هاسيلباخ	Expanded octet, 300, 336	فوق الأكت
electronegativity of, 288	كهروسائية	ideal gas, 143	غاز مثالي	Exponential notation. See Scientific notation	التطوية الأسية. انظر التطوية العلمية
essential, 6	صورتها	ionic, 99	أيوني	Extensive properties, 7	خصائص كمي
ground state electron configurations of, 227, 234	الحالة الطبيعية للإلكترونات	molecular, 99	جزيئية		
ionization energies of, 257 (table)	طاقات التأين	Nernst, 657	نيرنست		
periodic and group properties of, 261	خصائص الدورة والمجموعة	net ionic, 100	أيوني صافية		
representative, 247	المثقة	nuclear, 709	نووية		
symbols of, 6 (table). A-9	رموز (جدول)	redox, 643	أكسدة واختزال		
transuranium. See Transuranium elements	عناصر	Schrödinger, 219	شروينجر		
Emf. See Electromotive force	قوة دافعة كهروكيميائية	thermochemical, 182	ثيرموكيميائية		
Emission spectra, 212	طيف انبعاث	van der Waals, 161	فان دير واهل		
		Equatorial position, 316	موقع استوائي		

Faraday constant (F), 654
 Faraday Michael, 657
 Fat, 362, 344
 Ferrier atom, 374
 First ionization energy, 256
 First law of thermodynamics, 175
 First-order reactions, 463
 Fission reactions, 722
 Fission reactors, 724
 Flame test, 302
 Fluorine, 248
 mass defect of, 713
 oxidation number of, 108, 290
 Fluorite, 404
 Force, 134
 adhesive, 398
 cohesive, 398
 dispersion, 394
 intermolecular. *See* Intermolecular forces
 unit of, 134
 van der Waals, 392
 Formal charge, 293
 Formaldehyde (CH_2O), 377
 bonding in, 337
 Formation constant (K_f), 598
 Formic acid (HCOOH), 377, -57
 Formula mass, 66
 Formulas. *See* Chemical formulas
 Free energy (G), 623
 chemical equilibria and, 623
 and electrical work, 654
 in phase transition, 627
 spontaneity and, 623
 standard free energy change, 623
 temperature and, 626
 Freezing point, 413
 Freezing point depression, 434
 Frequency (ν), 207
 Frequency factor (A), 471
 Fuel cell, 644
 Functional groups, 356, 374, 340 (table)
 Fusion
 entropy of, 615, 627
 molar heat of, 415 (table)
 nuclear, 727

G

Gallium, 246, 265
 Galvanic cells, 646
 Galvanized iron, 667
 Gamma rays, 33
 Gases, 133
 Avogadro's law, 141
 Boyle's law, 137
 Charles's law, 141
 Dalton's law of partial pressure of, 149
 density of, 146

emission spectrum of, 212
 kinetic molecular theory of, 153
 monatomic, 133
 noble. *See* Noble gases
 pressure of, 134
 properties of, 133
 solubility of, 432
 stoichiometry, 147
 Gas constant (R), 143
 units of, 141, A-1
 van der Waals, 161 (table)
 Gay-Lussac, Joseph, 141
 Geiger counter, 731
 Geiger, Hans, 33
 Genetic effects of radiation, 733
 Geometric isomers, 365, 693
 Geometric shapes of orbitals, 222, 223, 333
 Germer, Lester, 219
 Gibbs, Josiah W., 623
 Gibbs free energy. *See* Free energy
 Glass electrode, 660
 Glycine, 377, 746
 Goodyear, Charles, 742
 Gram (g), 10
 Graham's law of diffusion, 158
 Graphite,
 allotrope of carbon, 39, 192, 407
 entropy of, 616
 structure of, 407
 Gravimetric analysis, 118
 Ground state (ground level), 214
 Group (periodic), 36
 Guanine, 752

H

H_2
 Lewis structure of, 285
 potential energy of, 326
 Haber, Fritz, 283, 482
 Haber process, 482
 Half-cell potential. *See* Standard reduction potential
 Half-cell reactions, 647
 Half-life, 466
 of carbon-14, 718
 of cobalt-60, 467, 729
 of first-order reactions, 467
 of iodine-131, 730
 of plutonium-239, 726
 second-order reactions, 469
 of sodium-24, 467, 730
 of technetium-99, 731
 of tritium, 720
 of uranium-238, 719
 zero-order reactions, 470

Half-reaction, 106
 Half-reaction method, 643
 Halide, 268
 Hall process, 673
 Halogen(s), 38, 268
 displacement, 113
 electronegativity of, 288
 oxoacids, 49
 properties of, 268
 Halogenation of alkanes, 363
 Heat, 173, 179
 of fusion, 414
 of neutralization, 189
 of solution, 427
 of sublimation, 415
 of vaporization, 410
 Heat capacity (C), 186
 Heat content. *See* Enthalpy
 Heavy water. *See* Deuterium oxide
 Heavy water reactor, 726
 Heisenberg uncertainty principle, 219
 Heisenberg, Werner, 219
 Helium, 268
 boiling point of, 394
 escape velocity of, 157
 formation of, 716
 intermolecular forces in, 394
 ionization energy of, 257
 Heme group, 702, 749
 Hemoglobin, 435, 702, 749
 Hemolysis, 442
 Henderson-Hasselbach equation, 579
 Henry's law, 433
 Hertz (Hz), 208
 Hess's law, 194
 Heterogeneous catalysis, 481
 Heterogeneous equilibria, 504
 Heterogeneous mixture, 5
 Hexamethylenediamine, 742
 Hexokinase, 485
 High-spin complexes, 699
 Hindenburg, 174
 Hiroshima, 724
 Homogeneous catalysis, 484
 Homogeneous equilibria, 500
 Homogeneous mixture, 5
 Homonuclear diatomic molecule, 345
 Homopolymers, 740
 Hund's rule, 230, 698
 Hybrid orbitals, 328, 333 (table)
 of molecules with double and triple bonds, 337
 sp , 330, 339
 sp^2 , 330, 337
 sp^3 , 328
 sp^3d , 336
 sp^3d^2 , 335
 Hybridization, 328
 Hydrate, 51

تفاعل - نصف
 طريقة تفاعل - نصف
 الهاليدات
 عملية هال
 هالوجين (هالوجينات)
 احلال
 كهروسالبة
 احماض كسوفية
 احماضها
 ملحمة الاكثبات
 حرارة
 الاندماج
 التعادل
 لتحلول
 التسامي
 التبريد
 كمية حرارية (C)
 ليعطون الحراري، العنصر اثناسلي
 الماء الثقيل، نظير اكسيد الديوتريوم
 معامل الماء الثقيل
 مبدأ الشك لها يريبريخ
 هايزنبرج، وايزر
 هيليوم
 درجة غليان
 سرعة الاطلاق
 تكوين
 قوى بينية
 طاقة التأيين
 مجموعة الهيم
 هيموغلوبين
 تحلل الهيم
 معادلة هندرسون - هاسلباخ
 قانون هنري
 هيرتز (Hz)
 قانون هس
 محصر غير متجانس
 مزيج غير متجانس
 سداسي مثلث ثنائي اسين
 هيكسوكينيز
 معقدات عالية العزل
 هندسبرج
 هيروشيما
 محصر متجانس
 اثنان متجانس
 مزيج متجانس
 جزيئات ثنائية ادرات متجانسة
 اشباه بوليمرات
 قاعدة هند
 اطلاق مهجنة (احدول)
 لتعريفات التي تحتوي على روابط
 ثنائية وثلاثية
 SP
 SP²
 SP³
 SP³d
 SP³d²
 التهجين
 مائية

