

**الكيمياء العامة والعضوية**  
**( القسم النظري )**



جامعة البعث  
كلية الهندسة الكيميائية والبترولية

**الكيمياء العامة والاعضوية**  
**( القسم النظري )**  
**الدكتور**  
**ممدوح غدير**  
**أستاذ مساعد – قسم العلوم الأساسية**

لطلاب السنة الأولى  
هندسة بترولية + غذائية + غزل ونسيج  
مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية  
2014 – 2015 م

### اللجنة العلمية

كلية الهندسة الكيميائية والبتروولية  
كلية الهندسة الكيميائية والبتروولية  
كلية العلوم

1- أ.د. عصام أشقر  
2- أ.د. سهيل عيد  
3- د. علي سليمان

### المدقق اللغوي

أ.د. فيصل أصلان

## الفهرس

الصفحة	الموضوع
16	المقدمة
	قسم الكيمياء العامة
	الفصل الأول
	بعض التعاريف والقوانين الأساسية في الكيمياء
19	1-1- المادة
20	1-2- خصائص المادة
20	1-2-1- الخصائص الفيزيائية
23	1-2-2- الخصائص الكيميائية
23	1-2-3- الخصائص الميكانيكية
24	1-3- حالات المادة
26	1-4- العنصر - المركب
26	1-5- قوانين الاتحاد الكيميائي
26	1-5-1- قانون حفظ (مصونية) المادة
26	1-5-2- قانون النسب الثابتة
27	1-5-3- قانون النسب المضاعفة
27	1-5-4- قانون الأوزان المكافئة
28	1-5-5- قانون غي لوساك (الحجوم المتفاعلة)
29	1-6- المول
33	1-7- الغازات
33	1-7-1- خصائص الغازات
34	1-7-2- قوانين الغازات
36	1-7-3- المعادلة العامة للغازات
39	1-7-4- قانون دالتون للضغوط الجزئية
41	1-7-5- النظرية الحركية للغازات

- 44 1-7-6- الغازات الحقيقية وانحرافها عن السلوك المثالي للغازات  
46 1-7-7- إسالة الغاز  
47 1-7-8- قانون غراهام لانتشار الغازات  
48 أسئلة وتمارين

## الفصل الثاني

### بنية الذرة

- 49 2-1-1- مقدمة  
49 2-2-2- مكونات الذرة  
49 2-2-2-1- الأشعة المهبطية- اكتشاف الإلكترونات  
51 2-2-2-2- الأشعة الموجبة- اكتشاف البروتونات  
52 2-2-3- اكتشاف النيوترونات  
53 2-3-2- نماذج بنية الذرة  
53 2-3-1- نموذج تومسون للذرة  
53 2-3-2- نموذج رذرفورد للذرة  
55 2-3-3- نموذج بور للذرة  
56 2-3-3-1- حساب طيف الهيدروجين تبعاً لنموذج بور  
62 2-4- الطبيعة الموجية للإلكترون- فرضية دي بروغلي  
63 2-5- قاعدة هايزنبرغ في عدم التحديد  
64 2-6- ميكانيك الكم- معادلة شرودنجر  
66 2-7- أعداد الكم  
68 2-8- قواعد توزيع الإلكترونات على مدارات الذرة  
73 2-9- الطاقة الرابطة للنواة والنقص الكتلي  
75 2-10- النشاط الإشعاعي  
78 أسئلة وتمارين

### الفصل الثالث

#### الجدول الدوري للعناصر وبعض الخصائص الدورية

79	3-1-1- مقدمة
79	3-2- ثلاثيات دوبراينر وثمانيات نيولاندرز
80	3-3- تصنيف مندلييف وماير
80	3-4- الجدول الدوري الحديث
82	3-5- الخصائص الدورية للعناصر
82	3-5-1- نصف القطر الذري
82	3-5-2- طاقة التأين
83	3-5-3- الألفة الإلكترونية
83	3-5-4- الكهرسلبية
85	3-5-5- الخصائص المعدنية واللامعدنية
85	3-5-6- الخصائص المغناطيسية

### الفصل الرابع

#### الروابط وبنية الجزيئات

89	4-1- مقدمة
89	4-2- أنواع الروابط
89	4-2-1- الرابطة الشاردية
91	4-2-2- خصائص المركبات الشاردية
93	4-2-3- الرابطة المشتركة (التساهمية)
94	4-2-3-1- صيغ لويس (قاعدة الثمانية)
99	4-2-3-2- الشذوذ عن قاعدة الثمانية
100	4-2-3-3- نظرية رابطة التكافؤ VB
101	4-2-3-4- نظرية التناظر بين إلكترونات التكافؤ (VSEPR)
103	4-2-3-5- التهجين
107	4-2-3-6- نظرية المدارات الجزيئية
111	4-2-3-7- خصائص الرابطة المشتركة - عزم ثنائي القطب

- 119 4-2-4 قوى فاندر فالس
- 121 5-2-4 الرابطة الهيدروجينية
- 125 6-2-4 الرابطة المعدنية والبنية البلورية للمعادن والمواد الصلبة
- 125 1-6-2-4 الرابطة المعدنية
- 127 2-6-2-4 الرابطة المعدنية ومخطط الطاقة في المعادن
- 129 3-6-2-4 البنية البلورية للمعادن والمواد الصلبة
- 132 4-6-2-4 دراسة تكديس الشبكات البلورية
- 133 5-6-2-4 الخصائص العامة للمعادن
- 134 6-6-2-4 أنواع المواد الصلبة البلورية
- 134 أسئلة وتمارين

### الفصل الخامس

#### الترموديناميك الكيميائي

- 135 1-5 علم الترموديناميك
- 136 2-5 قوانين الترموديناميك
- 136 1-2-5 القانون الأول في الترموديناميك
- 138 2-2-5 القانون الثاني في الترموديناميك
- 141 3-2-5 طاقة جيبس الحرة
- 142 4-2-5 طاقة جيبس الحرة القياسية
- 144 أسئلة وتمارين

### الفصل السادس

#### الحركية الكيميائية

- 145 1-6 مقدمة
- 146 2-6 سرعة التفاعل الكيميائي
- 149 3-6 العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل الكيميائي
- 149 4-6 سرعة التفاعل الكيميائي حسب نظرية التصادم - مرتبة التفاعل وثابت سرعة التفاعل
- 152 5-6 الدراسة الحركية لقانون السرعة من المرتبة الأولى

- 155 6-6- الدراسة الحركية لقانون السرعة من المرتبة الثانية
- 156 7-6- علاقة أرينيوس مع ثابت سرعة التفاعل وطاقة التنشيط
- 157 6-7-1- طاقة التنشيط
- 159 6-8- التوازن الكيميائي
- 159 6-8-1- ثابت التوازن الكيميائي وحسابه
- 161 6-8-2- علاقة ثابت التوازن بدرجة الحرارة
- 162 6-8-3- مبدأ لوشاتوليه
- 167 أسئلة وتمارين

### الفصل السابع

#### المحاليل والتوازن الشاردي فيها

- 169 7-1- مقدمة
- 169 7-2- الكهليليات
- 169 7-3- الحموض والأسس
- 171 7-4- الحموض والأسس الضعيفة
- 171 7-5- تشرّد الماء
- 172 7-6- حمض - أساس مرافق والعلاقة بين ثوابتيهما
- 175 7-7- درجتا تشرّد الحمض والأساس
- 175 7-8- مفهوم الـ pH
- 178 7-8-1- حساب pH محاليل الحموض و الأسس الضعيفة
- 179 7-8-2- حساب pH لنقطة تكافؤ معايرة حمض ضعيف مع أساس قوي
- 181 7-9- درجة تشرّد الكهليليت - قانون اوستفالد في التمديد
- 182 7-10- محاليل الأملاح
- 185 7-11- المحاليل الموقية
- 186 7-11-1- اختيار وتحضير المحلول الموق
- 188 7-12- التوازن الشاردي غير المتجانس
- 188 7-12-1- ثابت جداء الذوبانية
- 190 7-12-2- تأثير الشاردة المشتركة

192	7-13- التركيز
194	7-13-1- التركيز المولاري (المولارية)
196	7-13-2- التركيز العياري (النظامية)
197	7-13-2-1- النظامية في تفاعلات الأكسدة والإرجاع
198	7-14- الوزن المكافئ في تفاعلات الحموض والأسس
199	7-15- الوزن المكافئ في تفاعلات الأكسدة والإرجاع
201	7-16- المعايرة - منحنيات المعايرة
201	7-16-1- المعايرة
202	7-16-2- نقطة التكافؤ
202	7-16-3- المحلول القياسي
203	7-16-4- تفاعل المعايرة
203	7-16-5- منحنيات المعايرة
206	7-17- الكواشف
208	7-18- تفاعلات الأكسدة والإرجاع
208	7-18-1- مقدمة
208	7-18-2- طرائق وزن تفاعلات الأكسدة والإرجاع
216	7-19- الكيمياء الكهربائية
216	7-19-1- الخلايا الغلفانية
219	7-19-2- كمون المسرى - مسرى الهيدروجين
222	7-19-3- العوامل المؤثرة على فرق الكمون لخلية دانيل
223	7-19-4- السلسلة الكهركيميائية
225	7-19-5- الخلايا الكهروكيميائية
227	7-19-6- قوانين فاراداي
230	7-19-7- العمل الأعظمي للتفاعل الكيميائي في الخلية الغلفانية وثابت التوازن
231	7-19-8- معادلة نرنست
234	7-19-9- خلايا الوقود
235	7-19-10- المدخرة الرصاصية (بطارية السيارة)

238	7-19-11- الخلية الجافة
239	7-19-12- ناقلية الكهربية الكهربية
241	7-19-13- الترسيب والطلاء بالكهرباء
244	أسئلة وتمارين

## الفصل الثامن

### المعقدات

247	8-1- تعريف المعقدات
247	8-2- تصنيف المعقدات
248	8-3- تسمية المعقدات واللواقط
249	8-4- بنية بعض معقدات العناصر الانتقالية
250	8-5- تصنيف اللواقط (الليجانادات)

### قسم الكيمياء اللاعضوية

## الفصل التاسع

253	9-1- الهيدروجين
254	9-1-1- طرائق الحصول على الهيدروجين
255	9-1-2- الخصائص الكيميائية للهيدروجين
256	9-1-3- الرابطة الهيدروجينية
256	9-1-4- استخدامات الهيدروجين
256	9-2-2- الأكسجين وأهم مركباته
256	9-2-1- الخصائص العامة للأكسجين ووجوده
257	9-2-2- طرائق الحصول على الأكسجين
258	9-2-3- الخصائص الكيميائية للأكسجين
259	9-2-4- أهم مركبات الأكسجين
259	9-2-4-1- الأوزون $O_3$
260	9-2-4-2- الماء الأكسجيني $H_2O_2$ (فوق أكسيد الهيدروجين)
263	9-2-4-3- الماء $H_2O$
266	9-3- عناصر المجموعة الرئيسية الأولى IA (العناصر القلوية)

266	9-3-1- وجودها في الطبيعة
268	9-3-2- الحصول على العناصر القلوية
268	9-3-3- الخصائص الكيميائية للعناصر القلوية وأهم مركباتها
270	9-3-4- أهم مركبات العناصر القلوية
270	9-4-1- الهيدروكسيدات
271	9-4-2- الكربونات
271	9-4-3- النترات
271	9-4-4- الكبريتات
272	9-4- عناصر المجموعة الرئيسية الثانية IIA (المعادن القلوية الترابية)
272	9-4-1- وجودها في الطبيعة
274	9-4-2- الحصول على العناصر القلوية الترابية
274	9-4-3- الخصائص الكيميائية للمعادن القلوية الترابية
275	9-4-4- أهم مركبات العناصر القلوية الترابية
277	9-5- عناصر المجموعة الرئيسية الثالثة IIIA
279	9-5-1- وجودها في الطبيعة
279	9-5-2- البور
279	9-5-2-1- الحصول على البور وأهم أشكاله
279	9-5-2-2- الخصائص الكيميائية للبور
280	9-5-3- مركبات البور
280	9-5-3-1- هاليدات البور
280	9-5-3-2- هيدريدات البور
281	9-5-3-3- نتريد البور
282	9-5-3-4- المركبات الأوكسجينية للبور
283	9-5-4- الألمنيوم
283	9-5-4-1- الحصول على الألمنيوم
284	9-5-4-2- الخصائص الكيميائية للألمنيوم

- 286 9-5-4-3-أهم مركبات الألمنيوم
- 286 9-5-5-5-الغاليوم ، الإنديوم والتاليوم
- 286 9-5-5-1-الحصول عليها ووجودها في الطبيعة
- 287 9-5-5-2-أهم مركبات الغاليوم، الإنديوم والتاليوم
- 287 9-6-6-عناصر المجموعة الرئيسة الرابعة IVA
- 290 9-6-1-الكربون
- 290 9-6-1-1-وجوده في الطبيعة
- 291 9-6-1-2-مركبات الكربون
- 294 9-6-2-السيليكون
- 294 9-6-2-1-وجوده في الطبيعة
- 295 9-6-2-2-الحصول على السيليكون
- 295 9-6-2-3-مركبات السيليكون
- 299 9-6-3-بقية عناصر المجموعة Pb , Sn , Ge
- 299 9-6-3-1-وجودها في الطبيعة
- 299 9-6-3-2-الحصول على العناصر Pb , Sn , Ge
- 299 9-6-3-3-أهم مركبات عناصر (Pb , Sn , Ge)
- 302 9-7-عناصر المجموعة الرئيسة الخامسة VA
- 302 9-7-1-الآزوت
- 302 9-7-1-1-وجوده في الطبيعة وخصائصه
- 304 9-7-1-2-الحصول على الآزوت
- 304 9-7-1-3-مركبات الآزوت وبعض تفاعلاتها
- 310 9-7-2-الفسفور
- 310 9-7-2-1-وجوده في الطبيعة
- 310 9-7-2-2-الحصول على الفسفور
- 311 9-7-2-3-مركبات الفسفور وبعض تفاعلاته

- 315 9-7-2-4- أهم استخدامات حمض الفوسفور
- 315 9-7-3- الزرنيخ ، الأنتيموان والبيزموت
- 315 9-7-3-1 - وجودها في الطبيعة وطرائق الحصول عليها
- 316 9-7-3-2- مركبات الزرنيخ ، الأنتيموان والبيزموت وبعض تفاعلاتها
- 317 9-8-عناصر المجموعة الرئيسية السادسة VIA
- 318 9-8-1- وجودها في الطبيعة
- 320 9-8-2- الحصول على العناصر وبعض خصائصها
- 320 9-8-2-1- الحصول على الكبريت وبعض خصائصه
- 322 9-8-2-2- الحصول على بقية العناصر وبعض خصائصها
- 322 9-8-2-3- مركبات عناصر المجموعة الرئيسية السادسة
- 330 9-9-عناصر المجموعة الرئيسية السابعة VII A
- 330 9-9-1- وجودها في الطبيعة
- 332 9-9-2- الحصول على العناصر
- 333 9-9-3- أهم مركبات عناصر المجموعة وتفاعلاتها
- 339 9-9-4- مركبات العناصر القلوية بعضها مع بعض
- 340 9-10-عناصر المجموعة الرئيسية الثامنة VIII A (الغازات النادرة)
- 341 9-10-1- وجود الغازات النادرة والحصول عليها
- 342 9-10-2- الخصائص الكيميائية للغازات النادرة
- 343 9-10-3- أهم مركبات الكسنيون
- 345 9-11-عناصر الانتقالية f , d
- 345 9-11-1- الخصائص العامة للعناصر الانتقالية
- 347 9-11-2- عناصر المجموعة الانتقالية الثانية IIB
- 348 9-11-2-1- وجودها في الطبيعة والحصول عليها
- 349 9-11-2-2- خصائص العناصر وأهم مركباتها

352	9-11-3- عناصر المجموعة الانتقالية الأولى IB (Au , Ag , Cu)
353	9-11-3-1- وجودها في الطبيعة والحصول عليها
355	9-11-3-2- أهم مركبات العناصر وتفاعلاتها
357	9-11-4- عناصر المجموعة الانتقالية الثامنة VIII B
359	9-11-4-1- وجودها والحصول عليها
363	9-11-4-2- أهم مركبات العناصر وتفاعلاتها
368	9-11-5- المنغنيز (Manganese) من المجموعة الانتقالية السابعة VII B
369	9-11-5-1- وجوده - الحصول عليه
370	9-11-5-2- أهم مركبات المنغنيز وتفاعلاتها
371	9-11-6- الكروم (Chromium) من المجموعة الانتقالية السادسة VI B
372	9-11-6-1- وجوده في الطبيعة - الحصول عليه
373	9-11-6-2- أهم مركبات الكروم وتفاعلاتها
376	المراجع (العربية- الأجنبية)
378	جداول
387	المصطلحات العلمية



## المقدمة

يتناول كتاب الكيمياء العامة واللاعضوية موضوعات شتى في مجالات الكيمياء المتعددة مثل الفيزيائية والحركية والترموديناميك والكهربائية وغيرها، مما يدل على أهمية الموضوع وتفرعاته من جميع النواحي. فقد دُرست المادة بتعمق ودرست خصائصها وعلاقتها بالطاقة وعلاقة الطاقة بها، والذرة وبنيتها وأصبح عندها من الضروري تصنيف العناصر ضمن الجدول الدوري حيث عرفت العناصر  $p, s$  بالعناصر الرئيسية، والعناصر  $f, d$  بالعناصر الانتقالية وهذا ما يدرسه الكتاب أيضاً.

يخص كتاب الكيمياء العامة واللاعضوية طلاب السنة الأولى في كلية الهندسة الكيميائية والبتروولية - جميع الأقسام، كمقرر تدريسي يمكن للطالب استيعابه وفهمه بشكل يستفيد منه في دراسته المستقبلية، حيث يشتمل القسم الأول على الكيمياء العامة والقسم الثاني على الكيمياء اللاعضوية.

يضم القسم الأول بعض التعاريف والقوانين الأساسية في الكيمياء- المادة وأهم خصائصها الفيزيائية والكيميائية - بنية الذرة وأهم النظريات حولها، الجدول الدوري والخصائص الدورية للعناصر، الروابط- المشتركة- الشاردية والشبكات البلورية المهمة ثم الطيوف الجزيئية والخصائص المغناطيسية للمواد الكيميائية، قوانين الترموديناميك، الحركية الكيميائية وقوانين سرعة التفاعلات من المرتبة الأولى والثانية، التوازن الكيميائي، المحاليل والتوازن الشاردي فيها - مفهوم الـ  $pH$  والحموض والأسس - المعايرة، الكيمياء الكهربائية والمعدنات.

أما القسم الثاني فتضمن دراسة عناصر المجموعات الرئيسية من المجموعة الأولى IA حتى VIIIA كل على حده في فصل خاص بها، خصائصها العامة والفيزيائية وتفاعلاتها الكيميائية، مع مقارنة بين العنصر الأول في المجموعة الواحدة مع بقية عناصر المجموعة نفسها، ومقارنة خصائص المجموعات فيما بينها في الجدول الدوري. كما دُرست بنية هذه العناصر ومركباتها.

ودراسة كل من الهيدروجين والأكسجين- وجودهما وخصائصهما الفيزيائية والكيميائية وطرائق تحضيرهما وأهم مركباتهما، حيث تم التركيز على مركبات

الأكسجين مثل الأوزون والماء الأكسجيني والماء الذي درس بشكل مستفيض. أما العناصر الانتقالية فلقد تركز الاهتمام فيها على دراسة عناصر كل من المجموعة الانتقالية الأولى والثانية والثامنة - خصائصها العامة وتفاعلاتها مع أهم مركباتها، واختير كل من الكروم والمنغنيز من المجموعتين السادسة والسابعة على التوالي بدراسة مفصلة عنهما تضمنت وجودهما في الطبيعة وأهم خاماتهما - خصائصهما الفيزيائية والكيميائية مع أهم مركباتهما.

وقد اهتم الكتاب بفعالية المركب الكيميائي ومجالات استخداماته الصناعية المفيدة وبنيته وطاقة التفاعل الكيميائي، وجاءت الأمثلة والأشكال المتعددة متناسقة وتساهم في فهم الموضوعات المدروسة.

وآمل أن يحقق الكتاب الفائدة المرجوة، وأن يكون مرجعاً مفيداً في نقل المعلومة بسهولة ويسر إلى طلابنا الأعزاء في أثناء دراستهم. كما آمل من الزملاء الأفاضل والأخوة الطلاب بالآي يخلوا بإبداء أي مقترح أو ملحوظة.

والله ولي التوفيق. د. ممدوح غدير

## قسم الكيمياء العامة

### الفصل الأول

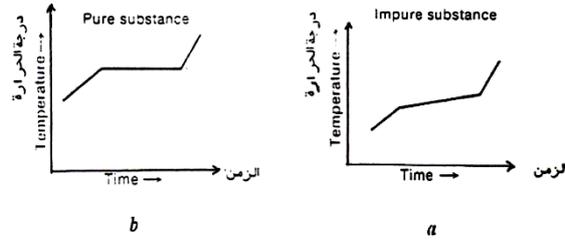
#### بعض التعاريف والقوانين الأساسية في الكيمياء

##### 1-1- المادة The matter:

عند الحديث عن المادة لا يعني الحديث عن شيء محدد بذاته مثل الملح والحديد... الخ وإنما يشمل ذلك كل ما يحيط بنا من مواد. علم الكيمياء هو العلم الذي يهتم بدراسة المادة من جهة تركيبها وخصائصها، والتغيرات التي تطرأ عليها من جهة أخرى. ويمكن تعريف المادة: على أنها كل شيء له كتلة ويشغل حيزاً في الفراغ ويخضع لقوة الجاذبية الأرضية. هذا ولا يتوقف مفهوم مادة من المواد على أشكال الأجسام أو الأشياء التي تكون عليها، فالمسمار وسكة القطار كلها ترجع إلى مادة الحديد لكنها تملك أشكالاً مختلفة. يوضح الشكل الآتي بعض المواد في الطبيعة:



يهتم علم الكيمياء الحديث بالصلة الوثيقة والمتبادلة التي تربط بين المادة والطاقة، فالحرارة هي شكل من أشكال الطاقة، والأهم أن الحرارة يتم الحصول عليها من المادة مثل الفحم، وبالاتي هناك حقيقة أن المادة والطاقة عبارة عن وجهين لعملة واحدة. من النادر أن توجد في الطبيعة مادة نقية بشكل كامل، ويُقصد بالمادة النقية: بأنها المادة التي تمتاز بخصائص فيزيائية وكيميائية ثابتة محددة. فدرجة انصهار مادة ما تعطينا فكرة عن نقاوة المادة، مثل الزئبق النقي يغلي عند الدرجة  $356.58^{\circ}\text{C}$  ويتجمد عند درجة الحرارة  $-38.87^{\circ}\text{C}$  عند ضغط 1 جو، يوضح الشكل (1-1) مخطط انصهار مادة:



الشكل (1-1) (a) منحنى انصهار مادة غير نقية (b) منحنى انصهار مادة نقية

## 2-1-2-1 خصائص المادة Properties of matter:

2-2-1-1 الخصائص الفيزيائية Physical Properties: وهي الخصائص التي تصف المادة كاللون، الرائحة، الشكل البلوري، درجتي الغليان والتجمد، والكثافة والحجم والكتلة وغيرها. يمكن أن نبين أن هذه الخصائص تختلف عن بعضها البعض بحيث يمكن تقسيمها بأكثر من طريقة إلى أكثر من مجموعة. فمثلاً هناك طريقة تقسيم مبنية على اعتماد أو عدم اعتماد الخاصية الفيزيائية على كمية المادة، فمثلاً كتلة وحجم كمية محددة من مادة ما تختلف بمضاعفة كمية المادة نفسها لذلك تسمى بالخصائص غير الأساسية (المحدودة)، ولكن درجة الغليان والكثافة واللون لكمية محددة من مادة هي نفسها عند مضاعفة الكمية من نفس المادة لذلك تسمى بالخصائص الأساسية (الشاملة). إضافة إلى هذه الطريقة فإن هناك طريقة تقسيم أخرى مبنية على إمكانية تحديد قيم معينة للخاصة الفيزيائية مثل طعم المادة أو رائحتها تحدد وصفاً ولذلك تسمى بالخصائص النوعية، في حين أن درجة غليانها أو كتلتها تحدد كمياً عندها تسمى بالخصائص الكمية. هناك خصائص لا تعرف إلا بالتجربة مثل الكتلة الحجمية (الكثافة) والقساوة، درجة الغليان والتجمد وغيرها. بعض هذه الخصائص يتعلق بدرجة الحرارة مثل الكثافة، أو الضغط مثل درجة التجمد والغليان، تُعطى الكثافة بالعلاقة الآتية:

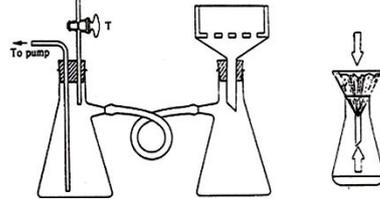
$$d = \frac{m}{V}$$

حيث إن:  $m$  كتلة المادة (g)،  $V$  حجم المادة ( $\text{cm}^3$ )

من البديهي أن يتعامل الكيميائي مع المواد النقية الصافية فقط. عند مزج المواد بعضها مع بعض ينتج إما مزائج متجانسة وهي توجد في طور واحد مثل ماء البحر، أو مزائج غير متجانسة: توجد في أكثر من طور مثل الدخان في الهواء.

كذلك يستخدم الكيميائي بعض الكواشف ليستدل على حموضة أو قلوية مادة مجهولة، أيضاً هنالك الشكل البلوري من الخصائص الفيزيائية المرئية. وبالآتي يمكن فصل المواد بعضها عن بعض بالاعتماد على خصائص كل مادة، باستخدام طرائق الفصل الفيزيائية المعروفة وأهمها:

- الترشيح **filtration**: وهي عملية فصل الراسب عن المحلول. ويتم ذلك باستخدام أقماع الفصل مع ورق الترشيح، كما في الشكل (2-1):



الشكل (2-1) (a) الترشيح تحت ضغط عادي (b) الترشيح تحت ضغط منخفض (قمع بوخنر)

- التقطير **distillation**: وهي عملية فصل المحاليل المتجانسة وغير المتجانسة إلى المواد التي تتكون منها. يبين الشكل (3-1) أجهزة التقطير المختلفة:



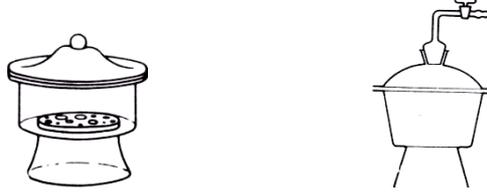
الشكل (3-1) أجهزة التقطير المختلفة

- الاستخلاص **extraction**: وهي طريقة فصل انتقائية تعتمد على اختلاف ذوبان المواد في محلين غير قابلين لامتزاج بعضها مع بعض، تدعى استخلاص سائل- سائل ويستخدم قمع الفصل، أو في فصل بعض المواد العطرية والطبية من النباتات، وتدعى استخلاص صلب- سائل حيث يستخدم جهاز الاستخلاص. يوضح الشكل (4-1) قمع الفصل:



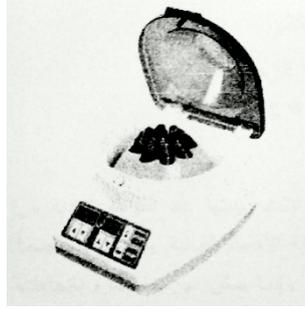
الشكل (4-1) قمع الفصل

- **التجفيف desiccation**: وهو التخلص من الرطوبة الموجودة في المادة الكيميائية وذلك باستخدام وعاء زجاجي سميك الجدران يدعى Desiccator، حيث يوضع بداخله مواد تجفيف مثل:  $P_2O_5, CaCl_2$  وغيرها. يبين الشكل (1-5) جهاز التجفيف:



الشكل (1-5) جهاز التجفيف (Desiccator)

- **الفصل بالتثقيب The Centrifuge**: تستخدم لفصل الراسب عن السائل وتعتمد على القوة النابذة التي تنتج عن جهاز التثقيب، كما يتضح بالشكل (1-6):



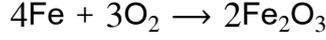
الشكل (1-6) جهاز التثقيب

- **الكروماتوغرافيا chromatography**: وهي من الطرائق المعروفة والمستخدمة بشكل واسع لفصل مزائج صلبة وسائلة أو مزائج الغازات، تعتمد على اختلاف امتزاز مكونات المزيج (الطور المتحرك) من قبل ماز معين (الطور الساكن) يظهر عندئذ مخطط كروماتوغرافي يسمح بفصل المواد وتحليلها. ويميز تبعاً للحالة التجميعية للطور المتحرك، بين الكروماتوغرافيا الغازية والسائلة. كما يستفاد منها لتنقية المواد و فصلها. وتجري الكروماتوغرافيا في الأعمدة أو على الورق أو في أنابيب شعرية ضيقة أو في الطبقات الرقيقة.

ومن طرائق الفصل الفيزيائية أيضاً ما يعتمد على الشكل والحجم مثل: فصل الحصى عن الحبوب، وغريلة الدقيق لفصل الأجسام الغريبة عنه. أيضاً عند استخراج الكبريت من المنجم يسخن الخليط فينصهر الكبريت وتبقى الشوائب

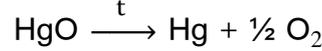
(انصهار). إن طرائق الفصل السابقة لا تغير من خصائص المادة المفصولة شيئاً، بل تحتفظ كل مادة بالخصائص التي تميزها.

**1-2-2- الخصائص الكيميائية Chemical Properties:** وهي تتعلق بالتغيرات البنيوية التي تطرأ على المادة. على سبيل المثال: عند تعرض الحديد للهواء الرطب يفقد بريقه أي يحدث تغير بنيوي في الحديد تبعاً للتفاعل الآتي:



إذ تتشكل مادة جديدة هي أكسيد الحديد تختلف في الخصائص الفيزيائية والكيميائية عن المادة الأساسية (الحديد)، يعد هذا التحول من الخصائص الكيميائية للحديد.

- تفكك أكسيد الزئبق عند تسخينه لدرجات حرارة عالية:



وعليه فالخصائص الكيميائية لمادة من المواد تبرز من خلال التفاعلات التي تدخلها هذه المادة، فقطعة الفحم تتحول إلى غاز عند تسخينها في الهواء، وملح الطعام يتحلل كهربائياً في خلية تحليل إلى الصوديوم والهيدروجين و غاز الكلور السام. ومن المفيد أن نذكر بأن التغيرات الكيميائية يرافقها تغيرات في الطاقة فمنها ما يحتاج إلى طاقة (تفاعلات ماصة للطاقة) ومنها ما ينشر طاقة (تفاعلات ناشرة للطاقة). والطاقة لا تقتصر على الحرارة، وإنما يمكن أن تكون بأشكال مختلفة.

**1-2-3- الخصائص الميكانيكية Mechanical Properties:** وهي تملك أهمية كبيرة فمن خلالها يمكن توضيح مفهوم كل من المادة والطاقة وأيضاً شرح العلاقة بين القوة والكتلة والوزن:

**القوة:** وهي المؤثر الذي يؤدي إلى تغيير حالة جسم ساكن أو حالة جسم متحرك بسرعة ثابتة. وبالآتي بمعرفة مقدار القوة يمكن معرفة مفهوم الكتلة أكثر:

$$F = m.a$$

F مقدار القوة يتوقف على مقدار المادة في الجسم (كتلة الجسم m)، a التسارع. إن مقدار التسارع الذي يحدث للأجسام على سطح الأرض بفعل تأثير قوة جاذبية الأرض يساوي مقداراً ثابتاً ( $g = 9.81 \text{ ms}^{-2}$ )، مما يعني أن قوة جذب الأرض لجسم كتلته m كيلو غراماً ستساوي:

$$F = 9.81 \times m \text{ Kg.ms}^{-2}$$

هذه القوة المعينة وهي قوة جذب الأرض لأي جسم على سطحها تسمى بوزن الجسم وهذا يعني أن وزن جسم معين كتلته 1Kg ستكون W:

$$F = W = g m = 9.81 \times 1 \text{Kg.ms}^{-2}$$

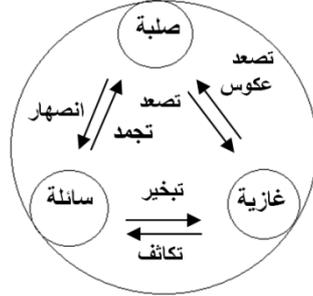
$$F = 10 \text{ Newton}$$

حيث إن: W وزن الجسم، m كتلة الجسم، g تسارع الجاذبية الأرضية. وتُعرف الطاقة بأنها العمل المنجز أو المستهلك من قبل المادة، أي أنه يمكن للمادة إنجاز كميات متعددة من العمل بطاقات مختلفة، وبآلاتي واحداث الطاقة هي نفسها واحداث العمل أي الجول. وللطاقة أشكال متعددة فمنها:

- طاقة كيميائية وتوجد في المواد الكيميائية.
- طاقة كهربائية وتنتج من حركة سيل من الإلكترونات ضمن المادة.
- طاقة إشعاعية وهي تصاحب موجات الضوء مثل الضوء المرئي و UV و IR وغيرها.
- طاقة ذرية أو نووية وتنتج بفعل الهيئة التي يتخذها شكل مكونات الذرة وترتيبها. أخيراً يمكن القول إن الطاقة لا تصدر إلا من المادة التي هي مستودع الطاقة الذي لا ينضب.

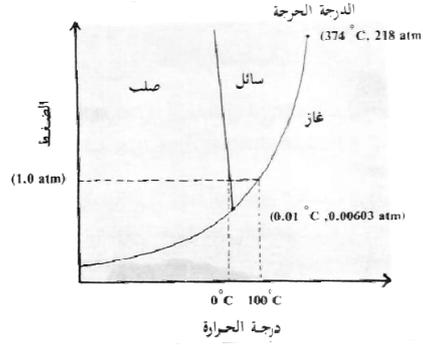
### 1-3- حالات المادة وتحولاتها states of matter and change of matter:

توجد المادة في الحالات الثلاث الصلبة أو السائلة أو الغازية، ويمكن التحول من حالة إلى أخرى عن طريق تغيير درجة الحرارة والضغط دون أن يطرأ تغيير أو تبديل جوهري في بنيتها، يبين الشكل (1-7) حالات المادة والتحول فيما بينها:



الشكل (1-7) حالات المادة المختلفة والتحول فيما بينها

يمكن للمادة أن توجد في حالاتها الثلاث في نقطة تسمى بالنقطة الثلاثية (triple point) كما يكون في الماء حيث درجة الحرارة  $0.01^{\circ}\text{C}$  والضغط  $0.00603\text{atm}$  التي يوجد عندهما الماء بحالاته الثلاث كما في الشكل (8-1):



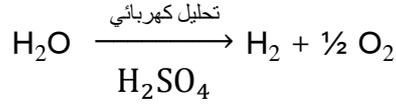
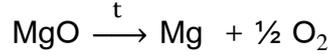
الشكل (8-1) حالات الماء الثلاث

يمكن القول أن تحولات المادة لا تمثل بالمعنى الدقيق صفة مادية وإنما هي تابع يتعلق بدرجة الحرارة والضغط. لكنّ درجتي الانصهار والغليان، عند ضغط محدد خاصتان مميزتان للمادة، ويمكن من خلال تحديدهما معرفة مادة مجهولة. على ضوء ما سبق من خصائص كالناقلية الكهربائية ودرجة الذوبانية ودرجات الغليان والانصهار، يمكن تصنيف المواد إلى أربع مجموعات هي:

- 1- **المواد المعدنية:** وتملك درجات انصهار وغليان عالية (عدا الزئبق) وتنقل التيار الكهربائي في جميع حالاتها، وهي قابلة للطرائق والسحب.
- 2- **الأملاح:** تنقل التيار الكهربائي إذا كانت مصهورة أو منحلة، درجات انصهارها وغليانها مرتفعة، تتحلل عند مرور التيار الكهربائي فيها (تحليل كهربائي)، تذوب بدرجة متفاوتة، وهي أجسام صلبة هشة.
- 3- **المواد الطيارة:** درجات انصهارها وغليانها منخفضة جداً، معظمها تتبخّر وتتطاير عند درجات حرارة  $500^{\circ}\text{C}$  أو أقل، أغلبها يكون في الحالة الغازية في الدرجة العادية من الحرارة، لا تنقل التيار الكهربائي، وهي شفافة وطرية إذا كانت صلبة مثل الشمع.
- 4- **المواد القاسية جداً:** أهم خصائصها القساوة العالية جداً، درجات انصهار وغليان عالية جداً كما في الماس وهو أفسى المواد في الطبيعة، لا تذوب في الماء

ولا تنتقل التيار الكهربائي.

**1-4-العنصر - المركب compound- element**: لنأخذ المثالين الآتيين:



يُعرف العنصر الكيميائي بأنه المادة التي لا يمكن تجزئتها بأي طريقة كانت وهو وحدة البناء الأساسية للمادة ويمكن أن يوجد بشكل حر أو مرتبط مع غيره، ويبلغ عدد العناصر المعروفة حتى الآن مائة وستة عناصر، مثل:  $\text{H}_2$  ,  $\text{O}_2$  ,  $\text{Hg}$ . ويمكن أن يوجد العنصر في أكثر من شكل كما في  $\text{O}_2$  و  $\text{O}_3$  هما شكلان مختلفان يتألفان من ذرات واحدة، تدعى الظاهرة بالتآصل (allotropy). أما المركب الكيميائي فهو مادة تتألف من عنصرين مختلفين أو أكثر ويمكن تفككه إلى العناصر المكون منها مثل:  $\text{H}_2\text{O}$  ،  $\text{HgO}$ . وإن أهمية المركبات تفوق أهمية العناصر إلى حد كبير ويتجاوز عدد المركبات المعروفة أكثر من مليون مركب. ولا يوجد إلا القليل من العناصر في الحالة الحرة مثل: الذهب، الماس. ومن اللامعادن: الفحم، الأكسجين. ويرمز للعنصر الكيميائي بالحرف الأول من اسمه اللاتيني كما اقترح ذلك الكيميائي برزيليوس عام 1813 م. مثلاً: الصوديوم Na الاسم اللاتيني له Natrium.

**1-5-1- قوانين الاتحاد الكيميائي The laws of chemical combination**

**1-5-1-1 قانون حفظ (مصونية) المادة The Law of Conservation of Matter**

ينص على أنه: لا يحدث فرق ولا تغيير بين أوزان المواد الداخلة في تفاعل ما



**1-5-1-2 قانون النسب الثابتة The Law of Definite Proportions**

ينص على أنه: عندما يتحد عنصران يتشكل مركب فيه كل عنصر من العنصرين

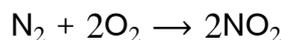
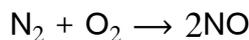


$$1 \quad 8 \quad 9$$

$$2 : 1$$

### 1-5-3- قانون النسب المضاعفة The Law of Multiple Proportions:

ينص على أن: اتحاد عنصرين يمكن أن يؤدي إلى أكثر من مركب كيميائي فإن كتل أحدهما في جميع هذه المركبات، والتي تتحد مع كتلة ثابتة من الآخر سيكون بعضها موجوداً مع بعض بنسب بسيطة . كما يوضحه المثال الآتي:



وهناك أكاسيد أخرى للآزوت مثل:  $\text{N}_2\text{O}_3$  و  $\text{N}_2\text{O}_5$  يوضحها الجدول الآتي:

رقم الأكسيد	اسم الأكسيد	صيغة الأكسيد	النسبة المئوية الوزنية لكل من		وزن واحد من $\text{N}_2$ وما يقابله من $\text{O}_2$ في كل أكسيد	
			$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$
1	أكسيد الآزوتي	$\text{N}_2\text{O}$	36.364	63.636	1	0.571
2	أحادي أكسيد الآزوت	NO	53.33	46.67	1	1.142
3	ثلاثي أكسيد الآزوت	$\text{N}_2\text{O}_3$	63.16	36.84	1	1.713
4	ثاني أكسيد الآزوت	$\text{NO}_2$	69.56	30.44	1	2.284
5	خماسي أكسيد الآزوت	$\text{N}_2\text{O}_5$	74.08	25.92	1	2.855

يبين الجدول أن وزناً واحداً من الآزوت يتطلب 0.571 من الأكسجين لينتج  $\text{N}_2\text{O}$ ، و 1.142 بالنسبة للأكسيد NO و 1.713 للأكسيد  $\text{N}_2\text{O}_3$  .... وهكذا. بتقسيم هذه الأوزان اللازمة من الأكسجين على أول وزن أي على 0.571 نحصل على النسب العددية البسيطة الآتية: 1:2:3:4:5 وهذا ما ينص عليه القانون.

### 1-5-4- قانون الأوزان المكافئة The Law of Weights equivalent:

تكون الأوزان المكافئة على نوعين: غرامية وكيميائية. أما الوزن المكافئ الغرامي لعنصر ما فيعرف بأنه الوزن بالغرامات من هذا العنصر الذي يتحد مع ذرة غرامية من الهيدروجين أو يحل محلها، والذرة الغرامية للهيدروجين تزن 1.008g ومن ثم فالوزن المكافئ للأكسجين 8g لأنه يتحد بذرتي هيدروجين، أما وزنه الجزيئي فيبلغ 18.

أما الوزن المكافئ الكيميائي فهو العدد المذكور بالمكافئ الغرامي نفسه لكن بدون وحدة الغرام وبالآتي الوزن المكافئ للهيدروجين هو 1.008 وللصوديوم 23.

أيضاً نعرف القيمة التكافؤية لعنصر ما في مركب ما بأنها حاصل قسمة وزن العنصر الذري في المركب على وزنه المكافئ، مثال: القيمة التكافؤية للأكسجين في الماء H<sub>2</sub>O:

$$2 = \frac{16}{8} = \frac{\text{الوزن الذري للأكسجين}}{\text{الوزن المكافئ}}$$

وبالآتي يصبح قانون الأوزان المكافئة كما يأتي: تتحد العناصر الكيميائية أو مركباتها بعضها مع بعض بكميات وزنية محددة تتناسب مع أوزانها المكافئة.



$$1 \quad 35.5$$

$$2.74\% \quad 93.26\%$$

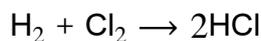
الوزن المكافئ الذي يتحد مع جزء واحد من الهيدروجين 1.008 هو 35.5 جزء من الكلور:

$$\frac{2.74}{97.26} = \frac{1}{35.5}$$

1-5-5- قانون غي لوساك (الحجوم المتفاعلة)

### The Law of Combining Volumes

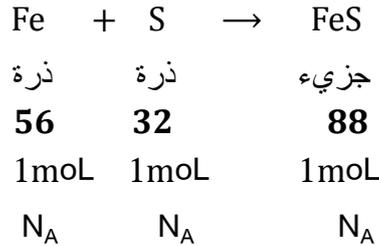
قام العالم غي لوساك في العام 1808 م بالعديد من التجارب على الغازات وقد توصل إلى القانون الآتي: إن نسب حجوم الغازات الداخلة في تفاعل ما، ونسبها إلى حجوم الغازات الناتجة من التفاعل تمثل نسباً عددية بسيطة:



ومن خلال قانون غي لوساك توصل العالم أفوغادر إلى فرضيته التي تنص على: الحجوم المتساوية من الغازات عند الشروط نفسها من الضغط ودرجة الحرارة تحوي على أعداد متساوية من الجسيمات هي الجزيئات.

1-6- المول The mole: للذرات بشكل عام حجم صغير جداً وبالآتي وزنها صغير أيضاً ويتراوح ما بين  $1.6 \times 10^{-24}$  و  $4 \times 10^{-22}$  يصعب قياس هذا الوزن، ولذلك لا بد من إيجاد طريقة لتقدير وزن الذرة (كتلة الذرة) طريقة القياس المتبعة هي طريقة نسبية بين الذرات، فاتفق عالمياً في عام 1961 م على استخدام ذرة الكربون مرجعاً للأوزان الأخرى وأدخلت تسمية وحدة الكتل الذرية Atomic

mass unit(amu) والتي تُعرف بأنها جزء من اثني عشر جزءاً من كتلة الكربون -12، وبالآتي فإن ذرة الهيدروجين يكون وزنها 1. amu وللتعبير عن الكتلة استخدم مفهوم المول والذي يعني مقداراً من المادة يحتوي على  $6.02 \times 10^{23}$  من شيء ما، وعرف هذا المقدار بعدد أفوغادرو نسبة إلى من اقترحه، وبناءً عليه فإن أي عنصر يعبر عن كتلته بالغرامات، والذي يساوي عددياً الوزن الذري للعنصر، ويتألف من مول واحد من الذرات لهذا العنصر. تبعاً للمثال الآتي:



لو علمنا أن الوزن الذري للهيدروجين هو (amu) 1.008 فإن 1.008 g من الهيدروجين يحتوي على عدد أفوغادرو  $6.02 \times 10^{23}$  من ذرات الهيدروجين ومول من غاز الهيدروجين يحتوي على  $6.02 \times 10^{23}$  جزيء من جزيئات الهيدروجين وتكون كتلته 2.016 g. وبالنسبة للمركبات التي لا توجد على شكل جزيئات مثل NaCl فإن مولاً منه يعني وجود  $6.02 \times 10^{23}$  من  $Na^+$  أو 1mol من شوارد  $Na^+$  و  $6.02 \times 10^{23}$  من  $Cl^-$  أو 1mol من شوارد  $Cl^-$ . أما في  $CaCl_2$  فيحوي على  $6.02 \times 10^{23}$  من  $Ca^{+2}$  أو 1mol من شوارد  $Ca^{+2}$  و  $2 \times 6.02 \times 10^{23}$  من شوارد  $Cl^-$  أو 2mol من شوارد  $Cl^-$ .

وبالتالي فالمول هو عدد أفوغادرو من الجسيمات (ذرات، جزيئات، أيونات..) الموجودة في مول من المادة.

-العلاقة بين (amu) والغرام: إن كتلة واحد مول من الكربون-12 تساوي 12g وعدد ذرات الكربون-12 في المول الواحد تساوي  $6.02 \times 10^{23}$  فإن كتلة ذرة واحدة من الكربون-12 تساوي  $1.99 \times 10^{-23}$  ولكن كتلة ذرة واحدة من الكربون-12 تساوي (12 amu) وبالآتي:

$$1 \text{ amu} = 1.66 \times 10^{-24} \quad \Rightarrow \quad 1 \text{ g} = 6.02 \times 10^{23} \text{ amu}$$

ويمكن استخدام الوحدة (amu) للتعبير عن الوزن أو الكتلة الجزيئية للمركب، كما  
 في  $MgCl_2$ : الوزن الذري للمغنسيوم 24.31 (amu)  
 الوزن الذري للكلور  $35.5 \times 2 = 71.0$  (amu)  
 $\Leftarrow$  الوزن الجزيئي لـ  $MgCl_2 = 95.31$  (amu)  
 كما يمكن تحويل الأوزان من المول إلى الغرام وبالعكس.

يوضح الجدول (1-1) الكتل المولية لبعض المواد:

الجدول (1-1) الكتل المولية لبعض المواد

المادة	الصيغة الكيميائية	كتلة الجزيء (amu)	كتلة المول g/mole
هيدروجين	H <sub>2</sub>	2.016	2.016
أكسجين	O <sub>2</sub>	32.00	32.00
الحديد	Fe	55.88	55.88
كلوريد الهيدروجين	HCl	36.458	36.458
حمض الكبريت	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.08	98.08
الماء	H <sub>2</sub> O	18.01	18.01

مثال (1-1): احسب عدد مولات غاز الهيدروجين الموجودة في 27gr من الغاز.

$$H_2 \text{ عدد المولات} = 27g \frac{1 \text{ mol } H_2}{2.016 g} = 13.4 \text{ mol } H_2$$

مثال (1-2): احسب وزن الآزوت N<sub>2</sub> الموجود في 0.5 mol منه؟ مع العلم أن (N<sub>2</sub>=28g).

$$1 \text{ mol } N_2 \rightarrow 28 g$$

$$0.5 \text{ mol} \rightarrow x$$

$$\Rightarrow X = \frac{28 \times 0.5}{1} = 14 g$$

مثال (1-3): ما وزن  $3 \times 10^{20}$  ذرة صوديوم مع العلم أن Na=23؟

وزن مول من ذرات الصوديوم = 23 وهو يحوي على  $6.02 \times 10^{23}$  ذرة Na

$$3 \times 10^{20} \text{ ذرة Na}$$

X

$$\Rightarrow \chi = 11,46 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

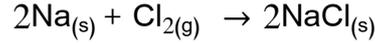
مثال(4-1): إذا كان هناك  $3.20 \times 10^{22}$  ذرة من النحاس في العملة المعدنية، فكم

غراماً يساوي هذا من النحاس؟ (Cu = 64) الجواب: 3.402g

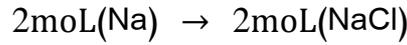
مثال(5-1): A- احسب عدد مولات 36g من الكربون؟ C=12 الجواب: 6mol

B- احسب كتلة (2.5mol) من  $\text{SO}_2$ . (S=32, O=16). الجواب: 160g

مثال (6-1): لدينا التفاعل الآتي:



ما وزن الصوديوم اللازم لإنتاج 29.25g من NaCl حسب التفاعل؟



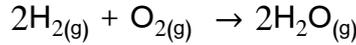
$$X \qquad \qquad \frac{29.25}{58.5} = 0.5\text{mol}$$

$$\Rightarrow X = 0.5 \text{ mol}$$

$$\therefore \text{وزن الصوديوم} = 0.5 \times 23 = 11.5\text{g}$$

مثال(7-1): ما عدد جزيئات بخار الماء التي تنتج من تفاعل 0.1g من  $\text{H}_2$  مع

كمية كافية من  $\text{O}_2$ :



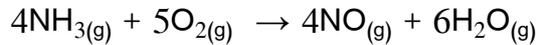
$$n_{\text{H}_2} = \frac{m}{M} = \frac{0.1}{2} = 0.05\text{mol}(\text{H}_2\text{O})$$

كل 1mol من  $\text{H}_2\text{O}$  يحتوي  $6.02 \times 10^{23}$  جزيء  $\text{H}_2\text{O}$



$$\Rightarrow \chi = 3,01 \cdot 10^{23} \text{ جزيء}$$

مثال(8-1): لدينا التفاعل الآتي:

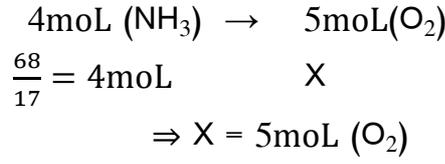


أ- كم مولاً من الأكسجين يلزم 68g من  $\text{NH}_3$ ؟

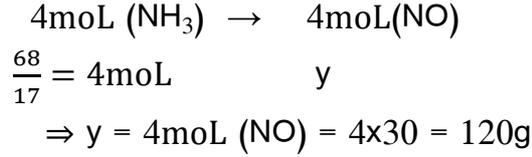
ب- كم غراماً من NO ينتج من التفاعل؟

ت- ما وزن بخار الماء الناتج من احتراق 10g من NH<sub>3</sub>؟

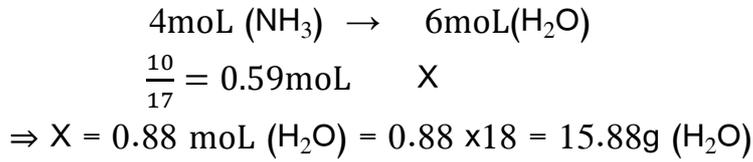
الحل: أ-



ب-



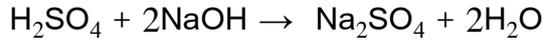
ت-



مثال(9-1): ما وزن NaOH النقي اللازم للتفاعل مع 50g من H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> الذي يبلغ نقاوته 98%؟

$$\text{الحل: وزن الحمض النقي} = \frac{98 \times 50}{100} = 49\text{g}$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{49}{98} = 0.5 \text{ mol}$$

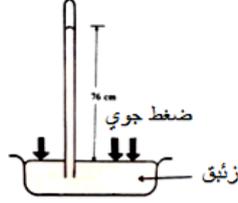


$$\Rightarrow X = 1\text{mol} = 1 \times 40 = 40\text{g}(\text{NaOH})$$

### 7-1 - الغازات The gases:

1-7-1 - خصائص الغازات Properties of Gases: جميع الغازات قابلة للاختلاط والامتزاج بعضها مع بعض، وكثافتها منخفضة جداً، وتشغل بالمتالي الحجم الذي توجد فيه، وتملك كتلة وحجماً، حيث إن الكتلة الحجمية للهواء

الجوي المحيط بالأرض فضغته يُعرف بالضغط الجوي ( atmospheric pressure ) ويمكن قياس الضغط بواسطة جهاز البارومتر بيد العالم توريشللي (Torricelli)، كما هو مبين في الشكل (9-1):



الشكل (9-1) البارومتر لقياس الضغط

إن مقدار الضغط الذي يجعل عمود الزئبق في البارومتر على ارتفاع 76cm عند سطح البحر وفي الدرجة 0°C هو 76cm Hg أو 760 mmHg ومنه:

$$1\text{atm} = 760\text{mmHg} = 760\text{Torr} = 101325\text{ Pa} = 101325\text{ N/m}^2$$

يُعرف هذا الضغط بالضغط الجوي النظامي، ويمكن حسابه كما يأتي:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{W.g}{A} \dots\dots\dots 1$$

حيث أن:  $w$  وزن عمود الزئبق،  $g$  تسارع الجاذبية الأرضية،  $A$  سطح سائل الزئبق

$$\frac{\text{وزن عمود الزئبق}}{\text{حجم عمود الزئبق}} = \text{علاقة الكتلة الحجمية}$$

$$w = 76\text{cm} \cdot 1\text{cm}^2 \times 13.595\text{ g/cm}^3 = 1033.22\text{ g} = 1.03322\text{Kg}$$

نعوض في العلاقة 1:

$$p = \frac{1.03322\text{Kg} \times 9.8066\text{ m/s}^2}{1\text{cm}^2} = \frac{10.1324\text{ kg.m/s}^2}{\left(\frac{1}{100}\right)^2\text{ m}^2} = 101325\text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2} = P_a$$

$$p = 101325\text{ N/m}^2, \quad 1P_a = \text{Kgm}^{-1}\text{s}^{-2} = \text{N/m}^2$$

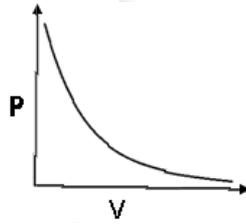
### 1-7-2- قوانين الغازات The laws of gases:

- قانون بويل **Boyles Law**: ينص على أن حجم كمية معينة من غاز يتناسب

$$V \sim 1/p \quad \text{عكساً مع ضغط الغاز عند درجة حرارة ثابتة.}$$

$$P.V = K \text{ (ثابت)}$$

يوضح الشكل (10-1) العلاقة العكسية بين الضغط والحجم:



الشكل (10-1) العلاقة العكسية بين الضغط والحجم

مثال (10-1): ما حجم كمية محددة من غاز الهليوم عند الشروط النظامية إذا علمت أن ضغطها يساوي 700mmHg حينما تشغل حجماً قدره 3.5L عند

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2 \quad \text{الدرجة } 0^\circ\text{C}$$

$$700 \times 3.5 = 760 \times V_2 \Rightarrow V_2 = 3.22 \text{ L}$$

- قانون شارل **Charle's Law**: وينص على أنه يزداد أو يقل حجم كمية معينة من غاز ما بمقدار  $\left(\frac{1}{273.15}\right)$  من حجمها عند درجة  $0^\circ\text{C}$  كلما ازدادت أو قلت درجة حرارة الغاز بمقدار درجة مئوية واحدة عند ضغط ثابت. عند الدرجة  $-273.15^\circ\text{C}$  يكون الحجم مساوياً للصفر، واعتبر العالم كالفن (Kelvin) الدرجة التي يصل عندها حجم الغاز إلى الصفر عند ثبات الضغط بالصفر المطلق لأنه عند درجة أدنى منها سيكون الحجم بقيمة سالبة، وبما أن الحجم السالبة ليس لها معنى فيزيائي فقد اختار العالم كالفن هذه الدرجة صفراً مطلقاً ويُعرف بسلم كالفن:

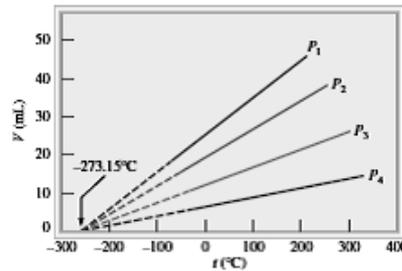
$$0(\text{K}) = -273.15^\circ\text{C}$$

$$273.15\text{K} = 0^\circ\text{C}$$

ويتم التحويل بين الدرجة المئوية والكالفن تبعاً للعلاقة الآتية:

$$T(\text{K}) = t^\circ\text{C} + 273.15$$

يوضح الشكل (11-1) تغير الحجم بتغير درجة الحرارة عند ثبات الضغط:



الشكل (11-1) تغير الحجم بتغير درجة الحرارة عند ثبات الضغط

والعلاقة الرياضية التي تعبر عن ذلك هي:

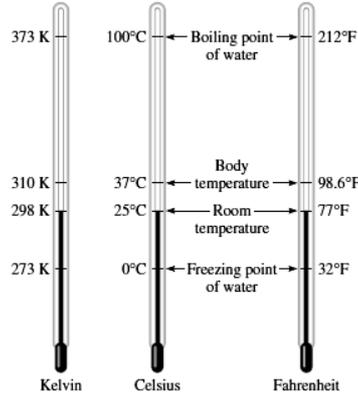
$$V \sim T$$

$$V_1/T_1 = V_2/T_2 = K \text{ (ثابت)}$$

مثال (1-11): يبلغ حجم كمية معينة من غاز ما عند  $0^\circ\text{C}$  مقدار 136 mL بضغط ثابت، ما حجم الغاز عند درجة حرارة الغرفة؟

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow 136/273 = V_2/298 \Rightarrow V_2 = 148.5 \text{ mL}$$

يمكن المقارنة بين درجات الحرارة  $^\circ\text{C}$  و  $^\circ\text{F}$  و K، تبعاً للشكل الآتي:



يمكن تحويل  $^\circ\text{F}$  إلى  $^\circ\text{C}$  كما في العلاقة الآتية:

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

أما تحويل  $^\circ\text{C}$  إلى  $^\circ\text{F}$  فيتم تحويله بواسطة العلاقة:

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

- قانون أفوغادرو **Avogadro's Law**: وهو يربط بين كمية الغاز وحجمه عند ثبات درجة الحرارة والضغط وينص على الآتي: تحتوي الحجوم المتساوية من الغازات على العدد نفسه من الجزيئات عند الشروط نفسها من الحرارة والضغط:

مثال(12-1): يبلغ حجم مول من غاز ما عند ضغط معين ودرجة حرارة معينة 10L، فما هو حجم 10 mol من هذا الغاز عند الشروط نفسها؟

$$K = \frac{V}{n} = \frac{10}{1} = 10 \text{ L. mol}^{-1}$$

$$\frac{V}{n} = 10 \text{ L. mol}^{-1} \quad \text{وبما أن:}$$

فعندما يكون عدد المولات 10 mol عند الشروط نفسها فإن:

$$\Rightarrow V = 10 \text{ mol} \times 10 \text{ L. mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow V = 100 \text{ L}$$

تُعرف الشروط النظامية (STP) بأنها درجة حرارة الصفر المئوية أو 273.15K أما الضغط القياسي فهو عندما يكون الضغط مساوياً لوحد جو أو 760 mmHg (760Torr) أو 101.325KPa .

### 1-7-3- المعادلة العامة للغازات General gas equation:

تصف معادلة الغاز العامة حالة غاز بدلالة خصائصه مثل الضغط والحجم والكتلة ودرجة الحرارة وتُعرف بمعادلة الغاز المثالي. يُقصد بالغاز المثالي أنه الغاز الذي تكون قوى التجاذب والتنافر بين جزيئاته مرنة (معدومة) وحجم جزيئاته مهملاً بالنسبة لحجم الوعاء الذي يحويه. ويمكن استنتاج معادلة الغاز العامة من قوانين الغازات:

$$V \sim 1/p \quad \text{قانون بويل}$$

$$V \sim T \quad \text{قانون شارل}$$

$$V \sim n \quad \text{قانون أفوغادرو}$$

من العلاقات الثلاث يمكن الحصول على العلاقة الآتية:

$$V \sim (1/p) \cdot T \cdot n$$

$$PV \sim T \cdot n \Rightarrow P \cdot V/n \cdot T = K$$

يُرمز للثابت بـ R وهو ثابت الغازات العام، وبالتالي تصبح المعادلة العامة للغازات:

$$PV = nRT$$

وبتعويض قيمة  $n = \frac{m}{M}$  في المعادلة العامة للغازات:

$$PV = m/M RT$$

حيث إن:  $m$  كتلة الغاز ،  $M$  الكتلة المولية للغاز

يمكن حساب قيمة  $R$  عند الشروط الآتية: ضغط الغاز  $1\text{atm}$  ودرجة الحرارة  $0^\circ\text{C}$ ، ولدينا جزيء غرامي من الغاز  $1\text{mol}$  والحجم الذي يشغله الغاز هو  $22.4\text{L}$ ، بالتعويض في معادلة الغاز نحصل على قيمة  $R$ :

$$R = 0.0821 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K}$$

وعندما تكون قيمة الضغط  $101325\text{N}/\text{m}^2$  تكون  $R = 8.31 \text{ Nm}/\text{mol}\cdot\text{K}$

أو تكون قيمة الضغط  $101.325 \text{ KPa}$  فقيمة  $R = 8.31 \text{ KPa}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K}$

أما عند قيمة الضغط  $1.013\text{bar}$  فتصبح قيمة  $R$ :

$$R = 0.0831 \text{ bar}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K}$$

**مثال (1-13):** احسب  $10 \text{ g}$  من الآزوت في الدرجة  $50^\circ\text{C}$  والضغط  $700\text{Torr}$

مع العلم أن  $N_2 = 28$  و  $R = 0.0821 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K}$ .

نحسب عدد المولات، ثم نحول درجة الحرارة للكالفن والضغط للبار:

$$n = 10/28 = 0.357 \text{ mol}$$

$$T = 50 + 273.15 = 323.15 \text{ K}$$

$$P = \frac{700 \text{ Torr} \times 1.013 \text{ bar}}{760 \text{ Torr}} = 0.933 \text{ bar}$$

نعوض في معادلة الغاز المثالي:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0.357 \times 0.0831 \times 323.15}{0.933} = 10.275 \text{ L}$$

**مثال (1-14):** يبلغ ضغط الأوزون  $\text{O}_3$  في طبقة الستراتوسفير الجوية

$1 \times 10^{-3} \text{ atm}$  ودرجة حرارته  $-23^\circ\text{C}$ . ما عدد جزيئات الأوزون في عينة الأوزون في عينة من هواء هذه الطبقة حجمها عند هذه الشروط يساوي  $1\text{L}$ ؟ مع العلم أن:

$$R = 0.0821 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K}$$

الحل: بتطبيق معادلة الغاز المثالي:

$$P \cdot V = nRT$$

$$1 \times 10^{-3} \times 1 = n \times 0.0821 \times 250$$

$$\Rightarrow n = 4.87 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$N = n \times N_a$$

$$N = 4.87 \times 10^{-5} \times 6.02 \times 10^{23}$$

$$N = 2.9 \times 10^{19} \text{ molecules}$$

مثال (1-15): تشغل كمية من الآزوت حجماً 16.5L عند الدرجة 78°C وضغط 45.6 atm، ما هو حجم العينة عند الشروط النظامية؟

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

$$\frac{45.6 \times 16.5}{78 + 273} = \frac{1 \times V_2}{273} \Rightarrow V_2 = 585L$$

مثال (1-16): تبلغ كثافة الهواء الجاف عند الشروط النظامية 1.293g/L فكم تبلغ كثافته عند الضغط الجوي النظامية ودرجة حرارة الغرفة؟

$$R = 0.0821 \text{ atm.L/mol.K}$$

$$PM = dRT$$

$$1 \times M = 1.293 \times 0.0821 \times 273$$

$$M = 28.98 \text{ g/mol}$$

$$1 \times 29 = d \times 0.0821 \times 298$$

$$d = 1.185 \text{ g/L}$$

مثال (1-17): ما كثافة غاز الميثان  $\text{CH}_4$  عند الشروط النظامية؟

$$R = 0.0821 \text{ atm.L/mol.K}$$

$$PM = dRT$$

$$1 \times 16 = d \times 0.0821 \times 273$$

$$\Rightarrow d = 0.71 \text{ g/L}$$

مثال (1-18): ما الوزن الجزيئي لغاز كثافته 1.59g/L عند الدرجة 37°C

والضغط 1.35 atm و  $R = 0.0821 \text{ atm.L/mol.K}$  ؟

$$PM = dRT$$

$$1.35 \times M = 1.59 \times 0.0821 \times 310$$

$$\Rightarrow M = 30 \text{ g/mol}$$

مثال(1-19): عند شروط معينة من الحرارة والضغط يبلغ حجم 15g من غاز ثاني أكسيد الكربون 7L، كم يبلغ حجم الكمية نفسها من غاز الميثان عند الشروط نفسها؟

$$P_1 \cdot M_1 = \frac{m_1}{V_1} RT$$

$$P_1 \cdot M_2 = \frac{m_1}{V_2} RT$$

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \frac{44}{16} = \frac{V_2}{7}$$

$$\Rightarrow V_2 = 19.25L$$

مثال(1-20): يسمى ثاني أكسيد الكربون الصلب بالتلج الجاف فإذا وضعت كتلة منه تساوي 50mg في إناء مفرغ سعته 4,5L وسمح لها بالتحول التام إلى غاز عند الدرجة 30°C، كم سيكون عندها الضغط؟

$$R = 0.0821 \text{ atm.L/mol.K}$$

الحل:

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

$$CO_2 = 12 + 16 \times 2 = 44 \text{ gr/mol}$$

$$P \times 4.5 = \frac{0.05}{44} \times 0.0821 \times 303$$

$$\Rightarrow P = 6.28 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

#### 1-7-4- قانون دالتون للضغوط الجزئية: Dalton's Law of Partial Pressure

من المعروف أن الغازات يختلط بعضها ببعض عند درجات الحرارة العادية بشكل تام والضغط الكلي للخليط يمكن حسابه حسب قانون دالتون الذي ينص على أن: الضغط الكلي لخليط من غازات مختلفة يساوي مجموع الضغوط الجزئية لجميع الغازات في هذا الخليط بدرجة حرارة ثابتة وأن تشغل الحجم نفسه:

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

من المعادلة العامة للغازات:

$$P_1 = \frac{RT}{V} n_1$$

$$P_2 = \frac{RT}{V} n_2$$

$$P_3 = \frac{RT}{V} n_3$$

$$P_t V = n_t R T \quad n_t = n_1 + n_2 + \dots$$

بقسمة كل من  $P_1$  و  $P_2$  و  $P_3$  على علاقة  $P_t V$  نحصل على:

$$P_1/P_t = n_1/n_t$$

$$P_2/P_t = n_2/n_t$$

$$P_3/P_t = n_3/n_t$$

نعرف الكسر المولي للمادة X:  $X = n_1/n_t$

حيث إن  $n_1$  عدد مولات مادة ما في الخليط،  $n_t$  عدد المولات الكلية لمكونات الخليط

$$P_1 = X_1 P_t$$

$$P_2 = X_2 P_t$$

$$P_3 = X_3 P_t$$

مثال(21-1): يبلغ ضغط كمية من غاز النيتروجين في وعاء سعته 1L، 2atm عند الدرجة 20°C ويبلغ ضغط كمية من غاز الأوكسجين في وعاء آخر سعته 5L، 1.5 atm عند الدرجة 23°C، جُمعت الكميتان في إناء واحد سعته 10 L، كم يبلغ الضغط الكلي في هذا الوعاء عند الدرجة 25°C؟

بتطبيق معادلة الغاز المثالي:  $PV = nRT$

$$n_1 = P_1 \cdot V_1 / RT_1 = 2 \times 1 / 0.0821 \times 293 = 0.083 \text{ mol}$$

$$n_2 = p_2 \cdot V_2 / RT_2 = 1.5 \times 5 / 0.0821 \times 269 = 0.309 \text{ mol}$$

$$n_t = n_1 + n_2 = 0.083 + 0.309 = 0.392 \text{ mol}$$

$$P_t = n_t \cdot RT / V = 0.392 \times 0.0821 \times 298 / 10 = 0.96 \text{ atm}$$

مثال(22-1): احسب الضغوط الجزئية  $P_{H_2}$  و  $P_{N_2}$  لكل من الهيدروجين والآزوت في مزيج غازي يحتوي على 60% حجماً من الآزوت وعلى 40% حجماً من الهيدروجين علماً أن الضغط الكلي يبلغ 10 ضغط جوي؟

$$P_{H_2} \cdot V = n_{H_2} \cdot RT \quad P_{N_2} \cdot V = n_{N_2} \cdot RT$$

$$P_{H_2} / P_{N_2} = n_{H_2} / n_{N_2} = 40 / 60 \Rightarrow P_{H_2} + P_{N_2} / P_{N_2} = 40 + 60 / 60 = 100 / 60$$

$$10 / P_{N_2} = 100 / 60 \Rightarrow P_{N_2} = 6 \text{ atm} , P_{H_2} = 4 \text{ atm}$$

مثال(23-1): تم خلط 200mL من N<sub>2</sub> عند الدرجة 25°C وضغط 250Torr مع 350mL من O<sub>2</sub> عند درجة الحرارة نفسها والضغط 300Torr بحيث يصبح الحجم النهائي 300mL. ما هو الضغط النهائي للمزيج عند الدرجة 25°C؟

### 1-7-5- النظرية الحركية للغازات The kinetic theory of gases:

تم التوصل إلى قوانين الغازات المذكورة سابقاً من خلال الاستنتاجات المباشرة والعملية بوساطة تغيير في بعض خصائص الغازات لإحداث تغييرات في خصائص أخرى، السؤال ما سبب حدوث هذا التغيير؟

بعد دراسات عديدة تم التوصل إلى ما يسمى بالنظرية الحركية للغازات التي تحدد صفات الغازات المثالية وتفسر سلوكها، والمتمثلة بالنقاط الآتية:

- يتكون الغاز المثالي من جسيمات مادية تسمى الجزيئات لكل منها كتلة وحجم معينان، لا يختلفان للغاز الواحد ولكنهما يختلفان من غاز لآخر، وتكون جسيمات الغاز في حركة دائمة عشوائية.

- تتصادم بعض هذه الدقائق مع بعضها الآخر ومع جدران الوعاء الذي يحويها اصطدامات مرنة.

- قوى التجاذب بين جزيئات الغاز مهملة، وحجم جزيء الغاز مهمل بالنسبة لحجم الوعاء أيضاً.

- المعادلة الأساسية للنظرية الحركية: نفرض وجود N جزيء غاز مثالي كتلة كل جزيء m في حيز ما، هو عبارة عن مكعب طول ضلعه L cm، يتحرك كل جزيء بسرعة تختلف عن سرعة الجزيء الآخر، يُرمز لسرعة الجزيء  $\bar{U}$ ،

$$\bar{U} = \frac{1}{N} (U_1 + U_2 + \dots + U_N)$$

$\bar{U}^2$  متوسط مربع سرعة الجزيء الواحد.

$$F = \frac{2mN\bar{U}^2}{L}$$

F القوة المبذولة من قبل جميع الجزيئات في جميع الاتجاهات

والضغط هو القوة المطبقة على وحدة المساحات:

$$P = \frac{F}{6L^2}$$

$$P = \frac{2mN\bar{U}^2}{6L^3}$$

حيث:  $L^3$  حجم الحيز الذي تتحرك فيه الجزيئات.

$$P = \frac{1}{3} \cdot \frac{mN\bar{U}^2}{V}$$

وهي المعادلة الأساسية للنظرية الحركية

تعرف الطاقة الحركية لجزيء الغاز الواحد:

$$\bar{\epsilon}_{kin} = \frac{1}{2} m \bar{U}^2 \quad 2$$

$$m\bar{U}^2 = \frac{3PV}{N} = \frac{3PV}{n N_A} \quad \text{من 1}$$

$$\frac{1}{2}m\bar{U}^2 = \frac{3}{N_A} \left( \frac{PV}{n} \right) \quad 3$$

من بنود النظرية الحركية للغازات:

$$\bar{\epsilon}_{kin} \sim T$$

$$\bar{\epsilon}_{kin} = const . T$$

$$\frac{1}{2}m\bar{U}^2 = const . T \quad 4$$

من العلاقتين 3 و 4 يمكن التوصل إلى القانون العام للغازات:

$$\frac{PV}{n} \cdot \frac{3}{2N_A} = const . T$$

$$\frac{PV}{n} = const . T$$

وهي علاقة الغاز المثالي  $PV = n R T$

$$P V = \frac{1}{3} \cdot mN\bar{U}^2 \quad \text{وينتج من العلاقة 1 :}$$

$$\frac{1}{3} m N\bar{U}^2 = n R T$$

$$\frac{1}{2} m \frac{N}{R} \bar{U}^2 = 3 R T$$

نقسم الطرفين على العدد 2:

$$\frac{1}{2} m N_A \bar{U}^2 = 3 R T$$

حيث أن:  $N = n \cdot N_A$  عدد افوغادرو عدد المولات عدد الجزيئات

$$1/2 m \overline{U^2} N_A = 3/2 R T$$

$$\bar{\epsilon}_{kin} = 3/2 \frac{RT}{N_A} = 3/2 K_B T$$

حيث إن:  $(R/N_A = K_B = 1,3806 \cdot 10^{-23}) \text{ J/K}$  ثابت بولتزمان وتنتج

من العلاقة الأخيرة الطاقة الحركية لمول  $\bar{\epsilon}_{kin}$  بضرب  $\bar{\epsilon}_{kin}$  بعدد أفوغادرو:

$$\bar{\epsilon}_{kin} = N_A \cdot \bar{\epsilon}_{kin} = 3/2 RT$$

من النظرية الحركية للغازات:

$$PV = N K_B T = n R T$$

من أجل  $V = V_0$  حجم مول واحد في الشروط النظامية:

$$P_0 V_0 = N_A K_B T_0 \Rightarrow V_0 = \frac{N_A \cdot K_B T_0}{P_0}$$

$$V_0 = \frac{6.023 \times 10^{23} \times 1.3806 \times 10^{-23} \times 273.15}{101324 \text{ N/M}^2}$$

$$V_0 = 0.0224 \text{ (M}^3/\text{mol)} = 22.4 \text{ L / mol}$$

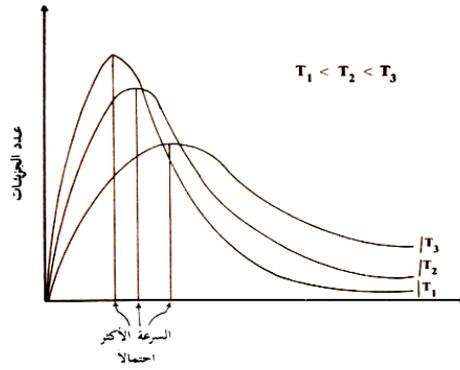
- يمكن مكسويل وبولتزمان من تحديد السرعة العظمى ومتوسط السرعة وجذر

متوسط مربع السرعة تبعاً للعلاقات:

$$U_{max} = \sqrt{2K_B \frac{T}{m}} = \sqrt{2 \frac{RT}{M}}$$

ويمكن تمثيل ذلك بيانياً حيث الربط بين عدد الجزيئات وسرعاتها أو طاقاتها

الحركية كما في الشكل (12-1) عند درجات حرارة مختلفة:

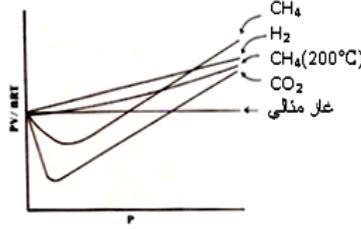


الشكل (12-1) العلاقة بين سرعة جزيئات الغاز وعددها عند درجات حرارة مختلفة

## 1-7-6- الغازات الحقيقية وانحرافها عن السلوك المثالي للغازات:

### Deviation of Real Gases from Behaviour of Ideal gases

تُعرف الغازات الحقيقية بأنها الغازات التي تنحرف بسلوكها عن السلوك المثالي للغازات، وهي تتأثر بالعوامل الخارجية كالضغط فكلما زاد الضغط الخارجي عليها يزداد التجاذب بين جزيئاتها، بينما إذا انخفض الضغط فذلك يؤدي إلى تباعد الجزيئات بعضها عن بعض ويقل التجاذب ولذلك نلاحظ أن الغازات الحقيقية تقترب من الغازات المثالية عندما يكون الضغط عليها قليلاً. عند رسم  $PV/nRT=1$  مقابل الضغط، نحصل على مستقيم ميله صفر، لكن إذا اختلف الميل عن الصفر يكون الغاز حقيقياً، كما هو مبين في الشكل (13-1):



الشكل (13-1) سلوك بعض الغازات الحقيقية

وعند حساب قيمة الجداء  $PV$  مقابل  $nRT$  باختلاف درجة الحرارة نجد أن قيمة  $PV$  تختلف بشكل أكبر كلما انخفضت درجة الحرارة. وبالآتي نستنتج بأن الغازات الحقيقية تنحرف عن السلوك المثالي للغاز بشكل كبير كلما ازداد الضغط وانخفضت درجة الحرارة. لقد كانت معادلة فاندرفالس أهم المعادلات التي يمكن تطبيقها على الغازات الحقيقية، بعد أن أُجريت تعديلات على الضغط والحجم، والتي تأخذ الشكل الآتي:

$$(P + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$$

حيث أن  $a$  ،  $b$  يعرفان بثابتي فاندرفالس ويعتمدان على نوع الغاز  
يوضح الجدول الآتي ثوابت فاندرفالس لبعض الغازات الشائعة:

Gas	$\left(\frac{a}{\text{mol}^2}\right)$	$\left(\frac{b}{\text{mol}}\right)$
He	0.034	0.0237
Ne	0.211	0.0171
Ar	1.34	0.0322
Kr	2.32	0.0398
Xe	4.19	0.0266
H <sub>2</sub>	0.244	0.0266
N <sub>2</sub>	1.39	0.0391
O <sub>2</sub>	1.36	0.0318
Cl <sub>2</sub>	6.49	0.0562
CO <sub>2</sub>	3.59	0.0427
CH <sub>4</sub>	2.25	0.0428
CCl <sub>4</sub>	20.4	0.138
NH <sub>3</sub>	4.17	0.0371
H <sub>2</sub> O	5.46	0.0305

مثال(24-1): احسب ضغط 2mol من غاز النشادر في وعاء حجمه 5L عند الدرجة 27°C، علماً أن:  $a=4.17\text{atm mol}^{-2}\text{L}^2$ ,  $b=0.0371\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$  ثم احسب ضغطه إذا كان مثالياً؟

نعوض في معادلة الغاز الحقيقي:

$$(P + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$$

$$(P + 4.17 \times 4/25)(5 - 2 \times 0.0371) = 2 \times 0.0821 \times 300$$

$$(P + 0.66720)(5 - 0.0742) = 49.26$$

$$\Rightarrow P = 9.33\text{ atm}$$

أما إذا كان الغاز مثالياً فتكون معادلته:

$$PV = nRT$$

$$P \times 5 = 2 \times 0.0821 \times 300$$

$$\Rightarrow P = 9.85\text{ atm}$$

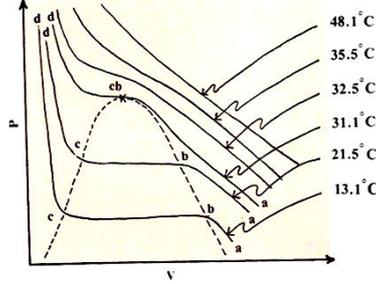
مثال(25-1): احسب ضغط 20mol من الأرجون عند الدرجة 30°C في وعاء حجمه 15L باستخدام:

A. معادلة الغازات المثالية  $R = 0.0821\text{atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K}$

B. معادلة فاندرفاليس مع العلم أن:  $a = 134.00\text{ atm mol}^{-2}\text{L}^2$  ؟  $b=0.0322\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$

### 1-7-7-7- إيسالة الغاز Liquifaction of gases

يمكن تحويل الغاز إلى سائل بزيادة الضغط و نقص درجة الحرارة، قام العلماء فاراداي واندروز وغيرهم بإسالة العديد من الغازات مثل  $\text{NH}_3$  و  $\text{CO}_2$  والإيثير وغيرها. يوضح الشكل (1-14) منحنيات إسالة غاز  $\text{CO}_2$  في درجات حرارة مختلفة وتعرف بمنحنيات آندروز:



الشكل (1-14) منحنيات إسالة غاز  $\text{CO}_2$  في درجات حرارة مختلفة

عند الدرجة  $48.1^\circ\text{C}$  يسلك الغاز سلوكاً مثاليًا، أما في الدرجات الأخفض فيبدأ الغاز بالتحول إلى سائل كما توضحه المنطقة (bc)، عند b يبدأ  $\text{CO}_2$  بالتحول من غاز إلى سائل و تحوله إلى سائل يكتمل عند c ويكون تغير الضغط  $\Delta P = 0$  من بدء تحول الغاز إلى سائل. ولاحظ آندروز عند إسالة  $\text{CO}_2$  أنه عند درجة حرارة معينة لا يمكن إسالة الغاز مهما كان الضغط المستخدم وسميت هذه الدرجة بدرجة الحرارة الحرجة، ولكن يمكن إسالة الغاز عند هذه الدرجة إذا استخدم ضغط معين سمي بالضغط الحرج، ويكون الحجم الذي يشغله الغاز عند هذه الدرجة وهذا الضغط هو الحجم الحرج.

### 1-7-7-8- قانون غراهام لانتشار الغازات Graham's Law:

ينص على أن سرعة انتشار diffusion الغازات تتناسب عكساً مع الجذر التربيعي لكثافتها و يعبر عن ذلك بالعلاقة الآتية:

$$r = \sqrt{1/d} \quad 5$$

حيث r معدل انتشار الغاز

d كثافة الغاز

و يمكن مقارنة سرعة انتشار غازين A و B بالعلاقة:

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}} \quad 6$$

ويمكن استبدال الكثافة بالكثافة المولية، من القانون العام للغازات:

$$P.V = \frac{m}{M} RT \Rightarrow M = d. \frac{RT}{P}$$

أي أن  $M$  تتناسب طردياً مع الكثافة ، تصبح العلاقة 6:

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad 7$$

حيث إن:  $M_A$  و  $M_B$  كتل مولية للغازات A ، B ،

مثال(26-1): ما هي نسبة انتشار (تدفق) غاز النشادر إلى غاز ثنائي أكسيد الكربون؟

$$CO_2 = 44 \text{ gr/mol} \quad , \quad NH_3 = 17 \text{ gr/mol}$$

$$\frac{r_{NH_3}}{r_{CO_2}} = \sqrt{\frac{M_{CO_2}}{M_{NH_3}}} = \sqrt{\frac{44}{17}} = 1.6$$

أي أن سرعة انتشار  $NH_3$  أكبر بـ 1.6 مرة من سرعة انتشار  $CO_2$ .

## تمارين الفصل الأول

- 1- ما الفرق بين المركب والمزيج؟ وهل يملك العنصر خصائص المركب؟
- 2- ما الفرق بين كتلة المادة ووزنها؟
- 3- كمية معينة من غاز الهليوم تشغل حجم 16.5L عند الدرجة 78°C وضغط 45.6 atm، ما هو حجم العينة عند الشروط النظامية؟
- 4- كم غراماً من البنزن  $C_6H_6$  يجب أن نأخذ حتى تحصل في الدرجة 500°C على غاز من البنزن ضغطه 5Torr وحجم 3L  $R=8.31 \text{ KPa}\cdot\text{L} / \text{mol}\cdot\text{K}$
- 5- كم يبلغ حجم 0.8mL من الماء إذا علمت أنه تحول إلى بخار في الدرجة 100°C و الضغط 1.1bar، بفرض أن كثافة الماء 1g/mL؟
- 6- ما كمية الآزوت في إناء مزود بمكبس ولا يتحمل ضغطاً أعلى من الضغط الجوي النظامي، جُمعت أكبر كمية ممكنة من الآزوت عند الدرجة 0°C وكان الحجم مساوياً 2.5L؟
- 7- لديك سائل مجهول وزنه 1.35g وضع في إناء مفرغ حجمه 500cm<sup>3</sup> تحول السائل كله إلى بخار ضغطه 0.447 atm و درجة حرارته 333°C، ماهي الكتلة المولية للسائل إذا كان البخار يسلك سلوكاً مثالياً؟  
مع العلم أن:  $R= 0.0821\text{atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K}$
- 8- ما حجم 85g من الأكسجين  $O_2$  إذا كان الضغط 104.5 KPa ودرجة الحرارة 25°C  $R= 8.31 \text{ KPa}\cdot\text{L} / \text{mol}\cdot\text{K}$
- 9 - احسب كتلة جسم وزنه يساوي (3.924 N).

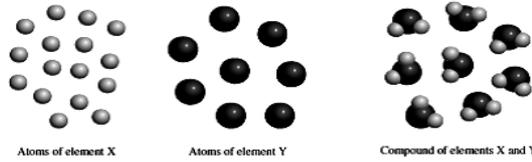
## الفصل الثاني

### بنية الذرة

#### 2-1- مقدمة Introduction:

عرّف قديماء اليونان المادة بأنها تتألف من جسيمات دقيقة غير قابلة للانقسام وتكون في حركة دائمة ويتحد بعضها مع البعض الآخر بطرائق متعددة، أطلقوا اسم ذرة Atom على هذه الجسيمات، هذا التصور غير مبني على تجارب علمية وإنما أساسه نظريات فلسفية، حتى ظهرت نظرية دالتون Dalton's atomic theory في بداية القرن التاسع عشر بالاعتماد على القوانين التي تم ذكرها سابقاً والتي تشمل النقاط الآتية:

- الذرة (atom) أصغر جزء بالنسبة للعنصر ولا يمكن تجزئتها كيميائياً.
- تتشابه ذرات العنصر الواحد بالخصائص الفيزيائية والكيميائية وتختلف في ذلك عن ذرات أي عنصر آخر.
- تتحد العناصر بعضها مع بعض كيميائياً بنسبة أعداد صحيحة وثابتة من ذرات كل عنصر مكونة ذرة مركبة أو ما يعرف بالجزئيء (فرضية أفوغادرو).
- تفاعل ذرات بعض العناصر بذرات عنصر آخر مكونة من مركب، وهذا ما يُعرف بقانون النسب المضاعفة التي اكتشفها دالتون نفسه، كما هو موضح:



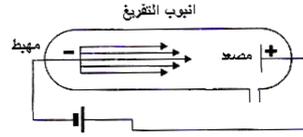
وساهمت التجارب الكثيرة خلال القرن التاسع عشر في التعرف على طبيعة الذرة ومكوناتها مثل مرور تيار كهربائي عبر غاز ما في أنابيب مغلقة، حيث بينت التجارب أن مكونات الذرة هي عبارة عن بروتونات، وإلكترونات ونيوترونات.

#### 2-2- مكونات الذرة The contents of the atom:

##### 2-2-1- الأشعة المهبطية-اكتشاف الإلكترونات The Electrons- negative rays:

لقد مكنت دراسة الأشعة المهبطية من اكتشاف الإلكترونات و التي تنشأ نتيجة تفريغ أنبوبة زجاجية تحتوي على قطبين إلى ضغط 0.01 atm، وعند إمرار

التيار الكهربائي عبر الأنبوبة يبدأ الغاز الموجود فيها بإصدار أشعة ملونة بلون أخضر متألئ تصدر من المهبط تسير في خط مستقيم باتجاه المصعد، وهي قابلة للانحراف في ساحة كهربائية أو مغناطيسية. وعليه فإن الأشعة المهبطية هي جسيمات مادية صغيرة ذات شحنة سالبة أطلق عليها اسم الإلكترونات وحدثها الإلكترون  $e^-$ . يوضح الشكل (1-2) أنبوبة الأشعة المهبطية لاكتشاف الإلكترونات:

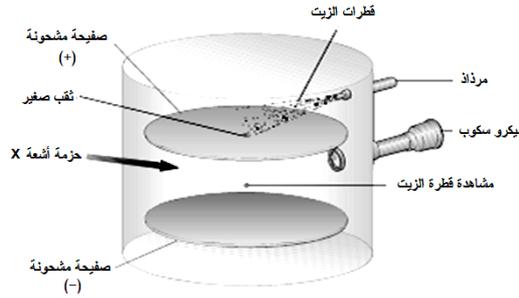


الشكل (1-2) أنبوبة الأشعة المهبطية

درس تومسون الأشعة المهبطية و أوجد نسبة الشحنة إلى كتلة هذه الجسيمات:

$$e^-/m = -1.7588 \times 10^8 \text{ C/g} \quad (C = As)$$

وهي نسبة ثابتة بغض النظر عن الغاز الموجود في الأنبوبة أو نوع المهبط. وفي عام 1909 م قام العالم ميليكان Millikan في تحديد شحنة الإلكترون من خلال تجربته الشهيرة قطرات الزيت كما يتضح من الشكل (2-2):



الشكل (2-2) المخطط العام لتجربة رذاذ الزيت من ميليكان

تمكن ميليكان من تجربته تحديد سرعة قطرات الزيت المشحونة كهربائياً بواسطة مواد نشطة إشعاعياً وغير مشحونة كهربائياً، مما يؤدي إلى تغير سرعة هذه القطرات نحو اللوحة الموجبة أو السالبة للمكثفة. فالقطرة الموجبة الشحنة تتحرك بسرعة إلى اللوحة السالبة وبالعكس. وبمعرفة شدة الساق الكهربائية وكثافة الزيت ونصف قطر القطرة والمسافة بين صفيحتي المكثفة وسرعة الهواء بالإضافة إلى

سرعة قطرة الزيت، استطاع ميليكان بعد تجاربه المتكررة على قطرات مختلفة أن يحسب الشحنات الكهربائية لقطرات متعددة ووجد المقدار الأساسي ( $e^-$ ) أو مضاعفاته كما يأتي:

$$e^- = 1(1.6 \times 10^{-19} \text{C})$$

$$e^- = 2(1.6 \times 10^{-19} \text{C})$$

$$e^- = 3(1.6 \times 10^{-19} \text{C})$$

يلاحظ أن جميع القيم تحتوي على القيم  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  هي أصغر شحنة سالبة وتساوي شحنة الإلكترون. وتعطي القياسات الدقيقة لوادة الشحنة الكهربائية القيمة الآتية:

$$e^- = 3(1.602 \times 10^{-19} \text{C}) = 4.802 \times 10^{-10} \text{esu}$$

ويستنتج بأنه لا توجد الشحنة الإلكترونية السالبة بشكل سيالة مستمر وإنما على شكل جسيمات صغيرة منفصل بعضها عن بعض ومحددة بالقيمة  $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$  أو أضعاف هذه الكمية. ومنه نستطيع استنتاج كتلة الإلكترون في الحالة الساكنة:

$$\frac{e}{m} = -1.76 \times 10^8 \text{C/g}$$

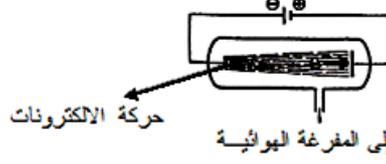
$$e^- = -1.6 \times 10^{-19} \text{C}$$

$$m = \frac{e^-}{\frac{e}{m}} = \frac{-1.6 \times 10^{-19}}{-1.76 \times 10^8} = 9.1 \times 10^{-28} \text{gr}$$

## 2-2-2- الأشعة الموجبة - اكتشاف البروتونات The protons- positive rays:

استطاع العالم غولدشتاين Goldstein وباستخدام أنبوبة أشعة مهبطية (المهبط يحتوي على ثقب) كما هو مبين في الشكل (2-3)، وبإمرار التيار الكهربائي في هذه الأنبوبة وبوجود كمية من غاز، أن يلاحظ أن أشعة أخرى غير الأشعة المهبطية تنطلق وتنتج عكس اتجاه المصعد في حين أن الإلكترونات تنتج نحو المصعد ويمكن تفسير ذلك بأن الأشعة المهبطية حين تكونها تصطدم بذرات الغاز الموجودة في الأنبوبة مما يؤدي إلى انفصال إلكترونات جزيئات الغاز التي تحمل الشحنة الموجبة وتنتج عكس اتجاه المصعد. ووجد أن كتلة هذه الأشعة الموجبة،

شحنها وكذلك لون الأشعة الضوئية يختلف باختلاف نوع الغاز في الأنبوبة ومنه نستنتج أن الأشعة الموجبة ما هي إلا عبارة عن الشوارد الموجبة لذرات الغاز الموجود في الأنبوب. ولا يمكن رؤية الأشعة المهبطية ( $e^-$ ) أو الأشعة الموجبة (P) وإنما يحدث تألق للغازات في أنابيب الإنفراغ.

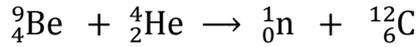


### الشكل (2-3) الأشعة المهبطية واكتشاف البروتونات

ووجد أن أكبر نسبة شحنة إلى كتلة تكون عند استخدام غاز الهيدروجين في الأنبوبة وذلك لأن الكتلة ستكون أصغر ما يمكن وهي تمثل بروتوناً فقط وأن مقدار الشحنة الموجبة يساوي مقدار الشحنة السالبة: وهي تساوي  $1/1837$  من نسبة شحنة إلى كتلة الإلكترون أي أن كتلة البروتون أكبر من كتلة الإلكترون بحوالي 1837 مرة و هي تساوي  $1.67 \times 10^{-24}$  gr.

### 2-2-3- اكتشاف النيوترونات Detection of Neutrons:

لاحظ العالم شادفيك أن قذف ذرة البيريليوم Be بجسيمات ألفا يجعلها تطلق أشعة ذات سرعة عالية تساوي  $1/10$  من سرعة الضوء وقدرة عالية على الاختراق. وهي لا تتأثر بالمجال المغناطيسي أو الكهربائي، وكتلتها تساوي تقريباً كتلة البروتونات وكتلتها أكبر من كتلة الإلكترونات بمقدار 1837 مرة. وتملك النيوترونات أهمية كبيرة في المحافظة على ثبات الذرة لأنها تقلل من قوى التنافر بين البروتونات داخل النواة.



يبين الجدول (2-1) الجسيمات الأساسية في الذرة وأهم صفاتها:

## الجدول (1-2) الجسيمات الأساسية في الذرة وأهم صفاتها

الرمز	الشحنة C=As	الكتلة بـ Kg	الكتلة النسبية (amu)	الجسيم
$e^-$	$-1.6 \times 10^{-19}$	$9.1 \times 10^{-31}$	0.000549	الإلكترون
$P^+$	$+1.6 \times 10^{-19}$	$1.672 \times 10^{-27}$	$1.0076 \approx 1$	البروتون
N	$\pm 0$	$1.675 \times 10^{-27}$	$1.0086 \approx 1$	النيوترون

### 2-3- نماذج بنية الذرة The atom configuration models

#### 2-3-1- نموذج تومسون للذرة Thomson's model of the atom

توصل تومسون بعد عدة تجارب قام بها لمعرفة طبيعة وجسيمات الذرة وخصائصها إلى أن الذرة تتكون من كرة من الشوارد الموجبة مغموس فيها عدد من الشحنات السالبة "الإلكترونات" بحيث يتم التعادل الكهربائي كما هو مبين بالشكل الآتي:

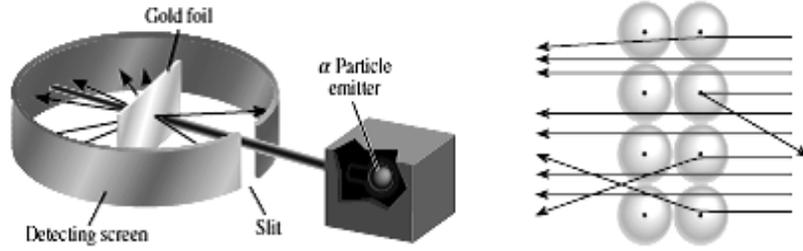


واستطاع تومسون حساب النسبة  $e/m$ .

#### 2-3-2- نموذج رذرفورد للذرة Rutherford's model of the atom

ويتم بتسليط أشعة ألفا (نوى الهليوم  $He^{+2}$ ) على صفيحة رقيقة من الذهب سماكتها  $5000A^\circ$ ، وجد أن معظم الأشعة تخترق الصفيحة، وجزء منها ينحرف عن مساره الأصلي، وجزء يرتد كلياً بعد اصطدامه بالصفيحة. يمكن تفسير نفاذ معظم الأشعة بأنه يدل على أن معظم الصفيحة فراغ، أما انحراف الجزء القليل فيعني مرور الأشعة بمراكز تحمل شحنات موجبة، وارتدادها كلياً يعني اصطدام الأشعة بمراكز تحمل شحنة موجبة أيضاً. وجزء صغير من الأشعة ينحرف فيعني أن المراكز التي تحمل شحنة موجبة تشغل حيزاً صغيراً جداً، هذه المراكز سميت فيما بعد بالنوى حيث تتمركز معظم كتلة الذرة فيها وتكون الإلكترونات محاطة بها. ونظراً

لصغر حجم الإلكترونات فإن معظم الأشعة تنفذ بسهولة. يوضح الشكل (4-2) نموذجاً بسيطاً لتجربة رذرفورد:



#### الشكل (4-2) نموذج بسيط لتجربة رذرفورد

يمكن إجمال نتائج تجربة رذرفورد في النقاط الآتية:

- كل ذرة عنصر تتألف من نواة تحوي شحنة موجبة و هي تمثل معظم كتلة الذرة.
- حجم الذرة كبير جداً بالنسبة للنواة.
- عدد البروتونات في نواة الذرة يعرف بالعدد الذري للعنصر وعليه فإن العدد الذري لكل الذرات في العنصر الواحد يكون متساوياً.
- في الذرة المتعادلة كهربائياً يكون عدد البروتونات في النواة يساوي عدد الإلكترونات خارج النواة.
- رقم الكتلة يساوي عدد البروتونات + عدد النيوترونات.
- ويطلق اسم نوكلين على كل من البروتون والنيوترون لأن النوكلين جسيم ذو حالتين كوانتيتين هما البروتون والنيوترون.
- تسمى الذرات التي تتساوى في العدد الذري وتختلف في رقم الكتلة بالنظائر (Isotopes) مثل:  $^{12}\text{C}$ ،  $^{14}\text{C}$  ويحتوي النظيران على ثمانية وستة نيوترونات على التوالي. والنظير يكون متشابهاً في الخصائص الكيميائية ومختلفاً في الخصائص الفيزيائية مثل الوزن، وبعض النظائر قد تُعطى أسماء ورموزاً مختلفة كما في نظائر الهيدروجين.

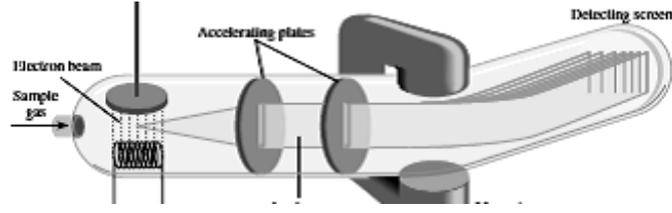
وإذا كان العدد الذري لعنصر ما فردياً، يكون له على الأقل نظيران حسب قاعدة أستون (Aston).

- وعندما يكون لنواتين أو أكثر نفس عدد الكتلة نفسه مع عدد ذري مختلف فتسمى بالإيزوبارات (Isobares)، كما في  $^{40}_{19}\text{K}$  و  $^{40}_{20}\text{Ca}$ . وتصبح إيزوبارات العناصر غير مستقرة إذا وجدت بجوار عناصر مستقرة لها عدد الكتلة نفسه، مثل: عنصر الروبيديوم  $^{87}_{37}\text{Rb}$  غير المستقر وهو إيزو بار مع السترونسيوم  $^{87}_{38}\text{Sr}$ .

- وإذا كان لنواتين أو أكثر عدد النيوترونات نفسه مع الاختلاف في العدد الذري فتسمى عندها بالإيزوتونات (Isotones) مثال:  $^3_1\text{H}$  ،  $^4_2\text{H}$  . ويوضح الجدول الآتي عدد النيوترونات، وعدد الكتلة والعدد الذري لبعض العناصر:

العنصر	العدد الذري	عدد الكتلة	عدد النيوترونات
H	1	1	0
D	1	2	1
T	1	3	2
	6	12	6

- قياس رقم الكتلة باستخدام مطياف الكتلة: يساعد مطياف الكتلة قياس كتلة الذرة أو الجزيء على أساس انحراف الشوارد الموجبة في ساحة كهربائية ومغناطيسية وتعود هذه الطريقة إلى العالم تومسون (1877-1945) والتي طورها العالم أستون (1877-1945) باستخدامه لوحة تصوير تسجل عليها شوارد المادة المختلفة في كتلتها (النظائر) وعندها يسمى الجهاز mass spectrograph، ولكن في الوقت الحاضر تستخدم أجهزة الكترونية لالتقاط الشوارد الموجبة ويدعى الجهاز مطياف الكتلة mass spectrometer يبين الشكل (2-5) مطياف الكتلة:



الشكل (2-5) مطياف الكتلة

### 2-3-3- Bohr's model of the atom نموذج بور للذرة

تبعاً لنموذج رذرفورد بقي أن نعرف كيفية دوران الإلكترونات وما هو موقعها، والسبب في التساؤل هو نظرية ماكسويل التي كانت سائدة يومها والتي تنص على أن الإلكترون يفقد طاقته باستمرار في أثناء دورانه حول النواة، وهذا يعني أن الإلكترون سيسقط ويصطدم بالنواة وهذا لن يحدث طبعاً. لقد كان لدراسة طيف ذرة الهيدروجين من قبل العالم بالمر Balmer عام 1885 م وآخرين أثر كبير في إقدام العالم بور عام 1913 م على نشر نظريته، والتي تتألف من النقاط الآتية:

- 1- عدم صحة نظرية ماكسويل.
- 2- نموذج رذرفورد صحيح في أن الإلكترونات تدور حول النواة بشكل مشابه لدوران الكواكب حول الشمس.
- 3- تتحرك الإلكترونات في مسارات دائرية محددة حول النواة، يُرمز للمدارات بأعداد صحيحة...1,2,3... تدعى الأعداد الكوانتية الرئيسية. فعندما  $n=1$  يُعرف ذلك بالسوية الأساسية، وتُعرف المدارات الأعلى  $n=2,3,4...$  بالسويات المثارة.
- 4- المدارات التي تكون لها كمية حركة زاوية تساوي المقدار  $h/2\pi$  أو مضاعفاته هي التي تشغل بالإلكترونات:

$$m_e v r = nh/2\pi$$

حيث إن  $n$  عدد دوري وصحيح  $n=1,2,3,4...$

$m_e$  كتلة الإلكترون

$r$  نصف قطر المدار

$h=6.625 \times 10^{-34}$  J.s ثابت بلانك

5- عند اكتساب الإلكترون لكمية من الطاقة ينتقل إلى مستوى طاقة أعلى (وضع غير مستقر) وعند فقد هذه الطاقة يعود إلى موضعه الأصلي فاقداً الكم نفسه من الطاقة الذي اكتسبه في أثناء الإثارة على هيئة إشعاع من الضوء له طول موجي وتردد مميز، ومقدار الطاقة المكتسبة أو المفقودة (الكم أو الكوانتم) يساوي فرق الطاقة بين المستويين وتكون على شكل فوتون، كما توضحه علاقة ماكس بلانك:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda = hc \cdot \bar{\nu}$$

حيث إن:  $\lambda$  (cm) طول الموجة،  $\bar{\nu}$  ( $\frac{1}{\text{cm}}$ ) العدد الموجي،  $\nu$  ( $\text{s}^{-1}$ ) التواتر وعليه فإن نظرية الكم (quantum theory) تنص على أن الطاقة لا توجد بشكل سيالة مستمرة ولكن على نحو متقطع تدعى أصغر قيمة لها كوانتم أو فوتون. وكان ماكس بلانك أول من اقترح فكرة تكميم الطاقة ثم أثبتها أينشتاين.

