В.А. КИРЕЕВ

КРАТКИЙ КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
II

Издательство «Химия» Москва

ف. كيريسيف

الكيمياء الفيزيائية

بجزءين

الكتاب الثانى

ترجمة
الدكتور عيسى مسوح

طبعة ثانية

دار « مير » للطباعة والنشر
موسكو

إلى القراء الاعزاء

يسر دار « مير » للطباعة والنشر أن تكتبوا إليها عن رأيكم فى هذا الكتاب، حول مضمونه وترجمته، أسلوبه وشكل عرضه، وتكون شاكرة لكم لو أبديتم لها ملاحظاتكم وانطباعاتكم. ويسر الدار كذلك أن تعلموها بما ترغبون الاطلاع عليه من الكتب العلمية والتكنيكية السوفيتية التى تصدرها والمختارة من أفضل المراجع الجامعية والكتب العلمية المبسطة.

وبامكانكم الحصول على اصدائها من الكاتالوجات التى تنشرها الدار باللغات العربية والانجليزية والفرنسية والاسبانية.

يرجى إرسال الطلبات إلى الوكلاء المعتمدين لدى مؤسسة « ميجدونارودنايا كنيغا » السوفيتية، موسكو ٢٠٠.

عنوان دار « مير »:
الاتحاد السوفيتى — موسكو ١١٠
بيرفى ريجسكى بيريولوك رقم ٢

на арабском языке

الطبعة الاولى عام ١٩٧٩
الطبعة الثانية عام ١٩٨٥

© حقوق الترجمة الى اللغة العربية محفوظة لدار « مير »
١٩٧٩

الباب التاسع

المحاليل

بند ١٠٨ — مقدمة. طرق التعبير عن تركيب المحاليل: تطلق تسمية المحاليل على الجمل التى تتوزع فيها إحدى المواد توزعاً متساوياً فى وسط مادة أو مواد أخرى. وبوجه عام يمكن أن تنسب هذه التسمية إلى أية حالة من الحالات التجمعية للجملة. فهى تسرى على خلائط الغازات والمحاليل السائلة والمحاليل الصلبة أو البلورات المختلطة.

إن عملية الذوبان بوجه عام ليست مجرد توزع بسيط لجزيئات أو أيونات مادة ما ضمن جزيئات أو ايونات مادة أخرى بل أنها مرتبطة فى أغلب الأحيان بحدوث تأثيرات متبادلة بين هذه الجزيئات. وهذه التأثيرات ذات طبيعة كيميائية وفيزيائية.

إن أهم صفة من صفات المحلول هى تركيبه الذى يميزه سواء من الناحية النوعية (نوع المكونات التى يتألف منها المحلول) أو الكمية (الكميات النسبية من هذا المكون أو ذاك الموجودة فى المحلول). وهناك عدة طرق للتعبير عن التركيب الكمى للمحاليل.

ومن الشائع أن يعبر عن تركيب المحلول بالكسور الوزنية والنسب الوزنية. فمثلا يقال بأن محلول حامض الكبريتيك تركيزه ١٠٪ عندما تحتوى ١٠٠ جرام منه على ١٠ جرامات من حامض الكبريتيك و ٩٠ جراماً من الماء. ويمكن أيضاً تعيين تركيب هذا المحلول بالقول بأن الكسر الوزنى لحامض الكبريتيك يساوى ٠,١.

إن الكسر الوزنى C_i للمكون i فى محلول يحوى K مكوناً يتعين بالعلاقة التالية :

$$C_i = \frac{g_i}{g_1 + g_2 + g_3 + \dots + g_i + \dots + g_K} \qquad \text{(IX.1)}$$

حيث ترمز g_1 ، g_2 ، g_3 ، ... ، g_K إلى كميات المكونات المناظرة حيث يعبر عنها بالجرامات أو الكيلوجرامات أو بأية وحدات وزنية أخرى .

وبعبارة أخرى ، فإن الكسر الوزنى C_i يساوى عدد جرامات المكون i الموجودة فى جرام واحد من المحلول وتساوى النسبة الوزنية $100C_i$.

ولقد تبين أنه من الأفضل لإظهار العلاقات القانونية فى خواص المحاليل أن يقارن بين الكميات الجزيئية للمكونات وليس بين كمياتها الوزنية ، أضف إلى ذلك أنه فى هذه الحالة ايضا يمكن التعبير عن التركيب بالكسور الجزيئية والنسب الجزيئية على حد سواء .

فالكسر الجزيئى (molar fraction) N_i للمكون i يساوى النسبة بين عدد الجزيئات الجرامية n_i من هذا المكون ومجموع أعداد الجزيئات الجرامية $(n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_K)$ لجميع مكونات المحلول K ، وهو يتعين بالعلاقة التالية :

$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_K} \qquad \text{(IX.2)}$$

وفى حالة الغازات المثالية يمكن أن يعبر عن الكسر الجزيئى بدلالة الضغوط الجزئية للمكونات p_1 ، p_2 ، p_3 ... والضغط الكلى للخليط p وذلك استناداً إلى العلاقة (III.11) :

$$N_i = \frac{p_i}{p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_K} = \frac{p_i}{p} \qquad \text{(IX.3)}$$

وتساوى النسبة الجزيئية $100N_i$.