Hydration, 96	تحيين	Hydroxides	هيدروكسيدات	ionic crystals, 406	بلورات أيونية
of ions, 96, 393	الأيونات	alkali metal, 103, 537	المعادن القلوية	ionic equation, 99	معادلة أيونية
of protons, 102, 530	البروتونات	alkaline earth metal, 103, 537	معادن قلوية أرضية	ionic radius, 253	نصف قطر أيوني
Hydrocarbons, 52, 356	الهيدروكربونات	amphoteric, 600	الأمفوتيرية	ionic solids, 406	مصلب أيوني
aliphatic, 356	الشماتية	Hydroxyapatite [Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)], 589	هيدروكسي فوسفات (PO ₄) ₃ (OH)	ionization constants. See also Acid ionization constants; Base ionization constants	ثابت تأين - ينظر أيضا ثوابت ثاين الحموض-ثوابت ثاين القاعدة
aromatic, 356, 370	أروماتية	Hydroxyl groups (OH groups), 374	مجموعات هيدروكسيل (مجموعات OH)	of bases, 551	ثابتو تعدي
saturated, 356	متشعبة	Hypertonic solution, 442	محلول عالي التوتر	of diprotic and polyprotic acids, 547	لأحماض ثنائية البروتون ومتعددة البروتون
unsaturated, 367	غير مشبعة	Hypochlorous acid, 49	حمض هيبوكليور	of monoprotic acid, 540	لأحماض أحادية البروتون
Hydrochloric acid (HCl), 102, 536	حمض الهيدروكلوريك (HCl)	Hypothesis, 3	فرضية	ionization energy, 256, 257 (table)	طاقة التأين
in acid-base titrations, 122, 581, 585	في معايرات حمض - قاعدة	Hypotonic solution, 442	محلول منخفض التوتر	ionizing radiation, 733	أشعة مؤينة
as monoprotic acid, 103, 536	بوصفه حمضا أحادي البروتون	I		ion-product constant of water (K _w), 531	ثابت حاصل ضرب - الأيون للماء
Hydrocyanic acid (HCN), 538, 541	حمض الهيدروسيانيك (HCN)	Ibuprofen, 383	أيبوبروفين	iron	الحديد
Hydrofluoric acid (HF), 541	حمض الهيدروفلوريك (HF)	Ice, 400	ثلج	corrosion of, 666	تآكل
ionization constant of, 541	ثابت التأين	Ice-water equilibrium, 413	تجمد	galvanized, 667	الحلقة
as weak acid, 536	بوصفه حمضا ضعيفا	Ideal gas equilibrium, 413	التجمد	Iron thiocyanate, 513	ثيو سيانات
Hydrogen, 262	الهيدروجين	Ideal gas, 143	غاز مثالي	Isoelectronic ions, 250	أيونات متساوية الإلكترونات
atomic orbitals of, 222	الأفلاك الذرية	Ideal gas equation, 143	معادلة الغاز المثالي	Isolated system, 173	نظام معزول
combustion of, 7, 173	الاحتراق	Ideal solution, 437	محلول مثالي	Isolation method, 461	طريقة العزل
displacement of, 111	الإزاحة	Incomplete octet, 298	تكت غير مكتمل	Isomers:	متشاكل (متشابه)
isotopes of, 36	النظائر	Indicators, 121, 586	كاشف	enantiomers, 381, 694	أنايمومر
oxidation number of, 108	رقم التأكسد	Induced dipole, 393	ثنائي القطب مستحث	geometric, 365, 693	الشكل الهندسي
properties of, 262	الخصائص	Inert complex, 701	معدن حامل	of polymers, 741	البوليمر
Hydrogen atom	ذرة الهيدروجين	Inorganic compounds, 43	مركبات غير عضوية	structural, 357	البنائية
Bohr's theory of, 213	نظرية بور	Instantaneous rate, 458	سرعة لحظية	Isomerism. See Isomers	التشاكل (نظير - تشاكل) (المتشاكلات)
emission spectrum of, 213	طيف الإشعاع	Intensive properties, 8	حماسات لا كمية	Isomerization, 365	عملية التشاكل
energy of, 214	الطاقة	Intermediates, 477	مركبات وسيطة	Isoprene, 741	إيزوبرين
Schrödinger equation and, 220	معادلة شرودنجر	Intermolecular forces, 392	قوى تجميعات كيميائية	Isopropanol (rubbing alcohol), 375	إيزوبروبانول (المسحوق الطبي)
Hydrogen bomb, 729	قنبلة هيدروجينية	dipole-dipole forces, 392	قوى ثنائية القطب - ثنائية القطب	Isotactic polymers, 741	مؤنيمات إسيتكت
Hydrogen bond, 396, 400, 749, 752	الرابطة هيدروجينية	dispersion forces, 394	قوى ضعيفة	Isotonic solution, 442	محلول متساوي التوتر
Hydrogen displacement reaction, 111	تفاعل إزاحة الهيدروجين	ion-dipole forces, 392	قوى أيون - ثنائية القطب	Isotopes, 35	النظائر
Hydrogen fluoride (HF), 288, 322	فلوريد الهيدروجين (HF)	van der Waals forces, 392	قوى فان ديرفال	applications of, 729	تطبيقات
Hydrogen halides,	هاليدات الهيدروجين	Internal energy, 175	طاقة داخلية	J	
acid strength of, 555	قوة الحمض	International System of Units (SI units), 9	نظام الوحدات الدولي (وحدات SI)	Joule (J), 153	جول (J)
dipole moments of, 324	عزم ثنائي القطب	International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 37, 361	الاتحاد الدولي للكيمياء الأساسية والتنظيرية (IUPAC)		
Hydrogen ion,	أيون الهيدروجين	Intramolecular forces, 392	قوى تجميعية داخل الجزيئات		
hydrated, 102, 530	المحيد	Iodine, 268	يود		
pH and concentration of, 533	pH والتراكيز	nuclear stability of, 715	ثبات نووي		
Hydrogen molecule	جزيء الهيدروجين	sublimation of, 415	تسامي		
bonding in, 285, 326, 343	الربطية	Iodine-131, 730	يود - 131		
combustion of, 7, 173	الاحتراق	Iodine number, 389	رقم اليود		
Lewis structure, 285	بناء لويس	Ion, 38	أيون		
Hydrogen peroxide (H ₂ O ₂), 41	فوق أكسيد الهيدروجين (H ₂ O ₂)	dipositive, 254	ثنائي الشحنة الموجبة		
decomposition of, 458, 479	التحلل	electron configuration of, 249	التوزيع الإلكتروني		
oxidation number in, 290	رقم التأكسد	hydrated, 96, 393	معه		
percent composition by mass of, 68	النسب المئوية للمكونات بالكتلة	monatomic, 39	أحادي الذرة		
Hydrogen sulfide (H ₂ S)	كبريتيد الهيدروجين (H ₂ S)	polyatomic, 39	متعدد الذرات		
as diprotic acid, 548	بوصفه حمضا ثنائي البروتون	spectator, 99	متفرج		
in qualitative analysis, 600	تحليل نوعي	transition metal, 250, 687	معادن انتقالية		
Hydrogenation, 367	الهدرجة	tripositive, 254	ثلاثي الشحنة الموجبة		
Hydrogen-oxygen fuel cell, 664	خلية الوقود هيدروجين - أكسجين	unipositive, 254	أحادي الشحنة الموجبة		
Hydrohalic acids, 48, 555	حماس هيدروهاالوجينية	Ion pairs, 446	زوج أيونات		
Hydrolysis	تحليل	Ion product constant, 531	ثابت حاصل ضرب الأيون		
alkaline (saponification), 378	قلوي (تصنيف)	Ion-induced dipole, 393	أيون - ثنائي القطب مستحث		
ATP, 633, 745	ATP	Ionic bond, 281	رابطة أيونية		
of esters, 378, 484	الاسترات	Ionic bond, 281	مركبات أيونية		
metal ion, 560	أيون المعدن	Ionic compounds, 39	الصيغة		
salt, 557	تبلل نوعي	formula of, 42	الصيغة		
Hydrometer, 663	هايدروميتر	nomenclature, 43, 45	التسمية		
Hydronium ion, 102, 530	هيدرونيوم				

Orbitals. **Atomic orbitals**: Hybrid orbitals. **Molecular orbitals**

Organic chemistry, 356

Organic compounds, 52, 356

Organic polymers. *See* Polymers

Orientational factor, 476

Osmosis, 40

Osmotic pressure (π), 440

Oswald process, 483

Overlap
in hybridization of atomic orbitals, 328
in valence bond theory, 326

Overlap, 670

Oxalic acid, 513

Oxidation numbers (oxidation state), 107
assignment of, 108, 290
and electronegativity, 290
of halogens, 108
of metals in coordination compounds, 690
of nonmetallic elements, 108
of transition elements, 108, 687

Oxidation reactions, 107

Oxidation states. *See* Oxidation numbers

Oxidation-reduction reactions (redox reactions), 106
balancing, 643
oxidation numbers and. *See* Oxidation numbers

Spontaneous, 654

Oxides, 66, 270, 563
acidic, 270, 563
amphoteric, 270, 563
basic, 270, 563

Oxide ion, 266, 538

Oxidizing agent, 107

Oxoacids, 49, 555

Oxocarbon, 49

Oxyacetylene torch, 195, 270

Oxygen, 266
alkali metal reactions with, 262
allotropes of, 40, 192
electronegativity of, 268
oxidation number of, 108, 290
solubility in blood, 43*