### 2-3-3-1- حساب طيف الهيدروجين تبعاً لنموذج بور:

افترض بور أن الإلكترون يدور وفق مسار دائري حول النواة، لكي يستقر الإلكترون يجب أن تتساوى القوتين الجاذبة والنافذة كما يأتي:

$$\begin{aligned} F_1 &= F_2 \\ \frac{m_e v^2}{r} &= \frac{e^2}{r^2} \end{aligned}$$

نرمز بـ  $E_n$  طاقة الإلكترون الكلية و التي تساوي:

$$E_n = E_{\text{kin.}} + E_{\text{pot.}} \quad \dots (2)$$

الطاقة الكامنة الحركية

$$\begin{aligned} E_n &= \frac{1}{2} m v^2 - \frac{e^2}{r} \\ &= \frac{1}{2} \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r} \end{aligned}$$

$$E_n = -\frac{e^2}{2r} \quad \dots (3)$$

من علاقة كمية الحركة الزاوية:

$$\begin{aligned} m \cdot v \cdot r &= n h / 2\pi \\ \Rightarrow v &= n \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{1}{m \cdot r} \end{aligned}$$

بتعويض  $v$  في العلاقة 1 ينتج:

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

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

بتعويض قيمة  $r$  في العلاقة 3 ينتج:

$$E_n = - \frac{2\pi^2 m \cdot e^4}{n^2 h^2} = -A \left( \frac{1}{n^2} \right) \quad \dots (4)$$

وهي طاقة إلكترون ذرة الهيدروجين، أما المقدار الثابت  $A$  فيحسب بالتعويض عن الثوابت في العلاقة 4 ويساوي:

$$A = -21.78 \times 10^{-19} \text{ J}$$

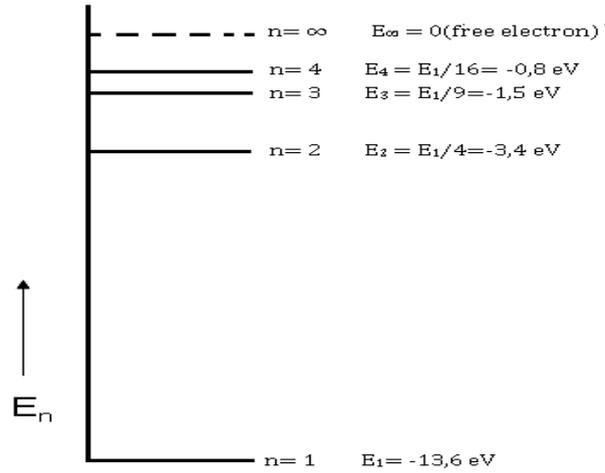
$$E_n = -1/n^2 (21.78 \times 10^{-19} \text{ J}) = -1/n^2 (13.6 \text{ eV}) \quad \dots (5)$$

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ As.V} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} \quad \text{حيث أن:}$$

الإشارة السالبة في العلاقة تعني أن طاقة الإلكترون في الذرة أقل من طاقة الإلكترون الحر عند فقدانها له.

$$E_n = - e^2/2r \quad \text{من المعادلة:}$$

عندما يكون الإلكترون في اللانهاية فإن  $E_\infty = 0$  لأنه كلما زاد بعد الإلكترون عن النواة زادت طاقته وكلما اقترب منها نقصت طاقته أي:  $E \sim 1/r$  وبالاتي أكبر قيمة سالبة للطاقة تكون عندما  $n = 1$  وهو الوضع المستقر للذرة. ويمكن الحصول على سويات الطاقة في ذرة الهيدروجين تبعاً لنموذج بور وبمساعدة العلاقة 5، كما يبينها الشكل (6-2):



### الشكل (2-6) سويات الطاقة لذرة الهيدروجين تبعاً لنموذج بور

قبل أن يُعلن بور عن نمودجه كانت خطوط طيف ذرة الهيدروجين معروفة تجريبياً، وكان العالم السويسري بالمر Balmer أول من أوجد في عام 1885 م علاقة رياضية استطاع على أساسها حساب الطول الموجي لخطوط طيف ذرة الهيدروجين في المجال المرئي:

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \dots \dots 6$$

حيث إن:  $\bar{\nu}$  العدد الموجي أو مقلوب طول الموجة cm

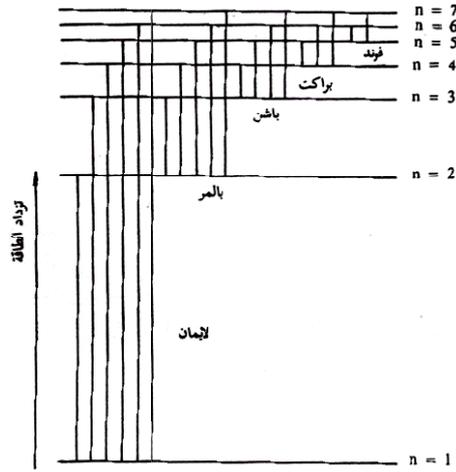
$$R_H \text{ مقدار ثابت يدعى ثابت رايدبيرغ } 109677.60 \text{ cm}^{-1}$$

$$n = 3,4,\dots,\infty \text{ عدد صحيح}$$

أجرى العالم رايدبيرغ تعديلاً على علاقة بالمر لتكون مناسبة لحساب طول الموجة لجميع خطوط الطيف سواء في متسلسلة بالمر أو غيرها:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \dots (7)$$

حيث إن  $n_2 > n_1$  ، يوضح الشكل (2-7) سلاسل طيف ذرة الهيدروجين:



الشكل (2-7) سلاسل طيف ذرة الهيدروجين

وتكون السلاسل الطيفية المبينة في الشكل السابق كما يأتي:

- (1) سلسلة ليمان (Lyman) حيث  $n_1=1$  و  $n_2 = 2,3,4\dots$
- (2) سلسلة بالمر (Balmer) حيث  $n_1=2$  و  $n_2 = 3,4,5\dots$
- (3) سلسلة باشن (Paschen) حيث  $n_1=3$  و  $n_2 = 4,5,6\dots$
- (4) سلسلة براكيت (Brackett) حيث  $n_1=4$  و  $n_2 = 5,6,7\dots$
- (5) سلسلة بفوند (Lyman) حيث  $n_1=5$  و  $n_2 = 6,7,8\dots$

يمكن حساب الثابت  $R_H$  على أساس نموذج بور من العلاقة:

$$\Delta E = hv = E_{n_2} - E_{n_1}$$

$$hv = -A/n_2^2 - (-A/n_1^2) = A(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

نعوض بقيمة A من العلاقة 4:

$$\Delta E = 2\pi^2 me^4/h^2 (1/n_1^2 - 1/n_2^2) = hv = hc/\lambda$$

$$\Delta E = hv = hc/\lambda$$

$$hc/\lambda = 2\pi^2 me^4/h^2 (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \dots (8)$$

وهي تشبه معادلة رايدبيرغ:

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

وعند حساب  $R_H$  من العلاقة 8 وبالتعويض نجد:

$$R_H = 2\pi^2 me^4 / ch^3 = 109737 \text{ cm}^{-1}$$

وهذه القيمة الحسابية نجد أنها قريبة من القيمة المقاسة تجريبياً (علاقة بالمر).

**مثال(1-2):** احسب طول الموجة للانتقال الثالث في سلسلة براكيت لذرة

الهيدروجين  $n=4$

$$\begin{aligned} \bar{\nu} &= 1/\lambda = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \\ &= 109677.6 \left( \frac{1}{16} - \frac{1}{49} \right) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \lambda = 2.166 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

ثم احسب طاقة هذا الإشعاع؟

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda = 6.625 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10} / 2.166 \times 10^{-4}$$

$$\Rightarrow \Delta E = 9.176 \times 10^{-20} \text{ J}$$

**مثال(2-2):** احسب تبعاً لعلاقة بالمر، طول موجة الضوء في الإشعاع عندما

ينتقل الإلكترون في طيف ذرة الهيدروجين من السوية 4 إلى السوية  $n_2 = 2$

ومن ثم احسب طاقة هذا الإشعاع.

$$\frac{1}{\lambda} = 109677 \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 20562 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \lambda = 486 \times 10^{-7} \text{ cm}$$

$$E = h\nu \quad , \quad \nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}}{486 \times 10^{-7} \text{ cm}} = 6.17 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$E = 6.625 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 6.17 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = 4.09 \times 10^{-19} \text{ J}$$

**مثال(3-2):** عند انتقال إلكترون ذرة الهيدروجين من سوية مثارة إلى السوية

الأساسية ثم إلى إصدار شعاع ضوئي موجته  $\lambda = 121 \text{ nm}$ ، المطلوب:

(a) احسب فرق الطاقة بين السويتين. (b) احسب العدد الكمي الرئيسي للسوية

المثارة .

$$\Delta E = E_n - E_1 = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E_n - E_1 = \frac{6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{121 \times 10^{-9} \text{ m}} = 16.4 \times 10^{-19} \text{ J} = 10.2 \text{ eV}$$

$$E_n = E_1 + 10.2 \text{ eV} = (-13.6 + 10.2) = -3.4 \text{ eV}$$

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} \Rightarrow n^2 = \frac{E_1}{E_n} = \frac{13.6 \text{ eV}}{3.4 \text{ eV}} = 4 \Rightarrow n = 2$$

مثال(4-2): احسب طول موجة شعاع ضوئي تبلغ طاقته 4.9 eV؟

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.625 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 3 \times 10^8 \text{ cm/s}}{4.9 \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C.1V}} = 2.531 \times 10^{-5} \text{ cm} \Rightarrow \lambda = 2532 \text{ \AA}$$

ويمكن حساب سويات طاقة الإلكترون في الشوارد المشابهة للهيدروجين (كما في

$$E_n = E_{n(H)} \cdot P^2 \quad \text{شاردة الليثيوم (Li}^{2+}\text{) وفق العلاقة:}$$

حيث أن:  $E_{n(H)}$  طاقة ذرة الهيدروجين (العلاقة 5)

$P$  عدد البروتونات ويساوي 3 في الشاردة  $\text{Li}^{2+}$

ويُعطى فرق الطاقة بين السويتين  $n_I$  و  $n_{II}$  بالعلاقة الآتية:

$$\Delta E_n = \Delta E_{n(H)} \cdot P^2$$

$\Delta E_{n(H)}$  فرق الطاقة بين السويتين  $n_I$  و  $n_{II}$  في ذرة الهيدروجين.

ويمكن حساب نصف قطر نواة الذرة الشبيهة بالهيدروجين تبعاً للعلاقة:

$$r = r_H \cdot 1/P$$

مثال(5-2): احسب طاقة تشرد  $\text{Li}^{2+}$  إذا علمت أن طاقة تشرد الهيدروجين تساوي

13.6eV.

$$\Delta E_{Li} = \Delta E_{n(H)} \cdot P^2 = (13.6) \cdot (3^2) = 122.4 \text{ eV}$$

## 2-4- الطبيعة الموجية للإلكترون - وفرضية دي بروغلي:

للإشعاع الكهرومغناطيسي صفات موجة يمكن تحديد طولها  $\lambda$ ، و بالآتي تملك صفات الانعراج والتداخل والاستقطاب، ومن ناحية أخرى يتألف الإشعاع أيضاً من جسيمات دقيقة تدعى الفوتونات وبالآتي فهو يملك طاقة وله كتلة. وهذه الصفات المزدوجة للضوء تم تفسيرها عبر ظاهرة التأثير الكهروضوئي للعالم أينشتاين،

أيضاً، أوحى للعالم دي بروغلي Debrogli's في العام 1924 م بتعميم المفاهيم الموجية الجسيمية على جميع الجسيمات الدقيقة، و التوصل إلى علاقة لحساب

$$\Delta E = \Delta m \cdot C^2 \quad \text{وذلك بالمساواة بين علاقة أينشتاين:}$$

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad \text{وعلاقة ماكس بلانك:}$$

بالمساواة بين العلاقتين:

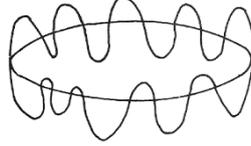
$$m.C^2 = mC.C = h.v = \frac{h.C}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{m.C}$$

حيث إن  $\lambda$  طول موجة الفوتون الناتج عن تحول الكتلة  $m$  إلى طاقة ضوئية. ويمكن الحصول على علاقة مشابهة لطول الموجة الجسيمية بتعويض سرعة

الضوء  $C$  بسرعة الجسيم  $v$  المطلوب حساب طول موجته:

$$\lambda = \frac{h}{m.v}$$

يوضح الشكل (8-2) الطبيعة الموجية للضوء:



### الشكل (8-2) الطبيعة الموجية للضوء

وهذه الطبيعة الموجية تتطلب أن يكون للإلكترون طول موجة محدد بحيث إن محيط مداره ( $2\pi r$ ) يساوي عدداً صحيحاً من أطوال الموجة تبعاً للعلاقة الآتية:

$$2\pi r = n \lambda$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{2\pi r}{n}$$

$$\lambda = \frac{h}{m.v} \quad \text{بمقارنتها مع العلاقة:}$$

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

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

وهذا يعني أن عزم الإلكترون الزاوي (ذو الطبيعة الموجية) يساوي عدداً صحيحاً من المقدار الثابت  $\frac{h}{2\pi}$  وهذا ما أثبتته بور في نظريته.

مثال (6-2): يبلغ طول موجة ضوء من مصدر ضوئي معين  $588\text{nm}$ ، احسب

طاقة الفوتون بوحدة الجول  $J$ .

$$E = h.v = \frac{h.C}{\lambda} \quad \text{من علاقة ماكس بلانك:}$$

نعوض في العلاقة:

$$E = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{5.88 \times 10^{-7} \text{ m}} = 3.4 \times 10^{-19} \text{ J}$$

مع العلم أن كل: (1nm = 1.0x10<sup>-9</sup>m)

مثال (7-2): احسب تردد ضوء بنفسجي طول موجته 408nm؟

$$C = v \cdot \lambda$$

$$v = \frac{C}{\lambda} = \frac{3.0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{408 \times 10^{-9} \text{ m}} = 7.35 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

2-5- قاعدة هايزنبرغ في عدم التحديد **Heisenberg Uncertainty Rule**:

تنص على أنه لا يمكن في لحظة من اللحظات تحديد مكان الإلكترون و قوة دفعه، ويمكن التعبير عن ذلك بالعلاقة:

$$(m \cdot \Delta v) \cdot \Delta x \geq h/4\pi \Leftrightarrow \Delta x \cdot \Delta v \geq h/4\pi m$$

حيث إن:  $\Delta x$  الخطأ أو عدم التأكد في تحديد مكان الإلكترون

$m$  كتلة الإلكترون،  $v$  سرعة الإلكترون

$$m \cdot \Delta v = \Delta P$$

ينتج أنه كلما كان تعيين مكان الجسم أكثر دقة أصبحت قيمتا العزم و السرعة أقل تحديداً وبالعكس، فكلما ازدادت الدقة في تعيين العزم و(السرعة) ازداد الشك في مكان الجسم. وفي حالة الجسيمات ذات الكتل الكبيرة تكون قيمة النسبة  $h/m$  صغيرة جداً ( $\Delta x$  و  $\Delta v$  مقداران ضئيلان جداً) ولهذا تصلح لها وتطبق عليها قوانين الميكانيك الكلاسيكي التي يمكن بوساطتها تعيين سرعة الجسم ومكانه تعييناً دقيقاً في آن واحد.

مثال (8-2): احسب عدم الدقة في تحديد ( $\Delta v$ ) سرعة الإلكترون، إذا علمت أن

عدم الدقة في تحديد مكانه  $\Delta x = 0.01 \text{ \AA}$  وأن كتلته  $m = 9 \times 10^{-31} \text{ Kg}$ .

$$\Delta x \cdot \Delta v = \frac{h}{4\pi m} \Rightarrow \Delta v = \frac{h}{4\pi m \cdot \Delta x}$$

$$\Delta v = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{4 \times 3.14 \times 9 \times 10^{-31} \text{ Kg} \cdot 0.01 \times 10^{-10} \text{ m}} = 5.86 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

وهذا يعني أن عدم الدقة في قياس سرعة الإلكترون عالية جداً وتبلغ تقريباً  $2.1 \times 10^7 \text{ Km/hr}$ .

## 2-6- ميكانيك الكم - معادلة شرودنجر:

### Shrödinger equation –Quantum Mechanics

اقتصرت نظرية بور في تحديد طيف الذرات على ذرة الهيدروجين فقط، وعجزت عن تفسير وجود خطوط إضافية في طيف ذرة الهيدروجين في المجال المغناطيسي، وعن كيفية تحديد مكان الإلكترون وسرعته في آن واحد، ودوران الإلكترون حول النواة بمدار محدد، واعتبار أن ذرة الهيدروجين مستوية، نتيجة هذه التساؤلات كان لابد من إيجاد معادلة تصف حركة الجسيمات الدقيقة وطاقتها، وقد تمكن العالم النمساوي شرودنجر من حل هذه المشكلة في إيجاد معادلة عرفت باسمه:

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

حيث إن : E الطاقة الكلية

V الطاقة الكامنة

h ثابت بلانك

m كتلة الإلكترون

$\psi$  التابع الموجي (بسي)

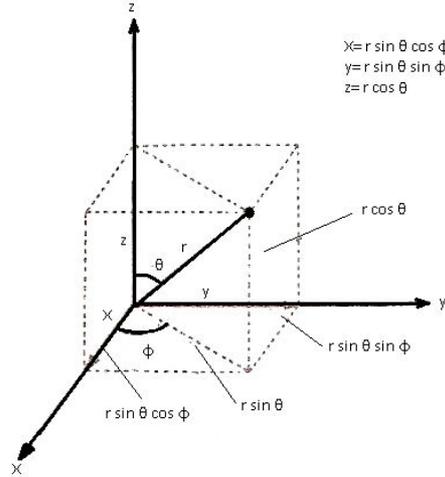
x , y , z المحاور الرئيسية الثلاثة

إن وجود m يدل على أن للإلكترون صفة الجسيم، ووجود التابع الموجي  $\psi$  يعطيه صفة الموجة (ليس لـ  $\psi$  معنى فيزيائي بشكل مباشر) ولكن التابع  $\psi^2$  يعني احتمال وجود إلكترون في مكان محدد من الفراغ وهذا يشبه شدة الضوء طرداً مع  $\psi^2$ . ويسمى التابع الموجي الذي يعتبر حلاً لمعادلة شرودنجر بالمدار، وتكمن طريقة حل المعادلة في عملية تحويل التابع  $\psi$  إلى حاصل ضرب تابعين وفق العلاقة الآتية:

$$\psi_{n,L,m}(r,\theta,\Phi) = R_{n,L}(r) \cdot Y_{L,m}(\theta,\Phi)$$

حيث: R التابع القطري ويتعلق بالبعد r وبالعدد الكمي الرئيسي n والعدد الكمي الثانوي L والتابع Y وتابع الزوايا ويتعلق بالعدد الكمي الثانوي L والعدد الكمي المغناطيسي m ويبين الشكل (2-9) العلاقة بين الإحداثيات القطبية  $(r,\theta,\Phi)$

والإحداثيات الديكارتية (X,Y,Z):



الشكل (9-2) العلاقة بين الإحداثيات القطبية (r,θ,Φ) والإحداثيات الديكارتية (X,Y,Z)

إن حل معادلة شرودنجر صعب وبالغ التعقيد حتى في الحالة البسيطة جداً، كحالة ذرة الهيدروجين ولذلك سنكتفي بذكر نتائج حلها فقط، إن حل معادلة شرودنجر لكل إلكترون يؤدي إلى الحصول على قيم خاصة بالإلكترون سميت بأعداد الكم.

**2-7- أعداد الكم Quantum numbers:** وهي تحدد حجم الحيز من الفراغ الذي يكون احتمال تواجد الإلكترونات فيه أكبر ما يمكن، كما تحدد طاقة هذه المدارات وأشكالها واتجاهاتها بالنسبة لمحاور الذرة، وهي:

**1- عدد الكم الرئيسي The principle Quantum Number:**

وهو العدد الذي يصف بُعد الإلكترون عن النواة ويرمز له بـ (n)، وبأخذ القيم:  $n = 1, 2, \dots, \infty$  ويزيادة قيمته تزداد طاقة الإلكترون. وتدل قيم n على الطبقات الإلكترونية الرئيسية كما يأتي:

1 2 3 4 5 عدد الكم الرئيسي

K L M N O سويات الطاقة الرئيسية

ويحدد عدد الإلكترونات الأعظمي في كل سوية بالعلاقة:  $2n^2$ .

**2- عدد الكم الثانوي The secondary Quantum Number:**

استطاع العالم سمر فيلد أن يكتشف أن خط الطيف والذي يمثل انتقال إلكترون بين مستويين مختلفين في الطاقة هو في الواقع عبارة عن عدة خطوط طيفية دقيقة

تدعى سويات الطاقة الفرعية أي كل سوية طاقة رئيسية تتكون من عدد من سويات الطاقة الفرعية والتي يُرمز لها بـ s,p,d,f وتأخذ القيم 0,1,2,,3 على التوالي. وهو الذي يصف شكل المدار الذي يوجد فيه الإلكترون ويرمز له بـ ( $\ell$ )  
 $\ell = 0,1,2,\dots,(n-1)$

يوضح الجدول الآتي قيم الأعداد n و  $\ell$  والسويات الموافقة لها:

انقسام السوية n واسم السويات	العدد الكمي الثانوي $\ell$	العدد الكمي الرئيسي n
S	0	1
S,p	0,1	2
S,p,d	0,1,2	3
S,p,d,f	0,1,2,3	4

### 3- عدد الكم المغناطيسي The magnetic Quantum Number :

بوجود مجال مغناطيسي قوي وجد أن كل خط طيف يمثل مستوى فرعياً ينقسم إلى عدد فردي من المدارات يوضحها العدد الكمي المغناطيسي m وهي:

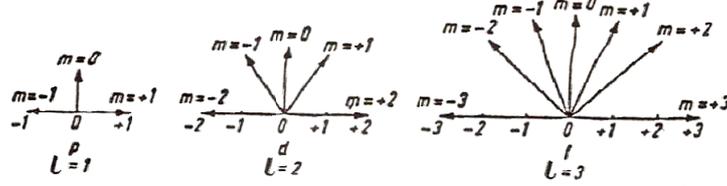
- المستوى S له مدار واحد ويكون بشكل كروي.
  - المستوى الفرعي P وهو عبارة عن ثلاثة مدارات تتخذ محاورها الاتجاهات الفراغية X,Y,Z وهي متعامدة.
  - المستوى الفرعي d وهو عبارة عن خمسة مدارات متعامدة.
  - المستوى الفرعي f وهو عبارة عن سبعة مدارات متعامدة أيضاً.
- أي أن العدد m يحدد عدد مدارات سويات الطاقة الفرعية واتجاهاتها الفراغية وهو عدد فردي يأخذ القيم 1,3,5,7 :  $m = (-\ell,\dots,0,\dots,+\ell)$

$\ell$	0	1	2	3
المدار	s	p	d	F
عدد الانقسامات	-	3	5	7

يوضح الجدول الآتي قيم الأعداد  $\ell$  و m:

$\ell$	M
$\ell=0$	0
$\ell=1$	+1 0 -1
$\ell=2$	+2 +1 0 -1 -2

يوضح الشكل الآتي الاتجاهات المغناطيسية للمدارات (d=1)p و (d=0)s و (d=2)d:



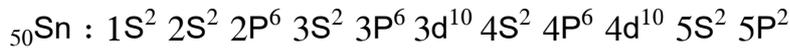
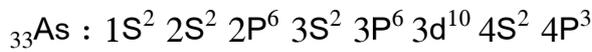
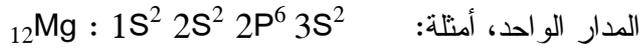
#### 4- عدد الكم للّف الذاتي The spin Quantum Number

يمكن أيضاً بدون الساحة الكهربائية أو المغناطيسية وبوساطة مطياف حساس وقوي أن يظهر انقسام الخطوط الطيفية والتي تبدو وكأنها خط واحد. لشرح هذه الظاهرة يجب الإشارة إلى دوران الإلكترون حول نفسه إما لليسار أو اليمين، وكل خط عبارة عن سوية طاقة والفرق بين السويتين هو فرق بين عزمين حركيين زاويين  $m_e v r$  مقداره الكمي  $h/2\pi$ . وهذه القيمة عبارة عن الفرق بين  $+1/2h/2\pi$  و  $-1/2 h/2\pi$ . ولذلك يعبر عن اللف الذاتي للإلكترون بالعدد الكمي للّف الذاتي S ويأخذ القيم  $S=\pm 1/2$ .

#### 2-8- قواعد توزيع الإلكترونات على مدارات الذرة:

1- مبدأ الاستبعاد لباولي: ينص المبدأ على أنه لا يوجد في الذرة زوج من الإلكترونات لكل منهما الأعداد الكمية الأربعة نفسه. يوضح الجدول (2-2) توزيع الإلكترونات على مدارات الذرة حتى  $n=3$ .

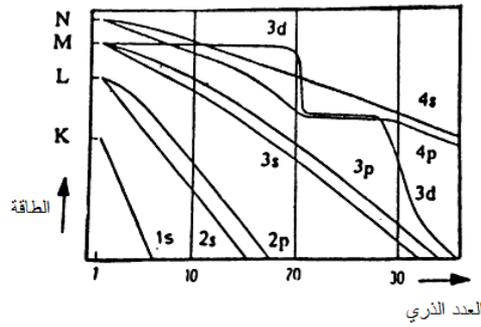
2- قاعدة هوند Hund's Rule: وتنص على أنه: يتم توزيع الإلكترونات على مدارات s, p, d, f بشكل فردي وعندما تزيد على عدد المدارات يبدأ التزاوج في المدار الواحد، أمثلة:



الجدول (2-2) توزيع الإلكترونات على مدارات الذرة حتى  $n=3$

n	$\ell$	m	s	عدد الإلكترونات $2n^2$	المدار	الترتيب الإلكتروني	الطبقة الرئيسية
1	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	1S	$1S^2$	K
2	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	6	2S 2P <sub>x</sub> 2P <sub>y</sub> 2P <sub>z</sub>	$2S^2$ 2P <sup>6</sup>	L
	1	+1	$\pm \frac{1}{2}$				
		0	$\pm \frac{1}{2}$				
		-1	$\pm \frac{1}{2}$				
3	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	6	3S 3P <sub>x</sub> 3P <sub>y</sub> 3P <sub>z</sub>	$3S^2$ 3P <sup>6</sup>	M
	1	+1	$\pm \frac{1}{2}$				
		0	$\pm \frac{1}{2}$				
		-1	$\pm \frac{1}{2}$	10	3d <sub>x<sup>2</sup>- y<sup>2</sup></sub> 3d <sub>xz</sub> 3d <sub>z<sup>2</sup></sub> 3d <sub>yz</sub> 3d <sub>xy</sub>	3d <sup>10</sup>	
	2		$\pm \frac{1}{2}$				
		+2	$\pm \frac{1}{2}$				
		+1	$\pm \frac{1}{2}$				
		0	$\pm \frac{1}{2}$				
		-1	$\pm \frac{1}{2}$				
		-2	$\pm \frac{1}{2}$				
		$\pm \frac{1}{2}$					

ويوضح الشكل (2-10) العلاقة بين سويات الطاقة والعدد الذري:

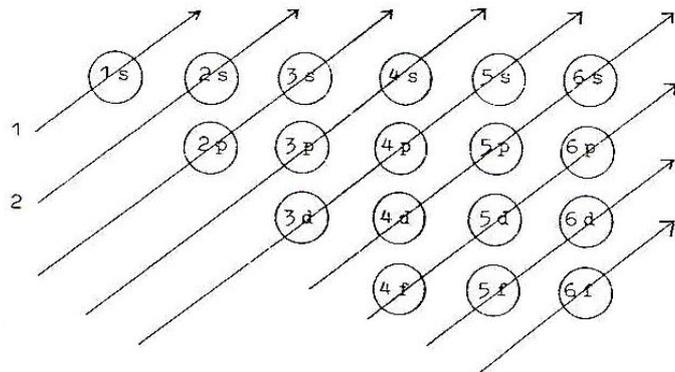


الشكل (10-2) العلاقة بين سويات الطاقة والعدد الذري

نلاحظ أن طاقة السوية تزداد مع العدد الكمي الرئيسي  $n$ ، أما هذا فيعود إلى ضعف قوى التجاذب بين النواة والطبقات الإلكترونية كلما ازداد البعد عن النواة. كذلك نلاحظ أن سوية المدار 4s أخفض من سوية المدار 3d حتى العدد الذري 20 يمكن تفسير ذلك كما يأتي:

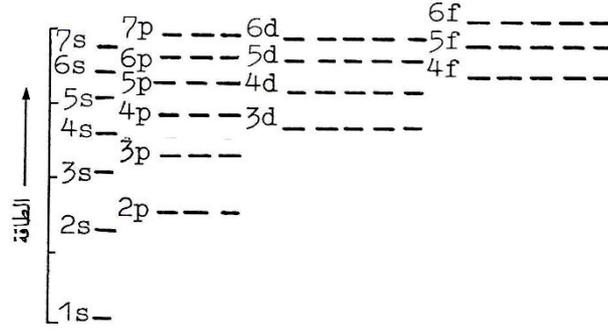
مع زيادة العدد الكمي  $n$  تقترب سويات الطاقة بعضها من بعض لدرجة أنها تتساوى فيما بينها. وقد تصبح طاقة سوية من سويات المدار الرابع أدنى من طاقة سوية من سويات المدار الثالث، ولذلك يمكن القول إن المدارات يتداخل بعضها مع بعض بزيادة العدد الكمي  $n$ .

حيث يتم توزيع الإلكترونات على مداراتها تبعاً للشكلين (11-2) و(12-2):



الشكل (11-2) مخطط توزيع الإلكترونات على مدارات الذرة

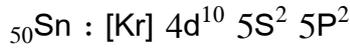
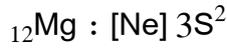
ويمثل الشكل (12-2) سويات الطاقة للذرات المتعددة الإلكترونات:



الشكل (2-12) سويات الطاقة للذرات متعددة الإلكترونات

$$1S < 2S < 2P < 3S < 3P < 4S \approx 3d < 4P < 5S \approx 4d < 5P < 6S \approx 5d \approx 4f < 6P$$

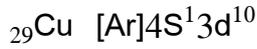
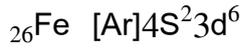
ويمكن كتابة التوزيع الإلكتروني بشكل مختصر كما يأتي:



مثال (9-2): اكتب التوزيع الإلكتروني لكل من  ${}_{20}\text{Ca}$  و  ${}_{21}\text{Sc}$



الكالسيوم من العناصر الرئيسية، يتميز بالكثرونات تكافؤ لها عدد كمي رئيسي  $n=4$  أما السكنديوم من العناصر الانتقالية فيتميز بالكثرونات تكافؤ لها أكثر من عدد كمي واحد ( $n=3$  و  $n=4$ ). تتميز العناصر الانتقالية d بامتلاء جميع المدارات بالإلكترونات ما عدا المدارين الأخيرين  $nd$  و  $(n+1)S$ ، في المجموعة الانتقالية الأولى نلاحظ أن المدارين  $3d$  و  $4S$  غير ممثلين، وفي المجموعة الانتقالية الثانية نجد أن المدارين  $4d$  و  $5S$  غير ممثلين، أما في المجموعة الانتقالية الثالثة فهما  $5d$  و  $6S$ . كما في الأمثلة التالية:



يُحدد رقم المجموعة للعنصر الانتقالي كما يأتي:  
 إذا كان عدد الإلكترونات في مدارات d خمسة أو أقل فإن رقم المجموعة هو مجموع الإلكترونات في  $ns(n-1)d$ ، أما إذا كان عدد الإلكترونات أكثر من خمسة وأقل من عشرة فيكون رقم المجموعة هو VIII B، وإذا كان عدد الإلكترونات في d عشرة أي ممتلئاً فإن رقم المجموعة هو عدد الإلكترونات في المدار S.

يجب الإشارة عند حل معادلة شرودنغر إلى أن التابع  $(\psi)$  حدد أعداد الكم  $(n, L, m)$  أما العدد الكمي S فيتعلق بالخاصة المغناطيسية للإلكترون، عندما تأخذ الأعداد القيم الآتية:

$$n = 1 \quad L = 0 \quad m = 0$$

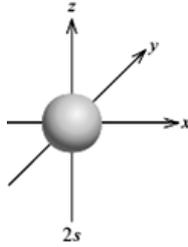
يكون لدينا مدار واحد هو (S)

$$n = 2 \quad L = 1 \quad m = -1, 0, +1$$

يكون لدينا ثلاثة مدارات فرعية للمدار P ( $P_x, P_y, P_z$ )

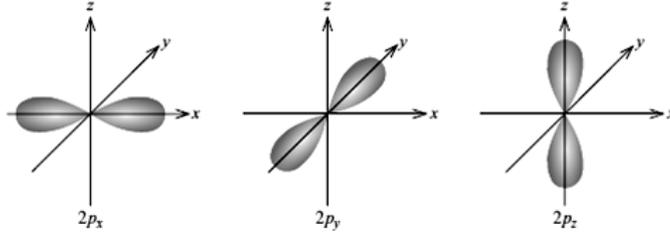
$$n = 3 \quad L = 2 \quad m = -2, -1, 0, +1, +2$$

يعني وجود خمسة مدارات فرعية للمدار (d)، يوضح الشكل (2-13) أشكال المدارات S:



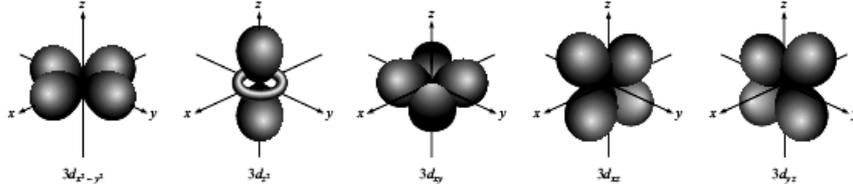
الشكل (2-13) أشكال المدارات S

يوضح الشكل (2-14) أشكال المدارات P:



الشكل (14-2) أشكال المدارات P

يوضح الشكل (15-2) أشكال المدارات d:



الشكل (15-2) أشكال المدارات d

9-2- الطاقة الرابطة للنواة والنقص الكتلي:

### Nuclear binding energy and mass defect

تستقر نواة الذرة بواسطة قوى الربط النووية بين مكونات نواة الذرة (بروتونات ونيوترونات والتي تعرف بالنكليونات) والتي تنتج بسبب النقص الكتلي "mass defect". وتتجاذب مكونات النواة بعضها مع بعض دون النظر إلى شحناتها الكهربائية مثل: (P-P , N-N , N-P) بالقوى نفسها تقريباً، ويعد ذلك من الخصائص الغريبة للقوى الكامنة في النواة، فشدّة القوى التي تجذب بروتونين P-P تكون أقوى بـ 40 مرة من قوى التنافر المتشكلة نتيجة التشابه في الشحنة. وزيادة المسافة بين البروتونين ( $0.5 \times 10^{-13}$  cm) أربع مرات فتصبح قوة التجاذب مساوية لقوة التنافر، وإذا زادت هذه المسافة 25 مرة فسوف تصبح قوة التنافر أكبر من قوة الجذب بمليون مرة. أطلق العالم الياباني Yukawa (1933) تسمية  $\pi^-$  meson على الجسيم الذي يربط بين جسيمات نواة الذرة. وإن تحول البروتون إلى نيوترون وجسيم  $\pi^-$  meson سيساعد في استقرار النواة. ويعبر عن هذا التحول كما يأتي:

$$p = n + \pi^- \text{ meson}$$

وللجسيم  $\pi$ -meson كتلة تعادل  $273m_e$  (كتلة الإلكترون) وشحنة  $e^-$  أو  $e^+$  (والعكس أيضاً). ويعبر عن النقص الكتلي  $\Delta m$  بدلالة الطاقة الرابطة للنواة وسرعة الضوء بواسطة علاقة آينشتاين:

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

وتكون كتلة نواة الذرة دائماً أقل من مجموع كتل البروتونات والنيوترونات المكونة لها، ويدعى هذا الفرق بين القيمتين بالنقص الكتلي .

مثال (10-2): ما هي الطاقة التي تشع عندما يتكون مول واحد من الهليوم  ${}^4_2\text{H}$  وذلك من  $2n^{\pm 0}$  و  $2p^+$  مع العلم أن:

$$m_{\text{He}} = 4.0026\text{amu} , m_n = 1.0087\text{amu} , m_p = 1.0076\text{amu}$$

النقص الكتلي المرافق لتشكل مول واحد من نوى He:

$$\Delta m = 2m_p + 2m_n - m_{\text{He}}$$

$$\Delta m = 2(1.0076) + 2(1.0087) - 4.0026$$

$$\Delta m = 0.03\text{ amv} = 0.03\text{ g/mol}$$

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 \quad \text{بالتعويض في العلاقة}$$

$$\Delta E = (0.03\text{ g/mol}) \times (3 \times 10^{10}\text{ Cm/s})^2$$

$$\Delta E = 0.27 \times 10^{13}\text{ J/mol}$$

وهي قيمة طاقة ربط المول الواحد

$$1\text{erg} = 1\text{g} \cdot \text{Cm}^2/\text{S}^2 \quad 1\text{J} = 10^7\text{ erg} = 0.239\text{ cal} \quad \text{مع العلم:}$$

بتقسيم  $\Delta E$  على  $N_A$  تنتج الطاقة المرافقة لتشكل نواة هليوم واحدة:

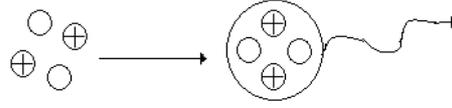
$$\Delta E / N_A = \frac{(0.27 \times 10^{13}\text{ J/mol})}{(6.023 \cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1})} = 4.48 \times 10^{-12}\text{ J/نواة هليوم}$$

$$\varepsilon = \frac{4.48 \times 10^{-12}}{1.602 \times 10^{-19}}\text{ eV/He} = 28 \times 10^6\text{ eV/نواة هليوم}$$

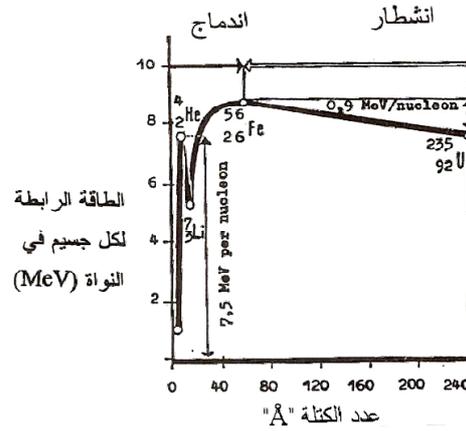
وبتقسيم الطاقة على عدد نويات ذرة الهليوم البالغ 4 نوكلونات تنتج الطاقة المرافقة لكل نوكلون في نواة ذرة الهليوم:

$$\frac{\varepsilon}{4\text{ nucleons}} = \frac{28 \times 10^6}{4} = 7 \times 10^6 \frac{\text{eV}}{\text{نوكلون}} = 7\text{Mev/نوكلون}$$

تتراوح طاقة الرابطة لكل نوكلون في معظم النوى المستقرة ضمن المجال (7- 8ev) يوضح الشكل الآتي تشكيل نواة الهليوم:



وترتبط طاقة النوكلون الواحد لذرة العنصر بدلالة رقم كتلته كما هو مبين في الشكل (2-16):



الشكل (2-16) طاقة النوكلون الواحد لذرة العنصر بدلالة رقم كتلته

يتضح من الشكل أن:

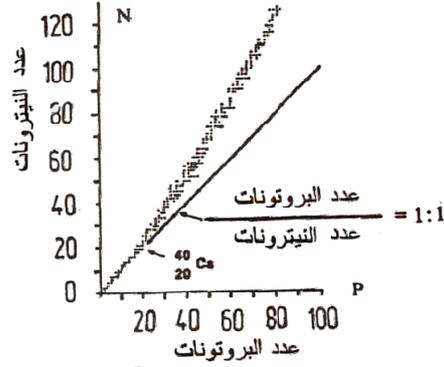
- استقرارية النواة تزداد مع زيادة الطاقة الرابطة وبغض النظر عن بعض العناصر فإن مسار المنحني منتظم تقريباً.
- تقع النهاية العظمى للمنحني في مجال النوى لكتل تقع أرقامها في مجال 50-60 ومن هذه العناصر الحديد Fe. ولهذا تنقسم العناصر إلى مجموعتين: نوى أخف من الحديد تعطي طاقة عندما تنصهر وأخرى أثقل من الحديد تعطي طاقة عندما تتشطر.

## 2-10- النشاط الإشعاعي Radioactivity:

تتعلق استقرارية النواة:

- 1- بعدد النيوترونات.
- 2- كون عدد البروتونات أو النيوترونات فردياً أو مزدوجاً.

3- بالعدد الكلي لنوكليونات النواة. ويقصد بالاستقرارية أن النواة لا تنتشر مع إشعاع جسيم نوّاتي أو التقاف إلكترون من المدار  $K(n=1)$ . يبين الشكل (2-17) العلاقة بين النيوترونات و البروتونات للنوى المستقرة:



الشكل (2-17) العلاقة بين النيوترونات و البروتونات للنوى المستقرة

مع زيادة عدد البروتونات تزداد النيوترونات أكثر من البروتونات كي تستقر النواة. وهناك علاقة بين عدد نويات النواة واستقراريته كما يوضح الجدول (2-3):

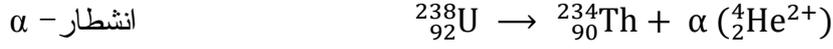
الجدول (2-3) العلاقة بين عدد نويات النواة واستقراريته

عدد النوى المستقرة	عدد البروتونات	عدد النيوترونات	رقم الكتلة
	P	N	$A = P+N$
157	مزدوج	مزدوج	مزدوج
005	فردى	فردى	مزدوج
050	فردى	مزدوج	فردى
052	مزدوج	فردى	فردى

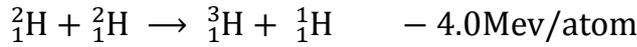
والنوى ذات النويات المزدوجة (بروتونات أو نيوترونات) مستقرة  ${}^4_2\text{He}$  على عكس النوى ذات النويات الفردية فهي غير مستقرة مثل:  ${}^{10}_5\text{B}$  ،  ${}^1_1\text{H}$  ،  ${}^{14}_7\text{N}$ . يتم النشاط الإشعاعي للنواة عن طريق قذف النواة بجسيم طاقته عالية أو عن طريق التقاف النواة للإلكترون، ويمكن للنشاط الإشعاعي أن يكون طبيعياً أو متحرضاً. وعند قذف نواة مستقرة بجسيمات (بروتونات أو نيوترونات) تتحول إلى نواة تتمتع بنشاط إشعاعي يكون بعدة أشكال هي:

-  $\beta^-$  جسيم بيتا وهو يكافئ الإلكترون من حيث الشحنة والكتلة.

- شعاع  $\gamma$  غاما وهو عبارة عن فوتون شحنته صفر.
  - التقاف K : أي عندما تأسر النواة الكترونًا من المدار  $K(n=1)$ .
- وفي جميع الأشكال يتم تغير في شحنة النواة أو طاقتها وينتج عن ذلك عنصر جديد أو حالة طاقة جديدة:



ويعطي تفاعل اندماج النوى تشكيل نواة جديدة أو أكثر:



نعمل في النهاية، مدى اختراق الأشعة المذكور سابقاً للمواد وكيفية الوقاية منها:

1- أشعة ألفا  $\alpha$ : تنتشر في الهواء عدة سنتيمترات ويمكن الوقاية منها بواسطة ورقة كتابة.

2- أشعة بيتا  $\beta$ : تنتشر في الهواء لعدة أمتار وتخترق الجسم الحي لعدة ملليمترات ويمكن الوقاية منها بصفيحة من الألمنيوم.

3- النيوترونات: تتسبب في تبدلات في تركيب المواد التي تسقط عليها وفي بنيتها، وتتطلب الحماية منها جدراناً من الإسمنت سماكتها عدة أمتار أو أحواضاً من الماء.

4- أشعة غاما  $\gamma$ : أشعة كهر مغناطيسية قصيرة الموجة، للحماية منها يجب توفر مواد ذات كتل حجمية عالية مثل الرصاص والبيتون بسماكة عدة أمتار.

## تمارين الفصل الثاني

1- أثبت صحة شرط بور الأول  $m_e v r = n h / 2\pi$  بالاعتماد على العلاقات الآتية:  
 $E = h\nu$  ,  $E = m c^2$  ,  $2\pi r = n\lambda$

2- احسب السرعة  $V$  على المدار الأول ( $n=1$ ) بالاستفادة من صحة شرط بور الأول مع العلم أن:

$$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ Kg}$$

$$r = 0.5287 \text{ \AA}$$

$$h = 6.625 \times 10^{-34} \text{ J.S}$$

3- اذكر اسم المصطلح العلمي لكل من العبارات الآتية:

- يستحيل عملياً تحديد مكان الإلكترون وسرعته معاً بأن واحد.
- العدد الذي يحدد عدد المدارات وأشكالها واتجاهاتها في الفراغ.
- احتمالات تواجد الإلكترون بالفراغ المحيط بالنواة.
- لا يتم تزواج لإلكترونين تحت مستوى معين إلا بعد أن تشغل مداراته فردياً أولاً.

4- اكتب التوزيع الإلكتروني للذرات الآتية:



موضحاً الدور والمجموعة والتكافؤ لكل منها؟

5- ما الفرق بين مفهوم المدار وفق بور ووفق النظرية الموجية؟

6- ينتقل إلكترون ذرة الهيدروجين من السوية  $n=3$  إلى السوية  $n=2$ . احسب

طول موجة الإشعاع الصادر. مع العلم أن:  $E_1 = -13.6 \text{ eV}$  ,  $C = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$

$$h = 6.625 \times 10^{-34} \text{ J.s} , 1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

## الفصل الثالث

### الجدول الدوري للعناصر وبعض الخصائص الدورية

#### 3-1- مقدمة Introduction:

بعد أن أعلن دالتون (Dalton) نظريته الشهيرة سنة 1808 م، ومع ازدياد اكتشاف أعداد جديدة من العناصر دعا العلماء إلى التفكير في إيجاد علاقة تربط هذه العناصر ليسهل على القارئ أو الباحث دراسة خصائصها ومعرفتها وذلك من خلال تصنيف العناصر، فكانت هناك محاولات كثيرة لتحقيق هذا الهدف، وكان أولها تصنيفها على أساس الاختلاف في خصائصها إلى مجموعتين: الأولى أكاسيد حامضية (العناصر اللامعدنية) والثانية أكاسيد قلوية (العناصر المعدنية). وقد اعتمد هذا التصنيف فيما بعد أساساً لتصنيفات اقترحت من قبل مجموعة من العلماء وهي:

#### 3-2- ثلاثيات دوبراينر وثمانيات نيولاندز:

#### Doebereiner's Triads and Newlands Octaves

كان العالم دوبراينر (Döbereiner) هو أول من حاول تقسيم العناصر على أساس علاقة خصائص العناصر بأوزانها الذرية ووجد أن هناك عدة عناصر تتشابه في خصائصها الكيميائية والفيزيائية تقع بصورة طبيعية في مجموعات ثلاثية مثل: (Li,Na,K)، (Ca,Sr,Ba) عُرِفَت بالثلاثيات:

العنصر	الوزن الذري	العنصر	الوزن الذري	العنصر	الوزن الذري
Ca	40	Cl	35,5	Li	7
Sr	87,6	Br	79,9	Na	23
Ba	137,34	I	127,6	K	39

لم تستخدم هذه الطريقة فيما بعد بسبب عدم معرفة الأوزان الذرية للعديد من العناصر بالإضافة لصعوبة تطبيقها على جميع العناصر.

أيضاً، العالم نيولاندز (Newlands) رتب العناصر معتمداً على العلاقة بين الخصائص الفيزيائية والكيميائية للعناصر وأوزانها الذرية، مبتدئاً من العنصر الأخف فالأثقل وهكذا.. وجد تشابهاً كبيراً بين العنصر الذي يأتي ترتيبه الثامن وبين العنصر الأول من كل صف أفقي.

الوزن الذري	العنصر	رقم العنصر	الوزن الذري	العنصر	رقم العنصر	الوزن الذري	العنصر	رقم العنصر
39	K	15	23	Na	8	7	Li	1
40	Ca	16	24	Mg	9	9	Be	2
			27	Al	10	11	B	3
			28	Si	11	12	C	4
			31	P	12	14	N	5
			32	S	13	16	O	6
			35	Cl	14	19	F	7

وأطلق على هذا التصنيف "قانون الثمانية"، لكنه لم يلق القبول و التشجيع بين الكيميائيين، ولا ينطبق على أي عنصر بعد الكالسيوم Ca.

### 3-3- تصنيف مندلييف وماير Mayer and Mendeleev Classification:

تم تصنيف العناصر وفق مجموعات عمودية تشمل العناصر المتشابهة في خصائصها الكيميائية والفيزيائية ودورات أفقية رُتبت العناصر فيها وفقاً لأوزانها الذرية، حيث وضع من اليسار إلى اليمين العنصر الأخف فأثقل ثم الأثقل ولكن كان هناك صعوبات في هذا التصنيف مثل عدم معرفة الأوزان الذرية لبعض العناصر، وعدم وضع العناصر في مكانها المناسب.

### 3-4- الجدول الدوري الحديث Modern Periodic Table:

بعد اكتشاف العناصر الخاملة والتي لم يترك لها مندلييف فراغاً في جدولته الدوري، كان لا بد من تحديد مكان مناسب لها في الجدول الدوري، وبعد اكتشاف الأشعة السينية ودراسة أطيف بعض العناصر أصبح من الضروري إجراء تعديل على تصنيف ماير ومندلييف لتصبح خصائص العناصر الفيزيائية والكيميائية تابعاً دورياً لأعدادها الذرية وليس لأوزانها الذرية. ويتكون الجدول الدوري من ثماني مجموعات رئيسية من IA إلى VIIIA والتي تعرف بعناصر (S,P) ومن ثماني مجموعات انتقالية IB إلى VIIIB (عناصر d و f)، ويعطي الدور عدد مدارات الذرة. كما يتكون الجدول الدوري من سبعة أدوار، يبين الجدول (1-3) الجدول الدوري للعناصر.

### الجدول (1-3) الجدول الدوري للعناصر

1 1A	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 H	2 He											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3 Li	4 Be											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
11 Na	12 Mg	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	(117)	118
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

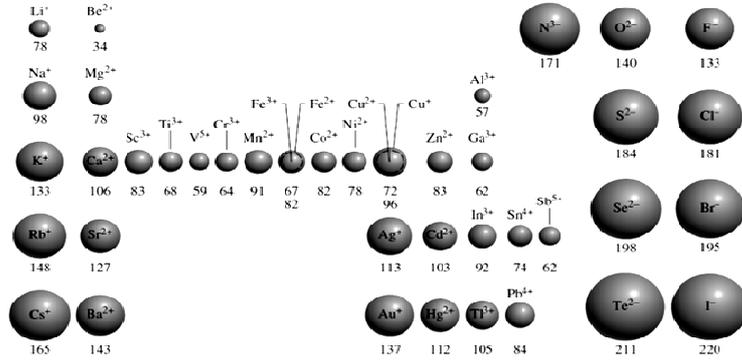
  

Metals	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Metalloids	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
Nonmetals														

- ومن مزايا الجدول الدوري الحديث مايلي:
- إمكانية دراسة مجموعة من العناصر التي تشترك في خصائصها الكيميائية والفيزيائية بدلاً من دراسة كل عنصر على حدة.
  - التنبؤ بوجود عناصر لم تكتشف بعد والتعرف على خصائصها وخصائص مركباتها الفيزيائية والكيميائية.
  - تصحيح الأوزان الذرية الخاطئة لبعض العناصر وبالتالي تعديل موضعها في الجدول الدوري.
  - أما عيوب الجدول الدوري فيمكن إجمالها بما يأتي:
  - موقع الهيدروجين الذي يظهر أحياناً من ضمن عناصر المجموعة الأولى وأخرى مع عناصر المجموعة السابعة لتشابه خصائص الهيدروجين مع كل من عناصر المجموعتين والواقع أنه لا يصنف مع أي منهما.
  - عدم وجود مكان محدد لمجموعتي عناصر اللانثانيدات والاكثينيدات في الجدول الدوري.
  - عدم وجود حد فاصل بين العناصر المعدنية (الفلزات) واللامعدنية (اللافلزات).

### 3-5- Properties of Periodic Table الخصائص الدورية للعناصر

3-5-1- نصف القطر الذري **The Atomic Radii**: وهو يعبر عن نصف المسافة بين مركزي ذرتين متشابهتين في جزيء. وبالنسبة لنصف قطر الشاردة الموجبة يكون أصغر من نصف قطر ذرته والسبب يكون في الزيادة في عدد البروتونات عن عدد الإلكترونات السالبة (ميل الذرة لفقد الإلكترونات السالبة)، أما نصف قطر الشاردة السالبة يكون أكبر بسبب زيادة عدد الإلكترونات السالبة في الطبقة السطحية بالنسبة لعدد البروتونات. إن قيم أنصاف أقطار الشوارد الموجبة والسالبة بوحدة الـ picometer كما هو مبين في الشكل الآتي:

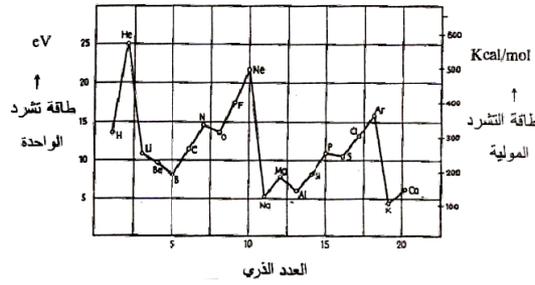


3-5-2- طاقة التأين **Ionization Energy**: وهي الطاقة اللازمة لنزع إلكترون (طاقة التأين الأولى) من ذرة معتدلة في الطور الغازي أو من شاردة موجبة (طاقة التأين الثانية) لتتحول إلى شاردة موجبة في الطور الغازي أيضاً.



تزداد قيم طاقات التأين من اليسار إلى اليمين في الدور الواحد وذلك بسبب صعوبة نزع الإلكترون لزيادة قوى التجاذب بين الإلكترون والنواة، بينما تقل طاقات التأين في المجموعات الرئيسية من الأعلى إلى الأسفل لأن نصف قطر الذرة يزداد لدرجة أن قوة جذب النواة للإلكترونات يضعف بالرغم من زيادة عدد البروتونات. وبالتالي يمكن القول أن طاقة التأين تتناسب طردياً مع عدد البروتونات في النواة وعكساً مع نصف قطر الذرة:

لكن بالنسبة للعناصر الانتقالية تزداد طاقة التشرد في المجموعة لأن زيادة البروتونات يزيد قوة جذب النواة للإلكترونات أي بزيادة نصف قطر الذرة تزداد  $\Delta H_i$ . ترتبط طاقة التأين بالعدد الذري تبعاً للشكل (1-3) الآتي:



الشكل (1-3) علاقة طاقة التأين بالعدد الذري

3-5-3- الألفة الإلكترونية **Electron Affinity**: هي الطاقة الناتجة من اكتساب الذرة لإلكترون في الطور الغازي لتتحول إلى شاردة سالبة في الطور الغازي أيضاً، وهي تساوي طاقة تأين الشاردة السالبة الناتجة.



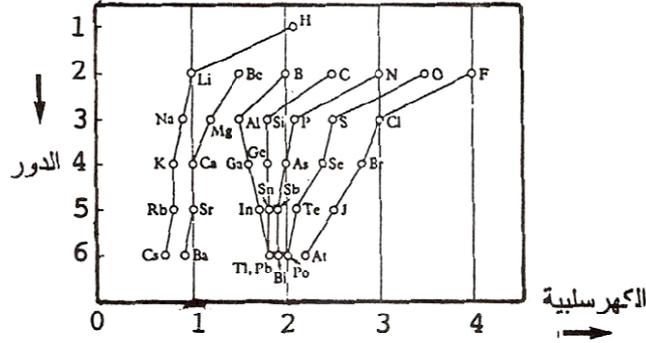
تزداد الألفة الإلكترونية في الدور من اليسار إلى اليمين بسبب زيادة عدد البروتونات مع ثبات عدد الطبقات الإلكترونية. وتنقص الألفة الإلكترونية في المجموعة مع زيادة الدور لأن الكثرونات المدارات الخارجية أقل ارتباطاً بالنواة.

3-5-4- الكهرسلبية **Electronegativity**: تعبر عن قوة الذرة لجذب الزوج الإلكتروني في رابطة مشتركة بين ذرتين في مركب ما وتتناسب الكهرسلبية طردياً مع طاقة التأين والألفة الإلكترونية حيث أوجد العالم ميليكان (Mulliken) قيم الكهرسلبية وفق العلاقة الآتية:

$$\epsilon = \frac{(\Delta H_i + \Delta H_A)}{2}$$

وتمكن العالم باولنغ (Pauling) من حساب الكهرسلبية اعتماداً على الفرق بين طاقات تفكك الروابط للجزيئات الثنائية الذرة وتعرف طاقة تفكك الرابطة بأنها الطاقة اللازمة لفصم الرابطة في مول واحد من جزيء. تزداد الكهرسلبية والألفة الإلكترونية عند الانتقال من اليسار إلى اليمين في الجدول الدوري بسبب ازدياد

العدد الذري وذلك لازدياد عدد البروتونات الذي يزيد من جذب النواة للإلكترونات. وتقل الكهربية والألفة الإلكترونية لعناصر المجموعة الواحدة بازدياد العدد الذري وذلك لازدياد عدد المستويات الرئيسية وبالتالي تقل قوة جذب النواة للإلكترونات. يوضح الشكل (2-3) الآتي تغير كهربية العناصر في المجموعات الرئيسية تبعاً للدور والمجموعة:



الشكل (2-3) تغير كهربية العناصر في المجموعات الرئيسية

يمكن تحديد نوع الرابطة المتشكلة في جزيء بأنها شاردية أو مشتركة من خلال معرفة قيم الكهربية بين الذرات، وازيادة الفرق في الكهربية بين الذرات تزداد نسبة الرابطة الشاردية في المركب، يبين الجدول (2-3) النسبة المئوية للرابطة الشاردية بتغير الفرق في الكهربية بين الذرات في المركب:

الجدول (2-3) النسبة المئوية للرابطة الشاردية تبعاً لفرق الكهربية في المركب

الفرق بين كهربية الذرتين	3.2	2.6	2.4	1.8	1.6	1.2	1.0	0.6	0.2
النسبة المئوية للرابطة الشاردية %	92	82	70	55	47	30	22	9	1

### 3-5-5- الخواص المعدنية واللامعدنية:

#### Properties of Metals and Nonmetals

استطاع العالم برزيليوس تصنيف العناصر إلى معادن ولا معادن، وذلك بالاعتماد على معرفة التوزيع الإلكتروني وعلى الخواص الفيزيائية لكل منهما، فمثلاً المعادن تملأ الطبقة السطحية بمقدار أقل من نصف سعتها للإلكترونات مثل  $11 \text{Na} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  أما اللامعادن تملأ الطبقة السطحية بأكثر من نصف سعتها للإلكترونات مثل:  $7\text{N} 1s^2 2s^2 2p^3$ . أيضاً، المعادن تفقد إلكترونات الطبقة السطحية لتحصل على بنية غاز خامل أما اللامعادن تكتسب عدداً قليلاً من الإلكترونات للوصول إلى بنية غاز خامل. المعادن عناصر ذات كهربائية موجبة أما اللامعادن عناصر ذات كهربائية سالبة. يبين الشكل (3-3) الآتي توزيع المعادن واللامعادن في الجدول الدوري للعناصر:

زيادة الصفات المعدنية		زيادة الصفات غير المعدنية							
3	4	5	6	7	8	9	10		
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne		
11	12	13	14	15	16	17	18		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
19	20	31	32	33	34	35	36		
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
37	38	49	50	51	52	53	54		
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
55	56	81	82	83	84	85	86		
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
87	88	89	104	105					
Fr	Ra	*Ac	Ku	Ha					

الشكل (3-3) توزيع المعادن واللامعادن في الجدول الدوري

### 3-5-6- الخواص المغناطيسية Magnetic Properties:

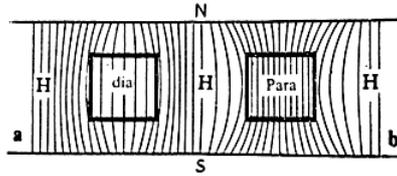
تعرف المادة القادرة على توليد مجال مغناطيسي ذاتي بالمادة المغناطيسية، وينتج هذا المجال عن حركة الإلكترون حول النواة وحول نفسه ويتولد عزمان مغناطيسيان هما:

- عزم مداري: ينتج عن دوران الإلكترون حول النواة.
- عزم اللف الذاتي: ينتج عن دوران الإلكترون حول نفسه.

ويُقاس العزم المغناطيسي بوحدة مغنيتون بور (Bohr, s Magneton) ويساوي في الجملة الدولية (SI) القيمة  $0.09273 \times 10^{-22} \text{Am}^2$ .  
تُظهر العناصر والشوارد الأنواع المختلفة من الخصائص المغناطيسية:

أ- البارامغناطيسية **Paramagnetic**: والتي تنشأ عن وجود إلكترون فردي أو أكثر بدوران متشابه في المدارات الذرية، كما في:  $F, B, Li, O_2$

ب- الدايا مغناطيسية **Diamagnetic**: وتنشأ نتيجة وجود الإلكترونات المتزاوجة في المدارات الذرية، وبآلاتي لا تملك المواد عزوماً مغناطيسية، مثل:  $Ar, Ne, Ca^{2+}, Cl^-, K^+$  تقوي المواد البارامغناطيسية الحقل المغناطيسي لأنها تُجمع خطوط الحقل في مركزها بينما المواد دايامغناطيسية تضعفه لأنها تُخرج خطوط الحقل نحو الخارج، كما في الشكل (3-4) الآتي:



الشكل (3-4) خصائص مواد بارامغناطيسية ودايامغناطيسية

تنخفض البارامغناطيسية مع ارتفاع درجة الحرارة (P. Curie)، لأن الحركة الحرارية لا تسمح بظهور اتجاه منظم لمتجهات العزوم المغناطيسية باتجاه الساحة، أيضاً، ظاهرة الفيرومغناطيسية تقل مع ارتفاع درجة الحرارة وتتعدم في درجة حرارة كوري ( $768^\circ\text{C}$ ) ومن ثم يبدأ المجال البارامغناطيسي. بالمقابل إن مجال مغنطة المواد الفيرومغناطيسية أكبر من مجال مغنطة المواد البارامغناطيسية، أما الدايامغناطيسية فليس للحرارة تأثير فيها، لأن وضعية الذرات في الفراغ غير ضرورية ولأن الحرارة لا تؤثر في الحركة الدورانية للإلكترونات. تُعرّف المتأثرية المغناطيسية (Susceptibility) للمادة سواء تشكلت من ذرات أو شوارد أو جزيئات بالعلاقة الآتية:

$$\chi_{mol} = \chi_{dia} + \chi_{para}$$

$$\chi_{mol} = \frac{N_A \mu^2}{3T K_B} \quad \dots (1)$$

حيث إن:  $\mu$  العزم المغناطيسي للمادة في واحدة مغنيتون بور

$N_A$  عدد أفوغادرو ،  $K_B = R/N_A$  ثابت بولتزمان  
 $R$  ثابت الغازات العام ،  $T$  درجة الحرارة كالفن

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{C}{T} \quad \dots (2) \quad \text{(قانون كوري)}$$

بالمقارنة بين 1 و 2 نحصل على ثابت كوري  $C$ :

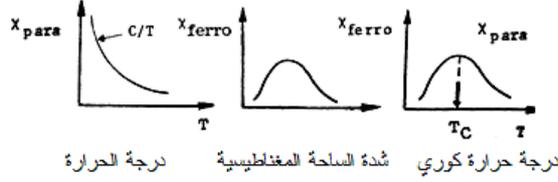
$$\chi_{\text{mol}} = \frac{N_A \mu^2}{3 K_B} \quad \dots (3)$$

نعوض 3 في 1 فنحصل على العزم المغناطيسية بدلالة  $T$  و  $\chi_{\text{mol}}$ :

$$\mu = \sqrt{\frac{3 K_B}{N_A}} \cdot \sqrt{\chi_{\text{mol}} \cdot T}$$

$$= 2.84 \sqrt{\chi_{\text{mol}} \cdot T} \quad (\text{bohr's magneton}) \text{ مغنيتون بور}$$

توضح الأشكال الآتية علاقة كل من  $\chi_{\text{para}}$  و  $\chi_{\text{ferro}}$  بدرجة الحرارة وشدة الساحة المغناطيسية:



ويمكن المقارنة بين الأشكال المغناطيسية وفق الجدول (3-3) الآتي:

### الجدول (3-3) الأشكال المغناطيسية

مواد بارامغناطيسية	مواد دايامغناطيسية	مواد فيرو مغناطيسية
تجذبها الساحة	تطردها الساحة	تجذبها الساحة بشدة
تزداد كثافة خطوط الساحة	تقل كثافة خطوط الساحة	تزداد بشكل كبير كثافة خطوط الساحة
لها عزم مغناطيسي دائم	ليس لها عزم مغناطيسي دائم	لها عزم مغناطيسي دائم
$\mu < 1$	$\mu > 1$	$\mu > 1$
$\chi > 0$	$\chi < 0$	$\chi > 1$
$\chi_{\text{mol}} > 0$	$\chi_{\text{mol}} > 0$	$\chi_{\text{mol}} > 0$

ج- المغناطيسية الحديدية **Ferromagnetic**: هناك مواد باستطاعتها تقوية المجال المغناطيسي الخارجي بآلاف الأضعاف، كما في ذرات الحديد، الكوبالت والنيكل تدعى مواد فيرو مغناطيسية (مغناطيسية حديدية)، حيث يتكون الفيرومغناطيس من مجموعة مناطق ممغنطة تلقائياً أبعادها 0.001mm. ويمكن توضيح تدرج الخصائص الدورية للعناصر، الخصائص المعدنية واللامعدنية والخصائص الحمضية والأساسية في الجدول الدوري كما في الجدول (3-4):

**الجدول (3-4) تدرج الخصائص الدورية للعناصر في الجدول الدوري**

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
1 ↓ 7	طاقة التأين + الألفة الإلكترونية الكهرسلبية + الخصائص الحمضية الخصائص الالامعدنية				→ تزداد		
	↓ تنقص		نصف قطر الذرة + الخصائص المعدنية الخصائص الأساسية		→ تنقص		
			↓ تزداد				

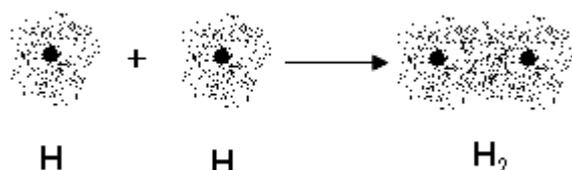
لا يوجد حد فاصل بين المعادن واللامعادن، هناك حالة انتقال بينها تحتلها أشباه المعادن.

## الفصل الرابع

### الروابط وبنية الجزيئات

#### 1-4 - مقدمة Introduction:

تسعى العناصر في الطبيعة إلى أن تكون في أقل طاقة ممكنة وبالآتي يكون التجاذب أكبر بين الذرات، وكذلك نجد أن الهيدروجين في الطبيعة لا يوجد إلا على شكل جزيئات لأنه في هذه الحالة يكون أكثر استقراراً وأقل طاقة منها في حالة الذرات. ولتشكيل جزيء تتحد ذرتان من العنصر نفسه أو من عنصرين مختلفين، يوضح الشكل (1-4) تشكيل جزيء الهيدروجين:



الشكل (1-4) تشكيل جزيء الهيدروجين

#### 2-4 - أنواع الروابط Types of Bonds:

والرابطة هي عبارة عن القوة التي تربط بين الذرات أو الجزيئات أو بينهما معاً بحيث ينتج عنها وحدة مترابطة. وتختلف أنواع الروابط:

1- من حيث مشاركة الإلكترونات في تشكيلها من عدمه وهي نوعان:

- روابط كيميائية: وتشارك في تكوينها الكترولونات.

- روابط فيزيائية: تنتج بدون مشاركة الإلكترونات في تشكيلها مباشرة

وإنما نتيجة لقوى تجاذب كهربائية.

2- من حيث نوع القوة التي تربط بين الذرات برابطة كيميائية، وتنقسم إلى:

- روابط شاردية - روابط تساهمية (مشاركة)

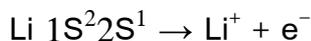
أما في حالة الرابطة الفيزيائية فهناك: - روابط هيدروجينية - روابط فاندرفالس

#### 1-2-4 - الرابطة الشاردية The Ionic bond:

وهي عبارة عن قوة تجاذب كهربائي ساكن بين شوارد مختلفة الشحنة، وهي تتشكل بين المعادن واللامعادن حيث تفقد ذرة المعدن الكترولونات التكافؤ وتكون شاردة موجبة، وتكتسب ذرة اللامعدن الإلكترونات التي تفقدها ذرة المعدن لتكوّن

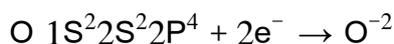
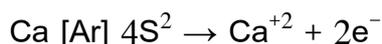
شاردة سالبة، وبالتالي يصبح المدار الخارجي لكل شاردة مشابهاً لبنية غاز حامل، بعدها يحدث تجاذب كهربائي بين الشوارد المختلفة ليتشكل المركب. يتحدد تكافؤ العنصر بعدد الإلكترونات التي يفقدها أو يكتسبها في أثناء التفاعل.

أمثلة: - فلوريد الليثيوم LiF:

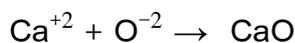


يحصل تجاذب كهربائي ساكن بين الشاردين  $\text{Li}^+$  و  $\text{F}^-$  ليتشكل المركب LiF.

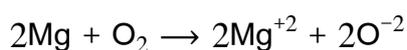
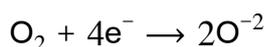
- أكسيد الكالسيوم CaO:



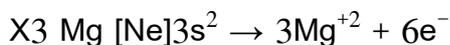
أيضاً، يحصل تجاذب كهربائي ساكن بين الشاردين  $\text{Ca}^{+2}$  و  $\text{O}^{-2}$  ليتشكل CaO.



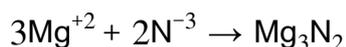
- أكسيد المغنيزيوم MgO :



- نتريد المغنيزيوم  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ :



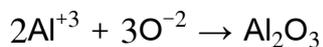
وبالطريقة نفسها يحصل تجاذب بين الشوارد كما يأتي:



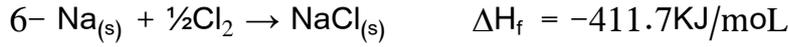
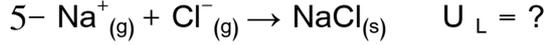
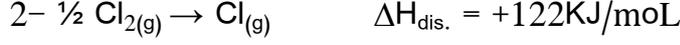
- أكسيد الألمنيوم  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :



وبالمثل تتجاذب الشوارد فيما بينها لتشكيل المركب:



ويمكن شرح كيفية تشكل المركب الشاردي مثل NaCl بعدد من الخطوات والتفاعل الكلي هو حاصل جمع الخطوات وطاقته هي حاصل جمع طاقات الخطوات كلها:



تُعرف الخطوات السابقة بدورة بورن-هاير ولحساب الطاقة الشبكية يستخدم قانون هيس Hess Law الذي ينص على أن كمية الحرارة التي تنطلق أو تستهلك خلال أية عملية كيميائية تبقى ثابتة سواء تمت العملية في مرحلة واحدة أو عبر عدة مراحل، والمجموع الجبري لقيم  $\Delta H$  لكل الخطوات يمثل حرارة تشكيل مول واحد من الملح:

$$\Delta H_f = \Delta H_{\text{sub.}} + \Delta H_{\text{dis.}} + \Delta H_{\text{ion.}} + \Delta H_A + U_L$$

بتعويض كل طاقة بقيمتها نحصل على قيمة الطاقة الشبكية  $U_L$ :

$$U_L = -789.7 \text{ KJ/mol}$$

#### 4-2-2- خصائص المركبات الشارديّة Properties of ionic compounds:

- ناقليتها الحرارية والكهربائية في حالة المحلول أو حالتها المنصهرة.
- درجات انصهارها وجليانها المرتفعة، وذلك بسبب قيم الطاقة الشبكية العالية لهذه المركبات. تذوب في المذيبات القطبية بشكل كبير. وتتفاعل بشكل سريع وتام.
- يبين الجدول (4-1) درجات الغليان والانصهار والطاقات الشبكية لبعض الأملاح:

الجدول (1-4) درجات الغليان والانصهار والطاقات الشبكية لبعض الأملاح

المركب	درجة الانصهار °C	درجة الغليان °C	الطاقة الشبكية KJ/moL
MgO	2642	2800	-3931
NaCl	800	1441	-790
NaBr	747	1393	-737
NaI	662	1300	-687
KCL	770	1417	-705
KBr	742	1381	-674

تذوب المركبات الشاردية في الماء عندما يتم التغلب على الطاقة الشبكية اللازمة لتشكيل مول واحد من مركب أيوني صلب، نعرّف أنتالبية الذوبان بأنها تغير الأنتالبية الحاصل عند ذوبان مول من المادة في مذيب معين لتشكيل محلولاً ممدداً جداً. فمثلاً عند ذوبان ملح الطعام تتحرر طاقة تدعى طاقة إماهة الشوارد  $Na^+$  و  $Cl^-$  والبالغة  $-774.45KJ/moL$  وهي تعادل تقريباً الطاقة الشبكية البالغة  $-766KJ/moL$ . ويعادل الفرق بين الطائقتين أنتالبية ذوبان  $NaCl$   $\Delta H_{SOL} = 8.55KJ/moL$ . وعندما تكون  $\Delta H_{SOL} < 0$  يكون الذوبان ناشراً للطاقة وينقص مع ارتفاع درجة الحرارة،  $\Delta H_{SOL} > 0$  الذوبان يكون ماصاً للحرارة ويزداد مع ارتفاع درجة الحرارة، وعندما يكون  $\Delta H_{SOL} = 0$  لا يتأثر الذوبان بدرجة الحرارة. وتختلف الأملاح في درجة ذوبانها حيث إن بعض الشوارد ترتبط مع بعضها الآخر لتشكيل راسباً غير ذواب. ويذوب الماء الجزيئات العضوية غير القطبية مثل البنزين وغيره بشكل ضئيل على أساس الأنتروبية، أي أن كميات ضئيلة منها تتبعثر في الماء. أيضاً، يمكن تفسير تبخر الماء في الطبيعة في درجات حرارة أقل من  $100^\circ C$ .

- الهيدروفيلية و الهيدروفوبية **Hydrophobic and Hydrophilic**:

تصادف الهيدروفيلية التي تعني الحب للماء (التبلل الجيد بالماء) عند المواد ذات الشبكات البلورية الأيونية (أكاسيد، هيدروكسيدات، كبريتات، فوسفات وغيرها)

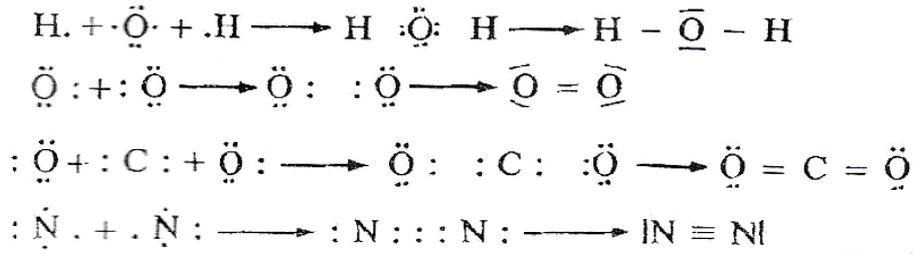
وعند المواد الحاوية على مجموعات قطبية مثل OH- و COOH- و NO<sub>2</sub>- وغيرها.

أما الهيدروفوبية أو الكارهة للماء (التبلى السيئ بالماء)، فهي خاصة تتمتع بها معظم المواد العضوية الحاوية على شقوق (جذور) هيدروكربونية، والفلزات جميعها تقريباً، وأنصاف النواقل وغيرها.

ولا يعتبر هذان المفهومان من الصفات الخاصة بسطوح الأجسام فحسب، وإنما يسريان على الجزيئات ومجموعاتها وعلى الذرات والأيونات أيضاً، وهما تعبران عن مدى شدة التفاعل الجزيئي بين سطح الأجسام والماء.

#### 4-2-3- الرابطة المشتركة (التساهمية) The Covalent bond:

وهي الرابطة التي تشترك فيها الذرات بعدد متساو من الإلكترونات لتكوينها وهناك عدة أنواع من الروابط المشتركة من حيث عدد الإلكترونات المشتركة من كل ذرة، فإذا شاركت كل ذرة بإلكترون فتنشأ رابطة مشتركة أحادية، وبإلكترونين فتتكون رابطة ثنائية، وبثلاثة إلكترونات فتنشأ رابطة ثلاثية، كما توضحه الأمثلة الآتية:



أهم الملحوظات على الروابط المشتركة:

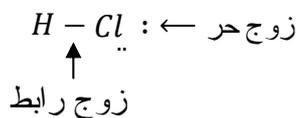
- أن الرابطة الثلاثية أقوى من الرابطة الثنائية وهذه أقوى من الرابطة الأحادية.
- غالباً ما يكون عدد الإلكترونات حول الجزيء ذي الرابطة المشتركة عدداً زوجياً.
- يمكن التنبؤ بعدد الروابط المشتركة غالباً بمعرفة عدد الإلكترونات اللازم للحصول على بنية غاز خامل، فمثلاً: الأكسجين لديه ستة إلكترونات فيحتاج لإلكترونين للحصول على بنية غاز خامل لذلك يشكل رابطتين مشتركيتين.
- الرابطة المشتركة تكون مشتركة صرفة إذا كانت الذرتان من العنصر نفسه كما

هي الحال في جزيء  $H_2$ ، أو  $Cl_2$  وإذا اختلفت الذرتان في الكهرسلبية مثل HF فعندها تكون الرابطة مشتركة قطبية.

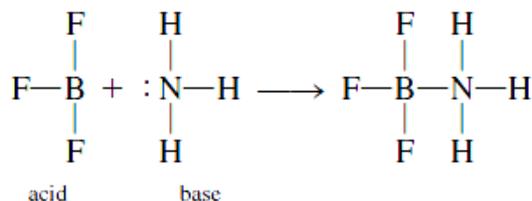
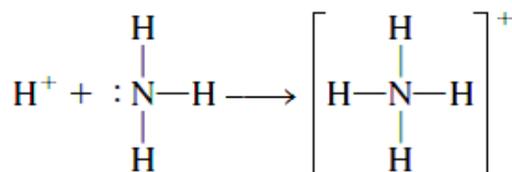
- الإلكترونات تكون حول الذرة إما:

\* زوجاً رابطاً وهو الذي يكون مشتركاً بين الذرتين.

\* زوجاً حراً وهو الذي لا يكون مشتركاً بين الذرتين كما في المثال الآتي:



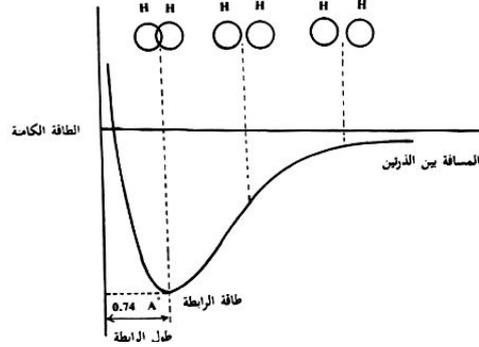
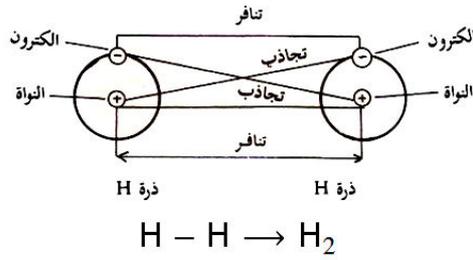
وهناك نوع من الروابط وثيق الصلة بالرابطة المشتركة، تدعى الرابطة التساندية (أوالتناسقية) والتي تُعرّف بأنها الرابطة التي تتشكل بمساهمة ذرة بإلكترون أو أكثر (ذرة مانحة) والذرة الأخرى تساهم بمدار فارغ (ذرة مستقبلة). كما في الأمثلة الآتية:



لتفسير تشكيل الروابط المشتركة هناك عدة نظريات أهمها:

**4-2-3-1- صيغ لويس - قاعدة الثمانية Lewis formulas-The octet rule:**

تُعرف الصيغ السابقة بصيغ لويس نسبة إلى العالم لويس الذي اقترح عام 1916 م بأن الزوج الإلكتروني المشترك بين الذرات يربطها بعضها ببعض. مثال: جزيء الهيدروجين  $H_2$ : كل ذرة تساهم بإلكترون، ويحصل التجاذب بين هذين الإلكترونين ونواتي الذرتين اللتين تحويان الشحنة الموجبة (البروتون) دون انتقال للإلكترونات، كما يوضحه الشكل الآتي:



نتيجة التجاذب بين الكتروني الذرتين ونواتيهما يحصل تقارب بين الذرتين مما يؤدي إلى خفض طاقة الذرات، وتستمر عملية التجاذب لأقرب مسافة ممكنة بين نواتي الذرتين بحيث يتعذر بعدها أن تقل المسافة بين النواتين بفعل قوى التنافر بين الشحنات المتماثلة في الذرتين وتُعرف المسافة عندها بطول الرابطة، وهي أكثر الأوضاع ثباتاً عندها.

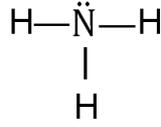
ويُلاحظ أيضاً في الأمثلة السابقة أن كل ذرة عدا الهيدروجين تحقق تبعاً لقاعدة لويس Lewis قاعدة الثمانية إلكترونات (بنية غاز نادر) وهي بنية مستقرة. وللحصول على صيغ لويس يُؤخذ بعين الاعتبار فقط الكترونات التكافؤ كما في  $N_2$  فإن الكترونات التكافؤ في  $2P$  هي التي تساهم في تشكيل الرابطة المشتركة. ولا تتحقق قاعدة الثمانية الكترونات إلا إذا تشكلت روابط مزدوجة كما في  $CO_2$  وغيرها. وكتابة صيغة لويس لا بد من اتباع الخطوات الآتية كما يأتي:

**مثال (1-4):** النشادر  $NH_3$ :

- 1- نحدد الذرة المركزية (ذرة الأزوت N).
- 2- نحدد عدد إلكترونات التكافؤ وهي  $8e^-$  في مثالنا.
- 3- تحديد الروابط الأحادية بين الذرة المركزية و الذرات الجانبية.

4- إكمال التركيب الثماني للذرات الأخرى بواسطة الإلكترونات (ماعدًا الهيدروجين).

5- التأكد أن حول كل ذرة ثمانية إلكترونات.



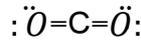
مثال (2-4): ثاني أكسيد الكربون  $\text{CO}_2$

بالخطوات نفسها في المثال السابق، ذرة الكربون هي الذرة المركزية حولها  $4e^-$  ذرات الأكسجين لديها  $12e^-$  و بالآتي عدد إلكترونات التكافؤ  $16e^-$ .

نشكل رابطة أحادية بين الذرات :  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$

نكمل التركيب الثماني للذرات في الصيغة:  $:\ddot{\text{O}}-\text{C}-\ddot{\text{O}}:$

حتى يحصل التركيب الثماني لجميع الذرات يمكن أن نضع رابطة ثنائية أو ثلاثية:

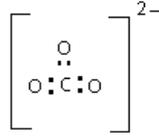


مثال (3-4): ما صيغة لويس لشاردة الكربونات  $\text{CO}_3^{2-}$ ؟

نكتب التوزيع الإلكتروني لكل ذرة في الشاردة:

نلاحظ أن عدد إلكترونات التكافؤ لذرة الكربون  $4e^-$ ، وعدد إلكترونات التكافؤ لذرة

الأكسجين  $6e^-$ ، ثم نختار ذرة الكربون لتكون الذرة المركزية:



نوجد مجموعة إلكترونات التكافؤ للذرات في الأيون:

ذرة كربون واحدة تساهم بعدد:  $4e^- \leftarrow 1 \times 4e^-$

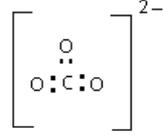
ثلاث ذرات أكسجين تساهم بعدد:  $18e^- \leftarrow 3 \times 6e^-$

المجموع:  $22e^-$

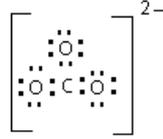
وبما أنه لدينا شحنة الشاردة  $2-$  فنضيف إلكترونين للمجموع فيصبح:

$$22e^- + 2e^- = 24e^-$$

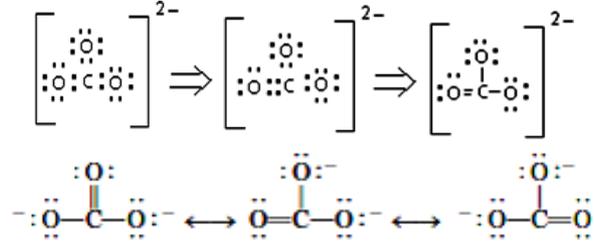
∴ يجب أن يكون عدد الإلكترونات حول الذرات في الشاردة 24 إلكترون. نضع زوجاً من الإلكترونات لكل رابطة فنحصل على:



وحسب قاعدة الثمانية نضيف الكترونات حول ذرات الأكسجين لتصبح ثمانية الكترونات حول كل ذرة:

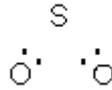


نلاحظ بأن جميع الإلكترونات الـ  $24e^-$  قد استهلكت وذرة الكربون ليس لها ثمانية، و بالآتي يجب تحريك أحد الأزواج الإلكترونية غير المشتركة من إحدى ذرات الأكسجين إلى إحدى الروابط كما يأتي:

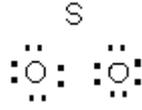


**مثال (4-4):** ماهي صيغة لويس لثاني أكسيد الكبريت  $\text{SO}_2$  علماً بأن الجزيء ليس خطياً؟

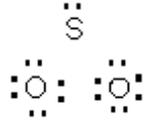
باتباع الخطوات نفسها في المثال السابق نجد أن مجموع الكترونات التكافؤ للذرات في الجزيء:  $18e^-$ ، نختار ترتيباً غير خطي للجزيء وذرة الكبريت ذرة مركزية مع تشكيل رابطة أحادية بين ذرة الكبريت و ذرتي الأكسجين:



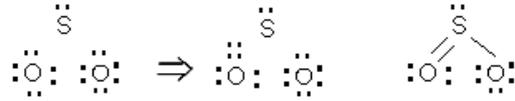
ثم نكمل الإلكترونات حول ذرات الأكسجين المرتبطة بذرة الكبريت المركزية لتصبح ثمانية فنحصل على:



نضيف الزوج الإلكتروني المتبقي لذرة الكبريت المركزية فنحصل على:



نلاحظ أن جميع الإلكترونات قد استهلكت و لكن ذرة الكبريت ليس لها ثمانية، وبالتالي يجب تحريك أحد الأزواج الإلكترونية الحرة من إحدى ذرات الأكسجين إلى إحدى الروابط كما يأتي:

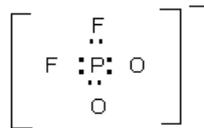


مثال (5-4): ماهي صيغة لويس للأيون  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ ؟

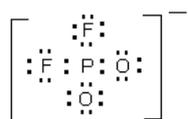
بالخطوات نفسها المتبعة في الأمثلة السابقة، نجد أن مجموع الكثرونات التكافؤ  $31e^-$  وبعد اختيار ذرة الفوسفور كذرة مركزية وترتيب الذرات الأخرى حولها:



بما أن شحنة الأيون -1 نضيف إلكترونًا واحدًا للمجموع فيصبح  $32e^-$  أي يجب أن يكون عدد الإلكترونات حول جميع الذرات في الأيون  $32e^-$  ، نضع زوجاً من الإلكترونات في كل رابطة:



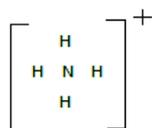
ثم نكمل عدد الإلكترونات إلى ثمانية حول الذرات المرتبطة بالذرة المركزية أي:



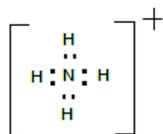
وهي صيغة لويس المطلوبة.

مثال (6-4): ما هي صيغة لويس للأيون  $\text{NH}_4^+$ ؟

بالخطوات نفسها المتبعة في الأمثلة السابقة، نجد أن مجموع الكثرونات التكافؤ  $9e^-$  وبعد اختيار ذرة الأزوت كذرة مركزية وترتيب الذرات الأخرى حولها:



عدد إلكترونات التكافؤ للذرات يساوي  $9e^-$ ، وبما أن شحنة الأيون  $+1$  نطرح إلكترون من المجموع فيصبح ثمانية الكثرونات، ونضع زوجاً من الإلكترونات في كل رابطة:



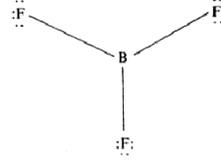
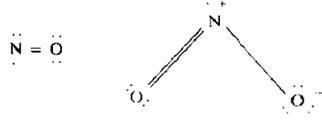
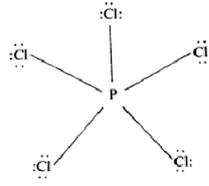
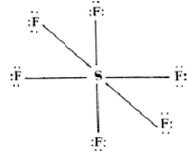
نلاحظ بأن الذرة المركزية محاطة بثمانية الكثرونات وكل ذرة هيدروجين بإلكترونين و مجموعهما  $8e^-$ .

مثال (7-4): ما هي صيغة لويس لكل من  $\text{H}_2\text{S}$  و  $\text{ClF}_3$ ؟

$$\text{S}=16, \text{F}=9, \text{Cl}=17, \text{H}=1$$

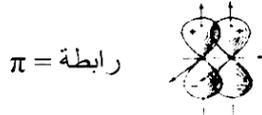
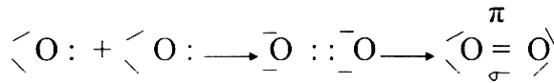
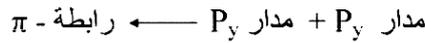
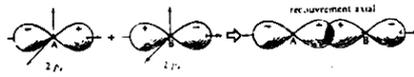
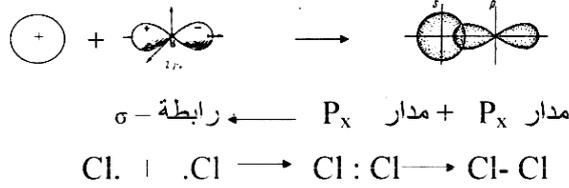
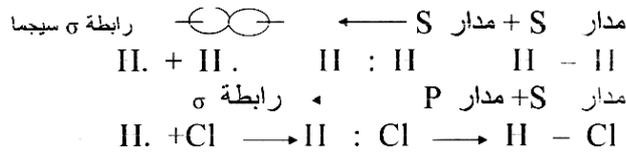
4-2-3-2- Exception to the octet rule: الشذوذ عن قاعدة الثمانية

يكون الشذوذ في العناصر الآتية:  $\text{Be}, \text{B}, \text{P}, \text{S}, \text{Xe}$  وفي الجزيئات مثل  $\text{PCl}_5$  و  $\text{SF}_6$  حيث أن ذرتي  $\text{P}$  و  $\text{S}$  تحاطان بأكثر من ثمانية إلكترونات. أيضاً في المركبات  $\text{NO}$  و  $\text{N}_2\text{O}$  و  $\text{BF}_3$ ، وعجزت نظرية لويس أيضاً عن تفسير كثير من خصائص الجزيئات مثل الشكل الهندسي للجزيء وقيم الزوايا بين الروابط في المركب، كما تبينها الأشكال الآتية:



#### 4-2-3-3- نظرية رابطة التكافؤ Valence bond theory:

اعتمدت النظرية على أن الإلكترون جسيم مادي له خصائص موجية (ميكانيك الكم) وعلى احتمال تواجده في مكان ما من الفراغ حول النواة. وتنص النظرية على أنه: عندما يتداخل مدار ذري فردي من إحدى الذرتين وهي التي تحوي إلكترونًا واحدًا مع مدار ذري فردي من ذرة أخرى يتشكل مدار جزيئي وبالآتي رابطة مشتركة في الجزيء، وتبعاً لنوع المدارات الذرية المتداخلة تتكون رابطة  $\sigma$  سيجما أو رابطة  $\pi$  بي، كما توضحه الأمثلة الآتية:



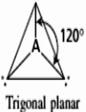
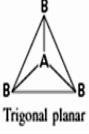
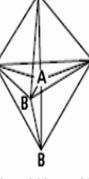
#### 4-3-2-4- نظرية التنافر بين الكتلونات التكافؤ (VSEPR):

#### The Valence- shell electron pair repulsion theory

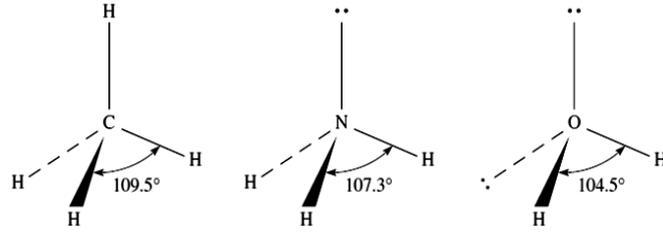
وهي ذات فائدة في تحديد الشكل الهندسي للجزيئات والشوارد. فعند وجود إلكترونين حرين حول الذرة المركزية فإنهما يتباعدان ليصبحا على جانبي النواة وبزاوية  $180^\circ$  ويوصف الجزيء بأنه خطي كما في:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ . أما عند وجود ثلاثة أزواج إلكترونية حرة كما في  $\text{SO}_2$  و  $\text{BCl}_3$  فتكون البنية ثلاثية مستوية. أو أربعة أزواج حول الذرة المركزية كما في  $\text{NH}_3$  و  $\text{CH}_4$  و  $\text{H}_2\text{O}$  فيأخذ الجزيء بنية رباعية وجوه. ولذلك فإن عدد الأزواج الإلكترونية (الرابطة وغير الرابطة) يحدد بشكل رئيسي شكل الجزيء والزوايا التكافؤية، لكن الفرق في الشكل والزوايا التكافؤية في كل من الميثان والماء والنشادر فكل من هذه الجزيئات أربعة أزواج إلكترونية، ذلك لا يمكن تفسيره اعتماداً على مجموع الأزواج الإلكترونية فقط. لكن يمكن تفسير ذلك اعتماداً على نظرية تنافر الأزواج

الإلكترونية، ووفقاً لهذه النظرية فإن الأزواج الإلكترونية غير الرابطة تتنافر مع الأزواج الأخرى بقوة أكبر من الأزواج الإلكترونية الرابطة، يوضح الجدول (2-4) بنية بعض الجزيئات و الزوايا التكافؤية مع عدد الأزواج الإلكترونية:

الجدول (2-4) بنية بعض الجزيئات والزوايا التكافؤية مع عدد الأزواج الإلكترونية

عدد الأزواج الإلكترونية	ترتيب الأزواج الإلكترونية	بنية الجزيء	الجزيء
2	 Linear	B-A-B Linear	خطية BeCl <sub>2</sub> , HgCl <sub>2</sub>
3	 Trigonal planar	 Trigonal planar	مثلثية مستوية BF <sub>3</sub>
4	 Tetrahedral	 Tetrahedral	رباعية وجوه CH <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
5	 Trigonal bipyramidal	 Trigonal bipyramidal	هرم مضاعف مثلثي PCl <sub>5</sub>
6	 Octahedral	 Octahedral	ثمانية وجوه SF <sub>6</sub>

يبين الشكل الآتي جزيئات H<sub>2</sub>O و NH<sub>3</sub> و CH<sub>4</sub> تبعاً لنموذج VSEPR:

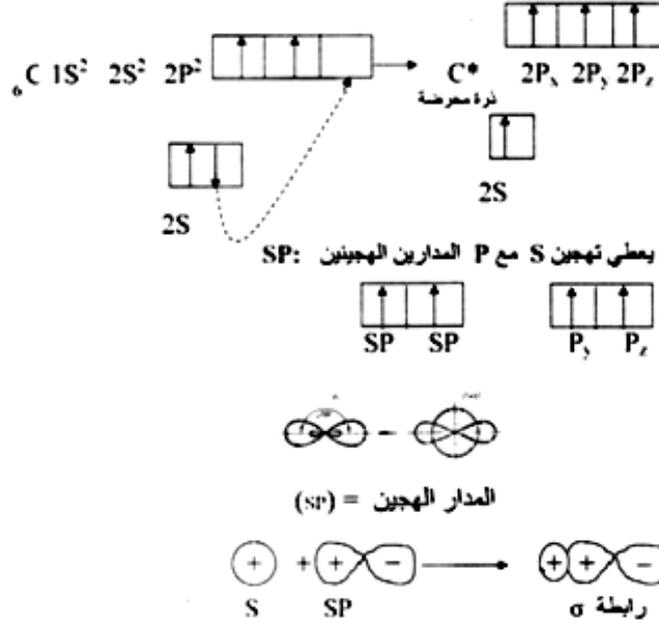


#### 4-2-3-5- التهجين Hybridization:

- **التهجين:** هو عملية ضم وإعادة تشكيل لمدارين ذريين على الأقل مثل: S,P في الذرة المركزية للمركب لتشكيل مدارات جديدة تدعى بالمدارات الهجينة (hybridized orbitals) التي تستخدم في تكوين الروابط المشتركة. هناك عدة أنواع من المدارات الهجينية كما توضحه الأمثلة الآتية:

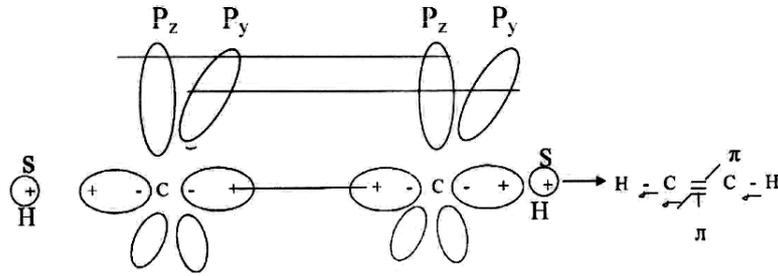
#### 1- التهجين من النوع SP : مثل C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>:

عند تحريض ذرة الكربون ينتقل إلكترون من المدار 2S<sup>2</sup> إلى المدار 2P<sub>z</sub> ويحصل تهجين بين المدار S والمدار 2P<sub>x</sub> وبالآتي نحصل على مدارين هجينين SP، بحيث يكون عدد المدارات الهجينية يساوي عدد المدارات المشاركة في عملية التهجين:



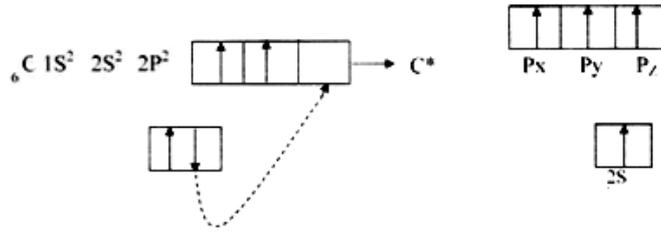
تملك كل ذرة كربون مدارين هجينين SP يتداخلان مع مدارين ذريين من ذرتي

هيدروجين لتشكل رابطتين  $\sigma$ ، أما المداران الآخران  $P_y$  و  $P_z$  من كل ذرة كربون فيتداخلان بعضهما مع بعض لتشكل رابطتين  $\pi$ ، كما في الشكل (2-4):

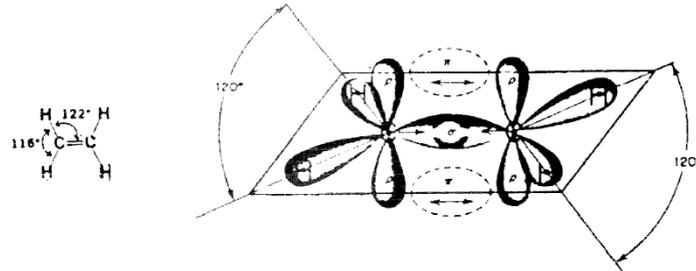


الشكل (2-4) تداخل المدارات الهجينة لتشكل  $C_2H_2$

2- التهجين من النوع  $SP^2$ : مثل  $C_2H_4$ :



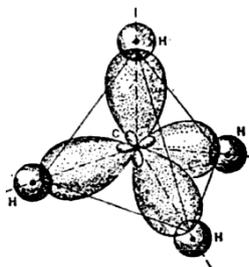
بتهجين  $2S$  و  $2P_x$  و  $2P_y$  ينتج ثلاثة مدارات هجينية ( $SP^2$ ) لكل ذرة كربون، مدار هجين من ذرة أولى مع مدار هجين من ذرة أخرى تتشكل رابطة سيجما  $\sigma$ . أما المداران الهجينان الآخران في كل ذرة فيتداخلان مع أربعة مدارات ذرية لذرتي هيدروجين لتشكل رابطتي سيجما  $\sigma$  أيضاً، أما المدار  $P_z$  من كل ذرة فيتداخل مع الآخر لتشكل رابطة  $\pi$  ومن ثم تشكيل المركب كما في الشكل (3-4):



الشكل (3-4) تداخل المدارات الهجينة لتشكل  $C_2H_4$

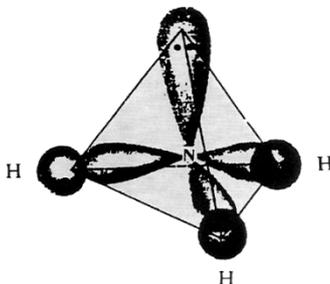
### 3- التهجين من النوع $sp^3$ : مثل: $CH_4$ و $NH_3$ و $H_2O$

بالطريقة السابقة نفسها يتم تهجين المدار S مع ثلاثة مدارات P حتى نحصل على أربعة مدارات هجينية  $(sp^3)_4$ ، تتداخل هذه المدارات الهجينية الأربعة مع المدارات الذرية من ذرات الهيدروجين لتشكيل روابط سيجما  $\sigma$  و تكون البنية رباعية وجوه حيث تبلغ الزاوية C-H-C  $109^\circ$  في جزيء الميثان  $CH_4$ . كما يوضحه الشكل (4-4):



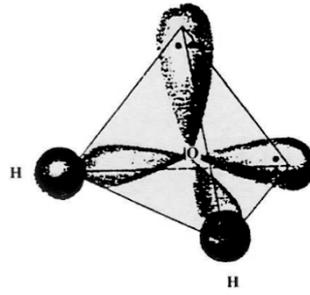
الشكل (4-4) بنية جزيء الميثان

بطريقة مماثلة لجزيء الميثان، تكون البنية في  $NH_3$  بنية رباعية وجوه حيث تكون الزاوية H-N-H  $107.3^\circ$  وهي أقل من زاوية رباعي الوجوه المنتظم والسبب يعود إلى التنافر بين الزوج الإلكتروني الحر على ذرة الآزوت والكترونات المدارات الرابطة، كما يوضحه الشكل (4-5):



الشكل (4-5) بنية جزيء النشادر

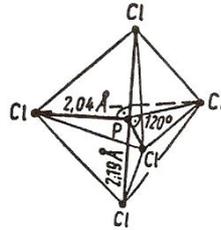
أيضاً، في جزيء الماء البنية رباعية وجوه مشابهة لكل من  $CH_4$  و  $NH_3$  والزاوية H-O-H تبلغ  $104.5^\circ$  و السبب يعود إلى التنافر القوي بين الأزواج الإلكترونية الحرة و الكترونات المدارات الرابطة تبعاً للشكل (4-6):



الشكل (4-6) بنية جزيء الماء

4- التهجين من النوع  $SP^3d$  : مثل:  $PCl_5$  و  $SF_4$

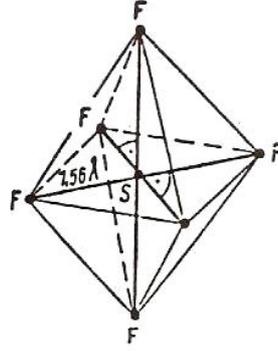
بالتحريض و التهجين بين المدار  $3S$  و المدارات  $3P$  و  $3d$  ينتج خمسة مدارات هجينية  $SP^3d$  لكل ذرة فوسفور، تتداخل هذه المدارات الهجينية مع المدارات الذرية من ذرات الكلور الخمس لتشكيل خمس روابط تساهمية بين ذرتي الكلور و الفوسفور، حيث تنتج بنية هرم مثلثي مضاعف كما في الشكل (4-7):



الشكل (4-7) بنية جزيء  $PCl_5$

5- التهجين من النوع  $SP^3d^2$  : مثل:  $SF_6$

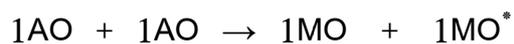
بالتحريض و التهجين بين المدار  $3S$  و المدارات  $3P$  و  $3d$  لذرة الكبريت ينتج ستة مدارات هجينية  $SP^3d^2$  لكل ذرة كبريت، تتداخل هذه المدارات الهجينية مع المدارات الذرية من ذرات الفلور الستة لتشكيل ست روابط تساهمية بين ذرتي الكبريت والفلور، حيث تكون البنية بنية ثماني وجوه كما يوضحه الشكل (4-8):



الشكل (4-8) بنية جزيء  $SF_6$

#### 4-2-3-6- نظرية المدارات الجزيئية Molecular Orbital Theory:

اعتبرت النماذج السابقة مثل: Lewis و VSEPR أن الجزيء مجرد ذرتين أو أكثر حدث التداخل بين بعض مداراتهما الذرية لتكوين الروابط المشتركة بين هذه الذرات (مشاركة إلكترونات التكافؤ فقط) وتبقى المدارات الذرية التي لم تشارك في تشكيل الروابط بحالتها كما في الذرة المفردة، أما نظرية المدارات الجزيئية (MO) فتعتبر الجزيء وحدة واحدة يحدث فيها تداخل بين جميع المدارات الذرية لتكوين المدارات الجزيئية. يُرمز للمدارات الذرية بـ  $S, P, d, \dots$  وللمدارات الجزيئية بـ  $\sigma, \pi, \dots$  وينتج عن تداخل المدارات الذرية مدارات جزيئية رابطة حيث تبلغ كثافة الشحنة الإلكترونية بين نوى الذرات المرتبطة قيمتها العظمى مما يقلل من التنافر بين نواتي الذرتين الموجبتين، والذي يؤدي إلى تجاذب الذرتين وتشكيل الجزيء، وهذا يؤدي إلى انخفاض الطاقة واستقرار الجزيء، ويُطلق على هذا التداخل بالتداخل البناء (إلتحاد). أما في المدارات جزيئية المضادة للربط فتتركز الكثافة الإلكترونية خارج المنطقة الواقعة بين النواتين حيث توجد عقدة بينهما، وبالتالي لا تحجب الكثافة الإلكترونية النواتين بعضهما عن بعض مما يزيد التنافر الكهربائي بين النواتين وهذا يجعل المدار المضاد للربط أعلى طاقياً من طاقة المدارات الذرية، وبالتالي عدم استقرار الجزيء، ويطلق على التداخل بين المدارات التداخل غير البناء بين نوى ذراته، يمكن التعبير عن ذلك كما يأتي:

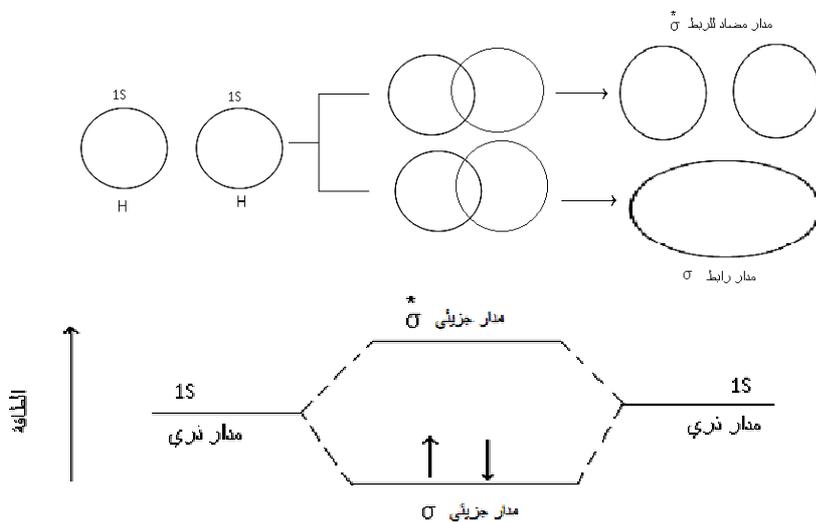


مدار جزيئي مضاد مدار جزيئي رابط مدار ذري مدار ذري

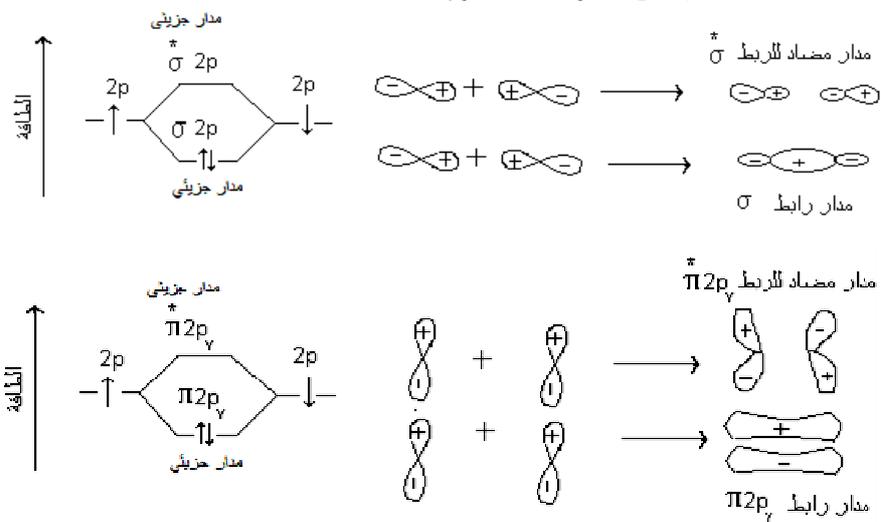
للربط  $\sigma^*$  أو  $\pi^*$   $\sigma$  أو  $\pi$

أمثلة:

### 1- مخطط MO لجزيء الهيدروجين:



### 2- مخطط MO لبعض مدارات P الذرية:



### 3- مخطط MO لعناصر من الدور الثاني:

	Li <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	
$\sigma_{2s}^*$	$\square$	$\square$	$\square$	$\square$	$\square$	$\square$	$\sigma_{2s}^*$
$\pi_{2p}^*, \pi_{2p}^*$	$\square$	$\square$	$\square$	$\square$	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\pi_{2p}^*, \pi_{2p}^*$
$\sigma_{2p}$	$\square$	$\square$	$\square$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\pi_{2p}, \pi_{2p}$
$\pi_{2p}, \pi_{2p}$	$\square$	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\sigma_{2p}$
$\sigma_{2s}^*$	$\square$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\sigma_{2s}^*$
$\sigma_{2s}$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\sigma_{2s}$
Bond order	1	1	2	3	2	1	
Bond length (pm)	267	159	131	110	121	142	
Bond enthalpy (kJ/mol)	104.6	288.7	627.6	941.4	498.7	156.9	
Magnetic properties	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	

ينتج عن مخطط MO لجزيء الأكسجين ما يأتي:

- عدد مدارات MO في الجزيء يساوي عدد المدارات الذرية في ذرتي الأكسجين ويساوي عشرة.