عندما تكون مكونات المحلول السائل عبارة عن مواد سائلة أو عندما

يدور الكلام حول الخلائط الغازية فإنه فى بعض الحالات لا تؤخذ الكميات الوزنية أو الجزيئية للمكونات بل يستعان بالكميات الحجمية لهذه المكونات ، وعندئذ يعبر عن التركيب إما بالكسور الحجمية أو بالنسب الحجمية . وهكذا فإنه تعبر درجة قوة الخلائط المائية الكحولية عن النسبة الحجمية للكحول فى المحلول .

يتعين الكسر الحجمى ϕ_i للمكون i بالعلاقة :

$$\phi_i = \frac{v_i}{v_1 + v_2 + \dots + v_K} \qquad \text{(IX.4)}$$

حيث ترمز v_1 ، v_2 ، ... ، v_K إلى الكميات الحجمية للمكونات .

وتساوى النسبة الحجمية $100\phi_i$.

هذا وتتطابق التعابير الحجمية والجزيئية للتركيب عند الخلائط الغازية وذلك ضمن الحدود التى تطبق فيها قوانين الغازات المثالية على هذه الخلائط .

يعبر عن التركيب بشكل واسع فى التحليل الحجمى مثلا بالكمية الوزنية أو الجزيئية أو المكافئة للمادة المذابة والمنسوبة إلى وحدة حجم المحلول . ونذكر على الأقل أنه يمكن التعبير عن تركيب المحلول بدلالة العيارية (normality) أو العيار الحجمى (titre) .

ترمز العيارية إلى تركيز المحلول المعبر عنه بعدد المكافئات الجرامية (gram equivalents) من المادة المذابة والموجودة فى لتر واحد من المحلول . وفى طريقة التعبير عن التركيب بمولية (molarity) المحلول أو التركيز الحجمى الجزيئى يعبر عن التركيز بعدد الجزيئات الجرامية من المادة المذابة فى لتر واحد . أما العيار الحجمى ، فيطلق غالباً على تركيب المحلول المعبر عنه بعدد الجرامات من المادة المذابة والموجودة فى ملليتر واحد من المحلول .

يعرف التركيز الوزنى الجزيئى أو المولالية (molality) بأنه عدد الجزيئات الجرامية من المادة المذابة فى ١٠٠٠ جرام من المذيب .

يستخدم أحياناً مفهوم شرطى هو الوزن الجزيئى الوسطى للمحلول ، وذلك انطلاقاً من العلاقة :

$$M_{av} = N_1 M_1 + N_2 M_2 + \ldots + N_x M_x = \Sigma N_i M_i \quad \text{(IX.5)}$$

حيث M_1 ، M_2 ، ... ، M_x الأوزان الجزيئية للمكونات و N_1 ، N_2 ، ... ، N_x كسورها الجزيئية فى المحلول .

وقياساً على ذلك فإنه يطلق على كمية المحلول التى يساوى عددياً وزنها بالجرامات الوزن الجزيئى الوسطى للمحلول إسم الجزىء الجرامى أو مول المحلول .

بند ١٠٩ — المحاليل السائلة : كانت دراسة خواص المحاليل موضع اهتمام منذ أمد بعيد، فقد خصص لدراستها عدد كبير من الأبحاث. كما ساهم فى دراستها بهذه الدرجة أو تلك أشهر الكيميائيين الفيزيائيين : وكان من نتيجة الدراسة الدقيقة لخواص كل من المحاليل المائية لحامض الكبريتيك والمحاليل المائية للكحول الأثيلى وعدد من الجمل الأخرى ، أن بين مندليبيف ، لأول مرة ، (١٨٦٥ — ١٨٨٧) ، الأهمية الكبرى لجميع أنواع التأثير المتبادل بين جسيمات المكونات ومدى تأثيرها على خواص المحاليل .

كان مندليبيف ينظر إلى المحاليل كمركبات كيميائية غير مستقرة ذات تركيب ثابت وتوجد فى حالة تفكك (dissociation) جزئى* ، حيث أن التوازن فى هذه العمليات توازن دينامى . واستناداً إلى ذلك تم وضع الأساس لنظرية المحاليل التى لا تأخذ بعين الاعتبار أهمية الناحية الفيزيائية للظواهر فحسب بل وأهمية التأثير الكيميائى المتبادل بين جسيمات المكونات. ولقد أشار د. مندليبيف مراراً إلى أن هاتين الناحيتين للظواهر فى المحاليل مرتبطتان فيما بينهما ارتباطاً وثيقاً .

* تجدر الأشارة إلى أنه فى أعمال مندليبيف ومعاصريه لم يطلق على الجمل المؤلفة من الايدروكربونات (كالمنتجات البترولية المختلفة مثلا) والجمل الأخرى المشابهة لها اسم المحاليل ، بل كانت تدعى فى أغلب الأحيان بالخلائط فقط .

إن التطور اللاحق لمعلوماتنا حول طبيعة المحاليل أكد كلياً أهمية التأثير المتبادل الكيميائى أثناء تكون المحاليل. فقد أثبت ن. كورناكوف أن تشكل مركبات ذات تركيب متغير يلعب أيضاً دوراً كبيراً فى المحاليل .

تعتمد دراسة المحاليل فى الوقت الحاضر إلى حد كبير على استخدام طرق التحليل الكيميائى الفيزيائى .

فالتحليل الكيميائى الفيزيائى طريقة تدرس الخواص الكيميائية الفيزيائية لمختلف الجمل وتبحث العلاقات بين خواص الجمل وتركيبها وظروف وجودها. وتساعد دراسة هذه العلاقات على توضيح خصائص الحالة الداخلية للجملة والتغيرات الحادثة فيها وكذلك تشكل هذه المركبات أو تلك وغير ذلك .