Oxygen-hydrogen fuel cell, 664

Oxygen-propane fuel cell, 665

Oxyhemoglobin, 702, 748

Ozone, 46
formal charges in, 29-
resonance structure of, 296

P

p Orbitals, 223

Packingspheres, 409

Paramagnetism, 229, 698

Partial pressure, 149
Dalton's law of, 149

Particle accelerators, 72

مخطط الأفلاك انظر أفلاك ذرية أفلاك
معدنة أفلاك جزيئية

كيمياء عضوية

مركبات عضوية

بوليمرات عضوية انظر بوليمرات

مطالعات الاتحاد

أسموزي

ضغط أسموزي (π)

عملية أوسوالد

تداخل

في تهجين الأفلاك الذرية

نظرية رابطة الشكاف

جهد رائد

حمض الأوكساليك

رقم التأكسد (حالة التأكسد)

تحديدتها

الكهروساكنة

لتاثيراتها

اللعناصر في المركبات التناسقية

العناصر غير المعدنية

المعادن الانتقالية

تفاعلات التأكسد

حالات التأكسد انظر أعداد التأكسد

تفاعلات الأكسدة والاختزال

مواضعها

عدد التأكسد انظر أعداد التأكسد

تقائرية

الأكاسيد

الانحطاطية

الأمموتيرية

القاعدية

أيون الأكسيد

عامل مؤكسد

حمض كبريتيني

أيون كبريتيني

لهب الإيثانين الأكسجيني

الأكسجين

تفاعل لعادن ثقوبه معه

المصاحلات

الكهروساكنية

رقم التأكسد

الثانوية في

حلقة الهيدروجين أكسجين - هيدروجين

يوليون

هيموجلوبين مؤكسد

أوزون

شحنات رسمية

التأثير

عقلاذ

النظير

مركبات عضوية

مركبات عضوية

ضغط حثوي

قانون دالتون

مفاعلات الجسيمات

Particle theory of light, 211

Particle-wave duality, 217

Pascal (Pa), 134

Passivation, 667

Patina, 667

Pauli, Wolfgang, 228

Pauli exclusion principle, 228, 699

Pauling, Linus, 288, 748

Penetrating power, 229

Pentane (C₅H₁₂), 357

Peptide bond, 745

Percent composition by mass, 68

Percent ionic character, 289

Percent ionization, 546

Percent by mass, 429

Percent yield, 84

Perchloric acid (HClO₄), 49, 538

Period, 36

Periodic group, 36

Periodic table, 36
atomic radii trends in, 251
electron affinity trends in, 260
electronegativity trends in, 289
families in, 37
groups in, 37
historical development of, 246
ionization energy trends in, 257
modern, 249
periods of, 36

Permanganate ion, as oxidizing agent, 644

Peroxide, 262

pH, 533
of acid-base titrations, 582
of buffer solutions, 579

pH meter, 534, 581

Phase, 408
Phase changes, 408
effects of pressure on, 416
and entropy, 627
liquid-solid, 413
liquid-vapor, 409
solid-vapor, 415

Phase diagrams, 415

Phenolphthalein, 121, 587

Phenyl group, 372

Phosphoric acid (H₃PO₄), 103, 552
ionization constants of, 547

Phosphorus, 265
allotropes of, 267

Phosphorus(V) oxide (P₂O₅), 265, 563

Phosphorus pentachloride (PCl₅), 315

Photoelectric effect, 211

Photons, 211

Photosynthesis, 730
carbon dioxide and, 730
isotope applications to, 730

Physical equilibrium, 497

Physical properties, 7

Pi (π) bond, 337

النظرية الجسيمية للضوء

الطبيعة الموجية الجسيمية موجية

باسكال (Pa)

الحماية بالطلاء

صدأ النحاس

ناولي، وفهانج

مبدأ باولي في الاستبعاد

بولنج لينوس

قدرة الاختراق

بنتان (C₅H₁₂)

رطة ببتيد

النسبة المئوية بالكتلة

نسبة الخاصية الأيونية

نسبة التأين

التسمية المئوية بالكتلة

المردود المئوي

حمض بيروكلوريك (HClO₄)

دورة

مجموعة دورية

جدول دوري

التحولات العامة لأصناف الأقطار الذرية

التحاملات الأتمة الإلكترونية

التحاملات الكهروساكنية

العائلات

المجموعات

التطور التاريخي

التحاملات طاقة التأين

الحديث

دورات

أيون البيرمغنات، بوصفها عاملا مؤكسد

البيروكسيدات

pH

معايير احتضن - قاعدة

المعايير المنظمة

مقياس pH

ظو

تغيرات الطور

تأثير الضغط على

للاتروب

صلب - سائل

سائل - بخار

مجمعات الطور

فينولفثالين

حمض فينيل

مجموعه الفوسفوريك، (H₃PO₄)

نواتج التفاعل

فوسفور

متأصلات

كسيد الفوسفور (V) P₂O₅

حمض حامض كلوريد الفوسفور، PCl₅

التأثير الكهروصوتي

تعددات

الناتج الضوئي

ثاني أكسيد الكربون

تطبيقات النظير

توازن فيزيائي

خصائص فيزيائية

رابطة باي (π)

Pi (π) molecular orbital, 342

Pipet, 8

pK_a, 579

Planck, Max, 207

Planck constant (*h*), 210

Plane-polarized light, 381

Plasma, 728

Platinum
as catalyst, 367, 483
as electrocatalyst, 648, 664
therapeutic uses of complexes of, 703

Plato, 29

Plutonium-239, 726

pOH, 534

Polar covalent bonds, 288

Polar molecules, 323

Polarimeter, 381

Polarizability, 393

Polaroid film, 382

Pollution. *See* Thermal pollution

Polyatomic ions, 39

Polyatomic molecules, 38

Polychloroprene (neoprene), 742

Poly-*cis*-isoprene, 741

Polycyclic aromatic hydrocarbons, 373

Polydentate ligands, 689

Polyester, 744

Polyethylene, 369

Polymer(s), 369, 740

Polymerization
by addition, 369, 740
by condensation, 744, 745

Polypeptide, 745

Polypropene, 741

Polyprotic acids, 103, 547

Polytetrafluoroethylene (Teflon), 740

Polyunsaturated hydrocarbons, 367

Poly(vinyl chloride), 740

Positron, 710

Potassium, 262

Potassium chlorate (KClO₃), 75, 152, 480

Potassium dichromate (K₂Cr₂O₇), 375, 643

Potassium hydrogen phthalate, 121

Potassium superoxide (KO₂), 262

Potential. *See* Standard reduction potential

Potential energy, 172

Precipitate, 97

Precipitation reaction, 97, 594

Precision, 17

Prefixes
nomenclature, 46 (table)
SI unit, 9 (table)

Pressure, 134
atmospheric. *See* Atmospheric pressure
chemical equilibrium and changes in, 514
critical, 413
gas, 134
osmotic, 440
partial, 149

تلك جزيئي باي (π)

سائلة

pK_a

بلاك، ماكس

ثابت بلانك (*h*)

ضوء مستقطب المستوى

بلازما

بلاتين

حفاز

حفاز كهربائي

الاستخدامات العلاجية لمعدنات البلاتين

بلاطون

بلوتونيوم

pOH

رابط تساهمية قطبية

جزيئات قطبية

مقياس الاستقطاب

الاستقطابية

فيلم بولارويد

تلوث، انظر تلوث حراري

أيونات متعددة الذرات

جزيئات متعددة الذرات

بولي كلورو برين (توبرين)

بولي - مقرون - إيبوبرين

هيدروكربونات أروماتية متعددة الحلقات

متصلات متعددة الربط (الكلابية)

بولي إستر

بولي إيثانين

بوليمر (بوليمرات)

بلمرة

صناعة

بالتكاثف

بولي - ببتيد

بولي بروبين

أحماض متعددة البروتون

بولي رباعي فلورو إيثيلين (تيفلون)

هيدروكربونات متعددة غير الإشباع

بولي (كلوريد الفينيل)

بوزيترون

بوتاسيوم

كلورات البوتاسيوم، KClO₃

دايكرومات البوتاسيوم، K₂Cr₂O₇

بوتاسيوم هيدروجين فثالات

سوبر أكسيد البوتاسيوم، KO₂

جهد انظر جهد الاختزال القياسي

طاقة الوضع

ترسب

تفاعل ترسيب

دقة القياس

بادئة

التسمية (جدول)