- التداخل ضئيل بين مدارات 1s، لأنها مدارات داخلية، ولهذا يمكن إهمال فرق الطاقة بين  $\sigma_{1s}$  و  $\sigma_{1s}^*$ . إن فرق الطاقة بين 1s من جهة وبين 2s و 2p من جهة أخرى كبير، ولهذا يأخذ مخطط MO الشكل السابق.

- يتضمن المدار الثاني الروابط الآتية:

أ- مدارات جزيئية رابطة:  $\pi_y, \pi_x, \sigma_z, \sigma_{2x}$

ب- مدارات جزيئية معاكسة للربط:  $\sigma_{2x}^*, \pi_x^*, \pi_y^*$

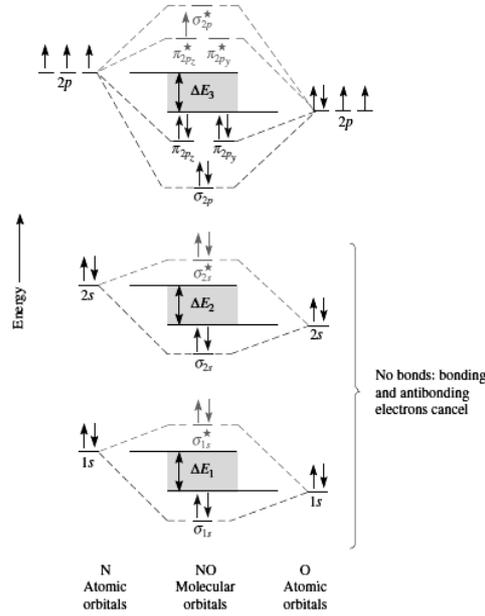
ج- يحتوي كل من  $\pi_x^*, \pi_y^*$  على إلكترون عازب وبالتالي يكون جزيء الأكسجين باراً مغناطيسياً.

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y}^*)^1 (\pi_{2p_x}^*)^1$$

د- مرتبة الرابطة الثنائية، والخصائص المغناطيسية.

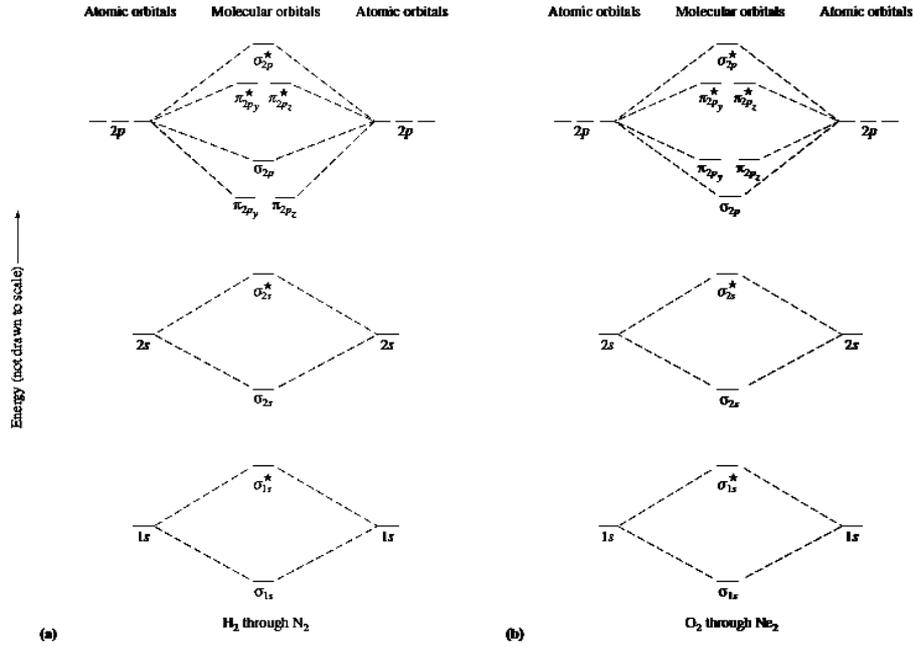
أما مخطط MO لجزيء الأزوت N<sub>2</sub>: فيزداد فرق الطاقة بين 2s و 2p ولذلك يأخذ مخطط N<sub>2</sub> الشكل السابق. للجزيء خصائص دايا مغناطيسية لأنه لا يحتوي على إلكترونات فردية، ومرتبة الرابطة ثلاثية. ويمكن رسم مخطط MO للجزيئات

والشوارد مثل  $\text{NO}$ ،  $\text{NO}^+$ ،  $\text{CN}$ ،  $\text{CO}$ ،  $\text{CN}^-$ ،  $\text{CO}^-$ ، يوضح الشكل الآتي مخطط MO لـ  $\text{NO}$ :



رتبة الرابطة في  $\text{NO}$  تساوي: 3,5.

- يمكن إيجاد رتبة الرابطة بأخذ مجموع عدد الأزواج الإلكترونية الرابطة - مجموع عدد الأزواج الإلكترونية المعاكسة للربط ثم يقسم الناتج على 2.
  - يمكن أن تأخذ رتبة الرابطة أعداداً كسرية.
  - يتم توزيع الإلكترونات على المدارات الجزيئية حسب قواعد توزيع الإلكترونات على المدارات الذرية (باولي و هوند).
- يلخص الشكل العام الآتي مخططات MO للجزيئات والشوارد من الدور الثاني:

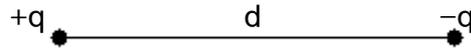


حيث أن: a المخطط للجزيئات من H<sub>2</sub>، He<sub>2</sub>، Li<sub>2</sub>، Be<sub>2</sub>، B<sub>2</sub>، C<sub>2</sub>، N<sub>2</sub> وشواردها، أما b مخطط الجزيئات O<sub>2</sub> و F<sub>2</sub> و Ne<sub>2</sub> وشواردها. حيث يتم توزيع الإلكترونات على المدارات كما في الأمثلة السابقة.

#### 4-2-3-7- خصائص الرابطة المشتركة:

##### 1- قطبية الرابطة المشتركة وعزم ثنائي القطب:

تكون الرابطة المشتركة قطبية عندما تقوم ذرة ذات كهربية عالية بسحب الإلكترونات الرابطة باتجاهها في جزيء ما، كما في الجزيء  $\text{Cl}^{-\delta} - \text{H}^{+\delta}$  حيث تقوم ذرة الكلور بجذب إلكترونات الرابطة باتجاهها، عندها تسمى رابطة مشتركة-قطبية. ويُعبر عن مدى انحراف الزوج الإلكتروني نحو ذرة أكثر من الأخرى بعزم ثنائي القطب (Dipole moment) كما في الشكل الآتي:



(d) بفرض الشحنة q تساوي شحنة الإلكترون  $e^-$  والمسافة بين الشحنتين  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$  فيعطى عزم هذه الرابطة  $4.8D$  بالعلاقة التالية:

$$\mu = 1.602 \times 10^{-19} \text{ As} \times 10^{-10} \text{ m} = 4.8 \times 10^{-10} \text{ esu} \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$= 1.602 \times 10^{-29} \text{ C.m} = 4.8 \text{ D} = 4.8 \times 10^{-20} \text{ esu.m}$$

حيث إن وحدة الكهرباء الساكنة  $\text{esu} = 4.8 \times 10^{-10} \text{ g}^{-1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ s}^{-1}$

أما واحدة عزم ثنائي القطب فهي ديبي (D):  $1\text{D} = 10^{-20} \text{ esu.m}$

تبعاً لما ذكر يبلغ العزم  $4.8\text{D}$  حيث الشحنة  $e^-$  والمسافة بين الشحنتين  $10^{-10} \text{ m}$ . وبالآتي تكون العلاقة بين  $1\text{D}$  و وحدة  $\text{Cm}$ :

$$1\text{D} = 1.602 \times 10^{-29} / 4.8 = 3.34 \times 10^{-30} \text{ C.m}$$

**مثال (4-8):** احسب النسبة المئوية للصفة الشاردية للرابطة  $\text{H-F}$  مع العلم أن طول الرابطة  $d = 92.10^{-12} \text{ m}$ ، وأن القيمة التجريبية لعزم ثنائي القطب تبلغ  $1.91\text{D}$ ؟

$$\mu = q.d = e^- . d$$

$$\mu = 1.602 \times 10^{-19} \text{ As} . 92 \times 10^{-12} \text{ m} = 14.74 \times 10^{-30} \text{ As.m} = 4.4\text{D}$$

$$\%43,4 = 100 \times \frac{1,91}{4,4} = 100 \cdot \frac{\text{العزم التجريبي}}{\text{العزم الحسابي}}$$

**مثال (4-9):** احسب عزم ثنائي القطب للجزيء  $\text{HCl}$  مع العلم أن طول الرابطة  $\text{H-Cl}$  يبلغ  $1,27.10^{-8} \text{ cm}$ ، ثم احسب النسبة المئوية للرابطة الشاردية إذا علمت أن العزم التجريبي يبلغ  $1,03\text{D}$ ؟

$$\mu = 1.602 \times 10^{-19} \text{ As} \times 1.27 \times 10^{-10} \text{ m} = 2.03 \times 10^{-29} \text{ C.m}$$

$$\mu = 6.08\text{D}$$

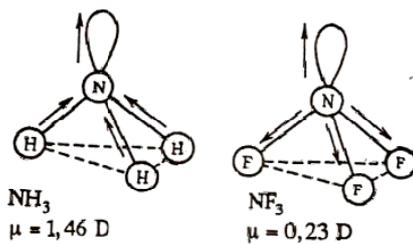
$$\%18 = 100 \times \frac{1,03}{6,08} = 100 \cdot \frac{\text{العزم التجريبي}}{\text{العزم الحسابي}}$$

وتوجد علاقة بين قيمة عزم ثنائي القطب للجزيء وبنية الهندسية:

فمثلاً: في الجزيء  $\text{CO}_2$  قيمة العزم تساوي الصفر (بنية الجزيء خطية)، وفي جزيء الماء تبلغ القيمة  $1.85\text{D}$  حيث بنيته غير خطية، بينما في الجزيء  $\text{CH}_4$  فالعزم يأخذ قيمة صفر وبنية رباعي وجوه.

أيضاً، يشمل عزم ثنائي القطب للجزيء العزوم القطبية لروابطه بالإضافة إلى تأثير الأزواج الإلكترونية الحرة على مجمل عزم الروابط، كما في المركبات

الآتية:  $\text{NH}_3$  و  $\text{NF}_3$



يوضح الجدول (3-4) العزوم القطبية لبعض المركبات:

الجدول (3-4) العزوم القطبية لبعض المركبات

المركب	عزم ثنائي القطب [D]	المركب	عزم ثنائي القطب [D]
HF	1.78	NF <sub>3</sub>	0.23
HCl	1.07	BF <sub>3</sub>	1.03
HBr	0.79	CO <sub>2</sub>	0
H <sub>2</sub> O	1.84	SO <sub>2</sub>	1.62
H <sub>2</sub> S	0.95	CH <sub>3</sub> Cl	1.92
NH <sub>3</sub>	1.47	CO	0.11
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1.70	CH <sub>4</sub>	0

يعتمد تفسير بعض الخصائص الفيزيائية للمواد، مثل درجات الانصهار والغليان وغيرهما، على:

- قوى التجاذب بين ثنائيات الأقطاب في حال عزم ثنائي قطب دائم.
- الروابط الهيدروجينية و كتلة الجزيء.

يبين الجدول (4-4) زيادة قيم الخصائص الفيزيائية للمواد عندما تكون قطبية أو تملك روابط هيدروجينية:

الجدول (4-4) قيم الخصائص الفيزيائية للمواد القطبية وذات الروابط الهيدروجينية

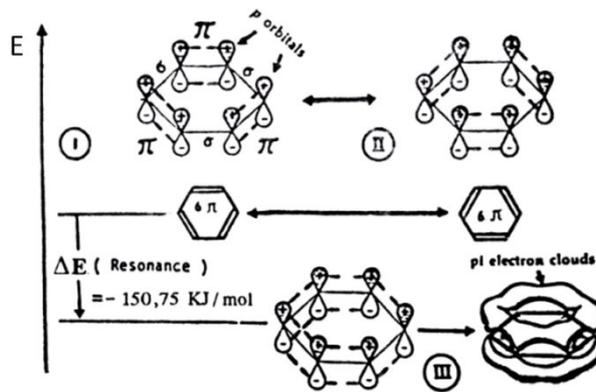
المادة	الكتلة المولية g/mol	درجة الغليان °C	درجة الانصهار °C	عزم ثنائي القطب $\mu$	
Ne	20	-246	-249	0	مواد
CH <sub>4</sub>	16	-162	-182	0	غير
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30	-93	-171.4	0	قطبية
HF	20	+19.5	-83.1	1.98	مواد
HCl	36.5	-84.9	-114.8	1.03	قطبية
H <sub>2</sub> O	18	+100	0	1.84	

يُلاحظ من الجدول بأنه لا تأثير لكتلة الجزيء في الخصائص الفيزيائية للمواد إلا بالنسبة للمواد غير القطبية. وهنا لا بد من الإجابة عن سبب تجمد بعض المواد مثل البنزين أو الأروغون مع العلم أنها مواد غير قطبية ولا تحتوي على روابط هيدروجينية، السبب وجود قوى بين تلك الجزيئات والمشابهة لها أيضاً، تدعى قوى فاندرفالس.

## 2- الطنين :Resonance

وجد في كثير من المركبات أن المدارات الرابطة لا توجد في موقع محدد، أي تكون غير متمركزة، وينتج عن ذلك وجود عدة صيغ للمركب المحتوي على روابط مضاعفة وهذا ما يسمى بالطنين.  
أمثلة:

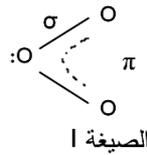
- البنزن  $C_6H_6$ : هناك روابط  $\pi$ - غير متمركزة في مكان محدد، ينتج عن ذلك صيغتان طنينيتان لجزيء البنزن، كما هو موضح في الشكل (4-9):



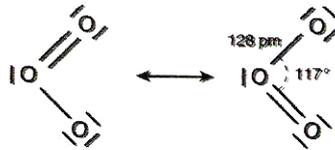
الشكل (4-9) الروابط في جزيء البنزين

يلاحظ في حلقة البنزين ستة إلكترونات  $P_i$  تشكل ثلاثة روابط  $\pi$ ، يمكن تصورها كغمامات الكترونية فوق وتحت ذرات الكربون. وإضافة إلى هذه الروابط يوجد بين ذرات الكربون و ذرات الكربون والهيدروجين روابط  $\sigma$  أيضاً. إن طاقة الصيغة الفعلية هي أقل من طاقة الصيغ الطنينية بمقدار محدد، ولهذا فهي أكثر استقراراً (تبلغ طاقة الطنين  $150\text{KJ/mol}$ ).

- الأوزون  $\text{O}_3$ : يمكن إيجاد صيغة الأوزون باستخدام نظرية لويس وهي الصيغة الحقيقية:

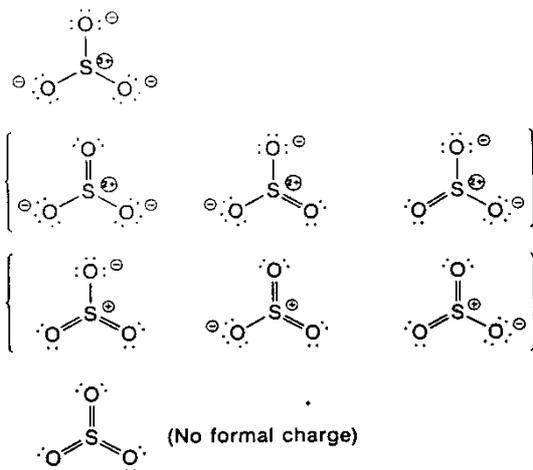


ويمكن أن يكون هناك صيغتين طنينيتين تختلفان بعضهما عن بعض بمواقع الإلكترونات:

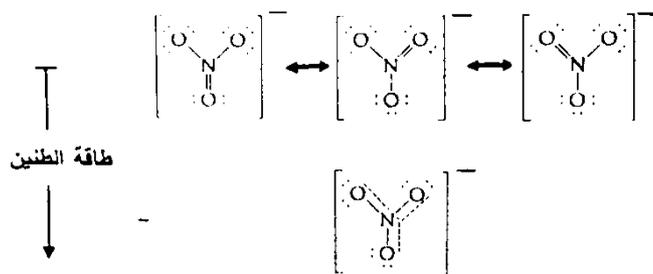


تؤكد القياسات أن طول الرابطة الفعلي  $\text{O-O}$  يبلغ  $1.28\text{Å}$  وهو أطول من الرابطة المضاعفة ( $1.21\text{Å}$ ) وأقل من الأحادية ( $1.49\text{Å}$ ). مما يعني أن الصيغ الطنينية (صيغ لويس) لا تعبر عن الصيغة الفعلية للجزيء، وبالتالي فإن طاقة الصيغة الفعلية هي أقل وبالتالي تكون أكثر استقراراً (I).

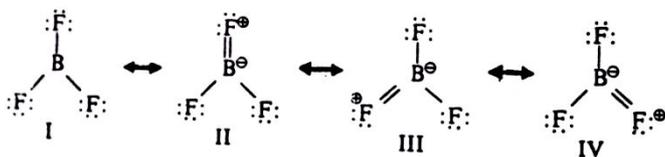
- ثلاثي أكسيد الكبريت  $\text{SO}_3$ :



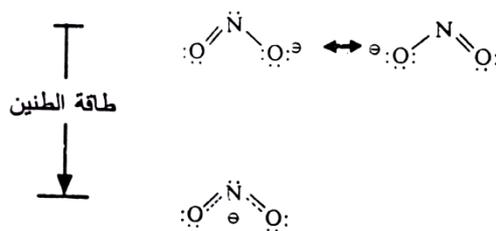
- شاردة النترات  $\text{NO}_3^-$ :



-  $\text{BF}_3$ :



-  $\text{NO}_2^-$ :

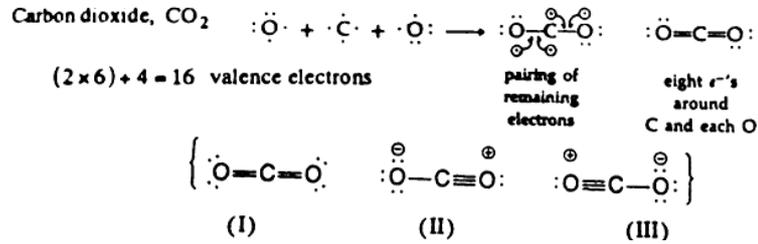


- الشحنة الظاهرية ورقم الأكسدة : Formal charge and Oxidation Number

تحقق كل ذرة في جميع تلك الصيغ قاعدة الثمانية الكترونيات، في حالة الأوزون تكون الجزيئة متناظرة، أما في حالة الجزيئات غير المتناظرة مثل  $N_2O$ ، يتم تحديد الصيغة الطينية المثل من خلال تحديد الشحنة الظاهرية (Formal charge) لكل ذرة، والتي تعرف الشحنة الظاهرية لذرة بأنها عدد الإلكترونات التكافؤية - عدد الإلكترونات الحرة - عدد الروابط.

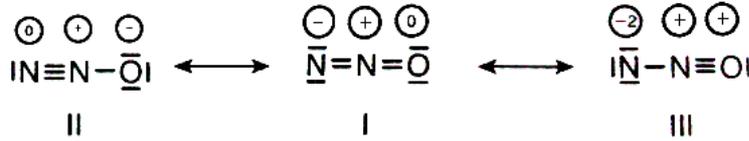
تعود الشحنات التي تحملها الذرات في جميع الصيغ السابقة إلى مفهوم الشحنة الظاهرية، وتنتج هذه الشحنة إذا افترض وجود روابط مشتركة بين الذرات وتم توزيع الإلكترونات على هذا الأساس بين الذرات. كما في الأمثلة الآتية:

- ثاني أكسيد الكربون  $CO_2$ :

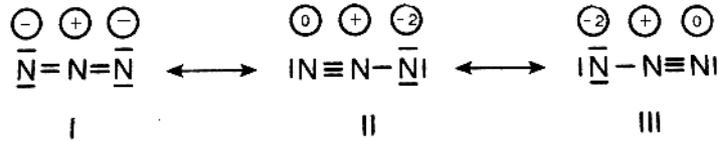


إن الصيغة I هي الصيغة الأكثر احتمالية.

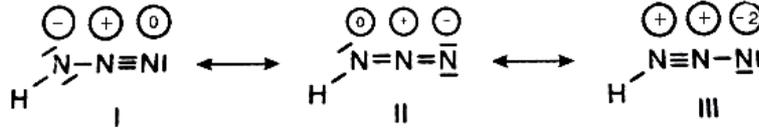
- أكسيد الآزوتي  $N_2O$ :



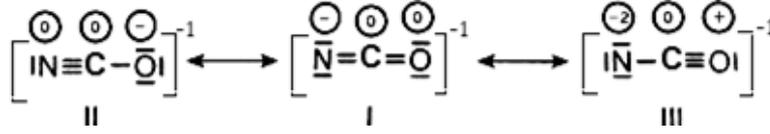
- أيون الأزيد  $N_3^-$ :



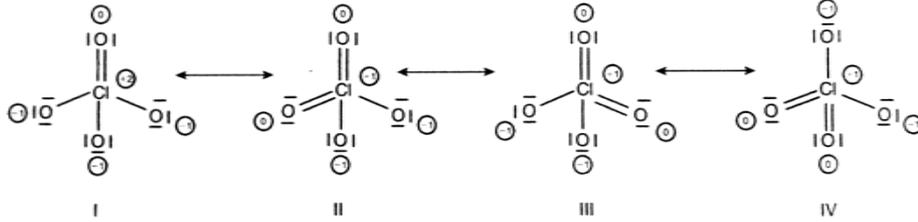
- الأزيد  $\text{HN}_3$ :



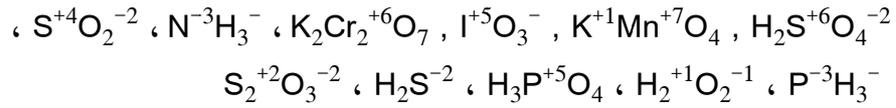
- الشاردة  $\text{NCO}^-$ :



- الشاردة  $\text{ClO}_4^-$ :



ويختلف رقم الأكسدة عن الشحنة الظاهرية لأنه يعبر عن عدد الإلكترونات التي يمكن أن تفقدها أو تكتسبها أو تساهم بها ذرة العنصر خلال التفاعل ويفترض في هذه الحالة أن الروابط شاردية. كما في الأمثلة الآتية:



يبين الجدول الآتي أرقام الأكسدة المتعددة للعناصر في الجدول الدوري:

1A										8A											
1 H +1																					2 He
2A												13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	10 Ne				
3 Li +1	4 Be +2											5 B +3	6 C +2 -4	7 N +3 +4 +3 +1 -3	8 O +2 -1 -2	9 F -1	18 Ar				
11 Na +1	12 Mg +2	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9	10	11 1B	12 2B	13 Al +3	14 Si +4 -4	15 P +5 +3 -3	16 S +6 +4 +2 -2	17 Cl +7 +6 +4 +3 +1 -1	18 Ar				
19 K +1	20 Ca +2	21 Sc +3	22 Ti +4 +3 +2	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 -4	33 As +5 +3 -3	34 Se +6 +4 -2	35 Br +5 +3 +1 -1	36 Kr +4 +2				
37 Rb +1	38 Sr +2	39 Y +3	40 Zr +4	41 Nb +5 +3	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 +6 +4 +2				
55 Cs +1	56 Ba +2	57 La +3	72 Hf +4	73 Ta +5	74 W +6 +5 +4	75 Re +7 +6 +4	76 Os +8 +4	77 Ir +4 +3	78 Pt +4 +2	79 Au +3 +1	80 Hg +1	81 Tl +3 +1	82 Pb +4 +2	83 Bi +5 +3	84 Po +2	85 At -1	86 Rn				

### أرقام الأكسدة المتعددة للعناصر في الجدول الدوري

#### 4-2-4- قوى فاندر فالس 'Vander Waals' forces:

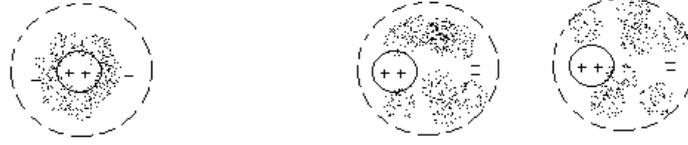
يمكن تفسير نشوء هذه القوى من وجهتي النظر الكلاسيكية و الكوانتية (الكمية):

1- من وجهة النظر الكلاسيكية: وهي قوى تنشأ بين الذرات (أو الجزيئات) بسبب خلل في توزيع شحنة الإلكترونات حول الذرة وبالتالي تصبح وكأنها ثنائي قطب، و كذلك يحدث الشيء نفسه في ذرة أخرى مما يؤدي إلى ثنائي قطب آخر ذي عزم محدد، تُعرف قوى التجاذب بين ثنائيات الأقطاب المثارة بقوى فاندر فالس. وهذه القوى أضعف بكثير من قوى تجاذب ثنائي قطب دائم- ثنائي قطب دائم.

2- من وجهة النظر الكوانتية (الكمية): تم الاعتراض على التفسير الكلاسيكي من قبل العالم لندن والذي ينص على الآتي:

إذا كان للذرة أو الجزيء في لحظة ما عزم ثنائي قطب ناتج عن انحراف الإلكترونات بالنسبة إلى النواة، يجب أن تنعدم كل العزوم القطبية خلال فترة ما، ولا يمكن اعتبار العزوم القطبية المثارة المؤقتة تسلك سلوك ثنائي قطب دائم لأن التجاذب ينعدم مع الزمن بسبب تأثيره في كل الاتجاهات. وتبعاً للندن يؤثر ثنائي قطب مثار في ذرة أو جزيء آخر مما يؤدي إلى إثارة عزم ثنائي قطب جديد ثم

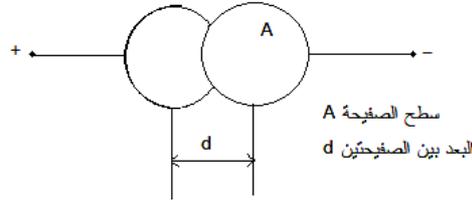
بعدها تتجاذب هذه الثنائيات. كما يوضح الشكل الآتي قوى فاندرفالز بين ذرتي الهليوم:



البنية المتناظرة لذرة الهليوم

استقطاب مؤقت لذرتي الهليوم

يُقاس عزم ثنائي القطب بواسطة قياس ثابت العازلية النسبي  $\epsilon_r$ . وهو النسبة بين سعة مكثفة تحتوي بين صفيحتيها على مادة قطبية إلى سعتها في الفراغ. يوضح الشكل الآتي نموذجاً لمكثفة:



تعطى سعة المكثفة في الفراغ بالعلاقة:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \dots (1)$$

أما سعة المكثفة تحت تأثير المادة العازلة فبالعلاقة:

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{d} \dots (2)$$

ويعرف ثابت العازلية النسبي بالعلاقة الآتية:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \dots (3)$$

بتعويض 3 في 2 تنتج العلاقة:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}$$

وتقاس سعة المكثفة بوحدة الفاراد F. يوضح الجدول (4-5) ثوابت العازلية النسبي لبعض المواد مع درجة الحرارة والطور الذي توجد فيه:

الجدول (4-5) ثوابت العازلية النسبي لبعض المواد مع درجة الحرارة وطورها

المادة مع طورها	درجة الحرارة °C	ثابت العازلية النسبي $\epsilon_r$
كلوريد الألمنيوم (صلب)	18	6.8
الماس (صلب)	18	16.5
الماء (صلب)	0	88
الماء (سائل)	18	81
الماء (سائل)	50	70.5
النشادر (سائل)	-34	22
الأكسجين (غاز)	0	1.0005
الهواء (غاز)	0	1.0005

للماء ثابت عازلية عالٍ جداً (قيمته 81) ولذلك يملك قطبية عالية تعطيه قدرة على إذابة المواد القطبية بشكل خاص حيث إنه يضعف قوى التجاذب بين الشوارد بمعدل 81 مرة مما هي عليه قوى التجاذب في الفراغ أو الهواء. أما المواد العازلة فهي المواد التي لا توصل التيار الكهربائي والتي لا تحتوي على شحنات كهربائية حرة ومنها القطبي مثل: HCl و H<sub>2</sub>O واللا قطبي مثل CH<sub>4</sub> و H<sub>2</sub> والبنزن C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. وعند دخول مادة لا قطبية مثل البنزن، في الفراغ بين صفيحتي مكثفة، يمكن قياس ثابت العزل النسبي والذي يعود إلى انحراف إلكترونات المذيب نحو صفيحة القطب الموجب ونوى جزيئاته نحو صفيحة القطب السالب، ويظهر الاستقطاب الإلكتروني في كل الجزيئات، وينتج عن ذلك عزم مثار. أما عند دخول مادة قطبية مثل غاز HCl، في الفراغ بين صفيحتي مكثفة، فيطراً على الجزيئات القطبية استقطاب موجه.

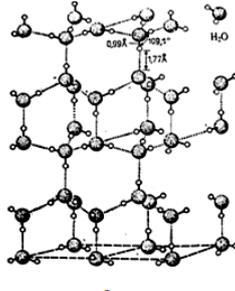
4-2-5- الرابطة الهيدروجينية Hydrogen Bond:

وهي الرابطة التي تنشأ عن طريق ذرة هيدروجين بواسطة الزوج الإلكتروني لذرة شديدة الكهرسلبية مثل الفلور أو الأكسجين أو الأزوت، وتكون إما بين الجزيئات أو داخل الجزيء الواحد. وتتكون الرابطة الهيدروجينية في الجزيء الواحد أو بين

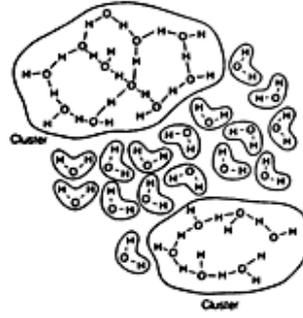




بنية سداسية عالية للتكديس

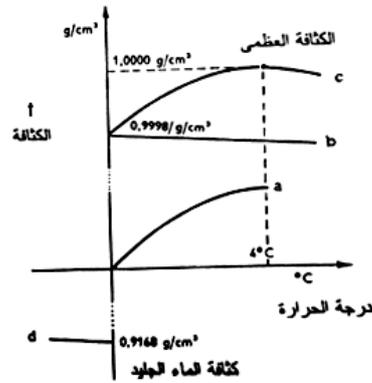


رباعيات وجوه ضعيفة التماسك



عناقيد

الشكل (4-9) تجمعات الماء كعناقيد ورباعيات وجوه وبنية سداسية متكلسة  
ويبين الشكل (4-10) تغير كثافة الماء بدلالة درجة الحرارة والتحولين  
البنويين السابقين:



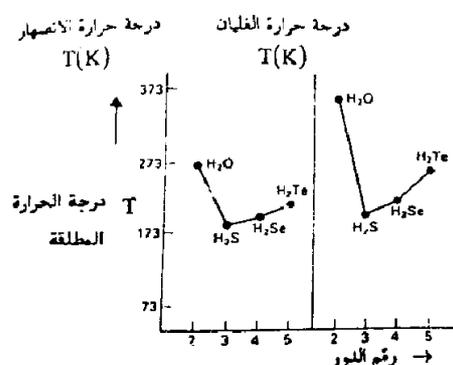
الشكل (4-10) تغير كثافة الماء بدلالة درجة الحرارة والبنية

تؤدي الكثافة العظمى للماء في محاليل الأملاح إلى انعدام وجود البنى العنقودية (cluster) بفعل شوارد الماء. وحتى عند غليان الماء تتواجد جزيئاته  $H_2O$  مع عناقيد مائية  $(H_2O)_n$  حيث أن  $n=2\dots8$  مما يفسر غليان الماء في درجة حرارة عالية جداً بالمقارنة مع المركبات الشبيهة به مثل:  $H_2S$  و  $NH_3$ ، كما يتضح من الجدول (4-6):

الجدول (4-6) مقارنة H<sub>2</sub>O وخصائص NH<sub>3</sub> و H<sub>2</sub>S

الخصائص الفيزيائية	الماء H <sub>2</sub> O(l)	نشادر NH <sub>3</sub> (g)	كبريت الهيدروجين H <sub>2</sub> S(g)
درجة الانصهار °C	0	-77.8	-85.5
درجة الغليان °C	+100	-33.5	-60.4
ثابت العازلية	81	14.9	5.7
μ في واحدة 10 <sup>-30</sup> Cm	6.4	5.1	3.2
طاقة التبخر المولية (100°C) KJ/moL	40.8	23.3	18.6

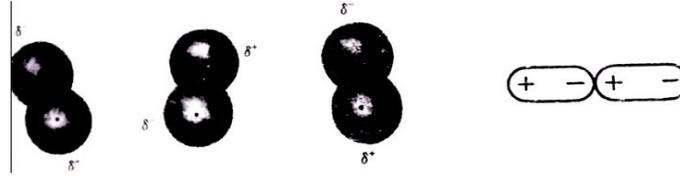
يبين الشكل (4-11) درجات الانصهار وغليان هيدريدات عناصر المجموعة السادسة:



الشكل (4-11) درجات الانصهار وغليان هيدريدات عناصر المجموعة السادسة

- وتؤثر الروابط الهيدروجينية في ذوبان هيدروكسيدات المجموعتين الأولى والثانية، حيث تزداد الذوبانية للهيدروكسيدات باتجاه معاكس لقوة الرابطة الهيدروجينية، وكذلك يزداد نصف قطر الشاردة في المجموعتين بالاتجاه نفسه.
- هناك مواد مثل البنزين والهكسان لا يمكنها أن تشكل روابط هيدروجينية مع الماء، لذلك تسمى بالمواد الهيدروفوبية أي المواد الكارهة للماء. وبالمقابل، هناك مواد هيدروفيلية أو مواد شغوفة للماء مثل: الأكاسيد والمواد المحتوية على مجموعات قطبية مثل: -OH و -COOH وغيرها.

وتعتبر الرابطة الهيدروجينية حالة حدية لتجاذب ثنائي قطب دائم - ثنائي قطب دائم، كما يوضحه الشكل (4-12):



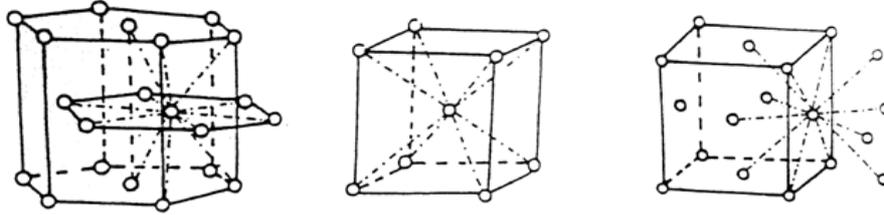
الشكل (4-12) تجاذب ثنائي قطب دائم - ثنائي قطب دائم

لأن قوة تجاذب ثنائي قطب - ثنائي قطب رابطة هيدروجينية أكبر بكثير من قوى التجاذب ثنائي قطب - ثنائي قطب لأنواع أخرى من الجزيئات. وهناك التجاذب ثنائي قطب دائم - ثنائي قطب مثار وينشأ عند بعض الجزيئات اللاقطبية تحت تأثير ثنائي قطب قريب منها، والتجاذب الناتج أضعف من التجاذب بين ثنائيات الأقطاب الدائمة.

#### 4-2-6- الرابطة المعدنية والبنية البلورية للمعادن والمواد الصلبة:

##### 4-2-6-1- الرابطة المعدنية Metallic Bond:

تشكل المعادن حوالي ثلاثة أرباع الجدول الدوري، وقد أثبتت الدراسات التي أجريت على المعادن باستخدام أشعة X- أنها أجسام صلبة ذات بنية بلورية ولها أشكال ثلاثة، كما هو موضح في الشكل (4-13):

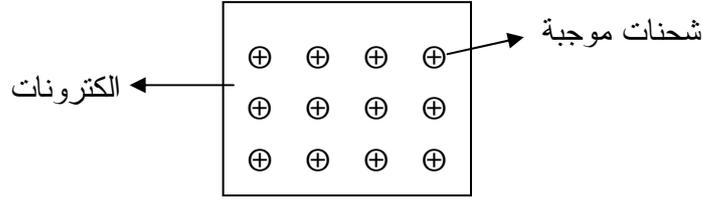


المكعب المتمركز الوجه المتراص المكعب المتمركز الجسم الشكل السداسي المتراص

الشكل (4-13) الأشكال البلورية للمعادن

في الشبكة البلورية تترتب شوارد المعدن الموجبة أما إلكترونات المدار الخارجي لكل ذرة فتجتمع معاً مكونة سحابة إلكترونية حرة الحركة تربط هذا التجمع الكبير من شوارد المعدن الموجبة. وبالآتي فإن الرابطة المعدنية تنتج من سحابة

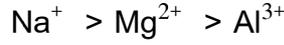
الالكترونات التكافؤ الحرة التي تقلل من قوى التنافر بين شوارد المعادن الموجبة في الشبكة البلورية، وتُعزى الناقلية الكهربائية والحرارية في المعادن إلى الالكترونات التكافؤ الحرة، يبين الشكل (4-14) تشكل الرابطة المعدنية:



#### الشكل (4-14) تشكل الرابطة المعدنية

وتتميز المعادن التي تتبلور في الشبكة المكعبية المتمركزة الوجوه، مثال: Ag، Cu، Au، Al بناقلية كهربائية وحرارية عالية بالمقارنة مع غيرها. لا تنتمي تلك الإلكترونات لذرة معينة من ذرات المعدن ولكنها تنتقل بين الشوارد الموجبة، وإن الإلكترونات المنتقلة داخل المعدن لا تتوضع على مدارات رابطة بين شوارد متجاورة بشكل أزواج إلكترونية، وإنما تدور على مدارات ضخمة ممتدة في الشبكة البلورية. فمثلاً: ذرة الصوديوم التي يوجد بها إلكترون تكافؤ واحد يمكنها تشكيل رابطة واحدة فقط. هذه الرابطة غير متموضعة وإنما منقسمة ما بين ذرة الصوديوم وجميع ذرات الصوديوم الأخرى المجاورة لها، وتبين بواسطة X-ray أن كل ذرة صوديوم تكون محاطة بثماني ذرات أخرى وافترض العالم بولينغ Pauling أن الزوج الإلكتروني المكون للرابطة المعدنية بين ذرتين متجاورتين ينتقل بين الذرات الثماني المتجاورة ويربط هذه الذرات بالذرة المركزية وبالمقارنة بين العناصر المعدنية واللامعدنية نجد أن الثانية تحوي عدداً أكبر من الالكترونات التكافؤ، مثال: الصوديوم يحوي على إلكترون واحد  $11\text{Na}[\text{Ne}] 3s^1$ ، أما الفوسفور فيحتوي على خمسة إلكترونات  $15\text{P} [\text{Ne}]3s^23p^3$ ، وبما إن عدد الالكترونات التكافؤ في المعادن قليل، لذلك لا تستطيع شوارد المعدن أن تشكل مع الشوارد المجاورة روابط مشتركة، وإن الرابطة المعدنية فقيرة جداً بالإلكترونات وتعتمد الطاقة اللازمة لتشكل الرابطة المعدنية مقارنة مع الذرات الفردية على عدم تمركز (انتشار) إلكترونات التكافؤ.

ويلعب عدد إلكترونات التكافؤ في ذرات المعدن دوراً مهماً في قوة الرابطة المعدنية، فكلما ازدادت عدد إلكترونات التكافؤ في ذرة المعدن أصبحت الذرات أكثر تماسكاً، وبالتالي يصبح المعدن أكثر صلابة وتكون درجات انصهاره عالية، كما في الصوديوم والمغنيزيوم والألمنيوم.



لين قاسي صلب

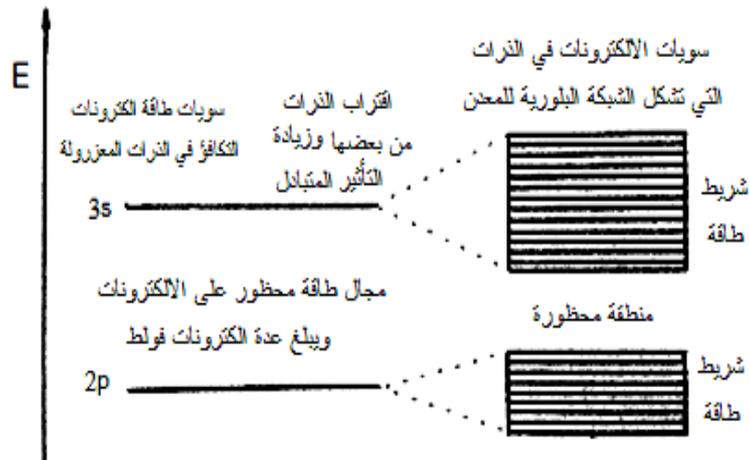
98°C 150°C 660°C درجة الانصهار

وتكتسب المعادن خصائصها الكيميائية من موقع المعدن في السلسلة الكهركيميائية.

#### 4-2-6-2- الرابطة المعدنية ومخطط الطاقة في المعادن:

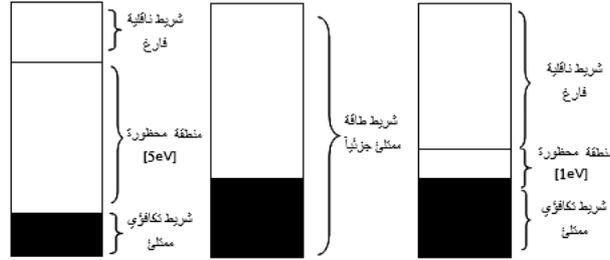
عند وجود ذرات المعدن في الطور الغازي فإنها تأخذ في الشبكة البلورية سويات طاقة محددة كما في سويات طاقة الإلكترون في الذرة. لكن عدد سويات يكون كبيراً جداً بالمقارنة مع سويات طاقة الإلكترون في الذرة، وعندما تشكل ذرات بخار المعدن شبكة بلورية معدنية، نحصل على شريط طاقة يتكون من حالات يختلف بعضها عن بعض في طاقاتها. يوضح الشكل الآتي انقسام مدارات

3s و 2p:



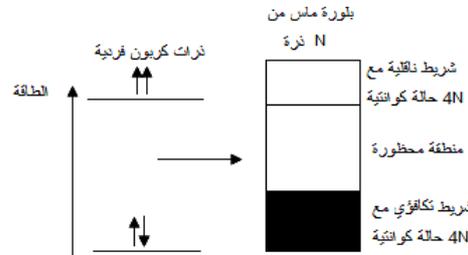
- ينتج عن المدارات S لـ N ذرة شريط طاقة يتكون من N حالة طاقة.
- بما أن كل مستوى S في الذرة يتكون من حالتين كوانتيتين بسبب اللف الذاتي للإلكترون، لهذا يوجد في شريط S لبلورة تتكون من N ذرة 2N حالة كوانتية

- عدد الحالات الكوانتية في شريط P هي ست حالات، لأنه يتكون من ثلاث مدارات فرعية P.
  - لا يوجد في المنطقة العازلة حالات كوانتية، ولا تظهر في البلورة إلكترونات لها طاقات تقع في هذه المنطقة العازلة.
  - المعادن والعوازل وأنصاف النواقل:
- يبين الشكل (4-15) الآتي الفرق بين بنية شريط طاقة المعادن والعوازل وأنصاف النواقل:



الشكل (4-15) بنية شريط طاقة المعادن والعوازل وأنصاف النواقل

يوجد في المعدن دائماً شريط ممتلئ جزئياً بالإلكترونات وهناك تقاطع بين شريط الناقلية و شريط التكافؤ. أما العوازل وأنصاف النواقل فتملك شريطاً تكافؤياً ممتلئاً وشريط ناقلية فارغ تفصلهما منطقة محظورة تقع في مجال 5eV بالنسبة للعوازل وفي مجال 1eV بالنسبة لأنصاف النواقل وفي درجة  $T=0K$ . ويتحقق المخطط الشريطي a و C في المعادن التي تتبلور في شبكة الماس، كما يوضحه الشكل الآتي:



يمكن تفسير خصائص العوازل على أساس نموذج شريط التكافؤ، بأن جميع الحالات الكوانتية في شريط التكافؤ ممتلئة وليس هناك إلكترونات بإمكانه أن يترك

حالته الكوانتية. وتتطلب القفزة الكوانتية إلى شريط الناقلية طاقة عالية تقع في مجال 5eV، ولا تتوفر هذه الطاقة إلا نادراً في درجة الحرارة العادية 20°C.

- إن شريط التكافؤ بالنسبة إلى أنصاف النواقل كما هي الحال أيضاً بالنسبة إلى العوازل عند الدرجة  $T=0^\circ\text{C}$  ممتلئ كلياً، كيف يمكن تفسير الناقلية في درجة حرارة الغرفة؟

بما أن المنطقة الممنوعة ضيقة لهذا تملك في درجة حرارة الغرفة بعض الإلكترونات طاقة حرارية كافية تسبب انتقالها من شريط التكافؤ إلى شريط الناقلية. ومع ارتفاع درجة الحرارة يزداد عدد الإلكترونات التي تصل إلى شريط الناقلية، لأن عدد الإلكترونات التي تصبح مكتسبة للطاقة الضرورية يزداد مع ارتفاع درجة الحرارة.

- عندما تنتقل الإلكترونات من شريط التكافؤ إلى شريط الناقلية يتكون في شريط التكافؤ فجوات أو ثغوب ويولي ذلك انتقال إلكترونات من شريط التكافؤ إلى هذه الفجوات الموجبة وهذا يعني أن الإلكترونات تتجول في البلورة. ويفضل أن توصف الناقلية في شريط التكافؤ وكأنها ناتجة عن جسيمات لها وحدة الشحنة الكهربائية الموجبة. وتدعى هذه الجسيمات الوهمية إلكترونات ناقصة ويفضل استخدام تعبير الفجوات الموجبة.

#### 4-2-6-3- البنية البلورية للمعادن والمواد الصلبة:

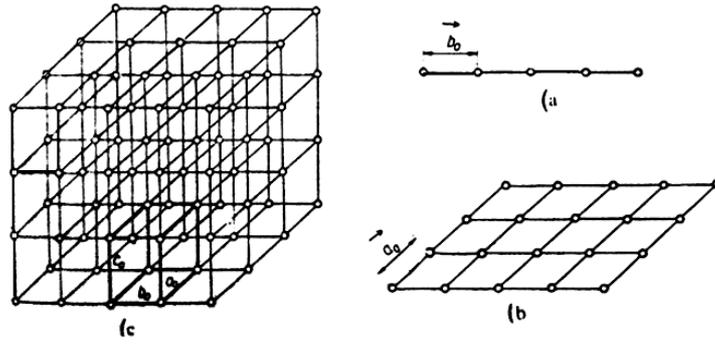
### The Crystal Structure of Metals and Solids

تتنظم ذرات المادة الصلبة المبلورة في مواقع محددة من الفراغ بعلاقة ثابتة بين بعضها وبعض، يسمى مجمل النقاط التي تقع فيها الذرات بالشبكة البلورية. ووجد أن عدد الأشكال البلورية يفوق المائتي شكل، وكل مجموعة من هذه الأشكال تتشابه في تماثلها بحيث أصبحت 32 قسماً، ووجد أن كل مجموعة من هذه الأشكال تتشابه في أطوال محاورها وفي الزوايا الموجودة بين هذه المحاور بحيث أرجعت إلى النماذج البلورية السبعة المعروفة التي يوضحها الجدول (4-7):

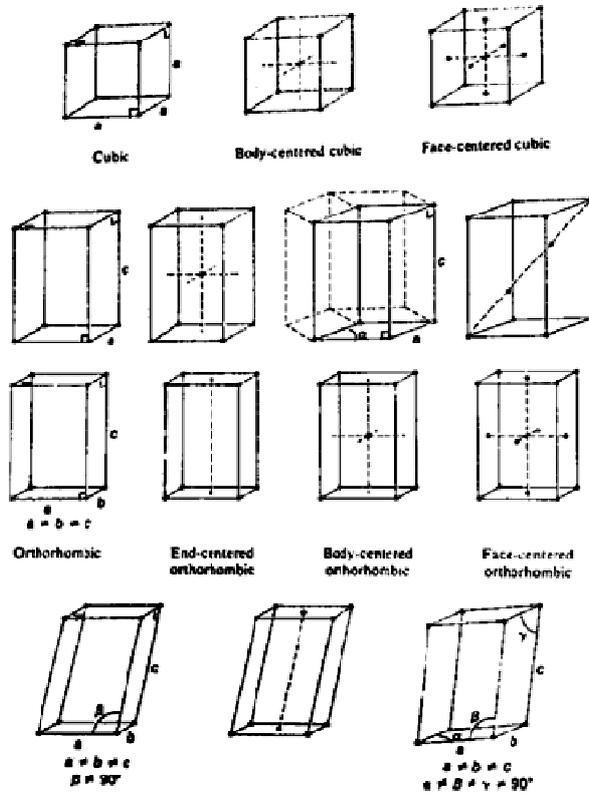
الجدول (4-7) النماذج البلورية السبعة

أمثلة	الزوايا	طول الوحدة	النموذج
الماس و NaCl	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$a=b=c$	المكعب Cubic
الزركون و $TiO_2$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$a=b \neq c$	رباعي وجوه tetragonal
Mg	$\alpha=\beta=90^\circ$ ; $\gamma=120^\circ$	$a=b \neq c$	سداسي وجوه Hexagonal
الكالسيت و Bi	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	$a=b=c$	ثلاثي الأوجه Rhombohedral
$Br_2$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$a=b \neq c$	المعيني Orthorhombic
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	$\alpha=\gamma=90^\circ$ ; $\beta \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	أحادي الميل Monoclinic
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	ثلاثي الميل Triclinic

يسمى مجمل الذرات المتشابهة تماماً والواقعة بشكل واحد بشبكة براهي (Bravias lattices)، إن الميزة الأساسية للشبكة البلورية هي الدورية الفراغية لتكبيها، فالبلورة تبدو كما لو كانت متكونة من أقسام متكررة، وعند تحديد تماثل البلورة يجب تطبيق عناصر تماثل تسمح - لذرات أو جزيئات أو شوارد - البلورة بالتكرار المنظم اللامتناهي بحيث تنطبق على نفسها، يدعى تماثل الشبكة بالنسبة إلى هذه الإزاحات بالتماثل الانتقالي وعنصره هو الانتقال Translation. وتسمى الوحدة الواحدة منها بخلية الوحدة (unit cell) وهي تتكون من ذرات أو جزيئات أو أيونات يرتبط بعضها مع بعض وفق ترتيب هندسي منتظم يدعى بالشكل البلوري. يمكن بناء شبكة فراغية ثلاثية الأبعاد بالانطلاق من ثلاث إزاحات خطية في الفراغ، حيث  $\bar{a}_0$  و  $\bar{b}_0$  و  $\bar{c}_0$  مسافات الانتقال والزوايا  $\alpha$ ،  $\beta$ ،  $\gamma$  ثوابت الشبكة، كما يوضحه الشكل (4-16):



الشكل (4-16) (a) انتقال أحادي الحد (b) شبكة مستوية (c) شبكة فراغية  
 الأنواع السبعة الواردة في الجدول (4-7) هي أنواع لتمائل شبكات براقية أي سبع  
 مجموعات بلورية. وتناظر هذه المجموعات أربعة عشر نوعاً مختلفاً من شبكات  
 براقية، كما يتضح من الشكل (4-17):



الشكل (4-17) شبكات براقية الأربع عشرة

#### 4-2-6-4- دراسة تكديس الشبكات البلورية:

يعطى تكديس الخلية وفق العلاقة:

$$P = \frac{nV_a}{V_c} \quad \dots (1)$$

حيث:  $n$  الذرات أو الجزيئات أو الشوارد التي تخص الخلية الأولية الواحدة

$V_a$  حجم الذرة (أو الجزيء) الواحدة

$V_c$  حجم الخلية الأولية

أ- حساب تكديس الشبكة المكعبية المتمركزة الحجم (bcc):

كما في  $Al$  ،  $Cu$  ،  $Ag$  ،  $W$ .

عدد الذرات التي تخص الخلية الأولى:

$$n = 2 \text{ (ذرات الرؤوس)} + 8 \cdot \frac{1}{8} \text{ (الذرة المركزية)} = 2$$

حجم الخلية الأولية  $a_0^3$

حجم الكرة الواحدة: استناداً إلى  $r$  وفق علاقة فيثاغورث:

$$4R^2 = a_0^2 + 2a_0^2 = 3a_0^2$$

$$a_0 = \frac{2R}{\sqrt{3}} = \frac{4r}{\sqrt{3}} \Rightarrow r = \frac{a_0}{4} \cdot \sqrt{3}$$

وتبعاً لذلك يكون حجم الكرة الواحدة:

$$V_A = \frac{4}{3} \pi r^3 = \pi \frac{a_0^3}{16} \sqrt{3}$$

بالتعويض في علاقة التكديس 1:

$$P = \frac{2\pi \cdot a_0^3}{a_0^3} \sqrt{3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0.68$$

بما أن التكديس يبلغ 68% لهذا تحتوي الخلية فراغاً يعادل 32%.

ب- حساب تكديس الشبكة المكعبية المتمركزة الوجوه (fcc):

نأخذ مثلاً  $Cu$  وبالخطوات نفسها الواردة في (أ)

يمكن حساب تكديس الخلية الأولية:  $P = 0.74$

أي أن التكديس يبلغ 74% والفراغ 26% .

ت- حساب تكديس الشبكة السداسية المتراسة (hcp):

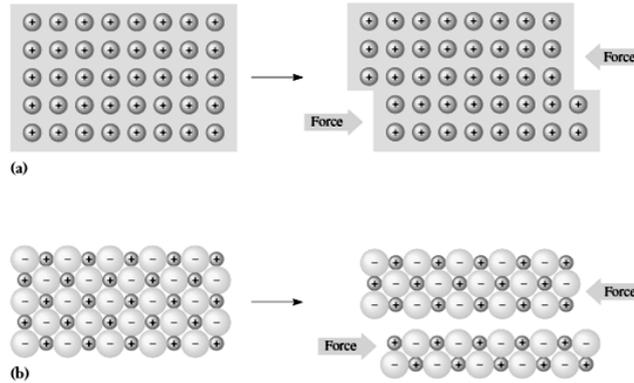
نأخذ مثلاً على هذا النوع  $Mg$

بالحساب كما في أ و ب نجد أن  $P = 74\%$  والفراغ الباقي 26% .

وبالمقارنة نجد أن تكديس خلية Mg يساوي تكديس خلية النحاس Cu، والفرق بين الشبكتين يكمن في التشكل الهندسي الفراغي لكل منهما، ففي الشبكة السداسية المزدحمة التكديس (المتراصة) تقع الطبقات الذرية بعضها فوق بعض باتجاه محور واحد، ولكن في الشبكة المكعبية المتمركزة الوجوه تقع الطبقات الذرية في أربعة اتجاهات عمودية على محاور المكعب.

#### 4-2-6-5- الخصائص العامة للمعادن:

- تعود درجات الانصهار العالية إلى أن البلورات المعدنية كبيرة جداً.
- الذوبانية: لاتذوب المعادن بشكل عام في المواد العضوية واللاعضوية، بينما يذوب بعضها في مصهورات بعضها الآخر مشكلة السبائك.
- تمتص المعادن الضوء في مجال طيفي واسع أي إنها نفوذة للضوء، يؤدي ذلك إلى إثارة الإلكترونات التي سرعان ما تعود إلى سويتها الأساسية مع إصدار الضوء.
- المعادن أقل قساوة وقابلة للطرائق والتصفيح والسحب بالمقارنة مع المواد التي تتبلور في شبكة شارديية، ويعود ذلك إلى التشوه المرن (العكوس) في البلورة المعدنية، أما في البلورة الشارديية فيكون تشوهاً غير مرن، كما هو موضح في الشكل (4-18) الآتي:



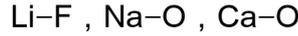
الشكل (4-18) التشوه في البلورة المعدنية (a) والبلورة الشارديية (b)

#### 4-2-6-6- أنواع المواد الصلبة البلورية:

- 1- البلورات الشاردية: تتشكل من انتظام الشوارد الموجبة والشوارد السالبة في أحد الأشكال البلورية السابقة. والتجاذب بين الأيونات ينتج عنه طاقة عالية تسمى بحرارة التبلور وعكسها الطاقة اللازمة لتحطيم البلورة إلى أيوناتها تدعى الطاقة الشبكية البلورية. مثل: NaCl و KBr
- 2- البلورات المشتركة: ترتبط الذرات بروابط مشتركة، مثل الماس والغرافيت والكوارتز (المجموعة الرئيسية IVA).
- 3- البلورات الجزيئية: وهي الجزيئات التي تشغل نقاط الشبكة البلورية، تربطها روابط فيزيائية من نوع فاندرفالس كما في جزيئات اليود في الحالة الصلبة أو روابط هيدروجينية كما في الماء.
- 4- البلورات المعدنية (راجع الرابطة المعدنية).

#### تمارين الفصل الرابع

- 1- رتب الروابط الآتية بين الذرات حسب ازدياد الصفة الشاردية:



- 2- ارسم تركيب لويس للجزيئات الآتية:



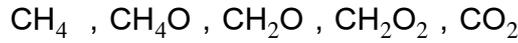
- 3- احسب عزم الرابطة O-H في جزيء الماء إذا علمت أن:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 6.17 \times 10^{-30} \text{ As.m}$$

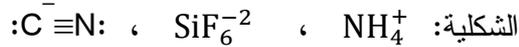
$$d = 96 \times 10^{-12} \text{ m}$$

والزاوية HOH =  $104^\circ$  ، ثم احسب النسبة المئوية للرابطة الشاردية بين الأكسجين والهيدروجين.

- 4- ما هو رقم أكسدة الكربون في مركباته:



- 5- حدد على أساس صيغ لويس للشوارد الآتية رقم الأكسدة والتكافؤ والشحنة



## الفصل الخامس

### الترموديناميك الكيميائي

#### 5-1- علم الترموديناميك Thermodynamics:

وهو العلم الذي يُعنى بدراسة الطاقة وتحولاتها، ولعلم الترموديناميك تطبيقات مهمة جداً في مجال الكيمياء لشرح سبب حدوث التفاعلات الكيميائية وما هي تغيرات الطاقة المصاحبة لها. ولفهم تطبيقات علم الترموديناميك في مجال الكيمياء من الضروري تعرف بعض المصطلحات الترموديناميكية وهي:

1- **الجملة الترموديناميكية Thermodynamic System**: وهي عبارة عن جزء من الكون تتكون من المادة أو المواد المشتركة في التغيرات الفيزيائية والكيميائية معزولة بحدود معينة من أجل دراسة تأثير المتغيرات في مكونات الجملة وتخضع للتحويلات الترموديناميكية. ومن أهم أنواع الجملة الترموديناميكية:

- **الجملة المفتوحة**: حيث يتم تبادل المادة والطاقة مع المحيط. مثال: مفاعل مفتوح وغير معزول حرارياً.

- **الجملة المغلقة**: يتم تبادل الطاقة فقط مع المحيط بحيث لا تتغير كمية المادة مع الجملة. مثال: بطارية، حركة الغاز ضمن الثلجة

- **الجملة المعزولة**: ليس هناك تبادل للمادة أو الطاقة مع المحيط، أي أن الجملة لا تتأثر بالمحيط. مثال: مضخة، مفاعل مغلق ذو حجم غير متغير و معزول حرارياً.

2- **حالة الجملة وتوابع الحالة**: لمعرفة حالة الجملة يجب قياس المتغيرات الترموديناميكية مثل  $P, V, T$  والمكونات، وبمعرفة قيم هذه الكميات يقال إن الجملة عند حالة معينة. ومن الناحية العملية يوجد عدد من العلاقات الرياضية التي تمكن من حساب هذه المتغيرات تسمى بمعادلات الحالة ومن الخصائص المهمة لتوابع الحالة وهي أن مقدار التغير في أي تابع لا يعتمد على مسار الجملة عندما يتغير من حالة إلى أخرى و إنما يعتمد على الحالتين الابتدائية والنهائية.

3- **خصائص الجملة الفيزيائية**: هناك خصائص تعتمد على كمية المادة في الجملة مثل: الكتلة، الحجم، الطاقة الحرة، الأنثروبية وغيرها. أما التي لا تعتمد على كمية المادة فهي: الكثافة، اللزوجة، التوتر السطحي... الخ.

## 5-2- قوانين الترموديناميك Thermodynamic laws:

5-2-1- القانون الأول في الترموديناميك: وهو يماثل قانون حفظ الطاقة وينص على أن الطاقة لا تفنى ولا تخلق بل يمكن فقط نقلها من مكان إلى آخر أو تحويلها من شكل إلى آخر، بمعنى أن طاقة الجمة المعزولة عن محيطها تكون ثابتة. إذا كان لدينا جمة تتبادل الطاقة مع محيطها أي تنتقل حرارة  $q$  إلى الجمة وطاقتها الداخلية الابتدائية  $u_i$  فإن الطاقة الداخلية للجمة تكون:  $u_i + q$  وإذا انتقلت كمية من الطاقة إلى الجمة على شكل عمل  $w$  فإن طاقتها الداخلية عند الحالة النهائية  $u_f$  تصبح:

$$u_f = u_i + q + w$$

$$u_f - u_i = q + w$$

$$\Delta u = q + w = q + P\Delta V$$

حيث إن:  $q$  موجبة إذا امتصت الجمة كمية من الحرارة من المحيط وسالبة إذا انطلقت من الجمة كمية من الحرارة إلى المحيط.  $w$  سالب إذا انطلقت كمية من الطاقة وموجب إذا امتصت كمية من الطاقة. أيضاً، نذكر أن كلاً من  $q, w$  ليس تابعاً للحالة. أما  $\Delta u$  فهو تابع حالة (الحالتين الابتدائية والنهائية للنظام). في التفاعلات الكيميائية يُستخدم بدلاً من  $\Delta u$  لتغير طاقة الجمة عند ضغط ثابت، تغير أنتالبية التفاعل و يرمز له بـ  $\Delta H$  ويكتب أيضاً:

$$\Delta H = H_f - H_i$$

وهي تساوي الحرارة الممتصة أو المنطلقة خلال العملية تحت ضغط ثابت أي أن:  $\Delta H = q$  إذا كانت  $\Delta H$  سالبة تكون التفاعلات ناشرة للطاقة أو موجبة تكون التفاعلات ماصة للطاقة.

وأنفق على كتابة أنتالبية التفاعل لمواد متفاعلة عند حالتها القياسية فقط (الحالة الفيزيائية التي توجد عندها المادة بشكل مستقر عند الدرجة 298K وضغط واحد جو) وبالآتي يُرمز لتغير أنتالبية القياسي بـ  $\Delta H^\circ$ ، ولكل مركب أنتالبية تشكل يرمز لها بـ  $\Delta H_f^\circ$ ، يبين الجدول (5-1) أنتالبية التشكل لبعض العناصر والمركبات في الحالة القياسية:

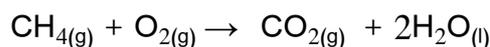
الجدول (1-5) أنتالبية التشكل لبعض العناصر والمركبات في الحالة القياسية

الصيغة	$\Delta H_f^\circ$ (KJ/mol)	الصيغة	$\Delta H_f^\circ$ (KJ/mol)
$H_{2(g)}$	0	$Cl_{2(g)}$	0
$Na_{(g)}$	107.8	$HCl_{(g)}$	-92.3
$NaCl_{(s)}$	-411.1	$Br_{2(l)}$	0
$Ca_{(s)}$	0	$I_{2(s)}$	0
$Ca^{+2}_{(aq)}$	-543.0	$Ag_{(s)}$	0
$C_{(g)}$	716.7	$AgCl_{(s)}$	-127.0
$CH_{4(g)}$	-74.9	$CO_{(g)}$	-110.5
$CH_3OH_{(g)}$	-238.6	$NH_{3(g)}$	-45.9
$CCl_{4(g)}$	-139	$O_{2(g)}$	0
$Si_{(s)}$	0	$O_{3(g)}$	143
$SiO_{2(s)}$	-910.9	$H_2O_{(l)}$	-285.8
$Pb_{(s)}$	0	$H_2S_{(g)}$	-20
$PbS_{(s)}$	-98.3	$F_{2(g)}$	0
$Cl_{(g)}$	121.0	$HF_{(g)}$	-273

ويمكن حساب أنتالبية التفاعل الكيميائي التي يُرمز لها بـ  $\Delta H_r^\circ$  بأنها تساوي مجموع أنتالبيات التفاعل القياسية للمواد الناتجة مطروحاً منها مجموع أنتالبيات التفاعل القياسية للمواد المتفاعلة:

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{نواتج}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{متفاعلة})$$

مثال (1-5): لدينا التفاعل الآتي:



$$\Delta H_f^\circ \text{ (KJ/mol)} \quad -74.9 \quad \pm 0 \quad -393.6 \quad -285.8$$

المطلوب حساب  $\Delta H_r^\circ$  للتفاعل؟

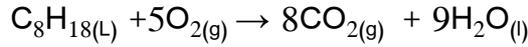
$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{نواتج}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{متفاعلة})$$

بالتعويض في العلاقة نجد:

$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ (\text{CH}_4) + \Delta H_f^\circ (\text{O}_2)]$$

$$\Delta H_r^\circ = [(-393.6) + 2(-285.8)] - [(-74.9) + 0] = -890.2 \text{ KJ}$$

مثال (2-5): لدينا التفاعل الآتي:



$$\Delta H_f^\circ (\text{KJ/mol}) \quad ? \quad \pm 0 \quad 8 \quad (-393.6) \quad 9 \quad (-285.8)$$

$$\Delta H_r^\circ = -5470.54 \text{ KJ} \quad \text{و}$$

المطلوب حساب أنتالبية تشكل الأوكتان؟

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{نواتج}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{متفاعلة})$$

$$-5470.5 = 8(-393.6) + 9(-285.8) - (\pm 0) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_8\text{H}_{18})$$

$$\Rightarrow \Delta H_f^\circ (\text{C}_8\text{H}_{18}) = -250 \text{ KJ}$$

5-2-2- القانون الثاني في الترموديناميك: ينص على أن:

كل تغير تلقائي لأبد وأن ترافقه زيادة في الأنتروبية وتبقى ثابتة في حالة التوازن.

يمكن شرح التغير التلقائي الفيزيائي أو الكيميائي كما يأتي:

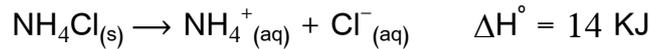
- انتقال الحرارة من جسم ساخن إلى جسم بارد ولكن عكس ذلك لا يحدث تلقائياً.

- يحترق الماس في جو من الأكسجين ويعطي  $\text{CO}_2$  ولكن  $\text{CO}_2$  لا يمكن أن يعطي الماساً وأكسجيناً حتى لو سُخن عند أعلى درجات الحرارة.

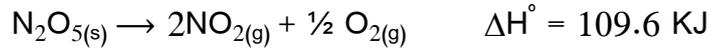
- يمتزج غازان تلقائياً، ولكن لا يمكن أن ينفصلا تلقائياً ليتجمع كل على حدة في وعاء واحد. السؤال ما السبب الذي يجعل بعض العمليات تحدث تلقائياً؟

يمكن أن تكون الإجابة بداية بأن العمليات التلقائية يرافقها انخفاض في طاقة الجملة. لكن هذه الإجابة لا يمكن الاعتماد عليها في حالة التفاعلات الكيميائية

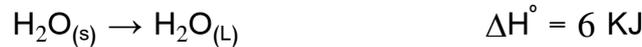
الماصة للطاقة و تحدث بشكل تلقائي، مثل ذوبان  $\text{NH}_4\text{Cl}$  في الماء:



وتفكك خماسي أكسيد الأزوت تلقائياً مع امتصاص حرارة:



أيضاً التحولات الفيزيائية من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة، مثل ذوبان الثلج:

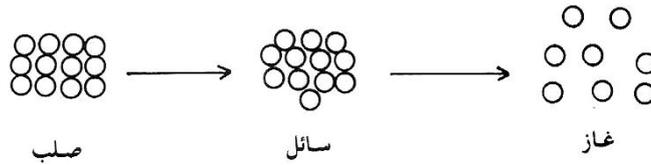




يلاحظ من الأمثلة السابقة أن أنتالبية الجملة لكل منها تزداد بدلاً من أن تتناقص وبالتالي نستنتج أنه:

يمكن أن تكون التفاعلات الناشرة للحرارة تلقائية ولكن ليس كل تفاعل تلقائي ناشراً للحرارة حيث يمكن أن يكون ناشراً للحرارة وغير تلقائي كما يمكن أن يكون التفاعل ماصاً للحرارة وتلقائياً.

وبالآتي نستنتج أن تغيرات الأنتالبية ليست كافية للتنبؤ بتلقائية عملية ما من عدمها. ويجب البحث عن خاصية ترموديناميكية تساعد في ذلك، تسمى هذه الخاصية بالأنتروبية (entropy) ويُرمز لها بـ S وهي مقياس مباشر لحالة عدم الانتظام والفوضى بين الجسيمات (ذرات، جزيئات...) المكونة لنظام ما، والتي تعطي جواباً لحدوث التفاعلات السابقة مثل: عند تفكك  $\text{N}_2\text{O}_5$  نجد أن جزيئات  $\text{NO}_2$  و  $\text{O}_2$  أقل انتظاماً من  $\text{N}_2\text{O}_5$  ، كذلك جزيئات الماء في الحالة البخارية تكون أقل انتظاماً من  $\text{H}_2\text{O}$  في الحالة السائلة كما هو موضح بالشكل الآتي:



يتضح مما سبق أن الاتجاه المفضل للتغير هو الاتجاه الذي تزداد فيه درجة الفوضى أو عدم الانتظام. ويُقاس التغير في الأنتروبية لأي عملية يتم فيها تغير الجملة من حالته الابتدائية إلى النهائية:

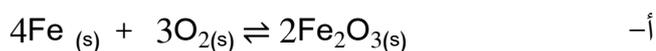
$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ (\text{نواتج}) - \sum S^\circ (\text{متفاعلة})$$

وإن الأنتروبية لأي مادة نقية عند الدرجة 0K يساوي الصفر.  $S^\circ$  تمثل قيمة الأنتروبية في الشروط النظامية ( $1\text{atm}, 25^\circ\text{C}$ )، يوضح الجدول (5-2) قيم الأنتروبية القياسية لبعض العناصر والمركبات:

الجدول (2-5) قيم الأنتروبية القياسية لبعض العناصر والمركبات

الصيغة	S° (J/mol.K)	الصيغة	S° (J/mol.K)
H <sub>2(g)</sub>	130.6	CCl <sub>4(l)</sub>	214.4
Na <sub>(s)</sub>	51.4	HCN <sub>(g)</sub>	201.7
NaCl <sub>(s)</sub>	72.1	Br <sub>2(l)</sub>	152.2
Ca <sub>(s)</sub>	41.6	I <sub>2(s)</sub>	116.1
Ca <sup>+2</sup> <sub>(aq)</sub>	-55.2	Ag <sub>(s)</sub>	42.7
C <sub>(graphite)</sub>	5.7	AgCl <sub>(s)</sub>	96.1
CH <sub>4(g)</sub>	186.1	CO <sub>(g)</sub>	197.5
CH <sub>3OH(g)</sub>	127	NH <sub>3(g)</sub>	193
N <sub>2O<sub>4(g)</sub></sub>	304.3	NO <sub>2(g)</sub>	240.5
CCl <sub>4(g)</sub>	214.4	O <sub>2(g)</sub>	205.0
Si <sub>(s)</sub>	18.0	O <sub>3(g)</sub>	238.8
SiO <sub>2(s)</sub>	41.5	H <sub>2O(l)</sub>	69.9
Pb <sub>(s)</sub>	64.8	H <sub>2S(g)</sub>	205.6
PbS <sub>(s)</sub>	91.3	F <sub>2(g)</sub>	202.7
CCl <sub>4(g)</sub>	309.7	HF <sub>(g)</sub>	173.7

مثال (3-5): احسب التغير في الأنتروبية القياسية للتفاعلات الآتية:



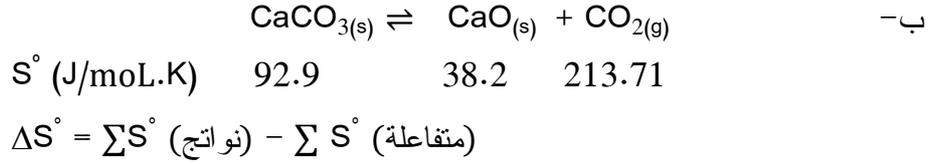
$$S^\circ \text{ (J/mol.K)} \quad 4(27,3) \quad 3(205) \quad 2(87,4)$$

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ \text{ (نواتج)} - \sum S^\circ \text{ (متفاعلة)}$$

$$\Delta S^\circ = [2S^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3)] - [4S^\circ (\text{Fe}) + 3S^\circ (\text{O}_2)]$$

$$\Delta S^\circ = [2(87.4)] - [4(27.3) + 3(205)]$$

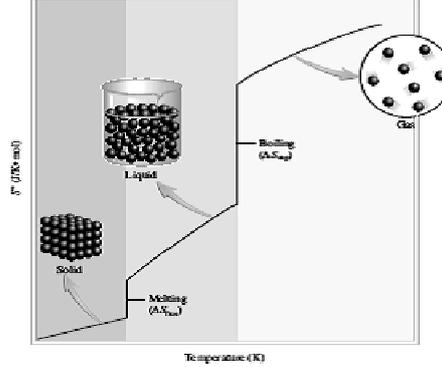
$$\Delta S^\circ = -549.4 \text{ J/K}$$



بتعويض قيم  $S^\circ$  في العلاقة:

$$\Rightarrow \Delta S^\circ = 159 \text{ J/K}$$

يلاحظ أن قيمة  $\Delta S^\circ$  ليس من الضروري أن تكون موجبة من أجل أن يحدث التفاعل تلقائياً و يمكن أن تكون موجبة أو سالبة، حيث يلاحظ انخفاض كبير في  $\Delta S^\circ$  في حالة صدأ الحديد (المثال أ)، أما في الحالة (ب) فنلاحظ زيادة كبيرة في الأنثروبية لأنه أنتج كمية من الغاز نتيجة تفكك  $\text{CaCO}_3$ . بشكل عام يمكن القول إن الزيادة في العدد الكلي للجزيئات أو الشوارد خلال التفاعل يكون مترافقاً بزيادة في الأنثروبية للنظام. وتزداد الأنثروبية مع زيادة درجة الحرارة بدءاً من درجة الصفر المئوية كما هو موضح في الشكل الآتي:



### 5-2-3- طاقة جيبس الحرة Gibbs Free Energy:

وجدنا مما سبق أن أي عملية تلقائية يجب أن تكون مصحوبة بزيادة في الأنثروبية  $\Delta S$ ، أيضاً فإن التغير في كل من الأنثروبية والانتالبية يمكن أن يساعد في تحديد اتجاه التفاعل، لذلك يلزم أن نعرف خاصية ترموديناميكية أخرى تجمع بين الأنثروبية والانتالبية من أجل تحديد ما إذا كان تفاعل ما تلقائياً، وهذه الخاصية تسمى طاقة جيبس الحرة و يرمز لها بـ  $G$ ، وتعطى بالمعادلة الآتية:

$$G = H - T \cdot S \quad \dots(1)$$

ويمكن أخذ التغير في الطاقة الحرة  $\Delta G$  للنظام عند ضغط و درجة حرارة ثابتين،

وبالآتي تصبح المعادلة:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \dots\dots(2)$$

إذا كانت :  $\Delta G < 0$  التفاعل تلقائي عند كل درجات الحرارة

$\Delta G > 0$  التفاعل غير تلقائي (ماص للطاقة)

$\Delta G = 0$  التفاعل توازني

تبعاً للعلاقة 2 فإن إشارة  $\Delta G$  تتعلق بإشارة كل من  $\Delta H$  و  $\Delta S$  وكذلك بدرجة الحرارة، ونميز أربع حالات ممكنة:

-  $\Delta H < 0$  و  $\Delta S > 0$ : التحول ناشر للحرارة حيث يقدم حرارة للوسط الخارجي

الذي تزداد أنتروبيته، كما تزداد أنتروبية الجملة،  $\Delta G < 0$  مهما كانت درجة

الحرارة، مثل تفكك الماء الأكسجيني:  $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$

-  $\Delta H < 0$  و  $\Delta S < 0$ : تتعلق إشارة  $\Delta G$  بدرجة الحرارة والتحول تلقائي فقط عند

درجة حرارة أقل من درجة الحرارة التي يكون عندها  $\Delta G = 0$ . مثل تجمد الماء

تلقائي فقط عند درجة حرارة أقل من 273K (درجة حرارة التوازن بين الجليد والماء).

-  $\Delta H > 0$  و  $\Delta S < 0$ : ويكون التحول ماصاً للحرارة ويُرافق بانخفاض أنتروبية

الجملة، وفي هذه الحالة  $\Delta G$  موجبة دوماً والتحول لا يمكن أن يكون تلقائياً، مثل

تشكل الأوزون من الأكسجين:  $3O_2 \rightleftharpoons 2O_3$

-  $\Delta H > 0$  و  $\Delta S > 0$ : في هذه الحالة تتعلق إشارة  $\Delta G$  بدرجة الحرارة والتحول لا

يكون تلقائياً إلا عند درجة حرارة أعلى من قيمة  $T$  التي تعدم العلاقة  $\Delta H - T\Delta S$ .

مثل غليان الماء فقط عند درجة حرارة أعلى من 373K و 1atm.

#### 5-2-4- طاقة جيبس الحرة القياسية Standard Gibbs Free Energy:

وتعرف بأنها عبارة عن التغير في الطاقة الحرة في أثناء تشكل مول واحد من

مركب من عناصره الأولية في حالتها القياسية (أي أن  $\Delta G_f^\circ$  لأي عنصر في حالته

القياسية يساوي الصفر). وتأخذ العلاقة 2 في الحالة القياسية الشكل الآتي:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G^\circ (\text{نواتج}) - \sum \Delta G^\circ (\text{متفاعلة})$$

يبين الجدول (3-5) قيم طاقة التشكيل الحرة القياسية لبعض المركبات في الدرجة :25°C

الجدول (3-5) قيم طاقة التشكيل الحرة القياسية لبعض المركبات

العنصر أو المركب	$\Delta G^\circ$ KJ/mol	العنصر أو المركب	$\Delta G^\circ$ KJ/mol
H <sub>2(g)</sub>	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sub>(l)</sub>	-174.8
NaCl <sub>(s)</sub>	-348	SiO <sub>2(s)</sub>	-856.5
CaO <sub>(s)</sub>	-603.5	NH <sub>3(g)</sub>	-16.4
CaCO <sub>3(s)</sub>	-1128.8	N <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	103.6
C(Graphite)	0	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-228.6
C(diamond)	2.9	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	-237.2
CO <sub>(g)</sub>	-137.2	O <sub>(g)</sub>	0
CO <sub>2(g)</sub>	-394.4	F <sub>2(g)</sub>	0
CH <sub>4(g)</sub>	-50.8	HCl <sub>(g)</sub>	-95.3
CH <sub>3</sub> OH <sub>(g)</sub>	-166.2	AgF <sub>(s)</sub>	-185
CCl <sub>4(g)</sub>	-53.7	AgCl <sub>(s)</sub>	-109.7

مثال(4-5): احسب  $\Delta G_r^\circ$  في الشروط النظامية للتفاعل الآتي :



$$\Delta H_f^\circ (\text{KJ/mol}) \quad \pm 0 \quad \pm 0 \quad 2(-45.9)$$

$$S^\circ \text{ J/K.mol} \quad 191.5 \quad 3(130.6) \quad 2(193)$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S^\circ \quad (1) \quad \text{الحل:}$$

نحسب كلاً من  $\Delta H_r^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  ثم نعوض في العلاقة (1):

$$\Delta H_r^\circ = -91.8 \text{ KJ}$$

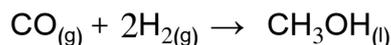
$$\Delta S^\circ = -200 \text{ J/k}$$

نعوض في العلاقة 1:

$$\Delta G_r^\circ = -91.8 - (298)(-200 \times 10^{-3}) = -32.2 \text{ KJ}$$

(تم تحويل قيمة الأنتروبية من J ← KJ).

مثال (5-5): احسب  $\Delta G_r^\circ$  في الشروط النظامية لتفاعل تشكيل الميثانول:



$$\Delta H_f^\circ (\text{KJ/mol}) \quad -110.52 \quad \pm 0 \quad -239$$

$$S^\circ \text{ KJ/K.mol} \quad 0.1979 \quad 2(0.130) \quad 0.1272$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{نواتج}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{متفاعلة}) \quad \text{الحل:}$$

$$= -239 - (-110.52)$$

$$\Rightarrow \Delta H_r^\circ = -128.48 \text{ KJ}$$

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ (\text{نواتج}) - \sum S^\circ (\text{متفاعلة})$$

$$\Delta S^\circ = [0.1272 - [0.1979 + 2(0.130)]]$$

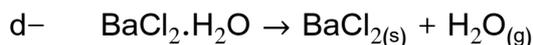
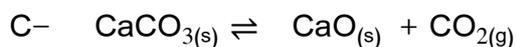
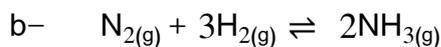
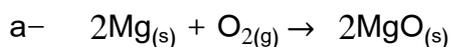
$$\Rightarrow T \cdot \Delta S^\circ = -98.9 \text{ KJ}$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S^\circ \quad \text{نعوض في العلاقة:}$$

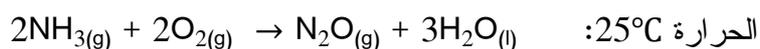
$$\Rightarrow \Delta G_r^\circ = -29.05 \text{ KJ}$$

#### تمارين الفصل الخامس

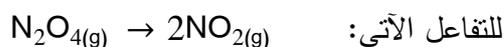
1- هل التغير في الأنثروبية في كل تفاعل من التفاعلات الآتية: موجب أو سالب؟ وهل يزداد عدم الانتظام أو ينقص في كل تفاعل من التفاعلات:



2- استعن بالجدول (3-5) مبيناً فيما إذا كان التفاعل الآتي تلقائياً أم لا عند درجة



3- أ- استعن بالجدول (2-5) لحساب التغير القياسي في الأنثروبية المصاحب



ب- إذا علمت التغير القياسي للتفاعل في الأنثروبية:  $\Delta H_r^\circ = 58.04 \text{ KJ}$

فاحسب التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل عند الدرجة  $25^\circ\text{C}$ .

## الفصل السادس

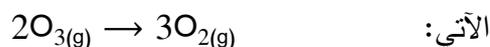
### الحركية الكيميائية

#### 6-1- مقدمة Introduction:

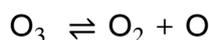
تهتم الحركية الكيميائية بدراسة إمكانية حدوث تفاعل ما خلال فترة زمنية محددة. ووجد بالتجربة أن التفاعلات الكيميائية تختلف في سرعاتها، وللتحكم بسرعة التفاعل لا بد من معرفة العوامل التي تؤثر في سرعة التفاعل. أيضاً، الدراسة الحركية التي تتم على سرعة التفاعل تعطي فهم أعمق لآلية التفاعل. والتفاعلات الكيميائية نوعان، متجانسة وغير متجانسة:

أما التفاعلات المتجانسة فتتم في وسط متجانس (في طور غازي أو سائل مثلاً)، بينما تجري التفاعلات غير المتجانسة بين الأطوار، مثل: صلب وسائل أو سائل وغاز..... الخ. تعرف سرعة التفاعل الكيميائي المتجانس بأنها تغير كمية المادة الداخلة أو الناتجة خلال واحدة الزمن وفي واحدة حجم الجملة. أما سرعة التفاعل الكيميائي غير المتجانس فهي تغير كمية المادة الداخلة أو الناتجة خلال واحدة الزمن وعلى واحدة سطح الطور.

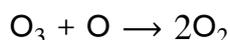
تصنف التفاعلات الكيميائية الحادثة باتجاه واحد (الأولية) من وجهة النظر الحركية إما بدلالة جزيئية التفاعل أو مرئية التفاعل. وتعرف جزيئية التفاعل الأولي بأنها عبارة عن مجموع أعداد ذرات أو جزيئات أو أيونات المتفاعلة كما في التفاعل



يحدث التفاعل وفق الآلية الآتية:



وهو عبارة عن تفاعل أحادي الجزيئية (unimolecular) بسبب اشتراك جزيء واحد فقط هو الأوزون  $\text{O}_3$ .

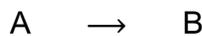


وهو عبارة عن تفاعل ثنائي الجزيئية (bimolecular) لأن المواد المتفاعلة تتكون من جزيء  $\text{O}_3$  وذرة أكسجين.

والجدير بالذكر أن معظم التفاعلات الأولية هي إما أحادية الجزيئية أو ثنائية الجزيئية ونادراً ما يوجد تفاعلات ثلاثية الجزيئية (termolecular) أو أكثر.

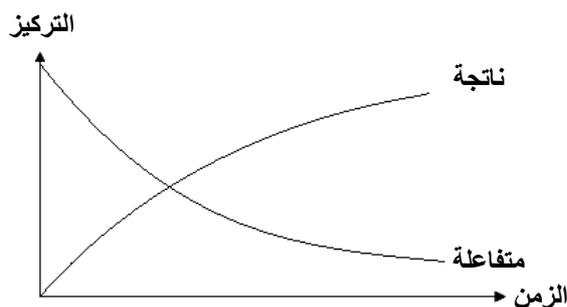
### 6-2- سرعة التفاعل الكيميائي :Rate of Chemical Reaction

تعرف بأنها التغير في تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة مع الزمن، بشكل عام يعبر عن أي تفاعل كيميائي كما يأتي:



مواد ناتجة      مواد متفاعلة

يبين الشكل (6-1) تغير تركيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة مع الزمن .



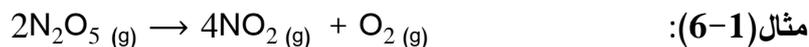
الشكل (6-1) تغير تركيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة مع الزمن

ويمكن حساب معدل سرعة التفاعل خلال زمن ما كما يأتي :

$$\text{معدل سرعة التفاعل} = \frac{\text{التغير في التركيز (مولار)}}{\text{التغير في الزمن (ثانية)}}$$

$$rate = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

وبالآتي يمكن متابعة ومعرفة مراحل التفاعل في أزمنة مختلفة.



$$\text{معدل سرعة التفاعل} = - \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}$$

يبين الجدول الآتي : تغير تركيز  $N_2O_5$  مع مرور الزمن :

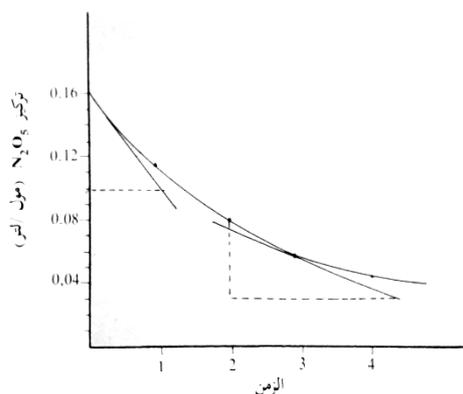
السرعة اللحظية moL/L . min	معدل السرعة moL/L . min	تركيز N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> moL/L	الزمن time(min)
0.060		0.160	0
0.039	0.047	0.113	1
0.028	0.033	0.080	2
0.020	0.024	0.056	3

يمكن حساب معدل السرعة خلال الدقيقة الأولى كما يأتي:

$$\text{معدل السرعة} = \frac{-\Delta [N_2O_5]}{\Delta t} = \frac{(0,113-0,160)}{(1-0)} = 0,0477 \text{ moL/L. min}$$

يلاحظ أن معدل سرعة التفاعل يتناقص تدريجياً مع استمرار حدوث التفاعل أي مع نقصان تركيز المواد المتفاعلة وفي لحظة معينة يتوقف التفاعل، أي لا يوجد تغير في التركيز مع مرور الزمن.

وإذا كانت  $\Delta t$  قصيرة جداً فنحصل عندها على سرعة التفاعل عند زمن محدد، برسم تركيز N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> مع الزمن نحصل على المنحني الآتي:

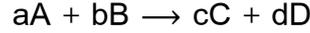


$$\text{عندما } t = 0 \leftarrow \text{السرعة الابتدائية} = \frac{-(0,10-0,16)}{1-0} = 0.060 \text{ moL/L. min}$$

بعد زمن ثلاث دقائق  $t = 3 \leftarrow$  ميل المماس الثاني يساوي السرعة اللحظية عند هذا الزمن :

$$\text{السرعة اللحظية} = \frac{-(0,03-0,07)}{4,1-2} = 0.019 \text{ moL/L. min}$$

ويمكن تحديد سرعة التفاعل الكيميائي من خلال معرفة تغير تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة مع الزمن من أجل التفاعل العام الآتي:



$$\text{معدل سرعة التفاعل} = -\frac{1}{a} \times \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \times \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \times \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \times \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

بالعودة إلى المثال السابق :

$$\text{معدل سرعة التفاعل} = -\frac{1}{2} \times \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \times \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

وعندما تقترب القيمة  $\Delta t$  من الصفر تصبح العلاقة :

$$\text{حيث } \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \text{ ميل المماس يمثل معدل سرعة التفاعل خلال فترة زمنية محددة.}$$

$$\text{ميل المماس يمثل معدل سرعة التفاعل خلال زمن محدد.}$$

وبالآتي يمكن كتابة علاقة معدل سرعة التفاعل كما يأتي :

$$\text{السرعة اللحظية للتفاعل} = -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{b} \times \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \times \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \times \frac{d[D]}{dt}$$

ويجب التنبيه على أن قيم السرعة اللحظية أكثر دقة من قيم معدل السرعة.

وبمعرفة قيم معدل سرعة التفاعل ينتج القانون الآتي :

$$rate = \frac{1}{a} r_{(A)} = \frac{1}{b} \times r_{(B)} = \frac{1}{c} \times r_{(C)} = \frac{1}{d} \times r_{(D)}$$

**مثال(2-6):**



يبلغ معدل سرعة استهلاك  $N_2O_5$  عند الدقيقة الأولى 0.047 M/L.min، يمكن

إيجاد سرعة إنتاج  $NO_2$  وسرعة إنتاج  $O_2$  عند الزمن نفسه كما يأتي:

$$-\frac{1}{2} \times \frac{\Delta [N_2O_5]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \times \frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta [O_2]}{\Delta t}$$

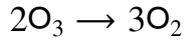
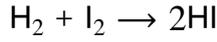
$$1/2 r_{(N_2O_5)} = 1/4 r_{(NO_2)} = r_{(O_2)}$$

$$\frac{1}{2} r_{(N_2O_5)} = \frac{1}{4} r_{(NO_2)}$$

$$r_{(N_2O_5)} = \frac{4}{2} r_{(NO_2)} = \frac{4}{2} \times 0.047$$

$$r_{(N_2O_5)} = 0.094 \text{ M/L} \cdot \text{min}$$

أمثلة: تحديد سرعة التفاعلات الكيميائية بدلالة المواد المتفاعلة وتكون المواد الناتجة:



$$r = - \frac{d[H_2]}{dt} = - \frac{d[I_2]}{dt} = + \frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt}$$

$$r = - \frac{1}{2} \frac{d[O_3]}{dt} = + \frac{1}{3} \cdot \frac{d[O_2]}{dt}$$

### 3-6- العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل: Factors Affecting reaction Rate

لقد وجد نتيجة التجارب أن سرعة التفاعل الكيميائي تعتمد بشكل عام على العوامل الآتية:

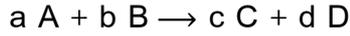
- تراكيز المواد المتفاعلة أو بعضها.
- تركيز الحافز، المثبط، المذيب.
- درجة الحرارة.
- الضغط .

بالإضافة إلى عوامل أخرى مثل: الإشباع و سطح التماس في الجمل غير المتجانسة.

### 4-6- قانون سرعة التفاعل الكيميائي حسب نظرية التصادم - مرتبة التفاعل -

وثابت سرعة التفاعل:

يمكن تحديد سرعة التفاعل الكيميائي حسب نظرية التصادم، لدينا التفاعل العام:



تتعلق سرعة التفاعلات المتجانسة بعدد التصادمات بين المواد المتفاعلة في واحدة الزمن. ويعبر عنها كما يأتي:

$$r = K_{(T)} [A]^a [B]^b$$

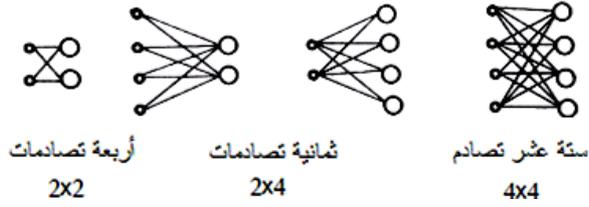
حيث إن :  $a + b =$  مرتبة التفاعل

[A] ، [B] تراكيز المواد المتفاعلة

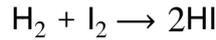
$K_{(T)}$  ثابت سرعة التفاعل

$$r = k \text{ من أجل } [A] = [B] = 1$$

فيتعلق ثابت السرعة بطبيعة المواد المتفاعلة ودرجة الحرارة والوسيط أيضاً، أما سرعة التفاعلات الكيميائية فتتوقف على طبيعة المواد المتفاعلة وتراكيزها ودرجة الحرارة والوسيط وسطح التماس وغيرها. تركز نظرية التصادم على عدد التصادمات التي تتم في زمن معين، والذي يزداد بزيادة عدد الجزيئات (التركيز):



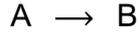
من ذلك نستنتج أن عدد التصادمات يتناسب طردياً مع تراكيز المواد المتفاعلة، وهو يساوي حاصل جداء تركيز المادة A في تركيز المادة B.  
مثال(3-6): لدينا التفاعل الآتي:



بالتجربة تبين أن قانون سرعة التفاعل هو:  $rate = K [H_2] \cdot [I_2]$ . فأوجد مرتبة التفاعل للمواد المتفاعلة، ومرتبة التفاعل الكلية.

الحل: مرتبة التفاعل لـ  $H_2 = 1$  مرتبة التفاعل لـ  $I_2 = 1$   
مرتبة التفاعل الكلية  $= 1+1 = 2$  أي من المرتبة الثانية.

مثال(4-6): إذا كان لدينا التفاعل الآتي:



وعند مضاعفة التركيز سوف تتضاعف سرعة التفاعل، فكم تصبح مرتبة التفاعل للمادة A.

قانون سرعة التفاعل الافتراضية قبل التغيير  $\text{rate} = K[A]^X$

قانون سرعة التفاعل الافتراضية بعد التغيير  $2\text{rate} = K(2[A])^X$

بقسمة المعادلة الثانية على الأولى:

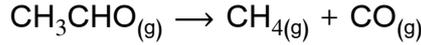
$$\frac{2\text{rate}}{\text{rate}} = \frac{K(2[A])^X}{K[A]^X}$$

$$\Rightarrow \frac{2\text{rate}}{\text{rate}} = \frac{K2^X \cdot [A]^X}{K[A]^X}$$

$$\Rightarrow 2 = (2)^X \Rightarrow X = 1$$

وهذا يعني أن مرتبة التفاعل للمادة (A) من المرتبة الأولى.

مثال(5-6): لدينا التفاعل الآتي:



إذا علمت أن سرعة تفكك الأسيت ألدهيد تتغير مع التركيز تبعاً للجدول الآتي:

السرعة الابتدائية mol/L.s	التركيز الأولي للأسيت ألدهيد mol/L	تجربة
0.085	0.1	1
0.340	0.2	1

حدد تبعاً للمعطيات في الجدول رتبة سرعة التفاعل وقانونها، ثم احسب ثابت سرعة التفاعل.

$$\text{Rate} = K[\text{CH}_3\text{CHO}]^X$$

نفرض أن قانون سرعة التفاعل:

من أجل التجربة (1) يكون قانون سرعة التفاعل:

$$0.085 = K[0.1]^x$$

من أجل التجربة (2) يكون قانون سرعة التفاعل:

$$0.340 = K[0.2]^x$$

بقسمة المعادلة (2) على المعادلة (1) نحصل على:

$$\frac{0.340}{0.085} = \left(\frac{0.2}{0.1}\right)^x$$

وبحل المعادلة نحصل على:

$$4 = 2^x$$

$$x = 2$$

وهذا يعني أن التفاعل من المرتبة الثانية:

$$\text{Rate} = K[\text{CH}_3\text{CHO}]^2$$

$$K = \frac{\text{Rate}}{[\text{CH}_3\text{CHO}]^2} = \frac{0.085}{(0.10)^2} = 8.5 \text{ molL}^{-1}\text{L.S}^{-1}$$

6-5- الدراسة الحركية لقانون السرعة من المرتبة الأولى:

### The Kinetic Study for First order Reaction

ليكن لدينا التفاعل من المرتبة الأولى:



يمكن كتابة قانون سرعة التفاعل كما يأتي:

$$r = \frac{d[A]}{dt} = K[A] \quad (1)$$

بإجراء التكامل من  $t=0$  إلى  $t$  ومن  $[A]_0$  إلى  $[A]$  ينتج:

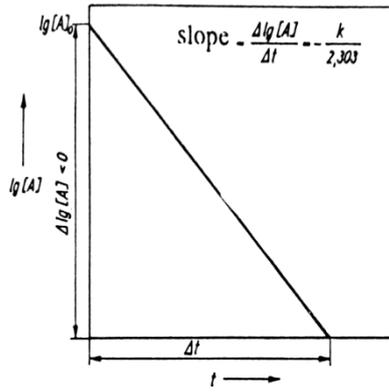
$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{dt} = K \int_{t=0}^t dt \Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = Kt \quad (2)$$

$$\Rightarrow \log \frac{[A]_0}{[A]_t} = \frac{K}{2,303} t \quad (3)$$

وبترتيب المعادلة نحصل على:

$$\log[A]_t = \left(-\frac{K}{2,303}\right)t + \log[A]_0$$

وهي معادلة خط مستقيم ميله  $-\frac{K}{2,303}$  كما يوضحه الشكل (2-6):



الشكل (2-6)

يمكن كتابة العلاقة 2 وفق الآتي:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt} \quad (4)$$

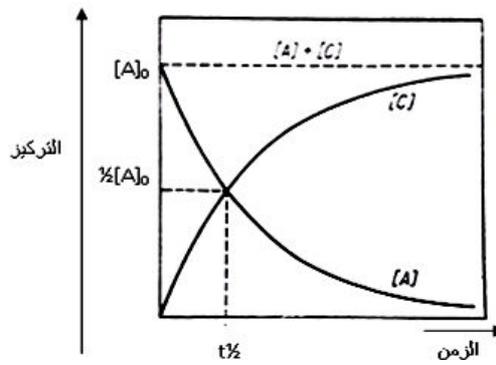
بفرض أن المادة A تعطي C وأن تركيز C في  $t = 0$  يساوي الصفر فتتحقق في كل لحظة من التفاعل المساواة:

$$[A] + [C] = [A]_0 \quad (5)$$

يحسب تركيز [C] بتعويض 4 في 5:

$$[C] = [A]_0 - [A] = [A]_0 \cdot (1 - e^{-kt})$$

يزداد تركيز C وفق تابع أسي من  $[C] = 0$  في الزمن  $t = 0$  إلى التركيز  $[C] = [A]$  في اللحظة  $t = 0$  أي في نهاية التفاعل كما في الشكل (3-6):



الشكل (3-6) تغير تركيز التفاعل من المرتبة الأولى

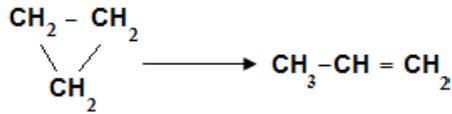
في أغلب الأحيان تقدر سرعة التفاعل الكيميائي بنصف عمر المادة  $t_{1/2}$  وهو الزمن اللازم لأن ينخفض تركيز المادة المتفاعلة إلى نصف قيمته الأساسية، وبتعويض  $[A]_t = 1/2 [A]_0$  عند الزمن  $t = t_{1/2}$  في العلاقة 2:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = Kt$$

$$\ln \frac{[A]_0}{1/2 [A]_0} = K t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{K} \ln 2 = \frac{[A]_0}{[A]_{0/2}} = \frac{1}{K} \ln 2$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{0,693}{K}$$

مثال (6-6): إذا كان تحول حلقي البروبان إلى بروبان في الطور الغازي:



عند درجة حرارة  $250^\circ\text{C}$  تفاعلاً من المرتبة الأولى وثابت سرعة التفاعل عند هذه الدرجة يساوي  $6.71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ، وكان التركيز الابتدائي للبروبان الحلقي  $0.25\text{M}$  فاحسب:

أ- تركيزه بعد 4.5 دقيقة.

ب- الفترة الزمنية اللازمة لخفض تركيز البروبان الحلقي من  $0.25\text{M}$  إلى  $0.15\text{M}$ .

ت- الزمن اللازم من أجل أن يتحول 72% من التركيز الابتدائي.

ث- نصف عمر البروبان.