وعند دراسة المحاليل يستخدم التمثيل البيانى لهذه العلاقات (المخططات والأشكال الكيميائية الفيزيائية) على نطاق واسع فى التحليل الكيميائى الفيزيائى .

وفى الوقت الحاضر يزداد الاعتماد لدى دراسة البناء الداخلى للمحاليل على الأبحاث المتعلقة بالخواص الطيفية (وخاصة أطياف انتشتت المركب وأطياف الامتصاص) وعلى استخدام طريقة الذرات الموسومة وغيرها . فهذه الطرق الحديدة فى البحث غالباً ما تساعد على اكتشاف تشكل الروابط بين جزيئات المكونات وتغير شدة وطبيعة الروابط بين الذرات فى جزيئات المكونات فى المحلول ، كما تسمح بإثبات وجود تبادل بالذرات بين جزيئات المكونات وتعيين سرعة هذا التبادل فى ظروف مختلفة .

إن العلاقات بين تركيب وخواص المحاليل السائلة هى بوجه عام علاقات معقدة جداً .

وفى الثمانينات من القرن الماضى أمكن وضع الأساس لنظرية كمية تسمح بتعيين بعض خواص المحاليل حسب تراكيزها المعروفة وذلك من أجل المحاليل

المخففة جداً فقط (ضمن حدود المحاليل المخففة إلى مالانهاية) . فى مثل هذه المحاليل تكون جزيئات المادة المذابة مفصولة عن بعضها البعض بعدد كبير من جزيئات المذيب . ولهذا فإن خصائص التأثير المتبادل فيما بينها لا تظهر بشكل ملموس .

بند ١١٠ ــ المحاليل المخففة.انخفاض ضغط البخار المشبع للمذيب: ان ضغط البخار المشبع خاصية هامة جدا عند المحاليل حيث يتعلق به عدد من الخواص الأخرى .

نفرض للتبسيط أن قوانين الغازات المثالية تطبق على البخار (وإلا فإنه ينبغى دراسة زوالية الأبخرة بدلا من ضغطها) .



الشكل (٩٧) مخطط تبخر المذيب : أ – من المذيب النقى ، ب – من المحلول .

لنستعين بالصورة المبسطة جدا لعملية التبخر ، والتى جرى ذكرها فى البند ٦٢ . فإذا أذبنا كمية قليلة من مادة ما فى مذيب معين ، فإننا بالطبع نخفض تركيز جزيئات الأخير فى وحدة الحجم (شكل ٩٧) ونقلل بذلك من عدد الجزيئات المتطلقة من الطور السائل إلى الطور البخارى فى وحدة الزمن . وبالنتيجة ، يتحقق التوازن بين السائل والبخار عند أقل تركيز للبخار ، أى عند أصغر ضغط له . اذن ، فضغط البخار المشبع للمذيب فوق المحلول هو دائما أقل منه فوق المذيب النقى . وعندئذ سيزداد انخفاض ضغط البخار كلما ازداد تركيز المادة المذابة فى المحلول .

عندما يتشابه المكونان (المذيب والمادة المذابة) من حيث التركيب وبناء الجزيئات ، فإن قوة التجاذب المتبادل بين جزيئات هذين المكونين

تكون متساوية تقريبا . فى مثل هذه الحمل البسيطة جدا يتناسب ضغط البخار المشبع p_A لمكان ما A فوق المحلول تناسبا طرديا مع الكمية النسبية لجزيئاته فى المحلول أى مع كسره الجزيئى N_A :

$$p_A = kN_A \qquad (IX.6)$$

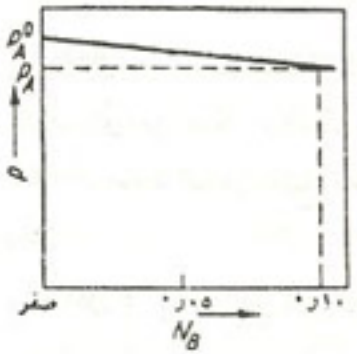
وعندما $N_A = 1$ يكون الضغط p_A عبارة عن ضغط البخار المشبع لهذا المكون فى الحالة الحرة p°_A . ينتج من ذلك أن $k = p^\circ_A$ وتأخذ المساواة عندئذ الشكل التالى :

$$p_A = N_A p^\circ_A \qquad (IX.7)$$

وفى حالة المحاليل المخففة لا تنطبق هذه العلاقة على الحمل البسيطة جدا فحسب بل وتنطبق على الحمل الأكثر تعقيدا أيضا . لنرمز بـ B إلى المادة المذابة . أما تركيز المادة المذابة فى المحلول عند التعبير عنه بالكسور الجزيئية لهذه المادة N_B ، فيرتبط مع N_A بالعلاقة البسيطة $N_A + N_B = 1$. فإذا حسبنا من هنا قيمة N_A ووضعناها فى العلاقة (IX.7) حصلنا على :

$$p_A = (1 - N_B)p^\circ_A \qquad (IX.8)$$

ويمثل الشكل ٩٨ هذه العلاقة بيانيا .



الشكل (٩٨) انخفاض ضغط بخار المذيب فوق المحلول .