وحدة SI

ضغط

جوي، انظر ضغط جوي

أيزان كيميائي وتغيرات في

خرج

غاز

أسموزي

جزمي

phase changes and, 416
 SI unit, 134
 vapor. *See* Vapor pressure

Pressure-volume relationship of gas, 137
 Primary structure, 749
 Principal quantum number (n), 214, 221
 Probability, in electron distribution, 220, 223
 Problem solving, 19, 77, 542
 Product, 73
 Propane, 357, 665
 Propane-oxygen fuel cell, 665
 Properties
 chemical, 7
 extensive, 7
 intensive, 7
 macroscopic, 8
 microscopic, 8
 physical, 7
 Propene, 369, 741
 Protein, 744
 denatured, 750
 structure of, 748
 Proton, 33, 709
 Proust, Joseph, 29
 Purine, 752
 Pyrimidine, 752

Q

Quadratic equation, 543, A-7
 Qualitative, 3
 Qualitative analysis, 600
 Quanta, 210
 Quantitative, 5
 Quantitative analysis, 18. *See also*
 Acid-base titrations
 gravimetric, 118
 Quantum, 210
 Quantum mechanics, 219
 Quantum numbers, 221
 angular momentum, 221
 electron spin, 222
 magnetic, 221
 principal, 214, 221
 Quantum theory, 207
 Quartz
 crystalline, 408
 melting point of, 408

R

Racemic mixture, 383
 Rad (radiation absorbed dose), 732
 Radiant energy, 172
 Radiation, 30, 208
 biological effect of, 732
 electromagnetic, 208
 ionizing, 733

تغيرات الطور
 وحدة SI
 معيار انظر ضغط البخار
 علاقة حجم - ضغط للغاز
 البناء الاولي
 رقم الكم الرئيس (n)
 الاحتمالية في توزيع الإلكترون
 حل المشكلات
 ناتج
 بروبان
 خلية الوقود بروبان - أكسجين
 خصائص
 كيميائية
 كمية
 لا كمية
 حاهرية
 مجهرية
 فيزيائية
 بروبين
 بروتين
 صناد
 بناء
 بروتون
 بروست جوزيف
 بيورين
 بيوريميدين
 معادلة تربيعية
 نوعي
 تحليل نوعي
 كوانتا
 كمي
 تحليل كمي. انظر ايضا معايرات
 محض - قاعدة
 تحليل ورتي
 كم
 ميكانيكا الكم
 أرقام الكم
 طرح اولي
 غزل الإلكترون
 مغناطيسي
 رئيس
 نظرية الكم
 كوارتز
 بلوري
 درجة الانصهار

Radiation damage
 genetic, 733
 somatic, 733
 Radiation dose, 732
 Radical, 299, 363, 733
 Radioactive decay series, 716
 Radioactive isotopes, 730
 Radioactive waste disposal, 727
 Radioactivity, 32, 716
 artificial, 720
 biological effects of, 732
 natural, 716
 nuclear stability and, 711
 Radiocarbon dating, 718
 Radiotracers, 730
 Radium, 28
 Radius
 atomic, 251
 ionic, 253
 Radon, 268
 Raoult's law, 435
 Rare earth series, 235
 Rare gases. *See* Noble (rare) gases
 Rate constant, 460
 Rate law, 460. *See also* Reaction order
 Rate of reaction, 455
 between bromine and formic acid, 457
 dependence of, on activation energy and
 temperature, 473
 and stoichiometry, 455
 Rate-determining step, 478
 Rays
 alpha, 32
 beta, 32
 gamma, 32
 RBE (relative biological effectiveness), 732
 Reactants, 73
 Reaction. *See* Chemical reactions; Nuclear
 reactions, Thermochemical reactions
 Reaction mechanisms, 477
 elementary steps, 477
 and molecularity of reaction, 477
 Reaction order, 460
 determination of, 461
 first-order, 463
 second-order, 468
 zero order, 470
 Reaction quotient (Q), 507, 629, 632, 657
 Reaction rate, 455
 Reactors. *See* Nuclear reactors
 Reagents, limiting, 81
 Red cabbage, 587
 Red phosphorus, 267
 Redox reactions. *See* Oxidation-reduction
 reactions
 Reducing agent, 107
 Reduction potential. *See* Standard reduction
 potential
 Reduction reaction, 107

Relative biological effectiveness
 (RBE), 732
 Relativity theory, 713, 721
 Rem (roentgen equivalent for man), 732
 Representative (main group) elements, 2-7
 Residue, 745
 Resonance, 297
 Resonance structure, 296
 Retinal, 365
 Reversible denaturation, 750
 Reversible reaction, 97
 Ribonucleic acid. *See* RNA
 Ribosomal RNA, 752
 RNA, 752
 RNA
 الريبوسومي
 RNA
 صحور
 تحديسهم
 صفة ورتوسيس
 رونغن و
 حذر متوسرع السرعة
 دوران
 حول لسطح
 حزبي
 صوم، مستطك المتوسر
 حركة دوران
 مطاط (بوليسوبروبين)
 طبيعي
 الماء
 صناعي
 فكك
 كحول (إيثرو) ناول (طبي
 صد
 دم هورن، أريست
 ثابت رايدر (R1)

Rocks
 age determination of, 719
 Rhodopsin, 365
 Röntgen, Wilhelm, 31
 Root-mean-square speed, 156
 Rotation
 about bonds, 366, 748
 molecular, 616
 of plane-polarized light, 381
 Rotational motion, 616
 Rubber (polyisopropene), 741
 natural, 741
 structure, 741
 synthetic, 742
 vulcanization, 742
 Rubbing (isopropanol) alcohol, 375
 Rust, 666
 Rutherford, Ernest, 33, 246, 720
 Rydberg constant (R_H), 214

S

Sacrificial anode, 668
 Salts, 105
 hydrolysis of, 557
 Salt bridge, 647
 Salt hydrolysis, 557
 Salt solutions, acid-base properties
 of, 557
 Saponification, 378
 Saturated hydrocarbons, 356. *See also*
 Alkanes
 Saturated solutions, 426
 SBR (styrene-butadiene rubber), 743
 Scattering experiment, 33
 Schrödinger, Erwin, 219
 Schrödinger equation, 219
 Scientific method, 2
 Scientific notation, 13
 Second law of thermodynamics, 617
 Second-order reaction, 468
 Secondary valence, 688
 Seed crystals, 426
 Semipermeable membrane, 440

أشعة الإشعاع
 الوراثية
 النسبية
 حرعة الإشعاع
 جذر
 سلسلة التحلل الإشعاعي
 النظائر المشعة
 التخلص من النفايات المشعة
 النشاط الإشعاعي
 الصناعي
 التأثير البيولوجي
 الطبيعي
 الاستقرار النووي
 تقدير الأعمار بالكربون المشع
 مؤشرات (دلائل)
 راديوم
 نصف القطر
 الذري
 الأيوني
 الرادون
 قاموس رايول
 سلسلة العناصر الأرضية النادرة
 العناصر النادرة، انظر الغازات النبيلة النادرة
 ثابت السرعة
 قانون السرعة، انظر درجة التفاعل
 سرعة التفاعل
 بين البروم وحمض الفورميك
 يعتمد على طاقة التنشيط
 ودرجة الحرارة
 الحسابات الكيميائية
 الخطوة المحددة لدرجة التفاعل
 لأشعاعك
 الثابت
 بيتا
 جاما
 RBE (الفعالية البيولوجية النسبية)
 شتات
 تفاعلات انظر تفاعلات كيميائية
 تفاعلات نووية تفاعلات حرارية نووية،
 ميكانيكية التفاعل
 المحطوات الابتدائية
 حركية تفاعل
 حة التفاعل
 تحديدها
 درجة - اولى
 درجة - ثانية
 درجة صفرية
 حاصل قسمة التفاعل (Q)
 سرعة التفاعل
 معاملات انظر معاملات نووية
 عوامل كيميائية محددة
 مفوض حمز
 هوسور حمز
 تفاعلات الريدوكس انظر تفاعلات
 الأكسدة والاختزال
 عامل مغزول
 جهد الاختزال. انظر جهد
 الاختزال
 تفاعل اختزال