الحل: بتطبيق العلاقة 2:

أ-

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = Kt \Rightarrow \ln \frac{0,25}{[A]_t} = 6.71 \times 10^{-4} \times 4.5 \frac{60}{1}$$

$$\Rightarrow [A]_t = 0.21 \text{ mol/L}$$

$$t = 13 \text{ min}$$

ب- باستخدام العلاقة 2: يمكن حساب الزمن t:

ت- أيضاً من العلاقة 2:

$$t = \frac{1}{K} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]_t}$$

يفترض أن التركيز الحقيقي للمادة المتفاعلة يساوي 1M، وهكذا فإن تركيز البروبان الحلقي بعد زمن قدره t يساوي 0.72-1M أو 0.28M وبالتعويض في العلاقة السابقة نجد:

$$t = \frac{1}{K} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = 32 \text{ min}$$

ث- لحساب نصف عمر البروبان نستخدم العلاقة:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{0.693}{K}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = 17.20 \text{ min}$$

## 6-6- الدراسة الحركية لقانون السرعة من المرتبة الثانية:

### The Kinetic Study for Second order Reaction

يكون التفاعل من المرتبة الثانية إذا تناسبت سرعته مع مربع تركيز واحدة فقط من المادة المتفاعلة أو تتناسب مع جداء تركيزي اثنتين من المواد المتفاعلة:



$$r = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = K[A]^2 \quad (6)$$

$$K = \frac{1}{2[A]^{2-1}} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{(\text{mol/L})S}$$

بإجراء تكامل للعلاقة (6) نجد أن:

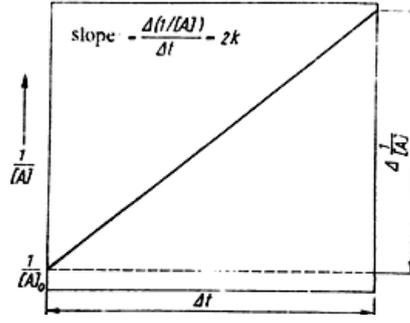
$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = 2K \int_{t=0}^t dt$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2K \Rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{1 + 2[A]_0 K t} \quad (7)$$

بتعويض  $[A] = \frac{1}{2} [A]_0$  في العلاقة (7) نحصل على نصف عمر المادة  $t_{1/2}$ :

$$t_{1/2} = \frac{1}{2K[A]_0} \quad (8)$$

يمكن تمثيل العلاقة (7) بيانياً في الإحداثيات  $1/[A]$  / t حيث يتم الحصول على مستقيم ميله 2K:



نلخص فيما يأتي حركيات التفاعلات من المرتبة- صفر ومن المرتبة- الأولى و المرتبة- الثانية، ضمن الجدول الآتي:

مرتبة التفاعل	قانون السرعة	علاقة التركيز بالزمن	معدل نصف العمر
0	Rate = k	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	Rate = k[A]	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	$\frac{0.693}{k}$
2	Rate = k[A] <sup>2</sup>	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{k[A]_0}$

### 6-7 - علاقة أرينيوس مع ثابت سرعة التفاعل وطاقة التنشيط:

#### Arrhenius Relation with Constant Reaction Rate and Activation Energy

وجد أرينيوس عام 1889 علاقته التي تربط بين ثابت سرعة التفاعل ودرجة الحرارة وطاقة التنشيط.

$$K = A e^{-E_a/RT} \quad (9)$$

حيث إن : K ثابت سرعة التفاعل ،  $E_a$  طاقة التنشيط .

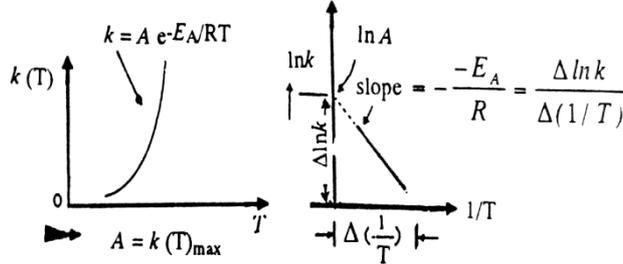
R ثابت الغازات العام ، T درجة الحرارة المطلقة.

A ثابت أرينيوس يدعى معامل التردد (frequency factor).

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\log K = \log A - \frac{E_a}{2,303 RT} \quad (10)$$

ويستفاد من العلاقة (10) في تحديد طاقة تنشيط التفاعلات الكيميائية، وذلك برسم منحنٍ بياني بين  $\ln K$  و  $\frac{1}{T}$ ، وتكون القيمة  $-\frac{E_a}{2,303 R}$  مساوية لظل زاوية ميل الخط البياني مع محور السينات كما يبين الشكل (4-6):

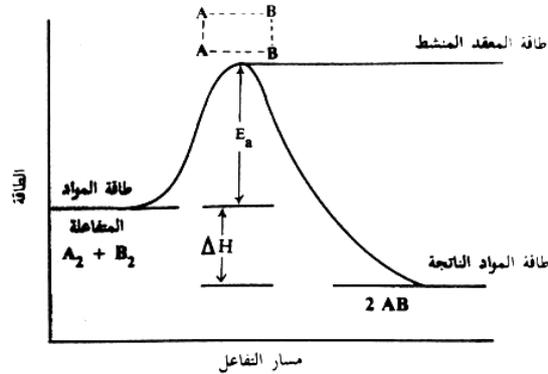


الشكل (4-6): ثابت سرعة التفاعل بدلالة T (علاقة أرينيوس)

$\ln K$  بدلالة  $\frac{1}{T}$

### 6-7-1- طاقة التنشيط Activation Energy

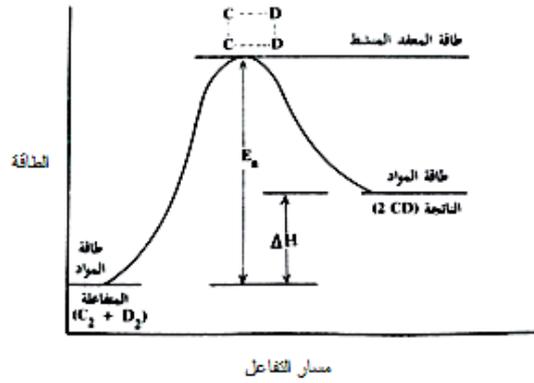
تعرف طاقة التنشيط بأنها الطاقة التي تحتاجها الجزيئات المتفاعلة كي يتفاعل بعضها مع بعض ويرمز لها بـ  $(E_a)$ ، وعندما تكون قيمتها كبيرة يكون التفاعل بطيئاً والعكس صحيح. يبين الشكل (5-6) منحنى طاقة التنشيط لتفاعل ناشر الطاقة:



الشكل (5-6) منحنى طاقة التنشيط لتفاعل ناشر الطاقة

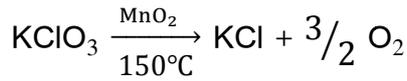
يمثل الفرق بين طاقة المواد الناتجة والمواد المتفاعلة حرارة التفاعل  $(\Delta H)$  وهي سالبة لأن  $E_{a2} > E_{a1}$  والتفاعل يكون على شكل ناشر للحرارة في هذه الحالة.

أما الشكل (6-6) فيمثل طاقة التنشيط لتفاعل ماص للحرارة:

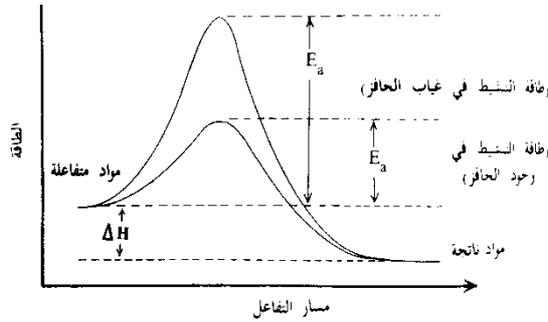


الشكل (6-6) طاقة التنشيط لتفاعل ماص للحرارة

بما أن  $E_{a2} > E_{a1}$  فنكون قيمة  $\Delta H$  موجبة (ماص للحرارة). وعند وجود حافز فإن التفاعل يحدث بسرعة أكبر وبالآتي يحتاج لطاقة تنشيط أقل من طاقة التنشيط اللازمة بغياب الحافز، مثال: تفكك الكلورات إلى الأكسجين بحضور  $MnO_2$  يتم في درجات حرارة أخفض نسبياً في حال غياب الحافز:



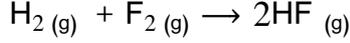
يبين الشكل (7-6) تأثير الحافز على طاقة التنشيط مع ملاحظة أن قيمة  $(\Delta H)$  لا تتغير لأنها تتوقف على الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والناجمة:



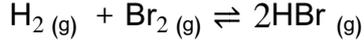
الشكل (7-6) تأثير الحافز على طاقة تنشيط التفاعل

## 6-8- التوازن الكيميائي Chemical equilibrium

يجب التطرق إلى التفاعلات العكوسة والتفاعلات غير العكوسة. التفاعلات غير العكوسة: وهي التفاعلات التي تحدث في اتجاه واحد فقط، ويتم استهلاك المواد المتفاعلة بشكل كامل كما في الشكل الآتي:

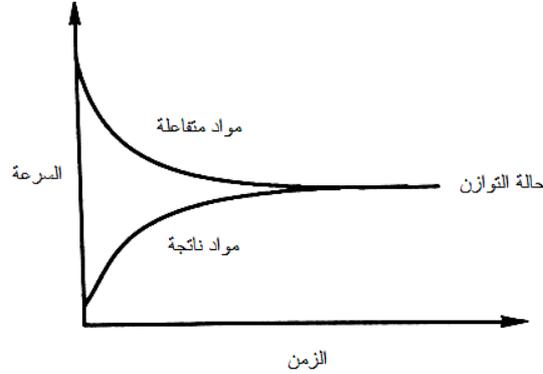


أما التفاعلات العكوسة: فهي التي تسير في اتجاهين متعاكسين، ويتم فيها استهلاك المواد المتفاعلة بشكل جزئي تبعاً للتفاعل الآتي:



أي يمكن للمواد الناتجة أن يتفاعل بعضها مع بعض لإعطاء المواد المتفاعلة من جديد.

حالة التوازن: هي الحالة التي تتساوى فيها سرعة التفاعلين العكسيين ولا تتغير بمرور الزمن. يبين الشكل (6-8) تغير سرعة التفاعلين العكسيين بتغير الزمن:

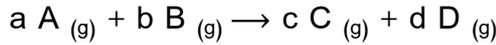


الشكل (6-8) تغير سرعة التفاعلين العكسيين بتغير الزمن

## 6-8-1- ثابت التوازن الكيميائي وقانون فعل الكتلة:

### Chemical Equilibrium Constant and Law of Mass Action

- ثابت التوازن: وهو مقدار ثابت يعبر عن حالة التوازن التي تصل إليها مجموعة من المواد المتفاعلة عكسياً عندما تتساوى سرعة التفاعلين العكسيين، ليكن لدينا التفاعل العام:



بفرض أن التفاعلين العكسيين يحدثان في خطوة واحدة.

سرعة التفاعل الأمامي  $r_1$ :

$$r_1 = K_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

وسرعة التفاعل العكسي  $r_2$ :

$$r_2 = K_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

وعند حالة التوازن فإن سرعة التفاعل الأمامي = سرعة التفاعل العكسي

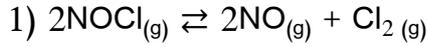
$$r_1 = K_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = r_2 = K_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

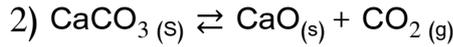
وهذا ما يعرف بقانون فعل الكتلة وثابت التوازن  $K$ . وعند استخدام التركيز يكون

ثابت التوازن  $K_c$ . أما عند استخدام وحدات الضغط فيكون ثابت التوازن  $K_p$

أمثلة: اكتب قانون ثابت التوازن للتفاعلات الآتية:



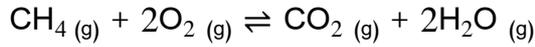
$$K_c = \frac{[NO]^2 \cdot [Cl_2]}{[NOCl]^2}, \quad K_p = \frac{P_{(NO)}^2 \cdot P_{(Cl_2)}}{P_{(NOCl)}^2}$$



$$K_c = [CO_2], \quad K_p = P_{(CO_2)}$$

- العلاقة بين  $K_p$  و  $K_c$ :

مثال (6-7): استنتج العلاقة بين  $K_p$  و  $K_c$  للتفاعل الآتي:



بتطبيق قانون فعل الكتلة:

$$K_c = \frac{[CO_2] \cdot [H_2O]^2}{[CH_4] \cdot [O_2]^2}, \quad K_p = \frac{P_{[CO_2]} \cdot P_{[H_2O]}^2}{P_{[CH_4]} \cdot P_{[O_2]}^2}$$

من المعادلة العامة للغازات:

$$PV = nRT$$

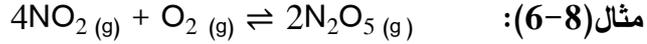
$$C = \frac{n}{V}$$

$$\Rightarrow P = CRT$$

نعوض في علاقة  $K_p$  فنجد أن:

$$K_p = \frac{[CO_2] RT \cdot [H_2O]^2 R^2 T^2}{[CH_4] RT \cdot [O_2]^2 R^2 T^2} = \frac{[CO_2] \cdot [H_2O]^2}{[CH_4] \cdot [O_2]^2} = K_c$$

$$\Rightarrow K_p = K_c$$



بالخطوات نفسها في المثال 1 نجد أن:

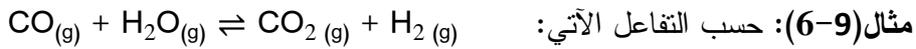
$$K_p = K_c (RT)^{3-}$$

حيث أن  $(\Delta n = -3)$

$(\Delta n = \text{مجموع عدد مولات المواد الناتجة} = \text{مجموع عدد مولات المواد المتفاعلة})$

ويمكن إيجاد العلاقة بين  $K_p$  و  $K_c$  بالقانون الآتي:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$



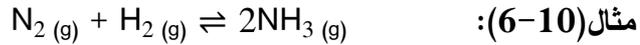
إذا علمت أن قيمة  $K_c$  تساوي 4 عند الدرجة  $50^\circ C$  احسب  $K_p$  عند الدرجة

نفسها؟

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = 2-2 = 0$$

$$K_p = K_c (RT)^0 = 4(RT)^0 = 4$$



$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_c (RT)^{-2}$$

$$\Delta n = 2-4 = -2$$

$$K_p = \frac{K_c}{R^2 T^2}$$

6-8-2- علاقة ثابت التوازن بدرجة الحرارة:

### Relation of Equilibrium Constant with Temperature

توصل العالم فانت هوف إلى علاقة تبين تأثير درجة الحرارة في ثابت التوازن

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H^*}{RT^2} \quad 11$$

بفرض أن  $H^*$  لا يتغير مع تغير درجة الحرارة في المجال المدروس وبمكاملة

العلاقة (11):

$$\ln K = -\frac{\Delta H^*}{RT} + C$$

$$\ln x = 2.303 \log x$$

$$\log \left( \frac{K_2}{K_1} \right)_P = -\frac{\Delta H^*}{2.303 R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

حيث  $K_1$  و  $K_2$  ثابتا التوازن عند درجتي الحرارة  $T_1$  و  $T_2$ .

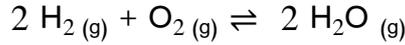
### 6-8-3- مبدأ لوشاتوليه Le Chatelier's Principle

وينص على أن:

إذا تعرضت جملة في حالة توازن لمؤشر خارجي (تركيز، درجة حرارة، ضغط)

فإن التوازن ينزاح عندئذ في الاتجاه الذي يساعد على إضعاف هذا المؤثر.

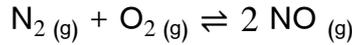
مثال(6-11):



بين أثر زيادة الضغط الكلي في حالة التوازن.

كل زيادة في الضغط سيؤثر في المواد المتفاعلة بشكل أكبر وبالتالي ينزاح التوازن نحو اليمين ، وأيضاً ستنقص كمية كل من  $\text{H}_2$  و  $\text{O}_2$  وزيادة الضغط أو بنقصانه على التفاعل لا يؤدي إلى تغير في قيمة  $K$ .

مثال(6-12): في التفاعل الآتي:



ما أثر العوامل الآتية في حالة التوازن وفي كمية ( $\text{O}_2$ ):

1- ارتفاع درجة الحرارة ، 2- انخفاض الضغط

الحل :

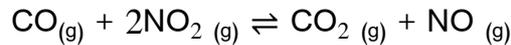
1- ينزاح التوازن نحو اليمين (باتجاه المواد الناتجة).

2- بما أن عدد مولات المواد المتفاعلة يساوي عدد مولات المواد الناتجة فإن انخفاض أو زيادة الضغط لا يؤثران في حالة التوازن.

بين أثر درجة الحرارة في حالة التوازن .

الحل : ينزاح التوازن نحو اليسار (المواد المتفاعلة).

مثال(6-13): حسب التفاعل الآتي:



ما أثر زيادة الضغط في حالة التوازن في المواد المتفاعلة والنتيجة حسب مبدأ لوشاتوليه وحسب علاقة ثابت التوازن.

الحل: حسب مبدأ لوشاتوليه: زيادة الضغط لا تؤثر في التوازن لأن زيادة الضغط تزيد تركيز المواد المتفاعلة والنتيجة معاً.

$$K_p = \frac{P_{(CO_2)}^2 \cdot P_{(NO)}}{P_{(CO)} \cdot P_{(NO_2)}^2}$$

حسب علاقة ثابت التوازن:

زيادة الضغط (نقصان حجم الوعاء إلى النصف) في التفاعل لا يؤثر في التوازن بسبب تضاعف ضغط كل غاز وبذلك تبقى قيمته كما هي:

$$K_p' = \frac{2P_{(CO_2)} \cdot 2P_{(NO)}}{2P_{(CO)} \cdot 2P_{(NO_2)}} = \frac{4}{4} \frac{P_{(CO_2)} \cdot P_{(NO)}}{P_{(CO)} \cdot P_{(NO_2)}}$$

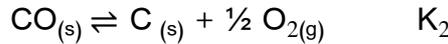
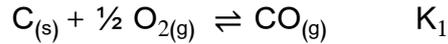
$$K_p = K_p'$$

مثال (6-14): حسب التفاعل الآتي:



المطلوب بين أثر زيادة درجة الحرارة في حالة التوازن، وكميات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة وقيمة ثابت التوازن  $K$ ؟

يمكن إيجاد ثابت التوازن بدلالة ثابت توازن آخر له علاقة به، كما يوضحه المثال:



نلاحظ أن التفاعل الثاني ناتج عن عكس التفاعل الأول  $\rightleftharpoons$  ثابت التوازن للتفاعل الثاني يكون:  $(K_1)^{-1} = \frac{1}{K_1} = K_2$ .

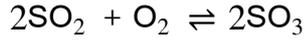
ويمكن أيضاً إيجاد ثابت التوازن بمعرفة عدد مولات أو تركيز أحد المواد المتفاعلة أو الناتجة عن التوازن، كما توضحه الأمثلة الآتية:

مثال (6-15): وُضع في وعاء حجمه (1L) كمية قدرها 6 mol  $SO_2$

و 4mol  $O_2$  وعند التوازن:



وجد أن كمية  $SO_3$  تساوي 4 mol احسب قيمة ثابت التوازن  $K_c$  لهذا التفاعل.



عدد المولات قبل التفاعل: 6 4 0

عدد مولات المواد المتفاعلة والناجمة:  $2x$   $x$   $2x$

عدد المولات المتبقية بعد التوازن:  $2x-6$   $x-4$   $2x$

التركيز بعد التوازن (الحجم 1L)  $2x-6$   $x-4$   $2x$

$$2x = 4 \Rightarrow x = 2$$

بعد حساب تراكيز  $\text{SO}_3$  ،  $\text{O}_2$  ،  $\text{SO}_2$  نجد أن قيمة ثابت التوازن:

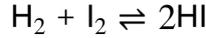
$$\Rightarrow K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{[4]^2}{[2]^2 \cdot [2]} = 2$$

- ويمكن إيجاد تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة عند التوازن بمعرفة ثابت التوازن والتراكيز الابتدائية:

مثال (16-6): عند مزج (1mol) من الهيدروجين ( $\text{H}_2$ ) مع (1 mol) من اليود ( $\text{I}_2$ ) في وعاء حجمه (10 L) ، احسب التفاعل الآتي:



احسب تراكيز كل من اليود والهيدروجين ويوديد الهيدروجين عند التوازن.



عدد المولات قبل التفاعل: 1 1 0

التغير في عدد المولات:  $x$   $x$   $2x$

عدد المولات عند التوازن:  $x-1$   $x-1$   $2x$

التركيز عند التوازن:  $\frac{x-1}{10}$   $\frac{x-1}{10}$   $\frac{2x}{10}$

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{\left[\frac{2x}{10}\right]^2}{\left[\frac{x-1}{10}\right] \cdot \left[\frac{x-1}{10}\right]} = 9$$

$$\frac{[2x]^2}{[x-1]^2} = 9$$

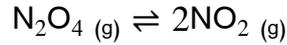
$$\Rightarrow \frac{2x}{x-1} = 3 \Rightarrow$$

$$2x = 3(x - 1) \Rightarrow x = 0.6$$

$$[HI] = \frac{2x}{10} = 0.12 \text{ mol/L}$$

$$[H_2] = [I_2] = \frac{x - 1}{10} = 0.04 \text{ mol/L}$$

مثال (17-6): لدينا التفاعل الآتي:



إذا علمت أن  $K_p = 0.359$  عند الدرجة  $700^\circ C$  احسب:

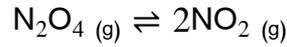
1-  $K_c$ .

2- إذا سخن  $1 \text{ mol}$  من غاز  $N_2O_4$  في وعاء حجمه  $10 \text{ L}$  عند الدرجة

$700^\circ C$ ، احسب تركيز كل من  $NO_2$  و  $N_2O_4$  عند التوازن.

الحل:  $\Delta n = 2 - 1 = 1$

$$K_p = K_c(RT)^{-1} \Rightarrow K_p = K_c RT \Rightarrow K_c = \frac{K_p}{RT}$$



عدد المولات قبل التفاعل

عدد مولات المواد المتفاعلة والناجئة

عدد المولات المتبقية عند التوازن

التركيز عند التوازن

$$4X^2 + 0,045X - 0.045 = 0$$

معادلة من المرتبة الثانية، بحل المعادلة نحصل على قيمة  $X$  :  $x=0,1$

$$\Rightarrow [NO_2] = 0.02 \text{ mol/L} , [N_2O_4] = 0.09 \text{ mol/L}$$

مثال (18-6): وعاء حجمه  $9.6 \text{ L}$  يحوي كمية قدرها  $4.2 \text{ mol}$  من غاز  $I_2$ ،

فإذا علمت أنه يتفكك عند الدرجة  $430^\circ C$  كما يأتي:

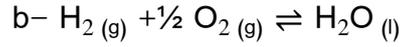
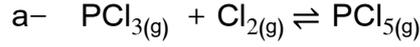


فاحسب تراكيز المواد عند التوازن؟

الحل: بإتباع الخطوات نفسها في المثال 15، يمكن الحصول على قيمة  $X$ :

$$X = 0,45 \Rightarrow [I_2] = 0.344 \text{ mol/L} , [I_2] = [Br_2] = 0.047 \text{ mol/L}$$

مثال(6-19): أوجد العلاقة بين  $K_p$  و  $K_c$  لكل من التفاعلين الآتيين:



الجواب:  $a- K_p = K_c (RT)^{-1}$  ،  $b- K_p = K_c (RT)^{-3/2}$  ،

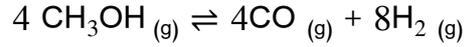
مثال(6-20): لدينا التفاعل الآتي:



فإذا علمت أن  $K_c = 2.7 \times 10^{-3}$  عند الدرجة  $800^\circ\text{C}$ ، فاحسب ضغط الغاز داخل

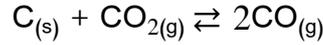
وعاء التفاعل عند الدرجة نفسها من الحرارة. الجواب: 0.237

مثال(6-21): استنتج العلاقة بين  $K_p$  و  $K_c$  للتفاعل الآتي:



الجواب:  $K_p = K_c \cdot (RT)^8$

مثال(6-22): لدينا التفاعل الآتي:



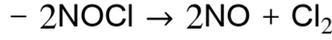
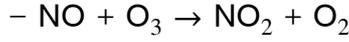
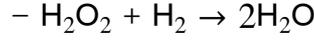
وجد عند التوازن أن كميات المواد في وعاء حجمه 2L هي كما يأتي:

0.13mol C ، 0.13mol  $\text{CO}_2$  ، 0.947mol CO

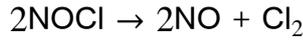
المطلوب: احسب ثابت التوازن  $K_c$  ؟ الجواب:  $K_c = 3.45$

## تمارين الفصل السادس

1- اكتب علاقة سرعة التفاعل في حالة تشكل المواد الناتجة واختفاء المواد المتفاعلة لكل مما يأتي:



2- لوحظ أن سرعة التفاعل الابتدائية في حالة التفاعل:



عند درجة الحرارة  $25^\circ\text{C}$  تعتمد على التركيز وفق الجدول الآتي:

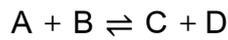
moL/L NOCl	السرعة الابتدائية $\text{moL.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
0.30	$3.6 \times 10^{-9}$
0.60	$1.44 \times 10^{-8}$
0.90	$3.24 \times 10^{-8}$

أ- اكتب قانون سرعة التفاعل.

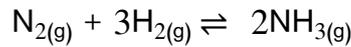
ب- احسب ثابت سرعة التفاعل.

ت- إذا زاد تركيز NOCl الابتدائي من 0.3M إلى 0.45M، فكم مرة ستتضاعف سرعة التفاعل؟

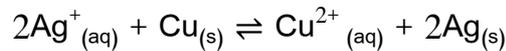
3- وضع في وعاء حجمه ليتر واحد كمية قدرها 6moL من مادة A، و 4moL من مادة B، إذا علمت أن قيمة  $K_c=2$  عند درجة حرارة معينة، فاحسب تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة حسب التفاعل:



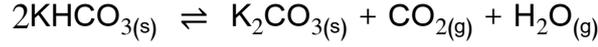
4- أ- كيف تؤثر زيادة تركيز النشادر في حالة التوازن للتفاعل:



ب- كيف يؤثر نقصان تركيز  $\text{Ag}^+$  في حالة التوازن للتفاعل:



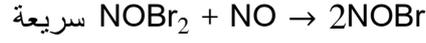
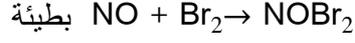
5- لدينا التفاعل الآتي:



إذا علمت أن  $K_p = 9$  فاحسب الضغط الجزئي لكل من  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$ ؟



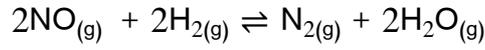
تتألف من خطوتين:



فاستنتج قانون سرعة التفاعل؟

7- وضع مزيج يتألف من 1mol من NO و 1.5mol من  $\text{H}_2$  و 0.1mol من

$\text{H}_2\text{O}$  في إناء حجمه 1L وكانت معادلة التفاعل عند حالة التوازن هي:



وكانت تركيز NO عند حالة التوازن 0.070M :

أ- احسب تركيز كل من  $\text{H}_2$  و  $\text{N}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  عند حالة التوازن.

ب- احسب قيمة  $K_c$ .

## الفصل السابع

### المحاليل و التوازن الشاردي فيها

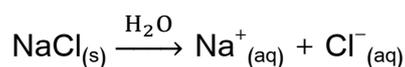
#### 7-1- مقدمة Introduction:

عندما تذوب بعض المواد في المحلات المناسبة تتشكل محاليل لها القدرة على نقل التيار الكهربائي، وذلك بسبب تفكك المادة المذابة إلى جسيمات مشحونة أطلق عليها أرينيوس اسم الشوارد ions. وتدعى الجسيمات المشحونة بشحنات موجبة بالشوارد الموجبة (كاتيونات) cations أما السالبة فتدعى بالشوارد السالبة (أنيونات) anions. تسمى المادة التي تتفكك إلى شوارد بالمادة الكهربية والمحلل يدعى بالمحلل الكهربي، من أهم المواد الكهربية الحموض، الأسس والأملاح.

#### 7-2- الكهليليات Electrolytes: وتقسّم إلى:

- الكهليليات القوية strong electrolytes: وهي المواد التي تنتشر بشكل

كلي في الماء، مثل: NaOH ، NaCl



- الكهليليات الضعيفة weak electrolytes: وهي المركبات التي تذوب في

الماء ولكنها تنتشر جزئياً مثل:  $\text{NH}_3$  و  $\text{CH}_3\text{COOH}$

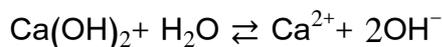


7-3- الحموض والأسس Acids and bases: وتُعرّف وفق النظريات الآتية:

- نظرية أرينيوس Arrhenius:

الحمض مركب هيدروجيني يعطي البروتون  $\text{H}^+$  عندما ينتشر في المحاليل المائية.

الأساس مركب هيدروكسيدي يعطي هيدروكسيد عندما ينتشر في المحاليل المائية.

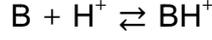
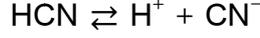
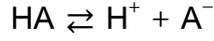


من عيوبها أنها لا تصلح إلا في المحاليل المائية، لا يوجد في المحاليل شوارد  $\text{H}^+$

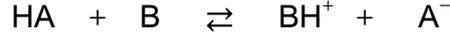
بل شوارد  $\text{H}_3\text{O}^+$  وهيدراتها.

- نظرية برونشتد Bronsted:

الحمض هو مادة (جزئية أو شاردة) تعطي  $H^+$  في المحاليل المائية وغير المائية. الأساس هو مادة (جزئية أو شاردة) تقبل  $H^+$  في المحاليل المائية وغير المائية.

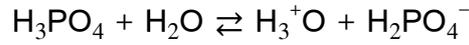


وبالتالي يصبح التفاعل الإجمالي للحمض والأساس وفق نظرية برونشتد كما يأتي:



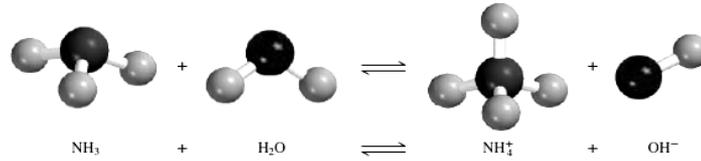
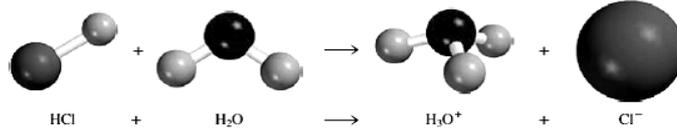
أساس (2) حمض (2) أساس (1) حمض (1)

حيث حمض (2) وأساس (2) أضعف من حمض (1) وأساس (1)



وبالتالي يمكن القول بأن لكل حمض أساساً مرافقاً والعكس صحيح.

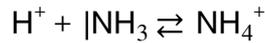
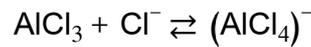
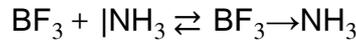
أمثلة:



- نظرية لويس Lewis:

الحمض هو مادة لديها ميل لاكتساب زوج من الإلكترونات لتشكل رابطة مشتركة. الأساس هو مادة لديها زوج الكتروني حر يمكنها منحه لتشكل رابطة مشتركة.

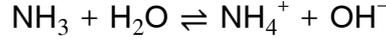
أمثلة:



إن أسس لويس تطابق أسس برونشتد، ويمكن فهم تفاعل حمض لويس مع أساس لويس على أنه تفاعل تعادل، مثل تفاعل  $H^+$  مع  $OH^-$ .

#### 7-4- الحموض والأسس الضعيفة Weak acids and bases:

وهي تنتشر في الماء لكن بشكل جزئي مثل:



في مرحلة التوازن تصبح سرعة التفاعلين (المباشر والعكوس) متساوية. بشكل عام، لدينا التفاعل للحمض:



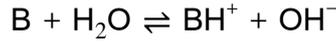
بتطبيق قانون فعل الكتلة يمكن الحصول على ثابت تشارد الحمض الضعيف:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \dots (1)$$

والتركيز المولاري للمواد المختلفة يُؤخذ عند التوازن  $[eq]$  ويمكن حساب ثابت

قوة الحمض كما يأتي:  $PK_a = -\log K_a$

وبالطريقة نفسها بالنسبة للأساس نجد:



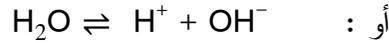
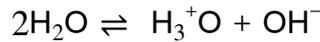
$K_b$  ثابت تشارد الأساس:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad (2)$$

وثابت قوة الأساس:  $PK_b = -\log K_b$

يجب الإشارة إلى أن كلاً من  $K_a$  و  $K_b$  يساوي ثابت التوازن لتفاعل التفكك مضروباً بتركيز الماء (55,56 mol/L) باعتبار أن تركيز الماء ثابت ما دامت محاليل الأحماض والأسس في الماء محددة.

#### 7-5- تشارد الماء lonization of water: يتشارد الماء وفق المعادلة الآتية:



بتطبيق قانون فعل الكتلة نجد أن:

$$K_a = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1.8 \times 10^{-16}$$

بما أن كمية الماء المتفككة صغيرة فنفترض أن تركيزه ثابت ويساوي:

$$(1000\text{g/l})/18 = 55.56\text{M H}_2\text{O}$$

$$K [\text{H}_2\text{O}] = 1.8 \times 10^{-16} \times 55.56 = k_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

وهو ثابت تشرّد الماء (الجداء الشاردي). وحيث إن تركيز شوارد الهيدروجين يساوي تركيز شوارد الهيدروكسيد في الماء:

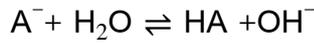
$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}\text{ M}$$

ويمكن إيجاد ثابت قوة تشرّد الماء كما يأتي:

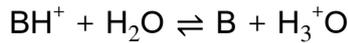
$$PK_w = -\log K_w = 14$$

### 7-6- حمض - أساس مرافق والعلاقة بين ثوابتيهما:

يملك كل من الأساس المرافق  $A^-$  والحمض المرافق  $BH^+$  في التفاعلات السابقة، خصائص أساسية وحمضية (على التوالي) جيدة حسب تعريف برونشند للحمض والأساس، تبعاً للتفاعلات:



$$K_{b'} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[A^-]} \quad \dots (3) \quad \text{ثابت تشرّد } A^-:$$



ثابت تشرّد الحمض المرافق  $BH^+$ :

$$K_{a'} = \frac{[B][\text{H}_3\text{O}^+]}{[BH^+]} \quad \dots (4)$$

يمكن استنتاجهما من قيم  $K_a$  و  $K_b$  للحمض والأساس الأصليين وذلك بضرب العلاقتين (1) و (3):

$$K_a \cdot K_{b'} = \frac{[\text{H}^+][A^-]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[A^-]}$$

$$K_a \cdot K_{b'} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$$

$$K_{b'} = \frac{K_w}{K_a} \quad \dots (5)$$

وبالطريقة نفسها يمكن استنتاج أن:

$$K_{a'} = \frac{K_w}{K_b} \quad \dots (6)$$

$$K_a \cdot K_{b'} = K_w = 10^{-14}$$

$$K_{b'} \cdot K_{a'} = K_w = 10^{-14}$$

بأخذ لوغاريتم الطرفين:

$$PK_a + PK_{b'} = PK_w = 14 \quad \dots\dots (7)$$

$$PK_b + PK_{a'} = PK_w = 14$$

وتسمح لنا هذه العلاقة بحساب  $PK_{b'}$  لأساس مرافق عند معرفة  $PK_a$  للحمض وبالعكس أيضاً. يبين الجدول (1-7) قيم  $K_a$  و  $K_b$  لبعض الحموض وأسسها المرافقة وذلك في الدرجة  $25^\circ C$ :

الجدول (1-7) قيم  $K_a$  و  $K_b$  لبعض الحموض وأسسها المرافقة

الحمض	الصيغة	التركيب	$K_a$	الأساس المرافق	$K_b$
حمض الكبريت	$H_2SO_4$	$\begin{array}{c} O \\    \\ H-O-S-O-H \end{array}$	Very large	$HSO_4^-$	Very small
شاردة كبريتات الهيدروجين	$HSO_4^-$	$\begin{array}{c} O \\    \\ H-O-S-O^- \end{array}$	$1.3 \times 10^{-2}$	$SO_4^{2-}$	$7.7 \times 10^{-13}$
حمض الأوكساليك	$H_2C_2O_4$	$\begin{array}{c} O \quad O \\    \quad    \\ H-O-C-C-O-H \end{array}$	$6.5 \times 10^{-2}$	$HC_2O_4^-$	$1.5 \times 10^{-13}$
شاردة أوكسالات الهيدروجين	$HC_2O_4^-$	$\begin{array}{c} O \quad O \\    \quad    \\ H-O-C-C-O^- \end{array}$	$6.1 \times 10^{-5}$	$C_2O_4^{2-}$	$1.6 \times 10^{-10}$
حمض الكبريتي	$H_2SO_3$	$\begin{array}{c} O \\    \\ H-O-S-O-H \end{array}$	$1.3 \times 10^{-2}$	$HSO_3^-$	$7.7 \times 10^{-13}$
شاردة كبريتيت الهيدروجين	$HSO_3^-$	$\begin{array}{c} O \\    \\ H-O-S-O^- \end{array}$	$6.3 \times 10^{-8}$	$SO_3^{2-}$	$1.6 \times 10^{-7}$
حمض الكربون	$H_2CO_3$	$\begin{array}{c} O \\    \\ H-O-C-O-H \end{array}$	$4.2 \times 10^{-7}$	$HCO_3^-$	$2.4 \times 10^{-8}$
شاردة كربونات الهيدروجين	$HCO_3^-$	$\begin{array}{c} O \\    \\ H-O-C-O^- \end{array}$	$4.8 \times 10^{-11}$	$CO_3^{2-}$	$2.1 \times 10^{-4}$
حمض كبريت الهيدروجين	$H_2S$	$H-S-H$	$9.5 \times 10^{-8}$	$HS^-$	$1.1 \times 10^{-7}$
شاردة كبريتيد الهيدروجين	$HS^-$	$H-S^-$	$1 \times 10^{-19}$	$S^{2-}$	$1 \times 10^5$
حمض الفوسفور	$H_3PO_4$	$\begin{array}{c} O \\    \\ H-O-P-O-H \\   \\ O \end{array}$	$7.5 \times 10^{-3}$	$H_2PO_4^-$	$1.3 \times 10^{-12}$
شاردة فوسفات ثنائي الهيدروجين	$H_2PO_4^-$	$\begin{array}{c} O \\    \\ H-O-P-O^- \\   \\ O \end{array}$	$6.2 \times 10^{-8}$	$HPO_4^{2-}$	$1.6 \times 10^{-7}$
شاردة فوسفات الهيدروجين	$HPO_4^{2-}$	$\begin{array}{c} O \\    \\ H-O-P-O^- \\   \\ O^- \end{array}$	$4.8 \times 10^{-13}$	$PO_4^{3-}$	$2.1 \times 10^{-2}$

يمكن تصنيف الحموض وقوتها اعتماداً على قيم  $K_a$  (أو  $PK_a$ ) كما يأتي:

عندما تكون  $K_a > 10^3$  يكون الحمض قوياً جداً

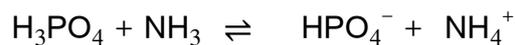
$10^3 > K_a > 10^{-2}$  يكون الحمض قوياً

$10^{-2} > K_a > 10^{-7}$  يكون الحمض ضعيفاً

$K_a < 10^{-7}$  يكون الحمض ضعيفاً جداً

يمكن تحديد اتجاه تفاعل الحمض مع الأساس اعتماداً على قيم  $PK_a$  و  $PK_b$ ، كما في الأمثلة الآتية:

(1)



$PK_a$	1.96	9.25
$K_a$	$10^{-1.96}$	$10^{-9.25}$

الحمض  $H_3PO_4$  أقوى من الحمض  $NH_4^+$  لهذا ينزاح التفاعل نحو اليمين.

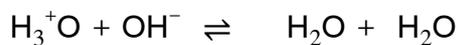
(2)



$PK_a$	-6	9,4
$K_a$	$10^6$	$10^{-9.4}$

الحمض  $HCl$  أقوى من الحمض  $HCN$  حيث ينزاح التفاعل نحو اليمين.

(3)



حمض 2 أساس 1 أساس 1 حمض 2

$PK_a$	-1.73	15.74
$K_a$	$10^{1.73}$	$10^{-15.74}$

الحمض 1 أقوى من الحمض 2 لهذا ينزاح التفاعل نحو اليمين.

يبين الجدول الآتي القوة النسبية لأزواج حمض-أساس المرافقة:

الحمض	الأساس المرافق
<p>↑ Acid strength increases</p> <p>Strong acids</p> <p>HClO<sub>4</sub> (perchloric acid)  HI (hydroiodic acid)  HBr (hydrobromic acid)  HCl (hydrochloric acid)  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sulfuric acid)  HNO<sub>3</sub> (nitric acid)  H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (hydronium ion)</p> <p>Weak acids</p> <p>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> (hydrogen sulfate ion)  HF (hydrofluoric acid)  HNO<sub>2</sub> (nitrous acid)  HCOOH (formic acid)  CH<sub>3</sub>COOH (acetic acid)  NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (ammonium ion)  HCN (hydrocyanic acid)  H<sub>2</sub>O (water)  NH<sub>3</sub> (ammonia)</p>	<p>↓ Base strength increases</p> <p>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (perchlorate ion)  I<sup>-</sup> (iodide ion)  Br<sup>-</sup> (bromide ion)  Cl<sup>-</sup> (chloride ion)  HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> (hydrogen sulfate ion)  NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (nitrate ion)  H<sub>2</sub>O (water)  SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (sulfate ion)  F<sup>-</sup> (fluoride ion)  NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (nitrite ion)  HCOO<sup>-</sup> (formate ion)  CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (acetate ion)  NH<sub>3</sub> (ammonia)  CN<sup>-</sup> (cyanide ion)  OH<sup>-</sup> (hydroxide ion)  NH<sub>2</sub><sup>-</sup> (amide ion)</p>

7-7- درجة تشتد الحمض والأساس:

$$\alpha_a = [H_3^+O]/[HR]_0 \dots\dots 8$$

تُعرّف درجة تشتد الحمض كما يأتي:

حيث [HR]<sub>0</sub> تركيز الحمض قبل التشتد (t=0)

$$\alpha_b = [OH^-] \dots\dots 9$$

أما درجة تشتد الأساس B فتُعرّف كما يأتي:

$$1/[B]_0$$

حيث [B]<sub>0</sub> تركيز الأساس قبل التشتد (t=0)

7-8- مفهوم الـ pH: يُعرف بالرقم الهيدروجيني ويساوي اللوغاريتم السالب

لتركيز أيون الهيدروجين المولاري في المحلول الممدد:

$$pH = -\log[H^+] \dots\dots 10$$

$$K_w = [H^+]. [OH^-]$$

بأخذ لوغاريتم الطرفين والضرب بإشارة - نجد أن:

$$-\log K_w = -\log[H^+] - \log[OH^-]$$

$$pK_w = pH + pOH \dots\dots 11$$

يأخذ الـ pH القيم ما بين 0-14، يبين الجدول (7-2) قيم الـ pH، [H<sup>+</sup>]

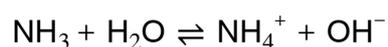
[OH<sup>-</sup>] و pOH:

الجدول (2-7) قيم الـ pH ، [H<sup>+</sup>] ، [OH<sup>-</sup>] و pOH

pH	[H <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	pOH
0	1	10 <sup>-14</sup>	14
1	0,1	10 <sup>-13</sup>	13
2	0,01	10 <sup>-12</sup>	12
3	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-11</sup>	11
4	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-10</sup>	10
5	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-9</sup>	9
6	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-8</sup>	8
7	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-7</sup>	7
8	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-6</sup>	6
9	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-5</sup>	5
10	10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-4</sup>	4
11	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-3</sup>	3
12	10 <sup>-12</sup>	0,01	2
13	10 <sup>-13</sup>	0,1	1
14	10 <sup>-14</sup>	1	0

مثال(1-7): احسب الـ pH لمحلون النشادر في الماء مع العلم أن

$$[NH_3] = 0.1 \text{ mol/L} \text{ و } [OH^-] = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L} ?$$



$$0,1 \text{ mol/L} \quad \quad \quad 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$$

$$10^{-14} = [H^+] \times 1.3 \times 10^{-3} \Rightarrow [H^+] = 0.77 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log(0.77 \times 10^{-11}) = 11.12$$

مثال(2-7): احسب الـ pH لمحلون 10<sup>-8</sup> mol من حمض الكبريت في الماء.



$$1\text{mol} \quad 2\text{mol}$$

$$10^{-8}\text{ mol} \quad 2 \times 10^{-8}\text{ mol}$$

يحتوي الماء النقي على  $10^{-7}\text{ mol}$  من  $\text{H}^+$  في اللتر، وهي أكبر من  $2 \times 10^{-8}$  ولذلك يجب أخذ بروتونات الماء بعين الاعتبار:

$$\begin{aligned} \text{PH} &= -\log[\text{H}^+] = -\log\{[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{SO}_4}\} \\ &= -\log(10^{-7} + 2 \times 10^{-8}) \\ &= -\log(1.2 \times 10^{-7}) = -\log 1.2 - \log 10^{-7} \\ &= -0.0791 + 7 = 6.92 \end{aligned}$$

مثال (3-7): احسب الـ pH للمحاليل الآتية:

أ- محلول من حمض الكبريت تركيزه  $0.1\text{M}$ .

ب- محلول من  $\text{NaOH}$  تركيزه  $0.1\text{M}$ .

ت- محلول من  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  تركيزه  $0.001\text{M}$ .

الحل:

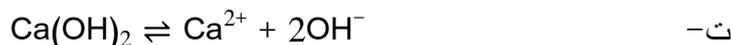
$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log[0.1] = 1 \quad \text{أ-}$$

$$[\text{OH}^-] = 0.1 \quad \text{ب-}$$

$$\text{pOH} = -\log 0.1 = 1$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 - 1 = 13$$



$$[\text{OH}^-] = 2 \times 10^{-3}\text{M}$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-14} / 2 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-12}\text{M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 5 \times 10^{-12} = 11.3$$

مثال (4-7): أذيب  $2.52\text{g}$  من  $\text{HNO}_3$  في كمية من الماء ليصبح حجم المحلول

$0.5\text{L}$  المطلوب حساب الـ pH المحلول؟  $\text{HNO}_3 = 63\text{g/mol}$

$$\text{عدد المولات} = \frac{2,52}{63} = 0.04 \text{ مولاً}$$

$$\text{التركيز} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{حجم المحلول}} = \frac{0.04}{0.5} = 0.08M$$

بما أن حمض الآزوت حمض قوي:

$$[H_3^+O] = [HNO_3] = 0,08M$$

$$pH = -\log[H^+] = 1.1$$

مثال(5-7): أكمل الجدول الآتي:

المركب	تركيز الحمض	$[H_3^+O]$	$[OH^-]$	pH	pOH
HCl					12.3
HNO <sub>3</sub>				0.7	

مثال(6-7): احسب الـ pH لمحلول KOH تركيزه 0.01M.

$$[OH^-] = [KOH] = 0.01M$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 0.01 = 2$$

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pH = 12$$

مثال(7-7): رتب المحاليل الآتية حسب قوة الحموضة:

1- محلول من حمض الخل تركيزه 0.05M.

2- محلول تركيز الـ  $OH^-$  فيه 0,5M  $[OH^-]$ .

3- محلول له قيمة  $pH = 1.2$ .

4- محلول يمتاز بأن  $pOH = 5.9$ .

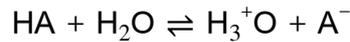
الترتيب هو 3 ← 1 ← 4 ← 2

مثال(8-7): احسب الـ pH لمحلول مائي من NaOH يحوي 0.001mol في

500ml من المحلول . الجواب: 11.3

7-8-1- حساب درجة الـ pH محاليل الحموض والأسس الضعيفة:

1- درجة الـ pH لزوج حمض / أساس مرافق:



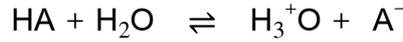
$$K_a = \frac{[H_3^+O].[A^-]}{[HA]}$$

$$\Rightarrow \log K_a = \log[H_3^+O] + \log[A^-] - \log[HA]$$

بإصلاح العلاقة نحصل على:

$$pH = pK_a + \log [A^-]/[HA] \dots\dots (12)$$

2- درجة الـ **pH** لحموض ضعيفة من أجل تركيز  $C \approx 0,05 \text{ mol/L}$

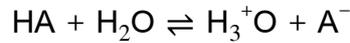


t=0	C <sub>0</sub>	0	0	قبل التشرّد
t=∞	C <sub>0</sub> -[H <sub>3</sub> <sup>+</sup> O]	[H <sub>3</sub> <sup>+</sup> O]=[A <sup>-</sup> ]		حالة التوازن

بالتعويض في العلاقة 12 نحصل على العلاقة:

$$pH = \frac{pK_a - \log(C_0 - [H_3^+O])}{2} \dots\dots 13$$

3- درجة الـ **pH** لحموض ضعيفة من أجل التركيز  $C > \approx 0,05 \text{ mol/L}$



$$K_a = \frac{[H_3^+O].[A^-]}{[HA]} = \frac{[H_3^+O].[A^-]}{[HA]_0 - [H_3^+O]} = \frac{[H_3^+O].[A^-]}{[HA]_0}$$

بإهمال [H<sub>3</sub><sup>+</sup>O] وبعد الحل الرياضي و تعويض pK<sub>a</sub> و pH:

$$pH = \frac{pK_a - \log C_0}{2} \dots\dots 14$$

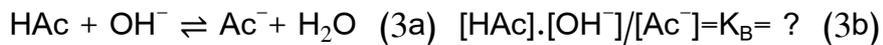
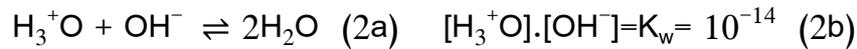
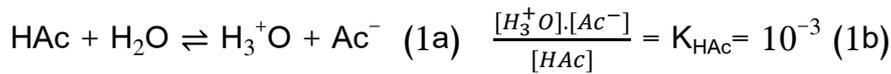
ومن أجل الأسس الضعيفة يمكن بالطريقة نفسها إيجاد العلاقة الآتية:

$$pOH = \frac{pK_b - \log C_0}{2} \dots\dots 15$$

7-8-2- حساب درجة الـ **pH** لنقطة تكافؤ معايرة حمض ضعيف مع أساس قوي:

مثال (7-9): معايرة حمض الخل بوساطة هيدروكسيد الصوديوم: تتم التفاعلات

الآتية:



من التفاعل 1a تنتج [H<sub>3</sub><sup>+</sup>O] التي تتفاعل مع [OH<sup>-</sup>] لتعطي 2a. ويتم التفاعل

الإجمالي كما في 3a. شرط التوازن يتم بالمساواة بين [H<sub>3</sub><sup>+</sup>O] في 1b و 2b:

$$[H_3^+O]_{1b} = [H_3^+O]_{2b}$$

$$K_{HAc} = K_w/K_b \quad \text{وبتعويض } K_b \text{ من العلاقة 6 :}$$

$$[HAc] \cdot [OH^-]/[Ac^-] = K_w/K_{HAc} = 10^{-14}/10^{-5} = 10^{-9} = K_B \quad \text{في العلاقة 3b :}$$

لحساب درجة الـ pH يُعوض في  $K_B$  مايلي:

$$[HAc]=[OH^-], [Ac^-]=[HAc]=C_{\circ A}$$

حيث تنتج العلاقة:

$$[OH^-]^2 = C_{\circ A} \cdot K_B \quad \dots\dots\dots 16$$

بتعويض  $[OH^-]$  من العلاقة:  $[H^+].[OH^-] = 10^{-14}$  في العلاقة 16 ثم أخذ اللوغاريتم، فتصبح العلاقة التي تعطي الـ pH عند انتهاء معايرة حمض ضعيف مع أساس قوي عند نقطة التكافؤ:

$$pH = 7 + \frac{pK_A + \log C_{\circ A}}{2} \quad \dots\dots\dots 17$$

وبالطريقة نفسها يمكن الحصول على العلاقة التي تعطي الـ pH لنقطة معايرة أساس ضعيف مع حمض قوي عند نقطة التكافؤ:

$$pH = 7 - \frac{pK_A + \log C_{\circ B}}{2} \quad \dots\dots\dots 18$$

**مثال (10-7):** احسب درجة الـ pH لنقطة تكافؤ معايرة محلول من النشادر تركيزه:

$$[NH_3]_0 = 2 \text{ mol/L (2) , } [NH_3]_0 = 0.02 \text{ mol/L (1)}$$

حيث تمت المعايرة بمحلول HCl مع العلم أن:  $pK_{NH_3} = 4.75$ .  
الحل: بالتعويض في العلاقة 18:

$$pH = 7 - \frac{pK_A + \log C_{\circ B}}{2} = 7 - \frac{4.75 + \log 0.02}{2} = 3.8$$

$$pH = 7 - \frac{pK_A + \log C_{\circ B}}{2} = 7 - \frac{4.75 + \log 2}{2} = 4.5$$

**مثال (11-7):** احسب درجة الـ pH لنقطة تكافؤ معايرة محلول من حمض الخل تركيزه:

$$2- [CH_3COOH]_0 = 2.5 \text{ mol/L , } 1- [CH_3COOH]_0 = 0.025 \text{ mol/L}$$

حيث تمت المعايرة بمحلول NaOH مع العلم أن:  $pK_{CH_3COOH} = 5$ .

7-9- درجة تشرد الكهليلت- قانون اوستفالد في التمديد:

**Ionization Degree of Electrolyte- Ostwald Law in Dilution**

ليكن لدينا الكهليلت الضعيف AB، يتشرد وفق التفاعل التوازني الآتي:



$$t=0 \quad C_0$$

$$t=\infty \quad C_0 - [A^+]$$

$$\text{أو } C_0 - [B^-]$$

تُعرف درجة التشرد على النحو التالي:  $\alpha_{A^+} = [A^+]/C$  ،  $\alpha_{B^-} = [B^-]/C$

$$\Rightarrow [A^+] = \alpha_{A^+} \cdot C_0 \quad , \quad [B^-] = \alpha_{B^-} \cdot C_0$$

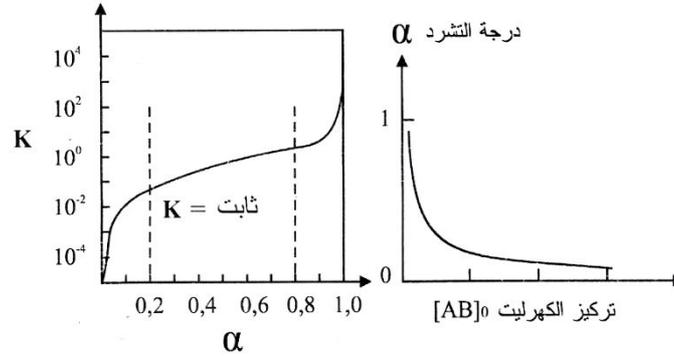
$$K = [A^+]_{eq} \cdot [B^-]_{eq} / [AB]_{eq} \quad T = \text{cont.}$$

$$[AB]_{eq} = C_0 - [A^+]_{eq} = C_0 - \alpha C_0$$

بالتعويض في علاقة K:

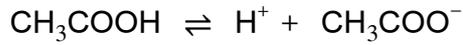
$$K = \alpha C_0 \cdot \alpha C_0 / C_0 - \alpha C_0 = \alpha^2 C_0 / 1 - \alpha$$

مع زيادة تمديد المحلول ( $C_0 \rightarrow 0$ ) تقترب درجة التشرد من الواحد و تبقى قيمة K ثابتة من أجل الكهليلتات الضعيفة، يوضح الشكل (7-1) علاقة  $\alpha$  بتركيز الكهليلت وعلاقة K للكهليلت الضعيف بدرجة التشرد:



الشكل (7-1) علاقة  $\alpha$  بتركيز الكهليلت وعلاقة K للكهليلت الضعيف بدرجة التشرد لايتحقق قانون اوستفالد بالنسبة للكهليلتات القوية لأن الثابت K يتغير بشدة مع التركيز (كما في HCl).

مثال (7-12): ليكن  $K = 1.8 \times 10^{-5}$  ثابت تشرّد حمض الخل، المطلوب احسب التركيز المولي لشوارد الهيدروجين والنسبة المئوية لتشرّد حمض الخل مع العلم أن  $[CH_3COOH] = 0.5 \text{ mol/L}$  ؟



$$t=0 \quad 0.5 \quad 0 \quad 0 \quad \text{mol/L}$$

$$t=\infty \quad 0.5-x \quad x \quad x$$

$$K = 1.8 \times 10^{-5} = [H^+][CH_3COO^-]/[CH_3COOH] = x \cdot x / 0.5 - x$$

تُهمل  $x$  في المقام (الكهرليت ضعيف) وتشرده ضئيل:

$$\Rightarrow 1.8 \cdot 10^{-5} = x^2 / 0.5 \Rightarrow x = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = [H^+]$$

$$\alpha = [H^+] / [CH_3COOH] = 3 \times 10^{-3} / 0.5 = 6 \times 10^{-3} \quad \text{درجة التشرّد:}$$

أما النسبة المئوية للتشرّد فتبلغ 0.6%.

يوضح الشكل الآتي مقارنة بين ثابت التشرّد لبعض الحموض:

محلّول الحمض	ثابت التشرّد	$[H_3^+O]$	pH	النسبة المئوية للتشرّد
0.10M HCl	Very large	0.10M	1.00	$\approx 100$
0.10M $CH_3COOH$	$1.8 \times 10^{-5}$	0.0013M	2.89	1.3
0.10M HOCl	$3.5 \times 10^{-8}$	0.000059M	4.23	0.059

### 7-10 - محاليل الأملاح Salts solution:

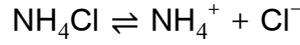
تُصنّف الأملاح كما يأتي:

- 1- أملاح مشتقة من حموض قوية وأسس قوية مثل: NaCl
- 2- أملاح مشتقة من حموض قوية وأسس ضعيفة مثل:  $NH_4Cl$
- 3- أملاح مشتقة من حموض ضعيفة وأسس قوية مثل:  $CH_3COONa$
- 4- أملاح مشتقة من حموض ضعيفة وأسس ضعيفة مثل:  $CH_3COONH_4$

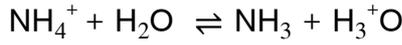
عند ذوبان الأملاح في الماء تنتشر بشكل كامل، ومن ثم يعتمد أثر محلولها المائي (حمضي أو أساسي) على صفات شوارده المقابلة للحمض والأساس المكونين للملح. فإذا أثرت الشوارد على التوازن الحاصل بين شوارد  $H^+$  و  $OH^-$  في الماء، سيكون سبباً في إعطاء المحلول صفة حمضية أو أساسية حسب طبيعة التفاعل. تُسمى مثل هذه التفاعلات عندما يكون المذيب هو الماء بالحمهة Hydrolysis. وما هي إلا تفاعل حمض مع أساس تبعاً لتعريف برونشند.

في حالة النوع الأول هي أملاح معتدلة (PH=7)  $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$  حيث أن الشوارد لا تتحلل (لا تتفاعل مع الماء). أيضاً هناك  $KClO_3$  و  $NaNO_3$ .

أما النوع الثاني مثل  $NH_4Cl$  فيذوب في الماء :



$Cl^-$  أساس مقابل لحمض قوي وبالتالي يكون عديم التأثير كأساس، أما  $NH_4^+$  فهو حمض مقابل لأساس ضعيف فهو يتفاعل كما يأتي:



فهو يعطي  $H_3^+O$  مما يعمل على زيادتها في الوسط مما يكسب المحلول أثراً حمضياً (PH<7):

$$K_h = \frac{[NH_3][H_3^+O]}{[NH_4^+]}$$

حيث أن:  $K_h$  ثابت الحمهة

بالنسبة لمحاليل الأملاح الحمضية:  $[H_3^+O] = \sqrt{C_a \cdot K_h}$

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

$C_a$  التركيز المولاري للملح الأساسي الحمضي.

$K_h$  ثابت الحمهة (ثابت تفكك الشاردة الموجبة).

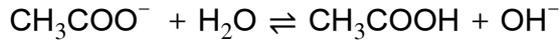
$$[H_3^+O] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b}} \cdot C_a$$

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[H_3^+O]^2}{C_a}$$

بأخذ لوغاريتم الطرفين وتعويض القيم ( $pK_b = -\text{Logr } K_b$  ,  $-\text{Log } k_w = 14$ )

$$pH = 7 - \frac{PK_b + \text{LOG } [Ca]}{2}$$

وبالنسبة لمحاليل الأملاح القلوية (النوع الثالث): يمكن حساب تركيز شاردة الهيدروكسيد الناتج من حلمة  $\text{CH}_3\text{COONa}$  كما يأتي:



$C_a$  تركيز الملح الأصلي الأساسي.

$K_h$  ثابت الحلمة (ثابت تفكك الشاردة السالبة).

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_a}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_h \cdot C_a}$$

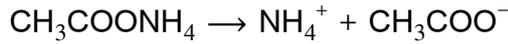
$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

بأخذ لوغاريتم الطرفين وتعويض  $pH = 14 - pOH$  و  $pK_a = -\text{Logr } K_a$  ينتج:

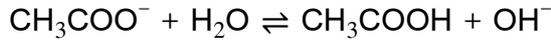
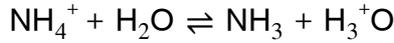
$$pH = 7 + \frac{PK_a + \text{LOG } [Ca]}{2}$$

أما النوع (الرابع) مثل:  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

فعندما يذوب في الماء يتفكك كما يأتي:



حيث تتحلله كلتا الشاردين:



ويمكن للمحلول أن يكون حمضياً أو أساسياً أو معتدلاً، ويعتمد ذلك على قيم  $K_a$  للحمض الضعيف و  $K_b$  للأساس الضعيف.

- إذا كان  $(K_a = K_b)$  فإن  $[\text{H}_3^+\text{O}] = [\text{OH}^-]$  أي  $pH = pOH = 7$  ويكون الملح معتدلاً.

-  $K_a > K_b$  فيكون  $[\text{H}_3^+\text{O}] > [\text{OH}^-]$  أي  $pH < 7$  ويكون الملح حمضياً.

-  $K_a < K_b$  فيكون  $[\text{H}_3^+\text{O}] < [\text{OH}^-]$  أي  $pH > 7$  ويكون الملح أساسياً.

ويمكن استخدام العلاقة الآتية لحساب تركيز  $\text{H}^+$ :

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}}$$

كما في فورمات الأمونيوم حيث أن تركيز  $[H^+]$  لا يعتمد على تركيز الملح بل على ثابتي تفكك الأمونيا وحمض الفورميك.

$$[H^+]^2 = \frac{K_w \cdot K_a}{K_b}$$

نأخذ لوغاريتم الطرفين ونضرب بـ -1:

$$-2 \text{ Log } [H^+] = - \text{ Log } K_a - \text{ Log } K_w + \text{ Log } K_b$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{PK}_a - \text{PK}_b + \text{PK}_w)$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{PK}_a - \text{PK}_b)$$

**مثال (7-13):** احسب عدد مولات سيانيد الصوديوم NaCN اللازمة لتحضير

محلول حجمه 250ml و pH=10 و  $K_{a(\text{HCN})} = 4.9 \times 10^{-10}$

$$[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-10} = 1 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4.9 \times 10^{-10}} = 2 \times 10^{-5}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_h \cdot C_a} \quad \text{ومن العلاقة الآتية نجد:}$$

$$\Rightarrow [OH^-]^2 = C_a \cdot K_h \Rightarrow C_a = \frac{(1 \cdot 10^{-4})^2}{2 \cdot 05 \cdot 10^{-5}} = 4,9 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{التركيز} \cdot \text{الحجم}}{1000} = \frac{250 \cdot 4,9 \cdot 10^{-4}}{1000} = 1,225 \cdot 10^{-4} \text{ مولاً}$$

#### 7-11- المحاليل الموقية (أو المنظمة) Buffer solutions:

وهي عبارة عن مزيج لحموض ضعيفة مع أملاحها أو أسس ضعيفة مع أملاحها وتتصف بأنها تقاوم التغيرات في الرقم الهيدروجيني الناتجة عن إضافة كميات صغيرة من الحمض أو الأساس، كما أن رقمها الهيدروجيني لا يتغير كثيراً بالتمديد. وتبلغ مدى مقاومتها لمثل هذه التغيرات في الرقم الهيدروجيني عندما يكون تركيز كل من الحمض الضعيف والملح كبيراً، والنسبة بين تركيزيهما تساوي الواحد.

**مثال (7-14):** محلول موقية من حمض الخل وخلات الصوديوم:



$$K_a = \frac{[H^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

يمكن اعتبار تركيز الخل عند نقطة التوازن مساوياً لتركيز الخل الناتج من

الملح نظراً لضعف مساهمة الحمض بالمقارنة بالملح. بفرض أن تركيز الملح المولاري  $C_s$  وأن التركيز المولاري للحمض  $C_a$  بالتعويض في  $K_a$ :

$$K_a = \frac{[H^+].[C_s]}{(C_a - [H^+])}$$

ونظراً لكبريتية  $C_a$  مقارنة بتركيز  $H^+$  نجد أن:

$$K_a = [H^+] \frac{C_s}{C_a}$$

$$[H^+] = K_a \frac{C_a}{C_s}$$

وبالطريقة نفسها يمكن حساب تركيز أيون الهيدروكسيد الناتج عن محلول منظم قاعدي:

$$[OH^-] = K_b \frac{C_b}{C_s}$$

ويلاحظ اعتماد تركيز أيون الهيدروجين وأيون الهيدروكسيد على ثابتي التفكك للحمض والقاعدة إلى جانب النسبة بين تركيز الحمض إلى ملحه أو القاعدة إلى ملحها. ويكون المحلول المنظم أكثر مقاومة عندما تكون  $C_b/C_s$  أو  $C_a/C_s$  مساوية للواحد.

$$[H^+] = K_a \Rightarrow pH = pK_a$$

$$[OH^-] = K_b \Rightarrow pOH = pK_b$$

#### 7-11-1- اختيار وتحضير المحلول الموقفي: Preparing of Buffer solution

يجب تحديد الرقم الهيدروجيني المطلوب الحفاظ عليه والذي بدوره يحدد نوع المحلول الموقفي المستخدم، إذا كان المطلوب الحفاظ على رقم هيدروجيني في وسط حمضي فنستخدم محلولاً موقفياً لحمض ضعيف وملحه والعكس بالعكس. ثم اختيار الحمض المناسب بحيث تكون قيمة  $K_a$  للحمض قريبة من الرقم الهيدروجيني المطلوب الحصول عليه.

ثم يضبط الرقم الهيدروجيني عن طريق التحكم في النسبة  $C_a/C_s$  وبالنسبة للأساس فإن  $pH = 14 - pK_b$ .

ويتم أحياناً تحضير المحلول الموقفي بإضافة حمض قوي أو أساس قوي إلى محلول ملح حمض ضعيف أو محلول ملح أساس ضعيف.

كما يمكن الحصول على المحاليل الموقفية عن طريق إضافة أساس قوي أو حمض

قوي مباشرة إلى محلول الحمض الضعيف أو الأساس الضعيف.

مثال(15-7): محلول موقفي مؤلف من حمض الخل تركيزه 0.2 mol/L وخلات الصوديوم تركيزها 0.4 mol/L وحجمه 500mL المطلوب:

1- احسب الـ pH للمحلول.

2- احسب الـ pH للمحلول بعد تمديده 20 مرة.

3- احسب الـ pH للمحلول بعد إضافة 0.05 mol NaOH. مع العلم أن ثابت تفكك الحمض يساوي  $1.8 \times 10^{-5}$ ؟

الحل :

$$[H^+] = K_a \frac{C_a}{C_s} \quad -1$$

$$= 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.2}{0.4} = 9 \times 10^{-6}$$

$$pH = -\text{Log } 9 \times 10^{-6} = 5.05$$

$$C_a = \frac{0.2}{20} = 0.01 M \quad \text{2- تركيز الحمض بعد التمديد :}$$

$$C_s = \frac{0.4}{20} = 0.02 M \quad \text{تركيز الملح بعد التمديد :}$$

$$[H^+] = 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{0.01}{0.02} = 9 \times 10^{-6} M$$

$$pH = 5.05$$

يلاحظ أن الـ pH لا زال ثابتاً بعد التمديد ولكن يجب أن يكون ذلك ضمن حدود معينة حيث أن التمديد الزائد لا يخضع لثبات الـ pH.

3- ستتفاعل الكمية المضافة 0.05 mol NaOH مع ما يكافئها من الحمض لتنتج كمية من الملح وبالتالي فسيقل الحمض ويزداد الملح.

كمية الأساس المضافة = 0.05 mol ، كمية الحمض الموجود = 0.1 mol

كمية الملح المتشكلة = 0.05 mol ، كمية الحمض المتبقية = 0.05 mol

كمية الملح الكلية = 0.25 mol

$$0.1 \text{ mol/L} = \frac{0.05}{0.25} \quad \text{تركيز الحمض:}$$

$$0.5 \text{ mol/L} = \frac{0.25}{0.5} \quad \text{تركيز الملح:}$$

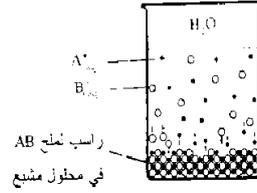
$$[H^+] = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.1}{0.5} = 3.6 \times 10^{-6} M$$

$$\Rightarrow pH = 5.44$$

## 7-12- التوازن الشاردي غير المتجانس:

### 7-12-1- ثابت جداء الذوبانية:

لثابت جداء الذوبانية أهمية كبيرة في الكيمياء التحليلية فهو مقياس لمدى ذوبانية المواد الكيميائية، وفي التحليل الحجمي تعتمد طريقة عمل بعض كواشف معايرات الترسيب على جداء الذوبانية  $K_{sp}$ . وفي التحليل الوزني يُستفاد منه أيضاً في شرح الأسس النظرية للترسيب ومتى يبدأ وما هي الكمية اللازمة من المادة المرسبة لاكتمال الترسيب و توضيح بعض مراحل تكوّن الرواسب البلورية وغير البلورية. فمثلاً عند إضافة ملح الطعام NaCl إلى الماء فإن المحلول الناتج وبعد فترة من الزمن وباستمرار إضافة الملح يصبح مشبعاً بتلك المادة أي لاتذوب أي كمية من الملح وتُعرف عندئذٍ بمرحلة التشبع. وبالاتي هناك ذوبانية سريعة جداً حيث تذوب الكميات المضافة وتعود لترسب مرة أخرى وبسرعة كبيرة، وتعرف هذه المرحلة التي يبدأ عندها الترسيب بمرحلة ما فوق التشبع والمحلل الناتج بالمحلل فوق المشبع. كما يوضحه الشكل الآتي:



يعرف ثابت جداء الذوبانية بأنه جداء تراكيز شوارد الملح عندما يكون المحلول في حالة مشبعة بالملح:

$$K_{sp}(\text{NaCl}) = [\text{Na}^+]_{\text{aq}}^{+n} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aq}}^{-m}$$

إذا كان حاصل جداء تركيز الأيونات الداخلة في تركيب المركب يساوي  $K_{sp}$  يصبح المحلول مشبعاً، وأي زيادة عن ذلك يصبح المحلول فوق مشبع، وبعدها يبدأ تشكل الراسب.

مثال (7-16): لكبريتات الرصاص ثابت جداء ذوبانية  $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-8}$

mol/L يصبح المحلول مشبعاً في الحالة:

$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1.6 \times 10^{-8}$$

- إذا كان  $K_{sp}$  أقل من ذلك فلا يحدث أي ترسيب:

$$[Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] < 1.6 \times 10^{-8}$$

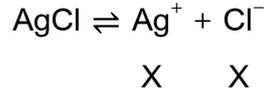
- أما إذا كان حاصل جداء تركيز الشوارد أكبر من قيمة  $K_{sp}$  فعندها يبدأ الترسيب أي إن:

$$[Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] > 1.6 \times 10^{-8}$$

إن لثابت جداء الذوبانية قيمة ثابتة من أجل كل مركب من المركبات عند درجة حرارة الغرفة وباستخدام الماء كمذيب. ويؤثر تغير درجة الحرارة أو المحل أو الـ PH وغيرها في قيمة ثابت جداء الذوبانية  $K_{sp}$ . ومن الخطأ وصف أي مركب كيميائي بأنه عديم الذوبان بالرغم من صغر قيم ثابت جداء الذوبانية لبعض المركبات الكيميائية والرواسب، والأصح القول إنه شحيح الذوبان جداً.

مثال (7-17): احسب تركيز كل من شاردة  $Ag^+$  و شاردة  $Cl^-$  في محلول مشبع

$$K_{sp(AgCl)} = 1 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \quad \text{من العلم أن:}$$



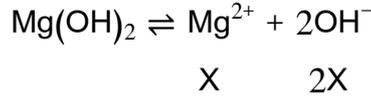
$$K_{sp(AgCl)} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = X \cdot X = X^2 = 1 \times 10^{-10}$$

$$\Rightarrow X = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

مثال (7-18): احسب كمية هيدروكسيد المغنزيوم  $Mg(OH)_2$  التي تذوب في

100mL محلول إذا علمت أن ثابت جداء الذوبانية لهيدروكسيد المغنزيوم

$$K_{sp} = 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ والكتلة المولية له تساوي } 58,31 \text{g/mol} \text{؟}$$



$$K_{sp} = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2$$

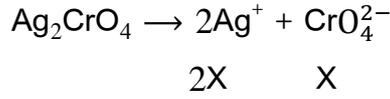
$$= X \cdot [2x]^2 = 4X^3$$

$$X = \sqrt[3]{\frac{1,1 \times 10^{-11}}{4}} = 1,40 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

كمية  $Mg(OH)_2$  التي تذوب في 100mL:

$$X = 1,40 \times 10^{-5} \text{ mol/100mL} = 6,41 \times 10^{-4} \text{ g/100mL}$$

مثال(19-7): احسب ثابت جداء الذوبانية لكرومات الفضة إذا علمت أن ذوبانية كرومات الفضة في الماء تبلغ  $2.5 \times 10^{-2} \text{g/L}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) والكتلة المولية  $(322\text{g/mol})$ ؟



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]$$

نحسب الذوبانية على أساس مول/ليتر أي:  $\frac{2.5 \cdot 10^{-2}}{322} = 7.5 \times 10^{-5}$  مول/ليتر  
نعوض في علاقة  $K_{sp}$ :

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = [2 \times 7.5 \times 10^{-5}]^2 \times [7.5 \times 10^{-5}]$$

$$K_{sp} = 1.7 \times 10^{-12}$$

### 7-12-2- تأثير الشاردة المشتركة Common Ion Effect:

تعرف الشاردة المشتركة بأنها إحدى الشوارد الداخلة في تركيب الراسب، وقد وجد أن ذوبان الرواسب ينقص بوجود تراكيز محددة من الشاردة المشتركة، ويؤدي استخدام زيادة محددة من المادة المرسبة إلى ظهور أثر الشاردة المشتركة إلا أن استخدام زيادة أكثر من 50% يؤدي إلى ذوبان الراسب.

مثال(20-7): احسب تركيز شاردة الكلوريد المتبقي في المحلول عند إضافة 10mL من نترات الفضة  $\text{AgNO}_3$  الذي تركيزه 0.2M إلى 10mL من محلول NaCl الذي تركيزه 0.1M. مع العلم أن:  $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$   
الحل:

$$10 \times 0.2 = 20 \cdot [\text{Ag}^+] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 1.0 \times 10^{-1} \text{M}$$

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-10}$$

$$1.0 \cdot 10^{-1} [\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-10} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-9} \text{M}$$

يمكن إهمال تركيز شاردة الفضة الناتجة عن ذوبان الراسب بسبب وجود زيادة من شاردة الفضة في المحلول، وبالتالي فإن تركيز شاردة الكلوريد يمكن اعتباره مقياساً لذوبان راسب AgCl ضمن هذه الشروط (وجود الشاردة المشتركة)، أي إن ذوبان الراسب يساوي  $1.0 \times 10^{-9}$ .

حساب ذوبان AgCl في الشروط العادية (بدون وجود الشاردة المشتركة) من معادلة ثابت جداء الذوبانية:



$$\begin{aligned} K_{sp}(\text{AgCl}) &= [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-10} \\ &= \text{S} \cdot \text{S} = 1.0 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \text{S}^2 = \sqrt{1.0 \times 10^{-10}} = 1.0 \times 10^{-5}$$

وبالآتي فإن ذوبان الراسب بوجود الشاردة المشتركة يبلغ  $1.0 \cdot 10^{-9}$  وهو أقل من الذوبان من عدم وجودها  $1.0 \times 10^{-5}$ .

مثال (7-21): أ- احسب عدد غرامات كبريتيد النيكل NiS المنحلة في ليتر من محلول مائي عند الدرجة  $25^\circ\text{C}$ .

ب- ثم احسبها لو كان المحلول يحتوي على نترات النيكل بتركيز

$$K_{sp}(\text{NiS}) = 1.4 \times 10^{-24} \text{ mol/L} \times 2.366 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$$K_{sp}(\text{NiS}) = [\text{Ni}^{+2}] \cdot [\text{S}^{-2}] \quad \text{الحل: أ-}$$

$$= \text{S} \cdot \text{S} = 1.2 \times 10^{-24} = \text{S}^2$$

$$\Rightarrow \text{S} = \sqrt{1.4 \times 10^{-24}} = 1.18 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$$\text{C}(\text{g/L}) = 1.074 \times 10^{-10} \text{ g/L}$$

وهو تركيز NiS المنحلة في المحلول.

$$[\text{Ni}^{+2}] = 2.366 \times 10^{-12}, [\text{S}^{-2}] = \chi \quad \text{ب-}$$

$$[\text{Ni}^{+2}] \cdot [\text{S}^{-2}] = 1.4 \times 10^{-24}$$

$$(2.366 \times 10^{-12} + \chi) \cdot \chi = 1.4 \cdot 10^{-24}$$

بإهمال قيمة  $\chi$  المضافة إلى  $2.366 \cdot 10^{-12}$  لصغرها:

$$2.366 \cdot 10^{-12} \cdot \chi = 1.4 \cdot 10^{-24}$$

$$\Rightarrow \chi = 5.91 \cdot 10^{-13} = [\text{Ni}^{+2}]$$

وهي تأتي من ذوبان NiS:

$$[\text{NiS}] = 5.91 \times 10^{-13} \text{ M} \Rightarrow \text{C} = 0.537 \cdot 10^{-10} \text{ g/L}$$

أي تقل ذوبانية NiS إلى النصف.

7-13- التركيز **Concentration**: ويُعرف بأنه النسبة بين كمية المذاب إلى كمية المذيب، ويمكن التعبير عنه بعدة طرائق:

1- استخدام وحدات الوزن و مشتقاته ng, µg, mg, gr لوزن المادة، ووحدة الليتر ومشتقاته لحجم المحلول µl, mL, L. ويمكن التمييز بين الأشكال الآتية للتعبير عن التركيز:

أ- يُعبر عنه بعدد الغرامات المنحلة من المادة في ليتر من المحلول، أو بالجزء في المليون PPM كما يأتي:

$$\frac{\text{وزن المذاب } \mu g}{\text{حجم المحلول } ml} = \frac{\text{وزن المذاب } mg}{\text{حجم المحلول } l} = (\text{PPm}) \text{ الجزء في المليون}$$

ب- النسب المئوية: ونميز ثلاث حالات:

- النسبة المئوية الوزنية: وتعرف بأنها عدد الغرامات المنحلة من المادة في 100g من المحلول. مثال: محلول HCl تركيزه 36%، أي أن كل 100gr من المحلول يحوي 36gr من HCl. فإذا كانت كتلة المذيب  $m_1$  وكتلة المذاب هي  $m_2$  فإن كتلة المحلول  $m_{sol}$  تصبح:

$$M_{sol} = m_1 + m_2$$

وبالآتي يكون تركيز المذاب حسب هذه الطريقة:

$$\text{Solute\%} = \frac{m_2}{m_{sol}} .100$$

مثال(22-7): كم النسبة المئوية الوزنية لمادة كلوريد الصوديوم عندما ينحل منها 45g في 105g من الماء؟

$$m_1 = 105g, m_2 = 45g \Rightarrow m_{sol} = 150g$$

$$\text{NaCl \%} = \frac{m_2}{m_{sol}} .100 = \frac{45}{150} .100 = 30\%$$

- النسبة المئوية الحجمية: وهي حجم المادة المنحلة الموجودة في 100mL من

$$\text{المحلول: } V\% = \frac{\text{حجم المذاب}}{\text{حجم المحلول}} .100$$

فعندما نقول لدينا محلول من الكحول الإيثيلي تركيزه 25% حجماً، فهذا يعني أن كل 100L من المحلول تحتوي على 25L من الكحول الإيثيلي ( والباقي ماء).

- النسبة المئوية الحجمية الوزنية: وتعبّر عن عدد الغرامات من المادة المنحلة في 100mL من المحلول، وهي تعبّر عن محاليل المواد الصلبة في الماء. مثلاً محلول 3% من محلول  $\text{NaNO}_3$  يعني أن كل 100mL من المحلول يحوي 3gr من الملح.

### ج- الكسر المولي mole fraction:

ويعبّر عن النسبة بين عدد مولات أحد مكونات المحلول إلى حاصل جمع عدد مولات كل مكوناته، كما في العلاقة الآتية:

$$X_1 = \frac{n_1}{n_t}$$

حيث  $n_t$  عدد المولات الكلية  $n_t = n_1 + n_2 + \dots$

مثال(23-7): احسب الكسر المولي للماء في محلول يحتوي على 0.653mol من كلوريد الصوديوم و5mol من الماء؟

$$\begin{aligned} n_t &= n_1 + n_2 \\ &= 0.653 + 5 = 5.653\text{mol} \end{aligned}$$

$$X_1 = \frac{n_1}{n_t} = \frac{5}{5.653} = 0.88$$

مثال(24-7): احسب الكسر المولي لكلوريد الصوديوم في محلول من كلوريد الصوديوم في الماء يبلغ فيه الكسر المولي للماء 0.88؟

$$X_1 + X_2 = 1$$

$$0.88 + X_2 = 1$$

$$\Rightarrow X_2 = 0.12$$

### مثال(25-7):

احسب بالغرام الأوزان المطلوبة من فوسفات الصوديوم الأحادي الهيدروجين لتحضير المحاليل الآتية:

أ- محلول حجمه 1L بتركيز مقداره 5% (نسبة مئوية وزنية/حجمية).

ب- محلول حجمه 5L وتركيزه 0.15 M؟

الحل:

$$\text{أ- النسبة المئوية} = \frac{\text{وزن المذاب بالجرام}}{\text{الحجم بالمليتر}} \times 100$$

$$50g = \text{وزن المذاب} \Leftrightarrow 100 \times \frac{\text{وزن المذاب بالجرام}}{1000} = 5$$

$$\text{ب- عدد المولات اللازمة} = 0.15 \times 5 = 0.75 \text{ mol}$$

$$\text{لكن عدد المولات} = \frac{\text{الوزن بالجرام}}{\text{الوزن الجزيئي للملح}} = \frac{142}{142}$$

$$\Leftrightarrow \text{الوزن المطلوب} = 0.75 \times 142 = 106.5 \text{ g}$$

عند إذابة 106.5g في 5L نحصل على محلول تركيزه 0.15 M .

2- يمكن التعبير عن كمية المادة المنحلة بعدة أشكال:

أ- المول: راجع الفقرة 1-6

ب- **الوزن المكافئ Equivalent weight**: وهو عبارة عن الوزن المكافئ الغرامي كما توضحه معادلة التفاعل الكيميائي.

وتختلف الوحدات المتفاعلة حسب نوع المادة ونوع التفاعل الذي تشترك فيه هذه المادة. ولا يمكن تحديد الوزن المكافئ لأي مادة إلا إذا عُرف نوع التفاعل الذي تشترك فيه المادة. لأنه قد يكون الوزن المكافئ لمادة ما في تفاعل ما يختلف عن الوزن المكافئ للمادة نفسها في تفاعل آخر.

ونميز طريقتين للتعبير عن التركيز:

7-13-1- التركيز المولاري (المولارية Molarity): وهي عدد المولات من

المادة النقية المنحلة في ليتر محلول أو عدد المليمولات المنحلة في المليليتر الواحد.

$$\text{Molarity } M = \frac{n \text{ Mol}}{V \text{ mL}} \times 1000$$

وحيث أن عدد المولات =  $\frac{m}{M}$  أي كتلة المادة بالغرام على كتلتها المولية بالغرام لكل مول، وبالتالي يجب معرفة كتلة الليتر من هذه المادة بوحدة الغرام أيضاً، أي معرفة كثافتها بالغرام لكل ليتر بالإضافة إلى كتلتها المولية M:

$$\text{مولارية المادة النقية} = \frac{\text{كتلة ليتر من المادة بالغرام}}{\text{الوزن الجزيئي بالغرام لكل مول}} = \frac{d \text{ g/l}}{M \text{ g/mol}} = \text{mol/L}$$

حيث d كثافة المادة محسوبة بكتلة ليتر منها بالغرام، و M كتلتها المولية محسوبة بكتلة مول منها بوحدة الغرام أيضاً. بما أن d مقدار ثابت دائماً لا يتغير إلا بتغير درجة الحرارة و M تساوي دائماً مقدراً ثابتاً أيضاً فإن مولارية أي مادة نقية ستساوي مقدراً لا يتغير إلا بتغير درجة الحرارة فقط.

مثال(26-7): ما مولارية الماء عند الدرجة 25°C بفرض أن كثافته تساوي 1g/cm<sup>3</sup>؟

$$55,55 \text{ mol/L} = \frac{1000 \text{ g/l}}{18 \text{ g/mol}} = \frac{d \text{ g/l}}{M \text{ g/mol}} = \text{المولارية}$$

مثال(27-7): لدينا محلول يحتوي على 40g من سكر القصب C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> منحل في 250g من الماء، المطلوب: احسب تركيز المحلول المولاري، إذا علمت أن كثافة المحلول 1.05g/mL.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{40}{342} = 0,11 \quad \text{الحل:}$$

$$m_{\text{Sol}} = m_1 + m_2$$

$$m_{\text{Sol}} = 40 + 250 = 290 \text{ g}$$

$$V = \frac{m}{d} = \frac{290}{1.05} = 276.2 \text{ ml}$$

$$(\text{molarity}) M = \frac{n}{V} = \frac{0.11}{276.2} \cdot 1000 = 0.398 \text{ molar (mol/L)}$$

مثال(28-7): ما هي كتلة ثاني كرومات البوتاسيوم K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> اللازمة لتحضير 500ml من محلول ثاني كرومات البوتاسيوم الذي مولاريتته 0.5M؟

الحل:

$$M = \frac{n}{V} \times 1000$$

$$0,5 = \frac{n}{500} \times 1000$$

$$\Rightarrow n = 0.25 \text{ mol}$$

$$m_{K_2Cr_2O_7} = n \cdot M = 73.5 \text{ g}$$

مثال(29-7): احسب مولارية حمض الكبريتيك إذا علمت أن كثافته 1.3g/ml ويحتوي على 35% وزناً من حمض الكبريتيك. الحل: بفرض أن وزن المحلول 100g.

$$m_{H_2SO_4} = \frac{m}{M} = \frac{35}{98} = 0.357 \text{ mol}$$

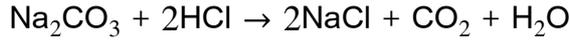
$$V = \frac{m}{d} = \frac{100}{1.3} = 76.92 \text{ ml}$$

$$(\text{molarity}) M = \frac{n}{V} = \frac{0.357}{76.92} \times 1000 = 4.64 \text{ molar (mol/L)}$$

ويمكن حل المسألة باستخدام العلاقة الآتية: المولارية =  $\frac{\text{النسبة المئوية.الكثافة.10}}{\text{الوزن الجزيئي للمذاب}}$

بالتعويض بالعلاقة نجد أن المولارية تساوي: 4.64M.

مثال(30-7): لدينا التفاعل الآتي:

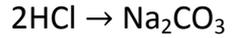


احسب عدد مولات  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  اللازمة للتفاعل مع 400ml من محلول HCl تركيزه 1M؟

الحل:

$$M = \frac{n}{V} \cdot 1000$$

$$N_{\text{HCl}} = \frac{C \cdot V}{1000} = \frac{1.400}{1000} = 0.4 \text{ mol}$$



$$2\text{mol} \quad 1\text{mol}$$

$$0.4\text{mol} \quad X$$

$$\Rightarrow X = 0.2\text{mol} (\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

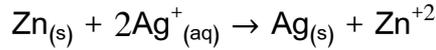
مثال(31-7): كم جرام من  $\text{NaNO}_3$  في محلول مولارته 0.2M وحجمه

100ml؟

$$n = 0.2 \times \frac{100}{1000} = 0.02 \text{ mol}$$

$$M_{\text{NaNO}_3} = n \cdot M = 0.02 \times 85 = 1.7\text{g}$$

مثال(32-7): ما وزن التوتياء Zn اللازم لترسيب جميع الفضة الموجودة في 50ml من نترات الفضة التي تبلغ مولاريتها 0.1M؟



$$1\text{mol} \quad 2\text{mol}$$

$$n_{\text{Ag}^+} = 0.1 \times \frac{50}{1000} = 0.005\text{mol}$$

$$\Rightarrow n_{\text{Zn}} = \frac{0.005 \times 1}{2} = 0.0025\text{mol}$$

← وزن التوتياء = عدد المولات x وزن المول

$$g \ 0.164 = 0.0025 \times 65 =$$

7-13-2- التركيز العياري (النظامية Normality): وهو عدد الأوزان

الغرامية المكافئة المنحلة في ليتر من المحلول أو عدد الأوزان الغرامية المليمكافئة المنحلة في المليليتر من المحلول.

$$N = \frac{Eq}{V} = \frac{\text{عدد الأوزان الغرامية المكافئة}}{\text{حجم المحلول باللتر}} = \text{النظامية}$$

حيث إن: Eq عدد الأوزان الغرامية المكافئة المنحلة في لتر من المحلول

N النظامية ، V حجم المحلول

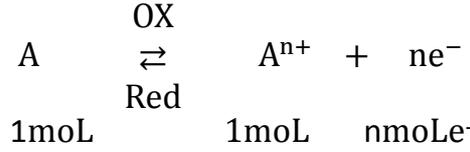
النظامية = المولارية . a

حيث إن: a عدد شوارد  $H^+$  أو شوارد  $OH^-$  أو التغير في عدد الأكسدة

7-13-2-1 النظامية في تفاعلات الأكسدة والإرجاع:

### The Normality in Oxidation- Reduction Reactions

ليكن لدينا المادة A تخضع لتفاعل أكسدة وإرجاع كما يأتي:



النظامية في تفاعلات الأكسدة والإرجاع =  $\frac{\text{الوزن المكافئ لمادة مؤكسدة أو مرجعة}}{\text{حجم المحلول باللتر}}$

يعرف المحلول النظامي للمادة A:

$$1n - A = \frac{1\text{mol}e^-}{1\text{L محلول}} = \frac{\text{mol}A / n \text{mol}e^-}{1\text{L محلول}}$$

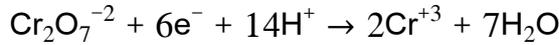
مثال (7-33):

- نظامية محلول  $KMnO_4$  تبعاً للتفاعل الآتي:



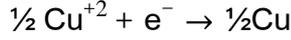
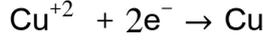
$$1n - KMnO_4 = \frac{1\text{mol}e^-}{1\text{L محلول}} = \frac{1\text{mol}KMnO_4 / 5 \text{mol}e^-}{1\text{L محلول}} = \frac{158 / 5 \text{mol}e^-}{1\text{L محلول}} = 31.6\text{g/L}$$

- نظامية محلول  $K_2Cr_2O_7$  تبعاً للتفاعل الآتي:



$$1n - K_2Cr_2O_7 = \frac{1\text{mol}e^-}{1\text{L محلول}} = \frac{1\text{mol}K_2Cr_2O_7 / 6 \text{mol}e^-}{1\text{L محلول}} = \frac{294 / 6 \text{mol}e^-}{1\text{L محلول}} = 49 \text{g/L}$$

- نظامية محلول كبريتات النحاس  $\text{CuSO}_4$ :



$$1\text{n} - \text{CuSO}_4 = \frac{1\text{mol e}^{-}}{1\text{L محلول}} = \frac{\frac{1}{2}\text{mol CuSO}_4}{1\text{L محلول}} = \frac{160/2 \text{ mol e}^{-}}{1\text{L محلول}}$$

$$= 80 \text{ g CuSO}_4 / \text{L}$$

7-14- الوزن المكافئ في تفاعلات الحموض والأسس:

الوحدات المتفاعلة في الحموض و الأسس هي شوارد  $\text{H}^{+}$  و  $\text{OH}^{-}$  الموجودة في جزيء واحد:

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{عدد شوارد } \text{H}^{+}} = \text{الوزن المكافئ للحمض}$$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{عدد شوارد } \text{OH}^{-}} = \text{الوزن المكافئ للأساس}$$

يبين الجدول الآتي الأوزان المكافئة لبعض الحموض والأسس:

الحمض	مكافئ واحد	الأساس	مكافئ واحد
$\frac{\text{HNO}_3}{1}$	$= \frac{63.02 \text{ g}}{1} = 63.02 \text{ g HNO}_3$	$\frac{\text{NaOH}}{1}$	$= \frac{40.00 \text{ g}}{1} = 40.00 \text{ g NaOH}$
$\frac{\text{CH}_3\text{COOH}}{1}$	$= \frac{60.03 \text{ g}}{1} = 60.03 \text{ g CH}_3\text{COOH}$	$\frac{\text{NH}_3}{1}$	$= \frac{17.04 \text{ g}}{1} = 17.04 \text{ g NH}_3$
$\frac{\text{KHP}}{1}$	$= \frac{204.2 \text{ g}}{1} = 204.2 \text{ g KHP}$	$\frac{\text{Ca(OH)}_2}{2}$	$= \frac{74.10 \text{ g}}{2} = 37.05 \text{ g Ca(OH)}_2$
$\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$	$= \frac{98.08 \text{ g}}{2} = 49.04 \text{ g H}_2\text{SO}_4$	$\frac{\text{Ba(OH)}_2}{2}$	$= \frac{171.36 \text{ g}}{2} = 85.68 \text{ g Ba(OH)}_2$

7-15- الوزن المكافئ في تفاعلات الأكسدة والإرجاع:

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{عدد الإلكترونات المكتسبة بواسطة جزيء واحد منها}} = \text{الوزن المكافئ لمادة مؤكسدة}$$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{عدد الإلكترونات المفقودة بواسطة جزيء واحد منها}} = \text{الوزن المكافئ لمادة مرجعة}$$

مثال(34-7): احسب التركيز المولاري للمحاليل الآتية:

أ- محلول حجمه 400mL ماء مذاب فيه 5g من غاز HCl.

ب- محلول من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  تركيزه 1,06mg/L.

ت- محلول من KOH يحتوي 0.25g منه على 56.11g.

الحل:

$$\text{أ- التركيز المولاري} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم باللتر}} = \frac{\text{عدد المليمولات}}{\text{الحجم بالملييلتر}}$$

$$\text{عدد المليمولات} = \frac{5000}{36.5} = 136.98 \text{ mmol}$$

$$\text{التركيز المولاري} = \frac{136.98}{400} = 0.34 \text{ mol}$$

$$\text{ب- عدد المليمولات} = \frac{1.06}{106} = 0.01 \text{ mmol}$$

$$\text{التركيز المولاري} = \frac{0.01}{1} = 0.01 \text{ mol}$$

$$\text{ت- عدد المليمولات} = \frac{56110}{56.11} = 1000 \text{ mmol}$$

$$\text{التركيز المولاري} = \frac{1000}{250} = 4 \text{ mol}$$

مثال(35-7): عند إذابة 0.212g من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في 100mL ماء، احسب

نظامية هذا المحلول:

أ- إذا استعملته كقاعدة أحادية الحمض.

ب- وكقاعدة ثنائية الحمض.

الحل:

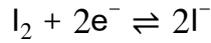
$$\text{أ- النظامية} = \frac{\text{عدد الأوزان المليمكافئة}}{\text{حجم المحلول بالملييلتر}} = \frac{\text{الوزن بالمليغرام} / \text{الوزن الجزيئي}}{\text{حجم المحلول بالملييلتر}}$$

$$\leftarrow \text{النظامية} = \frac{1/212}{106} = 0.02\text{N}$$

$$\text{ب- النظامية} = \frac{\text{عدد الأوزان المليمكافئة}}{\text{حجم المحلول بالملييلتر}} = \frac{\text{الوزن بالمليغرام} / \text{الوزن الجزيئي}}{\text{حجم المحلول بالملييلتر}}$$

$$\leftarrow \text{النظامية} = \frac{2/212}{106} = 0.04\text{N}$$

مثال(36-7): يعد اليود  $I_2$  عاملاً مؤكسداً يُختزل في تفاعلاته إلى اليوديد  $I^-$ .  
المطلوب احسب كم غراماً من اليود  $I_2$  يلزم لتحضير 100mL من محلول 0.1N من  $I_2$ ؟



$$\frac{254}{2} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2} = I_2$$

عدد الأوزان المليمكافئة = النظامية . الحجم بالملييلتر

$$100 \times 0.1 = \frac{\text{الوزن بالمليغرام}}{\text{الوزن المليمكافئ}}$$

$$10 = \frac{\text{الوزن بالمليغرام}}{254/2}$$

$$\Leftarrow \text{الوزن بالمليغرام} = 1270\text{mg} = 1.270\text{g}$$

مثال(37-7):

1- احسب التركيز بالنظامية لحمض  $H_2SO_4$  تركيزه 0.2M.

النظامية = المولارية . a

$$0.4N = 2 \times 0.2 =$$

2- احسب نظامية محلول HCl في الماء إذا علمت أنه أذيب منه 0.8eq HCl في كمية من الماء بحيث يصبح حجم المحلول 800ml.

$$N = \text{Eq}/V \times 1000$$

$$= 0.8/800 \times 1000 = 1N$$

3- احسب حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH تركيزه 0.5N ويحتوي على 40g من NaOH.

$$N = \frac{\text{Eq}}{V \cdot 1000}$$

$$\text{Eq} = n \cdot a$$

نحسب n:

$$n = m/M = 40/40 = 1\text{mol}$$

$$\text{Eq} = 0.5 \times 1 = 0.5\text{eq}$$

$$V = \text{Eq}/N \times 1000 = 0.5/0.5 \times 1000 = 100\text{ml} = 1L$$

وتتحقق في نقطة التكافؤ لتفاعل حمض - أساس العلاقة الآتية:

عدد مكافئات الحمض = عدد مكافئات الأساس

$$E_q \text{ للأساس} = E_q \text{ للحمض}$$

$$m E_q \text{ للأساس} = m E_q \text{ للحمض}$$

$$m E_q \text{ للحمض} = mL_A \cdot N_A$$

$$m E_q \text{ للأساس} = mL_B \cdot N_B$$

وفي نقطة التكافؤ تتحقق العلاقة الآتية:

$$mL_A \cdot N_A = mL_B \cdot N_B$$

$$V_A \cdot N_A = V_B \cdot N_B$$

حجم الحمض المستهلك . النظامية = حجم الأساس المستهلك . النظامية

مثال(38-7): عند معايرة 10mL من محلول HCl وجد أنه يحتاج 32mL من

محلول NaOH تركيزه 0.05M، والمطلوب:

1- احسب تركيز محلول HCl.

2- احسب الـpH لمحلول HCl فقط.

الحل:

-1

$$V_{HCl} \cdot N_{HCl} = V_{NaOH} \cdot N_{NaOH}$$

$$10 \times N_{HCl} = 32 \times 0.05$$

$$\Rightarrow N_{HCl} = 0.16M$$

-2

$$[H_3^+O] = [HCl] = 0.16M$$

$$pH = -\log[H_3^+O] = 0.796$$

7-16- المعايير - منحنيات المعايرة:

7-16-1- المعايرة titration: وهي العملية التي يتم بوساطتها تقدير كمية مادة

(تركيزها) بوساطة حجم لمحلول معروف التركيز لمادة أخرى تتفاعل معها، تسمى

المادة المراد معرفة تركيزها بالمادة المعايرة، أما المادة المعروفة التركيز فتسمى

بالكاشف ويطلق على محلولها المحلول القياسي standard solution.

**7-16-2- نقطة التكافؤ Equivalent Point:** هي النقطة التي يكون عندها التفاعل تاماً، أي تساوي عدد المكافئات من المادة المراد معايرتها مع عدد المكافئات من المحلول القياسي. وهي نقطة نظرية يمكن الكشف عنها بوساطة تغير اللون للمحلول بوساطة الكاشف وتسمى النقطة التي يلاحظ عندها هذه التغيرات الفيزيائية بنقطة نهاية المعايرة وهي نقطة تجريبية وإن عدم كفاية هذه التغيرات يؤدي إلى عدم انطباق نقطة التكافؤ على نقطة نهاية المعايرة.

**7-16-3- المحلول العياري Standard Solution:** وهو محلول الكاشف المعلوم التركيز، يُحضر إما بوساطة إذابة وزن محدد من مادة أولية نقية يحتوي على مركب الكاشف في حجم معين، أو تحضير محلول ذي تركيز تقريبي بوساطة مادة غير أولية لمركب الكاشف ومن ثم يتم إيجاد التركيز الحقيقي عن طريق معايرته بوساطة محلول قياسي لمادة أخرى أولية. ومن أهم الشروط الواجب توفرها في المادة حتى تكون مادة أولية:

- 1- أن تكون نقية %100.
- 2- أن تكون ثابتة أي لا تتأكسد بوساطة الهواء ولا تمتص الرطوبة ولا يتغير تركيبها في أثناء فترة تخزينها.
- 3- أن يكون وزنها الجزيئي عالياً لتقليل أخطاء الوزن.
- 4- أن تكون متوفرة وبسعر معقول.
- 5- شرط استيفاء تفاعلها للشروط الواجب توافرها في تفاعل المعايرة.

**7-16-4- تفاعل المعايرة Titration Reaction:** أهم الشروط التي يجب أن تتوفر في التفاعل الكيميائي حتى يمكن استعماله كأساس للمعايرة:

- أن يتم التفاعل بين المحلول القياسي والمادة المراد معايرتها بنسب معينة ثابتة ومعروفة.

- يجب أن يكون التفاعل سريعاً حتى يمكن إجراء المعايرة في وقت قصير.
- أن يكون التفاعل انتقائياً أي التفاعل الذي لا يتفاعل فيه الكاشف إلا مع المادة المعايرة فقط تحت كل الشروط وفي وجود أي مادة أخرى.
- يجب أن يكون هناك تغير حاد و مفاجئ ، مثل لون المحلول.

- يجب أن يكون التفاعل تاماً و كميّاً أي عند إضافة الكمية المكافئة من المحلول القياسي إلى المادة المعايرة فإنه يجب على الأقل أن يتفاعل 99.99% من المادة المعايرة الموجودة، وهذا يعني أن يتجه التفاعل نحو اليمين بشكل كبير. هناك عدة أنواع لتفاعلات المعايرة:

1- معايرات الحموض والأسس وتُعرف أحياناً بمعايرات التعادل.

2- معايرات الترسيب حيث يتشكل راسب شحيح الذوبان.

3-المعايرات التي تتضمن تشكيل مركب معقد.

4- معايرات الأكسدة والإرجاع.

**7-16-5- منحنيات المعايرة Titration Curves:** يعتبر منحنى المعايرة مهم جداً للحكم على نجاح المعايرة أو فشلها ويمكن استخدامه في اختيار الكاشف المناسب. ويتم الحصول على منحنى المعايرة عن طريق رسم العلاقة تركيز المادة المعايرة وتركيز المحلول القياسي أو حجمه (الكاشف المضاف).

1- معايرة حمض قوي بأساس قوي:

كمعايرة حمض كلور الماء بوساطة هيدروكسيد الصوديوم، تتميز بتغير واسع في قيمة الـ pH حول نقطة التكافؤ ما بين 3.3-10.7.pH=

2- معايرة حمض ضعيف بأساس قوي:

كما في معايرة حمض الخل بوساطة هيدروكسيد الصوديوم، حيث يكون التغير في قيمة الـ pH بالقرب من نقطة التكافؤ أصغر ما بين 7.7-10.7.pH=

3- معايرة أساس ضعيف بحمض قوي:

حيث يكون المنحني المعكوس لمنحني معايرة حمض ضعيف بأساس قوي ويمتاز المنحني بكون نقطة التكافؤ في الجزء الحمضي من المنحني.

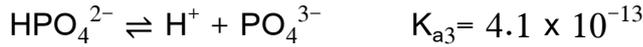
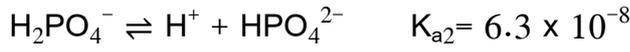
4- معايرة الحموض المتعددة البروتونات مثل حمض الكبريت وحمض الفوسفور:

في حالة حمض الكبريت نحصل على نقطة تكافؤ واحدة وذلك بسبب كبر ثابت تفكك المرحلة الثانية  $1.2 \times 10^{-2}$  وعند نقطة النهاية يتحول حمض الكبريت إلى

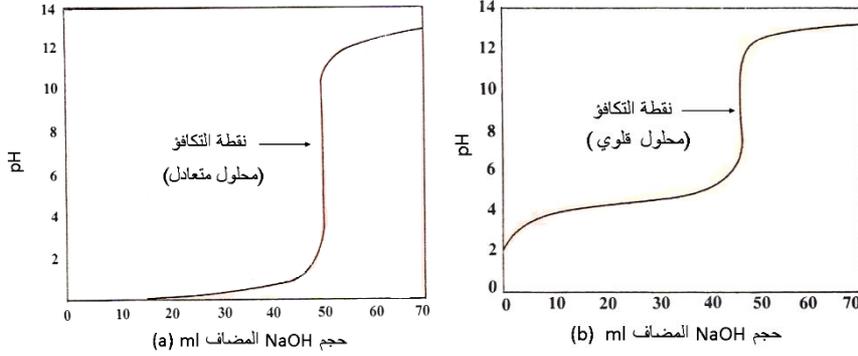
كبريتات الصوديوم ويتغير الـ pH بشكل كبير (يشبه معايرة HCl).