ينتج من هذه العلاقة أن :

$$\frac{p^\circ_A - p_A}{p^\circ_A} = N_B \qquad (IX.9)$$

يسمى الفرق ($p^\circ_A - p_A$) بانخفاض ضغط البخار المشبع ، أما النسبة $(p^\circ_A - p_A)/p^\circ_A$ فتدعى الانخفاض النسبى لضغط البخار المشبع .

يساوى الانخفاض النسبى لضغط البخار المشبع للمذيب فوق المحلول الكسر الجزيئى للمادة المذابة فى المحلول .

يطلق على هذه العلاقة اسم قانون راؤول (١٨٨٧) . وتدرج فى الجدول ٢٤ قيم انخفاض ضغط بخار المحاليل المائية للمانيتول حيث أن قسما منها محسوب بالاستناد إلى قانون راؤول والآخر معين من المعطيات التجريبية .

الجدول ٢٤

انخفاض ضغط بخار Δp (مم زئبق) المحاليل المائية للمانيتول (mannitol)

التركيز بالجزيئات الجرامية فى ١٠٠٠ جرام من الماء	$\Delta p = p^\circ - p$		التركيز بالجزيئات الجرامية فى ١٠٠٠ جرام من الماء	$\Delta p = p^\circ - p$	
	القيم التجريبية	القيم المحسوبة من المعادلة (IX.9)		القيم التجريبية	القيم المحسوبة من المعادلة (IX.9)
٠,٠٩٨٤	٠,٠٣٠٧	٠,٠٣١١	٠,٥٩٤٤	٠,١٨٦٠	٠,١٨٥٨
٠,١٩٧٧	٠,٠٦١٤	٠,٠٦٢٢	٠,٧٩٢٧	٠,٢٤٧٨	٠,٢٤٦٩
٠,٢٩٦٢	٠,٠٩٢٢	٠,٠٩٣١	٠,٩٩٠٨	٠,٣٠٩٦	٠,٣٠٧٦
٠,٣٩٤٥	٠,١٢٢٧	٠,١٢٣٩			

مثال : احسب ضغط البخار المشبع للماء عند الدرجة ٢٥°م وفوق محلول مائى من السكر (السكروز) يساوى تركيزه الوزنى الجزيئى ٠,٢ ، علما بأن ضغط البخار المشبع للماء النقى عند نفس الدرجة يساوى ٢٣,٧٥٦مم زئبق .

الحل : يتعين التركيز الوزنى الجزيئى بعدد الجزيئات الجرامية من المادة المذابة فى ١٠٠٠ جرام من المذيب أى فى $\frac{١٠٠٠}{١٨,٠١} = ٥٥,٥٢$ جزىء جرامى من الماء فى مثالنا هذا . ينتج من ذلك أن الكسر الجزيئى للسكروز فى المحلول

$$N_B = \frac{٠,٢٠٠٠}{٠,٢٠٠ + ٥٥,٥٢} = ٠,٠٠٣٥٩$$

وبالاستعانة بالمعادلة (IX.9) نعين ضغط بخار الماء فوق المحلول

$$\frac{p_A - ٢٣,٧٥٦}{٢٣,٧٥٦} = ٠,٠٠٣٥٩$$

ومنه p_A = ٢٣,٦٧١مم زئبق .

كلما ازداد التركيز تظهر فى أغلبية المحاليل انحرافات عن هذه العلاقة مختلفة بالقيمة والاتجاه . وتصادف انحرافات منتظمة من نوع آخر فى المحاليل المائية للأملاح والأحماض والقواعد سواء منها المركزة أو المخففة . وبالفعل فإنه من جراء التفكك الالكتروليتى يوجد فى هذه المحاليل عدد من الجسيمات أكبر من عدد الجزيئات غير المتفككة ، الأمر الذى يؤدى دوما إلى انخفاض أكبر فى ضغط البخار . ويكون التباين كبيرا جدا إذ يبلغ الانخفاض فى المحاليل المخففة مثلا الضعف فى محاليل كلوريد الصوديوم وثلاثة أضعاف فى محاليل كلوريد الكالسيوم . ويعود ذلك إلى أن جزيئات هذين الملحين تتفكك إلى أيونين وثلاثة أيونات على التوالى .

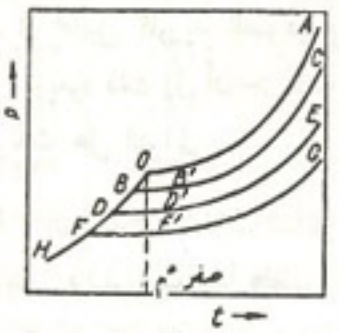
بند ١١١ – درجة تبلور المحاليل المخففة : إن المحلول ، بخلاف السائل النقى ، لا يتصلب بأكمله عند درجة حرارة ثابتة . فالبلورات تبدأ بالظهور عند درجة حرارة واحدة معينة ، وتزداد كميتها كلما انخفضت درجة الحرارة حتى يتصلب المحلول كله فى النهاية . وعلى هذا فإن تصلب المحلول لا يحدث عادة عند درجة حرارة واحدة بل ضمن مجال معين من درجات الحرارة . ويطلق اسم درجة حرارة بداية تبلور المحلول على الدرجة التى يبدأ عندها تكون البلورات من جراء تبريد المحلول (فى ظروف تستثنى فيها إمكانية تكون محاليل مفرطة التشبع) .