SHE (standard hydrogen electrode), 648	SHE (قطب الهيدروجين المعياري)	Solubility product, 589, 590 (table)	حاصل الذائبة (جدول)	Standard enthalpy of reaction (ΔH_{rxn}°), 179	الحرارة المعيارية للتفاعل (ΔH_{rxn}°)
Shield, 221	مستوى	molar solubility and, 591	الذائبة المولارية	Standard entropy (S°), 615, A-2	الإنتروبي المعيارية (S°)
Shielding constant, 251	ثابت الحجب	qualitative analysis of, 600	تحليل نوعي	Standard entropy of reaction (ΔS_{rxn}°), 618	الإنتروبي المعيارية للتفاعل (ΔS_{rxn}°)
Shielding effect, 229, 251	تأثير الحجب	Solutes, 95	ذوات	Standard free energy of formation (ΔG_f°), 624, A-2	طاقة التكوين الحررة المعيارية (ΔG_f°)
Shroud of Turin, 714	* علاف لورين غطاء	nonvolatile, 435	غير متطايرة	Standard free energy of reaction (ΔG_{rxn}°), 623	الطاقة الحررة المعيارية للتفاعل (ΔG_{rxn}°)
Si (units) (International System of Units), 9	وحدات SI (وحدات النظام الدولي)	volatile, 437	متطايرة	Standard hydrogen electrode (SHE), 648	قطب الهيدروجين المعياري (SHE)
Sickle cell anemia, 749	أنيميا الحلية المنحلية	Solution, 95, 426	محاليل	Standard reduction potential, 648, 651 (table)	للمعادن الانتقالية
Sigma (σ) bonds, 337	روابط سيجما (σ)	concentration units, 114, 429	وحدات التركيز	of transition metals, 687	معتول معياري
Sigma (σ) molecular orbital, 341	فلك جزيئي (σ)	dilution of, 117	التخفيف	Standard solution, 120	حالة معيارية
Significant figures, 14, A-4	أرقام معنوية	electrolyte, colligative properties of, 445	إلكتروليت، خصائص تجمعية	Standard state, 192, 624	الضغط ودرجة الحرارة المعيارية (STP)
Silicon, 265	سيلكون	heat of, 427	حرارة المحلول	Standard temperature and pressure, (STP), 143	موجات متوقفة
Silk, 749	حرير	ideal, 437	مثالية	Standing waves, 217	الحالة
Silver	فضة	isotonic, hypertonic, and hypotonic, 442	متماثلة التوتر، عالي التوتر، منخفض التوتر	State	الطور
ionization of, 667	تأين الفضة	nonelectrolyte, colligative properties of, 435	غير الإلكتروليتية، خصائص تجمعية	excited, 214	الطبيعية
Silver bromide (AgBr), 59	بروميد الفضة (AgBr)	saturated, 426	مشبعة	ground, 214	التأكسد، اطر عدد التأكسد
Silver chloride (AgCl)	كلوريد الفضة (AgCl)	standard, 120	معيارية	oxidation. See Oxidation numbers	المعيارية
gravimetric analysis of, 119	تحليل وزني	supersaturated, 426	فوق مشبعة	standard, 192, 624	ثيرموديناميكا
solubility and, 589	ذائبة	types of, 426	نوعها	thermodynamic, 174	دالات الحالة
Simple cubic cell (see), 40	خلية مكعبة بسيطة (SCC)	unsaturated, 426	غير مشبعة	State functions, 174	حالة النظام
Simplest formula, 41-70	الصيغة الأبسط	Solution process, 426	عملية تكوين المحلول	State of a system, 174	شئودينغبر، هيرمان
Single bond, 287	رابطة أحادية	Solution stoichiometry, 118, 580	الكميات الكيميائية للمحلول	Staudinger, Hermann, 740	محلول تحريفي
Skeletal structure, 359	البناء الهيكلي	Solvation, 428	مذيب	Stock solution, 117	الكميات التكميلية
Slow (thermal) neutrons, 722	نيوترونات بطيئة (حرارية)	Solvent, 95	مذيب	Stoichiometric amounts, 81	الحصانات لتكافئية
Soap, 374	صابون	Somatic effects of radiation, 733	تأثيرات الإشعاع الحسية	Stoichiometry, 77	العملية النظرية
Sodium, 262	صوديوم	Sorensen, Soren, 533	سودسن، سورين	actual, theoretical, and percentage yields in, 83	النسبة المئوية للنتاج
production of, 668	إنتاجه مع الماء	sp Hybridization, 330, 337	تهجين sp	and gas reactions, 147	تفاعلات الغازات
reaction with water, 111-184	تفاعله مع الماء	sp ² Hybridization, 330, 337	تهجين sp ²	rate of reaction and, 455	سرعة التفاعل
Sodium acetate (CH ₃ COONa), 426, 558, 575	إسيتات الصوديوم (CH ₃ COONa)	sp ³ Hybridization, 328	تهجين sp ³	STP (standard temperature and pressure), 143	STP (درجة الحرارة والضغط المعياريان)
Sodium acetate-acetic acid system, 575	نظام إسيتات الصوديوم - حمض إسيتيك	sp ³ d Hybridization, 336	تهجين sp ³ d	Straight-chain alkanes, 358	سلاسل الكاتات معدشة
Sodium chloride (NaCl), 42	كلوريد الصوديوم NaCl	sp ³ d ² Hybridization, 335	تهجين sp ³ d ²	Strength	قوة
electrolysis of aqueous, 70	التحليل الكهربائي لخاليله	Space-filling model, 40	نموذج ملء الفضاء	of acids and bases, 103, 536, 554	الأحماض والمواد
electrolysis of molten, 608	التحليل الكهربائي للمصهور	Specific heat (c), 186	الحرارة النوعية (c)	Strong acids, 103, 536	أحماض قوية
melting ice with, 438	صهر الثلج مع	Spectator ions, 99	أيونات متفرجة	Strong bases, 103, 536	قواعد قوية
structure of, 42, 407	البناء	Spectrochemical series, 698	سلسلة لطف الكيميائية	Strong-field ligands, 698	متصلبات الحقل القوي
Sodium hydroxide (NaOH), 537	هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)	Spectrum	طيف	Strontium, 264	سترونشيوم
insaponification, 378	في التصبن	absorption, 458, 697	متصاص	Strontium-90, 264, 722	سترونشيوم-90
nitrate ions, 120, 531, 588	في النترات	emission, 212	انبعاث	Structural formula, 40, 357	صيغة بنيوية
Sodium nitrate, 378	نترات الصوديوم	visible. See Visible spectrum	مرئي، انظر طيف مرئي	Structural isomers, 357	متشكلات بنيوية
Solar energy, 172	طاقة شمسية	Speed	سرعة	Styrene-butadiene rubber (SBR), 745	مطاط ستايرين - بوتاديين (SBR)
Solar radiation	إشعاع شمسي	of electromagnetic waves, 208	موجات كهرومغناطيسية	Subatomic particles, 35, 709	ذرات مادون الذرية
secondary source, 172	بوصفها مصدر ثانوية	of light, 208	الضوء	Sublimation, 415	تسامي
Solids. See also Crystals	مواد صلبة، انظر أيضا طورات	Maxwell speed distribution, 155	توزيع سرعة ماكسويل	Subshell, 221	مستوى فرعي
bonding in, 405	الربط في	Spin. See Electron spin	دوران	Substance, 5	مادة
characteristic properties of, 391 (table)	الخصائص المميزة (جدول)	Spontaneous processes, 611	عمليات تلقائية	Substituted alkanes, chirality of, 381	الكاتات مستبدلة
solutions of, in liquids, 425	المحاليل في السوائل	Square planar complex, 700	معدن مربع مسطح	Substitution reactions, 373	تفاعلات الإحلال
temperature and solubility of, 423	درجة الحرارة والذائبة	Stability	مستقرية	Substrates, 484	كائز الاحتمال
Solid-liquid equilibrium, 413	الطور الصلب - سائل	belt of, 712	حزام	Subunits, 702, 749	وحدات فرعية
Solid-liquid equilibrium, 415	الطور الصلب - بخار	nuclear, 711	نووي	Subcritical mass, 723	كتلة ما دون كتلة حرجية
Solubility, 48, 427, 591	ذائبة	Stability constant. See Formation constant	ثابت لتكوين	Sulfur, 266	كبريت
common-ion effect and, 5-6	تأثير الأيون المشترك	Stable nucleus, 711	نواة مستقرة	combustion of, 107, 176	احتراق
gas, 432	غاز	Staggered conformation, 359	هيئة متبادلة	in vulcanization process, 742	في عملية التلكنة
molar, 591	مولاري	Stalactites, 574, 589	ستالاكتايت	Sulfur dioxide (SO ₂)	ثاني أكسيد الكبريت (SO ₂)
and pressure, 433	الضغط	Stalagmites, 574, 589	ستالاجمات	geometry of, 317	شكله الهندسي
rules of, 98	مبادئ	Standard atmospheric pressure, 135	ضغط جوي معياري	Lewis structure of, 317	بنائه لويس له
and temperature, 423	درجة الحرارة	Standard emf, 649	قوة دافعة معيارية emf	Sulfur hexafluoride (SF ₆), 316, 335, 413	سداس فلوريد الكبريت (SF ₆)
Solubility equilibria, 589	الطور اللدائبة	Standard enthalpy of formation (ΔH_f°), 192, A-2	حرارة التكوين المعيارية (ΔH_f°)	Sulfur tetrafluoride (SF ₄), 318	مع فلوريد الكبريت (SF ₄)
common-ion effect and, 505	تأثير الأيون المشترك				
complex ions and, 597	الأيون المعقد				