أما معايرة حمض الفوسفور فتظهر نقطتي تكافؤ:





أما المرحلة الثالثة فلا يمكن ملاحظة أي تغير عند حدوثها وذلك بسبب صغر قيمة  $K_{a3}$ . يوضح الشكل (2-7) منحنيات مختلفة لمعايرة HCl و (a) و (b)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  بـ NaOH:



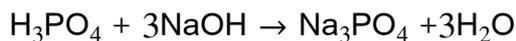
الشكل (2-7) منحنيات معايرة HCl و (a)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  و (b) NaOH

يلاحظ من منحنى معايرة HCl بواسطة هيدروكسيد الصوديوم تغير كبير في قيمة pH حول نقطة التكافؤ (النقطة التي يكتمل عندها تشكل NaCl)، أي من القيمة 3 حتى 8، وهذا الجزء عبارة عن مستقيم وتقع نقطة انعطافه، أي نقطة منتصف المستقيم  $\text{pH}=7$ . لذا فإن أي دليل يقع مدى تغيره ضمن هذا المدى يمكن استخدامه بدقة لتحديد نقطة النهاية لهذا التفاعل، وإن أي كمية صغيرة من القلوي قرب نقطة التكافؤ تنقل من الوسط الحمضي القوي إلى القلوي القوي.

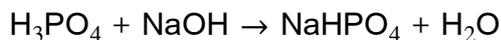
أما في منحنى معايرة حمض الخل بمحلول NaOH فنلاحظ تغيراً صغيراً في قيمة الـ pH قرب نقطة التكافؤ التي تقع في الجزء القلوي 7.7-10.7، ونقطة الانعطاف تقع عند قيمة  $\text{pH}=9$ ، ويمكن ضبط نقطة التكافؤ هذه باستخدام كاشف فينول فتالئين Phenol phthalein.

أما في معايرة حمض الفوسفور بـ NaOH. هناك ثلاثة انعطافات: تقع نقطة الانعطاف الأولى عند  $\text{pH}=4.1$  ونقطة الانعطاف الثانية عند  $\text{pH}=9.1$  وفي كلتا الحالتين يكون الانعطاف واضح. أما الانعطاف الثالث فهو ضعيف جداً. ولهذا لا يمكن معايرة حمض الفوسفور تبعاً

للمعادلة الثانية:

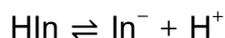


ويمكن فقط معايرة الخطوتين الأولى والثانية تبعاً للمعادلتين الآتيتين:



يمكن استخدام كاشف برتقالي الميثيل لمعايرة الخطوة الأولى  $\text{pH}=3.1-4.4$ ، واستخدام كاشف فينول فتالئين  $\text{pH}=8.3-10$  لمعايرة الخطوة الثانية.

**7-17- المشعرات Indicators:** وهي عبارة عن حموض عضوية ضعيفة أو أسس عضوية ضعيفة تقوم بتحديد نقاط النهاية (التي تختلف قليلاً عن نقاط التكافؤ) وتُعرف بالمشعرات البصرية. وتحدد النقطة التي يتم عندها تشكل الملح بعد تفاعل الحمض مع الأساس بنسب اتحادهما المبينة في معادلة التفاعل. تستخدم المشعرات بوساطة وضع عدة قطرات منها في المحلول المراد معايرته، وتتفاعل أول قطرة زائدة من المحلول العياري مع المشعر لتعطي تغيراً في لون الكاشف الذي يدل على انتهاء التفاعل. يُرمز للمشعر الحمضي بالرمز  $\text{HIn}$  بينما يرمز للمشعر الأساسي بالرمز  $\text{InOH}$ . ولكونها كهليليات ضعيفة فهي تنتشر كما يأتي:



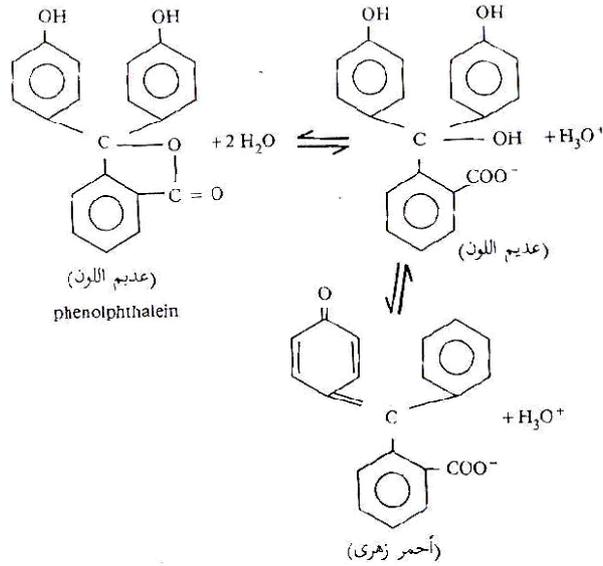
$$K_a = \frac{[\text{In}^-][\text{H}^+]}{[\text{HIn}]}$$



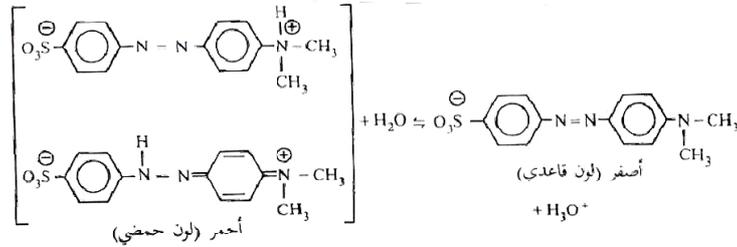
$$K_b = \frac{[\text{In}^+][\text{OH}^-]}{[\text{InOH}]}$$

يعرف لون المشعر  $\text{HIn}$  بوجود حمض قوي باللون الحمضي، بينما يعرف لون الكاشف عندما يوجد بالصيغة  $\text{In}^-$  بوجود أساس قوي باللون الأساسي للمشعر. وبالشكل نفسه يكون اللون الأساس للدليل الأساسي هو  $\text{InOH}$  بينما اللون الحمضي هو  $\text{In}^+$ .

من أهم الأمثلة لـ  $\text{HIn}$ ، الفينول فتالئين وهو عديم اللون في الوسط الحمضي بينما يصبح ملوناً بالأحمر الزهري في الوسط الأساسي تبعاً للتفاعل الآتي:

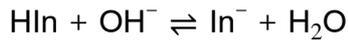


وبرتقالي الميتيل كما يوضحه الشكل (3-7) الآتي:

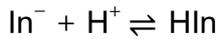


### الشكل (3-7) مشعر برتقالي الميتيل

فعند معايرة NaOH بمحلول HCl وبوجود مشعر من النوع HIn فإن لون المحلول (الأساسي) سيكون بسبب وجود In<sup>-</sup> كما في التفاعل الآتي:



وباستمرار إضافة الحمض يُستهلك الأساس ثم يبدأ التفاعل مع أنيون المشعر ليكون اللون الحمضي HIn:



لا يغير المشعر لونه عند نقطة محددة من نقاط الـ pH وإنما ضمن مجال محدد من الـ pH. وبالآتي فإن العين هي السبب بوجود هذا المجال للمشعر نتيجة عدم تمكنها من الإحساس بالتغير إلا ضمن نسب محددة تفقد خارجها القدرة على الإحساس بالتغير. ووجد أن النسب هي:

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = \frac{1}{10} \quad (\text{وعندها يبدأ الإحساس بالتغير})$$

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = \frac{10}{1} \quad (\text{وعندها ينتهي الإحساس بالتغير})$$

وبتعويض هذه النسب في علاقة  $K_a$  لـ  $HIn$ :

$$K_a = \frac{[H^+] 10}{1}$$

$$[H^+] = K_a \times 1/10$$

بأخذ لوغاريتم الطرفين و الضرب بـ - نحصل على:

$$pH = pK_a + 1$$

$$K_a = \frac{[H^+] 1}{10} \quad \text{وبتعويض النسبة الأخرى نجد:}$$

$$[H^+] = 0.1 K_a$$

$$pH = pK_a - 1$$

ولتحديد مجال المشعر تكون العلاقة :  $pH = pK_a \pm 1$

وبالتالي فإن معرفة الـ pH لنقطة التكافؤ يقود إلى اختيار المشعر المناسب.

يوضح الجدول (3-7) أهم المشعرات المستخدمة و مجال تغير ألوانها:

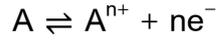
**الجدول (3-7) أهم المشعرات المستخدمة و مجال تغير ألوانها**

المشعر	مجال تغير الـ PH للمشعر	لون الحمض	لون الأساس
ThymoL blue	1.2-2.8	أصفر	أحمر
Methyl yellow	2.9-4.0	أصفر	أحمر
Congo red	3.0-5.0	برتقالي محمر	بنفسجي
Methyl orange	3.1-4.4	أصفر برتقالي	أحمر
Methyl red	4.2-6.3	أصفر	أحمر
Litmus	5.0-8.0	أزرق	أحمر
BromothymoL purple	5.2-6.8	بنفسجي	أصفر
Cresol red	7.2-8.8	أحمر	أصفر
Phenolphthalein	8.3-10.0	احمر وردي	عديم اللون
ThymoLphthalein	9.3-10.5	أزرق	عديم اللون

## 7-18-18- تفاعلات الأكسدة والإرجاع Oxidation and Reduction Reactions

7-18-1- مقدمة: تفاعلات الأكسدة والإرجاع هي إحدى أهم التفاعلات الكيميائية لهدف إنتاج الطاقة كما في احتراق الوقود، أو إنتاج الكهرباء عن طريق البطاريات، أو في استخلاص المعادن من موادها الخام، أو بواسطة التفاعلات الكيميائية التي تتم عند الأقطاب (الخلايا الكهركيميائية). تتميز تفاعلات الأكسدة والإرجاع بتغير في عدد الأكسدة (Oxidation number) وهي تتم بوجود الحمض أو الأساس أو الكربونات.

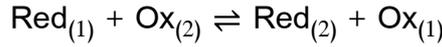
تُعرف الأكسدة بأنها منح للإلكترونات وزيادة في عدد الأكسدة:



أما الإرجاع فهو اكتساب للإلكترونات ونقصان في عدد الأكسدة:



الأكسدة والإرجاع هما عبارة عن عمليتين متلازمتين، وهما تفاعل بين زوجين مرافقين في الأكسدة والإرجاع:



## 7-18-2- طرائق موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع:

يمكن موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع بطريقتين:

1- طريقة تغير عدد الأكسدة.

2- طريقة نصف التفاعل (طريق الأيون-إلكترون).

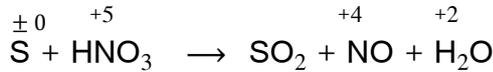
1- تعتمد على مبدأ أن عدد الإلكترونات المفقودة بعملية الأكسدة يساوي عدد

الإلكترونات المكتسبة بعملية الإرجاع، وتتضمن الخطوات الآتية:

مثال(39-7):



- تحديد العناصر التي تغيرت أعداد أكسدها ومقدار التغير



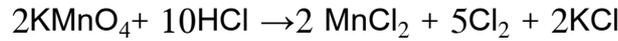
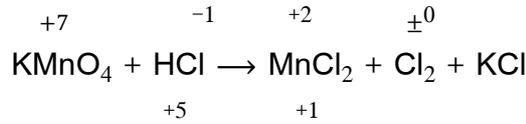
- ضرب التغير الكلي لعدد الأكسدة بالأعداد المناسبة:



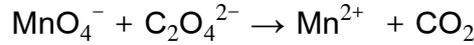
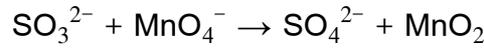
- تحقيق مبدأ مصونية الشحنة بإضافة شوارد الهيدرونيوم  $H_3^+O$  إذا كان الوسط حمضياً وإضافة شوارد  $OH^-$  إذا كان قلوياً.
- تحقيق مبدأ حفظ الكتلة بإضافة جزيئات الماء إلى الطرف المناسب من معادلة التفاعل.



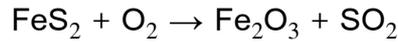
بإتباع الخطوات السابقة في المثال 34:



مثال (7-41): وازن التفاعلين الآتيين في وسط حمضي بطريقة التغير في أعداد الأكسدة:



مثال (7-42): وازن التفاعل الآتي بطريقة تغير عدد الأكسدة:

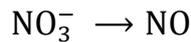
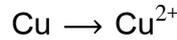


2- طريقة نصف التفاعل (طريقة الأيون-إلكترون):

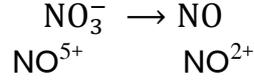
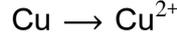
تُستخدم هذه الطريقة لتفاعلات الأكسدة والإرجاع التي تتم في المحاليل الحمضية أو القلوية، حيث نتبع الخطوات الآتية:



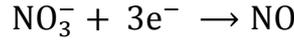
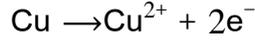
تحديد أزواج الأكسدة والإرجاع وكتابتها على شكل معادلات نصف تفاعل:



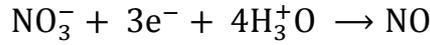
(1) تحديد أرقام الأكسدة:



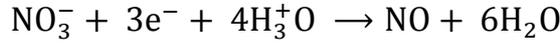
(2) تحديد عدد الإلكترونات المتبادلة:



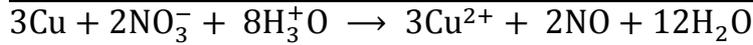
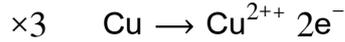
(3) تطبيق مبدأ الشحنة:



(4) تطبيق مبدأ الكتلة:

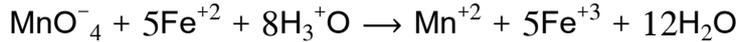


(5) جمع المعادلات بعد ضربهما بالأمثال المناسبة:

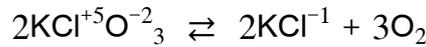


تتم تفاعلات الأكسدة والإرجاع بعدة أشكال هي:

- تفاعلات تتغير في أثناءها أرقام أكسدة ذرات العناصر الداخلة في تركيب مواد مختلفة:



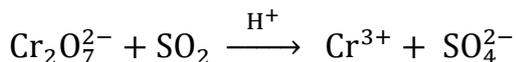
- تفاعلات تتغير فيها أرقام أكسدة ذرات عناصر مختلفة داخلة في تركيب مادة واحدة:



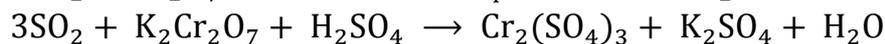
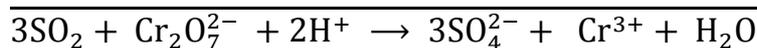
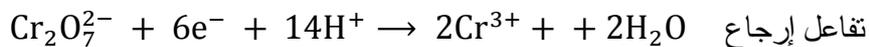
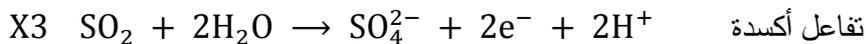
- تفاعلات أكسدة وإرجاع ذاتية (عنصر يخضع للأكسدة وإرجاع بالوقت نفسه):



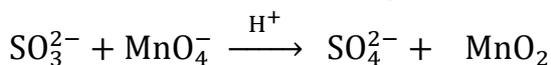
مثال (7-44): اكتب تفاعلات الأكسدة والإرجاع النصفية ثم التفاعل الجزيئي لـ:



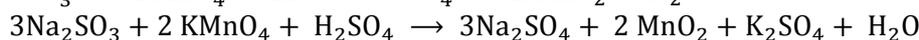
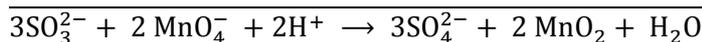
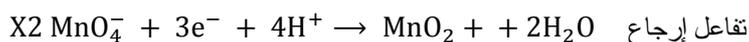
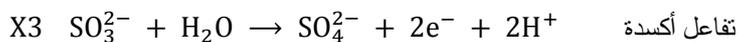
باتباع الخطوات نفسها الواردة في المثال 43:



مثال (7-45): اكتب تفاعلات الأكسدة والإرجاع النصفية ثم التفاعل الجزيئي لـ:

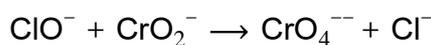


باتباع نفس الخطوات الواردة في المثال 44:



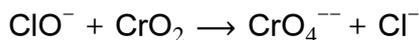
مثال (7-46): اكتب تفاعلات الأكسدة والإرجاع النصفية للتفاعل الآتي وذلك في

الوسط الحمضي:



يجب إتباع الخطوات الآتية:

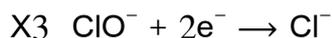
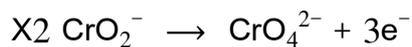
1- إيجاد أعداد الأكسدة لجميع الذرات:



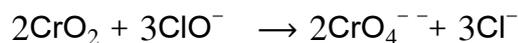
2- كتابة نصفي التفاعل وأعداد الإلكترونات المكتسبة والمفقودة:



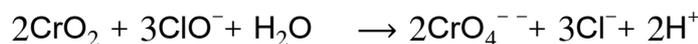
3- موازنة الشحنة: وذلك بضرب التفاعل الأول بـ 2 والثاني بـ 3:



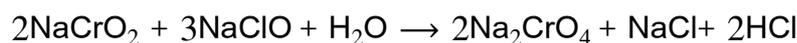
بجمع نصفي التفاعل:



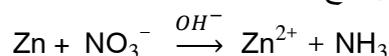
4- موازنة الكتلة بإضافة جزيء الماء لوزن ذرات الأكسجين، وإضافة  $\text{H}^+$  لكل ذرة هيدروجين ناقصة:



يمكن كتابة التفاعل الجزيئي كما يأتي:

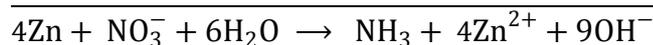
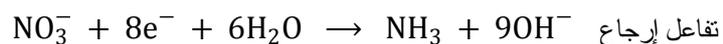


مثال (7-47): اكتب تفاعلات الأكسدة والإرجاع النصفية للتفاعل:

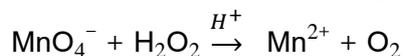


ثم اكتب المعادلة الجزيئية للتفاعل.

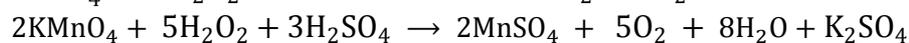
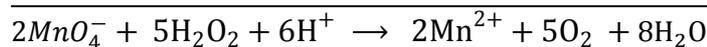
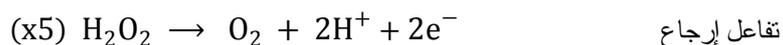
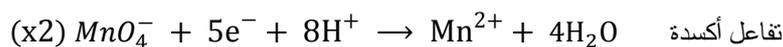
باتباع الخطوات نفسها في الأمثلة السابقة تكون تفاعلات الأكسدة والإرجاع النصفية:



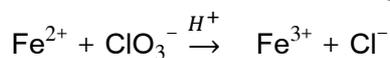
مثال (7-48): اكتب تفاعلات الأكسدة والإرجاع النصفية للتفاعل:



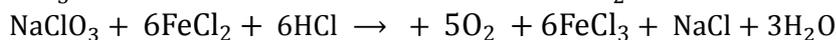
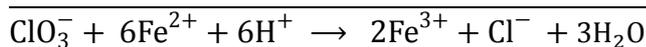
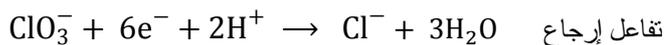
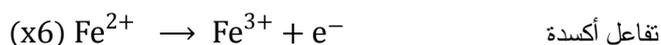
ثم اكتب المعادلة الجزيئية للتفاعل؟



مثال (7-49): اكتب تفاعلات الأكسدة والإرجاع النصفية للتفاعل:

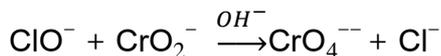


ثم اكتب المعادلة الجزيئية للتفاعل؟



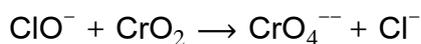
مثال(50-7): اكتب تفاعلات الأكسدة والإرجاع النصفية للتفاعل الآتي وذلك في

الوسط القلوي:



باتباع الخطوات نفسها في المثال 46:

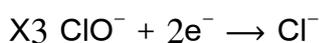
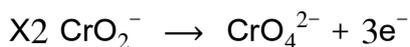
1- إيجاد أعداد الأكسدة لجميع الذرات:



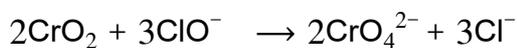
2- كتابة نصفي التفاعل وأعداد الإلكترونات المكتسبة والمفقودة:



3- موازنة الشحنة: وذلك بضرب التفاعل الأول بـ 2 والثاني بـ 3:



بجمع نصفي التفاعل:

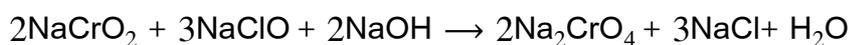


4- موازنة الكتلة بإضافة جزيء الماء لوزن ذرات الأكسجين، وإضافة  $\text{OH}^-$  لكل

ذرة هيدروجين ناقصة:

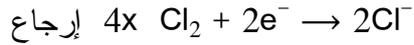
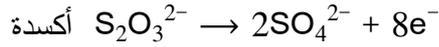
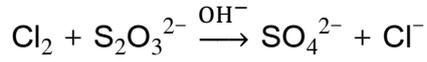


يمكن كتابة التفاعل الجزيئي بعد حذف جزيئات الماء الزائدة كما يأتي:

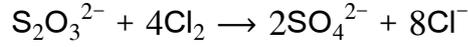


مثال(51-7): اكتب تفاعلات الأكسدة والإرجاع النصفية للتفاعل الآتي وذلك في

الوسط القلوي:



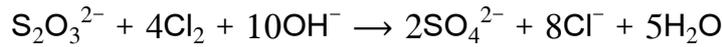
بجمع نصفي التفاعل:



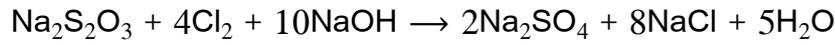
نوازن الأكسجين والهيدروجين:



بالاختصار نحصل على التفاعل:

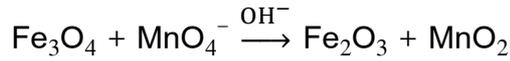


وتصبح المعادلة الجزيئية كما يأتي:

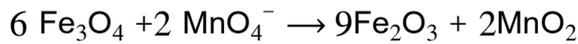
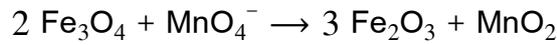
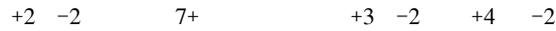


مثال (52-7): اكتب تفاعلات الأكسدة والإرجاع النصفية للتفاعل الآتي وذلك في

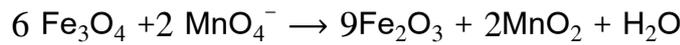
الوسط القلوي:



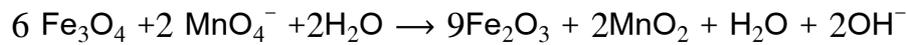
باتباع الخطوات السابقة نفسها:



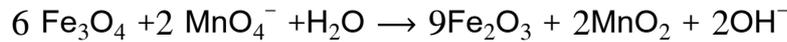
نوازن النقص في ذرات الأكسجين بإضافة جزيء ماء:



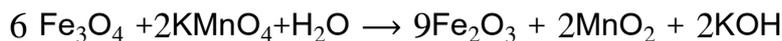
نوازن النقص في ذرات الهيدروجين بإضافة  $\text{OH}^-$ :



بالاختصار نحصل على المعادلة النهائية:



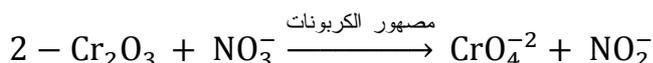
وتكون المعادلة الجزيئية للتفاعل:



- تفاعلات الأكسدة والإرجاع الحاصلة في وسط مصهور الكربونات:

وتتم تفاعلات الأكسدة والإرجاع في مصهور كربونات الصوديوم من أجل تحويل أكسيد غير منحل إلى أكسيد منحل. حيث يتم تعديل الشحنة بشاردة الكربونات والكتلة بجزيء ثاني أكسيد الكربون.

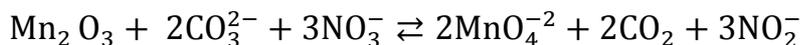
مثال (53-7): اكتب تفاعلات الأكسدة والإرجاع النصفية للتفاعلين الآتيين:



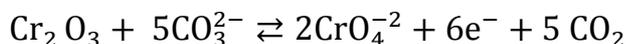
1 - يتم تحديد أرقام الأكسدة والتغير الحاصل في أرقام الأكسدة، ثم نوازن الشحنة بواسطة  $\text{CO}_3^{2-}$ ، بعدها نوازن الكتلة بإضافة  $\text{CO}_2$ :



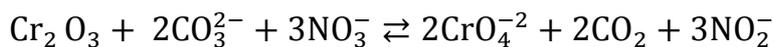
بجمع التفاعلين النصفيين نحصل على:



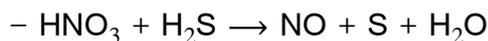
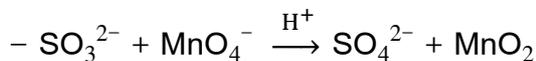
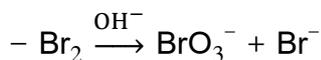
2 - باتباع الخطوات نفسها في 1 نحصل على التفاعلين النصفيين:

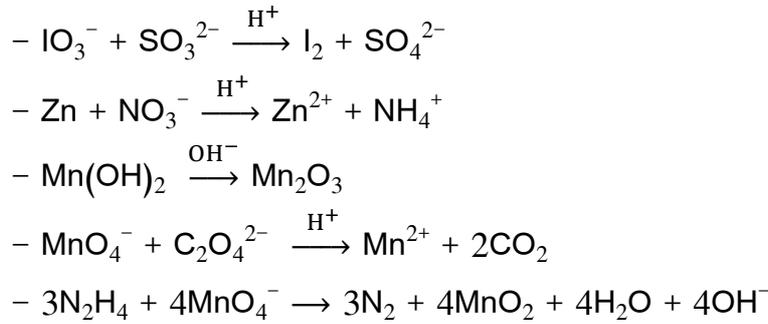


بجمع التفاعلين النصفيين نحصل على:



تمارين: اكتب تفاعلات الأكسدة والإرجاع النصفية للتفاعلات الآتية:





### 7-19- ElectroChemistry الكيمياء الكهربائية

وهي إحدى فروع الكيمياء والذي يهتم بدراسة كيفية تحويل الطاقة الكهربائية إلى تفاعلات كيميائية وتحويل التفاعلات الكيميائية إلى طاقة كهربائية من خلال حدوث تفاعلات أكسدة وإرجاع تتم بشكل تلقائي بوجود عوامل خارجية أو عدمها. تدعى الأجهزة المستخدمة لتحقيق ذلك بالخلايا الكهركيميائية Electrochemical cells وهناك نوعان من الخلايا الكهركيميائية:

#### 7-19-1- الخلايا الغلفانية galvanic cells

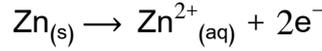
وهي الخلايا التي يتم فيها تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية نتيجة حدوث تفاعل كيميائي.

#### أهمها خلية دانييل Daniell cell

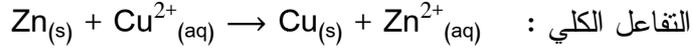
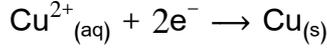
وهي عبارة عن وعائين من الزجاج يمثل كل منهما نصف خلية، في أحد الوعائين يوجد قطب النحاس مغموراً في محلول  $\text{CuSO}_4$  وفي الوعاء الآخر يوجد قطب التوتياء مغموراً في محلول  $\text{ZnSO}_4$ ، ويتم وصل الأقطاب في نصفي الخلية بسلك عبر جهاز فولت لقياس التيار المولد ومعرفة اتجاه التيار.

يصل بين الوعائين قنطرة ملحية وهي عبارة عن أنبوب زجاجي على شكل حرف (U) يحتوي على محلول ملحي مثل  $\text{KCl}$ ، الغاية منها المحافظة على التعادل الكهربائي للشحنات الكهربائية الموجبة والسالبة ذات التراكيز العالية في نصفي الخلية فيستمر مرور التيار الكهربائي، ومنع التماس المباشر بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة، وذلك حتى لا يحدث هدر للطاقة الكهربائية على شكل حرارة. التفاعلات الحاصلة في نصفي الخلية:

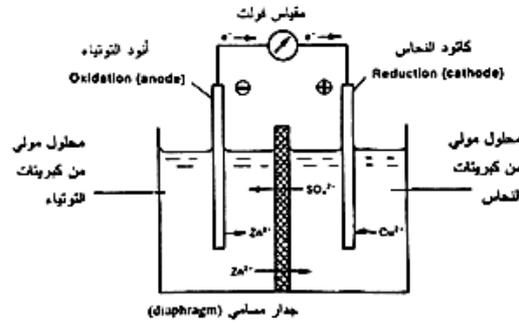
- أكسدة عند قطب التوتياء:



- انتقال الإلكترونات عبر السلك إلى نصف خلية النحاس حيث يحدث اختزال لشوارد النحاس:



يوضح الشكل (4-7) نموذجاً لخلية دانييل:



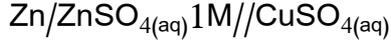
الشكل (4-7) نموذج لخلية دانييل

أهم الملحوظات:

- 1- تحدث عملية الأكسدة على الأنود (المصعد) وشحنته سالبة ويوضع على يسار الخلية ، بينما تحدث عملية الإرجاع عند الكاثود (المهبط) وشحنته موجبة.
- 2- اتجاه حركة الإلكترونات يكون من المصعد إلى المهبط ، سواء أكان المصعد على اليمين أم اليسار.
- 3- يعد الأنود عاملاً مختزلاً (مانحاً للإلكترونات) بينما يعد الكاثود عاملاً مؤكسداً (مستقبلاً للإلكترونات) .
- 4- في كل لحظة يتحقق التعادل الكهربائي في الحجرتين وذلك من خلال انتقال شوارد  $\text{SO}_4^{2-}$  من حجرة النحاس إلى حجرة التوتياء عبر الجسر الملحي وانتقال شوارد  $\text{Zn}^{2+}$  باتجاه معاكس، والتوتر الذي يمكن قياسه بين المسريين بواسطة مقياس فولت هو فرق كمون المسريين.

5- لكل مسرى كمون لايمكن قياسه على حدة، ولكن فرق الكمون بين مسريين مقدار قابل للقياس.

6- يمكن التعبير عن الخلية بالرمز الآتي:



أو :



الجسر الملحي

7- يمكن حساب جهد الخلية العياري الناتج عن الخلية وفق العلاقة الآتية:

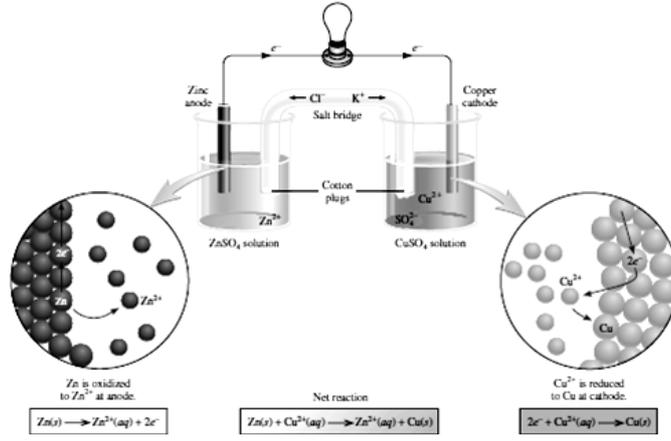
$$\Delta E^\circ = E^\circ_R - E^\circ_L$$

$E^\circ_R$  - جهد القطب الأيمن القياسي ((تحدث عنده عملية الاختزال))

$E^\circ_L$  - جهد القطب الأيسر القياسي ((تحدث عنده عملية الأكسدة))

والخلية الغلفانية مهمة في معايرات الأكسدة والإرجاع. يمكن الاستنتاج مما سبق أن تفاعل الأكسدة والإرجاع الكيميائي يمكن أن ينتج تياراً كهربائياً قوياً يتناسب (جهدته) مع طاقة تفاعل الأكسدة والإرجاع. ونظراً لأن الجهد الكهربائي يمكن قياسه بدقة لذلك يمكن الاستفادة من قياس طاقة تفاعل الأكسدة والإرجاع.

إذا كانت قيمة  $\Delta E^\circ$  موجبة فهذا يعني أن التفاعل الكيميائي الحاصل هو التفاعل التلقائي وينتج عن ذلك تيار كهربائي. أما إذا كانت قيمة  $\Delta E^\circ$  سالبة فإن هذا يعني أنه لن يحدث التفاعل الكيميائي الحاصل في الخلية (العكوس). يوضح الشكل الآتي النموذج العام للخلية الغلفانية والتفاعلات الحاصلة ضمنها:

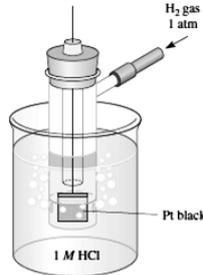


### الخلية الغلفانية

#### 7-19-2- كمون المسرى - مسرى الهيدروجين Electrode potential:

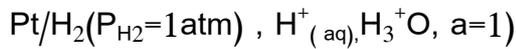
وهو يعبر عن ميل المادة لاكتساب إلكترونات (مادة مؤكسدة) أو ميل المادة لفقدان إلكترونات (مادة مرجعة)، وبالتالي هو مقياس لمقدرة نصفي التفاعل عند هذا القطب على الأكسدة والإرجاع. وبما أن الإلكترونات الحرة لا يمكن أن توجد في المحلول لذلك من غير الممكن قياس كمون المسرى لمسرى مفرد وإنما يجب وصل القطب المراد معرفة كمون مسراه بقطب آخر ذي جهد ثابت لا يتغير بتغير التركيب الكيميائي للمحلول مثل: مسرى الهيدروجين العياري.

يوضح الشكل (5-7) مسرى الهيدروجين العياري وشروطه القياسية:

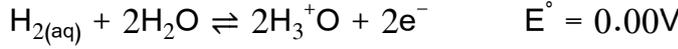


#### الشكل (5-7) مسرى الهيدروجين العياري

وهو مسرى أكسدة وإرجاع يمكن التعبير عنه كما يأتي:



اقترح نرنست (Nernst) عام 1889، أن يساوي كمن مسرى الهيدروجين العياري كزوج أكسدة وإرجاع مرافق الصفر، ويمكن كتابة تفاعله النصفى على النحو الآتى:



يستخدم فى مسرى الهيدروجين العياري مسرى البلاتين (المبلتن) مغطى بطبقة سوداء من البلاتين Pt ومغمور فى محلول حمض كلور الماء فعاليته 1.

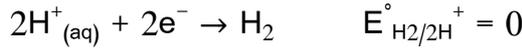
- قياس الكمن القياسى لمسرى التوتياء  $E^\circ \text{Zn/Zn}^{2+}$

يقاس كمن المسرى فى خلية غلفانية والتي تتكون من زوج لنصفى خلية، وكل نصف خلية عبارة عن زوج مرافق فى الأكسدة والإرجاع. تتألف الخلية الغلفانية من مسرى الهيدروجين القياسى ومن مسرى التوتياء، يعبر عن الخلية الغلفانية كما يأتى:

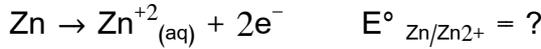


التفاعلات على المسريين:

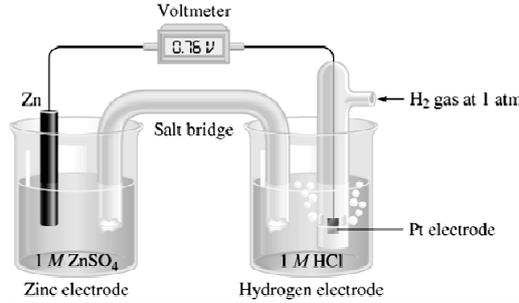
- تفاعل إرجاع على مسرى الهيدروجين:



- تفاعل أكسدة على مسرى التوتياء:



كما يوضحه الشكل (6-7):



الشكل (6-7) خلية غلفانية لقياس كمن مسرى التوتياء مع مسرى الهيدروجين

يلاحظ من التجربة أن مسرى التوتياء يذوب (يتأكسد) وشوارد الهيدروجين تُرجع إلى هيدروجين:

$$\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2 \uparrow$$

ولهذا يقال إن كمون مسرى الهيدروجين أكبر من مسرى التوتياء. في هذه الشروط النظامية من فعالية وحرارة وضغط يبلغ فرق الكمون بين المسريين  $\Delta E^\circ = 0.76$ . ولحساب كمون مسرى التوتياء نطبق العلاقة الآتية:

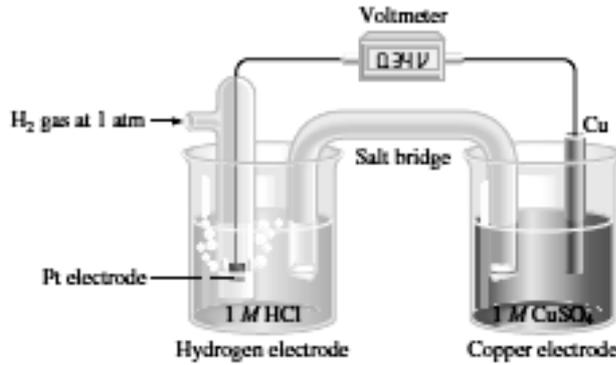
$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{reduction}) - E^\circ(\text{oxidation})$$

$$0.76 = 0 - E^\circ_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$$

$$\Rightarrow E^\circ_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -0.76\text{V}$$

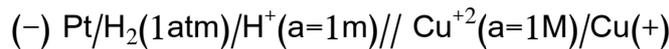
- قياس كمون مسرى النحاس  $E^\circ_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}$ :

ويُقاس كمون مسرى النحاس في خلية تشبه من حيث المبدأ الخلية الغلفانية عند مسرى التوتياء، كما في الشكل (7-7):

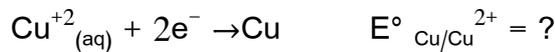
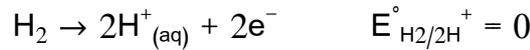


الشكل (7-7) قياس الكمون القياسي لمسرى النحاس

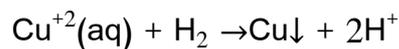
يعبر أيضاً عن الخلية الغلفانية على النحو الآتي:



التفاعلات على المسريين:



حيث يتم إرجاع على مسرى النحاس، وأكسدة على مسرى الهيدروجين، ويكون التفاعل الإجمالي:



ويبلغ فرق الكمون بين المسريين في الحالة القياسية  $\Delta E^\circ = 0.34\text{V}$  ، وهو ناتج من العلاقة:

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{reduction}) - E^\circ(\text{oxidation})$$

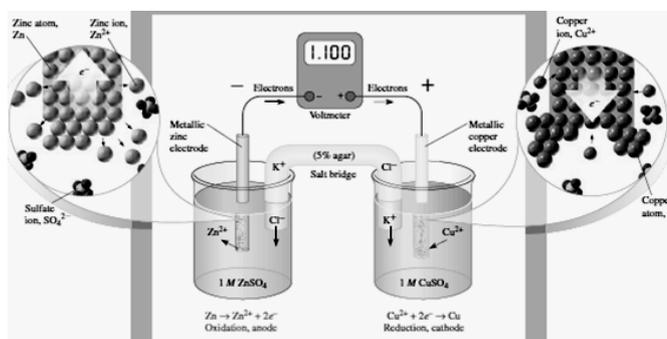
$$0.34 = E^\circ_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} - 0$$

$$\Rightarrow E^\circ_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = +0.34\text{V}$$

يشكل مسرى التوتياء  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  مع مسرى النحاس  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  خلية غلفانية تُعرف بخلية دانييل، ولها كمون ترموديناميكي (electromotive force) يبلغ في الشروط النظامية القيمة  $1.1\text{V}$ :

$$\text{e.m.f} = E^\circ_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} - E^\circ_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = 0.34 - (-0.76) = 1.1\text{V}$$

يوضح الشكل (7-8) الآتي الخلية الغلفانية لمسري التوتياء والنحاس:



الشكل (7-8) الخلية الغلفانية لمسرى التوتياء  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$

مع مسرى النحاس  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$

7-19-3- العوامل المؤثرة في فرق الكمون لخلية دانييل:

1- نوع مادة مسري الخلية: يؤدي اختلاف المساري المكونة للخلية إلى اختلاف فرق الكمون للخلية:

مثال: خلية مكونة من  $\text{Zn}/\text{Cu}^{2+}$   $\Delta E^\circ = 1.2\text{V}$

خلية مكونة من  $\text{Cu}/\text{Ag}^+$   $\Delta E^\circ = 0.46\text{V}$

اختلاف  $\Delta E^\circ$  في الخليتين وذلك لاختلاف طبيعة المواد المتفاعلة.

2- تركيز المحاليل: يزداد فرق الكمون كلما ازداد تركيز المواد المتفاعلة ونقص المواد الناتجة. وينقص فرق كمون الخلية كلما ازداد تركيز المواد الناتجة ونقص تركيز المواد المتفاعلة.

هناك بعض البطاريات الكهربائية يتم فيها تفاعلات أكسدة وإرجاع وينتج عنها فرق كمون كهربائي يستفاد منه في تشغيل الأجهزة، أهمها:

**البطاريات الجافة:** تعتبر من أكثر الخلايا انتشاراً وذلك لكثرة الأجهزة التي تعمل بها مثل: الراديو، الآلات الحاسبة، المصابيح اليدوية.

**بطاريات أكسيد الفضة:** وتمتاز بصغر حجمها، ولذلك تستخدم في الأجهزة الصغيرة مثل: الساعات، أجهزة التصوير وغيرها.

**بطاريات السيارات (المراكم الرصاصية):** تتكون من مجموعة خلايا سائلة مرتبط بعضها مع بعض على التوالي، لتنتج فرق كمون يتراوح بين 12-24V.

تستخدم في السيارات الصغيرة، والشاحنات وغيرها.

#### 7-19-4- السلسلة الكهروكيميائية **Electrochemical series**:

تم قياس كمونات المساري القياسية لمواد الأقطاب عند الدرجة 25°C، وضعت في جداول سميت بالسلسلة الكيميائية (سلسلة الإزاحة)، كما في الجدول (4):

الجدول (4-7) السلسلة الكهروكيميائية

القطب	تفاعلات القطب	$E^0(V)$
$Li^+/Li$	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.05
$K^+/K$	$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2.92
$Ba^{+2}/Ba$	$Ba^{+2} + 2e^- \rightarrow Ba$	-2.9
$Ca^{+2}/Ca$	$Ca^{+2} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2.87
$Na^+/Na$	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.71
$Al^{+3}/Al$	$Al^{+3} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.67
$Mn^{+2}/Mn$	$Mn^{+2} + 2e^- \rightarrow Mn$	-1.18
$Zn^{+2}/Zn$	$Zn^{+2} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.76
$Sn^{+2}/Sn$	$Sn^{+2} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0.14
$Pb^{+2}/pb$	$pb^{+2} + 2e^- \rightarrow pb$	-0.13
$2H^+/H_2, Pt$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-0.00
$Cu^{+2}/Cu$	$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$	0.34
$2 I^-/I_2$	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0.54
$Fe^{+3}, Fe^{+2}/pt$	$Fe^{+3} + e^- \rightarrow Fe^{+2}$	0.77
$Hg^{+2}/Hg$	$Hg^{+2} + 2e^- \rightarrow Hg$	0.85
$Ag^+/Ag$	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0.80
$2Br^-/Br_2$	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1.07
$2Cl^-/Cl_2$	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.36
$Au^{+3}/Au$	$Au^{+3} + 3e^- \rightarrow Au$	1.5
$2F^-/F_2$	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2.87

- رتبت المواد في السلسلة الكهروكيميائية حسب قابلية مادة القطب للإرجاع، بحيث

كلما زادت قيمة كمون الإرجاع تزداد قابلية القطب للإرجاع.

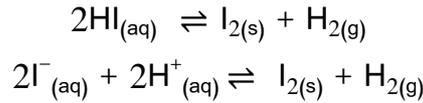
مثال:  $H^+$  يعد عاملاً مؤكسداً أقوى من  $Zn^{+2}$  أي  $H^+$  يُختزل بسهولة أكثر من  $Zn^{+2}$ .

$Cl_2$  يعد عاملاً مؤكسداً أقوى من  $Br_2$  أي أن  $Cl_2$  يُختزل بسهولة أكثر من  $Br_2$ .

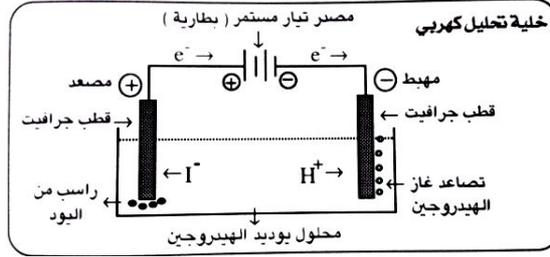
∴ كلما زادت قيمة كمون الإرجاع تزداد قوة المادة كعامل مؤكسد والعكس صحيح  
 أي كلما نقصت قيمة كمون الإرجاع تزداد قوة المادة كعامل مرجع.  
 مثال: Li عامل مرجع أقوى من Na أي أن Li يتأكسد بسهولة أكبر من Na.

### 7-19-5- الخلايا الكهروكيميائية Electrolytic Cells:

عند مرور تيار كهربائي في محلول ملح أو مصهور ملح يحدث تفاعل كيميائي بحيث تتحلل المادة كهربائياً ويسمى التفاعل عندها التحليل الكهربائي، وهذا التفاعل هو عبارة عن تفاعل أكسدة وإرجاع ويتم داخل خلية تحليل كهربائي.  
 مثال(7-54): هل يمكن حدوث التفاعل الآتي:

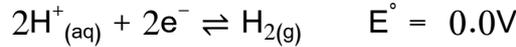


يتم التفاعل في خلية التحليل المبينة في الشكل (7-9) الآتي:



الشكل (7-9) خلية تحليل المركب 2HI

حيث تحدث في الخلية تفاعلات الأكسدة والإرجاع الآتية:



$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) - E^{\circ}(2\text{I}^{-}/\text{I}_2)$$

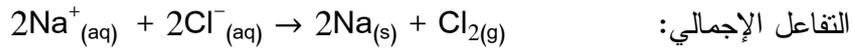
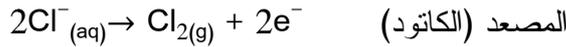
$$\Delta E^{\circ} = 0 - 0.54$$

$$\Delta E^{\circ} = - 0.54\text{V}$$

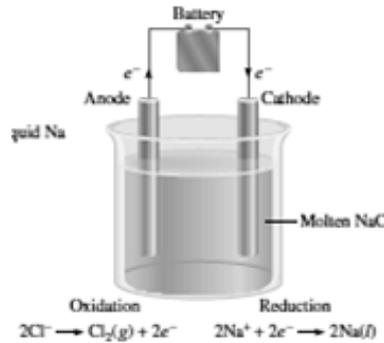
نلاحظ أن فرق كمون الخلية يأخذ القيمة السالبة، أي أنه لا يمكن حدوث التفاعل كما هو مكتوب لكن يمكن جعل التفاعل يتم إذا تم توفير الطاقة اللازمة من مصدر خارجي لذلك إن أي تيار كهربائي فرق كمونه أعلى من 0.54V.

حيث يسري التيار الكهربائي (الإلكترونات) إلى القطب السالب (المهبط)، وترجع شوارد  $H^+$  على المهبط وينطلق الهيدروجين  $H_2$ ، بينما تتأكسد شوارد  $I^-$  على المصعد (الكاتود) لتترسب على شكل  $I_2$ . وتنتقل الإلكترونات عبر المصعد باتجاه مصدر التيار وهكذا.

مثال (55-7): التحليل الكهربائي لمصهور ملح الطعام  $NaCl$  في خلية تحليل كهربائي، حيث تتم التفاعلات الآتية:



تستهلك شوارد الصوديوم الكلور في الخلية نتيجة عملية الأكسدة والإرجاع. يوضح الشكل (7-10) خلية التحليل لملح الطعام:



الشكل (7-10) خلية التحليل الكهربائي لملح الطعام

يمكن مقارنة الخلية الغلفانية مع الخلية الكهرليتيية كما يأتي:

التفاعل		إشارة المسرى		
على الأنود	على الكاتود	الأنود	الكاتود	
أكسدة	إرجاع	-	+	الخلية الغلفانية
أكسدة	إرجاع	+	-	الخلية الكهرليتيية

في الخلية الكهرليتيية المصعد يحمل شحنة موجبة وذلك عكس ما هو موجود في الخلية الغلفانية، والسبب أن القطب الموجب لمصدر التيار الكهربائي (البطارية) يسحب الإلكترونات من القطب المتصل به (المصعد) فيصبح هذا القطب موجب

الشحنة، ثم تسير الإلكترونات في السلك باتجاه القطب الآخر (المهبط) فيصبح هذا القطب سالب الشحنة.

### 7-19-6- قوانين فاراداي:

استطاع العالم فاراداي Faraday's إيجاد العلاقة بين كمية الكهرباء المارة في المحلول الكهربائي و بين كمية المادة التي تستهلك أو تترسب على الأقطاب في خلية التحليل الكهربائي.

$$Q = I \cdot t$$

AS    A    S

والقوانين هي:

- قانون فاراداي الأول: كمية المادة المتحررة تتناسب مع كمية الكهرباء:

$$m \sim Q$$

$$Q \sim I \cdot t$$

$$m = f \cdot I \cdot t$$

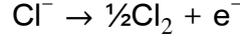
حيث إن:  $f\left(\frac{mg}{As}, \frac{g}{Ah}, \frac{Kg}{KAh}\right)$  المكافئ الغرامي للمادة المتحررة على المسرى

- قانون فاراداي الثاني: كمية المادة المتحررة تتناسب مع أوزانها المكافئة.

تُعرف كمية الكهرباء اللازمة لتحرير المادة المتناسبة ووزنها المكافئ بالفاراداي:

حيث يحرر واحد فاراداي ( $1F = 96485 \text{ As}$ ) مكافئاً غرامياً واحداً.

أمثلة:



$$\frac{1}{2}\text{mol}$$



$$\frac{1}{3}\text{mol}$$

المكافئ الغرامي للكلور:

$$F = \frac{35500\text{mg}}{96485\text{As}} = 0,368 \text{ mg}(\text{Cl}_2)/\text{As}$$

$$= 1,325 \text{ g}/\text{Ah} = 1,325 \text{ Kg}/\text{KAh}$$

يبين الجدول (5-7) الأوزان المكافئة لبعض الشوارد والمكافئ الغرامي f لها:

الجدول (5-7) الأوزان المكافئة لبعض الشوارد والمكافئ الغرامي f لها

الشاردة	الكتلة المولية g/mol	الوزن المكافئ g/Eq	f(g/Ah)	f(mg/As)
Cl <sup>-</sup>	35.5	35.5	1.32	0.367
Cu <sup>+</sup>	63.54	63.54	2.37	0.660
Cu <sup>+2</sup>	63.54	½63.54	1.18	0.329
Fe <sup>+3</sup>	55.84	⅓55.84	0.69	0.193
OH <sup>-</sup>	17	17	0.634	0.177
Na <sup>+</sup>	23	23	0.86	0.236
Ag <sup>+</sup>	107	107	4.025	1.118
Al <sup>+3</sup>	26.98	⅓26.98	0.335	0.0932
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	96	½96	1.79	0.495

وبشكل عام لا تستهلك كل الطاقة الكهربائية من أجل تفريغ الشوارد ولذلك يعبر عن كمية المادة المتحررة بالعلاقة الآتية:

$$m = a.f.I.t \quad (19)$$

حيث إن: a% مردود الطاقة الكهربائية والتي تتراوح بين الصفر والواحد

t(h) مدة التحليل

f [Kg/KAh] المكافئ الغرامي

I(KA) شدة التيار

m (Kg) كمية المادة المتحررة على المسرى

ترتبط الطاقة الكهربائية بالتوتر وشدة التيار والزمن بالعلاقة الآتية:

$$E_{(J)} = U_{(V)} \cdot I_{(A)} \cdot t_{(S)}$$

$$J = N.m, \quad C = A.S, \quad W = J.S^{-1}$$

$$E_{(W.S)} = U_{(V)} \cdot I_{(A)} \cdot t_{(S)}$$

$$E_{(KW.h)} = U_{(V)} \cdot I_{(KA)} \cdot t_{(h)} \quad (20)$$

$$V = J.C^{-1} = J.A^{-1}.S^{-1}$$

$$I \cdot t = \frac{m}{af} \quad \text{من العلاقة 19 نجد أن:}$$

$$\frac{E_{(KW.h)}}{m(Kg)} = \frac{U}{af} \quad \text{نعوض في العلاقة 20 :}$$

ولحساب الطاقة اللازمة لتحرر 1طن من المادة نضرب الحد  $\frac{U}{af}$  بـ 1000:

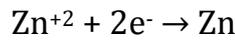
$$E = 1000 \cdot \frac{U}{af} \text{ KWh/t}$$

مثال(56-7): يمر تيار شدته 1,5A في محلول لكلوريد النحاس الثنائي لمدة ساعة فإذا كان وزن النحاس المترسب هو 1,778g، فما هو الوزن المكافئ للنحاس؟

$$m = \frac{I.t.E}{96485}$$

$$\Rightarrow E = \frac{96485.m}{I.t} = \frac{96485.1,778}{1,5.60.60} = 31,6 \text{ g. equivl}$$

مثال(57-7): احسب كتلة التوتياء المترسبة على المهبط والنااتجة من إمرار 9650C في محلول كبريتات التوتياء، مع العلم أن Zn=65 ؟



$$32,5g = \frac{65}{2} = \text{الكتلة المكافئة الغرامية للتوتياء}$$

$$3,25g = \frac{9650}{96485} \cdot 32,5 = \text{كتلة التوتياء المترسبة}$$

مثال(58-7): احسب كمية الكهرباء بالكولون اللازمة لترسيب 5,9g من النيكل من محلول كلوريد النيكل (II)، مع العلم أن Ni= 59 ؟

$$29,5g = \frac{59}{2} = \text{الكتلة المكافئة الغرامية للنيكل}$$

$$\frac{\text{كمية الكهرباء بالكولون. المكافئ الغرامي}}{96485} = \text{كتلة المادة المترسبة}$$

$$5,9 = \frac{29,5 \cdot \text{كمية الكهرباء}}{96485} \Rightarrow \text{كمية الكهرباء} = 19297C$$

طريقة 2: كل 2F ترسب 59g من النيكل

$$x \text{ ترسب } 5,9g$$

$$\Rightarrow x = 0,2F$$

$$19297C = 0,2 \cdot 96485 = \text{كمية الكهرباء بالكولون}$$

مثال(59-7): احسب كمية الكهرباء بالفاراداي اللازمة لتشكيل ذرة غرامية من

الفضة من محلول يحتوي على  $\text{Ag}^{+}$  ؟

$$\frac{108}{1} = \text{المكافئ الغرامي للفضة} = 108$$

لذلك تكون كمية الكهرباء اللازمة لترسيب 108g (ذرة غرامية) يساوي 1F.

7-19-7- العمل الأعظمي للتفاعل الكيميائي في الخلية الغلفانية وثابت التوازن:

يعطى العمل الذي يولده التيار الكهربائي في الخلية الغلفانية بالعلاقة الآتية:

$$W = Q \cdot \Delta E \quad (21)$$

حيث إن: Q : الشحنة المتدفقة

$\Delta E$  : فرق الكمون في الخلية

$$Q = I \cdot t$$

$$W = \Delta E \cdot I \cdot t \quad (V \cdot As)$$

ويتدفق عبر المسريين في الخلية الغلفانية لكل مول من المادة المتفاعلة  $ZN_A$  من

الإلكترونات، وتحمل الإلكترونات المتدفقة الشحنة الآتية:

$$Q = Z \cdot F = Z \cdot 96485 \text{ A.s} \quad (22)$$

وبتعويض العلاقة 22 في العلاقة 21:

$$W = Q \cdot \Delta E = Z \cdot F \cdot \Delta E$$

وكعمل منجز يعطي إشارة سالبة، أي:

$$W = - Z \cdot F \cdot \Delta E_{\text{Cell}}^{\circ}$$

ويُعبّر عن العمل الأعظمي الذي ينجزه التفاعل الكيميائي في الخلية الغلفانية

بأنتالبية التفاعل الحرة القياسية  $\Delta G^{\circ}_{(\text{reaction})}$  ، والتي تساوي W ، أي أن:

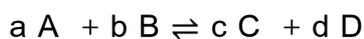
$$W = \Delta G^{\circ}_{(\text{reaction})} = -Z \cdot F \cdot \Delta E_{\text{Cell}}^{\circ} \quad (23)$$

حيث إن: Z عدد الإلكترونات المتبادلة

F ثابت فاراداي

$\Delta E_{\text{Cell}}^{\circ}$  فرق كمون الخلية

ويُعطى ثابت التوازن الترموديناميكي  $K_{\text{th}}$  للتفاعل التوازني:



بالعلاقة الآتية:

$$\Delta G^{\circ}_{(\text{reaction})} = -RT \ln K_{\text{th}} \quad (24)$$

حيث إن: R ثابتة الغازات العامة

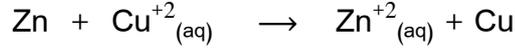
T درجة حرارة كلفن

$K_{th}$  ثابت التوازن الترموديناميكي

بمساواة 23 و 24 تنتج العلاقة الآتية:

$$\Delta G^\circ_{(reaction)} = -RT \ln K_{th} = -Z.F. \Delta E^\circ_{Cell}$$

مثال (60-7): لدينا في خلية دانييل التفاعل الآتي:



$$\Delta G_f^\circ (\text{kJ/mol}) \quad \pm 0 \quad +64,97 \quad -147,19 \quad \pm 0$$

المطلوب: احسب فرق كمون الخلية  $\Delta E^\circ_{Cell}$  ؟

$$\Delta G^\circ_{(reaction)} = -Z.F. \Delta E^\circ_{Cell}$$

$$\Rightarrow \Delta E^\circ_{Cell} = -\frac{\Delta G^\circ_{(reaction)}}{Z.F}$$

$$\Delta G^\circ_{(reaction)} = \sum \Delta G_f^\circ (\text{Products}) - \sum \Delta G_f^\circ (\text{reactants})$$

$$\Delta G^\circ_{(reaction)} = -212,16 \text{KJ}$$

بالتعويض في العلاقة:

$$\Rightarrow \Delta E^\circ_{Cell} = -\frac{\Delta G^\circ_{(reaction)}}{Z.F} = \frac{-212160}{2.96485} = 1,099 \text{V}$$

### 7-19-8 - معادلة نرنست Nernst equation:

تعتبر معادلة نرنست عن تغير الكمون E بدلالة التركيز ودرجة الحرارة والضغط وتعطى بالعلاقة الآتية:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^\circ + \frac{2,3RT}{ZF} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

حيث أن:  $E^\circ$  (V) كمون المسرى القياسي

T (K) درجة حرارة كلفن

Z عدد الإلكترونات المتبادلة بين الحالتين المؤكسدة والمرجعة

$a_{Red}$  و  $a_{ox}$  فعاليتنا الحالتين المؤكسدة والمرجعة

F =  $N_A \cdot e^-$  = 96485C/mol ثابت فارادي

R = 8,315 J/mol.K ثابتة الغازات العامة

وتأخذ معادلة نرنست في الدرجة 298K، الشكل الآتي:

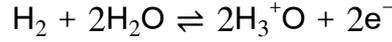
$$E = E^{\circ} + \frac{0,0592}{Z} \text{Log} \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

ومع الإبقاء على درجة الحرارة وتعويض كل ثابت بقيمته تصبح معادلة نرنست كما يأتي:

$$E = E^{\circ} + \frac{1.984 \times 10^{-4} \cdot T}{Z} \text{Log} \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

لا تدخل في معادلة نرنست فعاليات المواد الصلبة والماء إذا وردت في التفاعل لأنها تساوي الواحد، وكذلك تستبد فعالية الغازات بضغوطها الجزئية.

مثال (61-7): احسب كمون مسرى الهيدروجين:



وذلك عند pH=7 و pH=0 عند الضغط  $P_{\text{H}_2} = 1,013 \text{ bar}$  والدرجة 289K.

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{2} \text{Log} \frac{[\text{H}_3^+\text{O}]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

$$\text{pH} = 7 \Rightarrow E = 0 - 0,059 \text{ pH} = 0,41 \text{ V}$$

$$\text{pH} = 0 \Rightarrow E = 0 - 0 \text{ pH} = 0 \text{ V}$$

يعرف كمون المسرى القياسي من أجل  $P^0 = 1,013 \text{ bar}$  ولذلك يجب تعويض الضغط الجزئي في معادلة نرنست كما يأتي:

وليس للحد اللوغارتمي في معادلة نرنست (وغيرها) واحدة قياسية ولهذا يجب تعويض التركيز على النحو الآتي:

$$[\text{H}_3^+\text{O}] = \frac{[\text{H}_3^+\text{O}]}{[\text{H}_3^+\text{O}]_0} = \frac{[\text{H}_3^+\text{O}]}{1 \text{ mol/L}} = \frac{[\text{H}_3^+\text{O}]}{\text{تركيز الحالة القياسية}}$$

مثال (62-7): احسب الحد  $\text{Log} \frac{[\text{H}_3^+\text{O}]}{P_{\text{H}_2}}$  إذا علمت أن:

$$[\text{H}_3^+\text{O}] = 1/2 \text{ mol}, P_{\text{H}_2} = 1/2 \text{ bar}$$

$$\text{Log} \frac{[\text{H}_3^+\text{O}]}{P_{\text{H}_2}} = \text{Log} \frac{\frac{0,5 \text{ mol/L}}{1 \text{ mol/L}}}{\frac{0,5 \text{ bar}}{1,013 \text{ bar}}} = \text{Log} \frac{0,5}{0,49} = \text{Log} 1 = 0$$

مثال (63-7): احسب كمون مسرى  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ :



من أجل التركيب  $[\text{Cl}^-] = 0,5 \text{ mol/L}$  والضغط الجزئي  $P_{\text{Cl}_2} = 4 \text{ bar}$  والدرجة  $T = 298 \text{ K}$ .

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \text{Log} \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} = E^0 + \frac{0,059}{2} \text{Log} \frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{4 \text{ bar}}{P^0} = \frac{4 \text{ bar}}{1,013 \text{ bar}} = 3,948$$

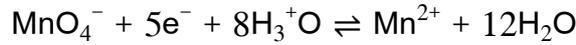
$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,5 \text{ mol/L}}{C^0} = \frac{0,5 \text{ mol/L}}{1 \text{ mol/L}} = 0,5$$

بالتعويض في العلاقة E:

$$E = 1,36 + \frac{0,059}{2} \text{Log} \frac{3,948}{(0,5)^2} = 1,36 + \frac{0,059}{2} \text{Log} 15,792$$

$$E = 1,36 + \frac{0,059}{2} \cdot 1,148 = 1,395 \text{ V}$$

مثال (64-7): احسب كمون المسرى  $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ .



عند قيم  $\text{pH} = 7$  و  $\text{pH} = 5$  و  $\text{pH} = 0$  عند درجة الحرارة  $T = 298 \text{ K}$

و  $[\text{Mn}^{2+}] = 0,1 \text{ mol/L}$  و  $[\text{MnO}_4^-] = 0,1 \text{ mol/L}$  ومع العلم أن

$E^0 = 1,51 \text{ V}$ .

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \text{Log} \frac{[\text{H}_3^+\text{O}]^8 [\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \text{Log} [\text{H}_3^+\text{O}]^8 = 1,51 + \frac{8 \times 0,059}{5} \text{Log} [\text{H}_3^+\text{O}]^8$$

$$E = 1,51 + \frac{8 \times 0,059}{5} \text{pH}$$

$$\text{pH} = 7 \Rightarrow E = 0,85 \text{ V}$$

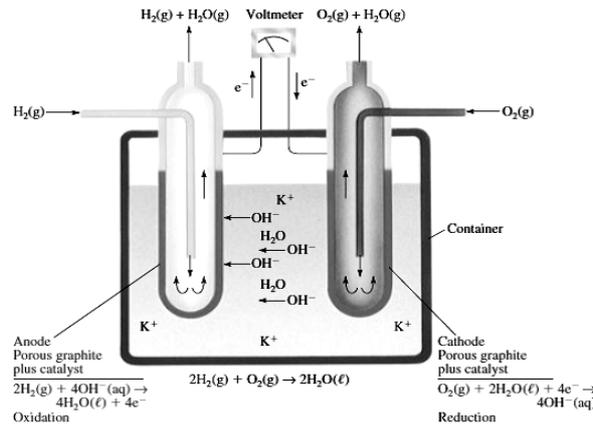
$$\text{pH} = 5 \Rightarrow E = 1,04 \text{ V}$$

$$\text{pH} = 0 \Rightarrow E = 1,51 \text{ V}$$

## 7-19-9- خلايا الوقود fuel Cells:

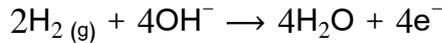
وهي الخلايا التي يتم فيها تحويل الطاقة الحرارية الناتجة عن احتراق بعض المواد كالميثان والهيدروجين وأول أكسيد الكربون إلى طاقة كهربائية. وإن تحويل الطاقة الكيميائية (الانتالبية الحرة  $\Delta G$ ) إلى طاقة كهربائية هي مسألة مهمة جداً، حيث تجري دراسات واسعة حول استغلال تفاعلات الأكسدة والإرجاع لاحتراق الوقود فيما يسمى خلايا الوقود، واستخدام الأكسجين أو الهواء كمؤكسد في هذه الخلايا. ومن الخلايا النموذجية خلية الهيدروجين والأكسجين، يقوم الهيدروجين بدور الوقود ويقوم الأكسجين بدور المادة المؤكسدة ويكون المسريان من معدن النيكل وأكسيد النيكل (للمهبط) والنيكل بالنسبة للمصعد، مغمورين في كهربييت يؤمن انتقال الشوارد (كالحموض أو القلويات أو الأملاح المصهورة وغيرها) ومفصولين بغشاء نصف نافذ، وتجهز الخلية بمقياسي فولت وأمبير و بمحرك.

يوضح الشكل (7-11) رسماً مبسطاً لخلية وقود الهيدروجين/الأكسجين (hydrogen-Oxygen fuel cell):

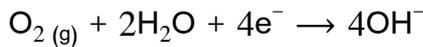


الشكل (7-11) رسم مبسط لخلية وقود الهيدروجين / الأكسجين

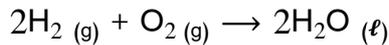
التفاعلات التي تحدث في الخلية:



عند المصعد:

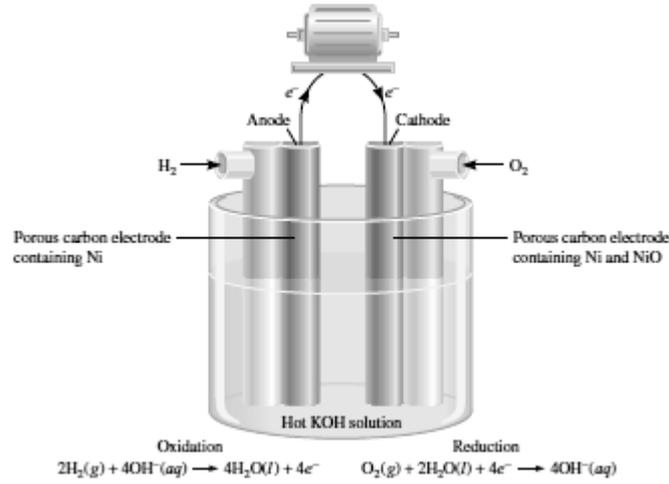


عند المهبط:



التفاعل الإجمالي:

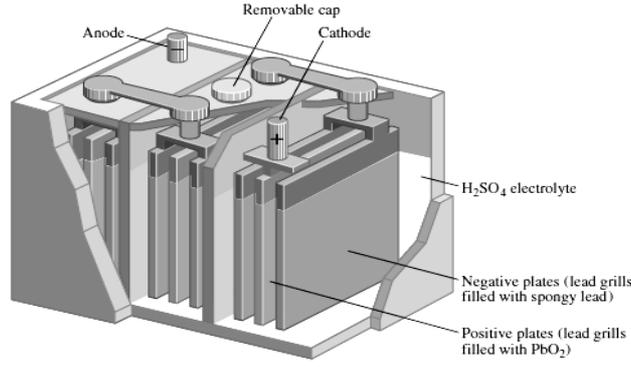
ومن الأمثلة على خلايا الوقود التي استخدمت لتوليد الطاقة الكهربائية في مركبة أبولو الفضائية (Apollo Space Ship)، وهي في الواقع خلية الهيدروجين / الأكسجين. يبين الشكل (7-12) رسم مبسط لخلية الوقود المستخدمة في مركبة أبولو الفضائية:



الشكل (7-12) رسم مبسط لخلية الوقود المستخدمة في مركبة أبولو الفضائية ونظراً للأهمية الكبيرة لخلايا الوقود فغن الأبحاث ما تزال مستمرة وخاصة حول التقليل من تكاليفها والبحث عن حافز مناسب بحيث تتم العملية بسرعة أكبر.

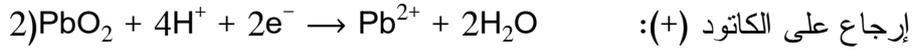
#### 7-19-10- المدخرة الرصاصية Lead storage cell (بطارية السيارة):

تتكون المدخرة الرصاصية من وعاء من البكاليت أو بوليمير يتحمل درجات حرارة عالية ويقاوم تأثير الحموض والقلويات. ومن ست خلايا فولتية تتألف كل منها من صفائح أسفنجية من الرصاص يتصل بعضها ببعض مكونة مصعد الخلية (القطب السالب)، وصفائح أسفنجية من ثاني أكسيد الرصاص تتصل بعضها ببعض مكونة مهبط الخلية (القطب الموجب)، ويفصل بين مجموعتي الصفائح قطع من الفحم أو الليف الزجاجي (glass fiber) وتكون مغمورة في إلكتروليت وهو عبارة عن محلول ممدد من حمض الكبريت (تركيزه 30%). يوضح الشكل (7-13) المدخرة الرصاصية:

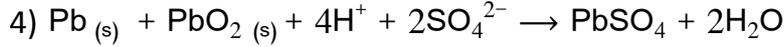


### الشكل (7-13) المدخرة الرصاصية

وعندما تعمل الخلية كمصدر للتيار الكهربائي (خلية غلفانية) فإن الرصاص يتأكسد إلى  $Pb^{+2}$ ، التي تترسب مباشرة على شكل كبريتات  $PbSO_4$ ، أما عند المهبط فإن  $PbO_2$  يُرجع إلى  $Pb^{+2}$  التي تترسب أيضا على شكل كبريتات الرصاص، كما في التفاعلات الآتية:



ويكون التفاعل الإجمالي:



وتتراكم  $PbSO_4$  الناتجة عن القطبين مما يؤدي إلى تغطية جزئية لكل من صفائح  $Pb$  و  $PbO_2$ . وعندما تعمل البطارية كمصدر للتيار فإن تركيز الحمض يقل، ويمكن التحقق من حالة البطارية بقياس كثافة الألكتروليت فيها، فكلما قلت الكثافة دل ذلك على تفريغها. تحدث هذه التفاعلات عند بدء تشغيل السيارة ولكن بمجرد أن تكتسب السيارة سرعة عالية يتم توليد تيار كهربائي من الدينامو باتجاه معاكس للتيار الناتج من البطارية، وتكون قوته الدافعة الكهربائية أكبر وبذلك تنعكس التفاعلات وتسمى عندها العملية بعملية شحن البطارية وتعمل البطارية عندها كخلية إلكتروليتيّة (تحليل كهروكيميائي)، كما في التفاعلات الآتية:



5)  $Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb$  إرجاع على الكاتود (-):

6)  $PbSO_4 + 2e^{-} \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$  أو:

أكسدة على الأنود (+):

7)  $PbSO_4 + 6H_2O \rightarrow PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H_3^{+}O + 2e^{-}$

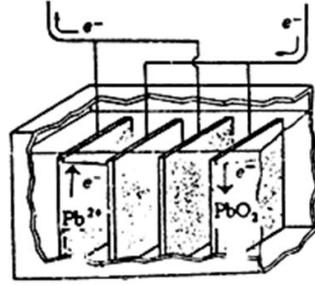
التفاعل الإجمالي:

$2PbSO_4 + 6H_2O \rightarrow Pb + PbO_2 + 2SO_4^{2-} + 4H_3^{+}O$

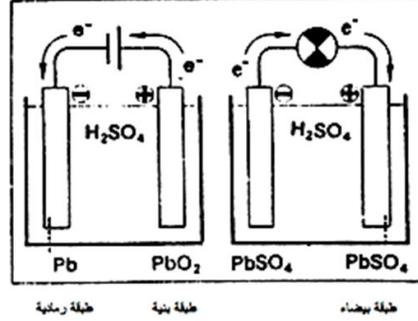
وبذلك يزداد تركيز الحمض وتصبح البطارية جاهزة للتشغيل مرة ثانية. ويمكن إجمال تفاعلات الشحن والتفريغ كما يأتي:



يوضح الشكل (7-14) شحن المدخرة الرصاصية وتفريغها:



تفاعلات تفريغ المدخرة الرصاصية (1 و 2)



(a) تفريغ المدخرة الرصاصية (b) شحن المدخرة الرصاصية

### الشكل (7-14) شحن المدخرة الرصاصية وتفريغها

وتبعاً للسلسلة الكيميائية يجب أن يُرجع الهيدروجين عوضاً عن  $Pb^{+2}$  (تفاعل 1) على عكس مسرى الرصاص وكذلك يجب أن يتأكسد الماء عوضاً عن أكسدة  $Pb^{+2}$  (تفاعل 3) على قطب  $PbO_2$  وذلك خلال شحن المدخرة الرصاصية. ويعود ذلك إلى التوترات الإضافية لكل من  $O_2$  و  $H_2$  على المسربين المذكورين.

حساب كمون المدخرة الرصاصية:

يمكن ذلك إذا افترض بأن تركيز شوارد الكبريتات في الكهرليت يساوي تركيز الحمض، وبالتالي يمكن حساب تركيز  $Pb^{+2}$  على أساس جداء شوارد كبريتات

الرصااص:

$$K_P[\text{PbSO}_4] = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 2 \times 10^{-8} (\text{mol/L})^2$$

$$\Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = \frac{2 \times 10^{-8}}{2.35} = 8.5 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

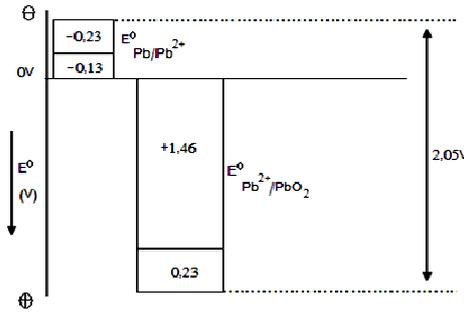
حيث إن تركيز الحمض. 2.35 mol/L

ولحساب  $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{PbO}_2}$  و  $E_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}}$  للتفاعلين 1 و 3 نطبق علاقة نرنست:

$$E_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} = E_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}}^0 + \frac{0.0592}{2} \text{Logr} [\text{Pb}^{2+}] = -0.13 - 0.23 = -0.36\text{V}$$

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{PbO}_2} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{PbO}_2}^0 - \frac{0.0592}{2} \text{Logr} \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}]} = 1.47 + 0.23 = 1.69\text{V}$$

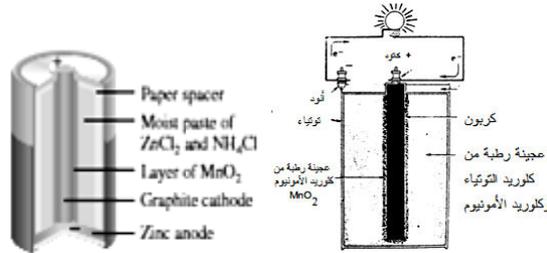
ويعطي الشكل الآتي (7-15) توتر المدخرة الرصاصية على أنها خلية غلفانية:



الشكل (7-15) توتر المدخرة الرصاصية

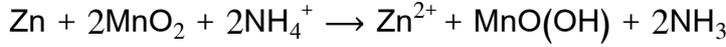
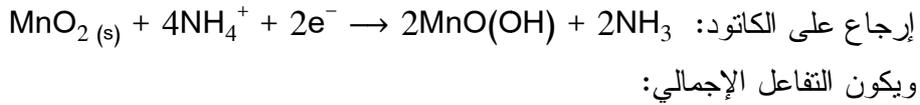
### 7-19-11- الخلية الجافة Dry Cell:

تتكون من جدار من التوتياء ويعتبر المصعد (أنود) ويمر من مركز الخلية قضيب من الغرافيت وهو بمثابة المهبط (كاثود) ويملأ الفراغ بين القطبين عجينة رطبة مكونة من  $\text{MnO}_2$  والفحم الأسود وكلوريد الأمونيوم، وسميت بالجافة لقلّة كمية الماء فيها، كما في الشكل (7-16):



الشكل (7-16) الخلية الجافة

التفاعلات الحاصلة فيها عند استخدامها كمصدر للتيار هي:



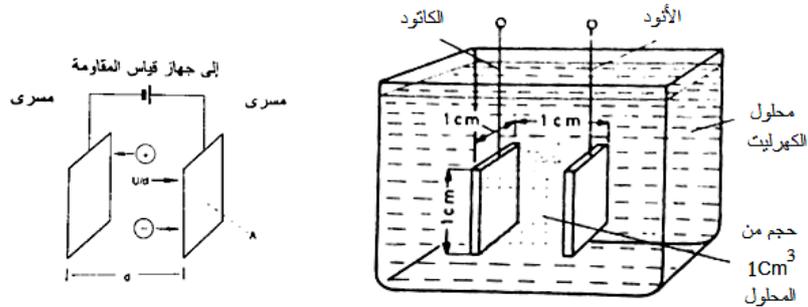
يتحد النشادر مع  $\text{Zn}^{2+}$  مكوناً مركبات معقدة مثل  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  و  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  حتى لا يسبب انخفاض التيار نتيجة تراكمه على المهبط.

وعندما تستعمل البطارية الجافة للإضاءة لفترة ساعة مثلاً، تبدو وكأنها عديمة النفع، لكن في حال تركها بدون استخدام لبعض الوقت فيلاحظ أن التيار يتولد من جديد، والسبب في ذلك هو حدوث تفاعلات و انتقال للشوارد بحيث تزيل نواتج التفاعل السابق من جوار الأقطاب. وتستعمل الخلايا الجافة لأغراض الإضاءة والراديو والبراديوات

والمسجلات وغيرها.

#### 7-19-12- ناقلية الكهرليت الكهربائية Electric conductivity of electrolyte:

يمكن قياس ناقلية محلول الكهرليت في خلية التحليل وذلك بغمر أقطاب الخلية في المحلول وتطبيق توتر قيمته  $U(V)$  ثم تقاس شدة التيار  $I(A)$  أو تقاس مقاومته النوعية  $\frac{1}{\chi}$  حيث  $\chi (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$  الناقلية النوعية. كما هو موضح في الشكل (7-17):



الشكل (7-17) قياس الناقلية والمقاومة النوعية لمحلول كهرلتي

$$I = \frac{U(V)}{R(\Omega)}$$

يعطي قانون أوم العلاقة بين  $U$  و  $I$  و  $R$ :

$$R(\text{Ohm}) = \frac{U(V)}{I(\text{Amper})} = \rho(\text{ohm.cm}) \frac{d(\text{cm})}{A(\text{cm}^2)}$$

حيث أن: R مقاومة المادة

$\rho$  المقاومة النوعية للناقل

d البعد بين المسريين

A سطح المسرى

وفي الكيمياء الكهربائية يستخدم مقلوب المقاومة  $\frac{1}{R}$  أي الناقلية وواحدتها السيمنس S:

$$\frac{1}{R} (\text{ohm}) = S (\text{Siemens})$$

وللتفريق بين ناقلية المحاليل، تعرف الناقلية النوعية  $\chi(\text{S/cm})$ :

$$\chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{d(\text{cm})}{A(\text{cm}^2)}$$

- الناقلية المولية النوعية وهي مقلوب المقاومة:

$$\chi = \frac{1}{\rho} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} = \text{Scm}^{-1})$$

تتعلق الناقلية بنوع الكهرليت وتركيزه ودرجة الحرارة. ولذلك تعرف الناقلية المكافئة لكل مكافئ تبعاً للعلاقة الآتية:

$$n_{\text{eq}} = Z \cdot n = Z^+ \cdot n^+ = Z^- \cdot n^-$$

وعند التمديد اللانهائي يرمز للناقلية المكافئة بـ  $\Lambda_{\infty}$  أو  $\Lambda^{\circ}$  وهذا يدل على أن

التركيز يتناهى إلى الصفر، والوحدة  $\text{eq}^{-1}$  هي بالنهاية  $\text{mol}^{-1}$ .

يبين الجدول (6-7) الناقلية المكافئة لبعض الشوارد في الدرجة  $25^{\circ}\text{C}$  عندما يتناهى التركيز إلى الصفر:

الجدول (6-7) الناقلية المكافئة لبعض الشوارد في وحدة  $\text{Scm}^2 \text{mol}^{-1}$  عندما يكون تناهي التركيز إلى الصفر

الشاردة الموجبة	الناقلية الحدية $\Lambda_0$	الشاردة السالبة	الناقلية الحدية $\Lambda_0$
$\text{H}_3\text{O}^+$	349.8	$\text{OH}^-$	198.6
$\text{Na}^+$	50.1	$\text{Cl}^-$	76.3
$\text{K}^+$	73.5	$\text{NO}_3^-$	71.5
$\frac{1}{2}\text{Ba}^{+2}$	63.6	$\text{HCO}_3^-$	44.5
$\frac{1}{2}\text{Ca}^{+2}$	59.5	$\frac{1}{2}\text{CO}_3^{-2}$	69.3
$\frac{1}{2}\text{Mg}^{+2}$	53.1	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{-2}$	68.0

ويعبر عن ناقلية الكهليليت الحدية بالعلاقة الآتية:

$$\Lambda_{\infty} = \Lambda_{\text{cation}} + \Lambda_{\text{anion}}$$

مثال (65-7): تبلغ الناقلية الحدية لكبريتات الباريوم  $131.6 \text{ S.Cm}^2.\text{mol}^{-1}$ ،

احسب الناقلية الحدية المكافئة للشاردة  $\text{Ba}^{2+}$  إذا علمت أن الناقلية الحدية المكافئة

$$\text{لشاردة الكبريتات } (\frac{1}{2} \text{SO}_4^{-2} = 68) \cdot \Lambda_0$$

الحل:

$$\Lambda_{\infty} = \Lambda^+ + \Lambda^-$$

بتطبيق العلاقة:

$$\begin{aligned} \Lambda (\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}) &= \Lambda_0 - \Lambda^- \\ &= 131.6 - 68 = 63.6 \text{ S.Cm}^2 \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

### 7-19-13- الترسيب والطلاء الكهربائي Electrodeposition and electroplating:

المقصود بالطلاء الكهربائي هو ترسيب طبقة رقيقة من معدن ثمين مثل الفضة أو الذهب على معدن آخر أو سبيكة لحمايتها من التآكل أو إعطائها مظهراً لامعاً. تتم عملية الطلاء باستخدام التحليل الكهركيميائي حيث تُوضع المادة المراد طلائها كمهبط والمادة المرسبة كمصعد، وتغمر القضبان في محلول الملح المراد الطلاء به ومن ثم يمرر تيار كهربائي بحيث تنزع شاردة المعدن ويتحول إلى الحالة الذرية.

مثال (66-7): طلاء ملعقة بطبقة من الفضة:

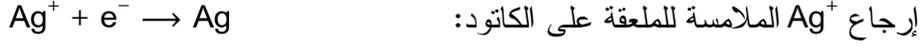
تغمر الملعقة في محلول الكتروليتي يحوي شوارد الفضة غالباً يكون محلول نترات الفضة  $\text{AgNO}_3$ ، ثم توصل الملعقة بالقطب السالب (كاتود)، نمرر التيار

الكهربائي ولفترة زمنية فترسب الفضة كطبقة رقيقة على الملعقة وتتوقف سماكة الطبقة على كمية الكهرباء المارة في المحلول.

التفاعلات الحاصلة في الخلية:



لا تتأكسد شوارد النترات  $\text{NO}_3^-$  ولا جزيئات الماء حول الأنود، لأن كمون أكسدة الفضة أعلى من كمون أكسدة كل من  $\text{NO}_3^-$  و  $\text{H}_2\text{O}$ .



ولا تختزل جزيئات الماء حول الكاتود لأن كمون إرجاع  $\text{Ag}^+$  أكبر من كمون إرجاع جزيئات الماء. وهكذا تغلف الملعقة بطبقة من الفضة وتتآكل اسطوانة الفضة (الأنود). في تجارب الطلاء بالكهرباء يجب مراعاة ما يأتي:

- المادة المراد طلاؤها يجب أن تكون كاتود.
- المادة المراد الطلاء بها تكون أنود.
- الألكتروليت محلول يحتوي على شوارد مادة الأنود.

### تمارين الفصل السابع

- 1- احسب قيمة الـ pH لمحلول حمض الكلور HCl تركيزه  $1.3 \times 10^{-5} M$  .  
الجواب: 4.88
- 2- محلول من  $HNO_3$  حجمه 50ml يحتوي على 0.01mol من الحمض  
فاحسب الـ pH , pOH ,  $[OH^-]$ ,  $[H_3O^+]$  . الجواب : pOH= 13.3
- 3- احسب الـ pH لمحلول حجمه 100ml ويحوي 2.5g من هيدروكسيد  
الصوديوم NaOH. الجواب: 13.8
- 4- تم تحضير محلول حمض خل بتركيز 0.1M، ووجد تجريبياً أن قيمة الـ pH  
للمحلول تساوي 2,88 . المطلوب حساب ثابت التشرّد لحمض الخل؟  
الجواب:  $1.74 \times 10^{-5}$
- 5- احسب قيمة  $K_b$  لمحلول الأساس الضعيف الثلاثي الميثيل أمين  $(CH_3)_3N$ ، إذا  
علمت أن تركيزه يساوي 0.2M وقيمة الـ pH لمحلوله هي 11.51.  
الجواب:  $5.21 \times 10^{-5}$
- 6- احسب الـ pH لمحلول ملح خلات الصوديوم تركيزه 0,5M، مع العلم أن  
ثابت الحمهة للملح  $K_h = 5.6 \times 10^{-10}$  ؟ الجواب: 9.22
- 7- احسب الـ pH عند إذابة 13.4g من كلوريد الأمونيوم  $NH_4Cl$  في كمية من  
الماء بحيث يصبح حجم المحلول 500ml، مع العلم أن:  $K_h = 5.6 \times 10^{-10}$   
الجواب: 4.77
- 8- إذا مزج 0.375mol من HCl مع 0.37 من NaOH، فإذا كان حجم  
المزيج 0,2L فاحسب الـ pH و pOH . الجواب: pH=1,6
- 9- أكمل الجدول الآتي:

المركب	تركيز الأساس	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH
NaOH	0.0004				
KOH					3

- 10- احسب ثابت جداء الذوبانية لكلوريد الفضة إذا علمت أن ذوبانية كلوريد  
الفضة في الماء تبلغ 0.005g/L ( $25^\circ C$ ) والكتلة المولية (143.5g/mol)؟

11- احسب ذوبانية يوديد الرصاص  $PbI_2$  بالجرام/ ليتر إذا علمت أن ثابت جداء الذوبانية  $K_{sp}(PbI_2) = 7.1 \times 10^{-9}$  ؟

12- يحتوي محلول مائي على شوارد  $Fe^{+2}$  وشوارد  $Sn^{+2}$  ، أضيف إلى المحلول قطرات من محلول  $MnO_4^-$ . ما هي التفاعلات التي تتم علماً أن:



13- رتب أزواج الأكسدة والإرجاع الآتية تبعاً للزيادة في قوة أكسدتها:

Red $\rightleftharpoons$ Ox	فرق الكمون ( $V$ ) $E^0$
a) $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$	0.77
b) $Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$	0.88
c) $Na \rightleftharpoons Na^+ + e^-$	-2.71
d) $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$	-0.76
e) $2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e^-$	+1.36
f) $2H_2O + H_2 \rightleftharpoons 2H_3O^+ + 2e^-$	0
g) $6H_2O + NO \rightleftharpoons NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e^-$	0.96
h) $12H_2O + Mn^{2+} \rightleftharpoons MnO_4^- + 8H_3 + 5e^-$	0.77

14- ماذا تعني القوة المحركة الكهربائية emf للعنصر الغلفاني؟

(a) فرق الكمون لزوجين مرافقين في الأكسدة والإرجاع؟

(b) إعطاء المعدن شوارد موجبة للمحلول؟

(c) الطاقة الكهربائية المخزنة في العنصر الغلفاني؟

(d) توتر العنصر الغلفاني، الذي يقاس عندما تكون شدة التيار الصفر.

15- ما وزن  $AgCl$  الناتج من تفاعل 100mL من محلول  $CaCl_2$  الذي تركيزه

المولي 0,1M مع ما يلزم من نترات الفضة؟

16- احسب الكسر المولي والمولالية لكلوريد الصوديوم إذا أذيب منه 43g في

108g من الماء؟ الجواب: 0.1 - 6.8molal

- 17- احسب مولارية محلول كلوريد الصوديوم في الماء إذا أذيب منه 0,735moL في كمية من الماء بحيث يصبح حجم المحلول 650ml؟
- 18- كم عدد مولات كلوريد الصوديوم اللازمة للحصول على:  
1- محلول حجمه 3L وتركيزه 0.01moLar.  
2- محلول كتلته 1500g وتركيزه 35% NaCl.
- 19- ما مولارية ومولالية 1L من الماء عند الدرجة 25°C؟
- 20- إذا علمت أن كثافة محلول 30% NH<sub>3</sub> تساوي 0.982g/cm<sup>-3</sup>، فاحسب الكسور المولية و المولارية و المولالية لهذا المحلول؟
- 21- كم عدد مولات المذاب في كل من:  
أ- 75ml من محلول 1,25M HCl؟  
ب- 100ml من محلول 0.25M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>؟  
ج- 200g من محلول 7.5% KI؟



## الفصل الثامن

### المعقدات

#### 8-1- تعريف المعقدات Complexes definition:

يعرف المعقد بأنه المركب الذي يحوي ذرة مركزية ترتبط بذرات أو مجموعات تسمى بالمرتبطات أو اللواقط (Ligands) بروابط غير شاردية كما في الأمثلة الآتية:

يشكل الحديد الثلاثي ست روابط في الشاردة المعقدة  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ، يشكل البلاتين الرباعي ست روابط أيضاً في الشاردة المعقدة  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ، ويشكل النحاس الثنائي أربع روابط كما في الشاردة المعقدة  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . تعرف الذرات  $\text{Cu}$ ،  $\text{Pt}$ ،  $\text{Fe}$  في المعقدات المذكورة بالذرات المركزية والمجموعات  $\text{NH}_3$ ،  $\text{Cl}$ ،  $\text{CN}$  بالمرتبطات. إن معظم المركبات المعقدة تتألف من محيط خارجي وآخر داخلي. كما وتنتشر المركبات المعقدة في المحاليل المائية إلى شاردة معقدة تمثل المحيط الداخلي مثل  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  وشوا رد المحيط الخارجي مثل  $\text{K}^+$ . وفي المعقد  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  يتألف المحيط الداخلي من الأيون متعدد الذرات  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  والمحيط الخارجي من الشوارد  $\text{K}^+$ .

وبالآتي فإن المركبات السابقة تعطي شوارد معقدة في محاليلها بينما لا تعطي بعض المركبات مثل: مركبات الشب  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  شوارد معقدة، حيث تتصف محاليلها بالخصائص المميزة للشوارد  $\text{K}^+$  و  $\text{Al}^{3+}$  و  $\text{SO}_4^{2-}$  ولذا فمركبات الشب ليست معقدات وإنما هي أملاح مضاعفة.

إن عدد المرتبطات (اللواقط) الموجودة حول الذرة المركزية يدعى عدد التساند ويتوقف هذا العدد على حجم الذرة المركزية وشحنتها:  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  و  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ، ولا يتوقف على نوع الرابطة أو منشئها.

#### 8-2- تصنيف المعقدات Complexes classification:

تصنف المعقدات تبعاً للشحنة الكهربائية للمحيط الداخلي إلى:

1- معقدات كاتيونية: مثل  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ،  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

2- معقدات أنيونية: مثل:  $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ،  $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$

تضاف اللاحقة -آت- إلى اسم قلون المعقد.

3- معقدات معتدلة: مثل:  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  وهي لا تحتوي على محيط خارجي.

3-8- تسمية المعقدات واللواقط **Ligands and complexes naming**:

يعبر عن اللواقط (Ligands) بأرقام يونانية مثل:

Mono (1), di (2), tri (3), tetra (4), Penta (5), hexa (6), hepta (7)  
.octa (8)

ويضاف إلى اللواقط السالبة الحرف (O)، ومن اللواقط المتداولة بشكل كبير نذكر:

H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	CN <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	CO	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>
Aqua	Ammine	cyano	Chloro	Carbonyl	Carbonato	Bromo	Hydroxo	oxo

وتأخذ الذرة المركزية اسم المعدن كما في الحديدات (ferrate) وفي الفضة (argentate) وفي النحاسات (cuprate) وغيرها.

أمثلة:

$K_3[Fe(CN)_6]$  Potassium hexacyanoferrate(III)

$[CoCl_4]^{2-}$  Tetrachloro Cobaltate(II)

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  Tetraammine Copper(II) ion

$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$  Tetraaqua Copper(II) ion

$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  Diammine dichloro platinum(II)

$K_2[PtCl_6]$  Potassium hexachloro platinate (IV)

$K[AgF_4]$  Potassium tetrafluoro argentate(III)

$Na[Ag(CN)_2]$  Sodium dicyano argentate(I)

يبين الجدول الآتي التسمية الانكليزية و التسمية اللاتينية لبعض الذرات المعدنية في

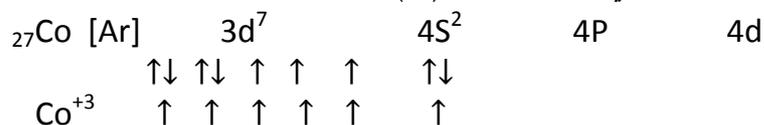
الشوارد المعقدة:

التسمية الانكليزية	التسمية اللاتينية	تسمية الشرسبة
Copper النحاس	Cuprum	Cuprate
Gold الذهب	Aurum	Aurate
Iron الحديد	Ferrum	Ferrate
Lead الرصاص	Plumbum	Plumbate
Silver الفضة	argentum	Argentate

### 8-3- بنية بعض معقدات العناصر الانتقالية:

يتم الحصول على بنية معقدات العناصر الانتقالية بواسطة تهجين المدارات الذرية للذرة المركزية، وتكون المرتبطات وحيدة السن حيث يمكن أن تملك زوجاً إلكترونياً أو اثنين أو أربعة أو ستة، كما توضحه الأمثلة الآتية:

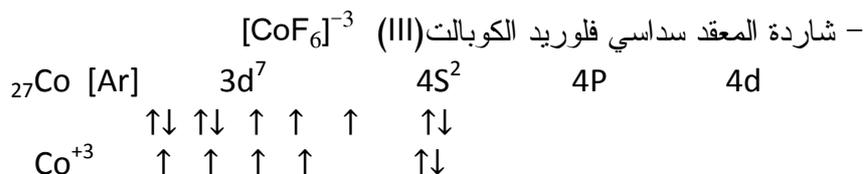
- شاردة المعقد سداسي أمين الكوبالت(III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$



$d^2 sp^3$  Hybridization

Octahedral

يدعى هذا المعقد **Inner orbital Complex** لأن الإلكترونات جزيئات النشادر ترتبط بشكل ضعيف بنواة الأزوت، حيث تتمركز في المدارات الداخلية لشاردة الكوبالت مع تجمع إلكترونات الشاردة (III) Co ولهذا يكون التأثير المتبادل بينها قوياً وهذا ما يسبب تجمع إلكترونات شاردة الكوبالت بشكل مزدوج (قيمة اللف الذاتي منخفضة) أو لأقل عدد ممكن من الإلكترونات الفردية (low spin) وقد يساوي اللف الذاتي للإلكترونات الصفر كما في أيون hexaminecobalt (III).



يدعى هذا المعقد Outer orbital Complex وذلك بسبب تركز إلكترونات المرتبطات في المجال الخارجي لشاردة الكوبالت، أيضاً إلكترونات شاردة الفلور ترتبط بشكل قوي جداً، ولهذا يكون تأثيرها في إلكترونات شاردة الكوبالت (III)  $\text{Co}(\text{III})$  ضعيفاً لهذا تميل هذه الإلكترونات إلى أن تكون بشكل منفرد بشكل واضح أو لأكثر عدد ممكن من الإلكترونات الفردية (high spin).

يختلف تأثير شوارد الفلور عن تأثير جزيئات النشار في إلكترونات شاردة الكوبالت. لهذا يتم تصنيف الشوارد والجزيئات تبعاً للترتيب الآتي:



High spin complex

low spin complex

- بنية شاردة المعقد  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  رباعية وجوه ويكون معقداً من النوع Low spin.

- أما شاردة المعقد  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  رباعية وجوه أيضاً ويكون معقداً من النوع High spin.

#### 8-4- تصنيف المرتبطات (الليجانادات) Ligands classification:

تقسم المرتبطات (الليجانادات) إلى مرتبطات وحيدة السن مثل:  $\text{NH}_3$  حيث يملك اللاقط زوجاً إلكترونياً واحداً كما في الشاردة:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  وثنائية السن ومن أمثلتها جزيء الإيثيلين الثنائي الأمين  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  حيث يملك زوجين من الإلكترونات على ذرتي الأزوت. كما في الأيون الآتي:





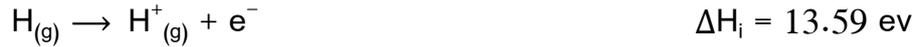
## قسم الكيمياء اللاعضوية

### الفصل التاسع

سيتم دراسة عناصر المجموعات الرئيسية وبعض العناصر الانتقالية.

#### 9-1- الهيدروجين Hydrogen:

لذرة الهيدروجين أبسط بنية إلكترونية بين جميع الذرات حيث تحتوي على إلكترون واحد. يوجد الهيدروجين في الفضاء الخارجي بكثرة كما في الشمس والكواكب والنجوم وكذلك فهو واسع الانتشار في المركبات المختلفة مثل الفحم الهيدروجينية والمركبات العضوية وغيرها. يُعرف للهيدروجين ثلاثة نظائر الهيدروجين العادي، الديتريوم D والتريتيوم T. وهو أخف الجزيئات الغازية وهو غاز عديم اللون والرائحة والطعم، ولا يذوب في الماء تقريباً، وله ناقلية حرارية كبيرة بالمقارنة مع ناقلية الغازات الأخرى. ويأخذ الهيدروجين في مركباته التكافؤ الأحادي الموجب أو السالب. عند تخلي ذرة الهيدروجين عن إلكترونها التكافئي  $1S^1$  تتشكل شاردة الهيدروجين  $H^+$  أو ما يُعرف بالبروتون:



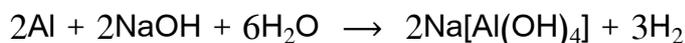
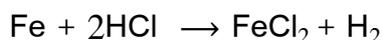
يحتوي جزيء الهيدروجين على بروتونين لهما مقدرة اللف الذاتي. يبين الجدول (9-1) الخصائص الفيزيائية للهيدروجين ونظائره:

الجدول (1-9) الخصائص الفيزيائية للهيدروجين ونظائره

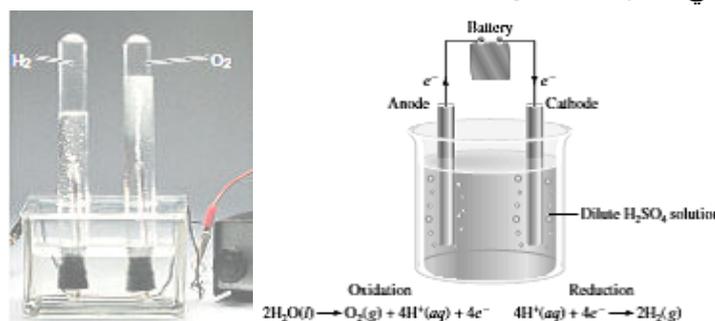
	H <sub>2</sub>	HD	D <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>
كتلة الجزيء	2.016	3.022	4.028	6.0
درجة الانصهار (°C)	- 259.25	- 256.56	- 254.54	- 254.54
في الضغط mmHg	54	92.9	128.5	162
درجة الغليان (°C)	- 252.77	- 251.03	- 249.49	248.49
طاقة الرابطة ΔH <sub>D</sub> (KJ/mol)	435.55	438.9	442.9	446.4
طاقة التأين (ev)	13.595	-	-	-
الألفة الإلكترونية (ev)	0.75415	-	-	-
الكهرسلبية Rochow	2.2	-	-	-
نصف قطر الذرة (Å)	0.528	-	-	-
نصف القطر المشترك (Å)	0.28	-	-	-
نصف قطر الشاردة H <sup>+</sup> (Å)	10 <sup>-5</sup>	-	-	-

9-1-1- طرائق الحصول على الهيدروجين:

أ- مخبرياً: يمكن الحصول على الهيدروجين من تفاعل الحموض الممددة أو القلويات مع بعض المعادن مثل Fe ، Al ، وغيرها ، كما في التفاعلين الآتيين:

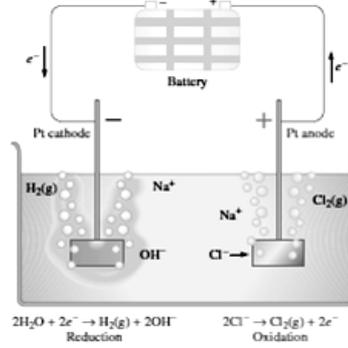
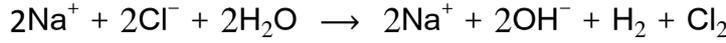


أو من التحليل الكهربائي للماء ومحاليل الأحماض، يوضح الشكل الآتي تفاعلات الأقطاب في محلول الحمض:



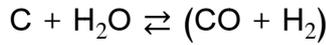
التحليل الكهربائي (لمحاليل الحموض) و ( للماء)

والأملاح كما في التحليل الكهربائي لمحلول ملح الطعام في خلية تحليل كهركيميائي، كما في الشكل الآتي، حيث يتم التفاعل الآتي:



### خلية تحليل كهركيميائي لمحلول NaCl

ب- صناعياً: من تفاعل إرجاع بخار الماء بالكربون في درجات الحرارة العالية حيث يتشكل غاز الماء (CO + H<sub>2</sub>):



### 9-1-2- الخصائص الكيميائية للهيدروجين:

للهيدروجين فعالية ضعيفة في درجات الحرارة العادية بسبب ثباتية الجزيئة H<sub>2</sub> والتي تتفكك إلى ذرات عند درجة حرارة أعلى من 3000°C:



والهيدروجين الذري فعال جداً كيميائياً وله نصف حياة قصير تعادل نصف ثانية .

- أهم تفاعلات الهيدروجين:

- مع الهالوجينات: يتفاعل مع الفلور بشكل انفجاري حتى في الظلام وبصورة مباشرة، أما مع الكلور فيتم التفاعل بتأثير الضوء وفق سلسلة من التفاعلات:

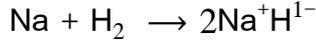


- مع اللامعادن: يتفاعل مع أغلب اللامعادن بتأثير الضوء والحرارة مثل الأكسجين :

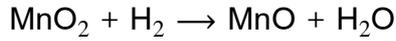
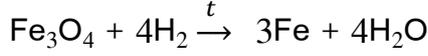


- خصائصه المؤكسدة وخصائصه المرجعة:

يُظهر الهيدروجين خصائصه المؤكسدة في أثناء تفاعله مع المعادن واللامعادن حيث تتشكل الهيدريدات، كما في التفاعل الآتي:



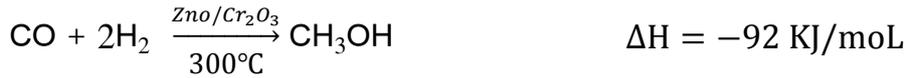
وتكون فيها الرابطة شاردية ولها صفة أساسية في المحلول، أما الهيدريدات المشتركة مثل  $\text{PH}_3$  فتتملك صفة حامضية. ويشكل الهيدروجين مع المعادن الانتقالية من نوع d و f هيدريدات بينية، ليس لهذه المركبات تركيب كيميائي. أما الهيدريدات الجزئية ذوات الرابطة المشتركة (قطبية) مثل:  $\text{NH}_3$  غاز،  $\text{H}_2\text{O}$  سائل،  $\text{H}_3\text{PO}_4$  صلب، فتكون الرابطة فيما بينها أحادية. وتظهر خصائص الهيدروجين المرجعة في استحصال بعض المعادن من أكاسيدها أو هاليداتها في درجات الحرارة العالية، كما في التفاعلين الآتيين:



**9-1-3- الرابطة الهيدروجينية Hydrogen Bond:** راجع الفقرة (4-2-5).

**9-1-4- استخدامات الهيدروجين:**

يُستخدم الهيدروجين استخداماً واسعاً في الصناعة الكيميائية من أجل تصنيع العديد من المواد مثل النشادر والميثانول و  $\text{HCl}$  وفي هدرجة الهيدروكربونات غير المشبعة وغيرها:



وللديتريوم والتريتيوم استخدامات في الصناعة النووية.