ويمكن القول ، دون التطرق هنا إلى الجمل ، التى يحدث فيها تكون المحاليل الصلبة ، بأن درجة بداية تبلور المحلول هى الدرجة التى توجد فيها بلورات المذيب فى توازن مع المحلول ذى التركيب المعين . وعادة ما يطلق

أيضا على درجة بداية التبلور اسم درجة تجمد المحلول وذلك فى الحالات التى لا تتجاوز فيها هذه الدرجة درجة حرارة الغرفة .

تدل التجربة على أن المحلول المخفف يتجمد عند درجة حرارة أخفض منها بالنسبة للمذيب النقى. فماء البحر مثلا لايتجمد عند الدرجة صفر مئوية بل يتجمد عند درجة حرارة أخفض بقليل . ويمكن اعتبار هذا التغير فى درجة تجمد المحلول قاعدة عامة (وسندرس فيما بعد الانحرافات عن هذه القاعدة) . لندخل قيمة انخفاض درجة التجمد ΔT_f للتعبير عن درجات تجمد المحاليل حيث نعرفها بأنها الفرق بين درجتى تجمد المذيب النقى T°_f والمحلول T_f :

$$\Delta T_f = T^\circ_f - T_f \qquad \text{(IX.10)}$$



الشكل (٩٩) انخفاض درجة تجمد المحاليل المخففة .

ولإيجاد القوانين الأساسية ندرس الرسم البيانى $p - T$ (شكل ٩٩) ونأخذ الماء كمذيب (هذا لا يحد من شمول النتائج التى نحصل عليها) . يرمز المنحنى OA إلى العلاقة بين ضغط البخار المشبع للماء النقى ودرجة الحرارة . أما المنحنيات BC و DE و FG فترمز إلى ضغط البخار المشبع فوق محاليل مختلفة التركيب (يجب أن تقع هذه المنحنيات تحت المنحنى OA وذلك لأن المحلول يتمتع بضغط أقل للبخار المشبع). ويرمز المنحنى OH إلى علاقة ضغط البخار المشبع للجليد بدرجة الحرارة ؛ ولن توجد بلورات المذيب فى توازن مع المحلول إلا عندما يكون ضغط البخار المشبع للمذيب فوق البلورات وفوق المحلول متساويا، أى عندما يقطع المنحنى OH منحنى ضغط بخار المحلول ذى التركيز المعنى . ويجب أن تكون درجة الحرارة الموافقة لهذا الشرط أخفض من درجة

تجمد المذيب النقى . وسنعتبر لدى دراسة المحاليل المخففة إلى مالانهاية أن الأقسام الصغيرة جدا والموافقة لها OB ، BB' ، OD ، DD' ، OF ، FF' من المنحنيات HO ، BC ، DE ، FG هى عبارة عن خطوط مستقيمة . ومن تشابه المثلثات BOB' و DOD' و FOF' ينتج أن انخفاض درجة التجمد متناسب مع انخفاض ضغط البخار ، وبالتالى فإن انخفاض درجة التجمد متناسب مع تركيز المادة المذابة فى المحلول :

$$\boxed{\Delta T_f = Kc} \qquad \text{(IX. 11)}$$

حيث c تركيز المادة المذابة ، ويعبر عنه عادة بالجزيئات الجرامية فى ١٠٠٠ جرام من المذيب أى بالتركيز الوزنى الجزيئى .

تؤكد التجربة كلياً هذه النتيجة ، أضف إلى ذلك أن معامل التناسب K مقدار ثابت خاص بكل مذيب . وهو يسمى بالانخفاض الجزيئى لدرجة التجمد أو ثابت التجمد (cryoscopic constant) * (من الكلمة اليونانية « kryos » وتعنى البرودة) . وهكذا يبلغ هذا الثابت فى حالة الماء $K_{H_2O} = 1.859$ وفى حالة البنزول $K_{C_6H_6} = 5.10$ * .

ويمكن البرهان على أنه من أجل المحاليل المخففة إلى مالانهاية :

$$K = \frac{R\,(T^\circ_f)^2}{1000\,l_m} \qquad \text{(IX. 12)}$$

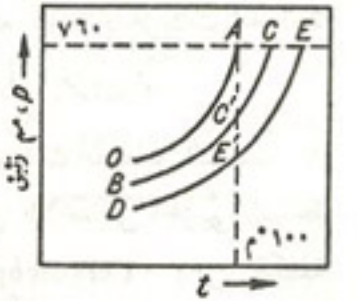
حيث T°_f درجة تجمد المذيب بالدرجات المطلقة (°ك) و l_m حرارة انصهاره النوعية بالسعر / جرام .

تعطى المحاليل التى يحدث فيها تفكك الكتروليتى انحرافات منتظمة نظراً لازدياد عدد الجسيمات ، حيث يلاحظ أن انخفاض درجة التجمد فيها أكبر

* تعطى ثوابت التجمد فى بعض المراجع للتعبير عن التركيز بالجزيئات الجرامية فى ١٠٠ جرام من المذيب أى أن قيمها العددية أكبر بعشر مرات .

مما تعطيه العلاقة (IX. 11) . وهذا يوافق إنخفاض أكبر لضغط أبخرتها المشبعة .