Sulfur trioxide (SO₃), 266, 563
 Sulfuric acid (H₂SO₄)
 in batteries, 662
 as diprotic acid, 103, 536
 ionization constant of, 548
 as strong acid, 536
 Sun
 nuclear fusion in, 727. *See also* Solar radiation
 Superoxide ion, 62, 733
 Supersaturated solution, 426
 Surface tension, 398
 Surroundings, 173, 619
 Syndiotactic polymers, 741
 Synthetic rubbers (elastomers), 742
 System, 173
 closed, 173
 isolated, 173
 open, 173
 state of, 174

T
 Technetium-99, 731
 Teflon (polytetrafluoroethylene), 740
 Temperature
 chemical equilibria and changes, 516
 chemical reactions and, 473
 critical, 413
 and rate of reaction, 473
 solubility and, 423
 and water vapor pressure, 152 (table)
 Temperature scales
 Celsius, 11, 140
 Fahrenheit, 11
 Kelvin, 11, 140
 Temporary dipole, 394
 Termites, 357
 Termolecular reactions, 477
 Ternary compound, 44
 Tetrahedral complex, 700
 Tetrahedron, 315
 Thalidomide, 383
 Theoretical yield, 83
 Theory, 3
 Therapeutic chelating agents, 703
 Thermal energy, 172
 Thermal motion, 154
 Thermal (slow) neutrons, 722
 Thermal pollution, 432, 725
 Thermochemical equation, 182
 Thermochemistry, 173
 Thermodynamics, 174, 611
 first law of, 175
 and living system, 632
 second law of, 617
 third law of, 621
 Thernuclear bomb, 729
 Thernuclear reactions, 727

ثالث كبريت الكبريت SO₃
 حمض الكبريتيك H₂SO₄
 في البطاريات
 كحمض ثنائي البروتون
 ثابت التأين
 كحمض قوي
 الشمس
 الاندماج النووي الطر
 أيضا الاشارة للشمسة
 يون سوبر أكسيد
 محلول فوق التشبع
 توتر سطحي
 المحيط
 بوليمر سينديوتاكتيك
 مطاط صناعي (الاستوماترات)
 نظام
 مغلق
 معزول
 مفتوح
 حالة النظام
 99
 تكتينيوم
 تفلون (بولي تترافلوروايثيلين)
 درجة الحرارة
 الاتزان كيميائي والتغيرات
 تفاعلات كيميائية
 حرجة
 سرعة التفاعل
 التآقية
 ضغط بخار الماء (جدول)
 مقاييس درجة الحرارة
 سيزية
 هورنهات
 كلين
 ثنائي القطب مؤقت
 التمل الأبيض
 تفاعلات ثلاثية الحمضية
 مركبات ثلاثية
 معدن باعس الاوجه
 باعس الاوجه
 عطار الثاليدوميد
 المردود النظري
 نظرية
 عوامل علاجية متعددة الخلايا
 طاقة حرارية
 حركة حرارية
 نيوترونات حرارية (بطيئة)
 ثلوث حراري
 معادلة كيميائية حرارية
 كيمياء حرارية
 ثرموديناميك
 القانون الاول
 النظام الحي
 القانون الثاني
 القانون الثالث
 قسلة نووية حرارية
 تفاعلات نووية حرارية
 Thiosulfate ions, 730
 Thomson, George, 219
 Thomson, Joseph, 31
 Three Mile Island nuclear reactor, 727
 Thymine, 752
 Thyroid gland, 730
 Time
 SI unit of, 9
 Titration, 120, 580
 strong acid vs. strong base, 581
 strong acid vs. weak base, 585
 weak acid vs. strong base, 583
 Titration curve, 582, 583, 586
 Tokamak, 728
 Toluene, 437
 Torr, 135
 Torricelli, Evangelista, 135
 Toxicity
 of carbon tetrachloride, 363
 of chloroform, 363
 of gases, 133
 of methanol, 375
 of plutonium-239, 726
 of strontium-90, 264
 Tracers, 730
 Trans isomers. *See* Cis-trans isomers
 Transfer RNA, 754
 Transition metal(s), 233, 685
 electron configuration, 233, 686
 oxidation numbers of, 110, 687
 Transition state, 472
 Translational motion, 615
 Transmutation, nuclear, 709, 721
 Transpiration, 443
 Transuranium elements, 721, 722 (table)
 Trigonal bipyramid, 316
 Tripeptide, 745
 Triple bonds, 287, 337
 Triple point, 416
 Tripositive ion, 254
 Triprotic acid, 103, 550
 Tritium, 36, 720

U
 Ultraviolet (UV), 209
 Uncertainty principle, 219
 Unimolecular reaction, 477
 Unipositive ion, 254
 Unit cell, 401
 Unit, SI, 9
 Unsaturated hydrocarbons, 367
 Unsaturated solution, 426
 Unshared electron pairs, 286
 Uracil, 752
 Uranium
 fission product of, 723
 isotopes of, 36, 726
 Uranium decay series, 716

يونات ثيوكبريتات
 تومسون جورج
 تومسون جوزيف
 مفاعل مبرد
 تلمين
 اعداد ذرية
 وحدة SI
 معايرة
 حمض قوي مع قاعدة قوية
 حمض قوي مع قاعدة ضعيفة
 حمض ضعيف مع قاعدة قوية
 منحنى المعايرة
 توكاماك
 تولوين
 تور
 تورنتينو ايمباحيستا
 سمية
 زباعي كلوريد الكربون
 كلوروفورم
 الغازات
 ثيمانول
 اليلاونيوم
 الترونشيوم
 مؤشرات (دالات)
 منشكلا
 مفروق اعطر منشكلات-مفروق-مفروق
 ال RNA
 مداخل انتقالية
 الترتيب الالكتروني
 عدد التأكسد
 الحالة الانتقالية
 الحركة الانتقالية
 تحولات نووية
 فتح
 مفقدس ترانس يورانيوم
 ثنائي الهروم ثلاثي القاعدة
 ثلاثي الببتيد
 روابط ثلاثية
 نقطة ثلاثية
 ايون ثلاثي الشحنة الموجبة
 حمض ثلاثي البروتون
 تريقيم

V
 Valence bond theory, 325
 Valence electrons, 248
 Valence shell, 313
 Valence shell expansion, 336
 Valence-shell electron-pair repulsion (VSEPR) model, 313
 and molecules in which central atom has no lone pairs, 313
 and molecules in which central atom has one or more lone pairs, 316
 Valine, 746, 749
 van der Waals constants, 161 (table)
 van der Waals equation, 161
 van der Waals forces, 393
 van der Waals, Johannes, 160
 van't Hoff factor, 445
 Vapor, 133
 Vapor pressure, 152, 409
 Vaporization (evaporation), 409
 entropy and, 628
 molar heat of, 410, 411 (table)
 Vapor-pressure lowering, 435
 Vector, 324
 Vibrational motion, 616
 Viscosity, 398
 Visible spectrum, 209, 697
 Vision, 365
 Vitamin C. *See* Ascorbic acid
 Volatile solute, 437
 Volt, 647
 Voltaic cell, 646
 Voltmeter, 646
 Volume, 10
 chemical equilibria and change in, 514
 SI unit of, 10
 Volume-temperature relation of gases, 139
 Volumetric flask, 8, 114
 VSEPR. *See* Valence-shell electron-pair repulsion model
 Vulcanization, 742
W
 Waste disposal, radioactive waste, 727
 Water
 acid-base properties of, 531
 autoionization of, 531
 boiling point of, 412
 density of, 400
 dipole moment, 324