**9-2- الأكسجين وأهم مركباته:**

**9-2-1- الخصائص العامة للأكسجين ووجوده:**

للأكسجين البنية الإلكترونية:  $1s^2 2s^2 2p^4$ ، يأتي بعد الفلور من حيث الكهرسلبية

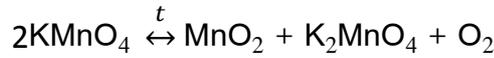
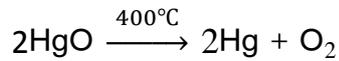
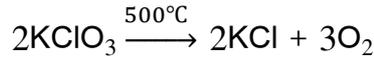
فهو يتفاعل تقريباً مع جميع العناصر ما عدا He, Ne, Ar. ينتشر بكثرة في القشرة الأرضية فيؤلف 50% من وزنها ويشكل 21% من حجم الهواء و89% من وزن الماء. من أكثر مركبات الأكسجين انتشاراً الماء ثم يليه الرمل ثم الصخور الكربونية مثل  $\text{CaCO}_3$  والأكاسيد المعدنية. وله ثلاثة نظائر أهمها  $\text{O}^{16}$  (99.76%)، ثم  $\text{O}^{17}$  بنسبة (0.038%) و  $\text{O}^{18}$  بنسبة (0.200%). يأخذ رقم الأكسدة -2 في معظم مركباته و+2 في مركباته مع الفلور. يوجد في الطبيعة بهيئة جزيئة ثنائية الذرة، وتعدُّ الجزيئة  $\text{O}_2$  ذات خصائص بارامغناطيسية (تحتوي الكترونات فردية)، حسب نظرية المدارات الجزيئية يمكن توضيح الرابطة المضاعفة وخاصة البارامغناطيسية ( الفقرة 4-2-3-6).

وتعتبر جزيئة الأكسجين ثابتة حيث تساوي طاقة تفكك الرابطة 494 KJ/mol ولذلك تكون فعالية  $\text{O}_2$  ضعيفة في درجات الحرارة العادية.

### 9-2-2- طرائق الحصول على الأكسجين:

A - في المختبر: يمكن الحصول عليه بالتحطيم الحراري للمركبات الغنية

بالأكسجين وفق التفاعلات الآتية:



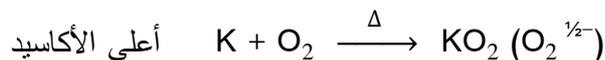
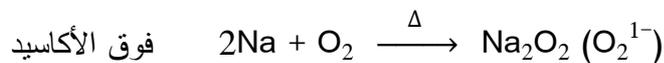
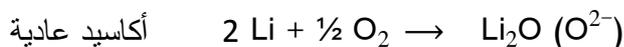
B- في الصناعة : يتم الحصول على الأكسجين صناعياً بعدة طرائق أهمها:

- من التقطير المجزأ للهواء السائل (طريقة ليندي) الذي يتم الحصول عليه بتبريد الهواء إلى الدرجة  $-192^\circ\text{C}$  وفي ضغط جوي واحد.
- التحليل الكهربائي للماء .

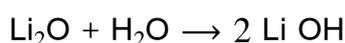
الأكسجين غاز عديم اللون والرائحة والطعم، يتميع في الدرجة  $183^\circ\text{C}$  - ليصبح لونه أزرق فاتحاً، انحلاله قليل في الماء (خمسة حجوم في 100 حجم ماء في الدرجة صفر) كثافته في الطور الصلب:  $\rho = 1.27\text{g/Cm}^3$

### 9-2-3- الخصائص الكيميائية للأكسجين:

يكون الأكسجين فعالاً بشكل كبير خاصة في درجات الحرارة العالية وبوجود وسيط، فيتفاعل مع معظم العناصر بشكل مباشر ليشكل الأكاسيد المختلفة كما في التفاعلات الآتية:



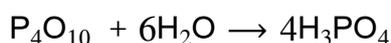
وهي ذات طبيعة شاردية، وتعطي القلويات بتفاعلها مع الماء:



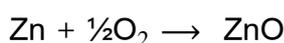
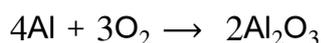
- مع اللامعادن مثل الكربون، الفوسفور وغيرها، حيث تتشكل الأكاسيد الحامضية



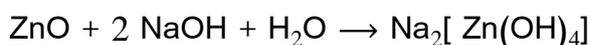
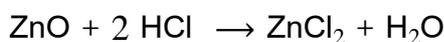
تتفاعل هذه الأكاسيد مع الماء لتعطي الأحماض الموافقة:



- مع المعادن المترددة مثل الألمنيوم، التوتياء تتشكل الأكاسيد المترددة:

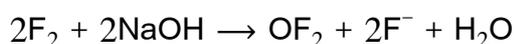


لهذه الأكاسيد صفة مترددة حيث تتفاعل مع الأحماض والقواعد:



- وهناك الأكاسيد الحيادية مثل:  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  لا تتفاعل مع الحموض ولا مع القلويات.

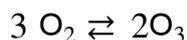
- أيضاً يتفاعل الأكسجين مع الفلور وسداسي فلوريد البلاتين كجسم مرجع ليعطي الفلوريدات: فالفلور يؤكسد الأكسجين عند مروره في محلول قلوي ليعطي ثنائي فلوريد الأكسجين وفقاً للتفاعل الآتي :



#### 9-2-4- أهم مركبات الأوكسجين:

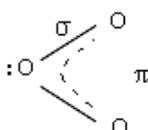
#### 9-2-4-1- الأوزون O<sub>3</sub>:

وهو شكل تآصلي من أشكال الأوكسجين حُصل عليه في العام 1785 بتأثير حرارة كهربائية ضمن الأوكسجين حيث نتجت رائحة واخزة سببها الأوزون. وفي الجو يتشكل بتأثير الأشعة فوق البنفسجية على الأوكسجين في طبقات الجو العليا تبعاً للتفاعل:

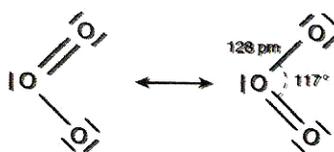


$$\Delta H_f = +143 \text{ KJ/mol}$$

لجزيء الأوزون البنية الآتية:



تكون ذرة الأوكسجين المركزية في حالة هجينية SP<sup>2</sup>، ويملك خصائص مغناطيسية من النوع ديامغناطيسية، وله صيغتان طنينيتان:



#### - الخصائص الفيزيائية للأوزون:

في الشروط العادية يوجد الأوزون بشكل غاز لونه أزرق، درجة غليانه  $-112^\circ\text{C}$  ودرجة انصهاره  $-193^\circ\text{C}$  وله رائحة واخزة، ويتحول إلى أزرق غامق في حالته السائلة وكتلته الحجمية  $\rho=1.46 \text{ g/Cm}^3$ ، وفي الحالة الصلبة يتحول إلى بلورات بنفسجية غامقة حيث كتلته الحجمية  $\rho=1.73 \text{ g/Cm}^3$ ، لا يذوب الأوزون في الماء لكنه يذوب أكثر في  $\text{CCl}_4$ . يلعب الأوزون دوراً حيوياً في حماية الأرض من تعرضها لزيادة من الإشعاعات فوق البنفسجية. للأوزون عزم ثنائي القطب يبلغ 0.54 D.

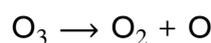
#### - الخصائص الكيميائية للأوزون:

تُعتبر جزيئة O<sub>3</sub> غير ثابتة إذ تتفكك في الحالة السائلة بشكل منفجر، وفي

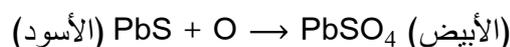
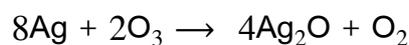
الحالة الممددة ودرجة الحرارة العادية تتفكك تدريجياً بوجود عوامل مساعدة مثل:  
ثاني أكسيد الرصاص وثاني أكسيد المنغنيز والفحم المنشط والأشعة فوق البنفسجية  
للأوزون فعالية أكسدة أكبر بالمقارنة مع فعالية الأكسجين O<sub>2</sub> في الأوساط  
الحمضية:



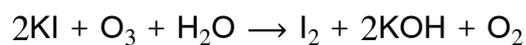
ولا يفوقه بفعالية الأكسدة إلا الفلور والأكسجين الذري وF<sub>2</sub>O في المحاليل  
الحمضية. للأوزون كمون أكسدة عال نتيجة تحرر ذرة O:



- يؤكسد الأوزون الكثير من العناصر والمركبات كما في التفاعلات الآتية:



- وتتأكسد مركبات الهالوجين الهيدروجينية بالأوزون ما عدا HF وذلك في  
الأوساط المعتدلة والضعيفة كما في التفاعل الآتي:



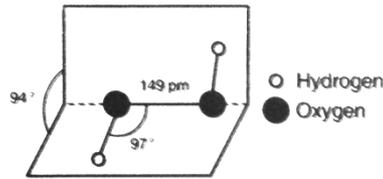
يستفاد من التفاعل في تقدير كمية الأوزون.

يكون تركيز الأوزون كبيراً على ارتفاع 20-40 Km ولكنه يبدأ بالتناقص عند  
ارتفاع أقل من 30Km من سطح الأرض.

أهم استخدامات الأوزون كمؤكسد في تعقيم المياه والهواء وفي الاصطناعات  
الكيميائية المختلفة مثل: الأحماض الدسمة وغيرها.

### 9-2-4-2- الماء الأكسجيني H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (فوق أكسيد الهيدروجين):

يعتبر فوق أكسيد الهيدروجين H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> من أهم مركبات الأكسجين (-1). وللجزيء  
البنية المبينة في الشكل (9-1):



الشكل (1-9) بنية الجزيء  $H_2O_2$

### الحصول على الماء الأكسجيني:

- في المختبر: يمكن الحصول على الماء الأكسجيني من تفاعل بيروكسيد الصوديوم  $Na_2O_2$  مع الماء تبعاً للتفاعل الآتي:



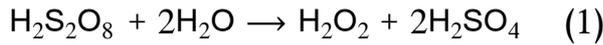
أو من تفاعل فوق أكسيد الباريوم مع حمض الكبريت المركز.

يوجد الماء الأكسجيني في محاليله بتركيز 3%، 30% والمحاليل المحتوية 90%  $H_2O_2$  تصبح عوامل مؤكسدة قوية. وتحتوي محاليل الماء الأكسجيني على مواد مثبتة مثل ثنائي الفوسفات ومواد عضوية قادرة على تشكيل معقدات، وبتفكك الماء الأكسجيني بوجود وسيط مثل الفضة أو البلاطين أو شوارد النحاس  $Cu^{2+}$  وغيرها:

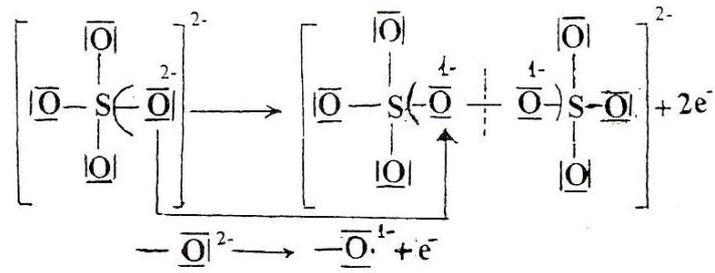


- أما صناعياً: فيمكن الحصول على الماء الأكسجيني بطرائق متعددة:

أ- من التحليل الكهربائي لمحلول بارد من حمض الكبريت المركز  $H_2SO_4$  الذي يتحول في خلية التحليل الكهربائية إلى برأوكسو ثنائي حمض الكبريت  $H_2S_2O_8$  الذي بدوره يتفاعل مع الماء في الخلية للحصول على الماء الأكسجيني وحمض الكبريت من جديد:



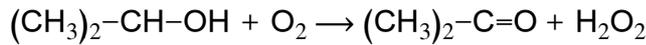
التفاعلات الحاصلة ضمن خلية التحليل هي تفاعلات أكسدة وإرجاع. حيث يتأكسد على الأنود (المصعد) أكسجين كبريتات الحمض ( $O^{2-}$ ) إلى برأوكسو ( $O^{1-}$ ) ثنائي حمض الكبريت  $H_2S_2O_8$ ، كما يوضحه التفاعل الآتي:



وعلى الكاتود (المهبط) يتم تفاعل الإرجاع:

ثم يلي ذلك حلمهة برأوكسو ثنائي حمض الكبريت إلى الماء الأكسجيني وحمض الكبريت (التفاعل 1).

ب- من أكسدة إيزوبروبانول:

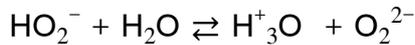


- الخصائص الفيزيائية للماء الأكسجيني:

يوجد بشكل سائل عديم اللون في الشروط العادية كثافته  $1.45 \text{ g/cm}^3$  ( $20^\circ\text{C}$ ) وهذا يعود إلى الروابط الهيدروجينية بين جزيئاته، وله درجة تجمد  $0.93^\circ\text{C}$ ، ودرجة غليان مرتفعة  $150^\circ\text{C}$ ، ويستطيع تشريد المركبات التي تتحل فيه بصورة جيدة. ويمكن مزج  $\text{H}_2\text{O}_2$  مع الماء بنسب مختلفة، ولزوجته منخفضة.

- الخصائص الكيميائية للماء الأكسجيني:

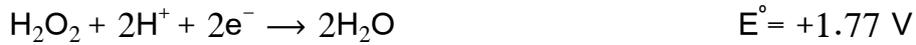
يُعتبر الماء الأكسجيني في المحاليل المائية حمضاً ضعيفاً ثنائي الوظيفة ويتشرد بنسب قليلة وفق المرحلتين الآتيتين:



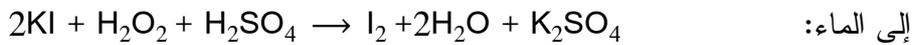
للماء الأكسجيني خصائص مؤكسدة وخصائص مرجعة في الأوساط المختلفة:

1- الخصائص المؤكسدة:

- في الوسط الحمضي:



مثال: يؤكسد الماء الأكسجيني اليوديد  $\text{I}^-$  إلى اليود الحر في وسط حمضي ويرجع



مثال: يؤكسد الماء الأوكسجيني  $Cr^{3+}$  حتى  $CrO_4^{2-}$  وفق التفاعل الآتي:



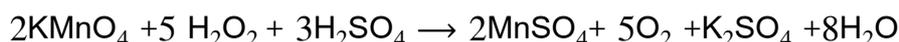
- المطلوب كتابة تفاعلات الأوكسدة والإرجاع النصفية في المثالين السابقين .

2- الخصائص المرجعة:

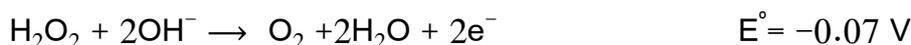
- في الوسط الحمضي:



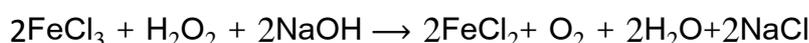
مثال: يُرجع الماء الأوكسجيني البرمنغنات  $MnO_4^-$  حتى  $Mn^{2+}$  في الوسط الحمضي



- في الوسط القلوي:



مثال : يُرجع الماء الأوكسجيني الحديد الثلاثي  $Fe^{3+}$  إلى الحديد الثنائي  $Fe^{2+}$ :



اكتب تفاعلات الأوكسدة والإرجاع النصفية للتفاعلين السابقين.

- استخدامات الماء الأوكسجيني:

يُستعمل الماء الأوكسجيني بشكل كبير في صناعة الورق والمنظفات والأقمشة

كمبيض، والمحاليل المخففة منه في معالجة الجروح وتعقيمها، كما ويستخدم في

صناعة مواد التجميل وكوقود للصواريخ وغيرها.

9-2-4-3- الماء  $H_2O$ :

A- وجوده وأهم خصائصه الفيزيائية:

الماء هو عصب الحياة وأهم مكون من مكوناتها، والماء أكثر المواد انتشاراً في

الطبيعة فيغطي 75% من سطح الأرض، ويشكل 70% من جسم الإنسان. ويتكون

من اتحاد عنصري الهيدروجين والأوكسجين وأثبت تركيبه لأول مرة عام 1783

من قبل العالم لافوازييه. وهو سائل شفاف لا لون له ولا طعم ولا رائحة إن كان

نقياً، تختلف أشكال وجوده باختلاف درجة الحرارة والضغط فيوجد على شكل

سائل أو صلب أو غاز، يغلي عند الدرجة  $100^\circ C$  وتبلغ كثافته  $1g/cm^3$  عند

الدرجة  $4^\circ C$  والضغط واحد جو. للماء توتر سطحي عال إذ يميل للتجمع بشكل

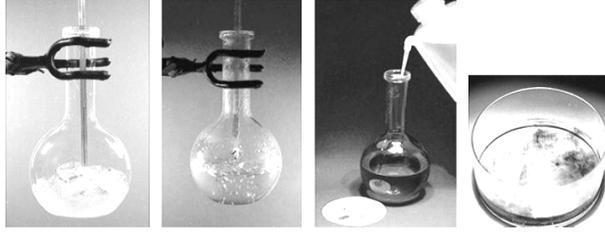
قطرات عندما يسقط على الأرض، وبالمقابل ناقلية للكهرباء ضعيفة عندما يكون نقياً ينتشر في الدرجات العادية من الحرارة كما يأتي:



وهو جزيء قطبي، يوجد بين جزيئاته روابط هيدروجينية، ويذيب المواد الشاردية وبعض المواد العضوية مثل الحموض العضوية والسكريات ويتفاعل مع المعادن غير الثمينة مباشرة مثل الصوديوم، ومع الألمنيوم في الوسطين الحمضي والقلوي.

للماء أنواع منها الماء العادي  $\text{H}_2\text{O}$  والماء الثقيل  $\text{D}_2\text{O}$  والماء فوق الثقيل  $\text{T}_2\text{O}$ . ويمكن لمصادر الماء أن تكون عرضة للتلوث بأشكاله المختلفة الطبيعية والكيميائية والبيولوجية و الحرارية والإشعاعية وغيرها.

يوضح الشكل الآتي أهم خصائص الماء:



من اليسار إلى اليمين: الماء ينصهر في الدرجة  $0^\circ\text{C}$  ، يغلي في الدرجة  $100^\circ\text{C}$  ، يذيب الكثير من الأملاح مثل كبريتات النحاس، يتفاعل مع المعادن مثل الصوديوم ويطلق الهيدروجين.

**B- كيفية تنقية الماء:** تتم عملية تنقية مياه الشرب على مراحل وهي:

1- **الترقيد:** وتشمل الترسيب الطبيعي لإزالة المواد العالقة في الماء وذلك بأحواض خاصة، وهناك الترسيب الكيميائي (التخثر) حيث يتم ترسيب الحبيبات التي تكون غروية غير قابلة للترسيب باستخدام مواد مثل كبريتات الألمنيوم، كبريتات الحديد (II)، ألومينات الصوديوم وغيرها، حيث تتفاعل مع بيكربونات الصوديوم الموجودة في الماء مكونة راسب هلامية تترسب في القاع.

2- **أكسدة المواد الضارة:** مثل الكائنات المجهرية وشوارد  $\text{Fe}^{2+}$  والنشادر وذلك بواسطة غاز الكلور أو الأوزون أو بمحلول  $\text{NaOCl}$  أو بالأشعة فوق البنفسجية. يحتوي محلول  $\text{NaOCl}$  على 13% كلور فعال. ويحضر بإذابة غاز الكلور في

محلول NaOH، تبعاً للتفاعل الآتي:

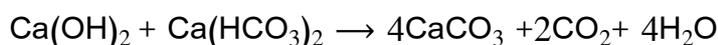


3- إزالة قساوة الماء: يُعتبر الماء قاسياً عندما يحتوي على بعض أملاح المغنزيوم والكالسيوم، إذ تؤثر هذه الأملاح في بعض خصائصه مثل الترسبات التي تشكلها وانخفاض قدرته على تشكيل رغوة مع الصابون المستخدم في التنظيف. نميز نوعين من قساوة الماء:

- القساوة المؤقتة: تسببها أملاح البيكربونات مثل:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  و  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  ويمكن التخلص منها بواسطة الغليان حيث تتحول البيكربونات إلى الكربونات:

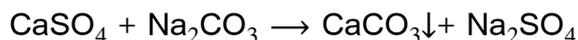


أو بإضافة الكلس المطفأ  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  بكميات قليلة إذ يتفاعل مع البيكربونات:



- القساوة الدائمة: وتنتج عن وجود كبريتات أو نترات أو كلوريدات الكالسيوم والمغنزيوم وغيرها، لا تزول بالتسخين، وهناك عدة طرائق للتخلص منها أهمها:

- إضافة كربونات الصوديوم: إذ يتم التفاعل الآتي:



- التبادل الشاردي: وتتم باستخدام مواد طبيعية أو صناعية لها القدرة على مبادلة شوارد الكالسيوم والمغنزيوم المسببة للقساوة بشوارد أقل ضرراً مثل  $\text{Na}^+$ ، وأهم هذه المواد الزيوليتات والريزينات، لهذه المواد بنية جزيئية ضخمة تتوضع بين جزيئاتها شوارد الصوديوم كما في الزيوليت  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ، توضع هذه المواد ضمن عمود تبادل ويمرر عبره الماء المحتوي على شوارد المغنزيوم والكالسيوم (الماء القاسي) فيتم التبادل بين هذه الشوارد وشوارد  $\text{Na}^+$  الموجودة ضمن الزيوليت أو الريزين، ويمكن التأكد من حدوث عملية التبادل بتحديد قساوة الماء قبل وبعد إمراره ضمن عمود التبادل. ويجب أن تحتوي مياه الشرب على الشوارد المرغوب بها وفق التراكيز المحددة بالموصفات الدولية بحيث لا تزيد عن تلك التراكيز، وفي الوقت نفسه لا يمكن أن تكون مياه الشرب خالية تماماً من تلك الشوارد، كما في الأمثلة الآتية:

الشاردة	التركيز المسموح به mg/l	الشاردة	التركيز المسموح به mg/l
Ca <sup>+2</sup>	200	Cl <sup>-</sup>	200
Mg <sup>+2</sup>	150	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	45
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	200	F <sup>-</sup>	1.5

### 9-3- عناصر المجموعة الرئيسية الأولى IA (العناصر القلوية)

تشمل المجموعة IA العناصر الآتية: ليثيوم (Li)، صوديوم (Na)، بوتاسيوم (K) روبيديوم (Rb)، سيزيوم (Cs)، فرانسسيوم (Fr). يوجد في طبقتها الخارجية إلكترون واحد أي في المدار S، يمكن لهذه العناصر فقد إلكتروناتها التكافئي بسهولة لتتحول إلى شوارد موجبة أحادية M<sup>+</sup> (طاقة تأينها منخفضة). تتمتع هذه العناصر بكهرجائية عالية وفعالية كبيرة أيضاً ولا يمكن أن توجد بشكل حر في الطبيعة وتُعتبر كمونات مساريها القياسية الأعلى قيمة من بين العناصر (بالقيمة السلبية) لهذا تملك قوة إرجاع قوية. تتصف مركبات هذه العناصر بأنها بلورية وشاردية ودرجات انصهارها وجليانها مرتفعة جداً، وأملاحها عديمة اللون إذا لم تكن الشاردة المرافقة ملونة كما في KMnO<sub>4</sub>، K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. يشبه الليثيوم عنصر المغنزيوم Mg من المجموعة الثانية IIA وفق علاقة Fajan. جميع العناصر القلوية معادن ذوات مظهر فضي (عدا السيزيوم ذهبي المظهر)، وهي طرية يمكن قطعها بالسكين وتملك كثافة منخفضة وناقلية حرارية وكهربائية عاليتين. جميع العناصر القلوية تملك بنية بلورية مكعبة متمركزة الجسم. يمكن الكشف عنها كفيماً بوساطة الألوان التي تعطيها هي ومركباتها للهب مصباح بونزين فمثلاً الصوديوم يعطي اللون الأصفر، الروبيديوم اللون البنفسجي، الليثيوم اللون الأحمر القرميدي، والسيزيوم اللون الأزرق.

**9-3-1- وجودها في الطبيعة:** يُعتبر الصوديوم والبوتاسيوم من أكثر العناصر القلوية انتشاراً فيؤلفان على الترتيب 2.8% و 2.5% من القشرة الأرضية. أما العناصر الأخرى فهي أقل انتشاراً بكثير. لا توجد حرة في الطبيعة وإنما في مركباتها (خاماتها).

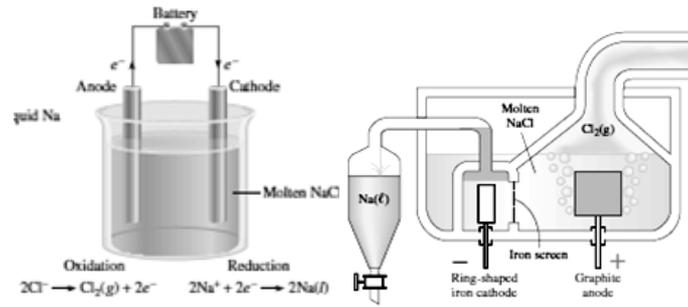
يبين الجدول (9-2) أهم الخصائص العامة لعناصر المجموعة الرئيسية الأولى:

الجدول (2-9) الخواص العامة لعناصر المجموعة الرئيسية الأولى

العنصر	Lithium	Sodium	Potassium	Rubidium	Cesium	Francium
الرمز	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
العدد الذري	3	11	19	37	55	87
التكوين الإلكتروني	[ He ] 2S <sup>1</sup>	[ Ne ] 3S <sup>1</sup>	[ Ar ] 4S <sup>1</sup>	[ Kr ] 5S <sup>1</sup>	[ Xe ] 6S <sup>1</sup>	[ Rn ] 7S <sup>1</sup>
كتلة الذرة (g)	6.914	22.899	39.098	85.4678	192.9	223.01
الكثافة (g/cm <sup>3</sup> )	0.543	0.968	0.856	1.532	1.90	-
نصف القطر المشترك (Å)	1.23	1.54	2.03	2.16	2.35	-
نصف القطر الذري (Å)	1.55	1.90	2.35	2.48	2.67	-
الحجم الذري (ml)	13.1	32.7	45.3	55.9	70.0	-
درجة الانصهار (°C)	180.5	97.8	63.7	38.9	28.7	20.19
درجة الغليان (°C)	1330	892	760	668	960	620
نصف القطر الشاردي (Å)	0.60	0.95	1.33	1.48	1.96	-
الكهرسلبية (بولينغ)	1.0	0.9	0.8	0.8	0.7	0.86
طاقة التأين الأولى KJ/mol	518	495	418	401	376	-
طاقة تكسير الجزيء A <sub>2</sub> KJ/mol	107.6	72.31	49.32	45.14	43.47	-
كمون للمدى القياسي (V)	-3.04	-2.71	-2.95	-2.99	-3.02	-

### 9-3-2- الحصول على العناصر القلوية:

يمكن الحصول على العناصر إما من التحليل الكهربائي لمصهورات كلوريداتها وهي مناسبة للحصول على الليثيوم والصوديوم. أو بإرجاع أملاحها بمعادن مرجع قوي، وهي مناسبة للحصول على البوتاسيوم والروبيديوم والسيزيوم. فالصوديوم يتم الحصول عليه من التحليل الكهربائي لمصهور مزيج من كلوريد الصوديوم 40% (درجة انصهاره 800°C) مع كلوريد الكالسيوم CaCl<sub>2</sub> بنسبة 60% بهدف تخفيض درجة انصهار ملح الطعام، حيث ينصهر المزيج عند الدرجة 580°C باستخدام خلية داونز (Downs Cell) المبينة في الشكل (9-2):

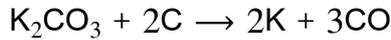


الشكل (9-2) خلية داونز (Downs) مع خلية التفاعل

التفاعل الإجمالي الحاصل:  $2\text{NaCl} \rightarrow 2\text{Na} + \text{Cl}_2$

المطلوب اكتب تفاعلات الأكسدة والإرجاع النصفية الحاصلة في خلية التفاعل.

أما بقية العناصر فيمكن تحضيرها من مركباتها كما في التفاعلات الآتية:



### 9-3-3- الخصائص الكيميائية للعناصر القلوية وأهم مركباتها:

التفاعل مع الهيدروجين: تتفاعل العناصر القلوية مع الهيدروجين لتشكل

الهيدريدات تبعاً للتفاعل الآتي:

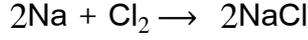


والتفاعل الحاصل ما هو إلا تفاعل أكسدة وإرجاع.

في حالة الليثيوم يحتاج التفاعل إلى درجات حرارة أعلى من (600°C) أما في

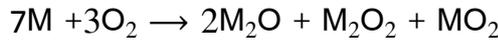
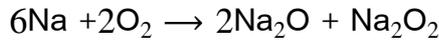
البقية فيتم في درجات حرارة أقل من (600°C). جميع الهيدريدات الناتجة مركبات بلورية بيضاء اللون ولجميعها بنية مكعبية (مشابهة لبنية NaCl).

**التفاعل مع الهالوجينات:** تتفاعل العناصر القلوية مع الهالوجينات بشدة ويصحب التفاعل انفجار لتتشكل هاليدات قلوية ذات ثباتية عالية، كما في التفاعل الآتي:



وهي أكثر المركبات شاردية، وتملك بنية مكعبية. ويمكن أن تنتج من تفاعل HX مع الهيدروكسيدات أو الكربونات الموافقة. تذوب جميع الهاليدات القلوية في الماء، ما عدا LiF فهو قليل الذوبان. وترداد الذوبانية من الصوديوم حتى السيزيوم.

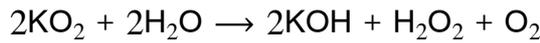
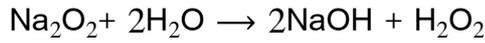
**التفاعل مع الأكسجين:** تتفاعل العناصر القلوية مع الأكسجين لينتج مزيج من الأكاسيد كما في التفاعلات الآتية:



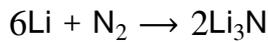
أعلى الأكسيد فوق الأكسيد الأكسيد

حيث أن M (K , Rb , Cs)

وبالآتي فإن حالة الأكسدة (-2) ليست الحالة الأكثر ثباتاً لهذه الأكاسيد ما عدا Li<sub>2</sub>O والسبب يعود إلى صغر حجم شاردة الليثيوم. تتحلل الأكاسيد وفوق الأكاسيد وأعلى الأكاسيد بشدة بالماء فمثلاً:



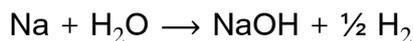
**التفاعل مع الآزوت:** الليثيوم الوحيد يتفاعل مع الآزوت ببطء في درجات الحرارة العادية وبسرعة في الدرجات الأعلى ليشكل النتريد كما في التفاعل الآتي:



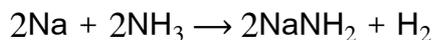
**التفاعل مع الهواء الرطب:** عند تعرضها للهواء الرطب يختفي بريقها لتشكل طبقة بيضاء من الهيدروكسيد والكربونات.

**التفاعل مع الماء:** الليثيوم لا يتفاعل بشكل عنيف، أما البقية فتتفاعل بشدة حيث

تنصهر المعادن القلوية ويشتعل الهيدروجين المتشكل تبعاً للتفاعل الآتي:



التفاعل مع المركبات: تتفاعل مع غاز النشادر أو سائل الأمونيا في درجات الحرارة العالية وبوجود الوسيط إذ يتحرر الهيدروجين:

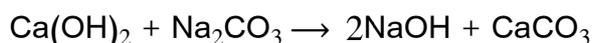


9-3-4- أهم مركبات العناصر القلوية:

9-3-4-1- الهيدروكسيدات:

يُعتبر هيدروكسيد الصوديوم من أهمها، يمكن الحصول عليه بطرائق متعددة منها:

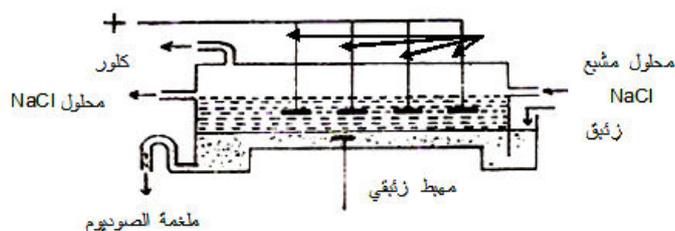
1- التفاعل بين كربونات أو كبريتات المعدن مع  $\text{Ca(OH)}_2$  أو  $\text{Ba(OH)}_2$ :



2- التحليل الكهربائي لمحاليل كلوريدات العناصر القلوية مثل: كلوريد الصوديوم،

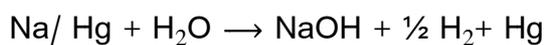
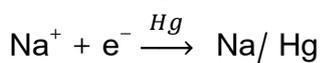
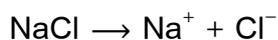
حيث يتم التحليل باستخدام خلية كاستنر-كلنر أو ما تعرف بالخلية ذات المهبط

الزئبقي ويكون المصعد من الغرافيت كما يوضحه الشكل (9-3):



الشكل (9-3) خلية كاستنر-كلنر

ينحل المعدن المتحرر على المهبط بالزئبق ويشكل ملغمة، تؤخذ إلى خلية التفكك حيث يتم فيها تفاعل الملغمة مع الماء بوجود وسيط من الحديد فيتفاعل المعدن القلوي مع الماء وينطلق الهيدروجين ويبقى الزئبق الذي يعاد إلى الخلية ذات المهبط الزئبقي وهكذا داخل الخلية تحدث التفاعلات الآتية:

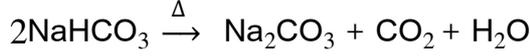
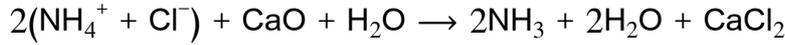
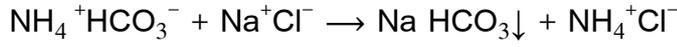
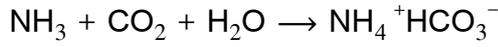
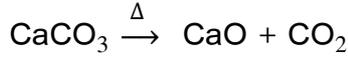


- هيدروكسيد الصوديوم: مادة صلبة متبلورة كاوية للجلد، تتحل بشدة في الماء ويرافق انحلالها انتشار كمية كبيرة من الحرارة، محاليله ومصهوراته ناقلة للتيار الكهربائي، ويمتص الماء من الجو.

**9-3-4-2- الكربونات:** تُحضّر بشكل عام بإمرار غاز CO<sub>2</sub> على محلول هيدروكسيد المعدن، كما في التفاعل الآتي:



وهي مناسبة لتحضير كربونات الليثيوم وكربونات البوتاسيوم. أما كربونات الصوديوم Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> فتُحضّر بطريقة صولفي (Solvay) بشكل واسع، والتي تتلخص بالتفاعلات الآتية:

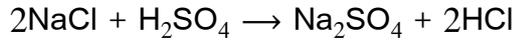


تتبلور الكربونات على شكل Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O. الكربونات والبيكربونات مركبات صلبة بلورية بيضاء، تزداد ذوبانية الكربونات بازدياد الوزن الجزيئي. لكربونات العناصر القلوية استخدامات واسعة جداً وخاصة كربونات الصوديوم في مجال الصناعات الغذائية وصناعة الصابون والورق غيرها.

**9-3-4-3- النترات:** يمكن الحصول عليها من تفاعل التعديل بين حمض الأزوت وهيدروكسيد أو كربون معدن قلوي:



**9-3-4-4- الكبريتات:** أهمها كبريتات الصوديوم Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> والتي تتشكل في أثناء تصنيع غاز كلور الهيدروجين تبعاً للتفاعل الآتي :



تتبلور كبريتات الصوديوم على شكل Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O، وتستخدم كبريتات المعادن القلوية عدا الليثيوم لتحضير مركبات الشب مثل: K Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O

#### 9-4- عناصر المجموعة الرئيسية الثانية (IIA) - (المعادن القلوية الترابية)

تضم المجموعة العناصر الآتية: البيريليوم (Be)، المغنزيوم (Mg)، الكالسيوم (Ca)، السترانسيوم (Sr)، الباريوم (Ba)، الراديوم (Ra)، تحوي العناصر السابقة في طبقتها التكافؤية الخارجية على إلكترونين تكافؤيين. تفقد الإلكترونين بسهولة لإعطاء شارجبة ثنائية الشحنة  $M^{+2}$  ويكون رقم أكسدة هذه العناصر هو +2.

البيريليوم يشكل مركبات ذوات صفات مشتركة والمغنزيوم ما بين الشاردية والمشاركة أما البقية من العناصر فتكون الروابط الشاردية هي السائدة. يتضح التشابه الكبير بين البيريليوم والألمنيوم وفق العلاقة القطرية والاختلاف الكبير بين خصائص البيريليوم وخصائص بقية العناصر القلوية الترابية، للبيريليوم طاقة تشرد عالية بالنسبة لعناصر مجموعته، لهذا تكتسب الرابطة الكيميائية في مركباته الصفة المشاركة حتى مع أشد العناصر كهرسلبية مثل:  $BeO$  ,  $BeF_2$  أما بقية العناصر ( $Ba \rightarrow Ca$ ) فتنشابه فيما بينها بالنسبة للرابطة الشاردية في مركباتها، ولها صفات مرجعة قوية. لهذه العناصر ومركباتها في لهب مصباح Bunsen ألوانٌ خاصة هي: الكالسيوم (أحمر قرميدي)، السترونسيوم (أحمر)، الباريوم (أخضر فاتح). جميع العناصر القلوية الترابية معادن بيضاء أو فضية أو رمادية لماعة مثل  $Be$  ، وهي طرية لكنها أفسى من المعادن القلوية، وهي ناقلة للتيار الكهربائي وللحرارة. إن تشكيل  $M^{+2}$  من المعدن يتطلب طاقة أعلى بكثير من تشكيل  $M^+$  للعناصر القلوية .

#### 9-4-1- وجودها في الطبيعة:

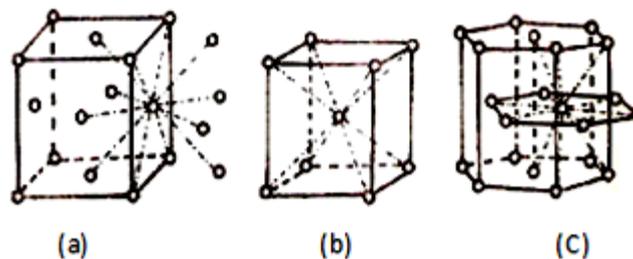
يعتبر الكالسيوم الأكثر انتشاراً في القشرة الأرضية حيث يؤلف 3.7% منها، يليه المغنزيوم أما بقية العناصر فتوجد بنسبة ضئيلة في مركباتها. أهم خامات العناصر: الجبس  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ، البيريل  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ ، الدولوميت  $CaCO_3$  .  $MgCO_3$  وأملاح أيسوم  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ، الكربونات  $SrCO_3$  ،  $BaCO_3$ ، الكبريتات  $SrSO_4$  ،  $BaSO_4$ .

يبين الجدول (9-3) أهم الخصائص العامة لعناصر المجموعة الرئيسية الثانية:

الجدول (3-9) أهم الخواص العامة لعناصر المجموعة الرئيسية الثانية

العنصر	Beryllium	magnesium	Calcium	Strontium	Barium	Radium
الرمز	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
العدد الذري	4	12	20	38	56	88
التكوين الإلكتروني	[ He ] 2S <sup>2</sup>	[ Ne ] 3S <sup>2</sup>	[ Ar ] 4S <sup>2</sup>	[ Kr ] 5S <sup>2</sup>	[ Xe ] 6S <sup>2</sup>	[ Rn ] 7S <sup>2</sup>
كتلة ذرة	9.012	24.305	40.08	87.62	137.34	226.025
الكثافة 20°C ( g/cm <sup>3</sup> )	1.848	1.738	1.55	2.63	3.62	5.5
نصف القطر الذري ( Å )	1.12	1.6	1.98	2.15	2.22	2.35
نصف القطر الشاردي ( Å )	0.31	0.65	0.99	1.13	1.35	1.44
درجة الانصهار ( °C )	1280	649	839	768	727	960
درجة الغليان ( °C )	2500	1105	1494	1381	1849	1536
الكهرسلبية Alfred , Rochow	1.47	1.23	1.04	0.99	0.97	(1.0)
طاقة التشرذم الأولى KJ/mol	899	738	590	549	503	509
طاقة التشرذم الثانية KJ/mol	1757	1451	1145	1064	965	978
كمون لمعوى القياسي ( V )	-1.85	-2.37	-2.87	-2.89	-2.90	2.92

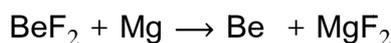
تتبلور المعادن القلوية الترابية بأشكال بلورية متعددة منها : سداسية متراسة (C)، مكعبية متمركزة الجسم (b)، مكعبية متمركزة الوجوه المتراسة (a). كما هو مبين في الشكل (4-9):



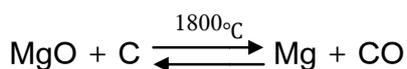
الشكل (4-9) البنى البلورية المختلفة لعناصر المجموعة IIA

#### 9-4-2- الحصول على العناصر القلوية الترابية:

يتم الحصول على هذه المعادن من خاماتها إما بالتحليل الكهربائي لمصهورات كلوريداتها أو بإرجاع الهاليدات بالصوديوم أو الألمنيوم. فمثلاً البيريليوم يمكن الحصول عليه بإرجاع فلوريده بالمغنزيوم:

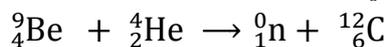


وبالطريقة نفسها يمكن الحصول على بقية عناصر المجموعة.

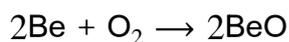


#### 9-4-3- الخصائص الكيميائية للمعادن القلوية الترابية:

يتمتع البيريليوم بقساوة عالية، وينصهر في الدرجة (1280°C) مما يستخدم في المفاعلات كمولد للنيترونات، كما في التفاعل الآتي:



**مع الأكسجين:** يتأكسد البيريليوم بسهولة بسبب تشكل طبقة الأكسيد التي تحمي المعدن من التآكل كما في الألمنيوم:



أما البقية فتتأكسد بسهولة:



**مع الماء:** لا يتفاعل البيريليوم مع الماء حتى في درجات الحرارة العالية بسبب تشكل طبقة أكسيدية واقية أما المغنزيوم فيتأثر ببخار الماء ببطء، أما بقية العناصر

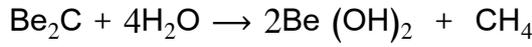
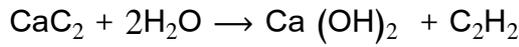
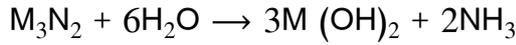
فتتفاعل بشدة مع الماء، لذلك تحفظ العناصر بجو خامل أو سائل مثل الكيروسين.  
**مع الهيدروجين:** لا يتفاعل البيريليوم مع الهيدروجين، أما المغنزيوم فيحتاج لدرجات حرارة وضغط عاليين أما البقية فتتفاعل بسهولة مشكلة الهيدريدات الموافقة للمعدن في درجة حرارة ما بين 150°C - 25.

**التفاعل مع اللامعادن:** مع الأزوت تتفاعل مشكلة النتريدات:

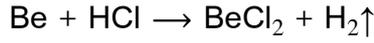


**مع الكربون:** يتشكل الميثانيد ( $C^{4-}$ ) و  $Be_2C$  والاستيليد ( $C_2^{2-}$ )  $CaC_2$  والكربيد ( $C_3^{4-}$ )  $Mg_2^{2+}C_3^{4-}$

تتحلمه المركبات الناتجة تبعاً للتفاعلات الآتية:



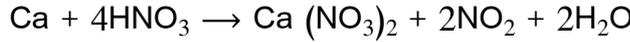
**مع الحموض:** تؤثر الحموض المركزة مثل  $H_2SO_4$  و  $HCl$  في جميع العناصر القلوية الترابية مثل:



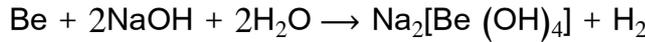
وتؤثر الحموض المركزة و الساخنة أيضاً كما في التفاعل الآتي:



حمض الأزوت لا يؤثر في البيريليوم ممدداً كان أم مركزاً. لكن يؤثر في بقية العناصر فمع الكالسيوم Ca يتم التفاعل:



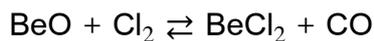
**مع القلويات:** البيريليوم هو الوحيد الذي يتفاعل مع محاليل القلويات القوية ويشكل مركبات تدعى البيريلات. كما في التفاعل الآتي:



#### 9-4-4- أهم مركبات العناصر القلوية الترابية:

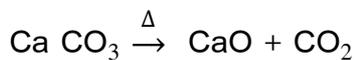
**1- الهاليدات:** تختلف هاليدات البيريليوم بعضها عن بعض وعن بقية الهاليدات. فنجد أن فلوريد البيريليوم شاردي أما البقية فمشاركة مثل:  $BeCl_2$   $BeBr_2$   $BeI_2$ .

يُستحصل على كلوريد البيريليوم تبعاً للتفاعل الحاصل في الدرجة 800°C:

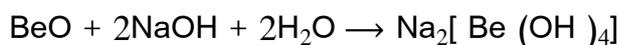
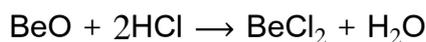


أما بقية العناصر فتشكل مع الهالوجينات مركبات شاردية.

**2- الأكاسيد:** يمكن الحصول عليها إما من التفاعل المباشر بين المعدن والأوكسجين أو من التفكك الحراري للكربونات أو النترات:



- لأكسيد البيريليوم خصائص مترددة فيتفاعل مع الحموض و الأأس:



- أما بقية الأكاسيد فلها خصائص أساسية حيث تزداد هذه الخصائص عند الانتقال من المغنزيوم حتى الباريوم. لجميع الأكاسيد درجات انصهار مرتفعة ولذلك تملك ثباتية حرارية عالية وتستخدم في صنع الأفران الحرارية.

**3- الهيدروكسيدات:** تُستحصل من حلمة الأكاسيد. ما عدا  $\text{Mg} (\text{OH})_2$  ،

$(\text{OH})_2$  اللذين يمكن الحصول عليهما من معالجة محلول ملحي للعنصر مع محلول

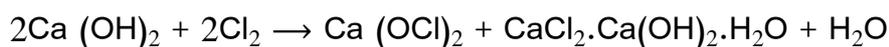


$\text{Be}(\text{OH})_2$  غير ذواب،  $\text{Mg} (\text{OH})_2$  قليل الذوبان أما البقية فتزداد ذوبانيتها

فيتشكل عند الانتقال من  $\text{Ca} \rightarrow \text{Ba}$ . أيضاً لـ  $\text{Be} (\text{OH})_2$  خصائص مترددة،

$\text{Mg} (\text{OH})_2$  خصائص أساسية ضعيفة أما البقية فهي هيدروكسيدات أساسية قوية.

يمكن لهيدروكسيد الكالسيوم أن يمتص غاز الكلور ليتشكل الملح القاصر  $\text{Ca}$ :



**4- الكبريتات:** تُستحصل الكبريتات من تفاعل الحموض مع الأكاسيد أو الكربونات

أو الهيدروكسيدات، وما عدا كبريتات البيريليوم فإن بقية كبريتات العناصر القلوية

الترابية منتشرة في الطبيعة مثل:  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{CaSO}_4$  ، والجبس

$\text{BaSO}_4$  ،  $\text{SrSO}_4$  ،  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ويزداد الثبات الحراري بزيادة الوزن

الجزئي وبالآتي  $BaSO_4$  تتفكك في الدرجة  $1580^\circ C$ .

5- الكربونات: ما عدا كربونات البيريليوم  $BeCO_3 \cdot 4H_2O$  البقية منتشرة في الطبيعة، ويزداد الثبات الحراري لها عند الانتقال من أعلى إلى أسفلها المجموعة.

6- الفوسفات: أهمها فوسفات الكالسيوم والمغنزيوم منها:  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  و  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  و  $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ . وللسترونسيوم  $SrHPO_4$  وللباريوم  $BaHPO_4$ . جميع فوسفات العناصر القلوية الترابية غير ذوابة في الماء وتتناقص الذوبانية بوجود القلويات، لكنها تزداد بوجود الحموض.

### 9-5- عناصر المجموعة الرئيسية الثالثة IIIA (مجموعة البور):

تضم المجموعة الرئيسية الثالثة العناصر الآتية: البور (B)، الألمنيوم (Al)، الغاليوم (Ga)، الإنديوم (In)، التاليوم (Tl). تحوي العناصر في طبقتها التكافؤية على ثلاثة إلكترونات  $nP^1$  و  $nS^2$  وبالآتي فإن التكافؤ الثلاثي هو المميز لهذه المجموعة. لا يخسر البور إلكتروناته الثلاثة لتشكل  $B^{3+}$  بسبب ارتفاع كمونات التشرذ الثلاثة للبور وبالآتي فإنه يميل دوماً إلى تشكيل روابط مشتركة، أما بقية العناصر فبالرغم من أنها معادن لكن مركباتها تكون ما بين الشاردية والمشاركة. يملك البور قساوة عالية ودرجتي انصهار وجليان عاليتين بالمقارنة مع بقية عناصر المجموعة. البور من الناحية الكيميائية يصنف معدناً (ناقلية كهربائية ضعيفة جداً) وبالتالي فروابطه مشتركة، أما باقي العناصر فتعتبر معادن ومركباتها شاردية.

- يوجد البور بعدة أشكال بلورية سداسية ورباعية وأيضاً هناك عديم الشكل (Amorphous) وللألمنيوم البنية البلورية المكعبة متمركزة الوجه (fcc) وللغاليوم البنية المعينية المستقيمة (ortho rhombic) والأنديوم له البنية الرباعية (Tetragonal) أما التاليوم له البنيتان السداسية -  $\alpha$  و المكعبة -  $\beta$ . للعناصر Ga و In و Tl ومركباتها ألوانٌ خاصة تميزها في طيف اللهب كما يأتي: الجاليوم (بنفسجي) و الإنديوم (أزرق) أما التاليوم (أخضر).

يبين الجدول (9-4) أهم الخصائص العامة لعناصر المجموعة الرئيسية الثالثة:

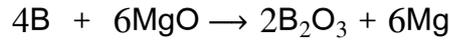
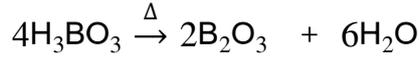
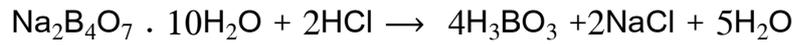
الجدول (9-4) أهم الخواص العامة لعناصر المجموعة الرئيسية الثالثة

العنصر	Boron	Aluminium	Gallium	Indium	Thallium
الرمز	B	Al	Ga	In	Tl
العدد الذري	5	13	31	49	81
التكوين الإلكتروني	[He] 2S <sup>2</sup> 2P <sup>1</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3P <sup>1</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4P <sup>1</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5P <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6P <sup>1</sup>
كتلة الذرة	10.81	26.981	69.72	114.82	204.37
الكثافة (g/cm <sup>3</sup> ) 20°C	2.53 <sup>(1)</sup> , 2.45 <sup>(2)</sup>	2.669	5.90	7.31	11.85 <sup>(2)</sup>
نصف قطر الذري (Å)	α 0.82	1.432	1.53	1.58	1.75
نصف قطر شعاعي (Å)	0.23	0.50	0.62	0.81	0.95
درجة الانصهار (°C)	β 2250	659	30	156.6	303.5
درجة لقيان (°C)	3660	2330	2403	2070	1453
الكورسبية Alfred . Rochow	2.01	1.47	1.82	1.49	1.44
طاقة التفرود الأوني KJ/mol	801	577	579	560	589
طاقة التفرود الثانية KJ/mol	2427	1816	1979	1817	1971
طاقة التفرود الثالثة KJ/mol	3656	2745	2953	2692	2866
كمون المسوى القياسي (V)	-	-1.676	-0.529	-0.34	+0.72

9-5-1- وجودها في الطبيعة: يشكل البور 10 PPM من وزن القشرة الأرضية، أهم خاماته البوراكس  $Na_2B_4O_4 \cdot 10H_2O$  والألمنيوم يؤلف 7.5% من وزن القشرة الأرضية ويأتي في المرتبة الثالثة بعد الأوكسجين والسيليكون، لا يوجد حرماً، أهم خاماته توجد مع السيليكا في الغضار والزيوليت ذي الصيغة .  
 $Na (Al Si_2 O_6) H_2O$  أو أكاسيد مميهة كالبوكسيت  $Al_2O_3 \cdot 12H_2O$  . كما يوجد في الكريوليت  $Na_3AlF_6$  . أما بقية العناصر (Ti, In, Ga) فهي نادرة الوجود في الطبيعة فتوجد في فلزات الزنك والألمنيوم والجرمانيوم ويعتبر التاليم أكثر انتشاراً فيوجد بشكل كبريت مع الزرنيخ مثل :  $TiAsS_2$  .

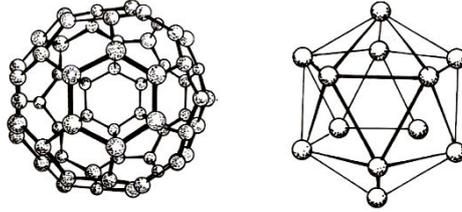
### 9-5-2- البور:

9-5-2-1- الحصول على البور و أهم أشكاله: لا يمكن الحصول عليه بشكل نقي لعدة أسباب منها: وجوده بعدة أشكال بلورية وعديمة الشكل. يمكن الحصول عليه من معالجة البوراكس بـ  $HCl$  إذ ينتج حمض البور الذي يتحول بالتسخين إلى الأكسيد إذ يرجع بمعدن مثل  $Mg$  تبعاً للتفاعلات الآتية:



- أو من التفكك الحراري لبعض مركبات البور مثل :  $BI_3$  أو  $B_2H_6$  على سلك من التنغستن في درجات الحرارة العالية  $1000^\circ C$  .

يبيد البور عدة بنيات بلورية جميعها تعتمد على الوحدات ذات العشرين وجه المنتظمة (Icosahedrons). يبين الشكل (9-5) أهم البنى البلورية للبور:



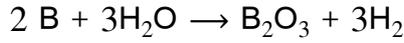
( b ) بيتا بور

الشكل (9-5) ( a ) ايكوزاهيدرون

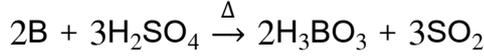
9-5-2-2- الخصائص الكيميائية للبور: البور ليس معدناً وهو قاس (11 حسب سلم Mohs)، والبور البلوري حامل كيميائياً بينما العديم الشكل يكون فعالاً أكثر.

أهم تفاعلاته:

- مع الماء: يتفاعل مع بخار الماء عند التسخين إلى الدرجة الحمراء ليعطي الأكسيد كما في التفاعل الآتي:

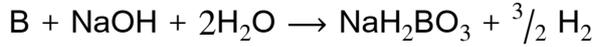


- مع الأحماض: لا يتأثر البور بحمض الكبريت الممدد لكنه يتفاعل مع المركز والساخن تبعاً للتفاعل الآتي:



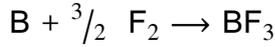
أما حمض الآزوت فيتفاعل مع البور سواء أكان ممدداً أم مركزاً لينتج حمض البور وأكاسيد الآزوت.

- مع القلويات: يتفاعل البور مع محلول القلويات المركزة فوق الدرجة  $500^\circ C$  ليشكل  $H_2BO_3$  والهيدروجين، ومع مصهورات القلويات مثل KOH يشكل  $K_3BO_3$  والهيدروجين:



### 9-5-3- مركبات البور:

9-5-3-1 هاليدات البور: يعرف للبور الهاليدات  $BX_3$  و  $B_2X_4$  مع جميع الهالوجينات أهمها  $BF_3$  والذي يمكن الحصول عليه من التفاعل المباشر بين البور والفلور في درجة الحرارة العادية:



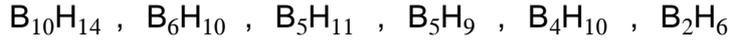
تهبط قوة الهاليدات كحموض لويس حسب الترتيب الآتي:



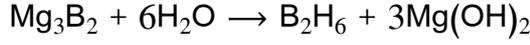
وهو بعكس الترتيب المتوقع من اعتبار العلاقات الفراغية في الجزيء ومن اعتبارات الكهرسلبية. ويعزى السبب في الترتيب غير المتوقع لقوة حمض لويس في هاليدات البور الحاوية لارتباط  $\pi$  يعزى إلى تغير التهجين من  $sp^3 \rightarrow sp^2$ .

### 9-5-3-2 هيدريدات البور:

1- البورانات: استطاع ستوك Stock ومساعدوه الحصول على الهيدريدات الآتية:

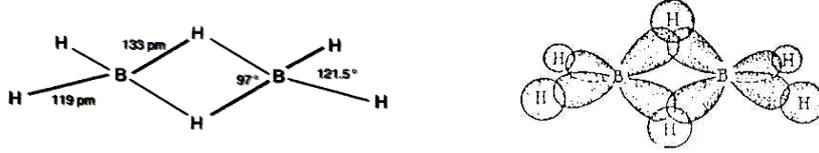


ودراسة خصائصها. وعرف حديثاً العديد من الهيدريدات الأخرى تسمى بالبورانات. ويُعد  $B_2H_6$  ثنائي البوران أهمها. ثنائي البوران  $B_2H_6$  غاز عديم اللون يتميع في الدرجة ( $-164.8\text{ }^\circ\text{C}$ ) ويتجمد في الدرجة ( $-92.6\text{ }^\circ\text{C}$ )، يمكن الحصول عليه بعدة طرائق أهمها: حلمة بوريد المعدن:



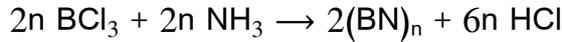
**2- الارتباط في البورانات:** تعاني البورانات من نقص إلكترونات. وبالتالي لا يمكن تفسير الارتباط فيما بين ذراتها تبعاً لنظرية الروابط المشتركة. حيث أدخلت نظرية الروابط الثلاثية المراكز والثنائية الإلكترون  $B - H - B$  على يد العالم Longuet - Higgins بين عامي (1945-1949) لتفسير الروابط في ثنائي البوران وبعدها عممت على البورانات الأعلى.

نلاحظ في ثنائي البوران مجموعتي  $BH_2$  ترتبط ذرة البور في كل مجموعة مع ذرتي الهيدروجين بروابط زوجية الإلكترون ويبقى هناك إلكترون لكل بور يحتل أحد المدارين الهجينين والآن يتم تشكيل المدار الجزيئي الثلاثي المراكز من مدار ذرة الهيدروجين  $1s$  وأحد مدارات كل ذرة بور لتشكيل الروابط الجسرية  $BHB$  كما في الشكل (6-9):



الشكل (6-9) الروابط الجسرية  $BHB$  في ثنائي البوران

**9-5-3-4- نتريد البور:** يعتبر  $(BN)_x$  من أقدم مركبات البور النتروجينية وهو يشابه الكربون في أشكاله البلورية. يحضر مخبرياً بصهر البوراكس مع كلوريد الأمونيوم أما صناعياً بمعالجة  $BCl_3$  مع زيادة الأمونيا عند الدرجة  $750\text{ }^\circ\text{C}$ :



يعتبر الشكل السداسي الطبقي (كالغرافيت) من أهم أشكاله. يستخدم كعازل كهربائي وفي صنع الجفنتات الحرارية.

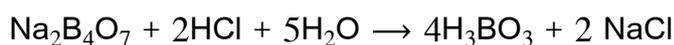
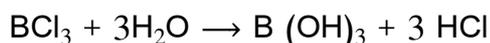
### 9-5-3-5- المركبات الأوكسجينية للبور:

1- أكاسيد البور: يعتبر أكسيد البور  $B_2O_3$  من أهم أكاسيد البور ويمكن الحصول عليه بالتفاعل المباشر بين البور والأوكسجين أو بنزع الماء من حمض البوريك في درجات الحرارة العالية:

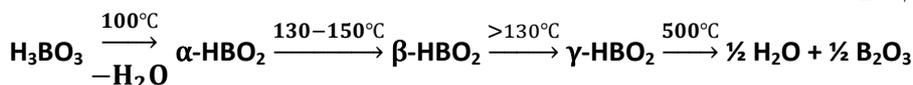


يوجد الأكسيد بشكلين تآصليين : الشكل التآصلي البلوري يتكون من وحدات  $BO_3$  ترتبط ارتباطاً شبكياً، والشكل التآصلي الحبيبي يتكون من رباعيات وجوه  $BO_4$  .

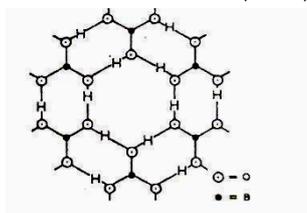
2- حموض البور: يشكل البور حموضاً متعددة منها: أورثو حمض البور  $H_3BO_3$ ، وحمض البوريك  $HBO_2$  بأشكاله الثلاث أيضاً حمض متعدد البوريك وغيرها. يمكن الحصول على أورثو حمض البور  $H_3BO_3$  إما بلمهة مركبات البور مثل الهاليدات والهيدريدات، أو بمعالجة المحاليل المائية للبورات مثل البوراكس بالحموض المعدنية، كما توضحها التفاعلات الآتية:



وهو جسم صلب بلوري إبري ينصهر في الدرجة  $170.9^\circ C$  والضغط 4 bar، وكتلته الحجمية  $1.43g/Cm^3$  وتزداد ذوبانيته بازدياد درجة الحرارة  $39.9 g/l$  في الدرجة  $20^\circ C$ ، ويتحول بالتسخين إلى ميتا حمض البور  $HBO_2$  ثم إلى أكسيد البور  $B_2O_3$ :



له بنية طبقية سداسية حيث يتم ارتباط الوحدات  $B(OH)_3$  بعضها مع بعض بروابط هيدروجينية كما في الشكل (9-7):

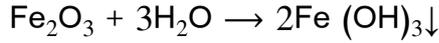


الشكل (9-7) بنية  $H_3BO_3$

#### 9-5-4- الألمنيوم:

9-5-4-1- الحصول على الألمنيوم: في عام 1886 استطاع (Holl) الحصول على الألمنيوم من التحليل الكهربائي لمصهور البوكسيت بالطريقتين الآتيتين المبللة و الجافة:

أ - الطريقة المبللة: وهي طريقة Bayer الألمانية، تبدأ من تنقية البوكسيت ( $Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ) من السيليكا وأكاسيد Fe ، Ti ... بوساطة محلول مركز ساخن من هيدروكسيد الصوديوم وبضغط عالي فيذوب  $Al_2O_3$  و يترسب أكسيد الحديد والأكاسيد الأخرى التي تفصل بالترشيح وفقاً للتفاعلات الآتية:

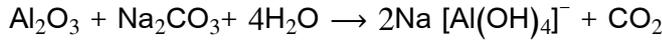
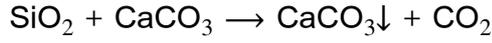


بالترشيح يُفصل الراسب ، ويمرر غاز  $CO_2$  في الرشاحة ليرسب  $Al (OH)_3$ :

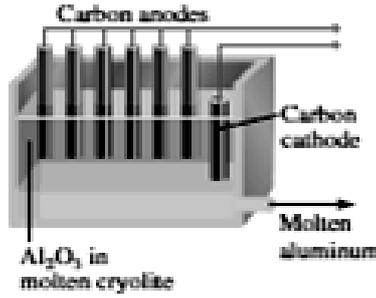


يفصل الراسب  $Al (OH)_3$  ثم يسخن إلى الدرجة  $1200^\circ C$  فينتج الأكسيد.

ب- الطريقة الجافة: يتم استخدام كربونات الصوديوم وكربونات الكالسيوم تبعاً للتفاعلات الآتية:

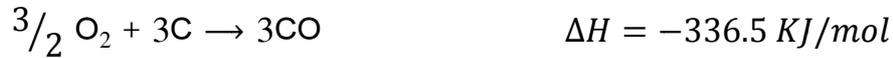


بالطريقة نفسها في (أ) بفصل الراسب  $Al(OH)_3$  وبالتسخين ينتج الأكسيد  $Al_2O_3$ .  
يوضع الأكسيد في خلية التحليل كما في الشكل (9-8) ويذاب في مصهور الكريوليت  $Na_3AlF_6$  (بنسبة 81%) لتخفيض درجة انصهار الأكسيد إلى  $935^\circ C$  إذ إن أكسيد الألمنيوم النقي ينصهر عند الدرجة  $2050^\circ C$ .

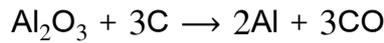


الشكل (8-9) خلية Hall للتحليل الكهروكيميائي لأكسيد الألمنيوم

التفاعلات الكيميائية:



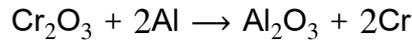
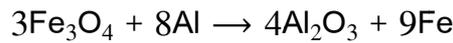
و بالآتي يكون التفاعل الإجمالي:



الألمنيوم معدن أبيض شبيه بالفضة، يختفي بريقه لتشكل طبقة  $\text{Al}_2\text{O}_3$  على سطحه تزيد من مقاومته للتآكل. له بنية مكعبية متمركزة الوجوه جيد الناقلية للحرارة والكهرباء وهو قابل للطرائق والسحب والتصفيح وله استخدامات كثيرة في الصناعة.

9-5-4-2- الخصائص الكيميائية للألمنيوم: للألمنيوم قدرة إرجاع عالية فيمكنه

إرجاع الأكاسيد المعدنية واللامعدنية:

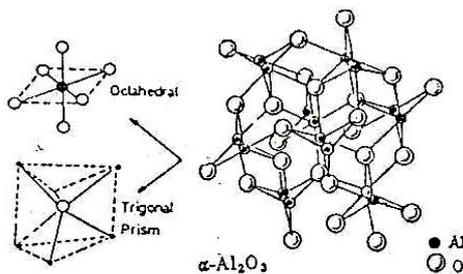


9-5-4-3- أهم مركبات الألمنيوم:

1- أكسيد الألمنيوم  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : يعرف للألمنيوم أكسيد  $\text{Al}_2\text{O}_3$  بشكليه  $\alpha$  و  $\gamma$  ، إذ

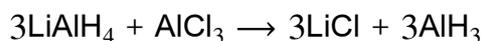
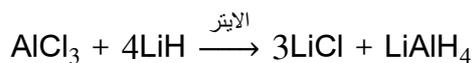
يتبلور  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  في نظام موشوري سداسي منتظم وهو بلورات بيض ناعمة،

قاس جداً، ينصهر في الدرجة  $2050^{\circ}\text{C}$  كثافته  $(3.40 \text{ g / cm}^3)$  وهو يقاوم فعل الحموض وهو الشكل الثابت في الدرجات العالية من الحرارة، وتحاط كل شاردة  $\text{Al}^{3+}$  بست شوارد أكسجين وكل شاردة أكسجين تحاط بأربع شوارد ألومنيوم. أما الأكسيد  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  فله بنية فلز السينيل  $(\text{Mg Al}_2\text{O}_4)$  تتشكل شوارد الأكسيد شبكة مكعبية مترابطة. الأكسيد الذي يتشكل على سطح الألومنيوم له بنية مختلفة عن الشكلين إذ يأخذ بنية الملح الصخري مع نقص في شوارد الألومنيوم. يبين الشكل (9-9) البنية البلورية للأكسيد  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ :



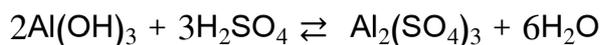
الشكل (9-9) البنية البلورية للأكسيد  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$

2- **هيدريدات الألومنيوم:**  $(\text{AlH}_3)_n$  هيدريد الألومنيوم ويكون بشكل بوليمير، يمكن الحصول عليه من تأثير  $\text{LiH}$  في كمية زائدة من محلول  $\text{AlCl}_3$  تبعاً للتفاعلات الآتية:



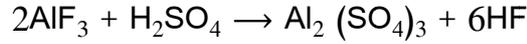
$\text{AlH}_3$  غير ثابت حرارياً وهو فعال جداً.

3- **الكبريتات:** يمكن الحصول عليها من تفاعل هيدروكسيد المعدن مع حمض الكبريت المركز في الدرجة  $100^{\circ}\text{C}$  كما في التفاعل الآتي:

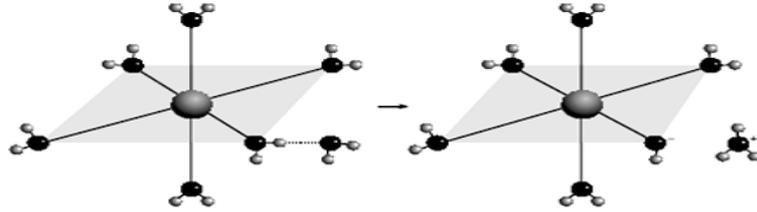


تتبلور على الشكل  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ، تُستخدم في صناعة الورق والسيللوز، وفي معالجة المياه ويشكل الألومنيوم مع شوارد  $\text{K}^+$  وشوارد الكبريتات في محلول ما يعرف بالشب العادي  $\text{K}^+ \text{Al}^+(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ .

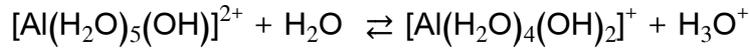
4- هاليدات الألمنيوم: تُعرف الهاليدات الأربعة للألمنيوم، أهمها  $\text{AlF}_3$  حيث عدد الترابط 6، وله درجة انصهار عالية وخصائص شاردية. وتحاط الشاردة المعدنية في البلورة بست شوارد فلوريد في نظام ثماني وجوه وكل شاردة فلوريد تكون ثنائية الترابط. يُستخدم  $\text{AlF}_3$  بكميات كبيرة للحصول على  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  لإنتاج الألمنيوم، ويذوب  $\text{AlF}_3$  ببطء في حمض الكبريت المركز وفق التفاعل الآتي:



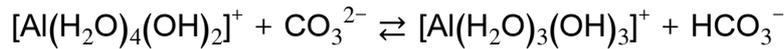
يشكل الألمنيوم أنواعاً مختلفة من الأملاح المميهة مثل: الهاليدات، الكبريتات، النترات والخلات وغيرها، حيث تتشكل شوارد مميهة  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ذات بنية ثمانية الوجوه مركزه الشاردة  $\text{Al}^{3+}$  وتشغل ذرات أكسجين الماء رؤوسه والتي تتصف بخصائص حمضية واضحة في المحاليل المائية، كما يوضحه الشكل:



وبالآتي فإن المحاليل المائية لأملاح  $\text{Al}^{3+}$  معرضة للحممة المثالية، ويمكن أن تستمر إلى:



وعند وجود شارسات أساسية قوية مثل  $\text{CO}_3^{2-}$ ،  $\text{S}^{2-}$  وغيرها فإن عملية الحممة يمكن أن تستمر أكثر:



لذلك لا يمكن الحصول على كربونات أو كبريتيد .... من المحاليل المائية لأن ذلك سيؤدي إلى ترسيب الهيدروكسيد.

#### 9-5-5-5- الغاليوم ، الإنديوم و التاليوم:

9-5-5-1- الحصول عليها ووجودها في الطبيعة: تعتبر عناصر الغاليوم و الإنديوم والتاليوم من العناصر النادرة الموجودة في الطبيعة. ويمكن الحصول على هذه المعادن بالتحليل الكهربائي لمحاليل أملاحها المائية.

## 9-5-2- أهم مركبات الغاليوم، الإنديوم والتاليوم:

**1- الأكاسيد و الهيدروكسيدات:** يشكل الغاليوم الأكسيد  $Ga_2O_3$  وله عدة أشكال  $\alpha$ ،  $\beta$ ،  $\gamma$ . أثبتتها الشكل  $\beta$  ويتصف بخصائص مترددة. وللإنديوم الأكسيد  $In_2O_3$  ذو اللون الأصفر، وهو أكسيد ذو خصائص أساسية ويذوب في الحموض. أما أكسيد التاليوم  $Tl_2O_3$  فلونه بني مسود لا يذوب في الماء لكنه يذوب في الحموض. الغاليوم يشكل الهيدروكسيد  $Ga(OH)_3$  والأكسيد هيدروكسيد  $GaO(OH)$  ويذوبان في الحموض والقلويات، لكن الهيدروكسيد لا يذوب في الماء. الإنديوم يشكل  $In(OH)_3$  فقط، وهو غير ذواب في الماء والمحاليل القلوية، ولكنه يذوب في الحموض. أما التاليوم (III) لا يشكل الهيدروكسيد الموافق.

**2- هيدريدات وهاليدات العناصر Ga, In, Tl:**  $GaH_3$  سائل زيت لزج غير ذواب في المذيبات اللاعضوية،  $[InH_3]$  ثابت حتى الدرجة  $340^\circ C$ . أما الهاليدات فتعرف الأربعة لكل عنصر فيها عدا واحدة  $TlI_3$  وهو ثلاثي يوريد التاليوم (I).

## 9-6- عناصر المجموعة الرئيسية الرابعة IVA:

تضم هذه المجموعة العناصر الآتية: الكربون C، السيليكون Si، الجرمانيوم Ge، القصدير Sn، والرصاص Pb. تحوي هذه العناصر في طبقتها التكافؤية السطحية على أربعة إلكترونات في المدارات  $ns^2np^2$ . الكربون لا معدن، السيليكون والجرمانيوم أشباه معادن، أما القصدير والرصاص فهما معدنان. التكافؤ الرباعي هو الغالب لعناصر هذه المجموعة، والروابط في مركباتها مشتركة وخاصة مع الكربون. وتزداد الصفة الشاردية عند الانتقال نحو أسفل المجموعة حيث يزداد الميل لتشكيل مركبات شاردية ثنائية التكافؤ كما في مركبات  $Sn^{2+}$  و  $Pb^{2+}$ . يمكن لذرة الكربون كسب أربعة إلكترونات وتشكيل الشاردة  $C^{4-}$  كما في المركبات  $Be_2C$  و  $Al_4C_3$ . أما تشكيل  $C^{4+}$  فلا يتم في أي تفاعل كيميائي، إلا في مركبات القصدير والرصاص  $PbF_4$  و  $SnF_4$ . يبين الجدول الآتي طاقة تكوين الروابط المختلفة:

X	C	Si	O	F	Cl	H
$\Delta H (C - X)$ KJ/ molL	345	192	357	484	376.2	409.7
$\Delta H (Si - X)$ KJ/molL	192	221.5	451	564	380	317

- يتميز الكربون بميله الكبير لتشكل روابط متعددة مع نفسه أو غيره من العناصر مثل: N , O ... يدعى بالارتباط  $P_{\pi} - P_{\pi}$  كما في المركبات  $CH \equiv CH$  الكربون من الدور الثاني إذ يحقق قاعدة ثمانية الإلكترونات وبالتالي يخضع للتهجين  $sp^3$  كما في  $CH_4$  و  $C_2H_4$   $sp^2$  و  $C_2H_2$   $sp$ . للكربون عدد الترابط 4 في مركباته، أما السيليكون فيمكنه استخدام المدارات 3d والحصول على التهجين  $sp^3d^2$  كما في  $[SiF_6]^{2-}$ .

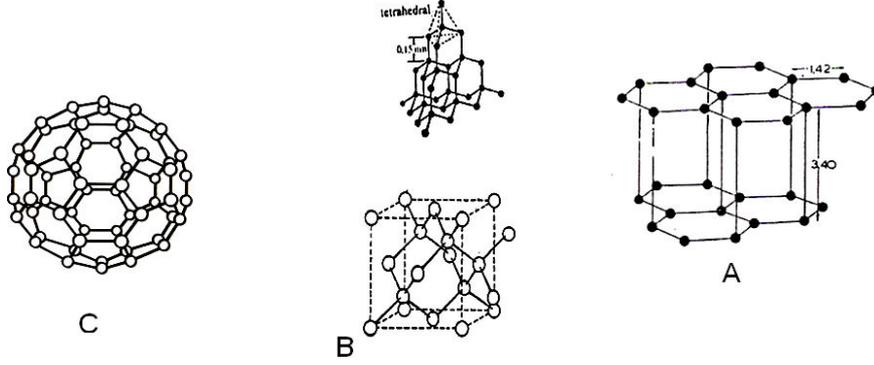
يبين الجدول (5-9) أهم الخصائص العامة لعناصر المجموعة الرئيسية الرابعة:

الجدول (5-9) أهم الخواص العامة لعناصر المجموعة الرئيسية الرابعة

العنصر	Carbon	Silicon	Germanium	Tin	Lead
الرمز	C	Si	Ge	Sn	Pb
العدد الذري	6	14	32	50	82
التكوين الإلكتروني	[ He ] 2S <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	[ Ne ] 3S <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	[ Ar ] 3d <sup>10</sup> 4S <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	[ Kr ] 4d <sup>10</sup> 5S <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	[ Xe ] 4f <sup>14</sup> 3d <sup>10</sup> 6S <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
كتلة الذرة	12.01	28.09	72.59	118.69	207.20
الكثافة 20°C ( g/cm <sup>3</sup> )	2.26	2.33	5.32	7.30	11.40
نصف القطر الشاردي ( Å ) M <sup>2+</sup>	-----	-----	0.93	1.02	1.21
نصف القطر الشاردي ( Å ) M <sup>4+</sup>	-----	-----	0.53	0.71	0.70
درجة الانصهار ( °C )	-----	1410.00	947	231.89	327.50
درجة الغليان ( °C )	3700 تصمد	2477.00	2830	2687.00	1751
الكوبيلية , Alfred Rochow	2.50	1.74	2.02	1.72	1.55
طاقة التأين الأولى KJ/mol	1086	786	762	708	715
طاقة التأين الثانية KJ/mol	2426	1576	1537	1411	1450
طاقة التأين الثالثة KJ/mol	4616	3227	2997	2951	3086
طاقة التأين الرابعة KJ/mol	6219	4353	4390	3819	4080
طاقة تكسير الجزيء A <sub>2</sub> KJ/mol	601.90	309.3	271.70	192.30	96.30
كمون المسرى M <sup>2+</sup> /M V	-----	-----	-----	-0.14	-0.13

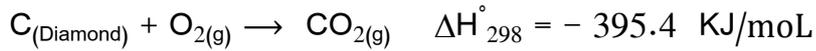
### 9-6-1- الكربون:

9-6-1-1- وجوده في الطبيعة: يوجد الكربون بعدة أشكال منها: غير متبلور كما في الفحم الحجري (Coal)، الكوك (Coke) الفحم النباتي والحيواني (Char Coal) ومنها متبلور كما في الغرافيت (A) والماس (B) وفي الـ  $C_{60}$  (Fullerene) (C). يوضح الشكل (9-10) بنية كل من الماس والغرافيت والـ  $C_{60}$ .

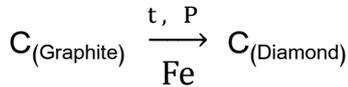


الشكل (9-10) بنية كل من الماس و الغرافيت و الـ  $C_{60}$

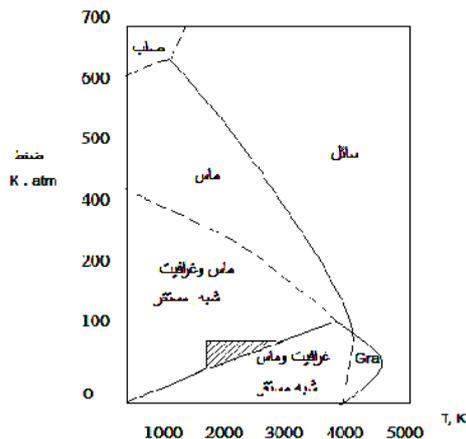
- يعتبر الوحيد الذي يوجد حراً في الطبيعة بشكلين متآصلين هما الماس والغرافيت. يملك الماس بنية بلورية مكعبة حيث تكون كل ذرة كربون مرتبطة مع أربع ذرات مجاورة لها بروابط مشتركة وفق بنية رباعية الوجوه حيث التهجين  $sp^3$ ، وبالتالي يملك الماس قساوة عالية ودرجة انصهار مرتفعة. أما الغرافيت فهو على عكس الماس لين (طري) وناقل للتيار الكهربائي. للغرافيت بنية طبقية، حيث ترتبط كل ذرة كربون في كل طبقة مع ثلاث ذرات أخرى لتشكيل سويات (طبقات) سداسية البنية. الغرافيت أكثر ثباتاً من الماس بوجود الأكسجين كما يتضح من المعادلات:



تبلغ كثافة الماس ( $3.15 \text{ g/cm}^3$ ) أما كثافة الغرافيت فهي ( $2.22 \text{ g/cm}^3$ ) ويمكن للغرافيت أن يتحول إلى الماس تبعاً للتفاعل الآتي:



يوضح الشكل (9-11) مخطط طور الكربون في أشكاله المتعددة:



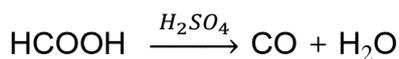
الشكل (9-11) مخطط طور الكربون

### 9-6-1-2- مركبات الكربون:

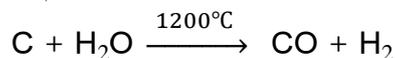
- 1- الكربيدات: تتشكل الكربيدات من تفاعل الكربون مع العناصر الأقل كهرسلبية من الكربون أو المشابهة له بالكهرسلبية، مثل  $Al_4C_3$ ،  $Be_2C$ ،  $SiC$ .
- 2- الهاليدات: يشكل الكربون مع الهالوجينات الهاليدات الرباعية  $CX_4$ ، والمختلطة وأهمها الفريونات (كلوروفلوروكربون) والتي تستخدم في أجهزة التبريد، وأوكسوهاليدات الكربون  $COX_2$ ، تتناقص الثباتية الحرارية للهاليدات الرباعية من  $CF_4$  إلى  $CCl_4$  أهمها  $CCl_4$  الذي يستخدم كمذيب للشحوم وغيرها وهو ثابت حتى الدرجة  $400^\circ C$ .

### 3- أكاسيد الكربون:

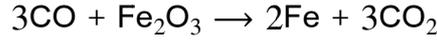
- $CO$  أول أكسيد الكربون: يمكن الحصول عليه مخبرياً بنزع الماء من حمض الفورميك بتأثير حمض الكبريت الكثيف والساخن:



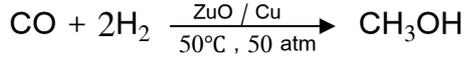
- أما صناعياً فيتم الحصول عليه بإمرار الماء على فحم الكوك:



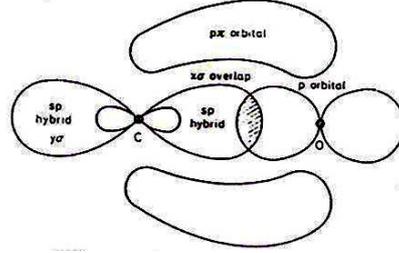
- وهو غاز سام عديم اللون والرائحة قابل للاشتعال، درجة انصهاره  $-205^\circ C$  ودرجة غليانه  $191.5^\circ C$ ، يقوم  $CO$  بدور مرجع لكثير من المركبات مثل:



ويتفاعل مع الهيدروجين ليعطي الميثانول :

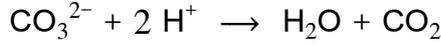


لجزيء CO البنية الخطية  $\text{O} \equiv \text{C}$  وهو متماثل إلكترونياً مع الجزيئات  $\text{CN}^-$  ،  $\text{N}_2$  و  $\text{C}_2^{2-}$  . يوضح الشكل (9-12) الارتباط في الجزيء CO حيث لدينا رابطة  $\sigma$  و رابطتان  $\pi$ :

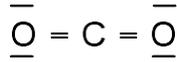


### الشكل (9-12) الارتباط في جزيء CO

-  $\text{CO}_2$  ثنائي أكسيد الكربون: وهو من أهم مركبات أكاسيد الكربون، وهو غاز عديم اللون والرائحة وهو أثقل من الهواء، كثافته  $1.977 \text{ g/cm}^3$ ، وصلب في الدرجة  $56.6^\circ\text{C}$  والضغط  $5 \text{ atm}$  ويتصاعد الصلب في الدرجة  $(-78.5^\circ\text{C})$ ، يسمى  $\text{CO}_2$  الصلب بالتلج الجاف ويستخدم بشكل واسع في أجهزة التبريد . يمكن الحصول عليه تبعاً للتفاعل الآتي:



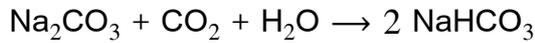
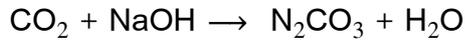
يملك جزيء  $\text{CO}_2$  بنية خطية غير قطبية كما يأتي:



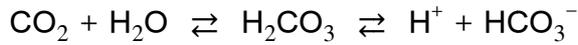
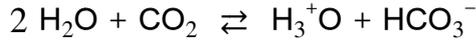
وهناك صيغتان طنينيتان:



- أهم تفاعلات  $\text{CO}_2$ : مع القلويات ليشكل الكربونات و البيكربونات:



CO<sub>2</sub> هو الأوكسيد اللامائي لحمض الكربونيك) أيضاً محاليل CO<sub>2</sub> المائية تكون حمضية بشكل ضعيف تبعاً للتفاعل:

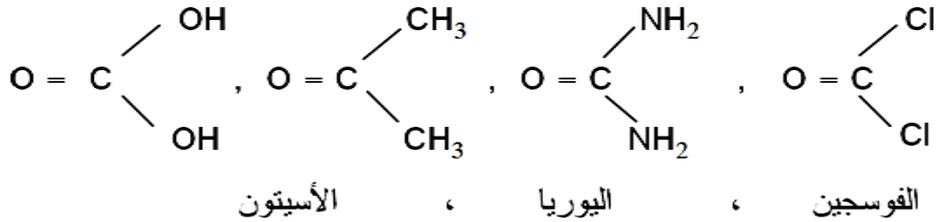


عند الشروط النظامية ينحل 0.034 mol/L والقسم الأكبر من CO<sub>2</sub> المنحل تبقى مميهة (99.63%) والباقي من المنحل 0.37% تشكل H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> وبالآتي محلول ثنائي أكسيد الكربون في الماء يسلك سلوك حمض ضعيف جداً. بمقارنة ثابت التشرّد الحقيقي لحمض الكربون  $K_a = 2.5 \times 10^{-4}$  يكون أكبر بكثير من ثابت تشرّد حمض الخل  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ .

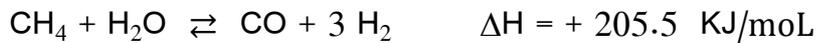
أما ثابت التشرّد الملاحظ علمياً بالنسبة لجميع CO<sub>2</sub> الذي ينحل في الماء فيكون صغيراً مما يدل أن محلول CO<sub>2</sub> يسلك سلوك حمض ضعيف جداً.

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.16 \times 10^{-7}$$

ويساوي ثابت التشرّد الثاني الملاحظ عملياً:  $4.84 \times 10^{-11}$ . إذا أعطي حمض الكربون الصيغة الآتية يمكن اشتقاق المركبات الآتية بعد إبدال OH

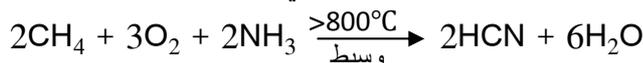


4- هيدريدات الكربون: تنتج عن تفاعل الكربون مع الهيدروجين أهمها CH<sub>4</sub> وهي ذات طبيعة مشتركة يحقق الكربون شحنة سالبة  $\delta^-$  -  $\delta^+$  H لا يتفاعل مع الماء إلا في شروط عالية من الحرارة والضغط:



5- مركبات الكربون اللاعضوية: وهي المركبات التي تحتوي على الروابط C-N وأهمها:

-حمض السيانيد: يمكن الحصول عليه تبعاً للتفاعل الآتي:



يُعتبر HCN من الحموض الضعيفة والمواد الكيميائية السامة جداً (b.p  $26^\circ\text{C}$ ):



- السيانات ( $\text{OCN}^-$ ) والثيوسيانات ( $\text{SCN}^-$ ): السيانات مركبات ثابتة يتم

الحصول عليها من أكسدة محاليل السيانيد بوساطة أكسيد مثل PbO تبعاً للتفاعل



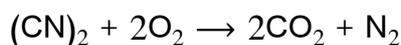
أما ثيوسيانات المعادن القلوية مثل KSCN تُستحصل بصهر الكبريت مع سيانيد



- السيانوجين ( $\text{CN}_2$ ): غاز عديم اللون وسام جداً. درجة غليانه  $-21.17^\circ\text{C}$  ،

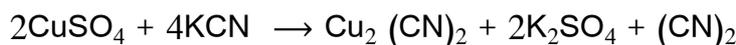
ودرجة انصهاره  $-27.9^\circ\text{C}$  ، تبلغ كثافته  $2.32 \text{ g/l}$  ، وهو يشتعل بالهواء بسرعة ،

قليل الذوبان في الماء ( $12 \text{ g/l}$ )



يتم الحصول عليه من تفاعل كبريتات النحاس مع سيانيد البوتاسيوم كما في التفاعل

الآتي:

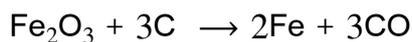


للسيانوجين البنية الإلكترونية الآتية:



- من أهم استخدامات الكربون استخدامه كعامل مرجع وخاصة عند تصنيع الحديد

والفوسفور من إرجاع مركباتهما:



**9-6-2- السيليكون:**

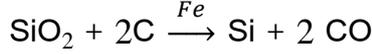
**9-6-2-1- وجوده في الطبيعة:** لا يكون السيليكون حراً في الطبيعة ويأتي بعد

الأكسجين من حيث سعة انتشاره في القشرة الأرضية فهو يؤلف 28% من وزنها ،

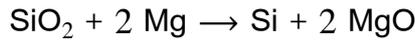
مركبات السيليكون واسعة الانتشار أهمها السيليكات الطبيعية مثل: الفلسبار

$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  والسيليكون شبه معدن رمادي اللون، وهو نصف ناقل لذلك يدخل في مجالات الصناعة الإلكترونية، قابل للكسر، له درجة غليان عالية  $2400^\circ C$ ، ودرجة انصهار  $1410^\circ C$ .

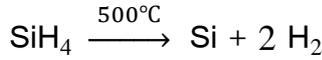
**9-6-2-2- الحصول على السيليكون:** يتم الحصول على السيليكون المستخدم في الخلائط بإرجاع السيليكا بالكربون أو كربيد الكالسيوم بوجود الحديد في فرن كهربائي:



ويمكن الحصول على السيليكون العديم الشكل بإرجاع الكوارتز بالمغنزيوم:



ويتم الحصول على سيليكون نقي جداً من التفكك الحراري لـ  $SiH_4$ :



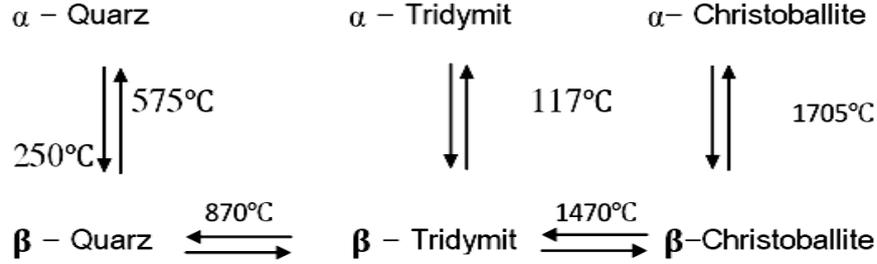
يستخدم السيليكون الكيميائي 98% لتحضير السيليكون النقي بعدة طرائق أهمها طريقة الصهر الموضعي (Zone-refining) حيث يسخن أحد طرفي القضيب كهربائياً فينصهر السيليكون في طبقة رقيقة وتذوب الشوائب في الصهارة وبتحريك الوشيعية ببطء من أحد طرفي القضيب إلى الطرف الآخر حيث تنتقل الشوائب مع الصهارة وتتجمع في أحد الأطراف، وتعاد هذه العملية عدة مرات للتخلص من أكبر قدر من الشوائب، حيث يقطع الجزء المحتوي على الشوائب وبالآتي نكون قد حصلنا على سيليكون بلوري بالغ النقاوة بشكله (البلوري والعديم الشكل) العديم الشكل ما هو إلا سيليكون بلوري ناعم جداً كثافته  $2.4 \text{ g/cm}^3$  وكثافة البلوري  $2.34 \text{ g/cm}^3$ ، ويبلغ البعد Si-Si في البلورة المكعبة  $2.352 \text{ \AA}$  (للـ  $^{28}Si$  (92.2%)،  $^{29}Si$  (4.7%)،  $^{30}Si$  (3.10%)-3-2-6- مركبات السيليكون:

**1-الكربيدات:** أهمها كربيد السيليكون SiC له بنية الماس وهو قاس جداً ثابت كيميائياً، عديم اللون، له بنية رباعي الوجوه يستعمل كحجر في الأفران الكهربائية.

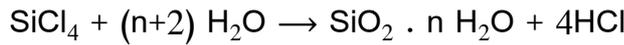
**2- أكاسيد السيليكون و المركبات المتعلقة بها:**

**ثاني أكسيد السيليكون  $SiO_2$ :** وهو عبارة عن بلا ماء حمض السيليكون وهو

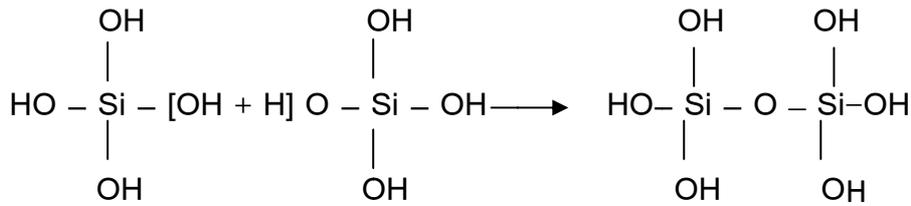
متعدد ثاني أكسيد السيليكون، وهو مادة صلبة في الشروط العادية وذلك بخلاف CO<sub>2</sub> الذي يوجد بشكل غاز، ويعود ذلك إلى عدم قدرة السيليكون على تشكيل رابطة مضاعفة في SiO<sub>2</sub> ولذلك يتعدد الجزيء (SiO<sub>2</sub>). يوجد في الطبيعة بثلاثة أشكال بلورية: الكوارتز، والتريديميت، والكريستوباليت. في جميع أشكال السيليكا يقع السيليكون في مركز رباعي وجوه محاط بأربع ذرات أوكسجين SiO<sub>4</sub>. ونميز الأشكال البنيوية الآتية:



- توجد السيليكا بعدة أشكال بلورية، عديمة الشكل والمميهة، يمكن الحصول على السيليكا المميهة تبعاً للتفاعل الآتي :

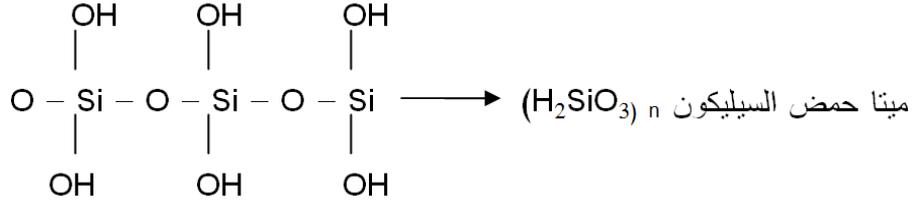


- حمض السيليكون Si(OH)<sub>4</sub>: حمض ضعيف ويستقر في محاليل ذوات PH=3,2 لفترة قصيرة، ثم يتضاعف معطياً حموضاً سيليكونية ضخمة الجزيء عن طريق تكاثف الماء :

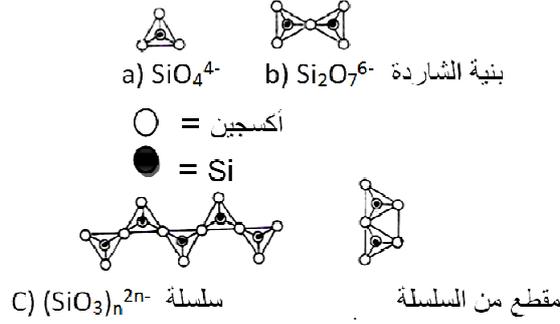


ثنائي حمض السيليكون

وباستمرار التضاعف نحصل على ثلاثي حمض السيليكون  $H_8Si_3O_{10}$  وبتتابع التضاعف نحصل على الصيغة :



يبين الشكل (9-13) الأشكال البنوية لبعض المركبات السيليكاتية :



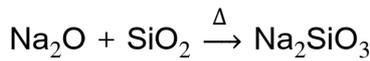
### الشكل (9-13) الأشكال البنوية لبعض المركبات السيليكاتية

- **السيليكات:** تعتبر السيليكات من أهم مركبات السيليكون وهي مركبات غير منحلة في الماء ما عدا السيليكات القوية. إن الوحدة الأساسية في بنية السيليكات هي  $SiO_4$  (رباعي الوجوه) ويمكن أن نميز عدة أنواع للسيليكات تبعاً لهذه الوحدة: - **أورثو سيليكات:** عبارة عن وحدات منفردة أو منفصلة تحتوي على  $SiO_4^{4-}$  مثل  $Mg_2SiO_4$ .

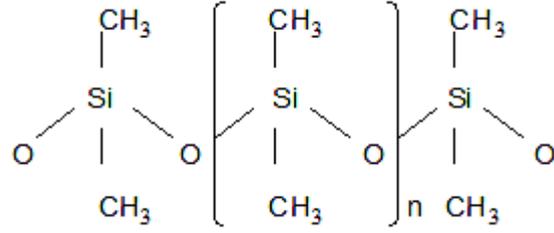
- **بيرو سيليكات:** عبارة عن وحدتين  $SiO_4$  متصلة برأس مشترك و تحتوي على الشاردة  $Si_2O_7^{6-}$  مثال:  $Zn_2(OH)_2Si_2O_7$  (Hemimorphite).

- **سيليكات سلسلية:** عبارة عن سيليكات تحتوي على عدد لا متناهٍ من الوحدات  $SiO_4$  وتحتوي على الشاردة  $SiO_3^{2-}$  وتسمى ميتاسيليكات مثل:  $LiAl(SiO_3)_2$  السبودمين

- **المحاليل القوية  $PH > 13$**  تؤثر في السيليكات كما أن المصهورات القوية تؤثر بسرعة أكبر حيث تقوم السيليكات بدور الحمض .

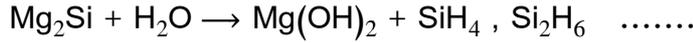


- مركبات السيليكون العضوية: السيليكونات مركبات بوليميرية سلسلية تحوي ذرات O , Si، وفق البنية الآتية:

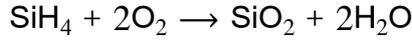


- تتميز السيليكونات بلزوجتها وقوامها الزيتي وهي مواد عازلة وكارهة للماء ومقاومة للتأثيرات الجوية من حرارة وبرودة ولا تغير لزوجتها مع درجة الحرارة. لذلك تستخدم كشحوم عازلة، مضادات رغوة، مواد صامدة للماء، وفي الدهانات وكأغلفة للأسلاك الكهربائية وأغلفة لاصقة ولها استخدامات كثيرة في المجالات الطبية.

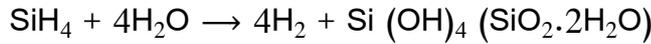
- هيدريدات السيليكون: تم الحصول على العديد من هيدريدات السيليكون والتي تعرف بالسيلانات، تبعاً لتفاعل ستوك الآتي:



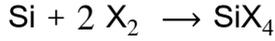
السيلانات بخلاف الألكانات فعالة جداً فتشتعل تلقائياً بالهواء:



وتتحلمه بشدة بوجود قلوي تبعاً للتفاعل الآتي:



- هاليدات السيليكون: أهمها الهاليدات الرباعية والتي يمكن الحصول عليها من التفاعل المباشر بين السيليكون والهالوجين:



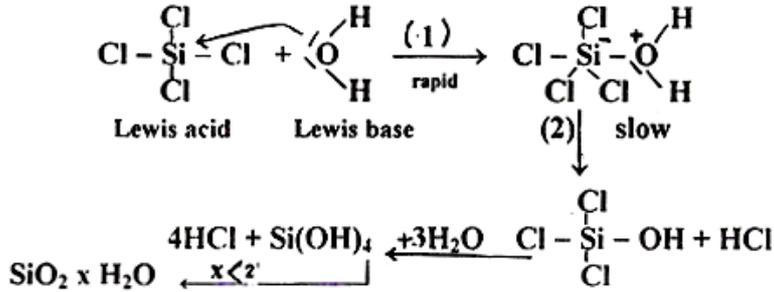
إن جزيئات  $\text{SiX}_4$  الغازية هي مركبات مشتركة رباعية الوجوه، وتذوب بشكل جيد في المحلات العضوية، وهي فعالة تتحللمه بشدة و بصورة كاملة.

- مقارنة بين فعالية  $\text{CCl}_4$  و  $\text{SiCl}_4$  مع الماء:



تبعاً للطاقة يجب أن يتفاعل  $\text{CCl}_4$  بشدة مع الماء، لكننا عملياً نعلم أنه لا يتفاعل مع الماء في الشروط العادية. لذلك يمكن القول إن طاقة تنشيط تفاعل  $\text{SiCl}_4$  مع الماء أقل بكثير من طاقة تنشيط  $\text{CCl}_4$  مع الماء ولذلك يتفاعل  $\text{SiCl}_4$  مباشرة مع

الماء. يمكن توضيح آلية التفاعل بين فعالية  $\text{CCl}_4$  و  $\text{SiCl}_4$ :

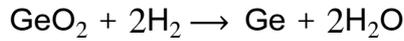
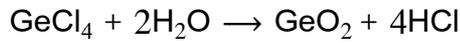


9-6-3- بقية عناصر المجموعة  $\text{Ge}$  ,  $\text{Sn}$  ,  $\text{Pb}$ :

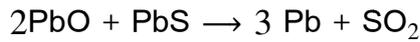
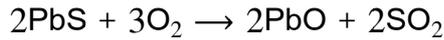
9-6-3-1 وجودها في الطبيعة: توجد هذه العناصر في الطبيعة بنسب ضئيلة. يوجد الجرمانيوم في خامة الجرمانيت ( $3 \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot 2\text{GeS}_2$ ). القصدير في ( $\text{SnO}_2$ ) والرصاص في خاماته مثل:  $\text{PbS}$  (الغالين) و  $\text{PbSO}_4$  (الانكليزيت)، وفي السبروسيت  $\text{PbCO}_2$  غيرها.

9-6-3-2 الحصول على العناصر  $\text{Pb}$  ,  $\text{Sn}$  ,  $\text{Ge}$ :

يمكن الحصول عليها تبعاً للتفاعلات الآتية:



يمكن تنقية الجرمانيوم بطريقة الصهر الموضعي كما في السيليكون.

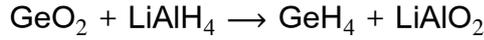
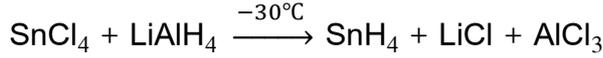


9-6-3-3 أهم مركبات عناصر ( $\text{Pb}$  ,  $\text{Sn}$  ,  $\text{Ge}$ ):

(a) هيدريدات عناصر ( $\text{Pb}$  ,  $\text{Sn}$  ,  $\text{Ge}$ ): تشكل الهيدريدات الرباعية

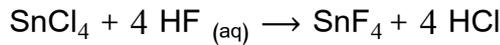
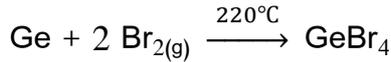
$\text{GeH}_4$  ,  $\text{SnH}_4$  ,  $\text{PbH}_4$  ويكون أكثرها ثباتاً  $\text{GeH}_4$  أما  $\text{PbH}_4$  فهو غير ثابت.

يمكن الحصول عليها كما في التفاعلين الآتيين:



(b) هاليدات العناصر (Pb , Sn , Ge):

(أ) تشكل العناصر Pb , Sn , Ge الهاليدات الرباعية، عدا الرصاص مع البروم واليود وذلك بسبب عدم قدرة Br<sub>2</sub> و I<sub>2</sub> أكسدة (Pb(II)). الجرمانيوم فقط يشكل Ge<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> بالإضافة إلى الهاليدات الرباعية. يمكن الحصول على الهاليدات الرباعية إما بالتفاعل المباشر بين العنصر والهالوجين، أو من تفاعل SnCl<sub>4</sub> ومحلول HF:

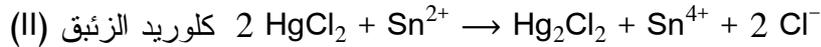


هناك هاليدات تغلب فيها الطبيعة المشتركة مثل: SnBr<sub>4</sub> , SnCl<sub>4</sub> , GeF<sub>4</sub>

PbCl<sub>4</sub> وبعضها يغلب عليها الطبيعة الشاردية مثل: SnF<sub>4</sub> , PbF<sub>4</sub>. يهبط سلوكها

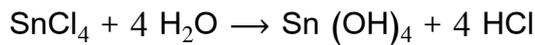
كحموض لويس تبعاً للتدرج الآتي : SnCl<sub>4</sub> >> SnBr<sub>2</sub> > SnI<sub>4</sub>

(ب) المركبات ثنائية الهالوجين: تغلب فيها طبيعة الرابطة الشاردية أكثر مما هو عليه في المركبات الرباعية الهالوجين. أهمها كلوريد القصدير SnCl<sub>2</sub> الذي تستعمل محاليله كعوامل مرجعة، فهي ترجع أملاح Hg<sup>II</sup> إلى Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ثم Hg:



(ت) أكاسيد وهيدروكسيدات (Pb , Sn , Ge): تعطي حممة هاليدات العناصر

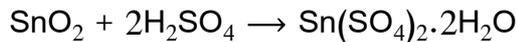
Sn , Ge الأكاسيد، والهيدروكسيدات أو مزيجاً منها، كما توضحه التفاعلات:

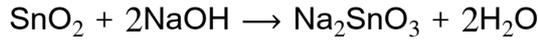


يتبلور GeO<sub>2</sub> في شبكة الروتيل ( ثماني وجوه مشوه كما في TiO<sub>2</sub> ) التي تتحول

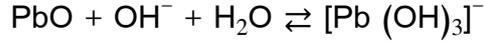
عند الدرجة فوق الـ 1000°C إلى بنية الكوارتز الرباعي الوجوه.