بند ١١٢ – درجة غليان المحاليل المخففة : إذا أخذنا محاليل مادة غير طيارة فى مذيبات طيارة فإن درجات غليان هذه المحاليل هى دائماً أعلى من درجة غليان المذيب النقى عند نفس الضغط . وبوجه عام يزداد ارتفاع درجة الغليان كلما ازداد تركيز المحلول . ويمكن اعتبار هذا الارتفاع متناسباً مع التركيز فى حالة المحاليل المخففة . هذا وبالإمكان تقريبياً استنتاج هذه العلاقة باستخدام الرسم البيانى $p-T$ (شكل ١٠٠) .



الشكل (١٠٠) ارتفاع درجة غليان المحاليل المختلفة .

إن أى سائل – نقياً كان أو محلولا – يغلى عند الدرجة التى يصبح عند هاضغط بخاره المشبع مساوياً الضغط الخارجى . وعلى هذا ، فلكى نجد مثلا درجات الغليان عند الضغط العادى ينبغى أن نضع فى الرسم البيانى خطاً لتساوى الضغط الجوى (isobar) يوافق الضغط ٧٦٠ مم زئبق. وستكون درجات الحرارة التى يتقاطع عندها خط تساوى الضغط الجوى مع المنحنيات OA و BC و DE هى درجات غليان السوائل المناظرة عند هذا الضغط . فى حالة المحاليل تكون هذه الدرجات أعلى من درجة المذيب النقى. وسيزداد الفرق بينها

$$\Delta T_b = T_b - T^\circ_b$$

كلما ارتفع تركيز المحلول . فمن أجل المحاليل المخففة إلى مالانهاية يمكن اعتبار الأقسام المتناهية فى الصغر من المنحنيين CC' و EE' وغيرهما خطوطاً مستقيمة. وعندئذ ينتج من تشابه المثلثات ACC' و AEE' وغيرها أن ارتفاع درجة الغليان متناسب مع انخفاض ضغط البخار المشبع وبالتالى فإن ارتفاع درجات

الغليان متناسب مع تركيز المحلول :

$$\Delta T_b = Ec \qquad \text{(IX. 13)}$$

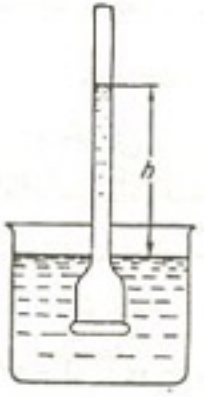
تؤكد التجربة كلياً هذه النتيجة ، كما أن معامل التناسب E هو مقدار ثابت خاص بكل مذيب . وهو يسمى بالارتفاع الجزيئى لدرجة الغليان أو ثابت الغليان (ebullioscopic constant) ، ويساوى فى حالة الماء $E_{H_2O} = 0.52$ وفى حالة البنزول $E_{C_6H_6} = 2.64$.

ويمكن البرهان على أن :

$$E = \frac{R\,(T^\circ_b)^2}{1000\,l_{evp}} \qquad \text{(IX. 14)}$$

حيث T°_b درجة غليان المذيب النقى بالدرجات المطلقة (°ك) و l_{evp} حرارة تبخره النوعية بالسعر / جرام .

تنطبق العلاقة (IX.13) أيضاً بشكل جيد على المحاليل المخففة فقط علماً بأن المحاليل التى يحدث فيها تفكك الكتروليتى تبدى فى هذه الحالة انحرافات منتظمة تؤدى دوماً إلى ارتفاع درجة الغليان بشكل أكبر مما هو محسوب بالعلاقة (IX. 13) .



الشكل (١٠١) أبسط جهاز لتعيين الضغط الاوزموزى.

بند١١٣– الضغط الأوزموزى فى المحاليل المخففة (osmotic pressure) : لنتصور وعائين يقع أحدهما ضمن الآخر (شكل ١٠١) . ولنفرض عندئذ أن قعر الوعاء الداخلى مصنوع من مادة يمر خلالها المذيب ولا تسمح بمرور المادة المذابة .

* تسمى مثل هذه المواد بالمواد شبه المنفذة أو المواد نصف النفوذية (semi-permeable). بالنسبة الى المحاليل المائية تتمتع بمثل هذه الخواص بعض النواتج ذات المنشأ الحيوانى أو النباتى (كغشاء المرارة عند العجول) والمواد المحضرة اصطناعيا (غشاء الكولوديون collodion film) .

تملأ الوعاء الخارجى بالماء والوعاء الداخلى بمحلول مائى كمحلول السكر مثلا .

وبالرغم من أن الماء يستطيع النفوذ عبر هذا الحاجز شبه المنفذ من الجهتين إلا أن سرعة مروره من الوعاء الخارجى إلى الداخلى أكبر منها فى الاتجاه العكسى . ويطلق على هذه الظاهرة — أى الانتقال التلقائى للمذيب إلى المحلول المفصول عنه بحاجز شبه منفذ — اسم الأوزموز . وهى تلعب دوراً هاماً فى النشاط الحيوى للأجسام النباتية والحيوانية .

يمكن أن يعزى الأوزموز بوجه خاص إلى أن تركيز جزيئات الماء فى وحدة الحجم فى الوعاء الخارجى أكبر منه فى الوعاء الداخلى ، أو إلى أن جزيئات الماء فى المحلول ترتبط جزئياً بجزيئات السكر حيث تميهها .

لم تتوضح بعد أهمية الدور الذى تلعبه هنا هذه الأسباب أو تلك . فى المحاليل المخففة لا يتعلق الأوزموز بشكل واضح بنوع المادة المذابة والمذيب. إذ يعود الدور الحاسم إلى تركيز المحلول ، وبعبارة أدق ، إلى عدد جسيمات المادة المذابة فى وحدة حجم المحلول .