كبريت اليورانيوم (U₃O₈)
 يورانيوم - 235
 يورانيوم - 238
 في المعاملات النووية
 تقدير الاعداد
 تحلل
 نظرية رابطة الشكاف
 الإلكترونات الشكافية
 مستوى الشكافية
 توسيع مستوى الشكافية
 نموذج تناظر رواج-شكاف
 الشكاف VSEPR
 الحرجيات التي تشكلت
 ذراتها المركبة رواج غير رابطة
 الحرجيات التي تشكلت
 ذراتها زوج صبط أو اكثر
 هالين
 ثوابت فان ديرهاال (ول)
 معادلة فان ديرهاال
 معادلة فان ديرهاال
 فان ديرهاال جوهانس
 عامل هانته وف
 بخار
 ضغط البخار
 تسحر
 الإنتروبي
 الحرارة المولارية للتبخير
 انخفاض ضغط - البخار
 منحنى
 حركة اهتزازية
 لزوجة
 طيف مرئي
 رؤية
 فيتامين C
 انظر حمض اسكوربيك
 مبداء متطابق
 فولت
 خلية فولتية
 فولتمتر
 حجم
 الاتزان الكيمياء والتغيرات في
 وحدات SI
 علاقة الحجم بدرجة الحرارة
 دوقو حجمي
 VSEPR
 انظر نموذج تناظر رواج-شكاف
 هالكنة
 التخلص من النفايات المشعة
 الماء
 خصائص الحمض القاعدة
 الثاين الذاتي
 درجة الغليان
 الكثافة
 عزم القطب

Water—Cont.

- electrolysis of, 669
- geometry of, 318
- hydrogen bonds in, 397-400
- ion-product constant, 531
- Levi's structure, 286
- as moderator, 724
- phase diagram of, 416
- specific heat of, 186, 399
- structure of, 318, 400
- surface tension of, 398
- vapor pressure of, 152 (table)
- viscosity of, 399
- Water vapor, pressure of, 152 (table)
- Watson, James, 752
- Wave function, 220
- Wave mechanics, 220
- Wavelength, 207
 - color and, 206, 697
 - radiation and, 209
- Wave-particle duality, 217
- Waves, 207
 - electromagnetic, 208
 - frequency, 207

- ماء—تتمة
- التحلل الكهربائي
- الشكل الهندسي
- روابط الهيدروجين في
- ثابت حاصل ضرب الأيون
- بناء ليفس
- موضع مودرنا
- مخطط الطور
- الحرارة النوعية لـ
- الشكل البنائي
- التوتر السطحي
- ضغط البخار (جدول)
- اللزوجة
- بخار الماء الضغط (جدول)
- والطسون، جيمس
- دالة الموجة
- ميكانيكية الموجة
- طول الموجة
- اللون
- الأشعة
- تطبيع الموجة للحجم والموجة
- الأمواج
- كهرومغناطيسية
- التردد

- interference, 341
- length, 207
- properties of, 207
- standing, 217
- Weak acids
 - defined, 103, 536
 - ionization constants of, 540, 548
- Weak bases
 - defined, 103, 537
 - ionization constants of, 551
- Weak-field ligands, 698
- Weight, 9
 - atomic. See Atomic mass
 - molecular. See Molecular mass
 - percentage, composition by. See Percent composition by mass
- White phosphorus, 267
- Wood alcohol. See Methanol
- Work, 172, 177
 - electrical, 654
 - free energy and, 654
 - and gas expansion, 177

- الداخل
- الطول
- الخصائص
- شذوثة
- أحماض ضعيفة
- تربيعها
- ثوابت التأيين
- قواعد ضعيفة
- تربيعها
- ثوابت التأيين
- متصلات ضعيفة للحال
- الوزن
- الذري. النظر كتلة ذرية
- الجزيئي. النظر كتلة جزيئية
- النسبة المئوية مكوناته
- انظر النسبة المئوية للمكونات بالكتلة
- الفوسفور الأبيض.
- كحول الخشب انظر ميثانول
- الشغل
- كهرومائي
- اتلافية الحرارة
- وتمدد الغاز

X

- X rays, 32
 - periodic table and, 246
- Xenon, 269

- اشعاعات X
- الجدول الدوري
- زينون

Y

- Yields
 - actual, 83
 - percent, 84
 - theoretical, 83

- المردود
- هقلي
- نسبة مئوية
- نظري

Z

- Zero electron density (node), 217, 341
- Zero-order reactions, 470
- Zinc
 - in batteries, 661
 - cathodic protection with, 667
- Zincblende, 406

- كثافة إلكترون الصفرية (عقدة)
- تفاعلات من الدرجة الصفرية
- حارصين
- في البطاريات
- الحماية المهبطية مع
- بلند الحارصين

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 9B	10 10B	11 11B	12 12B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 H Hydrogen 1.008	2 He Helium 4.003	3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012	5 B Boron 10.81	6 C Carbon 12.01	7 N Nitrogen 14.01	8 O Oxygen 16.00	9 F Fluorine 19.00	10 Ne Neon 20.18	11 Na Sodium 22.99	12 Mg Magnesium 24.31	13 Al Aluminum 26.98	14 Si Silicon 28.09	15 P Phosphorus 30.97	16 S Sulfur 32.07	17 Cl Chlorine 35.45	18 Ar Argon 39.95
19 K Potassium 39.10	20 Ca Calcium 40.08	21 Sc Scandium 44.96	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.94	24 Cr Chromium 52.00	25 Mn Manganese 54.94	26 Fe Iron 55.85	27 Co Cobalt 58.93	28 Ni Nickel 58.69	29 Cu Copper 63.55	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.72	32 Ge Germanium 72.59	33 As Arsenic 74.92	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.90	36 Kr Krypton 83.80
37 Rb Rubidium 85.47	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.91	40 Zr Zirconium 91.22	41 Nb Niobium 92.91	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.1	45 Rh Rhodium 102.9	46 Pd Palladium 106.4	47 Ag Silver 107.9	48 Cd Cadmium 112.4	49 In Indium 114.8	50 Sn Tin 118.7	51 Sb Antimony 121.8	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.9	54 Xe Xenon 131.3
55 Cs Cesium 132.9	56 Ba Barium 137.3	57 La Lanthanum 138.9	72 Hf Hafnium 178.5	73 Ta Tantalum 180.9	74 W Tungsten 183.9	75 Re Rhenium 186.2	76 Os Osmium 190.2	77 Ir Iridium 192.2	78 Pt Platinum 195.1	79 Au Gold 197.0	80 Hg Mercury 200.6	81 Tl Thallium 204.4	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 209.0	84 Po Polonium (210)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrium (264)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (266)	110 Ds Darmstadtium (269)	111 Rg Roentgenium (272)	112 Cn Copernicium (285)	113 Nh Nihonium (286)	114 Fl Flerovium (289)	115 Mc Moscovium (290)	116 Lv Livermorium (293)	117 Ts Tennessine (294)	118 Og Oganesson (294)

9
F
Fluorine
19.00

العدد الذري

الكتلة الذرية

فلزات	58 Ce Cesium 140.1	59 Pr Praseodymium 140.9	60 Nd Neodymium 144.2	61 Pm Promethium (147)	62 Sm Samarium 150.4	63 Eu Europium 152.0	64 Gd Gadolinium 157.3	65 Tb Terbium 158.9	66 Dy Dysprosium 162.5	67 Ho Holmium 164.9	68 Er Erbium 167.3	69 Tm Thulium 168.9	70 Yb Ytterbium 173.0	71 Lu Lutetium 175.0
أشباه فلزات	90 Th Thorium 232.0	91 Pa Protactinium (231)	92 U Uranium 238.0	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (242)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (249)	99 Es Einsteinium (254)	100 Fm Fermium (253)	101 Md Mendelevium (256)	102 No Nobelium (254)	103 Lr Lawrencium (257)
لا فلزات														

تم استعمال المجموعات 1-81 بناء على توصيات الاتحاد العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) لكنها ليست متداولة بصورة شائعة حتى الآن. واستعمل في هذا الكتاب الاستطلاع الأمريكي للتداول لأعضاء المجموعات (A8-A1) و(B8-B1). تم تعدد أسماء العناصر 112، 114، 115، 117، و118 لم تحضر صناعياً بعد.