الأكسيد SnO<sub>2</sub> يشبه ZnO في وظيفته المترددة، تبعاً للتفاعلين الآتيين:

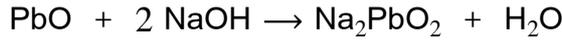
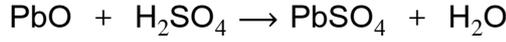




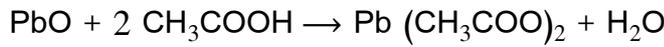
الأكسيد PbO يوجد بشكلين الأحمر والأصفر، ينصهر في الدرجة 897°C و يغلي في الدرجة 1470°C، الأكسيد PbO الأحمر مستقر في الشروط العادية وهو لا يذوب إلا في القلويات المركزة معطياً بلومبات (II):



وللأكسيد PbO صفات مترددة كما يأتي:



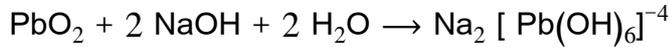
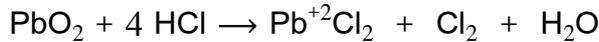
ويمكن استخدام PbO للحصول على خلات الرصاص  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  تبعاً للتفاعل الآتي:



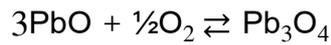
الأكسيد  $\text{PbO}_2$ : له بنية ثمانية وجوه  $[\text{PbO}_6]$  (الروتيل). يتم الحصول عليه بأكسدة أملاحه بالكلور  $\text{Cl}_2$ ، أو بأكسدة البلومبات بالهيبوكلوريت، كما في التفاعلين الآتيين:



- يعتبر  $\text{PbO}_2$  من المؤكسدات القوية حيث إن  $\text{Pb}^{4+}$  غير ثابتة بالنسبة لـ  $\text{Pb}^{2+}$ :



- الأكسيد  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  وهو مسحوق أحمر اللون، يتشكل عند تسخين PbO في الهواء عند الدرجة 500°C، تبعاً للتفاعل الآتي:



يمكن أن يتفاعل مع حمض الأزوت ويرسب  $\text{PbO}_2$ :



ومع حمض كلور الماء المركز والساخن يلعب دور عامل مؤكسد:



## 9-7- عناصر المجموعة الرئيسية الخامسة (VA):

تحتوي المجموعة العناصر: الآزوت (N)، والفوسفور (P)، والزرنيخ (As)، الأنتيموان (Sb)، والبيزموت (Bi). تملك العناصر البنية الإلكترونية  $ns^2np^3$  (تحتوي في طبقتها السطحية خمسة إلكترونات)، وبالتالي تحتاج إلى  $3e^-$  لإكمال مئمتها الإلكتروني وتشكيل الشاردة  $M^{3-}$  لذلك تصادف في مركبات هذه العناصر أرقام الأكسدة ما بين (+5 و-3). الآزوت والفوسفور لا معادن، الزرنيخ والأنتيموان أشباه معادن أما البيزموت فهو عنصر معدني. وتغلب الرابطة المشتركة في مركبات الآزوت والفوسفور أما في مركبات بقية العناصر فتكون شاردية.

### 9-7-1- الآزوت:

9-7-1-1- وجوده في الطبيعة وخصائصه: يعتبر الآزوت من العناصر الكثيرة الانتشار في الطبيعة حيث يتواجد على شكل جزيء غازي  $N_2$  في الهواء الجوي ويشكل 78% حجماً منه، على شكل أملاح كما في  $NaNO_3$  (ملح شيلي). وهو عنصر كهرسلبي لا يفوقه في الكهرسلبية سوى الفلور والأكسجين، ويمكن أن يوجد في جميع حالات الأكسدة من -3 حتى +5.

كما هو موضح في الجدول (9-6):

الجدول (9-6) مركبات الآزوت مع أعداد تأكسدها

المركب	التكافؤ	المركب	التكافؤ	المركب	التكافؤ
$N_2O$	1	$NH_3$	-3	$NO_2$	4
NO	2	$N_2H_4$	-2	$N_2$	0
$N_2O_3$	3	$NH_2OH$	-1	$HNO_3, N_2O_5$	5

الأزوت غاز عديم اللون والرائحة و الطعم، ينحل بشكل ضعيف في الماء، وهو غاز خامل في درجات الحرارة العادية بسبب قوة الرابطة الثلاثية:



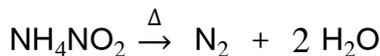
يبين الجدول (9-7) أهم الخصائص العامة لعناصر المجموعة الرئيسية الخامسة:

الجدول (7-9) أهم الخواص العامة لعنصر المجموعة الرئيسية الخامسة  
 (1) الأوت فصب (2) الفوسفور الأبيض (P-α) (3) الفزيخ الرمادي

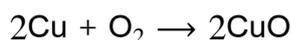
العنصر	Nitrogen N	Phosphate P	Arsenic As	Antimony Sb	Bismuth Bi
العدد الذري	7	15	33	51	83
التركيب الإلكتروني	[ He ] 2S <sup>2</sup> 2P <sup>3</sup>	[ Ne ] 3S <sup>2</sup> 3P <sup>3</sup>	[ Ar ] 3d <sup>10</sup> 4S <sup>2</sup> 4P <sup>3</sup>	[ Kr ] 4d <sup>10</sup> 5S <sup>2</sup> 5P <sup>3</sup>	[ Xe ] 4d <sup>10</sup> 5d <sup>10</sup> 6S <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>
كتلة الذرة	14.0067	30.973	74.921	121.75	208.98
الكثافة (g/cm <sup>3</sup> ) 20°C	0.96 <sup>(1)</sup>	1.828 <sup>(2)</sup>	5.72	6.69	9.8
نصف القطر الشاردي (Å)	0.7	1.1	1.21	1.41	1.46
نصف القطر الشاردي (Å)	1.71 N <sup>3-</sup>	2.12 P <sup>3-</sup>	2.22 As <sup>3-</sup>	2.45 Sb <sup>3-</sup>	2.5 Bi <sup>3-</sup>
(Å) نصف القطر الشاردي	-	-	0.69 As <sup>3-</sup>	0.92 Sb <sup>3-</sup>	1.08 Bi <sup>3-</sup>
درجة الانصهار (°C)	-209.86	44.25	815 <sup>(3)</sup>	630.5	271.3
درجة الغليان (°C)	-195.8	280.5 <sup>(4)</sup>	613 <sup>(3)</sup> Sub	1635	1580
الكهرسلبية Rochow	3.07	2.06	2.2	1.82	1.67
طاقة التأين الأولى KJ/mol	1402	1011	946	833	703
طاقة التأين الثانية KJ/mol	2855	1902	1797	1594	1610
طاقة التأين الثالثة KJ/mol	4575	2913	2851	1617	2702
طاقة تكسير الجزيء A <sub>2</sub> (KJ/mol)	945.42	-	-	-	-
حالات الأكسدة	±1, ±2, ±3, +4, +5	+1, ±3, +5	±3, +5	±3, +5	±3, +5

### 9-7-1-2- الحصول على الآزوت:

(a) مخبرياً : يُمكن الحصول على الآزوت بالتفكك الحراري لنتريت الأمونيوم:



(b) صناعياً : يتم الحصول على الآزوت بالتقطير المجزأ للهواء المسال، حيث يغلي الآزوت أولاً عند الدرجة  $-196^\circ\text{C}$  ثم الأكسجين عند الدرجة  $-183^\circ\text{C}$ . وللتخلص من الأكسجين المتواجد مع  $\text{N}_2$ ، يمرر المزيج على نحاس مسخن إلى درجة الاحمرار حيث يتفاعل  $\text{O}_2$  مع  $\text{Cu}$  ويترسب (II)  $\text{CuO}$  :



### 9-7-1-3- مركبات الآزوت وبعض تفاعلاته:

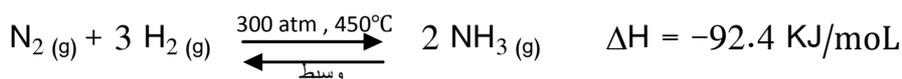
1- مركبات الآزوت الهيدروجينية: إن أهم المركبات الهيدروجينية للآزوت هي المدرجة أدناه مع بعض خصائصها الفيزيائية:

	$\text{NH}_3$	$\text{N}_2\text{H}_4$	$\text{NH}_2\text{OH}$
درجة الانصهار $^\circ\text{C}$	-77,73	104	33,1
درجة الغليان $^\circ\text{C}$	-33,41	113,5	85

- النشادر وأهم خصائصه الكيميائية:

وهو غاز عديم اللون في الشروط العادية وذو رائحة واخزة تسبب دمع العين وتهيج الأغشية المخاطية وهو أخف من الهواء كثافته:  $0.77\text{g/L}$ ، درجة أكسدة الآزوت فيه (-3) تأخذ ذرة الآزوت الحالة الهجينية ( $\text{SP}^3$ )، يمكن الحصول على النشادر بعدة طرائق أهمها:

صناعياً بطريقة Haber: وذلك بالتفاعل بين الآزوت والهيدروجين:

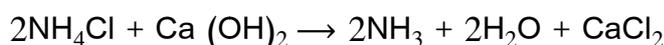


بزيادة الضغط ينحرف التفاعل نحو اليمين ويؤدي إلى زيادة درجة الحرارة، يوضح الجدول (8-9) تأثير درجة الحرارة والضغط في النسبة المئوية لنواتج النشادر بطريقة هابر ( $[\text{H}_2] = 3 [\text{N}_2]$ ) في مزيج التوازن:

الجدول (8-9) تأثير الحرارة والضغط على نسبة تكوين النشادر بطريقة هابر

°C	Kc	10 atm	50 atm	100 atm	300 atm	1000 atm
200	650	51	74	82	90	98
300	9,5	15	39	52	71	93
400	0,5	4	15	25	٤٧	80
500	0,08	1	6	11	26	57
600	0,014	0,5	2	5	14	13

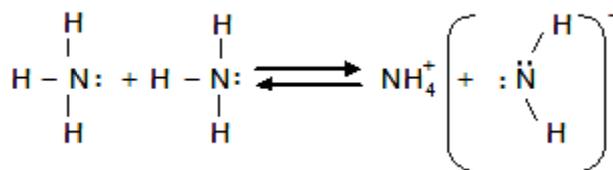
أما مخبرياً فيتم الحصول على النشادر من تفاعل الهيدروكسيدات مع أملاح الأمونيوم، كما في التفاعل الآتي :



- يكشف عن النشادر برائحته النفاذة ويلون ورقة عباد الشمس الحمراء باللون الأزرق بواسطة تعريض قضيب زجاجي مبلل بمحلول HCl لغاز النشادر فتتكون



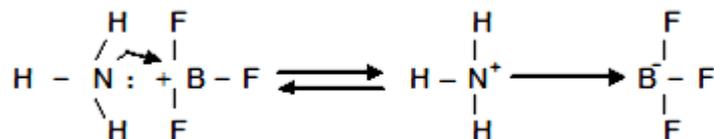
يتشرد النشادر بصورة ضعيفة جداً:



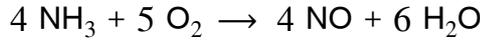
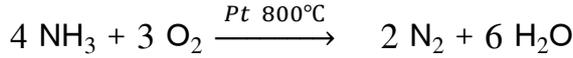
يعتبر النشادر السائل محلاً جيداً كالماء، يشرد المركبات فيه، حيث تتشكل  $\text{NH}_4^+$  كحمض و  $\text{NH}_2^-$  فتتسلق سلوك الأساس. تدعى نواتج الشاردة  $\text{NH}_2^-$  بالأميدات. فالنشادر يملك ثابت عزل كهربائي قيمته 22 وعزم ثنائي قطب 1.46D لذلك يذوب المواد الأيونية والقطبية . يملك النشادر في الوسط المائي صفات قلوية ضعيفة:



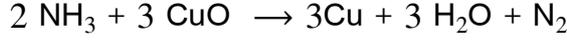
- يعتبر النشادر كأساس لويس حيث تتشكل رابطة تساندية تبعاً للتفاعل الآتي:



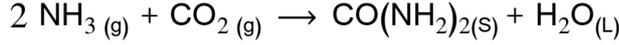
- للنشادر صفات مرجعة حيث يتأكسد إلى الآزوت الحر فمع الأكسجين يتفاعل النشادر كغاز ويتأكسد إلى  $N_2$  و  $NO$  حسب شروط التفاعل:



مع أكاسيد المعدن مثل أكسيد النحاس:

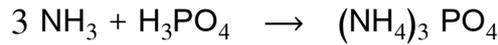


- مع ثنائي الكربون يتشكل سماد اليوريا:



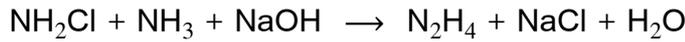
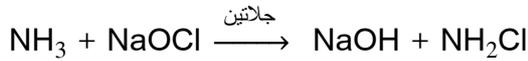
مادة بيضاء بلورية، تتميز بامتصاص الرطوبة، وهي من أغنى الأسمدة الآزوتية بالآزوت حيث تبلغ نسبته 46% تذوب في الماء وتتفاعل معه ببطء ولن تسبب تآكل الأجهزة المستخدمة في جمعه أو رشه.

- مع الحموض: حيث ينتج السماد (أملاح الأمونيوم):

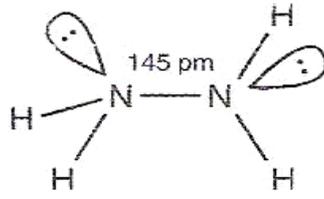


- للنشادر استخدامات مفيدة ومتعددة في تحضير حمض الآزوت وكثير من المركبات الآزوتية والأسمدة الكيميائية وفي إزالة البقع (التنظيف) كمادة مبردة.

- الهيدرازين: تكون درجة أكسدة الآزوت فيه (-2). يمكن الحصول عليه من تفاعل أكسدة النشادر بواسطة الهيبوكلوريت بوجود الجلاتين تبعاً للتفاعلين الآتيين:



وهو سائل لا لون له (درجة انصهاره  $2^\circ C$  ودرجة غليانه  $113.5^\circ C$ ) له التركيب  $H_2N - NH_2$ ، وهو غير ثابت (حرارة تشكله تبلغ  $50 \text{ KJ/mol}$ ) يملك عزم ثنائي قطب  $\mu = 1.750$  لجزيء الهيدرازين البنية الموضحة في الشكل (9-14):



الشكل (9-14) بنية  $N_2H_4$

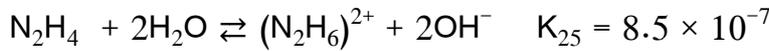
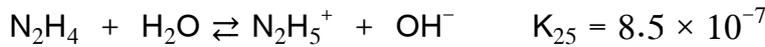
يتشرد كما يأتي:  $N_2H_4 + N_2H_4 \rightleftharpoons N_2H_5^+ + N_2H_3^-$

الهيدرازيد الهيدرازونيوم

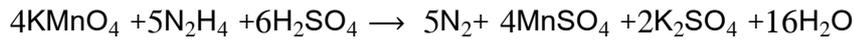
- يتأكسد الهيدرازين بسهولة، ويتفاعل بعنف مع العوامل المؤكسدة القوية:



ينحل في الماء والكحول بنسب مختلفة، لمحاليله صفات قلوية:



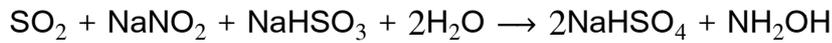
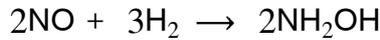
يعتبر الهيدرازين جسماً مرجعاً قوياً كما في التفاعل:



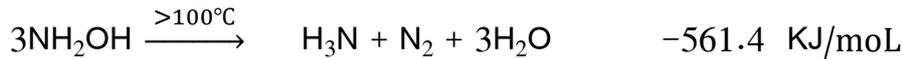
- الهيدروكسيل أمين  $NH_2OH$ : تكون درجة أكسدة الأزوت فيه (-1). وهو

مركب بلوري أبيض، درجة انصهاره  $33^\circ C$  يتم الحصول عليه تبعاً للتفاعلين

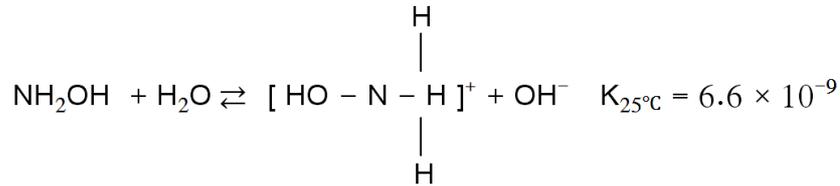
الآتيين:



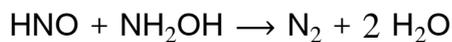
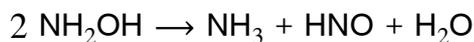
يتفكك الهيدروكسيل أمين بالتسخين تبعاً لتفاعل الأكسدة والإرجاع الذاتي الآتي:



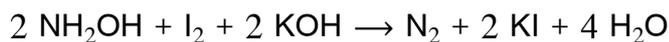
يمتزج الهيدروكسيل أمين مع الماء بكل النسب إذ يعد أساساً ضعيفاً:



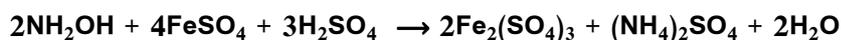
وبالمقارنة بين  $\text{NH}_2\text{OH}$  و  $\text{H}_2\text{O}_2$  و  $\text{N}_2\text{H}_4$  نجد أن القدرة على الأكسدة تتناقص وفق الترتيب الآتي أما القوة الإرجاعية فتتزايد:  $\text{N}_2\text{H}_4 < \text{NH}_2\text{OH} < \text{H}_2\text{O}_2$  لا يمكن حفظ  $\text{NH}_2\text{OH}$  في الهواء أو الماء لأنه يتفكك إلى  $\text{N}_2$  وفق التفاعلين الآتيين:



للهيدروكسيل أمين صفات مرجعة قوية (في الأوساط القلوية):



وله صفات مؤكسدة قوية (في الأوساط الحمضية):

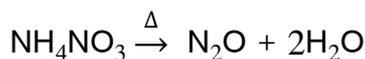


2- المركبات الأكسجينية للآزوت و حموضه الأكسجينية:

- أكاسيد الآزوت: يوضح الجدول الآتي أهم أكاسيد الآزوت وخصائصها:

الأكسيد ورقم أكسده	الحالة واللون	درجة الانصهار °C	درجة الغليان °C	الصيغة الإلكترونية
$\text{N}_2\text{O}$	+I غاز بلا لون	-90.9	-88.56	$\begin{array}{c} \ominus \ominus \ominus \\ \text{N}=\text{N}=\text{O} \\ \ominus \ominus \ominus \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \ominus \ominus \ominus \\ \text{I} \text{N} \equiv \text{N} - \text{O} \text{I} \\ \ominus \ominus \ominus \end{array}$
$\text{NO}$	+II غاز بلا لون	-163.6	151,73	$\begin{array}{c} \ominus \ominus \ominus \\ \text{N}=\text{O} \\ \ominus \ominus \ominus \end{array}$
$\text{N}_2\text{O}_3$	+III سائل داكن	-101	3,5	$\begin{array}{c} \ominus \ominus \ominus \quad \ominus \ominus \ominus \\ \text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{N}=\text{O} \quad \text{O}=\text{N}-\text{N}=\text{O} \\ \ominus \ominus \ominus \quad \ominus \ominus \ominus \end{array}$
$\text{NO}_2$	+IV غاز بني اللون	-11.25	21,10	$\begin{array}{c} \ominus \ominus \ominus \quad \ominus \ominus \ominus \\ \text{I} \text{N}=\text{O} \quad \text{I} \text{N}=\text{O} \\ \ominus \ominus \ominus \quad \ominus \ominus \ominus \end{array} \longleftrightarrow$
$\text{N}_2\text{O}_4$	+IV غاز بلا لون	-11.25	21,10	$\begin{array}{c} \ominus \ominus \ominus \quad \ominus \ominus \ominus \\ \text{O}=\text{N}-\text{N}=\text{O} \\ \ominus \ominus \ominus \quad \ominus \ominus \ominus \end{array}$ $134^\circ$
$\text{N}_2\text{O}_5$	+V صلب بلا لون	30	47	$\begin{array}{c} \ominus \ominus \ominus \quad \ominus \ominus \ominus \\ \text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{N}=\text{O} \\ \ominus \ominus \ominus \quad \ominus \ominus \ominus \end{array}$

- أكسيد الآزوتي: يمكن الحصول عليه من تفكك نترات الأمونيوم :



- أول أكسيد الآزوت  $\text{NO}$ : يتم الحصول عليه تبعاً للتفاعل الآتي:

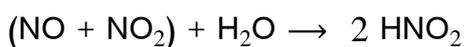


- ثاني أكسيد الآزوت  $\text{NO}_2$ : يمكن الحصول عليه من التفكك الحراري لبعض الأملاح:

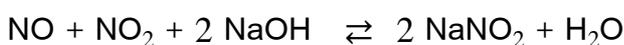


3- حموض الآزوت الأوكسجينية:

- حمض الآزوتي  $\text{HNO}_2$ : يأخذ الآزوت فيه درجة الأكسدة (+3) يمكن الحصول عليه بحل مزيج من ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) في الماء البارد تبعاً للتفاعل الآتي:



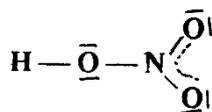
أما أملاحه يمكن الحصول عليها من تفاعل  $\text{NO}$  ,  $\text{NO}_2$  في وسط قلوي:



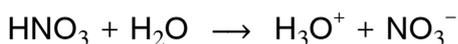
يتفكك حمض الآزوتي ببطء في درجات الحرارة المنخفضة:



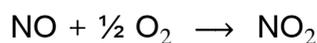
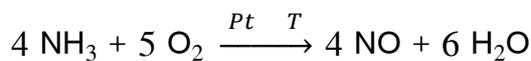
- حمض الآزوت  $\text{HNO}_3$ : سائل عديم اللون، النقي منه يغلي في الدرجة  $82.6^\circ\text{C}$  ويتجمد في الدرجة  $-41.6^\circ\text{C}$  وتبلغ كثافته  $1.5\text{ g/cm}^3$ ، أما حمض الآزوت المركز (التجاري) يبلغ تركيزه % 68 لونه مصفر ويغلي في الدرجة  $120.5^\circ\text{C}$ ، وكثافته  $1.41\text{g/cm}^3$ ، يُعتبر حمضاً قوياً ومؤكسداً، لجزيئته البنية الآتية:

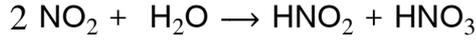


يتشرد حمض الآزوت في المحاليل المائية بشكل كامل:

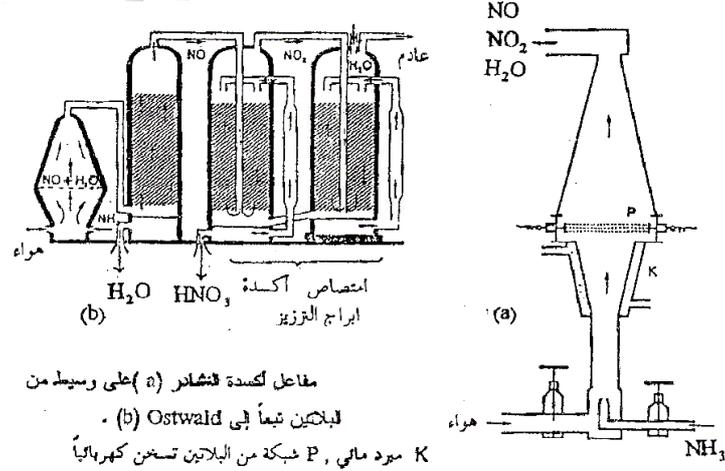


يمكن الحصول على حمض الآزوت صناعياً حسب طريقة أوستفالد Ostwald وذلك بأكسدة النشادر بأكسجين الهواء و البلاتين كوسيط في درجات الحرارة العالية تبعاً للتفاعلات الآتية:





يوضح الشكل (9-15) مخطط Ostwald لتحضير حمض الآزوت :

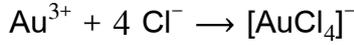
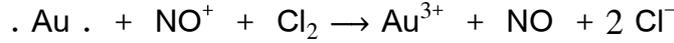


### الشكل (9-15) طريقة Ostwald لتحضير حمض الآزوت $\text{HNO}_3$

- يشكل حمض الآزوت مع حمض كلور الماء المركز مزيجاً بنسبة 1 إلى 3 يدعى الماء الملكي الذي يذيب الذهب تبعاً للتفاعل الآتي:



يدعى المركب  $\text{NO}^+\text{Cl}^-$  كلور النتروزيل الذي يلعب دور الوسيط في تفاعل الكلور مع المعدن:



المعادلة الإجمالية:



9-7-2- الفوسفور:

9-7-2-1 وجوده في الطبيعة: لا يوجد الفوسفور في الطبيعة بشكل حر، وإنما

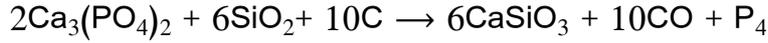
يوجد بشكل فوسفات (V) وأهم خاماته فوسفات الكالسيوم  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ، الأباتيت

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ، فلوروأباتيت  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  وغيرها يأخذ الفوسفور درجات

الأكسدة +5، +3، +1، 0، -3، والأكثر انتشاراً هي درجة الأكسدة +5.

9-7-2-2 الحصول على الفوسفور: يمكن الحصول على الفوسفور في

الصناعة بتسخين فوسفات الكالسيوم مع الفحم والرمل في فرن كهربائي ما بين الدرجة 1200-1400°C، تبعاً للتفاعل الآتي:



يفصل الفوسفور الأبيض ( $\text{P}_4$ ) بالتقطير.

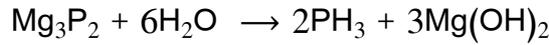
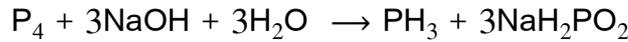
يتحول الفوسفور الأبيض النقي بالتسخين إلى سائل عديم اللون حيث يتبلور في نظام مكعبي أما الصلب يحتوي على جزيئات  $\text{P}_4$  غير منقسمة ولها بنية رباعي وجوه تتصل بعضها مع بعض بقوى فاندرفالس، كما يوجد الفوسفور بشكل ذرات ثنائية  $\text{P}_2$  أو رباعية  $\text{P}_4$  أو أكثر (بوليميرية). الفوسفور الأبيض لين كالشمع ويذوب في  $\text{CS}_2$ ، وهو سام. درجة انصهاره  $44^\circ\text{C}$  ودرجة غليانه  $275^\circ\text{C}$ . يبين الجدول (9-9) أشكال الفوسفور المتعددة وأهم خصائصها:

الجدول (9-9) أشكال الفوسفور وأهم خصائصها

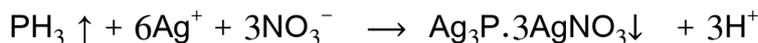
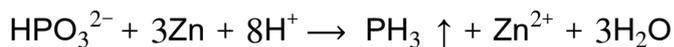
	الفوسفور الأبيض	الفوسفور الأحمر	الفوسفور الأسود
الكثافة $\text{g/cm}^3$	1.84	2.36	2.67
درجة الانصهار $^\circ\text{C}$	44	620	587
درجة الاشتعال	60	300-400	-
السمية	سام جداً	غير سام	غير سام
استخداماته	سام للفران	أعواد الكبريت	-
الفعالية	عالية مع الأكسجين	خامل كيميائياً	خامل كيميائياً

9-7-2-3- مركبات الفوسفور وبعض تفاعلاته:

1- مركبات الفوسفور الهيدروجينية: أهمها  $\text{PH}_3$  الفوسفين وهو غاز عديم اللون سام يشبه غاز النشادر، يمكن الحصول عليه مخبرياً تبعاً للتفاعلين الآتيين:



حيث يمكن اختبار غاز  $\text{PH}_3$  بواسطة ورقة مبللة بنترات الفضة تبعاً لاختبار Gutzeit، حسب التفاعلات الآتية:

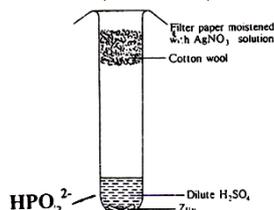


أصفر Yellow



أسود Black

يتم اختبار الفوسفين حسب اختبار (Gutzeit) تبعاً للشكل (9-16):



الشكل (9-16) اختبار [2] Gutzeit للكشف عن  $\text{PH}_3$

2- مركبات الفوسفور الهالوجينية : توجد هاليدات الفوسفور (III) و (V) في الشروط العادية بحالات مختلفة فمثلاً  $\text{PF}_3$  و  $\text{PF}_5$  بشكل غاز و  $\text{PCl}_3$  و  $\text{PBr}_3$  بشكل سوائل، أما  $\text{PI}_3$  و  $\text{PBr}_5$  و  $\text{PCl}_5$  فهي مركبات صلبة.

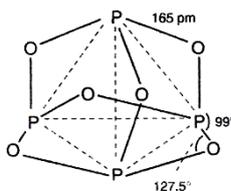
3 - أكاسيد الفوسفور وبعض حموضه الأكسجينية:

- ثلاثي أكسيد الفوسفور ( $\text{P}_4\text{O}_6$ ) ( $\text{P}_2\text{O}_3$ ): يمكن الحصول على الأكسيد من احتراق الفوسفور  $\text{P}_4$  في جو من الأكسجين :



وهو عديم اللون، سام جداً ( درجة انصهاره  $23.9^\circ\text{C}$  ودرجة غليانه

$175.4^\circ\text{C}$  ). يوضح الشكل (9-17) بنية  $\text{P}_4\text{O}_6$ :



الشكل (9-17) بنية الأكسيد  $\text{P}_4\text{O}_6$

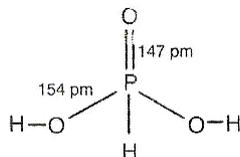
يعطي عند انحلاله في الماء حمض الفوسفوري تبعاً للتفاعل الآتي:



حمض الفوسفوري مركب صلب أبيض ينحل في الماء ليعطي حمضاً ضعيفاً:



للحمض  $\text{H}_3\text{PO}_3$  البنية الجزيئية الموضحة في الشكل (9-18):

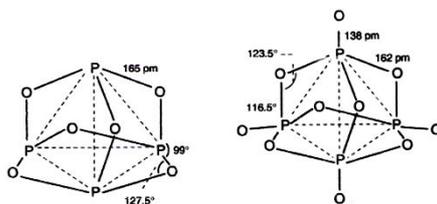


الشكل (9-18) البنية الجزيئية لـ  $\text{H}_3\text{PO}_3$

- خماسي أكسيد الفوسفور  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ): يتشكل من احتراق الفوسفور في جو من الأكسجين:



يوضح الشكل (9-19) بنية  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ :

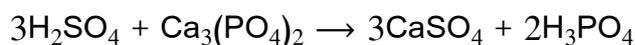


الشكل (9-19) بنية الجزيئة  $\text{P}_4\text{O}_{10}$

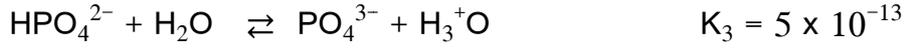
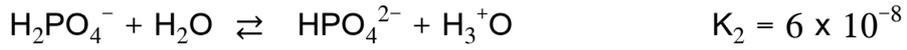
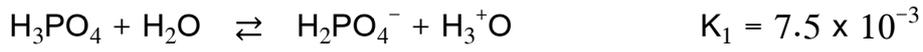
$\text{P}_4\text{O}_{10}$  عديم اللون يتصاعد في الدرجة  $358.9^\circ\text{C}$  وعند انحلال  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  في الماء يتشكل حمض الفوسفور (المستخدم في مجال الأغذية):



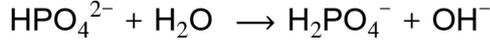
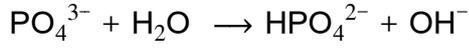
أما حمض الفوسفور الذي يُستخدم كسماد طبيعي فيُستحصل بمعالجة الفوسفات الخام مع حمض الكبريت تبعاً للتفاعل الآتي:



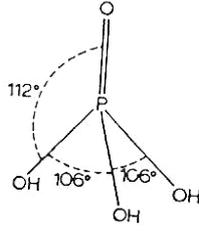
حمض الفوسفور السائل يملك لزوجة عالية، وهذا يعود بشكل كبير إلى الارتباط الهيدروجيني. حمض الفوسفور مادة صلبة عديمة اللون وذو انحلالية جيدة في الماء وهو حمض ضعيف، ثلاثي الوظيفة الأساسية:



الأملاح التي تملك الصيغ  $\text{MH}_2\text{PO}_4$  ،  $\text{M}_2\text{HPO}_4$  ،  $\text{M}_3\text{PO}_4$  معروفة، وعندما تتحلل في الماء تعطي محاليل أساسية بسبب تفاعلات الحلمهة كما يأتي:

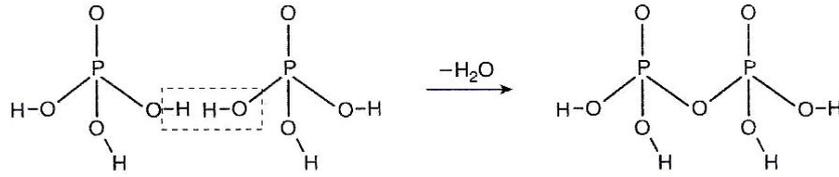
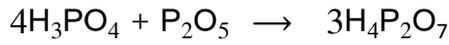


لحمض الفوسفور  $\text{H}_3\text{PO}_4$  أو ما يُعرف بأورثو حمض الفوسفور البنية الآتية:

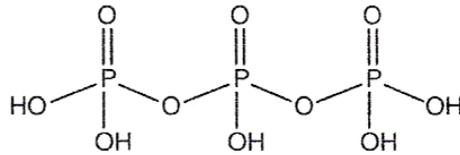


نزع جزيء ماء من جزيئي حمض الفوسفور يؤدي إلى تشكل  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

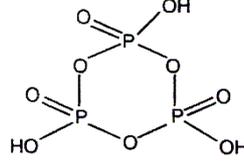
(بيرو حمض الفوسفور أو ثنائي حمض الفوسفور)، كما في التفاعلات الآتية:



وبنزع جزيء ماء من  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  و  $\text{H}_3\text{PO}_4$  يتشكل  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  أو ما يعرف ثلاثي متعدد حمض الفوسفور، والذي له البنية الآتية:



وهناك صوديوم ثلاثي متعدد الفوسفات:  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  وهو من أهم أملاح حموض الفوسفوريك المتعددة، والتي تستخدم في المنظفات السلفونية حيث تلعب دور في تشكيل معقدات مع شوارد  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{Mg}^{2+}$  لمنع ظهور صابون غير منحل في الماء القاسي. أيضاً، يوجد نوع آخر من متعدد حموض الفوسفور هو ثلاثي ميتا حمض الفوسفوريك، وهو عبارة عن حلقي ثلاثي من  $\text{HPO}_3$  ذي التركيب  $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$  المبين بالصيغة الآتية:

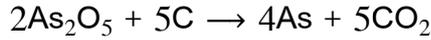


**9-7-2-4- أهم استخدامات حمض الفوسفور وأملاحه:** يستخدم حمض الفوسفور في عدة مجالات منها: الأظعمة - المشروبات وفي إنتاج الأسمدة. أما أملاحه مثل  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  فتستخدم في تنظيف سطوح المعادن وإذابة الشحوم، ويستخدم  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  كمادة حافظة في المواد الغذائية (أجبان ، لحوم و معجنات) وغيرها.

**9-7-3- الزرنيخ ، الأنتيموان واليزموت:**

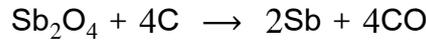
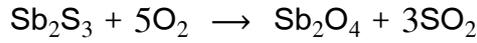
**9-7-3-1- وجودها في الطبيعة وطرائق الحصول عليها:**

**الزرنيخ As:** لا يوجد بشكل حر وإنما في مركباته وأهمها الأكاسيد والكبريتيدات  $\text{As}_2\text{O}_5$ ،  $\text{As}_2\text{S}_3$ . يمكن الحصول عليه من إرجاع الأكاسيد تبعاً للتفاعل الآتي:



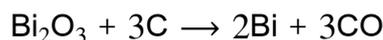
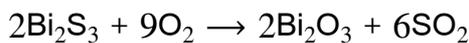
للزرنيخ عدة أشكال: الزرنيخ الأصفر وله بنية الفوسفور الأبيض. والزرنيخ الرمادي المعدني وهو الأكثر ثباتاً.

**الأنتموان Sb:** يمكن الحصول عليه بإرجاع مركباته كما في التفاعلات الآتية:



يوجد الأنتمون الأصفر الأقل استقراراً من  $As_4$  و  $P_4$  ويتكون من  $Sb_4$  وهو ثابت عند درجة حرارة  $-90^\circ C$ ، يستخدم الأنتمون في بعض الخلائط المعدنية لزيادة قساوتها.

**البيزموث Bi:** يوجد في الطبيعة بشكل حر وبشكل كبريتيد  $Bi_2S_3$  وأكسيد  $Bi_2O_3$  وهو معدن براق لونه أبيض محمر. يمكن الحصول عليه من حرق أحد فلزاته فيتشكل ثلاثي أكسيد البيزموث الذي يتم إرجاعه بواسطة الكربون:



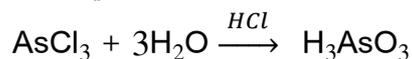
**9-7-3-2- مركبات الزرنيخ، الأنتمون والبيزموث وبعض تفاعلاتها:**

**1- المركبات الهيدروجينية للزرنيخ، الأنتمون والبيزموث:**

**الأرسين  $AsH_3$**  غاز سام عديم اللون، رائحته تشبه رائحة الثوم، السيتيين  $SbH_3$  وهو غاز سام عديم اللون ذو رائحة كريهة جداً.

**2- المركبات الهالوجينية للزرنيخ، الأنتمون والبيزموث:**

منها الهاليدات الثلاثية الآتية:  $AsCl_3$ ،  $SbCl_3$ ،  $BiCl_3$  والهاليدات الخماسية  $SbF_5$ ،  $AsF_5$  وهي مركبات قابلة للانحلال كما في التفاعل الآتي:

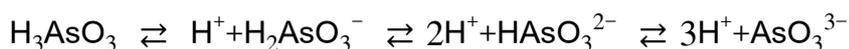


**3- أكاسيد الزرنيخ، الأنتمون والبيزموث وبعض حموضها:**

**$As_4O_6$ :** يملك بنية مشابهة لبنية  $P_4O_6$  ينحل الأكسيد ببطء في الماء الساخن معطياً حمض الزرنيخي (Arsenious acid) تبعاً للتفاعل الآتي:



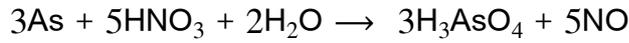
وهو حمض ضعيف غير معروف إلا في الوسط المائي ويتشرد كما يأتي:



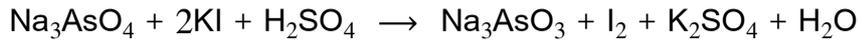
**$As_4O_{10}$ :** يُستحصل بنزع الماء من حمض الزرنيخ  $H_3AsO_4$ :



يمكن الحصول على حمض الزرنيخ  $H_3AsO_4$  من تفاعل ثلاثي أكسيد الزرنيخ  $As_2O_3$  مع حمض الآزوت، أو من تفاعل الزرنيخ الحر مع حمض الآزوت تبعاً للتفاعلات الآتية:



حمض الزرنيخ مادة عديمة اللون، قوته الحمضية تعادل قوة حمض الفوسفور. وله أملاح تأخذ عدة أشكال منها: الزرنيخات  $Na_3AsO_4$ ، هيدروالزرنيخات  $Na_2HAsO_4$  وتتمتع الزرنيخات وحمض الزرنيخ بخصائص مؤكسدة في الوسط الحمضي كما يأتي:



$Sb_4O_6$  : ينتج من أكسدة الأنتيموان تبعاً للتفاعل الآتي :

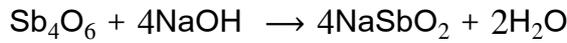
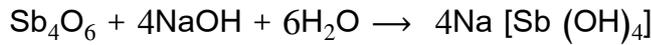
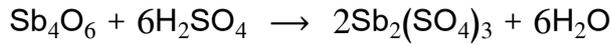


له بنية تشبه بنية كل من  $P_4O_6$  و  $As_4O_6$  وفي الدرجة  $570^\circ C$  يتحول إلى شكل

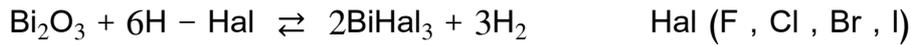


بنية معينة (Rhombic) (Cubic)

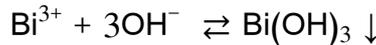
للأكسيد  $Sb_4O_6$  صفات مترددة فهو يتفاعل مع الحموض والأسس:



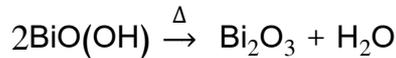
$Bi_2O_3$ : يتمتع بخصائص أساسية فقط، ينحل في الحموض مشكلاً أملاح البزموت الثلاثي:



تشكل شاردة  $Bi^{3+}$  مع هيدروكسيدات المعادن القلوية الهيدروكسيد:



راسب البزموتيل



### 9-8- عناصر المجموعة الرئيسية السادسة VIA:

تضم هذه المجموعة بالإضافة إلى الأكسجين (O)، الكبريت (S)، السيلينيوم (Se)، التيلوريوم (Te) والبولونيوم (Po). الأكسجين والكبريت لا معادن أما السيلينيوم والتيلوريوم فهما أشباه معادن، والبولونيوم عنصر مشع ذو خصائص معدنية. تحوي الطبقة السطحية لعناصر هذه المجموعة ستة إلكترونات  $ns^2np^4$  وبالآتي تحتاج لإلكترونين لإكمال مئمتها الإلكتروني وتأخذ رقم الأكسدة -2 والتكافؤ الثنائي أيضاً. يمكن لعناصر المجموعة الرئيسية السادسة أن تقوم بدور مرجعات قوية عندما تكون درجة أكسدتها -2 في مركباتها مثل:  $H_2S$ ، وترداد الخاصة المرجعة بازدياد العدد الذري. ومركبات الكبريت معروفة تقريباً مع جميع العناصر.

### 9-8-1- وجودها في الطبيعة:

يشكل الكبريت 0.05% من وزن القشرة الأرضية، يوجد على شكل كبريت أو كبريتات وبشكل حر، أهم فلزاته البيريت  $FeS_2$  والبلند  $ZnS$  والغالين  $PbS$  والجيبس  $CaSO_4$  و  $CuS_2$  chalcopyrite. السيلينيوم انتشاره ضئيل ويوجد بشكل شوائب في  $FeS_2$  ويشكل  $9.10^{-6}$ % من القشرة الأرضية وزناً، أهم خاماته  $Ag_2Se$  و  $CuSe$ . أيضاً التيلوريوم وجوده قليل جداً في الطبيعة ويوجد في كبريتيدات المعادن بشكل شوائب. أما البولونيوم فيوجد في الطبيعة بشكل عنصر مشع .

يبين الجدول (9-10) أهم الخصائص العامة لعناصر المجموعة الرئيسية السادسة:

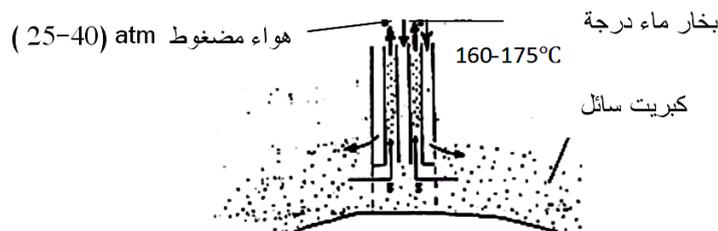
الجدول (9-10) أهم العناصر العامة لعناصر المجموعة الرئيسية الخامسة  
 (1) الأكسجين الصلب . (2)  $\alpha$ -S . (3)  $\beta$ -S . (4) سيلين لوردي . (5) تيلور معدني . (6) من أجل عدد الترابط 4

العنصر	Oxygen O	Sulphur S	Selenium Se	Tellurium Te	Polonium Po
العدد الذري	8	16	34	52	84
التكوين الإلكتروني	[ He ] $2s^2 2p^2$	[ Ne ] $3s^2 3p^3$	[ Ar ] $3d^{10} 4s^2 4p^4$	[ Kr ] $4d^{10} 5s^2 5p^4$	[ Xe ] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
كتلة الذرة	15.999	32.064	78.96	127.60	210
الكثافة g/cm <sup>3</sup>	1.27 <sup>(1)</sup>	2.07 <sup>(2)</sup>	4.82 <sup>(4)</sup>	6.25 <sup>(5)</sup>	9.19 $\alpha$ - P <sub>0</sub>
20°C	-	1.96	-	-	9.3389 $\beta$ - P <sub>0</sub>
نصف القطر الذري ( Å )	0.74	1.04 <sup>(2)</sup>	1.17	1.37	1.52
نصف القطر الشاردي <sup>-</sup> ( Å )	1.40 <sup>(6)</sup>	1.70	1.84	2.07	-
نصف القطر الشاردي <sup>+</sup> ( Å )	-	0.51	0.64	1.11	1.22
درجة الانصهار ( °C )	-218.9	-118.9	219.2 <sup>(4)</sup>	449.8	-
درجة الغليان ( °C )	-182.97	444.6	684.9 Sub	1390	-
الكهرسلبية Rochow	3.5	2.5	2.4	2.1	-
KJ/mol طاقة التأين الأولى	1312	1004	946	870	811
KJ/mol طاقة التأين الثانية	3389	2258	2073	1793	-
KJ/mol طاقة كسور الجزيء	494	363.7	305.2	225.7	-
كمون المسوى (V) M/M <sup>-2</sup>	-	-0.51	-0.92	-1.14	-
حالات الأكسدة	-2,-1	±2,4,6	±2,4,6	±2,4,6	-

### 9-8-2- الحصول على العناصر وبعض خصائصها:

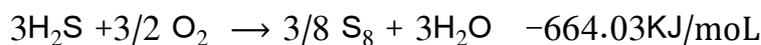
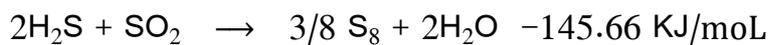
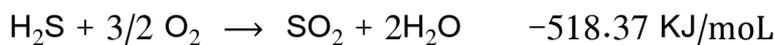
### 9-8-2-1- الحصول على الكبريت وبعض خصائصه:

عُرف واستخدم الكبريت منذ آلاف السنين بسبب وجوده كعنصر حر (غير متحد) في أماكن متعددة من الكرة الأرضية حيث توجد الانفجاعات البركانية كما في المكسيك وتشيلي واليابان وغيرها، لذلك يستحصل كعنصر حر من باطن الأرض بواسطة طريقة Frasch (فراش) باستخدام بخار الماء الساخن والهواء المضغوط كما يوضحه الشكل (9-20):

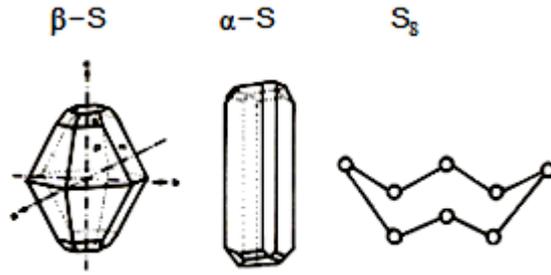


### الشكل (9-20) طريقة Frasch للحصول على الكبريت

أو بواسطة طريقة Claus (كلاوس) وذلك بأكسدة غاز  $H_2S$  الناتج في أثناء عملية الحصول على النفط كما يوضحه التفاعل الآتيان:



يوجد الكبريت في الشروط العادية بعدة أشكال تأصلية: بشكل معيني  $S-\alpha$  وشكل بسيط  $S-\beta$  وحيد الميل (monoclinic)، وبشكل لدن بلاستيكي يتكون من سلاسل متعرجة ( $\mu S$  و  $\lambda S$ ) و  $S_8$ ، يكون الشكل المعيني ثابتاً فوق الدرجة  $105^\circ C$  وفوق هذه الدرجة يصبح التركيب وحيد الميل هو الثابت، يغلي الكبريت في الدرجة  $444.6^\circ C$ ، يوضح الشكل (9-21) الأشكال البلورية المختلفة للكبريت :

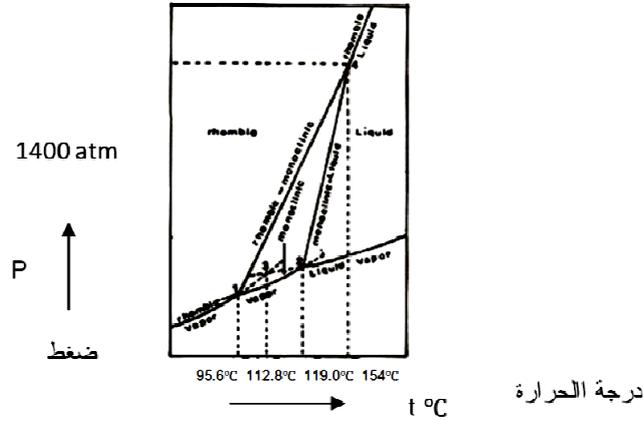


الشكل (9-21) الأشكال البلورية المختلفة للكبريت و التحول فيما بينها  
تختلف أشكال الكبريت فيما بينها في بعض الخصائص كما يبينها الجدول (9-11)

الجدول (9-11) الخصائص الفيزيائية لبعض أشكال الكبريت

		الذوبان في CS <sub>2</sub>	الكثافة ، g/Cm <sup>3</sup>
$\alpha$ -S	rhombic S <sub>8</sub>	+	2.07
$\beta$ -S	Monoclinic	+	1.96
$\lambda$ -S	S <sub>8</sub>	+	2.04
$\mu$ - S	جزيئات S <sub>x</sub>	-	1.87
S - بخار	S <sub>8</sub> , S <sub>6</sub> , S <sub>4</sub> , S <sub>2</sub> , S	-	

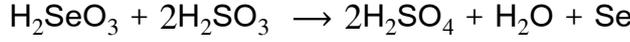
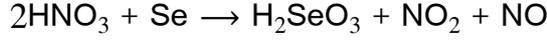
ويوجد الكبريت في أطوار مختلفة يوضحها الشكل (9-22) :



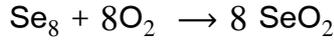
الشكل (9-22) أطوار الكبريت المتعددة

### 9-8-2-2- الحصول على بقية العناصر وبعض خصائصها:

السيلينيوم: يُستحصل في أثناء تحضير حمض الآزوت حيث يكون مترسباً في حرات الرصاص بشكل شوائب كبريتيدية مثل:  $\text{FeS}_2$  ,  $\text{ZnS}$  , كما في التفاعلات الآتية:

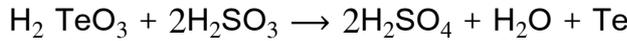


يوجد في عدة أشكال تأصلية منها:  $\alpha$ -Se و  $\beta$ -Se و Se المعدني (بنية سلسلية حلزونية) ويأخذ السيلينيوم عدة تكافؤات في مركباته  $+4$  و  $+6$ . يتفاعل مع الأكسجين:

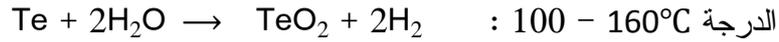


لا يتفاعل السيلينيوم مع الماء ولا الحموض الممددة .

التيليريوم: يستحصل التيليريوم من تفاعل إرجاع  $\text{H}_2 \text{TeO}_3$  :

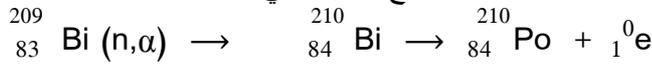


يتفاعل التيليريوم مع كل من الكربون والآزوت. كما يتفاعل التيليريوم مع الماء في



يستعمل كل من السيلينيوم والتيليريوم كأصناف نواقل في الأجهزة الفوتوغرافية والضوئية ، ويستعمل عنصر Se في صناعة الزجاج .

البولونيوم: يمكن الحصول عليه بواسطة التشعيع النيوتروني لـ  $^{209}\text{Bi}$  :



ينتفك  $^{210}\text{Po}$  إشعاعياً و يطلق أشعة  $\alpha$  وله نصف عمر يساوي 138.4 يوم .

### 9-8-2-3- مركبات عناصر المجموعة الرئيسية السادسة:

#### 1- المركبات الهيدروجينية : $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{H}_2\text{Se}$ , $\text{H}_2\text{Te}$ , $\text{H}_2\text{Po}$

تهبط استقرارية هذه المركبات في المجموعة من  $\text{H}_2\text{O}$  حتى  $\text{H}_2\text{Po}$  تبعاً لازدياد طاقة التكوين بالاتجاه نفسه و بالتالي يعتبر الماء مستقراً جداً :



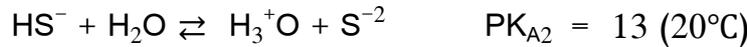


يبين الجدول (9-12) أهم الخصائص الفيزيائية للمركبات الهيدروجينية للعناصر:

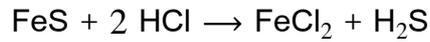
الجدول (9-12) الخصائص الفيزيائية للمركبات الهيدروجينية لعناصر المجموعة VI A

الخصائص الفيزيائية	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> Se	H <sub>2</sub> Te
درجة الانصهار °C	0.0	85.5-	65.7-	51-
درجة الغليان °C	100	60.7-	41.3-	23-
حرارة التشكل (غاز) KJ/mol	242-	20-	66.1+	14.6+
عزم ثنائي القطب D	1.85	0.97	0.62	0.2
زاوية الرابطة °	104.5	92.3	91	89.5
طاقة الرابطة H-X KJ/mol	464	347	305	268

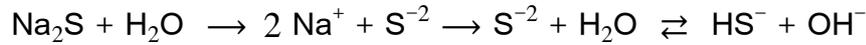
**H<sub>2</sub>S** : غاز عديم اللون وسام وذو رائحة كريهة له بنية الماء. له صفات حمضية ضعيفة (مزدوج الأساسية):



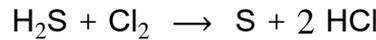
يمكن الحصول عليه من تفاعل تأثير الحموض على كبريتيدات المعادن :



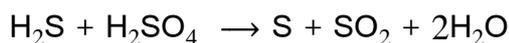
تدعى أملاح كبريتيد الهيدروجين الكبريتيدات وهناك كبريتيدات المعادن القلوية والقلوية الترابية مثل MgS ، Na<sub>2</sub>S وتشكل أوساطاً قلوية عند انحلالها في الماء:



لجزيئة H<sub>2</sub>S قدرة إرجاع قوية حسب شروط التفاعل تتكون نواتج أكسدة الكبريتيدات، فمع غاز الكلور يتم التفاعل الآتي :



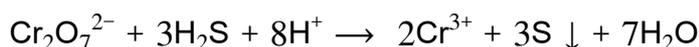
ومع حمض الكبريت:



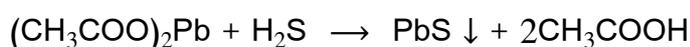
وتُرجع البروم تبعاً للتفاعل الآتي:



وكذلك المحلول الحمضي لمحلول  $\text{H}_2\text{S}$  يستطيع إرجاع شاردة البرمنغنات  $\text{MnO}_4^-$  وشاردة ثاني الكرومات  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  كما في التفاعلين الآتيين:



يُكشف عن  $\text{H}_2\text{S}$  باستخدام ورقة ترشيح مبللة بمحلول خلات الرصاص حيث يتشكل راسب من كبريتيد الرصاص ذو اللون الأسود:



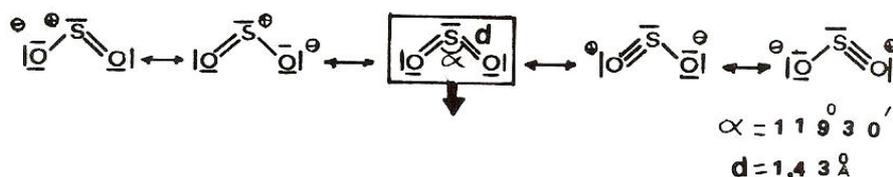
2- المركبات الهالوجينية: منها ما يكون بشكل غاز مثل:  $\text{TeF}_6$ ,  $\text{SeF}_6$ ,  $\text{SF}_6$ ,

$\text{SF}_4$ ,  $\text{S}_2\text{F}_2$  أو بشكل سائل مثل:  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SeF}_4$  أو صلب مثل:  $\text{TeF}_4$

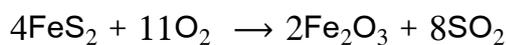
$\text{SeCl}_4$ ,  $\text{SCl}_4$ .

3- أكاسيد وحموض عناصر المجموعة الرئيسية السادسة:

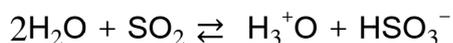
ثاني أكسيد الكبريت  $\text{SO}_2$ : درجة أكسدة الكبريت +4 وهو غاز عديم اللون رائحته واخزة ينصهر في الدرجة  $-72.2^\circ\text{C}$  ويغلي في الدرجة  $-10^\circ\text{C}$ . له البنية الطنينية الآتية:

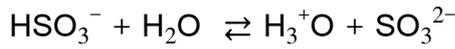


يتم الحصول على  $\text{SO}_2$  بعدة طرائق نذكر منها:

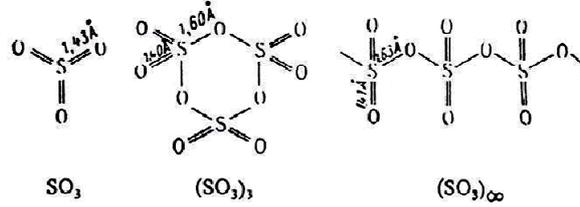


- ينحل بشكل جيد في الماء يتم التشرّد بشكل قليل كما توضحه التفاعلات:





ثلاثي أكسيد الكبريت  $\text{SO}_3$ : درجة أكسدة الكبريت +6. يوجد في الحالة الغازية بشكل أحادي الجزيء (Monomer) ذو بنية مستوية الزاوية ( $120^\circ$ ) وفي الحالة الصلبة والسائلة يتبلر  $\text{SO}_3$  على شكل حلقة أو سلسلة كما في الشكل (9-23):

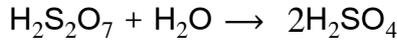


الشكل (9-23) البنية الإلكترونية لكل من  $\text{SO}_3$  ،  $(\text{SO}_3)_3$  ،  $(\text{SO}_3)_\infty$

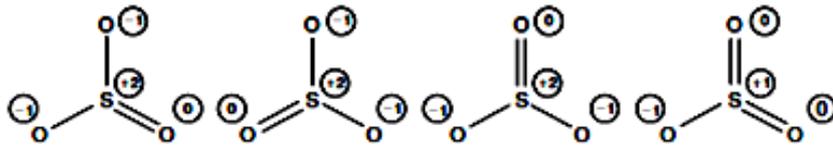
يمكن الحصول على  $\text{SO}_3$  كما يأتي:



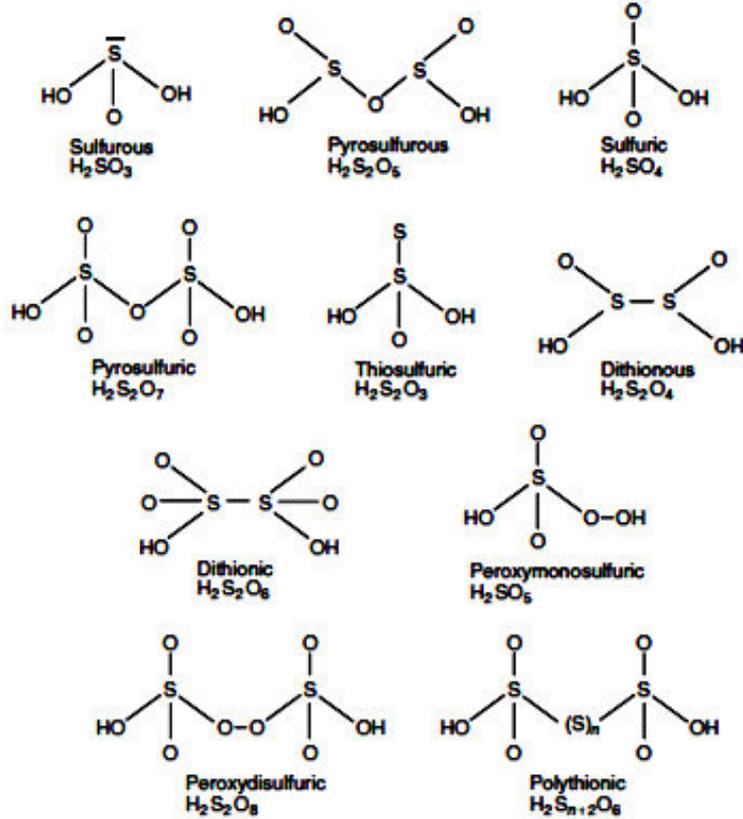
أهم تفاعلاته مع حمض الكبريت الكثيف إذ يتشكل ما يُعرف بالأوليوم Oleum (ثنائي حمض الكبريت) وهو عبارة عن محلول  $\text{SO}_3$  في حمض كبريت تركيزه 98%، ويتراوح تركيز  $\text{SO}_3$  بين 10 و 70% في الأوليوم التجاري، تبعاً للتفاعلين الآتيين:



يملك الجزيء  $\text{SO}_3$  الصيغ الطنينية الآتية:



4- حموض الكبريت الأوكسجينية: يبين الشكل (9-24) بعض أهم شوارد الحموض الأوكسجينية للكبريت:



الشكل (9-24) بعض أهم شوارد الحموض الأوكسجينية للكبريت

1- حمض الكبريت  $H_2SO_4$ : وهو سائل عديم اللون زيتي القوام، تركيز الحمض التجاري 98% وكثافته  $1,84g/cm^3$  ودرجة غليانه  $338^\circ C$ ، وهو شره جداً للماء وينحل فيه بشدة ناشراً كمية كبيرة من الحرارة، يمكن الحصول على حمض الكبريت بأكثر من طريقة أهمها:

- طريقة التماس (Contact process): تعتمد هذه الطريقة على أكسدة  $SO_2$  إلى  $SO_3$  بوجود وسيط، للحصول على  $SO_2$  ننطلق من التفاعل الآتي:



ثم الأكسدة لـ  $SO_2$  بوجود خماسي أكسيد الفاناديوم  $V_2O_5$ :



ثم يلي ذلك امتصاص  $SO_3$  في حمض كبريت مركز وبإضافة الماء وتشكيل  $H_2SO_4$  :

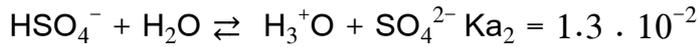


ويمدد الحمض الناتج حتى  $H_2SO_4$  98,5% حيث تتحرر الطاقة

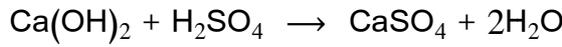
$$\Delta H_R = -1 \text{ KJ/mol}$$

- أهم خصائص حمض الكبريت:

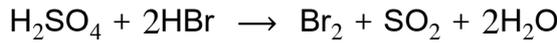
- يعتبر حمض الكبريت حمضاً قوياً وهو حمض مؤكسد:



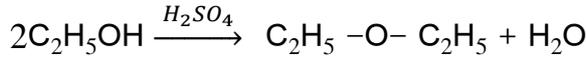
- يتفاعل مع الأسس تبعاً للتفاعلات الآتية:



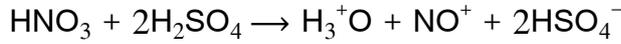
- يتفاعل مع اللامعادن : يؤكسد  $H_2SO_4$  المركز اللامعادن تبعاً للتفاعلين الآتيين:



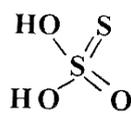
شره جداً للماء، يمكن أن ينزع الماء من بعض المركبات مثل الكحولات:



- يتفاعل مع حمض الأزوت:



شاردة النترونيوم

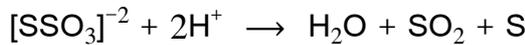


2- ثيو حمض الكبريت  $H_2S_2O_3$  : ويملك البنية الآتية :

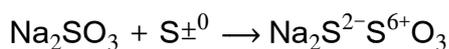


كلور حمض السلفون

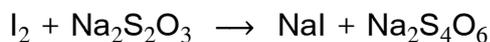
يعتبر هذا الحمض غير ثابت فهو يتفكك في وسط حمضي تبعاً للتفاعل الآتي :



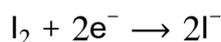
أما أملاحه فهي على العكس ثابتة وتحضر من تفاعل الكبريت مع كبريتات الصوديوم:



يعتبر الملح  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  من المرجعات القوية في معايرة اليود كما في التفاعل الآتي:

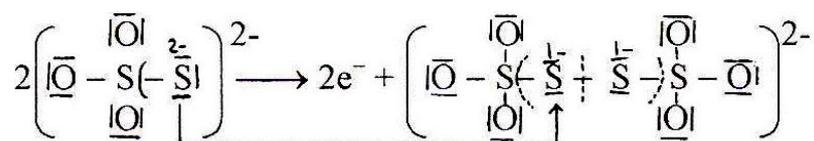


$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  شاردة رباعي الثيونات .



إرجاع :

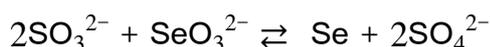
أكسدة :



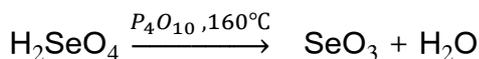
5- أكاسيد و حموض السيلينيوم والتيليريوم: هناك أكاسيد وحموض تكون فيها درجة الأكسدة +5 مثل:  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{TeO}_2$  وهناك أكاسيد وحموض تكون فيها درجة الأكسدة +6 مثل:  $\text{SeO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{TeO}_3$   
**SeO<sub>2</sub>** : مادة صلبة عديمة اللون يذوب في الماء تبعاً للتفاعل الآتي:



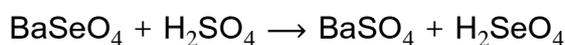
يُعتبر الحمض  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  حمضاً ضعيفاً يتفاعل بسهولة مع الماء ويوجد كمادة صلبة. أما الشاردة  $\text{SeO}_3^{2-}$  فهي سيلينيت. وهي تؤكسد شاردة الكبريتيت  $\text{SO}_3^{2-}$  في وسط حمضي:



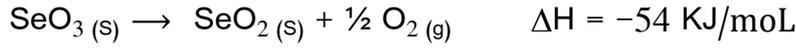
$\text{SeO}_3$  ثلاثي أكسيد السيلينيوم : يُستحصل عليه من حمض السيلين:



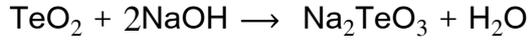
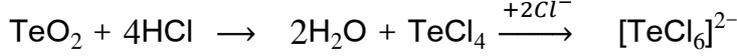
أما حمض السيلين  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  فيمكن الحصول عليه كما يأتي:



ثلاثي أكسيد السيلينيوم غير مستقر يتفكك كما في التفاعل الآتي:



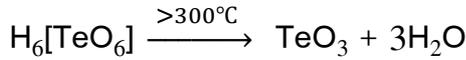
**TeO<sub>2</sub>**: مادة صلبة عديمة اللون، ينصهر في الدرجة 733°C له بنية شاردية. لا يذوب في الماء ولا يشكل الحمض H<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>، لكن أملاح هذا الحمض معروفة يتفاعل TeO<sub>2</sub> مع الأسس والحموض كما في التفاعلات الآتية:



تدعى الشاردة  $\text{TeO}_3^{2-}$  تيلوريت .

**TeO<sub>3</sub>**: ثلاثي أكسيد التيليريوم: مادة صلبة، برتقالية اللون وهو أكثر استقراراً من الأكسيد SeO<sub>3</sub> حتى درجات حرارة عالية، وهو غير قابل للذوبان في الماء.

يستحصل TeO<sub>3</sub> بنزع الماء من حمض التيليريوم H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>:



يوضح الجدول (9-13) أهم الخصائص للأكاسيد الثنائية لعناصر المجموعة VI

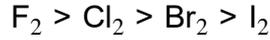
A:

الجدول (9-13) خصائص الأكاسيد الثنائية لعناصر المجموعة VI A

الخاصة	SO <sub>2</sub>	SeO <sub>2</sub>	TeO <sub>2</sub>
درجة الانصهار °C	-75.5	340	733
درجة الغليان °C	-10.0	Subl	--
ΔH <sub>f</sub> <sup>°</sup> , KJ/mol	-296.9	-230	-523.3
ΔG <sub>f</sub> <sup>°</sup> , KJ/mol	-300.4	-171.5	-269.6

## 9-9 - عناصر المجموعة الرئيسية السابعة VII A:

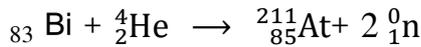
- تعرف بالهالوجينات، وتضم العناصر الآتية: الفلور (F)، الكلور (Cl)، البروم (Br)، اليود (I)، والأستاتين (At). تحوي في طبقتها السطحية سبعة إلكترونات  $ns^2np^5$  وهي تحتاج إلى إلكترون واحد لتكمل مئمتها الإلكتروني وبالآتي تتشكل شوارد  $X^-$  وتدعى الشوارد بالهاليدات  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  وهي ذوات درجة أكسدة (-1). وهي عناصر فعالة، لا توجد حرة في الطبيعة ولكنها متحدة مع نفسها برابطة مشتركة لتشكيل  $X_2$  أو مع غيرها مثل  $HX$ . يمكن لعناصر هذه المجموعة باستثناء الفلور أن تأخذ أرقام الأكسدة من +1 إلى +7 عند اتحادها مع عناصر أكثر كهرسلبية وبالآتي تستخدم المدارات d عندها لتشكيل روابط مشتركة. تملك عناصر المجموعة كهرسلبية عالية فهي عناصر لامعدنية يبدي اليود بعض الخصائص المعدنية كالبريق والناقلية الكهربائية وللأستاتين بعض الخصائص المعدنية وهو عنصر مشع. تتناقص قوة الأكسدة للهالوجينات وفق الترتيب:



- تتناقص طاقة الرابطة X-X من الكلور إلى اليود بسبب ازدياد حجم الذرة.

### 9-9-1 - وجودها في الطبيعة:

يوجد الفلور في فلوريد الكالسيوم  $CaF_2$  والكريوليت  $Na_3AlF_6$  والفلوروأباتيت  $Ca_5(PO_4)_3F$  أما الكلور فهو من بين عشرين عنصراً تعد الأكثر انتشاراً في الطبيعة، ويحتوي البحر الميت على 30% من الكلور، كما يوجد في ملح الطعام وكلوريد البوتاسيوم  $KCl$ . والبروم يوجد في الكارنالييت  $MgBr_2 \cdot KBr_2 \cdot 6H_2O$ ، واليود يوجد في ماء البحر والأستاتين لا يوجد في الطبيعة، يمكن الحصول عليه من قذف عنصر البزموت  $^{209}_{83}Bi$  بذرات الهيليوم  $^4_2He$ :



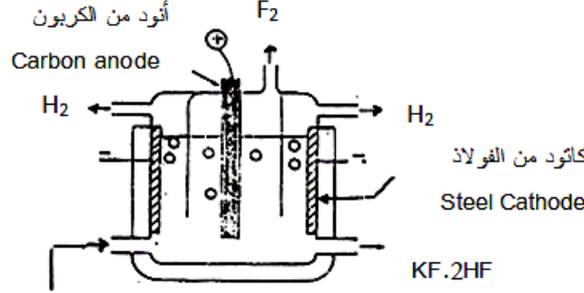
يبين الجدول (9-14) أهم الخصائص العامة لعناصر المجموعة الرئيسية السابعة:

الجدول (9-14) أهم الخواص العامة لعناصر المجموعة الرئيسية السابعة

العنصر	Fluorine F	Chlorine Cl	Bromine Br	Iodine I	Astatine At
العدد الذري	9	17	35	53	85
التكوين الإلكتروني	[ He ] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	[ Ne ] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	[ Ar ] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	[ Kr ] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	[ Xe ] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>
كتلة الذرة	18.998	35.453	79.904	126.904	(210)
الكثافة g/cm <sup>3</sup> 20°C	1.08	1.55	3.19	4.93	-
نصف القطر الذري ( Å )	0.71	0.99	1.14	1.33	(1.4)
نصف القطر الشاردي M <sup>-2</sup> ( Å )	1.19	1.70	1.87	2.12	(2.30)
درجة الانصهار ( °C )	-219.6	-101	-7.25	113.6	300
درجة الغليان ( °C )	-188	-34	59.4	185	335
الكهروسلبية Rochow , allred	4.0	3.0	2.8	2.5	1.96
طاقة التأين الأولى KJ/mol	1685	1263	1150	1016	916.75
طاقة لرابطة X-X KJ/mol	153	239	190	149	115.9
المسافة X-X Å	1.42	1.98	2.27	2.72	-
كمون الإرجاع X <sub>2</sub> /2X	+2.87	+1.36	+1.07	-0.54	-
الإلفة الإلكترونية KJ/mol	339	355	331	302	-
حالات الأكسدة	-1	±1,3,5,7	±1,3,5	±1,3,5,7	-

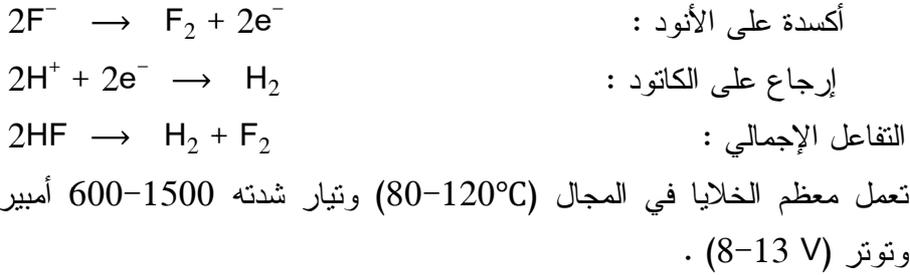
### 9-9-2- الحصول على العناصر:

- الفلور: يمكن الحصول على الفلور بالتحليل الكهربائي لأملحه الجافة المصهورة مثل مزيج KF-2HF الذي يلعب دور ناقل للتيار الكهربائي. يوضح الشكل (9-25) خلية التحليل الكهربائي لـ HF في مصهور KF.2HF:



HF in KF.2HF

الشكل (9-25) خلية التحليل الكهربائي لـ HF في مصهور KF.2HF

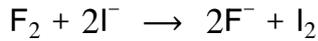
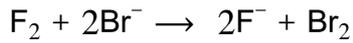
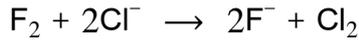


- أهم تفاعلات الفلور:

- مع القلويات: مثل ماءات الصوديوم حيث تتشكل الشوارد  $F^-$  والمركبات  $OF_2$ :

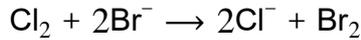
$$2F_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaF + H_2O + OF_2 \quad \text{ثنائي فلوريد الأكسجين}$$

- يؤكسد كل شوارد الهالوجينات في مركباتها :

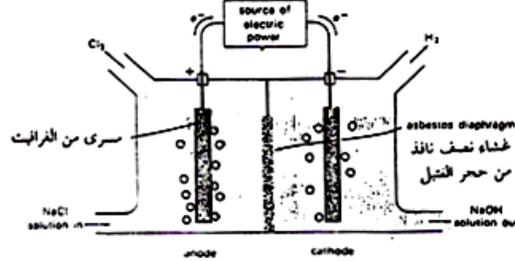


الكلور: غاز في درجة الحرارة العادية. له نظيران:  $^{35}Cl$  (75%)،  $^{37}Cl$  (25%)

- يؤكسد البروميد واليوديد:



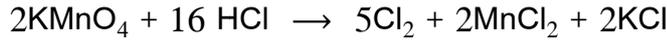
- يتم الحصول على الكلور بعدة طرائق منها :
- التحليل الكهربائي لمحلول ملح الطعام (خلية داونز Downs) .
- التحليل الكهربائي لمحلول ملح الطعام (الخلية الزئبقية وخلية الغشاء نصف النافذ) . يوضح الشكل (9-26) الرسم النموذجي لخلية غشاء نصف نافذ مستخدمة في عملية التحليل الكهربائي : يُستخدم محلول ملح الطعام تركيزه 310 g/l .



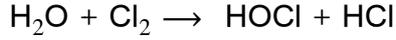
الشكل (9-26) الرسم النموذجي لخلية غشاء نصف نافذ



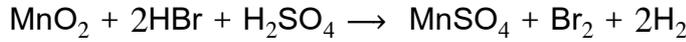
- مخبرياً : يتم الحصول على غاز الكلور في المختبر تبعاً للتفاعلات الآتية:



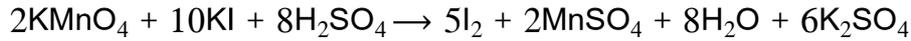
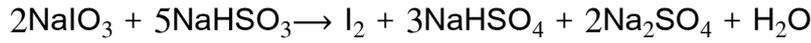
- أهم تفاعلات الكلور : مع الماء :



البروم : يتم الحصول على البروم تبعاً للتفاعل الآتي:



اليود : وهو صلب في درجة حرارة الغرفة، يمكن الحصول عليه تبعاً للتفاعلات الآتية:



9-9-3- أهم مركبات عناصر المجموعة السابعة وتفاعلاتها: مركبات

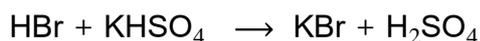
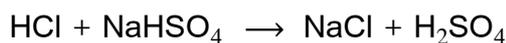
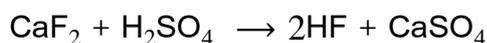
الهالوجين الهيدروجينية HX حيث X=F,Cl,Br,I يمكن الحصول عليها من التفاعل

المباشر بين H<sub>2</sub> و X<sub>2</sub>. يبين الجدول (9-15) خصائص أهم المركبات HX:

الجدول (9-15) الخصائص الفيزيائية للمركبات HX

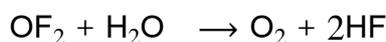
	درجة الانصهار °C	درجة الغليان °C	ثابت الحمض في Ka المحلول 20°C	طول الرابطه H-X (Å)	أنتالبية التكوين (H X) ΔH <sub>f</sub> KJ/mol	أنتالبية التكسير HX
HF	-83.1	+19.5	7,2.10 <sup>-4</sup>	0.92	-273	+562.0
HCl	-112	-83.7	10 <sup>7</sup>	1.28	-92.5	+432.0
HBr	-88.5	-67	10 <sup>9</sup>	1.41	-36	+347.0
HI	-50.4	-35.4	10 <sup>10</sup>	1.60	+26	+299.0

وهي غازات عديمة اللون أخطرهما HF وهو يتميز بدرجة غليان عالية بسبب الروابط الهيدروجينية التي تربط بين جزيئاته، ينحل HF في الماء ويسلك سلوك حمض ضعيف والسبب قوة الرابطة H-F وصعوبة التخلي عن البروتون. يعتبر HCl أهم هذه الأحماض. هناك طرائق أخرى لتحضير تلك الأحماض نذكر منها :



- أكاسيد الفلور: أهمها OF<sub>2</sub> و O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

OF<sub>2</sub> ثنائي فلوريد الأكسجين: وهو غاز سام ولونه أصفر ودرجة انصهاره -223,8°C ودرجة غليانه -145°C. أهم تفاعلاته :



وعند تسخينه إلى الدرجة 250°C ينفك إلى F<sub>2</sub> و O<sub>2</sub>.

- أكاسيد الكلور وبعض حموضه الأكسجينية:

أكاسيد الكلور عبارة عن غازات أو سوائل طيارة في درجة حرارة الغرفة، وتتميز بأنها موجودة بكثرة وذات استخدامات مفيدة أكثر من أكاسيد الفلور، أهمها:

- أحادي أكسيد الكلور Cl<sub>2</sub>O: وهو غاز برتقالي اللون ينفجر بشدة، درجة غليانه +2°C ودرجة انصهاره -20°C. يمكن الحصول عليه بإمرار غاز الكلور على

أكسيد الزئبق:



- يتفاعل مع الماء ليعطي حمض هيبو الكلوريت:



من أملاح الشاردة  $\text{OCI}^-$  هيبو كلوريت الصوديوم والكالسيوم  $\text{NaOCl}$ ،  
 $\text{Ca}(\text{OCI})_2$  ويعرف بالملح القاصر. يمكن الحصول على أملاح  $\text{HOCl}$  تبعاً  
للتفاعل الآتي:



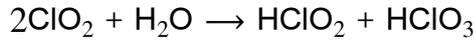
- ثنائي أكسيد الكلور  $\text{ClO}_2$ : وهو غاز أصفر برتقالي درجة انصهاره  $-60^\circ\text{C}$   
ودرجة غليانه  $11^\circ\text{C}$  وهو غير مستقر إذ ينفجر ليعطي الكلور وغاز الأكسجين.  
يستخدم في الصناعة كغاز لتبييض عجينة الخشب في أثناء تصنيع الورق  
والمنسوجات وأيضاً كمبيد للبكتريا في أثناء تعقيم المياه. يتم الحصول عليه تبعاً  
للتفاعل الآتي:



- أما صناعياً فيمكن الحصول عليه من التفاعل الآتي:



محلول  $\text{ClO}_2$  في الماء غير ثابت:



حمض الكلور حمض الكلوري

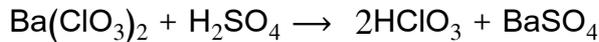
حمض الكلوري  $\text{HClO}_2$  غير ثابت ويتفكك بسرعة:



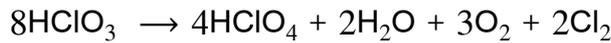
أهم أملاحه  $\text{NaClO}_2$  وهو ضعيف الثبات:



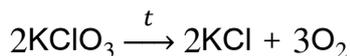
حمض الكلور  $\text{HClO}_3$  يمكن الحصول عليه تبعاً للتفاعل الآتي:



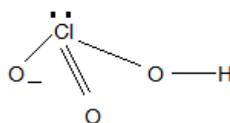
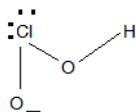
يتفكك وفق التفاعل الآتي:



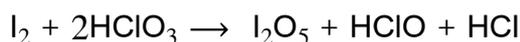
تُعرف أملاحه بالكلورات أهمها  $\text{KClO}_3$  والتي تتفكك كما يأتي:



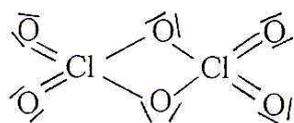
لجزيئتي  $\text{HClO}_2$  و  $\text{HClO}_3$  البنى الآتية:



لـ  $\text{HClO}_3$  خصائص مؤكسدة كما توضحه التفاعلات الآتية :



- سداسي أكسيد ثنائي الكلور  $\text{Cl}_2\text{O}_6$ : وهو عبارة عن سائل زيتي أحمر اللون، له البنية الآتية المبينة في الشكل (9-27):



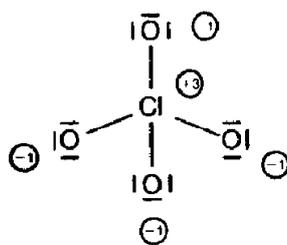
الشكل (9-27) البنية الجزيئية للأكسيد  $\text{Cl}_2\text{O}_6$



- يتفاعل الأكسيد مع القلويات:



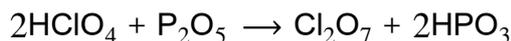
تُدعى الشاردة  $\text{ClO}_3^-$  الكلورات ويأخذ الكلور فيها درجة الأكسدة (+5) والشاردة  $\text{ClO}_4^-$  فوق الكلورات ويأخذ الكلور فيها درجة الأكسدة (+7).  
يبين الشكل (9-28) البنية الجزيئية للشاردة  $\text{ClO}_4^-$  والصيغ الطنينية لها :



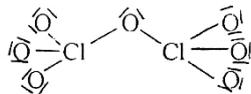
الشكل (9-28) البنية الجزيئية للشاردة  $\text{ClO}_4^-$

- سباعي أكسيد ثنائي الكلور  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ : وهو سائل عديم اللون، ويعتبر أكثر أكاسيد

الكلور استقراراً، يتم الحصول عليه من نزع الماء من فوق حمض الكلور:

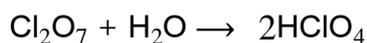


للكسيد البنية الجزيئية المبينة في الشكل (9-29) :

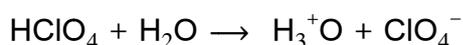


الشكل (9-29) البنية الجزيئية لـ  $\text{Cl}_2\text{O}_7$

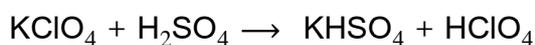
- أهم تفاعلات الأكسيد  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ : مع الماء يعطي حمض فوق الكلور:



حمض فوق الكلور الناتج سائل عديم اللون، قليل الثبات ويعتبر من أقوى الحموض ومحاليله المائية ثابتة بسبب تشرده:



يتم الحصول على حمض فوق الكلور تبعاً للتفاعل الآتي:



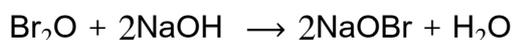
- أكاسيد البروم وحموضه الأكسجينية:

أحادي أكسيد البروم  $\text{Br}_2\text{O}$ : وهو سائل زيتي بني غامق، يمكن الحصول عليه

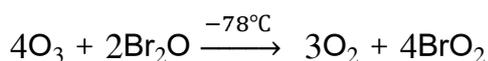
تبعاً للتفاعل الآتي:



وينتج  $\text{HOBr}$  حمض تحت البروميت من تفاعل  $\text{Br}_2$  مع الماء. وهو قليل الثباتية بمعزل عن الماء، أما أملاحه فهي أكثر استقراراً، وتستحصل كما يأتي :



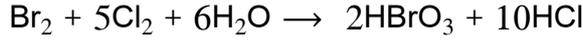
ثنائي أكسيد البروم  $\text{BrO}_2$ : وهو مادة صلبة، صفراء اللون يتم الحصول عليها من تفاعل أكسدة أحادي أكسيد البروم  $\text{Br}_2\text{O}$  بوساطة الأوزون:



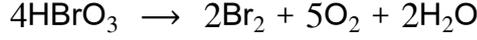
وينحل في القلويات:



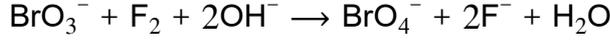
حمض البروم  $\text{HBrO}_3$  لم يُحضر بشكل حر ويمكن الحصول عليه كما في التفاعل الآتي:



ويتفكك الحمض تبعاً للتفاعل الآتي:



**حمض فوق البروم  $\text{HBrO}_4$ :** يمكن الحصول عليه من أكسدة البرومات بواسطة الفلور  $\text{F}_2$  في وسط قلوي تبعاً للتفاعل الآتي:



تعتبر أملاحه أكثر ثباتاً فهي تتفكك في الدرجة  $275^\circ\text{C}$ .

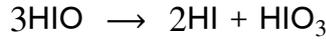
- **أكاسيد اليود وحموضه الأكسجينية:** أهمها رباعي الأكسيد ثنائي اليود  $\text{I}_2\text{O}_4$  وهو مادة صفراء اللون تتفكك فوق الدرجة  $100^\circ\text{C}$ ، وخماسي الأكسيد ثنائي اليود  $\text{I}_2\text{O}_5$  وهو مادة مستقرة حتى الدرجة  $300^\circ\text{C}$ . يمكن الحصول عليها من نزع الماء من حمض اليودات تبعاً للتفاعلين الآتيين:



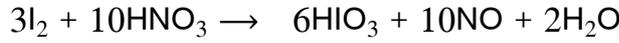
- حمض تحت اليوديد  $\text{HIO}$ : يُستحصل تبعاً للتفاعل الآتي:



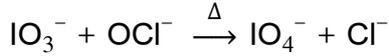
وهو غير مستقر لكن أملاحه أكثر استقرارية، يتفكك وفق التفاعل الآتي:



- حمض اليود  $\text{HIO}_3$ : نحصل عليه من تفاعل اليود مع حمض الآزوت:



- **حمض فوق اليوديد  $\text{HIO}_4$ :** لا يُعرف الأكسيد الذي يعطي بتفاعله مع الماء  $\text{HIO}_4$ . يمكن الحصول على الشاردة  $\text{IO}_4^-$  بواسطة أكسدة اليود أو اليودات بواسطة شاردة تحت الكلوريت  $\text{OCl}^-$  في وسط قلوي، كما في التفاعل الآتي:



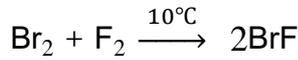
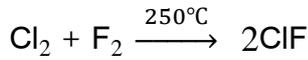
يوضح الجدول (9-16) أهم أكاسيد الهالوجينات وحموضها:

الجدول (9-16) أهم أكاسيد وحموض الهالوجينات

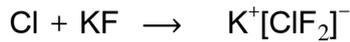
رقم الأكسدة	الأكسيد	الحمض	الأكسيد	الحمض	الأكسيد	الحمض
+1	Cl <sub>2</sub> O	HClO	Br <sub>2</sub> O	HBrO	-	HIO
+2	-	-	-	-	-	-
+3	Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HClO <sub>2</sub>	-	HBrO <sub>2</sub>	-	-
+4	Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	BrO <sub>2</sub>	-	I <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-
+5	-	HClO <sub>3</sub>	-	HBrO <sub>3</sub>	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HIO <sub>3</sub>
+6	Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	-	BrO <sub>3</sub>	-	-	-
+7	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	HClO <sub>4</sub>	-	HBrO <sub>4</sub>	I <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	HIO <sub>4</sub>
	-	-	-	-	-	H <sub>5</sub> IO <sub>7</sub>

9-9-4- مركبات العناصر الهالوجينية بعضها مع بعض:

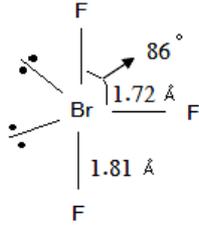
وهي المركبات التي تنتج من تفاعل الهالوجينات بعضها مع بعض وتكون ذات طبيعة مشتركة قطبية، وتعتبر مؤكسدات قوية، ويتم الحصول عليها بالتفاعل المباشر بين الهالوجينات مثل:



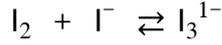
ويمكن أن يسلك ClF سلوك أساس لويس تبعاً للتفاعل الآتي :



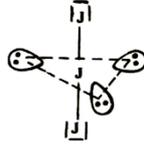
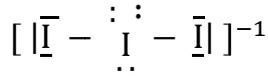
وبالتالي مع ازدياد التكافؤ الموجب تزداد الفعالية الكيميائية فمثلاً: ClF<sub>3</sub> أكثر فعالية من ClF حيث Cl الهالوجين الموجب الشحنة و F الهالوجين السالب الشحنة. أيضا BrF<sub>5</sub> أكثر فعالية من BrF<sub>3</sub> و BrF. المركبات من النوع XX<sub>3</sub> مثل: ClF<sub>3</sub>, IF<sub>3</sub>, BrF<sub>3</sub> تكون ثابتة في درجة الحرارة المنخفضة ويمكن تمثيل بنيتها بالشكل الآتي:



- الشوارد متعددة الهالوجين: تذوب الهالوجينات في الشوارد السالبة وكذلك مركباتها في شوارد الهالوجينات السالبة، كما في اليود الذي يذوب في اليوديد تبعاً للتفاعل الآتي :



أساس لويس حمض لويس



التهجين من النوع

وهناك شوارد مشابهة لـ  $I_3^{-1}$  مثل:  $Cl_3^{-1}$  و  $Br_3^{-1}$ .

### 9-10- عناصر المجموعة الرئيسية الثامنة VIII A (الغازات النادرة)

تضم هذه المجموعة العناصر الآتية: الهيليوم (He)، النيون (Ne)،

الأرغون (Ar)، الكريبتون (Kr)، الكسينون (X) والرادون (Rn) .

- تتميز هذه العناصر بأنها غازات وحيدة الذرة، وتحوي طبقتها الإلكترونية التكافؤية على ثمانية الكترونات  $ns^2np^6$ ، عدا الهيليوم ذا التركيب الإلكتروني  $IS^2$ . إن امتلاء الطبقة التكافؤية بثمانية الكترونات يعني ثبات هذه البنية، وبالتالي جميع العناصر تتفاعل بعضها مع بعض لبلوغ التركيب الإلكتروني للغاز النادر الأقرب إليها.

- لهذه العناصر حرارة تبخر منخفضة لكونها وحيدة الذرة والرابطة بين الذرات هي من نوع قوى فاندرفالس الضعيفة والتي تزداد بازدياد حجم الغمامات

الإلكترونية. وتكون درجات غليان هذه العناصر منخفضة، وللهليوم درجة غليان أخفض من أي مادة معروفة .

\_ إن ارتفاع كمون التشرد الأول لهذه العناصر يجعل إمكانية دخول هذه العناصر في تفاعلات كيميائية مع الذرات الأخرى قليلة جداً.

#### 9-10-1- وجود الغازات النادرة والحصول عليها:

تتواجد الغازات النادرة في الهواء عدا الرادون. يلاحظ أن النسبة المئوية للأرغون تبلغ في الهواء تقريباً 1% حجماً، أي كل  $1\text{m}^3$  هواء يحوي  $932.5\text{Cm}^3$  أرغون، أما حجم البقية فيبلغ  $0.0324\text{Cm}^3$ .

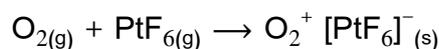
في عام 1898 تم عزل العناصر النيون، الكريبتون، الكسينون من البقية المتبقية من تبخير الهواء السائل بعد إزالة الآزوت والأكسجين. وبسبب انخفاض نسبها في الهواء السائل وارتفاع كلفة تحضيرها فإن استخدامها محدود جداً. أما الرادون فينتج من إشعاع عنصر الراديوم . وهناك نظائر للرادون حياة نصفها ( $t_{1/2}$ ) أطول من  $^{221}\text{Rn}$  إلا أنه الأكثر استخداماً وخاصة في مجال الطب .  
يبين الجدول (9-17) أهم خصائص الغازات النادرة :

الجدول (9-17) أهم خصائص الغازات النادرة

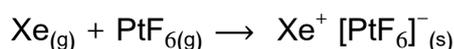
العنصر	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
التركيب الإلكتروني	1S <sup>2</sup>	[He] 3s <sup>2</sup> 3P <sup>6</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3P <sup>6</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6P <sup>6</sup>
العدد الذري	2	10	18	36	54	86
نصف القطر الذري	1.22	1.60	1.91	1.98	2.18	~2.20
طاقة التشرد الأولى (KJ)	2372	2081	1520	1351	1170	1037
درجة الانصهار °C	-272	-249	-189	-157	-112	-71
درجة الغليان °C	-269	-246	-186	-153	-107	-61.8
الكثافة g/Cm <sup>3</sup> (الحالة السائلة)	0.126	1.20	1.40	2.6	3.06	-
حرارة التبخر KJ/mol	0.08	1.74	6.53	9.70	12.7	18.1
الكهرسلبية	5.5	4.8	3.2	2.9	2.4	2.1
وجودها في الجو % حجماً	5.24X10 <sup>-4</sup>	0.0018	0.934	1.1X10 <sup>-4</sup>	8.7X10 <sup>-6</sup>	-

9-10-2- الخصائص الكيميائية للغازات النادرة:

بالرغم من عدم فعالية الغازات النادرة وذلك بسبب تركيبها الإلكتروني، فقد استطاع كل من العالمين N.Bartlett و D.Hlohman عام 1962 إثبات أول تفاعل كيميائي بين الكسجين ومادة أخرى هي سداسي فلوريد البلاتين. فقد لاحظنا أن كمون التشرد الأول للأكسجين والبالغ 1170 KJ/mol قريب جداً من كمون التشرد لجزيء الأكسجين والبالغ 1177 KJ/mol، وبما أن سداسي فلوريد البلاتين مؤكسد قوي يؤكسد جزيء الأكسجين تبعاً للتفاعل الآتي:



فإن هذا المؤكسد يستطيع أكسدة الغازات النادرة مثل Xe في الدرجة العادية من الحرارة:



أحمر غامق عديم اللون

سداسي فلوروبلاتينات (V) الكسنيون  $Xe^+ [PtF_6]^-$  مركب برتقالي اللون .



ونتيجة هذا التفاعل تم تحضير عدد من مركبات الغازات النادرة وخاصة مركبات

الكسنيون حيث يأخذ الكسنيون حالات الأكسدة المتعددة مثل : +8 في  $XeO_4$  و +6

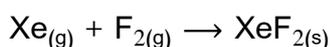
في  $XeF_6$  و +4 في  $XeF_4$  و +2 في  $XeF_2$ .

**9-10-3- أهم مركبات الكسنيون:**

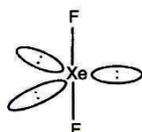
- ثاني فلوريد الكسنيون  $XeF_2$ : وهو مركب أبيض بلوري، يُستحصل

بتعريض مزيج من Xe و  $F_2$  لضوء من قوس الزئبق عند الدرجة  $25^\circ C$

والضغط 1.5 atm ويُجمع الناتج عند الدرجة  $-78^\circ C$ :



ولـ  $XeF_2$  البنية الجزيئية الآتية:



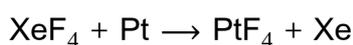
- رباعي فلوريد الكسنيون  $XeF_4$ : يمكن الحصول عليه من تسخين مزيج من

الكسنيون والفلور بنسبة  $\frac{Xe}{F_2} = \frac{1}{5}$  عند الدرجة  $400^\circ C$  والضغط 6 atm في

وعاء من النيكل. وهو مركب صلب عديم اللون، درجة انصهاره  $140^\circ C$ .

لرباعي فلوريد الكسنيون صفات مؤكسدة فلورية (بسبب ضعف الرابطة بين الفلور

والكسنيون) تبعاً للتفاعل الآتي:

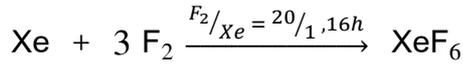


يتحلله تلقائياً وتكون نواتج الحملة النهائية Xe و  $O_2$  و HF و  $XeO_3$ :

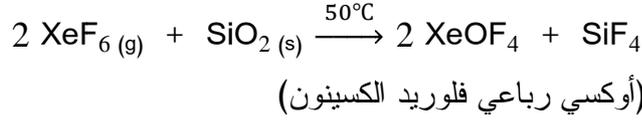


- سداسي فلوريد الكسنيون  $XeF_6$ : يمكن الحصول عليه في الدرجة  $300^\circ C$

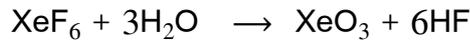
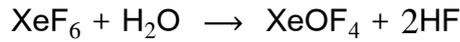
و الضغط 50 atm، تبعاً للتفاعل الآتي:



وهو يشكل بلورات عديمة اللون تصفر عند الدرجة  $42^\circ\text{C}$ . يوجد  $\text{XeF}_6$  بشكلين بلوريين مكعبي ووحيد الميل يتم التحول فيما بينهما في الدرجة  $19^\circ\text{C}$ . يعتبر سداسي فلوريد الكسنيون مؤكسد أقوى من  $\text{XeF}_4$  و  $\text{XeF}_2$  فهو يتفاعل مع  $\text{SiO}_2$ :



يتحلّمه سداسي فلوريد الكسنيون بالماء على مراحل تبعاً للتفاعلات الآتية :



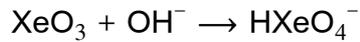
لجزيئة  $\text{XeO}_3$  بنية هرمية مثلثية، للجزيء  $\text{XeOF}_4$  بنية مربع هرمي.



- ثلاثي أكسيد الكسنيون  $\text{XeO}_3$ : صلب عديم اللون وماص للرطوبة، ذواب جداً ومحاليله ثابتة (حمض الكسنيون) وتحتوي محاليله بشكل رئيسي على جزيئات  $\text{XeO}_3$ . تعتبر محاليل  $\text{XeO}_3$  محاليل مؤكسدة في الأوساط المختلفة:



في الوسط القلوي يتم تفاعل بين  $\text{XeO}_3$  و  $\text{OH}^-$ :



### 9-11- العناصر الانتقالية f , d

يمكن تعريف العناصر الانتقالية بأنها العناصر التي تكون فيها المدارات d أو f مملوءة جزئياً في أية حالة من حالات أكسدها. يبين الجدول الآتي مجموعات العناصر الانتقالية الرئيسية (عناصر-d) مع تراكيبها الإلكترونية:

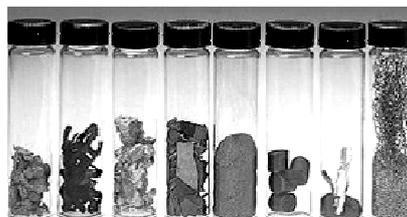
	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB	IB	IIB
	<sub>21</sub> Sc	<sub>22</sub> Ti	<sub>23</sub> V	<sub>24</sub> Cr	<sub>25</sub> Mn	<sub>26</sub> Fe <sub>27</sub> Co <sub>28</sub> Ni	<sub>29</sub> Cu	<sub>30</sub> Zn
4S	2	2	2	1	2	2 2 2	1	2
3d	1	2	3	5	5	6 7 8	10	10

يُلاحظ من الجدول أن عناصر المجموعة IB مثل Cu من العناصر الانتقالية رغم امتلاء المدارات d تماماً ( $3d^{10}4s^1$ ) ويمكن تفسير ذلك أن مداراتها لا تكون ممتلئة كلياً في بعض حالات الأكسدة مثل:  $Cu^{2+}$  يكون  $3d^9$ ، ولذلك تشابه في سلوكها الكيميائي سلوك العناصر الانتقالية. بالمقابل لا يشمل هذا التعريف عناصر المجموعة IIB التي تضم Zn , Cd , Hg لأنها لا تعرف لها أية حالة أكسدة تكون فيها مدارات d غير ممتلئة كلياً (تبقى المدارات d ممتلئة بعشرة إلكترونات)، ولا تشابه بسلوكها سلوك العناصر الانتقالية أيضاً .

أما عناصر المنطقة (f-) فتضم مجموعتي اللانثانيدات (Lanthanides) من Ce(4f) وحتى Lu، والأكتينيدات (Actinides) من Th(5f) حتى Lr. وهي أيضاً عناصر انتقالية تكون مداراتها f غير ممتلئة كلياً (بأربعة عشر إلكترونات) وتدعى بالعناصر الداخلية .

### 9-11-1- الخصائص العامة للعناصر الانتقالية:

إن عناصر d و f معادن ذوات كثافة وقساوة ودرجات انصهار وغلجان مرتفعة بسبب الرابطة القوية بين الشوارد في الشبكة البلورية وناقلة جيدة للحرارة والكهرباء. هناك بعض المعادن الانتقالية خاملة (كمونات مساريها منخفضة) وتتناقص الكهربية (غير منتظمة) في السلسلة الانتقالية الواحدة من اليسار إلى اليمين (مثلاً من السكنديوم إلى النحاس). تشكل خلائط بعضها مع بعض ومع عناصر معدنية أخرى. يوضح الشكل الآتي بعض العناصر الانتقالية:



العناصر الانتقالية من اليسار إلى اليمين: Ti، V، Cr، Mn، Fe، Co، Ni، Cu. تملك العناصر d، f أرقام أكسدة متعددة، ويرتبط رقم الأكسدة الأعلى لعنصر d بعدد الإلكترونات اللازمة للروابط الكيميائية. وبشكل عام في مجموعة ما تملك عناصرها حالات أكسدة متعددة مثل: المجموعتين VIB و VIIIB. فإن أعلى حالة أكسدة تزداد ثباتاً نحو أسفل المجموعة ويقل ثبات حالات الأكسدة الأكثر انخفاضاً. تملك العناصر الانتقالية أنصاف أقطار ذرية صغيرة بالمقارنة بعناصر الجدول الدوري الأخرى. وتزداد في الفصائل من الأعلى إلى الأسفل (بازدياد العدد الذري) وتتناقص في الأدوار من اليسار إلى اليمين. والأقطار الشاردية تزداد في الفصائل من الأعلى إلى الأسفل وتتناقص بالأدوار بازدياد الشحنة الموجبة بسبب الزيادة المتتالية لعدد البروتونات في النواة من اليسار إلى اليمين وأيضاً زيادة عدد الكترونات d و f التي لا تحجب بشكل جيد شحنة النواة عن مدارات الذرة مما يؤدي إلى تقلص مدارات الذرة والشوارد.

تتصف اغلب عناصر المجموعات الانتقالية d بميل كبير لتشكل شوارد معقدة ثابتة، تمتاز معظم معقدات شوارد العناصر الانتقالية في محاليلها المائية بألوانها المتميزة، يبين الجدول (9-18) ألوان بعض الشوارد للعناصر الانتقالية :

**الجدول (9-18) ألوان بعض الشوارد للعناصر الانتقالية**

شاردة	اللون	d-electrons	شاردة	اللون	d-electron
Ti <sup>3+</sup> <sub>(ag)</sub>	أرجواني	3d <sup>1</sup>	Fe <sup>2+</sup> <sub>ag</sub>	أخضر مصفر	3d <sup>6</sup>
V <sup>3+</sup> <sub>(ag)</sub>	أخضر	3d <sup>2</sup>	Co <sup>2+</sup> <sub>ag</sub>	وردي	3d <sup>7</sup>
Cr <sup>3+</sup> <sub>(ag)</sub>	أخضر	3d <sup>3</sup>	Ni <sup>2+</sup> <sub>ag</sub>	أخضر	3d <sup>8</sup>
Mn <sup>2+</sup> <sub>(ag)</sub>	وردي	3d <sup>5</sup>	Cu <sup>2+</sup> <sub>ag</sub>	أزرق	3d <sup>9</sup>
Fe <sup>3+</sup> <sub>(ag)</sub>	أصفر	3d <sup>5</sup>	Zn <sup>2+</sup> <sub>ag</sub>	عديم اللون	3d <sup>10</sup>

وتنتج هذه الألوان نتيجة انتقال الكترونات d بين السويات المنقسمة (مدارات جزيئية رابطة ومدارات معاكسة للرابط) للشوارد المعدنية، وبين هذه السويات والمدارات غير المشبعة من نوع d , f. أما الشوارد التي تملك التركيب الإلكتروني  $d^{10}$  و  $d^0$  (حيث لا يمكن أن تحدث انتقالات من نوع d-d كما في شاردة التوتياء  $Zn^{2+}(d^{10})$  لذلك فهي عديمة اللون.