لنر ماذا يحدث فى الجهاز الممثل على الشكل ١٠١ . سيمر الماء من الوعاء الخارجى إلى الوعاء الداخلى وسيرتفع فى الأنبوب المتصل بالوعاء الداخلى . عندئذ سيزداد الضغط الأيدروستاتى (hydrostatic pressure) الذى يقع تحته المحلول فى الوعاء الداخلى . وبنتيجة ذلك تزداد سرعة انتقال جزيئات الماء من الوعاء الداخلى إلى الوعاء الخارجى . وأخيراً عندما يصل ارتفاع المحلول فى الأنبوب إلى قيمة معينة h ، تتساوى سرعتا مرور الماء من الوعاء الخارجى إلى الداخلى وبالعكس ، كما يتوقف صعود السائل فى الأنبوب. ويمكن أن يعبر الضغط الموافق لهذا التوازن تعبيراً كمياً عن ظاهرة الأوزموز ، وهو يسمى بالضغط الأوزموزى . وهكذا فإن الضغط الأوزموزى يساوى الضغط الذى يجب تطبيقه على المحلول كى يصبح فى توازن مع المذيب النقى المفصول عنه بحاجز شبه منفذ .

تسمح الطريقة المذكورة بقياس الضغط الأوزموزى . وعندما يعدل الجهاز نوعاً ما فإنه يصبح بالإمكان إجراء قياسات للضغط الأوزموزى بدقة عالية . هذا وإن القياسات الموافقة ، التى أجريت على عدد كبير من محاليل مختلف المواد عند درجات حرارة وتراكيز مختلفة سمحت بإيجاد العلاقة بين الضغط الأوزموزى وهذه العوامل . ولقد تبين أن هذه العلاقة بسيطة جداً من أجل المحاليل المخففة .

يمكن التعرف بسهولة وبشكل كيفى على تأثير تغير تركيز المحلول . فمن الواضح أنه عندما يساوى التركيز الصفر ، فإن الضغط الأوزموزى يساوى الصفر أيضاً . وعند إذابة كمية قليلة من المادة المذابة فى أول الأمر ثم زيادة هذه الكمية شيئاً فشيئاً فيما بعد فإن التباين فى سرعتى انتقال الماء عبر الحاجز شبه المنفذ فى الاتجاهين سيزداد وبالتالى سيرتفع الضغط الأوزموزى. وتؤكد المعطيات التجريبية بأنه فى المحاليل المخففة جداً يتناسب الضغط الأوزموزى π عند درجة حرارة ثابتة تناسباً طردياً مع تركيز المادة المذابة (الجدول ٢٥) أى أن :

$$\pi = Kc$$

الجدول ٢٥

الضغط الاوزموزى π (جوى) لمحلول من السكر ذى تركيز مختلف c (جزىء جرامى / لتر) عند الدرجة صفر مئوية .

c	π	$\frac{\pi}{c}$	c	π	$\frac{\pi}{c}$
٠,٠٢٩	٠,٦٤٨	٢٢,٣	٠,٣٠٠	٧,٠٩	٢٣,٦
٠,٠٦٠	١,٣٤	٢٢,٣	٠,٥٠	١١,٩	٢٣,٨
٠,١١٩	٢,٧٥	٢٣,١	٠,٦٠	١٤,٤	٢٤,٠
٠,١٨٠	٤,٠٤	٢٢,٤	١,٠٠	٢٤,٨	٢٤,٨

إن مقارنة الضغط الأوزموزى للمحاليل الواحدة عند درجات حرارة مختلفة تؤدى إلى نتيجة مفادها أن الضغط الأوزموزى يتغير ويتناسب تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة . وكما تدل معطيات الجدول ٢٦ ، فإن نسبة الضغط الأوزموزى إلى درجة الحرارة فى حالة المحلول المدروس ذى التركيز الثابت تحتفظ بالفعل على قيمة ثابتة. إذن :

$$\pi = K'cT$$

الجدول ٢٦

الضغط الاوزموزى π (جوى) لمحلول من السكر يحوى ١٫٠٥ جزىء جرامى فى اللتر عند درجات حرارة مختلفة T (°ك)

T	π	$\frac{\pi}{T}$
٢٧٣	٢٤,٨	٠,٠٩١
٢٨٣	٢٥,٧	٠,٠٩١
٢٩٣	٢٦,٦	٠,٠٩١
٢٩٨	٢٧,٠	٠,٠٩١

وبالنسبة إلى تأثير نوع كل من المادة المذابة والمذيب ، فقد تبين أن الضغط الأوزموزى فى المحاليل ، التى تنطبق عليها المعادلة الأخيرة ، لا يتعلق بنوع المادة المذابة ولا بنوع المذيب كما أن معامل التناسب K' فى هذه المعادلة هو ثابت عام يساوى عددياً ثابت الغازات R . وعلى هذا الأساس فإن علاقة الضغط الأوزموزى بالتركيز ودرجة الحرارة يمكن أن تمثل بالعلاقة :

$$\boxed{\pi = cRT} \qquad \text{(IX.15)}$$

تصلح المعادلة (IX. 15) لجميع المحاليل المخففة جداً باستثناء المحاليل ، التى يحدث فيها تفكك الكتروليتى . فى الحالة الأخيرة يتكون فى المحلول عدد أكبر من جسيمات المادة المذابة الأمر الذى ينجم عنه ضغط أوزموزى أكبر .