المقاطع الابتدائية التي تستخدم مع النظام العالمي SI

tera (T)	10^{12}	centi (c)	10^{-2}
giga (G)	10^9	milli (m)	10^{-3}
mega (M)	10^6	micro (μ)	10^{-6}
kilo (k)	10^3	nano (n)	10^{-9}
deci (d)	10^{-1}	pico (p)	10^{-12}

فهرس بأهم الاشكال والجداول

589	كواشف الحوامض
746	الاحماض الامينية
152	انصاف الاقطار الذريه
303	محتوى الرابطة الحراري
414	درجة حرارة المواد الحرجة
260	قوة انجذاب الالكترن نحو العناصر
234	التركيب الالكتروني للعناصر
288	كهربية العناصر
599	ثابت تكون الايونات المعقده
333	المدارات المهجنة
255	انصاف أقطار الايونات
552	ثابت تأين القواعد
548	ثابت تأين الاحماض ثنائية البروتون والعديد البروتونات
541	ثابت تأين الاحماض احادية البروتون
257	طاقة تأين العناصر
415	حرارة الانصهار المولييه
411	حرارة التبخر المولييه
314	التركيب الفراغي للجزيئ (حيث لا تحتوي الذره المركزيه على زوج الكترولونات حره)
320	التركيب الفراغي للجزيئ (حيث تحتوي الذره المركزيه على زوج او اكثر من الالكترولونات الحره)
692	اسماء الايونات التي تحتوي على ذرات فلزات
45	الاسماء الشائعه للايونات غير العضويه الموجبة والسالبة
691	اسماء المركبات المعقده الشائعه
47	تسمية المركبات الايونية والجزيئية
380	المجموعات الوظيفية العضويه
110	اعداد تأكسد العناصر
601	تسلسل التحديد النوعي
590	ثابت حاصل ضرب الذائبية
98	قوانين الذائبيه
186	الحراره النوعيه لبعض المواد
A-2	طاقة حرارة التكون المعياريه للعناصر والمركبات
A-2	الانثروبي المعياريه للعناصر والمركبات
A-2	طاقة التكون الحره للعناصر والمركبات
651	جهود الاختزال المعياريه
161	ثوابت فاندروال
152	حفظ بخار الماء عند درجات حراره مختلفه

العنصر	الرمز	العدد الذري	الكتلة الذرية**	العنصر	الرمز	العدد الذري	الكتلة الذرية**
Actinium	Ac	89	(227)	Mendelevium	Md	101	(256)
Aluminum	Al	13	26.98	Mercury	Hg	80	200.6
Americium	Am	95	(243)	Molybdenum	Mo	42	95.94
Antimony	Sb	51	121.8	Neodymium	Nd	60	144.2
Argon	Ar	18	39.95	Neon	Ne	10	20.18
Arsenic	As	33	74.92	Neptunium	Np	93	(237)
Astatine	At	85	(210)	Nickel	Ni	28	58.69
Barium	Ba	56	137.3	Niobium	Nb	41	92.91
Berkelium	Bk	97	(247)	Nitrogen	N	7	14.01
Beryllium	Be	4	9.012	Nobelium	No	102	(253)
Bismuth	Bi	83	209.0	Osmium	Os	76	190.2
Bohrium	Bh	107	(262)	Oxygen	O	8	16.00
Boron	B	5	10.81	Palladium	Pd	46	106.4
Bromine	Br	35	79.90	Phosphorus	P	15	30.97
Cadmium	Cd	48	112.4	Platinum	Pt	78	195.1
Calcium	Ca	20	40.08	Plutonium	Pu	94	(242)
Californium	Cf	98	(249)	Polonium	Po	84	(210)
Carbon	C	6	12.01	Potassium	K	19	39.10
Cerium	Ce	58	140.1	Praseodymium	Pr	59	140.9
Cesium	Cs	55	132.9	Promethium	Pm	61	(147)
Chlorine	Cl	17	35.45	Protactinium	Pa	91	(231)
Chromium	Cr	24	52.00	Radium	Ra	88	(226)
Cobalt	Co	27	58.93	Radon	Rn	86	(222)
Copper	Cu	29	63.55	Rhenium	Re	75	186.2
Curium	Cm	96	(247)	Rhodium	Rh	45	102.9
Darmstadtium	Ds	110	(269)	Roentgenium	Rg	111	(272)
Dubnium	Db	105	(260)	Rubidium	Rb	37	85.47
Dysprosium	Dy	66	162.5	Ruthenium	Ru	44	101.1
Einsteinium	Es	99	(254)	Rutherfordium	Rf	104	(257)
Erbium	Er	68	167.3	Samarium	Sm	62	150.4
Europium	Eu	63	152.0	Scandium	Sc	21	44.96
Fermium	Fm	100	(253)	Seaborgium	Sg	106	(263)
Fluorine	F	9	19.00	Selenium	Se	34	78.96
Francium	Fr	87	(223)	Silicon	Si	14	28.09
Gadolinium	Gd	64	157.3	Silver	Ag	47	107.9
Gallium	Ga	31	69.72	Sodium	Na	11	22.99
Germanium	Ge	32	72.59	Strontium	Sr	38	87.62
Gold	Au	79	197.0	Sulfur	S	16	32.07
Hafnium	Hf	72	178.5	Tantalum	Ta	73	180.9
Hassium	Hs	108	(265)	Technetium	Tc	43	(99)
Helium	He	2	4.003	Tellurium	Te	52	127.6
Holmium	Ho	67	164.9	Terbium	Tb	65	158.9
Hydrogen	H	1	1.008	Thallium	Tl	81	204.4
Indium	In	49	114.8	Thorium	Th	90	232.0
Iodine	I	53	126.9	Thulium	Tm	69	168.9
Iridium	Ir	77	192.2	Tin	Sn	50	118.7
Iron	Fe	26	55.85	Titanium	Ti	22	47.88
Krypton	Kr	36	83.80	Tungsten	W	74	183.9
Lanthanum	La	57	138.9	Uranium	U	92	238.0
Lawrencium	Lr	103	(257)	Vanadium	V	23	50.94
Lead	Pb	82	207.2	Xenon	Xe	54	131.3
Lithium	Li	3	6.941	Ytterbium	Yb	70	173.0
Lutetium	Lu	71	175.0	Yttrium	Y	39	88.91
Magnesium	Mg	12	24.31	Zinc	Zn	30	65.39
Manganese	Mn	25	54.94	Zirconium	Zr	40	91.22
Meitnerium	Mt	109	(266)				

نوي الكتلة الذرية على أربعة منازل مئويه. وقد تقرر استعمال هذه القيم بناء على توصيات لجنة تدريس الكيمياء في المنظمة الهاليمه للكيمياء البحتة والتطبيقية. ضمت قيم الكتل الذرية للعناصر المشعة بين أقواس.

ثوابت رئيسية

عدد أفوجادرو	6.0221415×10^{23}
شحنة الإلكترون (e)	$1.60217653 \times 10^{-19} \text{C}$
كتلة الإلكترون	$9.1093826 \times 10^{-28} \text{g}$
ثابت فارادي (F)	$96,485.3383 \text{C/mol } e^{-}$
ثابت الغاز (R)	$8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ ($0.08206 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol}$)
ثابت بلانك (h)	$6.6260693 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
كتلة البروتون	$1.672621 \times 10^{-24} \text{g}$
كتلة النيوترون	$1.67492728 \times 10^{-24} \text{g}$
سرعة الضوء في الفراغ	$2.99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$

معاملات التحويل المناسبة والعلاقات الرياضية

1 lb = 453.6 g
1 in = 2.54 cm (exactly)
1 mi = 1.609 km
1 km = 0.6215 mi
1 pm = $1 \times 10^{-12} \text{ m} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}$
1 gal = 3.785 L = 4 quarts
1 atm = 760 mmHg = 760 torr = $101,325 \text{ N/m}^2 = 101,325 \text{ Pa}$
1 cal = 4.184 J (exactly)
1 L atm = 101.325 J
1 J = 1 C \times 1 V
$^{\circ}\text{C} = (^{\circ}\text{F} - 32^{\circ}\text{F}) \times \frac{5^{\circ}\text{C}}{9^{\circ}\text{F}}$
$^{\circ}\text{F} = \frac{9^{\circ}\text{F}}{5^{\circ}\text{C}} \times (^{\circ}\text{C}) + 32^{\circ}\text{F}$
$^{\circ}\text{K} = (^{\circ}\text{C} + 273.15^{\circ}\text{C}) \left(\frac{1 \text{ K}}{1^{\circ}\text{C}} \right)$

رموز الألوان للنماذج الجزيئية