تختلف الخصائص المغناطيسية للعناصر الانتقالية تبعاً لتركيبها الإلكتروني، فالعناصر التي تحتوي في تركيبها الإلكتروني على الكترونات زوجية تملك خصائص دايا مغناطيسية والعناصر التي تحتوي في تركيبها الإلكتروني على إلكترونات فردية فإنها تملك خصائص بارا مغناطيسية. أما عناصر الحديد والكوبالت والنيكل فهي تملك خصائص مغناطيسية حديدية. وتتميز بقوة جذب كبيرة في الحقل المغناطيسي.

بما أن الفرق في الطاقة الكلية بين الكترونات  $(n-1)d$  والكترونات ns صغير فإن الكترونات كلا هذين النوعين من المدارات تستعمل في التفاعلات الكيميائية ومن ثم تتصف أغلب العناصر الانتقالية بحالات أكسدة متعددة ومتغيرة. وفي الحقيقة أن تعدد حالات الأكسدة يكون في جميع العناصر الانتقالية باستثناء عناصر مجموعة السكندنيوم.

#### 9-11-2- عناصر المجموعة الانتقالية الثانية (IIB):

وهي تتألف من العناصر التوتياء Zn والكادميوم Cd والزنبق Hg. باستثناء الزنبق، فإن كل من التوتياء والكادميوم يشابه عناصر المعادن القلوية الترابية، ويحقق الزنبق حالة الأكسدة (+1) في مركباته .

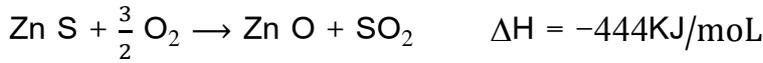
وتتشابه الخصائص الكيميائية للتوتياء والكادميوم لكنها تختلف بشكل كبير عن خصائص الزنبق، بما أن مدارات d تكون مملوءة دوماً في جميع مركبات هذه العناصر، فهي تعتبر من العناصر غير الانتقالية، بينما تعد عناصر النحاس والفضة والذهب (المجموعة IB) تبعاً لهذا المعيار من العناصر الانتقالية، يوضح الجدول (9-19) أهم خصائص عناصر المجموعة (IIB):

الجدول (9-19) أهم خصائص عناصر المجموعة (IIB)

	Zinc Zn	Cadmium Cd	Mercury Hg
العدد الذري	30	48	80
الترتيب الإلكتروني	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
نصف قطر الذرة (Å)	1.33	1.48	1.50
نصف القطر الشاردي Me <sup>2+</sup> (Å)	0.74	0.97	1.10
درجة الانصهار °C	419	321	-38.8
درجة الغليان °C	907	767	357
الكثافة g/Cm <sup>3</sup> (20°C)	7.1	8.6	13.6
ΔH <sub>r</sub> <sup>0</sup> MeCl <sub>2</sub> (KJ/moL)	-414.5	-389.4	-223.6
ΔH <sub>r</sub> <sup>0</sup> MeO (KJ/moL)	-348.2	-254.8	-90.7
ΔE <sub>Me/Me<sup>2+</sup></sub> <sup>0</sup> (V)	-0.76	-0.40	-0.85

#### 9-11-2-1- وجودها في الطبيعة والحصول عليها:

هذه العناصر قليلة الانتشار نسبياً في الطبيعة. يشكل التوتياء 0.02% من وزن القشرة الأرضية، والكاديوم 5×10<sup>-4</sup>% والزنابق بنسبة 5×10<sup>-6</sup>%. يوجد التوتياء في فلزاته منها ZnS و ZnCO<sub>3</sub> و ZnO. أما الكاديوم فيرافق التوتياء في ZnS بشكل CdS. وأما الزنابق فنادر ما يصادف حراً ومركبه الطبيعي هو HgS. يمكن الحصول على التوتياء من أكسدة الكبريتيد كما في التفاعل الآتي:



ثم يُرجع الأكسيد بواسطة الكربون في درجات حرارة 1200°C تبعاً للتفاعل الآتي:



الكادميوم الموجود مع التوتياء يفصل بالتقطير التجزيئي. الزئبق يمكن الحصول عليه من تفاعل تحميص HgS :  

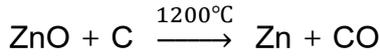
$$\text{HgS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{SO}_2$$
يُفصل الزئبق الناتج بالتقطير .

#### 9-11-2-2- خصائص العناصر وأهم مركباتها:

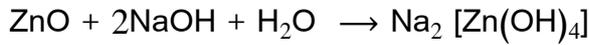
التوتياء والكادميوم معدنان أبيضان يختفي بريقهما في الهواء نتيجة تشكل طبقة قلووية من أكسيد أو كربون المعدن تقي المعدن من التآكل، وهما قليلا القساوة وقابلان للطرائق والتصفية. أما الزئبق فمعدن سائل في درجة الحرارة العادية لا يختفي بريقه في الهواء، وله لون فضي، معامل تمدده الحراري كبير، وناقليته الكهربائية تعادل 1.7% من ناقلية الفضة، أبخرته سامة جداً وكذلك مركباته. جميع هذه العناصر سهلة التبخر إذا قورنت بالمعادن الثقيلة أمثالها.

#### 1- الأكاسيد والهيدروكسيدات:

يتشكل الأكسيدان ZnO و CdO عند تسخين المعدنين بشدة في الهواء أو الأكسجين، أو بتفكك الكربونات أو النترات حرارياً. ZnO مركب أبيض اللون ونصف ناقل ودرجة انصهاره 1975°C، بالتسخين يصبح لونه أصفر، وبالتبريد يعود اللون الأبيض. يُرجع بالكربون في درجة الحرارة العالية تبعاً للتفاعل الآتي:

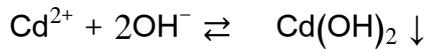


وهو متردد في خصائصه، فيتفاعل مع الحموض و الهيدروكسيدات كما يأتي:



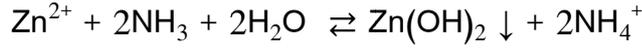
أما CdO فهو نصف ناقل لونه بني ويوجد بشكلين مسحوق وبلوري ويتصاعد عند الدرجة 700°C. لا يتفاعل مع الحموض والأسس .

يمكن ترسيب الهيدروكسيد ين من محاليل أملاح المعدنين بإضافة محاليل قلووية:

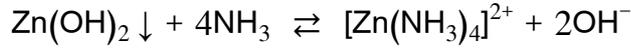


هيدروكسيد التوتياء أكثر ذوباناً من هيدروكسيد الكادميوم (من قيمة جداء الذوبانية لكل منهما)، إذ يعطي هيدروكسيد التوتياء في زيادة من القلويات شاردة

الزنكات  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ . أما مع النشادر فيتم التفاعل الآتي:



وبزيادة النشادر يذوب الراسب مشكلاً معقد رباعي أمين زنكات (II):



أيضاً يذوب هيدروكسيد الكاديوم في زيادة من الأمونيا لتشكيل  $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ .

**2- الكبريتيدات:** وهي أقل الأملاح الشائعة لهذين المعدنين ذوباناً. يمكن ترسيب

CdS الأصفر من محاليل أملاح الكاديوم بواسطة  $H_2S$  حتى بوجود HCl الممدد،

كبريتيد التوتياء أكثر ذوباناً من CdS ويمكن الحصول عليه في محاليل حمضية

ضعيفة أو قلوية، تبعاً للتفاعلين الآتيين:



راسب أبيض



راسب أصفر

ZnS نصف ناقل درجة انصهاره  $1830^\circ C$  عند الضغط  $10.2 \text{ atm}$  ودرجة

غليانه  $1665^\circ C$ . CdS لا يذوب في محلول KCN وهذا ما يميز شاردة  $Cd^{2+}$  عن

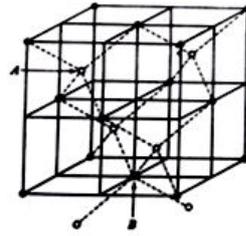
$Cu^{2+}$ ، ولا يذوب في الأسس. يتصاعد CdS في الدرجة  $1380^\circ C$ . يوجد ZnS

بشكلين يعرف أحدهما بالزنك بلند وهو يوجد في الطبيعة ويعتبر من أهم فلزات

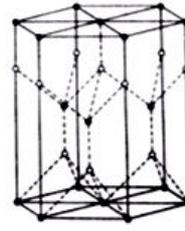
التوتياء وفوق الدرجة  $1020^\circ C$  يتحول هذا الشكل إلى الفورتساييت، أيضاً CdS

يوجد في الشكلين المذكورين تبعاً لدرجة الحرارة، يوضح الشكل (9-30) بنييتي

المركب ZnS:



زنك بلند (ZnS)



فورتساييت (ZnS)

الشكل (9-30) بنييتا المركب ZnS

3- المركبات الهالوجينية لـ **Zn** و **Cd**: الهاليدات الأربعة لكل من Zn و Cd  
يوضح الجدول (9-20) أهم الخصائص الفيزيائية لهاليدات التوتياء :  
الجدول (9-20) أهم الخصائص الفيزيائية لهاليدات التوتياء

المركب	الكثافة	درجة	درجة	الذوبان في	اللون	ملاحظات
	(20°C)	الانصهار	الغليان	الماء (%)		
	(g/Cm <sup>3</sup> )	°C	°C	20 (°C)		
ZnF <sub>2</sub>	4.95	872	1500	11	بلا لون	بلوري شفاف
ZnCl <sub>2</sub>	2.91	318	721	78.7	بلا لون	بلوري
ZnBr <sub>2</sub>	4.219	394	655	81.3	بلا لون	بلوري براق
ZnI <sub>2</sub>	4.736	446	624	81.5	بلا لون	بلوري

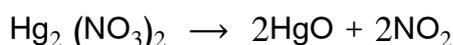
- لا تذوب ZnF<sub>2</sub> و CdF<sub>2</sub> في الماء بشكل جيد، وذلك بسبب أن محاليلها المائية لا تشكل معقدات هالوجينية كما في CdI<sub>2</sub> :



- تذوب هاليدات التوتياء في الماء بشكل جيد، والمحاليل المائية الناتجة ذات صفات حمضية ضعيفة ، وإذا كانت المحاليل مركزة فتملك صفات حمضية قوية حيث يتشكل: H[ZnCl<sub>2</sub> OH] و H<sub>2</sub>[ZnCl<sub>2</sub> (OH)<sub>2</sub>].

يمكن اعتبار بنيات الكلوريدات و البروميديات واليوديدات شبكات متراصة لشوارد الهاليد، وهناك فارق واضح وهو أن شوارد Zn<sup>+2</sup> تحتل الفجوات الرباعية الوجوه بينما تحتل شوارد Cd<sup>+2</sup> الفجوات الثمانية الوجوه.

- أكسيد الزئبق: يمكن الحصول على (II) HgO من تفكك نترات الزئبق كما يأتي:

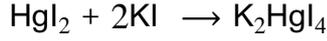


- المركبات الهالوجينية للزئبق (II):

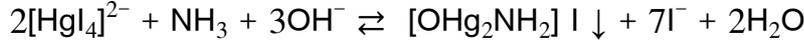


يوريد الزئبق (II) يوجد منه الأحمر والأصفر:

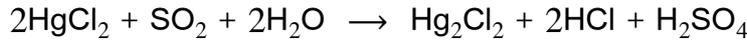
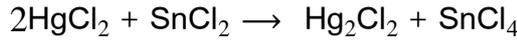
127°C



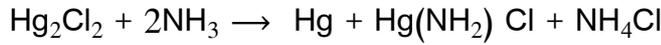
يعرف الناتج بكاشف نسلر (Nessler reagent) ويُستخدم للكشف عن النشادر في الماء ملوناً المحلول بلون احمر برتقالي، كما في التفاعل الآتي:



كلوريد الزئبق (I)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  يعرف بالكالوميل (calomel)، وهو مسحوق أبيض غير منحل، يمكن الحصول عليه بإرجاع  $\text{HgCl}_2$  بواسطة  $\text{SnCl}_2$  في محلول بارد أو بواسطة غاز  $\text{SO}_2$ :



أهم تفاعلات الكالوميل: يتفاعل مع النشادر كما يأتي:



أميدوكلوريد الزئبق (II)

### 9-11-3- عناصر المجموعة الانتقالية الأولى IB:

تضم المجموعة العناصر الآتية: النحاس Cu والفضة Ag والذهب Au. يلاحظ أنها تشبه عناصر المجموعة الرئيسية IA (أحادية التكافؤ)، من حيث الترتيب الإلكتروني  $(n-1)d^{10}ns^1$  ورقم الأكسدة +1 المشترك بينها. إن مركبات الشوارد  $\text{Cu}^{+1}$  و  $\text{Ag}^{+1}$  و  $\text{Au}^{+1}$  ذات خصائص دايا مغناطيسية وهي عديمة اللون وكمونات مساريها القياسية أكبر بكثير من كمونات مساري العناصر القلوية بسبب التجاذب القوي بين نوى العناصر Cu و Ag و Au وطبقاتها الإلكترونية لأن الإلكترونات d لا تحجب تأثير النواة بشكل جيد عن الطبقات الإلكترونية الخارجية. درجات الانصهار والغليان مرتفعة لعناصر IB وكذلك الناقلية الحرارية والكهربائية وغيرها بالمقارنة مع التي للعناصر القلوية IA ويعزى ذلك إلى صغر أنصاف الأقطار الذرية لعناصر المجموعة IB. وتصبح عندها الطبقة الداخلية مكتملة وبالتالي تُصنف في عداد العناصر الانتقالية. يوضح الجدول (9-21) أهم الخصائص الفيزيائية لعناصر المجموعة (IB):

الجدول (9-21) أهم الخصائص الفيزيائية لعناصر المجموعة (IB)

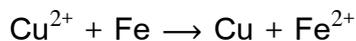
العنصر والرمز والترتيب الإلكتروني	Copper $_{29}\text{Cu}$ [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	Silver $_{47}\text{Ag}$ [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	Gold $_{79}\text{Au}$ [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>		
الكتلة الذرية	63.546	107.86	196.96		
درجة الانصهار °C	1083	960.86	1063		
درجة الغليان °C	2595	2210	2970		
الكثافة (20°C) g/Cm <sup>3</sup>	8.96	10.49	19.32		
نصف القطر الذري (Å)	1.28	1.44	1.44		
نصف القطر الشاردي (Å) Me <sup>1+</sup>	0.96	1.26	1.37		
نصف القطر الشاردي (Å) Me <sup>2+</sup>	0.69	0.89	0.85		
فرق الكمون القياسي $\Delta E^0$ (V)					
$E^0$	Cu/Cu <sup>+</sup>	Cu/Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	Au/Au <sup>+</sup>	Au/Au <sup>3+</sup>
pH = 0	+0.521	+0.34	+ 0.159	+1.691	
					+1.498
pH = 14	-0.358	-0.219	-0.080	-	+ 0.70
$E^0$	Ag/Ag <sup>+</sup>	Ag/Ag <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup> /Ag <sup>2+</sup>	Au <sup>+</sup> /Au <sup>3+</sup>	
pH = 0	+0.7991	+1.390	+1.980	+1.401	
pH = 14	+0.342	+0.473	+0.604	-	

9-11-3-1- وجودها في الطبيعة والحصول عليها:

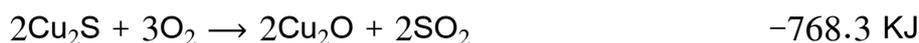
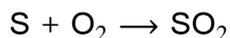
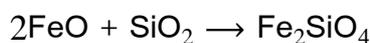
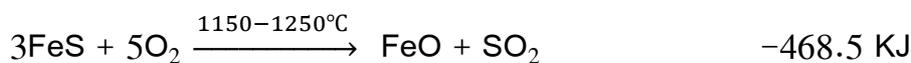
يوجد النحاس بنسبة 0.012% وزناً من القشرة الأرضية، أما الفضة والذهب فهما من العناصر النادرة، يصادف كل من Cu و Ag في مركباتهما أما الذهب فيوجد بشكل حر. من أهم فلزات النحاس: Copper Pyrite بيريت النحاس CuFeS<sub>2</sub> و Cuprite الكوبريت Cu<sub>2</sub>O و Copper glance الكبريتيد Cu<sub>2</sub>S و malachite الملاخيت Cu(OH)<sub>2</sub>. CuCO<sub>3</sub>, أما الفضة فيوجد في المركبات الكبريتيدية مثل:

الأرجنتيت  $Ag_2S$  ويوجد في الهالوجينات مثل:  $AgCl$ . أما الذهب يوجد أحياناً مع فلزات الحديد والرصاص من أهم خاماته:  $AuTe_2$  (Calaverite). ويوجد الذهب بشكل حر مع  $SiO_2$  و البيريت  $FeS_2$ .

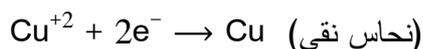
- يمكن الحصول على النحاس بإرجاع النحاس من مركباته بمعدن غير ثمين:



- أو من حرق  $CuFeS_2$  بشكل جزئي فيتم تأكسد الحديد بشكل كامل، إذ يتم فصله بشكل سيليكات الحديد (خبث منصهر)، حيث يطفو هذا الخبث على سطح كتلة منصهرة من  $FeS$  و  $Cu_2S$ . ثم يسخن الباقي وهو مزيج من  $CuO_2$  و  $Cu_2S$  فيتم فصل النحاس وينطلق غاز  $SO_2$  كما في التفاعلات الآتية:



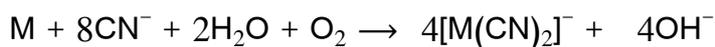
ويتم تنقية النحاس في خلية تحليل كهربائية مسريها من النحاس، تحتوي الخلية على محلول كبريتات النحاس وعند مرور التيار الكهربائي يذوب نحاس الأنود غير النقي ويطرسب على الكاتود تبعاً للتفاعلين الآتيين:



يكون النحاس في الحالة الحرة أحمر اللون. وهو مادة طرية، قساوته 3 في سلم Mohs قابل للسحب والطرائق (أسلاك وصفائح..)، ناقل ممتاز للحرارة والكهرباء.

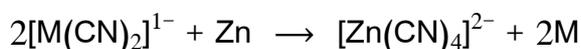
- **الفضة والذهب:** يتم الحصول على جزء كبير من الفضة كنتاج ثانوي في عمليات تعدين المعادن الأخرى وبشكل خاص النحاس والرصاص. إذ تُعالج فلزات الفضة والذهب ويتم استخلاص المعدن بمحلول سيانيد الصوديوم بوجود

الأكسجين (تفاعل السيدنة)، وتشكل الشاردة المعقدة  $[M(CN)_2]^-$  وفق التفاعل الآتي:



حيث إن :  $M = Ag, Au$

ثم تُرجع المعادن من هذه المعقدات بواسطة التوتياء:

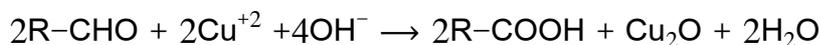


تذوب الفضة في حمض الآزوت المركز وحمض الكبريت المركز والساخن، بينما يذوب الذهب في الماء الملكي. ثم يتم تنقية كل من  $Ag$  و  $Au$  بالتحليل الكهربائي. الفضة معدن أبيض صقيل لمّاع ولين، وهو قابل للتصفيح والسحب. درجة انصهاره  $961^\circ C$  ويملك ناقلية كهربائية وحرارية أعلى من جميع العناصر. فعاليته الكيميائية أقل من النحاس. أما الذهب معدن أصفر لين، درجة انصهاره  $1063^\circ C$  وله أعلى قابلية للسحب والتصفيح بين جميع العناصر. غير فعال كيميائياً.

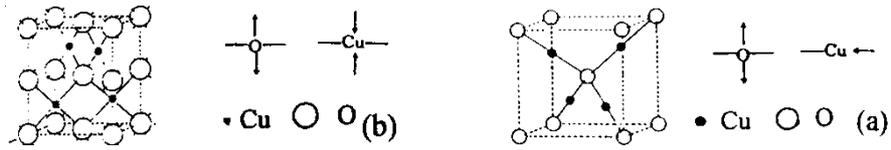
#### 9-11-3-2- أهم مركبات العناصر وتفاعلاتها:

##### - أكسيد النحاس (I) $Cu_2O$ وأكسيد النحاس (II) $CuO$

يمكن الحصول على الأكسيد  $Cu_2O$  بإرجاع الشاردة  $Cu^{+2}$  بواسطة الألدريد تبعاً للتفاعل الآتي:

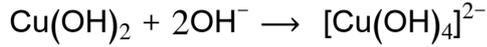
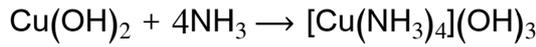
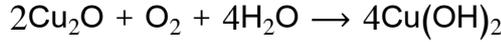


ينصهر  $Cu_2O$  في الدرجة  $1230^\circ C$  وهو نصف ناقل وله بنية مكعبة تشكل فيها ذرات النحاس شبكة مكعبية. وكل ذرة أكسجين تقع في مركز رباعي وجوه تشكل رؤوسه ذرات من النحاس، وكل ذرة نحاس تقع بين ذرتي أكسجين بشكل خطي. وفي الأكسيد  $CuO$  تقع ذرات الأكسجين في مركز رباعي وجوه تشكل ذرات النحاس رؤوسه، وكل ذرة نحاس تقع في مركز مربع مستو تشكل ذرات النحاس رؤوسه، ولكن البنية مشوهة قليلاً. كما هو موضح في الشكل (9-31):

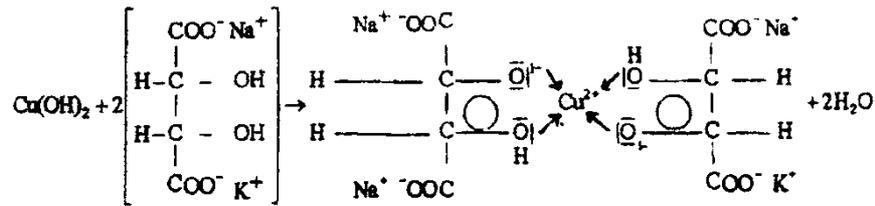
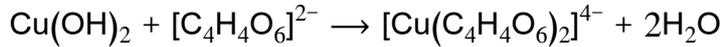


الشكل (9-31) الخلية الأساسية لكل من  $\text{Cu}_2\text{O}$  و  $\text{CuO}$

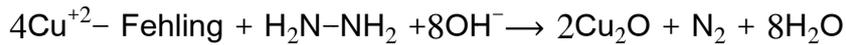
من تفاعلات أكسيد النحاس (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  الآتية:



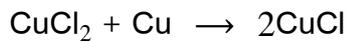
يذوب المركب  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  السليلوز ويتشكل حرير النحاس الاصطناعي. يتفاعل  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  مع محلول طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم  $\text{KNa} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ليشكل محلولاً لونه أزرق غامق يعرف بمحلول فهلنغ، تبعاً للتفاعل الآتي:



وعند معالجة محلول فهلنغ مع مواد مثل الهيدرازين أو الأسيت ألدهيد وغيرها، فإنه يتشكل راسب أصفر من  $\text{CuOH(I)}$  الذي يتحول بالغليان إلى  $\text{Cu}_2\text{O(I)}$  ذي اللون الأحمر:

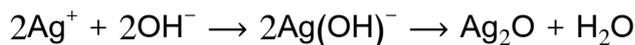


- كلوريد النحاس (I)  $\text{CuCl(I)}$ : يُستحصل تبعاً للتفاعل الآتي :

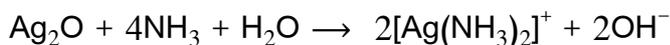


- كربونات النحاس (II): غير معروف في الطبيعة إلا على نحو كربونات هيدروكسيدية  $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$  ملاخيت ولكن تركيبها غير ثابت، وهو من الأحجار الكريمة ولونه أخضر فاتح .

- أكسيد الفضة (I)  $\text{Ag}_2\text{O}$ : يمكن الحصول عليه تبعاً للتفاعل الآتي:



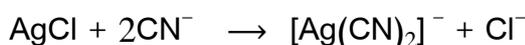
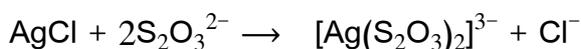
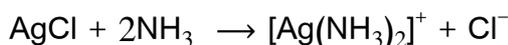
يذوب الأكسيد في محلول النشادر:



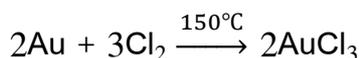
- أكسيد الذهب (I)  $\text{Au}_2\text{O}$ :



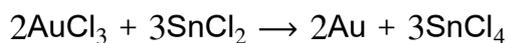
- كلوريد الفضة (I)  $\text{AgCl}$ : درجة انصهاره  $455^\circ\text{C}$  و غليانه  $1550^\circ\text{C}$ . راسب أبيض يشبه الجبنة الذي يصبح أسود اللون في الهواء، يذوب في النشادر وفي ثيو الكبريتات ومحاليل السيانيد كما يأتي:



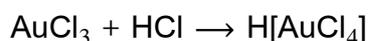
- كلوريد الذهب (III)  $\text{AuCl}_3$ :



- يتفاعل  $\text{AuCl}_3$  مع كلوريد القصدير في وسط حمضي:



- ومع زيادة من  $\text{HX}$  حيث  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}..$  تتشكل معقدات مستوية مربعة:



إن مركبات الذهب (III) مستقرة أكثر بكثير من مركبات النحاس (III) وكذلك الفضة (III).

#### 9-11-4- عناصر المجموعة الانتقالية الثامنة (VIII B):

تشمل المجموعة الانتقالية (VIII B) العناصر التسعة الآتية المكونة لما يعرف بالثلاثيات الانتقالية:

الثلاثية الأولى (3d)	Fe	Co	Ni
الثلاثية الثانية (4d)	Ru	Rh	Pd
الثلاثية الثالثة (5d)	Os	Ir	Pt

لعناصر الثلاثية الانتقالية الأولى التراكيب الإلكترونية التكافئية الآتية:  
 $Ni\ 3d^84s^2$  ,  $Co\ 3d^74s^2$  ,  $Fe\ 3d^64s^2$  . أكثر درجات الأكسدة انتشاراً هي  $2+$  و  $3+$  للحديد والكوبالت و  $2+$  للنكل. أما في درجات الأكسدة الأعلى فيكون الحديد أقل استقراراً على عكس الروتينيوم والأوسميوم. وقد قسمت المجموعة (VIII B) أفقياً بسبب التشابه الكبير في خصائص العناصر المتجاور بعضها مع بعض. أما التشابه عمودياً فيوجد في الثلاثيات الثانية والثالثة لذلك سميت عناصرها بالمعادن البلاتينية. أما عناصر الثلاثية الأولى فتدعى بزمرة الحديد. وتتميز جميع عناصر المجموعة (VIII B) بتشكيل معقدات متعددة مع  $NH_3$  و  $CO$  و  $NO$  و  $CN^-$ ، تتميز عناصر المجموعة (VIII B) بخصائص معدنية واضحة فهي تملك لوناً معدنياً أبيض وفي بعضها الآخر لونها رمادي، ودرجات انصهار وغلجان عالية وحجم ذري منخفض. يبين الجدول (9-22) أهم الخصائص الفيزيائية للحديد والكوبالت والنيكل :

الجدول (9-22) أهم الخصائص الفيزيائية للحديد والكوبالت والنيكل

العنصر والرمز والترتيب الإلكتروني	Fe <sub>26</sub> Iron [Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	Co <sub>27</sub> Cobalt [Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	Ni <sub>28</sub> Nickel [Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
الكتلة الذرية	55,854	58,933	58,693
درجة الانصهار °C	1535	1480	1455
درجة الغليان °C	3200	3185	3350
الكثافة Cm/g <sup>3</sup> (20°C)	7,86	8,7	8,9
نصف القطر الذري (Å)	1,26	1,25	1,24
نصف القطر الشاردي (Å) Me <sup>2+</sup>	0,76	0,78	0,78
نصف القطر الشاردي (Å) Me <sup>2+</sup>	0.64	0,63	0,62
فرق الكمون القياسي (فولت) M/M <sup>2+</sup>	-0.44	-0.28	-0.25
M <sup>2+</sup> /M <sup>3+</sup>	-0.77	+1.84	-
كمون التشرّد : ev : الأول	7,87	7,86	7,633
الثاني	16,11	17,31	18,15
الثالث	43,43	-	35,16

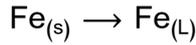
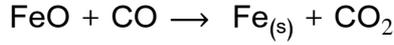
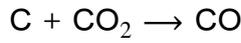
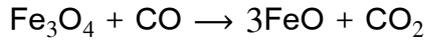
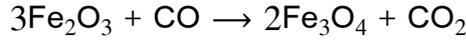
9-11-4-1- وجودها و الحصول عليها:

يأتي الحديد في المرتبة الثانية بين المعادن من حيث انتشاره في القشرة الأرضية بعد الألمنيوم حيث يؤلف 4.75% منها، وفي المرتبة الرابعة بين العناصر. أهم خاماته: الهيماتيت (hematite) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> والمغنيتيت (magnetite) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> والليمونيت (Limonite) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O والسيديريت (Siderite) FeCO<sub>3</sub>

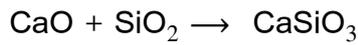
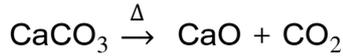
والبيريت (pyrite)  $FeS_2$ ، يستخدم  $FeS_2$  في الحصول على حمض الكبريت .

#### - الحصول على الحديد:

يعتمد مبدأ استحصال الحديد على إرجاع أكاسيده بوساطة الكربون في فرن نفخ أو ما يعرف بالفرن العالي، يتم إدخال مزيج من أكاسيد الحديد وفحم الكوك والحجارة الكلسية من أعلى الفرن، في حالة استخدام فلز (السيديريت)  $FeCO_3$ ، يشوى أولاً خارج الفرن لتحويله إلى  $Fe_2O_3$ . ويرسل من أسفل الفرن هواء حار فيحترق الفحم ويتصاعد غاز  $CO_2$  في ما بين  $900-1200^\circ C$  ثم يرجع بالفحم متحولاً إلى  $CO$ ، والذي بدوره يرجع أكاسيد الحديد في الدرجة  $600^\circ C$ ، تبعاً للتفاعلات الآتية :



وبالرغم من أن درجة انصهار الحديد النقي تبلغ ( $1528^\circ C$ ) فإن الحديد المتحول الذي يحوي نسبة عالية من الكربون ينصهر في الجزء السفلي من الفرن حيث  $1200^\circ C$  (وجود الكربون في الحديد يخفض درجة انصهاره) لذلك تتشكل في أسفل الفرن طبقتان سائلتان: طبقة ثقيلة تحوي الحديد المصهور مشوباً بالكربون، وطبقة خفيفة هي الخبث يتكون معظمها من سيليكات الكالسيوم التي تقي الحديد من الأكسدة بالهواء المنفوخ الساخن كما يوضحها التفاعلات الآتية:

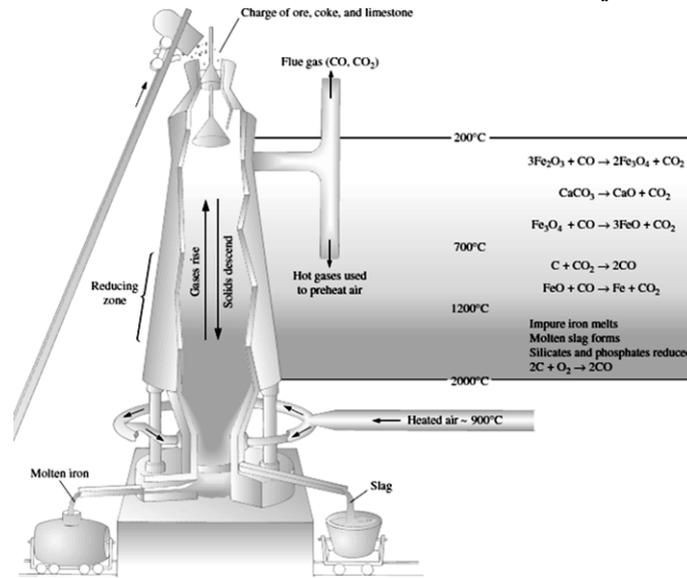


يعرف الحديد الناتج عن الفرن العالي بحديد الصب الذي يحوي حوالي 4% كربون وحوالي 0.5% من كل من S و P و Si. يؤدي وجود هذه الشوائب إلى نقصان درجة انصهاره حتى  $1200^\circ C$  ويجعله سهل الكسر. وإذا كانت نسبة الكربون ما بين 0.2-1.7% فيدعى بالفولاذ وإذا قلت نسبة الكربون عن 0.2% فيدعى

بالحديد المطاوع أو اللين. ويحصل على الفولاذ بدءاً من حديد الصب بتخليصه من الكربون بطريقة بسمر أو بطريقة مرتن .

طريقة بسمر: تتم بأكسدة الكربون وذلك بصهر حديد الصب أو إرسال تيار من الهواء خلاله فيحترق الكربون، فتكون نسبة الكربون عندها أقل من 0.3% وزناً . أما طريقة مرتن: فتتلخص بصهر مزيج من حديد الصب والفلز مع بقايا المعدات والقطع الحديدية الصدئة، ويتم احتراق الكربون بوساطة أكسجين الهواء المرسل في الهواء والأكسجين الموجود في الفلز والصدأ. ويمكن التحكم بنوع الحديد الناتج بتغيير نسب العناصر الداخلية في المزيج الأولي .يوضح الشكل (9-32) مقطعاً

مبسّطاً للفرن العالي من أجل الحصول على الحديد :



الشكل (9-32) مقطع مبسط للفرن العالي من أجل الحصول على الحديد

يمكن الحصول على حديد نقي بعدة طرائق منها: التفكك الحراري لخماسي كربونيل الحديد  $Fe(CO)_5$ ، أو إرجاع  $FeO$  النقي بالهيدروجين أو بالتحلل الكهربائي لمحاليل الحديد.

الحديد النقي معدن أبيض لامع وهو عنصر متوسط النشاط كيميائياً. يستخدم في مجالات صناعية متعددة كصناعة الآلات والأجهزة وغيرها .

للحديد عدة أشكال بلورية تبعاً لدرجة الحرارة ، ففي درجات الحرارة التي لا تتجاوز  $(910^{\circ}C)$  يكون الحديد في الحالة البلورية  $\alpha$  (بنية مكعب مركزي)، وفي

المجال (910-1400°C) يصبح في الحالة البلورية  $\gamma$  (مكعب متمركز الوجوه) ويتحول إلى الشكل  $\delta$  ذي البنية البلورية الموافقة للحديد  $\alpha$  وذلك في الدرجة الأعلى من 1400°C. ويكون الحديد  $\alpha$  ذا مغناطيسية حديدية حتى الدرجة 769°C (نقطة كوري)، وبعدها يصبح ذا مغناطيسية بارا مع بقاء شكله البلوري حتى الدرجة 910°C، ويسمى بالحديد  $\beta$  في المجال بين 910°C - 769.

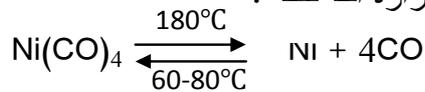
- الكوبالت أقل انتشاراً بكثير من الحديد فهو يؤلف 0.002% من وزن القشرة الأرضية. أهم خاماته: السمالتييت (Smaltite)  $\text{CoAs}_2$  والكوبالتييت (Cobaltite)  $\text{CoAsS}$ .

يتم الحصول على الكوبالت بصهر خاماته مثل  $\text{CoAsS}$  مع كربونات أو نترتيت الصوديوم بوجود الهواء، ثم بإضافة  $\text{SiO}_2$  فيتحول الكوبالت إلى  $\text{Co}_3\text{O}_4$  وليشكل  $\text{SiO}_2$  خبثاً يمكن التخلص منه مع الشوائب مثل مركبات الحديد والزرنيخ. يرجع الأكسيد  $\text{Co}_3\text{O}_4$  بواسطة الألمنيوم أو الكربون.

الكوبالت معدن قاس ورمادي اللون (قساوته 5,5 في سلم Mohs)، للكوبالت شكلان تآصليان  $\alpha - \text{Co}$  وله بنية شبكية بلورية سداسية وهو مستقر حتى الدرجة 480°C وفوق هذه الدرجة يتشكل  $\beta - \text{Co}$  حيث يكون له بنية شبكية بلورية مكعبية مركزية الوجوه.

- النيكل قليل الانتشار نسبياً فهو يؤلف حوالي 0.02% من القشرة الأرضية، ويوجد بشكل مرافق للزرنيخ والأنتيموان والكبريت كما في  $\text{NiS}$  و  $\text{NiAs}$  و  $\text{NiSb}$ . أهم خاماته البنتلانديت (pentlandite)  $\text{NiS} \cdot 2\text{FeS}$ .

- يمكن الحصول عليه بأكسدة  $\text{NiS} \cdot 2\text{FeS}$  بوجود  $\text{SiO}_2$ ، التي تتفاعل مع  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  الناتج الذي يتم التخلص منه فيبقى  $\text{NiO}$ ، يمكن الحصول على النيكل النقي بعد إرجاع  $\text{NiO}$  بواسطة أول أكسيد الكربون  $\text{CO}$  إذ يتشكل الكربونيل الطيار  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  الذي يتفكك في درجات الحرارة المنخفضة:



يمكن بهذه الطريقة الحصول على النيكل بنقاوة 99.99%.

النيكل معدن أبيض فضي، قساوته 3.8 في سلم Mohs، يملك رقم الأكسدة الثنائي في معظم مركباته، وهو قابل للطرائق والتصفية والسحب والتلميع. للنيكل

فعالية كيميائية أقل من فعالية الحديد والكوبالت. النيكل يقاوم تأثير الهواء والماء في درجات الحرارة العادية إذا لم يكن مسحوقاً ناعماً ولذلك يُستخدم في تلبس المعادن كهربائياً .

#### 9-11-4-2- أهم مركبات العناصر وتفاعلاتها:

- مركبات الحديد (II): نذكر منها:

FeO: مسحوق أسود اللون، يستحصل عليه من تفكك أكسالات الحديد بالتسخين



لا ينحل في الماء أو القلويات، لكنه ينحل في محاليل الحموض:

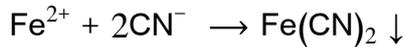


للشاردة  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  بنية ثماني وجوه، وهي خضراء اللون.

وهو عديم الانحلال في الماء و الهيدروكسيدات لكنه ينحل في الحموض.

$\text{Fe}(\text{CN})_2$ : يمكن الحصول عليه بإضافة سيانيد معدن قلوي إلى محلول الملح

الموافق، حيث يتشكل راسب بني، كما في التفاعل الآتي :

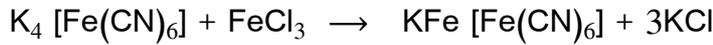


يذوب الراسب في مزيد من محلول  $\text{KCN}^-$  مكوناً  $\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$  أصفر اللون.

عند إضافة كمية مكافئة من  $\text{FeCl}_3$  إلى محلول  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  يتشكل راسب

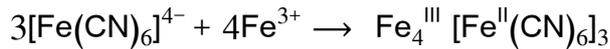
أزرق غامق يعرف بأزرق بروسيا ( Prussian's blue ) الذواب، تبعاً للتفاعل

الآتي:



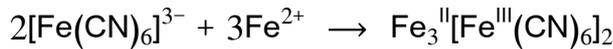
ولكن مع إضافة المزيد من  $\text{FeCl}_3$  يتشكل أزرق بروسيا غير الذواب، كما في

التفاعل الآتي:

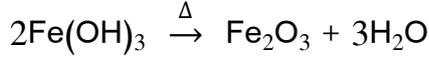


إن أزرق بروسيا غير الذواب يشابه أزرق تورنيل ( غير الذواب ) Turnbull's

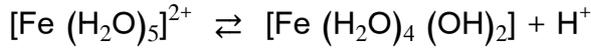
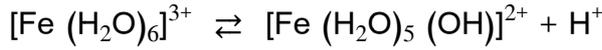
Blue الناتج من تفاعل  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  مع مزيد من  $\text{FeSO}_4$ ، وفق التفاعل الآتي:



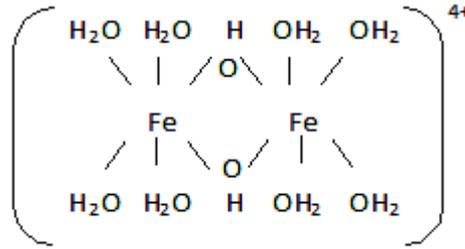
- مركبات الحديد (III): أهمها: أكسيد الحديد  $Fe_2O_3$  وهيدروكسيد الحديد  $Fe(OH)_3$  والهالوجينات  $FeX_3$  وغيرها. يُستحصل الأكسيد من تفكك الهيدروكسيد بالتسخين :



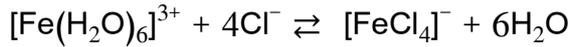
لا ينحل الأكسيد في الماء. ولكنه ينحل في الحموض بشكل جيد وبشكل ضعيف في القلويات القوية. تشكل أملاح الحديد عند (PH = 0) الشاردة المعقدة  $[Fe (H_2O)_6]^{3+}$  ذات اللون الأصفر، والتي تخضع في الماء لتفاعلات الحلمة لتالية :



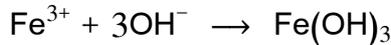
وللشاردة المعقدة، البنية حيث إنها من المعقدات الثنائية النوى وترتبط بجسر هيدروكسيلي:



في الوسط القلوي تتزاح التفاعلات نحو اليمين ويطرسب هيدروكسيد الحديد (III) غير البلوري بشكل كتلة هلامية حمراء بنية اللون وفي وسط حمض HCl المقوى تتشكل الشاردة  $FeCl_4^-$  ذات اللون الأصفر البرتقالية:



$Fe(OH)_3$ : يمكن الحصول عليه بإضافة هيدروكسيد قلوي إلى محلول الملح  $Fe^{3+}$  فيتشكل راسب غروي هلامي بني اللون تبعاً للتفاعل الآتي:



ويفضل كتابة الراسب على الشكل  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$  ويحوي قسماً منه على  $FeO(OH)$ .

**FeCl<sub>3</sub>**: يتبلور مع (6) جزيئات ماء فتكون صيغته الحقيقية  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_3$  وهو عبارة عن بلورات صفراء اللون تملك بنية فراغية ثمانية الوجوه، حيث عدد تساند الحديد 6.

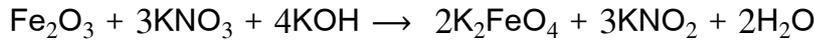
**Fe(CN)<sub>3</sub>**: وهو مركب غير معروف . فمركبات الحديد السيانيدية لا توجد إلا بشكل معقدات أهمها: معقد هيكسا سيانو فرات (III) البوتاسيوم  $[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{K}_3$   
 $2\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{K}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{KCl}$   
 للمعقد أهمية كبيرة إذ يمكن بواسطته الكشف عن شوارد  $\text{Fe}^{2+}$  حيث يشكل معها معقد أزرق اللون يعرف بأزرق تورنبل:



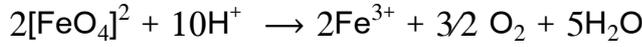
وتتفاعل الشاردة  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  مع كبريتات الحديد (III) معطية راسباً بنياً تبعاً للتفاعل الآتي:



- مركبات الحديد (IV) و (V): وهي قليلة جداً يعرف منها: شاردة رباعي أكسو الفرات  $[\text{FeO}_4]^{2-}$  والتي تتشكل نتيجة أكسدة أكسيد المعدن المميه  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  في محلول قلوي مركز بواسطة الكلور. أو صهر الأكسيد في وسط قلوي مركز بوجود حمض الآزوت تبعاً للتفاعل الآتي:

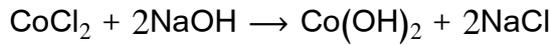


والنواتج مستقر في المحاليل القلوية لكنه يتفكك في المحاليل المعتدلة والحامضية:



- مركبات الكوبالت:

- مركبات الكوبالت (II)  $\text{Co}^{2+}$ : نذكر منها: أكسيد الكوبالت  $\text{CoO}$  وهيدروكسيد الكوبالت  $\text{Co}(\text{OH})_2$  وكبريتيد الكوبالت  $\text{Co S}$  ونترات الكوبالت  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  وغيرها يمكن الحصول على الهيدروكسيد تبعاً للتفاعل الآتي :

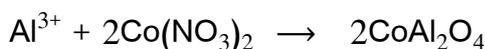


$\text{Co}(\text{OH})_2$  راسب بلون وردي وقليل الذوبان بالماء ولكنه يذوب في القلويات المركزة ليعطي الشاردة المعقدة  $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{4-}$  وهي ذات لون أزرق. ويعطي  $\text{Co}(\text{OH})_2$  مع الحموض أملاحاً سداسية الماء:  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_2$ ، وللشاردة

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$  لون أحمر يتأكسد  $Co(OH)_2$  ببطء في الهواء ليتحول إلى  $Co_2O_3 \cdot XH_2O$  ذي اللون البني. تتميز أملاح الكوبالت المميّه بلون أحمر أو وردي، وتوجد الشاردة المعقدة  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  في كثير من الأملاح مثل:  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  و  $Co(NO_3)_2 \cdot H_2O$  و  $CoX_2 \cdot 6H_2O$  يتعلق لون هذه البلورات بعدد جزيئات الماء .

فمثلاً :  $CoCl_2 \cdot 4H_2O$  ذو لون أحمر  
أما  $CoCl_2 \cdot 2H_2O$  فهو بنفسجي اللون  
و  $CoCl_2$  لونه أزرق فاتح

وتتفاعل نترات الكوبالت مع كل من كبريتات الألمنيوم مع أكسيد التوتياء والأكسجين في الدرجة  $800 - 900^\circ C$  تبعاً للتفاعلين الآتيين :

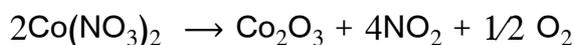


Thenard's blue أزرق تينارد

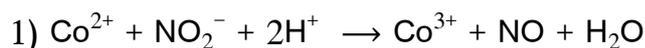


Rimma'n green أخضر ريمان

- مركبات الكوبالت (III): نذكر منها: أكسيد الكوبالت  $Co_2O_3$  وكبريتات الكوبالت (III)  $Co_2(SO_4)_3$  وهيدروكسيد الكوبالت (III)  $Co(OH)_3$ . يمكن الحصول على أكسيد الكوبالت  $Co_2O_3$  من التسخين البطيء لنترات الكوبالت (II) تبعاً للتفاعل الآتي:



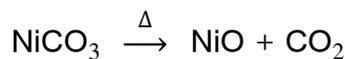
ويمكن أكسدة  $Co^{2+}$  بواسطة النتريت  $NO_2^-$  في حمض الخل بوجود شوارد  $K^+$  تبعاً للتفاعلين الآتيين:



يستخدم التفاعل (2) للكشف عن البوتاسيوم في المحاليل المائية والذي يشكل راسباً أصفر من  $K_3 [Co(NO_2)_6]$ .

- أهم مركبات النيكل:

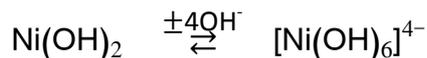
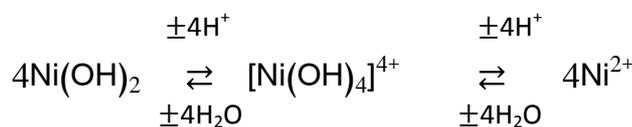
- مركبات النيكل (II): يوجد النيكل (II) في عدد كبير من المركبات، وحالة الأكسدة (II) هي الحالة الوحيدة ذات الأهمية في كيمياء النيكل المائية، وهي أيضاً الوحيدة المهمة في كيميائه اللامائية باستثناء بعض معقداته في حالات أكسدة أخرى. أهم مركباته: أكسيد النيكل NiO و هيدروكسيد النيكل Ni(OH)<sub>2</sub> وهاليدات النيكل NiX<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O، باستثناء الفلور NiF<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O وهناك أيضاً عددٌ من الأملاح مثل الكبريتات و النترات والكربونات المميهة، وهي ذوابة في الماء عدا الكربونات. يتم الحصول على أكسيد النيكل من تفكك الكربونات:



وهو مادة صلبة خضراء لها بنية الملح الصخري، ولا يذوب في الماء ولكنه يذوب بسرعة في الحموض .

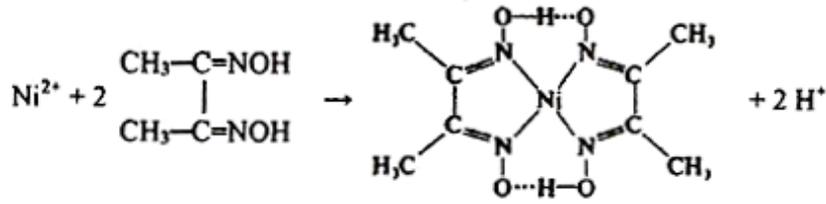
أما الهيدروكسيد Ni(OH)<sub>2</sub> فيمكن ترسيبه من المحاليل المائية للأملاح النيكل (II) بإضافة هيدروكسيد معدن قلوي ويكون على شكل كتلة هلامية خضراء منتفخة. لا يذوب الهيدروكسيد في الماء ولكنه يذوب بسرعة في الحموض، وأيضاً في محلول الأمونيا مشكلاً المعقد [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub> .

الصفات الحمضية للمركب Ni(OH)<sub>2</sub> ضعيفة لدرجة أنه لا يشكل إلا في نهاية المجال القلوي معقدات هيدروكسو، وفي المجال القلوي غير ذواب:



يؤكسد NiO(OH) في الوسط الحمضي أكسجين الماء إلى O<sub>2</sub> ولذلك لا وجود لشاردة سداسي ماء النيكل (III) ولا للأملاح النيكل (III) .

ويمكن تحديد النيكل كميّاً وكيميّاً بترسيبه بنتائلي أستيل ثاني الأوكسيم بشكل راسب أحمر وردي وفق التفاعل الآتي :



ويتميز معقد النيكل مع ثاني أستيل ثاني الأوكسيم باستقرارية عالية وصعوبة ذوبانه ونشير إلى أن معقد  $\text{Fe}^{2+}$  ذواب في الماء بلون أحمر. ولا يشكل الكوبالت راسباً مع هذا الكاشف مما يساعد على فصل Ni عن CO. ويمكن تعيين النيكل أيضاً بوساطة ترسيبه على شكل أكسيد  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  بمزيج من KOH وماء البروم ومن ثم بوزن NiO الناتج من تسخين الراسب .

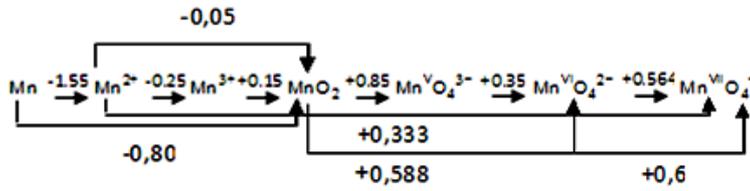
### 9-11-5- المنغنيز (Manganese) من المجموعة الانتقالية السابعة (VIIB)

وهي تتألف من المنغنيز Mn وعنصري التكنيسيوم Te والرينيوم Re. تحوي في طبقتها الإلكترونية الخارجية إلكترونين S وفي الطبقة d خمسة إلكترونات مثل:  $25\text{Mn } 3d^5 4s^2$ . وبالآتي فإنها تأخذ أرقام أكسدة من الواحد حتى السبعة (نظيراً). ويزداد ثبات التكافؤات العظمى وينقص ثبات التكافؤات الدنيا عند الانتقال من Mn حتى الرينيوم. فالتكافؤ (2) هو المستقر بالنسبة لـ Mn، في حين التكافؤ (V) هو المستقر بالنسبة لـ TC و Re. لهذا يعتبر  $\text{KMnO}_4$  من المؤكسدات القوية، وتتعلق استقرارية مركبات المنغنيز (+2) و (+7) في الماء بالـ PH وذوبان المركب وكمونات المساري القياسية للشوارد والجزينات المرافقة . يمكن بيان حالات الأكسدة المختلفة للمنغنيز وقيم الكمونات الموافقة في الأوساط الحامضية والقلوية:

في الوسط الحامضي:



أما في الوسط القلوي فلدينا:



يوضح الجدول (9-23) أهم الخصائص الفيزيائية للمنغنيز:

الجدول (9-23) أهم الخصائص الفيزيائية للمنغنيز

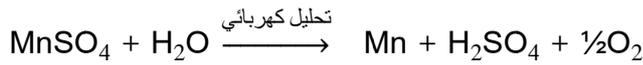
المنغنيز Mn	الوزن الذري العدد الذري	الكثافة g/cm <sup>3</sup>	درجة الانصهار °C	درجة الغليان °C	نصف القطر الذري Å	نصف القطر الشاردي Å	كمون التشرد (ev)
	54,9	7,21	1247	203	1,295	0.80 M <sup>2+</sup>	7.43
	25			0		0.66 M <sup>3+</sup>	15.23
							33,69
							52

9-11-5-1 وجوده - الحصول عليه:

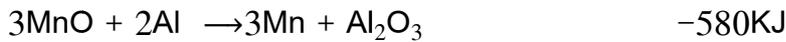
يشكل المنغنيز 0.09% من كتلة القشرة الأرضية، من بين المعادن الثقيلة، الحديد فقط أكثر انتشاراً منه. ولا يمكن أن يوجد حراً وإنما في خاماته، أهمها: البيروكسيد MnO<sub>2</sub> والمنغنيت Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O والبرونايت Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> والكبريتيد MnS والكربونات MnCO<sub>3</sub> والرودوناييت MnSiO<sub>3</sub>.

المنغنيز مشابه تقريباً للحديد في خصائصه الفيزيائية و الكيميائية والاختلاف الرئيسي بينهما هو أن المنغنيز أكثر قساوة وأسهل كسراً، المنغنيز معدن فعال وهو يحرر الهيدروجين من محاليل الحموض الممددة متحولاً إلى Mn<sup>+2</sup>.

يُستحصل المنغنيز من التحليل الكهربائي لمحاليل خاماته مثل MnSO<sub>4</sub>:



أو بإرجاع خاماته مثل MnO بالألمنيوم أو السيليكون:

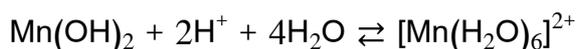
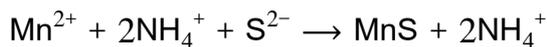
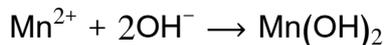
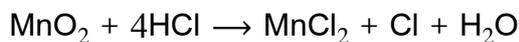
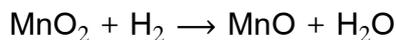


لا يمكن الحصول على المنغنيز بإرجاع أكسيده بفحم الكوك وذلك بسبب تشكل

منغنيز غني بكربيد المنغنيز (Mn<sub>3</sub>C).

### 9-11-5-2 - أهم مركبات المنغنيز و تفاعلاتها:

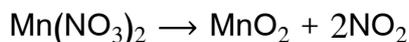
- مركبات المنغنيز  $Mn^{2+}$  نذكر منها:  $MnO$  و  $Mn(OH)_2$  و  $MnCl_2$  و  $MnSO_4$  و  $MnS$  تُعدّ درجة الأكسدة (+2) للمنغنيز الأكثر ثباتاً والأكثر أهمية له. يمكن الحصول عليها تبعاً للتفاعلات الآتية:



- مركبات المنغنيز  $Mn^{3+}$ : أهمها الأكسيد  $Mn_2O_3$  والهيدروكسيد  $Mn(OH)_3$ . يوجد الأكسيد في الطبيعة، ويُستحصل عليه من تسخين الهيدروكسيد في درجة الحرارة المرتفعة أو بتسخين الأكسيد  $MnO_2$  إلى درجة حرارة  $880^\circ C$  كما في التفاعل الآتي:

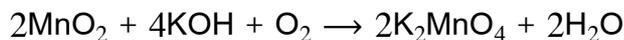


- مركبات المنغنيز  $Mn^{4+}$ : أهمها  $MnO_2$ ،  $Mn(OH)_4$ ،  $MnCl_4$ .  $MnO_2$  أثبت أكاسيد المنغنيز في الشروط العادية وذلك بسبب ضعف انحلاله. يُحصل على  $MnO_2$  بتسخين  $Mn(NO_3)_2$  في درجة حرارة  $350^\circ C$  كما في التفاعل الآتي:



- يُعتبر من المؤكسدات القوية حيث يمكن أن يتحول إلى  $Mn_2O_3$  في درجات الحرارة العالية.

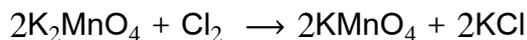
- مركبات المنغنيز  $Mn^{6+}$ : يُعرف المنغنيز (VI) فقط في ملح منغنات البوتاسيوم  $K_2MnO_4$  ذي اللون الأخضر الغامق، والذي يُحصل بصهر أكسيد المنغنيز  $MnO_2$  مع  $KOH$  بوجود الأكسجين وفق التفاعل الآتي:



في الوسط الحمضي تتحول الشاردة  $MnO_4^{2-}$  إلى أكسيد المنغنيز والبرمنغنات كما في التفاعل الآتي:



للمنغنات دور مؤكسد قوي فهي تُرجع إلى  $\text{MnO}_2$  في الوسط القلوي. أما بوجود المؤكسدات الأكثر قوة منها مثل الكلور فإنها تتأكسد إلى فوق المنغنات :



- **مركبات المنغنيز  $\text{Mn}^{7+}$** : أهم مركبات المنغنيز (VII) هي أملاح شاردة البرمنغنات  $\text{MnO}_4^-$ . وخاصة برمنغنات البوتاسيوم  $\text{KMnO}_4$  التي تستعمل على نطاق واسع كعامل مؤكسد في التحليل الحجمي حيث تجري التفاعلات في محلول حمضي باستعمال حمض الكبريت الممدد. لا يستعمل  $\text{HCl}$  لأنه يتأكسد بالبرمنغنات ويطلق الكلور.

- تتفكك فوق المنغنات عند التسخين للدرجة  $200^\circ\text{C}$  وفق التفاعل الآتي:



- تتفكك البرمنغنات بسرعة في الوسط الحمضي :



وفي المحاليل القلوية تكون ثابتة نسبياً. وعند زيادة الحمض في المحلول فإن الشاردة  $\text{MnO}_4^-$  تُرجع إلى  $\text{Mn}^{2+}$  ويزول اللون البنفسجي :



أما في الأوساط المعتدلة أو الضعيفة القلوية يتم الحصول على الشاردة  $\text{Mn}^{4+}$  :



### 9-11-6- الكروم (Chromium) من المجموعة الانتقالية السادسة (VIB)

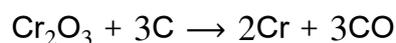
تشمل هذه المجموعة الكروم Cr والموليبيديوم Mo والتنجستين W. للكروم البنية الإلكترونية  $3d^54s^1$  ويمكن أن يأخذ أرقام الأكسدة من  $2+$  حتى  $6+$ . يزداد ثبات درجة الأكسدة العليا عند الانتقال نحو أسفل المجموعة. رقم الأكسدة  $(3+)$  هو الثابت والمهم بالنسبة للكروم في المجموعة وبالآتي تتناقص الخصائص الحمضية للأكاسيد وتزداد الخصائص القلوية لها عند الانتقال من أعلى إلى أسفل المجموعة. يبين الجدول (9-24) أهم الخصائص الفيزيائية للكروم:

الجدول (9-24) أهم الخصائص الفيزيائية للكروم

العنصر والعدد الذري	$^{24}\text{Cr}$ Chromium
إلكترونات التكافؤ	$3d^5 4s^1$
الكهرسلبية	1,56
درجتا الانصهار/والغليان [°C]	2640/1903
الكتلة الحجمية [g/Cm <sup>3</sup> ]	7,14
نصف قطر الذرة والشاردة $M^{6+}$ [Å] لعدد التساند (4)	1.29/0.40
كمون المسرى القياسي $E^0$ (V)	
	$\text{Cr}/\text{Cr}^{2+}$ $\text{Cr}/\text{Cr}^{3+}$ $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$
pH = 0	-0.913    -0.744    +0.297    -0.408
pH = 14	-    -1.33    -0.72    -1.33

9-11-6-1 - وجوده في الطبيعة - الحصول عليه:

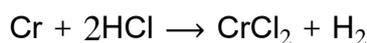
يشكل الكروم 0.02% وزناً من القشرة الأرضية، لا يوجد حراً وإنما في فلزاته وأهمها: الكروميت ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$  Chromite) وفي كرومات الرصاص  $\text{PbCrO}_4$ . يمكن الحصول على الكروم النقي بمعالجة الكروميت بمصهور قلوي وبوجود الأكسجين حتى يتحول  $\text{Cr}$  (III) إلى الكرومات (VI)  $\text{CrO}_4^{2-}$ ، التي تذاب في الماء ليترسب ثاني كرومات الصوديوم، الذي بدوره يرجع إلى  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  بالكربون أو الكبريت، وبعد ذلك يرجع الأكسيد  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  إما بفحم الكوك أو الألمنيوم إلى  $\text{Cr}$  تبعاً للتفاعلين الآتيين:



الكروم معدن أبيض ذو بريق وهو قاس سهل الانكسار، وهو يقاوم التآكل بشكل كبير، لذلك يستعمل بشكل واسع كطبقة واقية في الطلاء الغلفاني.

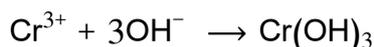
### 9-11-6-2- أهم مركبات الكروم وتفاعلاتها:

- **مركبات الكروم (II):** من هذه المركبات: الأكسيد  $\text{CrO}$  والهاليد  $\text{CrX}_2$  (X= F, Cl, Br, I) والكبريتات  $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  والهيدروكسيد  $\text{Cr(OH)}_2$  والخلات  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  والمعقدات والأوكسالات  $\text{Cr}_2(\text{OCOCH}_3)_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  و  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ . وجميعها عوامل مرجعة قوية وسريعة. والطريقة الفضلى للحصول على محاليل الشاردة الزرقاء السماوية  $\text{Cr}^{2+}$  و  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ، تكون بإذابة الكروم النقي جداً والمستحصل عليه بالتحليل الكهربائي في محاليل الحموض الممددة، كما في التفاعل الآتي:

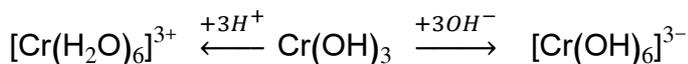


- **مركبات الكروم (III):** تتميز أملاح الكروم الثلاثي التكافؤ بتعدد ألوانها بسبب تغير عدد جزيئات الماء التي ترتبط مباشرة بالشاردة المركزية  $\text{Cr}^{3+}$  التي تشكل شاردة معقدة.

- **هيدروكسيد الكروم (III)  $\text{Cr(OH)}_3$ :** يتم الحصول عليه من إضافة محلول النشادر إلى محاليل أملاح  $\text{Cr(III)}$  ليتشكل لون أزرق مخضر من  $\text{Cr(OH)}_3$ :



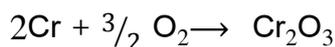
يذوب في الحموض والقلويات:



للشاردة المميهة  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  وظيفة حمضية في الماء إذ تنتشر كما يأتي:  
 $2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightleftharpoons 2[\text{Cr(OH)}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr(OH)}(\text{OH})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$   
 وبمزيد من القلوي يتشكل من المعقد الثنائي النواة معقدات هيدروكسو متعددة النوى مثل:  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+}$ .

- **كبريتات الكروم (III):** يمكن الحصول عليها من تفاعل حمض الكبريت مع ماءات الكروم  $\text{Cr(OH)}_3$ . وتكون بشكل بلورات بنفسجية صيغتها  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . وتتفاعل كبريتات الكروم مع كبريتات البوتاسيوم لتعطي الملح المزدوج  $\text{KCr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  ويعرف بملح الشب وهو مركب بنفسجي مزرق ينصهر في الدرجة  $89^\circ\text{C}$ .

- أكسيد الكروم (III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : يمكن الحصول عليه بالتفاعل المباشر:

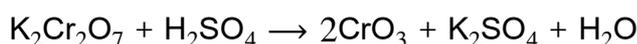


ويوجد كمسحوق (أخضر غامق) وبلوري (أسود). لا ينحل في الماء ولا الحموض أو القلويات.

- مركبات الكروم (IV) و (V): مركبات الكروم الرباعية قليلة الوجود، نذكر منها:  $\text{Cr}(\text{OH})_4$  و  $\text{CrO}_2$  و  $\text{CrF}_4$  حيث يتم الحصول على فلوريد الكروم من تفاعل الفلور مع الكروم في الدرجة  $500^\circ\text{C}$ . أيضاً مركبات الكروم الخماسية (V) نادرة نذكر منها:  $\text{CrF}_5$  الذي يتم الحصول عليه من تفاعل الكروم مع الفلور في الدرجة  $400^\circ\text{C}$  والضغط 350 جو وهو ضعيف الثباتية.

- مركبات الكروم (VI): أهمها: ثلاثي أكسيد الكروم  $\text{CrO}_3$  و  $\text{CrF}_6$  وأملاح الكرومات مثل:  $\text{CrO}_4^{2-}$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

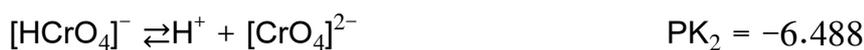
- يُستحصل ثلاثي أكسيد الكروم من تفاعل حمض الكبريت المركز مع محلول مائي مشبع لثنائي كرومات البوتاسيوم كما في التفاعل الآتي:



يترسب الأكسيد بشكل بلورات حمرة وقاتمة، تذوب بشكل جيد في الماء مكونة حموض الكروم التي توجد في المحاليل فقط ولذلك لم تعزل. وتشتق منها أملاح الكرومات. حموض الكروم  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  و  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  غير معروفة إلا في المحاليل المائية الممددة، حيث ينتشر  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  وفق المرحلتين الآتيتين:



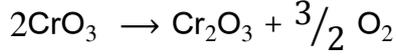
(حمض قوي)



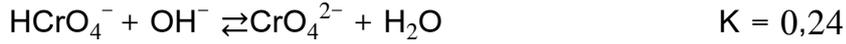
(حمض ضعيف)

تحتوي أملاح حمض الكروم على الشوارد  $\text{CrO}_4^{2-}$  (بنية رباعي وجوه يشغل Cr مركزه و ذرات الأكسجين رؤوسه)، أما الشوارد  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  تتكون تلك الشوارد في رباعيات وجوه  $[\text{CrO}_4]$  ترتبط رؤوسها بعضها مع بعض بذرات من الأكسجين. وتُستخدم أملاح الكرومات في الوقاية من التآكل مثل:  $\text{SrCrO}_4$  والصبغة مثل:  $\text{PbCrO}_4$  وفي مواد الطلاء والسيراميك وغيرها .

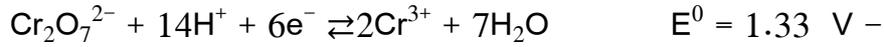
-  $\text{CrO}_3$  مؤكسد قوي ، يتفكك بسهولة في درجة الحرارة فوق  $200^\circ\text{C}$  وفق التفاعل الآتي:



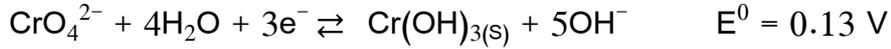
- يشكل الأكسيد  $\text{CrO}_3$  شاردة الكرومات  $\text{CrO}_4^{2-}$  الصفراء، في الوسط القلوي، والشاردة  $\text{HCrO}_4^-$  والشاردة  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  البرتقالية في الوسط الحمضي والمعتدل:



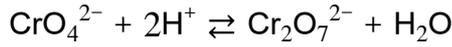
- المحاليل الحمضية لثنائي الكرومات عوامل مؤكسدة قوية:



لكن في الوسط القلوي يكون الفعل المؤكسد لشاردة الكرومات ضعيف :

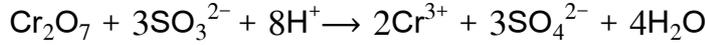
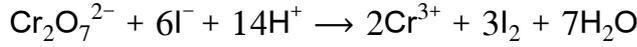


- تعطي الكرومات بإضافة حمض الكبريت الممدد إليها ثنائي الكرومات :



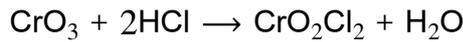
ويمكن إرجاع ثنائي الكرومات في الأوساط الحامضية بتأثير العديد من المؤكسدات

مثل : الكبريتيت  $\text{SO}_3^{2-}$  واليوديد وغيرها، تبعاً للتفاعلين الآتيين:



- الهاليدات الأكسجينية: أهم هذه المركبات هو كلوريد الكروميل  $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Cl}_2$ .

وهو سائل أحمر غامق يتشكل تبعاً للتفاعل الآتي:



هذا المركب حساس للضوء وهو يتحلّمه بالماء إلى شاردة الكرومات وحمض كلور

الماء.

## المراجع العلمية

### 1- المراجع العربية:

- 1- د. غدیر، ممدوح، 2011-2012، الكيمياء اللاعضوية- جامعة البعث.
- 2- د. العویس، أحمد، د. الخویطر، سلیمان، د. الواصل، عبد العزیز، د. السحیانی، عبد العزیز، 1425هـ - 2005 م- الكيمياء العامة- دار الخريجي للنشر والتوزيع- الرياض.
- 3- د. أبو السعود، عبد اللطيف، 1985 م- الكيمياء لطلبة الهندسة، بيروت - لبنان.
- 4- أ.د. بيطار منير، 2006-2007- الكيمياء العامة واللاعضوية- جامعة البعث.
- 5- د. الزامل، إبراهيم، د. الحجاجي، محمد، د. الطمرة، سعد، د. بانه، محمود، 1408هـ-1988م- الكيمياء التحليلية (التحليل الحجمي والوزني) - جامعة الملك سعود- الرياض.
- 6- د. جرار، عادل، السعدوني، هيثم، 1990م- المرشد في الكيمياء- الطبعة الأولى، عمان - الأردن.
- 7- ف. بوسيبايكو، ن. فاسينا، 1987م- التحليل الكيمائي في الصناعة، ترجمة د. عيسى مسوح، دار مير للطباعة، موسكو.
- 8- د. كلزية، أحمد، د. شومان، فانت، د. ديب، جهينة، 1995 م- الكيمياء العامة واللاعضوية - جامعة تشرين.
- 9- د. عيد، سهيل، د. علوش، عزت، 2011-2012 م - الكيمياء العامة- جامعة البعث.
- 10- د. علايا، محمد نصوح، د. كرمان، ماهر، د. المنديل، حسنة، 1992- الكيمياء العامة واللاعضوية، منشورات جامعة حلب.
- 11- عادل جرار، كمال أبو داري، فواز الخليلي، 1989 م- الكيمياء العامة، دار الفكر للنشر والتوزيع عمان.
- 12- د. محمد سمرة، د. خليل طيبيل، 1992 م - الكيمياء التحليلية، ليبيا، جامعة عمر المختار، الطبعة الأولى.

## 2- المراجع الأجنبية:

- 1) R.Chang, J. overby, 2011– General chemistry, Sixth ed., McGraw– Hill, New York.
- 2) B. Stanton, L. Zhu,C.H. Atwood, 2011– Experiments in Generak Chemistry, second ed., brooks / cole, USA.
- 3) Michael P. Garoutte, 2007– General, organic, and Biological Chemistry, John Wiley & Sons , Inc..
- 4) L.Gelmini, R.W.Hilts, 2002– General Chemistry( principles and Modern Applications), Eight ed., Prentice– Hall,Inc.
- 5) J.E. Brady and G.E.Humiston,1982– General Chemistry, Wiley, New York.
- 6) G.Svehla VOGEL'S, 1990, Qualitative Inorganic Analysis, Sixth Ed. Copub. In U.S Thon wiley & Sons, New York.
- 7) D.F Shriner and P.W.Atkins, 2006 – Inorganic Chemistry, 4<sup>th</sup> ed. Freeman, New York.
- 8) Jones E. House, 2008, Inorganic Chemistry, Elsevier AP.
- 9) K.H. Büchel., H. H. Moretto and P. Woditsch, 2000– Industrial Inorganic Chemistry, Second ed. Wiley –VCH.
- 10) D.D. Ebbing and M.S. Wrighton, 1987– General Chemistry, Houghton Mifflin Co., Boston.
- 11) R.S. Boikes and E. Edelson, 1985– Chemicak principles, Harper and Row, New York.
- 12) H. GyÖRGY, K.Jùlia,1983– Àltalános ès szervrtlen Preparativ Kèmiai Gyakorlatok TankÖnyv Kiado,Budapest.
- 13) Gray D. Christian, 1980– Analytical Chemistry, john Wiley and Sons, New York.

الجدول (1) بعض لثوابت الفيزيائية والكيميائية:

الرمز	القيمة	الثابت	
u	$1,66056 \cdot 10^{-27} \text{Kg}$	Atomi mass Unit	وحدة الكتلة الذرية
$N_A$	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$	Avogadro,s number	عدد أفوغادرو
K	$1,38066 \cdot 10^{-33} \text{J/K}$	Boltzmann Constant	ثابت بولتزمان
$e^-$	$1,60218 \cdot 10^{-19} \text{C}$	Electron charge	شحنة الإلكترون
$m_e$	$9,10953 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$	Electron Mass	كتلة الإلكترون
F	$96,486 \text{ mol}^{-1}$	Faraday,s Constant	ثابت فاراداي
R	$0,0821 \text{ atm.L/mol.K}$ $8,313 \text{ Nm/mlo.K}$ $0,0831 \text{ bar.L/mol.K}$	Gas constant	ثابت الغازات
$m_n$	$1,67495 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$	Neutron mass	كتلة النيوترون
h	$6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$	Planck's Constant	ثابت بلانك
$m_p$	$1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	Proton Mass	كتلة البروتون
$R_H$	$1097677,58 \text{ cm}^{-1}$	Rydberg constant	ثابت رايدبيرغ
C	$2,9979 \cdot 10^8 \text{ m/s}$	Speed of light	سرعة الضوء في الفراغ
$\pi$	3,14159	$P_i$	النسبة التقريبية
$V_i$	$22,413 \text{ L/mol}$	Ideal gas molar volume at STP	الحجم المولي للغاز المثالي
$\rho$	$13,5939 \text{ g/cm}^3$	Density of mercury	كثافة الزئبق

الجدول (2) تحويل وحدات القياس غير الدولية إلى الوحدة الدولية:

التحويل	الوحدة غير الدولية	الوحدة الدولية	الكمية
$1\text{ft}^2 = 0,92903\text{m}^2$ $1\text{acre} = 4,0468 \cdot 10^3 \text{m}^2$ $1\text{cm}^2 = 10^{-4}\text{m}^2$	$\text{Ft}^2$ Acre $\text{cm}^2$	$\text{m}^2$	Area
$1\text{g}/\text{cm}^3 = 10^3\text{kg}/\text{m}^3$	$\text{g}/\text{cm}^3$	$\text{kg}/\text{m}^3$	Density
$1\text{V} = 1\text{J}/\text{C}$	Joule/coulomb	coulomb	Electric potential
$1\text{dyn} = 10^{-5}\text{N}$	dyne	newton	force
$1\text{cal} = 4,184 \text{J}$ $1\text{erg} = 10^{-7}\text{J}$	Calorie erg	joule	Energy
$1\text{in} = 0,0254$ $1\text{mile} = 1,60934\text{Km}$ $1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$	Inch mile angstrom	meter	length
$1\text{lb} = 0,453\text{Kg} = 16$ ounce $1\text{t} = 10^3\text{Kg} = 2204,6\text{lbs}$	pound ton	kilogram	mass
$1\text{w} = 1\text{J}/\text{s}$	Joule/second	watt	power
$1\text{atm} = 101,325\text{Kpa}$ $1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$ $1\text{mmHg} = 1\text{torr}$ $1\text{N}/\text{m}^2 = 1\text{Pa}$	Atmosphere Bar $\text{mmHg} = \text{Torr}$	Pascal	Pressure
$1\text{t } ^\circ\text{C} = \text{K} - 273,15$	Celsius degree	kelvin	temperature

الجدول (3) أقسام الجملة الدولي للوحدات :SI Unit Division

وحدات مشتقة			وحدات أساسية		
الرمز الخاص	الرمز	الكمية الفيزيائية	الرمز	الوحدة	الكمية الفيزيائية
-	M <sup>2</sup>	المساحة	Kg	كيلوغرام	الكتلة
-	m/s	السرعة	m	متر	الطول
نيوتن N	Kgm/s <sup>2</sup>	القوة	S	ثانية	الزمن
جول J	Kgm <sup>2</sup> /s <sup>2</sup>	الطاقة أو العمل	A	أمبير	التيار الكهربائي
باسكال Pa	Kg/m.s <sup>2</sup>	الضغط	K	كالفن	درجة الحرارة
			mol	مول	كمية المادة

بادئات الجملة الدولي للوحدات

The prefixes of the SI units

مثال	المقدار	الرمز	البادئة
1 pm= 1.10 <sup>-12</sup> m	10 <sup>-12</sup>	p	Pico-
1 nm= 1.10 <sup>-9</sup> m	10 <sup>-9</sup>	n	nano-
1 μm = 1.10 <sup>-6</sup> m	10 <sup>-6</sup>	μ	micro-
1 mm= 0,001m	10 <sup>-3</sup>	m	milli-
1 cm= 0,01m	10 <sup>-2</sup>	c	centi-
1 dm=0,1m	10 <sup>-1</sup>	d	deci-
1 km= 1.10 <sup>3</sup> m	10 <sup>3</sup>	k	kilo-
1 Mm= 1 .10 <sup>6</sup> m	10 <sup>6</sup>	M	mega-
1 Gm = 1.10 <sup>9</sup> m	10 <sup>9</sup>	G	giga-
1 Tm= 1. 10 <sup>12</sup> m	10 <sup>12</sup>	T	tetra-

الجدول (4) الأبجدية اليونانية المتداولة:

الاسم	الرمز	الاسم	الرمز
N <sub>v</sub>	N, ν	Alpha	A, α
Xi	Ξ, ξ	Beta	B, β
Omicron	O, ο	Gamma	Γ, γ
Pi	Π, π	Delta	Δ, δ
Rho	Ρ, ρ	Epsilon	E, ε
Sigma	Σ, σ	Zeta	Z, ζ
Tou	T, τ	Eta	H, η
Ypsilon	Υ, υ	Theta	Θ, θ
Phi	Φ, φ	Iota	I, ι
Chi	Χ, χ	Kappa	K, κ
Psi	Ψ, ψ	Lambda	Λ, λ
Omega	Ω, ω	My	M, μ

الجدول (5) ثابت جداء الذوبانية لبعض المركبات في الدرجة 25°C:

Compound	K <sub>sp</sub>	Compound	K <sub>sp</sub>
Aluminum hydroxide [Al(OH) <sub>3</sub> ]	1.8 × 10 <sup>-33</sup>	Lead(II) chromate (PbCrO <sub>4</sub> )	2.0 × 10 <sup>-14</sup>
Barium carbonate (BaCO <sub>3</sub> )	8.1 × 10 <sup>-9</sup>	Lead(II) fluoride (PbF <sub>2</sub> )	4.1 × 10 <sup>-8</sup>
Barium fluoride (BaF <sub>2</sub> )	1.7 × 10 <sup>-6</sup>	Lead(II) iodide (PbI <sub>2</sub> )	1.4 × 10 <sup>-8</sup>
Barium sulfate (BaSO <sub>4</sub> )	1.1 × 10 <sup>-10</sup>	Lead(II) sulfide (PbS)	3.4 × 10 <sup>-28</sup>
Bismuth sulfide (Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	1.6 × 10 <sup>-72</sup>	Magnesium carbonate (MgCO <sub>3</sub> )	4.0 × 10 <sup>-5</sup>
Cadmium sulfide (CdS)	8.0 × 10 <sup>-28</sup>	Magnesium hydroxide [Mg(OH) <sub>2</sub> ]	1.2 × 10 <sup>-11</sup>
Calcium carbonate (CaCO <sub>3</sub> )	8.7 × 10 <sup>-9</sup>	Manganese(II) sulfide (MnS)	3.0 × 10 <sup>-14</sup>
Calcium fluoride (CaF <sub>2</sub> )	4.0 × 10 <sup>-11</sup>	Mercury(I) chloride (Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	3.5 × 10 <sup>-18</sup>
Calcium hydroxide [Ca(OH) <sub>2</sub> ]	8.0 × 10 <sup>-6</sup>	Mercury(II) sulfide (HgS)	4.0 × 10 <sup>-54</sup>
Calcium phosphate [Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.2 × 10 <sup>-26</sup>	Nickel(II) sulfide (NiS)	1.4 × 10 <sup>-24</sup>
Chromium(III) hydroxide [Cr(OH) <sub>3</sub> ]	3.0 × 10 <sup>-29</sup>	Silver bromide (AgBr)	7.7 × 10 <sup>-13</sup>
Cobalt(II) sulfide (CoS)	4.0 × 10 <sup>-21</sup>	Silver carbonate (Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	8.1 × 10 <sup>-12</sup>
Copper(I) bromide (CuBr)	4.2 × 10 <sup>-8</sup>	Silver chloride (AgCl)	1.6 × 10 <sup>-10</sup>
Copper(I) iodide (CuI)	5.1 × 10 <sup>-12</sup>	Silver iodide (AgI)	8.3 × 10 <sup>-17</sup>
Copper(II) hydroxide [Cu(OH) <sub>2</sub> ]	2.2 × 10 <sup>-20</sup>	Silver sulfate (Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1.4 × 10 <sup>-5</sup>
Copper(II) sulfide (CuS)	6.0 × 10 <sup>-37</sup>	Silver sulfide (Ag <sub>2</sub> S)	6.0 × 10 <sup>-51</sup>
Iron(II) hydroxide [Fe(OH) <sub>2</sub> ]	1.6 × 10 <sup>-14</sup>	Strontium carbonate (SrCO <sub>3</sub> )	1.6 × 10 <sup>-9</sup>
Iron(III) hydroxide [Fe(OH) <sub>3</sub> ]	1.1 × 10 <sup>-36</sup>	Strontium sulfate (SrSO <sub>4</sub> )	3.8 × 10 <sup>-7</sup>
Iron(II) sulfide (FeS)	6.0 × 10 <sup>-19</sup>	Tin(II) sulfide (SnS)	1.0 × 10 <sup>-26</sup>
Lead(II) carbonate (PbCO <sub>3</sub> )	3.3 × 10 <sup>-14</sup>	Zinc hydroxide [Zn(OH) <sub>2</sub> ]	1.8 × 10 <sup>-14</sup>
Lead(II) chloride (PbCl <sub>2</sub> )	2.4 × 10 <sup>-4</sup>	Zinc sulfide (ZnS)	3.0 × 10 <sup>-23</sup>

الجدول (6) كمونات المساري لبعض الأقطاب في الدرجة 25 °C:

تفاعل القطب	$E^\circ (V)$
$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$	+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
$2Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq)$	+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
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$	-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

Increasing strength as oxidizing agent

Increasing strength as reducing agent

الجدول (7) أهم الشوارد الموجبة والسالبة:

الشوارد الموجبة	الشوارد السالبة
aluminum ( $Al^{3+}$ )	bromide ( $Br^-$ )
ammonium ( $NH_4^+$ )	carbonate ( $CO_3^{2-}$ )
barium ( $Ba^{2+}$ )	chlorate ( $ClO_3^-$ )
cadmium ( $Cd^{2+}$ )	chloride ( $Cl^-$ )
calcium ( $Ca^{2+}$ )	chromate ( $CrO_4^{2-}$ )
cesium ( $Cs^+$ )	cyanide ( $CN^-$ )
chromium(III) or chromic ( $Cr^{3+}$ )	dichromate ( $Cr_2O_7^{2-}$ )
cobalt(II) or cobaltous ( $Co^{2+}$ )	dihydrogen phosphate ( $H_2PO_4^-$ )
copper(I) or cuprous ( $Cu^+$ )	fluoride ( $F^-$ )
copper(II) or cupric ( $Cu^{2+}$ )	hydride ( $H^-$ )
hydrogen ( $H^+$ )	hydrogen carbonate or bicarbonate ( $HCO_3^-$ )
iron(II) or ferrous ( $Fe^{2+}$ )	hydrogen phosphate ( $HPO_4^{2-}$ )
iron(III) or ferric ( $Fe^{3+}$ )	hydrogen sulfate or bisulfate ( $HSO_4^-$ )
lead(II) or plumbous ( $Pb^{2+}$ )	hydroxide ( $OH^-$ )
lithium ( $Li^+$ )	iodide ( $I^-$ )
magnesium ( $Mg^{2+}$ )	nitrate ( $NO_3^-$ )
manganese(II) or manganous ( $Mn^{2+}$ )	nitride ( $N^{3-}$ )
mercury(I) or mercurous ( $Hg_2^{2+}$ )*	nitrite ( $NO_2^-$ )
mercury(II) or mercuric ( $Hg^{2+}$ )	oxide ( $O^{2-}$ )
potassium ( $K^+$ )	permanganate ( $MnO_4^-$ )
rubidium ( $Rb^+$ )	peroxide ( $O_2^{2-}$ )
silver ( $Ag^+$ )	phosphate ( $PO_4^{3-}$ )
sodium ( $Na^+$ )	sulfate ( $SO_4^{2-}$ )
strontium ( $Sr^{2+}$ )	sulfide ( $S^{2-}$ )
tin(II) or stannous ( $Sn^{2+}$ )	sulfite ( $SO_3^{2-}$ )
zinc ( $Zn^{2+}$ )	thiocyanate ( $SCN^-$ )

الجدول (8) العناصر الكيميائية: تراتيبها الإلكترونية وكتلتها النسبية

العدد الذري	الرمز	الترتيب الإلكتروني	العدد الذري	الرمز	الترتيب الإلكتروني	العدد الذري	الرمز	الترتيب الإلكتروني
1	H	1s <sup>1</sup>	38	Sr	[Kr]5s <sup>2</sup>	75	Re	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup>
2	He	1s <sup>2</sup>	39	Y	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>1</sup>	76	Os	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup>
3	Li	[He]2s <sup>1</sup>	40	Zr	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>2</sup>	77	Ir	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup>
4	Be	[He]2s <sup>2</sup>	41	Nb	[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>4</sup>	78	Pt	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>8</sup>
5	B	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	42	Mo	[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>5</sup>	79	Au	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>
6	C	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	43	Tc	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>5</sup>	80	Hg	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>
7	N	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	44	Ru	[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>7</sup>	81	Tl	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>1</sup>
8	O	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	45	Rh	[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>8</sup>	82	Pb	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>2</sup>
9	F	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	46	Pd	[Kr]4d <sup>10</sup>	83	Bi	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>3</sup>
10	Ne	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	47	Ag	[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>10</sup>	84	Po	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>4</sup>
11	Na	[Ne]3s <sup>1</sup>	48	Cd	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup>	85	At	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>5</sup>
12	Mg	[Ne]3s <sup>2</sup>	49	In	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>1</sup>	86	Rn	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>6</sup>
13	Al	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	50	Sn	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>2</sup>	87	Fr	[Rn]7s <sup>1</sup>
14	Si	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	51	Sb	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>3</sup>	88	Ra	[Rn]7s <sup>2</sup>
15	P	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	52	Te	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>4</sup>	89	Ac	[Rn]7s <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup>
16	S	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	53	I	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>5</sup>	90	Th	[Rn]7s <sup>2</sup> 6d <sup>2</sup>
17	Cl	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	54	Xe	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>6</sup>	91	Pa	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup>
18	Ar	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	55	Cs	[Xe]6s <sup>1</sup>	92	U	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup>
19	K	[Ar]4s <sup>1</sup>	56	Ba	[Xe]6s <sup>2</sup>	93	Np	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup>
20	Ca	[Ar]4s <sup>2</sup>	57	La	[Xe]6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup>	94	Pu	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>6</sup>
21	Sc	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>1</sup>	58	Ce	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup>	95	Am	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>7</sup>
22	Ti	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	59	Pr	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup>	96	Cm	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup>
23	V	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>	60	Nd	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>	97	Bk	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>9</sup>
24	Cr	[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>	61	Pm	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup>	98	Cf	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>10</sup>
25	Mn	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	62	Sm	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup>	99	Es	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>11</sup>
26	Fe	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	63	Eu	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>	100	Fm	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>12</sup>
27	Co	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	64	Gd	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup>	101	Md	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>13</sup>
28	Ni	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	65	Tb	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup>	102	No	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup>
29	Cu	[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>	66	Dy	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup>	103	Lr	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup>
30	Zn	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	67	Ho	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup>	104	Rf	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>2</sup>
31	Ga	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>1</sup>	68	Er	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup>	105	Db	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>3</sup>
32	Ge	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>2</sup>	69	Tm	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup>	106	Sg	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>4</sup>
33	As	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>3</sup>	70	Yb	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>	107	Bh	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>5</sup>
34	Se	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>4</sup>	71	Lu	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	108	Hs	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>6</sup>
35	Br	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>5</sup>	72	Hf	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup>	109	Mt	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>7</sup>
36	Kr	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup>	73	Ta	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup>	110	Ds	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>8</sup>
37	Rb	[Kr]5s <sup>1</sup>	74	W	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup>	111	Rg	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>9</sup>

الجدول (9) ثوابت التشرّد لبعض الحموض والأسس الضعيفة في الدرجة 25°C

<i>Acid</i>	<i>Formula</i>	$K_a$
Acetic acid	CH <sub>3</sub> COOH	$1.8 \times 10^{-5}$
Benzoic acid	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	$6.3 \times 10^{-5}$
Carbonic acid	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$4.2 \times 10^{-7}$
Formic acid	HCOOH	$1.8 \times 10^{-4}$
Hypochlorous acid	HOCl	$3.5 \times 10^{-8}$
Dihydrogen phosphate ion	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$6.2 \times 10^{-8}$
Hydrogen phosphate ion	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$3.6 \times 10^{-13}$
Hydrogen carbonate ion	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$4.8 \times 10^{-11}$
Nitrous acid	HNO <sub>2</sub>	$4.8 \times 10^{-11}$
Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	$1.0 \times 10^{-10}$
Potassium hydrogen phthalate	KC <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	$5.3 \times 10^{-6}$
Ammonium chloride	NH <sub>4</sub> Cl	$5.6 \times 10^{-10}$
<i>Base</i>	<i>Formula</i>	$K_b$
Aqueous ammonia	NH <sub>3</sub>	$1.8 \times 10^{-5}$
Acetate ion	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	$5.6 \times 10^{-10}$
Formate ion	HCOO <sup>-</sup>	$5.9 \times 10^{-11}$
Hydrogen carbonate ion	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$2.4 \times 10^{-8}$
Carbonate ion	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$2.1 \times 10^{-4}$
Hypochlorite ion	OCl <sup>-</sup>	$2.9 \times 10^{-7}$
Hypoiodite ion	IO <sup>-</sup>	$4.3 \times 10^{-4}$



## المصطلحات العلمية

عربي - إنكليزي

Absolute	مطلق
Acid	حمض
Acid- base titration	معايرة حمض - أساس
Activation energy	طاقة التنشيط
Actinium	الأكتينيوم
Air	الهواء
Air liquid	الهواء السائل
Alkali metals	المعادن القلوية
Allotropy	التأصل
Alloys	مزائج
Aluminum	الألمنيوم
Amalgam	ملغمة
Ammonia	الأمونيا
Ammonium ion	أيون الأمونيوم
Amorphous	عديم الشكل
Amphateric	مذبذب
Analysis	تحليل
Analysis qualitative	تحليل كيميائي
Analysis volumetric	تحليل حجمي
Analytic	تحليلي
Anhydride	لامائي
Anion	شاردة سالبة
Anode	الأنود (مصعد)
Antimony	الانتيموان

Apparatus	جهاز
Aqua vega	الماء الملكي
Aqueous	مائي
Aqueous solution	محلول مائي
Argenate	أرجينات
Argon	الأرغون
Arrhenius equation	علاقة أرينيوس
Arsenic	الزرنيخ
Preparation and compounds	تحضيره و مركباته
Arsine	الأرزين
Astatine	الأسستين
Atom	ذرة
Atom- gram	ذرة غرامية
Atomic number	العدد الذري
Atomic weight	الوزن الذري
Avogadro's number	عدد أفوغادرو
B	
Back reaction	تفاعل عكسي
Balance	ميزان
Balancing redox equation	وزن معادلة الإرجاع
Balmer equation	علاقة بالمر
Barium	الباريوم
Base	أساس
Bayer process	طريقة باير
Beryllium	البيريليوم
Bivalent	ثنائي التكافؤ

Bismuth	البزموت
Bohr,s atomic theory	نظرية بور الذرية
Bohr,s magneton	مغنيتون بور
Boiling point	نقطة الغليان
Bond	رابطة
Bond angle	زاوية الرابطة
Borax	البوراكس
Born–haber cycle	دورة بورن- هابر
Boron	البور
Boyle– mariotte	بويل- ماريوت
Bravias lattices	شبهكات برافي
Bromide ion	ايون البروميد
Bromine	البروم
BrÖnted lowry definition	تعريف برنشتد- لوري
Buchner funnel	قمع بوخنر
Buffer solution	محلول موقفي
Bunsen– burner	مصباح بونزن
Burette	سحاحة
<b>C</b>	
Cadmium	الكادميوم
Calcium	الكالسيوم
Calculation	حساب
Calibration	معايرة
Carbides	كربيدات
Carbon	الكربون

Catalysis	حافز
Cathode	كاتود (مهبط)
Cation	شرجبة
Caustic soda	صودا كاوية
Cell	خلية
Centrifuge	منقلة
Chain reaction	تفاعل متسلسل
Change	تغير
Characteristics	صفات
Charcoal	فحم نباتي
Charge	الكربون
Chemical bond	رابطة كيميائية
Chemical Kinetics	حركية كيميائية
Chemistry	كيمياء
Chlorine	كلور
Chromatography	كروماتوغرافيا
Chromium	الكروم
Coal	فحم
Cobalt	الكوبالت
Coke	فحم الكوك
Collision theory	نظرية التصادم
Colloidal	غروي
Colour	G,k
Combination	اتحاد
Combustion	احتراق
Complex	معقد

Composition	تركيب
Compound	مركب
Concentrated	مركز
Condensation	تكثيف
Conductivity	ناقلية
Constant	ثابت
Coordination	تساند
Cooper	نحاس
Cooper (II) ion	أيون النحاس (II)
Corrosion	تآكل
Cracking	تحطيم
Crucible	بوتقة
Cryolite	الكريوليت
Crystal	بلوري
Crystallization	بلورة
Cubic-close packing	شبكة مكعبية متراسمة
Cuprates	نحاسات
Current	تيار
Cyanide ion reaction	تفاعلات شاردة السيانيد
<b>D</b>	
Dalton atomic theory	نظرية دالتون الذرية
Daniell cell	خلية دانييل
Decantation	ترقيد
Decomposition	تفكك
Definition	تعريف
Degree	درجة

Degree of ionization	درجة التشرّد
Dehydration	نزع الماء
Density	كثافة
Deuterium	الديتريوم
Diamagnetism	دايا مغناطيسية
Diamond	الماس
Dielectric	
Diffusion	انتشار
Dilute	ممدد
Dioxygenyl cation	شاردة الأكسجينيل
Dipole	ثنائي قطب
Disproportionation	أكسدة وإرجاع ذاتي
Distillation	التقطير
Distilling -flask	حوجة تقطير
dolomite	الدولوميت
Drying	تجفيف
Drying -agent	عامل تجفيف
<b>E</b>	
Ebullition	غليان
Effervescence	فوران
Electrode	مسرى
Electrolysis	تحليل كهربائي
Electrolyte	كهرليت
Electromotive series	السلسلة الكهركيميائية
Electron	إلكترون
Electron affinity	الألفة الإلكترونية

Electronegativity	الكهرسلبية
Electron charge	شحنة الإلكترون
Electron shells	طبقات الكترونية
Electron volt	إلكترون فولت
Element	عنصر
Endothermic	ماص للحرارة
Energy	طاقة
Energy levels	مستويات طاقة
Engstrum	أنغستروم
Enthalpy	الإنثالبية
Entropy	الإنتروبية
Equation	معادلة
Equilibrium constant	ثابت التوازن
Equivalent	مكافئ
Equivalent weight	الوزن المكافئ
Exothermic	ناشر للحرارة
Experiment	تجربة
Extraction	الاستخلاص
<b>F</b>	
Face- centered cubic packing	شبكة مكعبية متمركزة الوجوه
Faraday,s laws	قوانين فاراداي
Fehling solution	محلول فهلنغ
Ferrate	حديد(III)
Ferro in	حديد(II)
Fertilizers	أسمدة

Filtrate	رشاحة
Flame	لهب
Flask	حوجلة
Flocculation	تعويم
Fluorescence	التألق
Fluorine	الفلور
Forces	الهيدرازين
Formal charge	تحضيره وتفاعلاته
formula	الهيدريدات
Free energy	طاقة حرة
Free radicals	جذور حرة
Fractional distillation	تقطير مجزأ
Freezing point	نقطة التجمد
Funnel	قمع
Fusion	انصهار
<b>G</b>	
Gallium	الغاليوم
Gavanic cell	الخلية الغلفانية
Gas	غاز
Gas constant	ثابت الغاز
Gas laws	قوانين الغازات
Germanium	الجرمانيوم
Gibbs free energy	طاقة جيبس الحرة
Gold	الذهب
Graphite	الغرافيت
Group	مجموعة

Gum	صمغ
H	
Half- life	نصف عمر
Halogen	هالوجين
Hard water	ماء قاسٍ (عسر)
Heat	حرارة
Heissenberg uncertainty	مبدأ هايزنبرغ ( الشك )
Hess,s law	قانون هيس
Helium	الهليوم
Heterogeneous	غير متجانس
hexa ferrate (II) ion	أيون هيكسا فرات (II)
Hexagonal close packing	شبكة سداسية متراسة
High spin complex	معقد عالي اللف
Hund,s rule	قاعدة هوند
Hybridized orbitals	المدارات الهجينة
Hydrazine	هيدرازين
Hydration	الإماهة
Hydride	هيدريد
Hydrogen	الهيدروجين
Hydrogen bond	الرابطه الهيدروجينية
Hydrogen peroxide	نظائر
Hydrolysis	فوق أكسيد الهيدروجين
Hydrophilic	المحب للماء
Hydrophobic	الكره للماء
Hydroxonium ion	شاردة الهيدروكسونيوم
Hydroxylamine	الهيدروكسيل أمين

<b>I</b>	
Ideal gas equation	معادلة الغاز المثالي
Impure	اليود
Indicator	مشعر
Indium	الإنديوم
Inert	خامل
Inhibitor	مثبط (مانع)
Instable	غير ثابت
Insulator	عازل
Iodine	سيانيد الحديد (II)
Ionic bond	الرابطية الشاردية
Ions	ايونات
Ions formation	تشكل الشوارد
Ionization potential	طاقة التشرد
Iron	الحديد
Iron (II) ion	شاردة الحديد (II)
Iron (III) ion	شاردة الحديد (III)
Ice structure	تركيب الجليد
Isotopes	نظائر
<b>J</b>	
joule	جول
<b>K</b>	
Kinetic theory of gases	النظرية الحركية للغازات
Krypton	الكريبتون
<b>L</b>	
Laboratory	مخبر

Lattic energy	الطاقة الشبكية
Law of mass action	قانون فعل الكتلة
Laws of thermodynamics	قوانين الترموديناميك
Lead	الرصاص
Lechatelies principle	مبدأ لوشاتوليه
Lewis structure	تركيب لويس
Ligands	مرتبطات
Light	ضوء
Lime stone	الحجر الجيري
Liquid	سائل
Litmus paper	ورق عباد الشمس
Lithium	الليثيوم
Low spin complex	معقد منخفض اللف
<b>M</b>	
Magnesium	المغنزيوم
Magnesium (II) ion	أيون المغنزيوم (II)
Magnetic properties of matter	الصفات المغناطيسية للمادة
Manganese	المنغنيز
Mass	كتلة
Mass defect	النقص الكتلي
Mass number	عدد الكتلة
Mass spectrometer	مطياف الكتلة
Measure	قياس
Mechanism	الآلية
Melting	انصهار
Melting point	نقطة الانصهار

Mendeeleev	مندلييف
Mercury	زئبق
Metal	معدن
Metallic bond	الرابطة المعدنية
Metalloid	شبه معدن
Method	طريقة
Methyl red	احمر الميتيل
Meyer, L.	ماير
Mixed	مختلط
Mixed crystals	البلورات المختلطة
Mixture	مزيج
Moisture	رطوبة
moLar mass	الكتلة المولارية
moLe	مول
moLecular mass relative	شاردة المنغيز (II)
moLecular orbital method	طريقة المدارات الجزيئية
moLecule	جزيء
<b>N</b>	
Neon	النيون
Nernst equation	علاقة نرنست
Neutral	معتدل
Neutralization	تعديل
Neutron	النيوترون
Nickel	النيكل
Nitrate	نترات
Nitric acid	حمض الآزوت

Nitrogen	أزوت
Nitrous acid	حمض الآزوتي
Non-metal	لامعدن
Normal hydrogen electrode	مسرى الهيدروجين القياسي
Normal solution	المحلول الجملةي
Normality	النظامية
Nuclear fission	الانشطار النووي
Nuclear fusion	الاندماج النووي
Nucleon	نوكلون
Nucleus	نواة
<b>O</b>	
Octahedral	ثمانى وجوه
Octet rule	قاعدة الثمانية
Operation	عملية
Orbitals	المدارات
Ostwald,s dilution law	قانون اوستفالد فى التمديد
Oxidation	أكسدة
Oxidation number	عدد الأكسدة
Oxidation reduction reaction	تفاعل أكسدة وإرجاع
Oxidizing agent	عامل مؤكسد
Oxygen	الأكسجين
Ozone	الأوزون
<b>P</b>	
Paramagnetism	مغناطيسية
Partial pressure	الضغط الجزئى
Parts per million	جزء فى المليون PPM

Pauli exclusion principle	مبدأ باولي
Percentage	نسبة مئوية
Periodic table	جدول دوري
Permeability	نفوذية المادة
Peroxide	فوق اكسيد
pH meter	مقياس الـpH
Phase diagram for water	مخطط الحالة للماء
Phosphour	الفوسفور
Pi bonds	روابط بي
Pipette	ماصة
pOH	درجة القلوية
Polar bond	الرابطة القطبية
Polarization	استقطاب
Potassium	البوتاسيوم
Porcelain dish	جفنة خزفية
powder	بودرة
Precipitate	راسب
Principal quantum number	العدد الكوانتي الرئيسي
Process	عملية
Proportion	نسبة
Proton	بروتون
Prussian's blue	أزرق بروسيا
Pschen series	سلاسل باشن
Pure	نقي
Purification	تنقية

Pyrolysis	تفكك حراري
<b>Q</b>	
Quantum numbers	الأعداد الكمية ( الكوانتية )
Quartz	الكوارتز
<b>R</b>	
Radical	جذر
Radium	الراديوم
Radon	الرادون
Rare gases	الغازات النادرة
Reaction	تفاعل
Reactivity	فعالية
Reagent	كاشف
Redox	إرجاع
Reducing agent	عامل مرجع
Relation	علاقة
Resonance	الطنين
Result	نتيجة
Reversible reaction	تفاعل عكوس
Rubidium	الروبيديوم
Rutherford,s experiment	تجربة رذرفورد
<b>S</b>	
Salt	ملح
Sample	عينة
Saturated salt	ملح مشبع
Schrödinger equation	معادلة شرودنغر
Selenium	السيلينيوم

Semiconductor	شبه ناقل
Separating funnel	قمع الفصل
Sigma bonds	روابط سيجما
Silica	السيليكا
Silicates	السيليكات
Silicon	السيليكون
Silver	الفضة
Reactions	تفاعلات
Silane	السيلان
Silicic acid	حمض السيليسيك
Silicate structure	بنية السيليكات
Silicones	السيليكونات
Sodium	الصوديوم
Soft water	ماء يسر
Solubility	انحلالية
Solubility product	حاصل جداء الذوبانية
Solutions	محاليل
Solutions Buffered	محاليل موقية
Solvay process	طريقة صولفي
Solvent	محل
Speed of reaction	سرعة التفاعل
Spin	اللف الذاتي
Standard solution	محلول مشبع
Steal	فولاذ
Stirring rod	قضيب تحريك
Strong acids	حموض قوية

Strontium	السترونسيوم
Sublimation	تصعيد
Sulphur	الكبريت
Sulfuric acid	حمض الكبريت
Supersaturated	فوق مشبع
surface	سطح
Susceptibility	المتأثرية المغناطيسية
Symbol	رمز
Synthesis	اصطناع
<b>T</b>	
Table	جدول
Tellurium	التيليريوم
Tetrahedral	رباعي وجوه
Thalium	التاليوم
Thermodynamics	الترموديناميك
Tin	القصدير
Titration	معايرة
Torr	تور
Torricelli	توريشيلي
Transition metals	معادن انتقالية
Translation	انتقال
Trigonal pyramidal	هرم ثلاثي الأبعاد
Triple point	نقطة ثلاثية
Tritium	التريتيوم
Tungsten	التنغستين
Turnbull,s blue	أزرق تورنيل

Type	نوع
<b>U</b>	
Unit cell	خلية واحدة
Uranium	يورانيوم
Urea	يوريا
Use	استعمال
<b>V</b>	
Valnce	تكافؤ
Van der waal,s forces	معادلة فاندر فالس
Vapour	بخار
Viscosity	لزوجة
Volatile	متطاير
Volume	حجم
Volumetric flask	دورق حجمي
Volumetric analysis	تحليل حجمي
VSEPR	نظرية تناظر الأزواج الإلكترونية
<b>W</b>	
Water glass	زجاجة غسل
Water	الماء
Water Treatment	معالجة المياه
Wave	موجة
Weight	وزن
<b>X</b>	
Xenon	الكسينون
X-rays	أشعة X

Z	
Zeeman effect	تأثير زيمان
Zinc	التوتياء
Zinc(II) ion	شاردة التوتياء ( II )
Zinc Chloride	كلوريد التوتياء
Zinc Cyanide	سيانيد التوتياء
Zinc Hydroxide	هيدروكسيد الصوديوم
Zinc sulfate	كبريتات التوتياء
Zinc sulphide	كبريتيد التوتياء
Zone refining	الصهر الموضعي