وفى بقية المحاليل المخففة ، يعبر عن الضغط الأوزموزى بالمعادلة (IX. 15) وذلك بغض النظر عن نوع المذيب ونوع المادة المذابة . وعلى هذا الأساس يتعين الضغط الأوزموزى عند درجة حرارة معلومة بقيمة واحدة فقط هى تركيز جزيئات المادة المذابة (عددها فى وحدة حجم المحلول) بغض النظر عن نوع هذه الجزيئات ونوع الوسط الموجودة فيه . وتتطابق المعادلة (IX. 15) من حيث الشكل مع معادلة حالة الغازات المثالية (III. 1) وذلك لأن العلاقة بين التركيز والحجم هى على النحو التالى : $c = n/V$.

وهكذا فإن الضغط الأوزموزى يساوى ذلك الضغط الغازى ، الذى تتمتع به المادة المذابة فيما لو وجدت فى الحالة الغازية عند درجة الحرارة نفسها وشغلت نفس الحجم الذى يشغله المحلول . وقد توصل فانت — هوف إلى هذه النتيجة الهامة فى عام ١٨٨٤ ، كما يعود إليه أيضاً استنتاج المعادلة (IX.15).

ويجب الانتباه إلى أن الضغط الأوزموزى قد يبلغ قيمة كبيرة . فهو مثلا عند درجة الصفر المئوية يساوى ١ جوى حتى بالنسبة إلى تركيز ضئيل كالتركيز الذى يبلغ جزيئاً جرامياً واحداً من المادة المذابة فى ٢٢,٤ لتر من المحلول . هذا وتسمى المحاليل ، التى تتساوى ضغوطها الأوزموزية بالمحاليل المتساوية الضغط الأوزموزى (isotonic solutions) .

بند ١١٤ — المحاليل المركزة : إن أبسط العلاقات بين الخواص المختلفة للمحاليل المركزة وتركيبها تظهر بالطبع فى الحالات التى لا تحدث فيها بين جزيئات المكونات أية تأثيرات متبادلة ذات طابع كيميائى ، كما تظهر أيضاً عندما تكون مكونات المحلول فى الحالة الحرة مختلفة اختلافاً ضئيلا من حيث الخواص ، وتتمتع جزيئاتها بتركيب متساو أو متشابه ، أو أنها تختلف قليلا فيما بينها من حيث الحجم وتكون متقاربة جداً بالبنية . وكمثال على ذلك نذكر خلائط الأيسومرات (الهكسان والايسوهكسان) أو المتشاكلات (homologues) التى لا تبعد كثيراً عن بعضها البعض فى المتسلسلة المتشاكلة (homologues series) ، كالبنزول والتولوين مثلا . فى مثل هذه

المحاليل توجد جزيئات كل مكون فى ظروف لا تختلف كثيرا عن الظروف التى تحيط بها وهى فى المكون النقى . ولهذا فإن خواصها لا تتعرض لتغيرات كبيرة تذكر ، كما أن تشكل مثل هذه المحاليل لا ترافقه آثار حرارية ولا تغير فى الحجم . فحرارة تبخر المكونات من المحلول تبقى كما كانت عليه فى حالة المكون النقى . وعندئذ تكون علاقة خواص المحلول بكل من تركيبه وتركيزه من أبسط العلاقات .

ومن الواضح ،مع ذلك ، أن الحالة المذكورة ليست عامة أبدا ؛ فبالعكس ، غالبا ما نصادف أثناء العمل محاليل مؤلفة من مكونات لا تتمتع بخواص متشابهة ، وعندئذ ستوجد جزيئات المكونات فى المحاليل فى ظروف تختلف عن ظروف وجودها فى المكون النقى ، وبالتالى ستتمتع بخواص أخرى ، وبالإضافة لذلك يظهر فى أكثر الأحيان تأثير أشد لبعض العوامل مثل تشكل مركبات بين جزيئات المكونات ، وتفكك المعقدات المتجمعة والموجودة فى المكونات النقية تفككا جزئيا أو كليا ، وكذلك تفكك جزيئات المكونات إلى أيونات .

إن ظهور مركبات ثابتة بين المكونات توافق نسبة قياسية معينة لا يلعب وحده الدور الهام هنا بل يشاركه فى ذلك نشوء تراكيب مختلفة غير ثابتة نسبياً وذلك بين جسيمات المكونات ، وليس بالإمكان دوما فصل مثل هذه المعقدات على شكل مادة نقية بل أنها غالبا ما تتمتع بتركيب متغير كايدرات الأيونات فى المحاليل مثلا . وتسمى هذه المركبات الناتجة عن تفاعل جسيمات المادة المذابة مع جزيئات المذيب بالمتذاوبات (solvates) (عملية التذاوب solvation) بينما تسمى بالأيدرات (hydrates) (عملية الإماهة — hydration) فى الحالة الخاصة بالمحاليل المائية . وتنجم التأثيرات المتبادلة بين الجزيئات عادة إما عن تباين الطبيعة الكيميائية للمكونات (قاعدية أو حامضية ، فى جملة من الأمين والحامض مثلا) أو بسبب تشكل رابطة أيدروجينية بين جزيئات المكونات ، كما تنجم أيضا عن التأثير المتبادل بين ثنائيات الأقطاب ، وذلك عندما تتمتع

المكونات ببنية قطبية . وقد تتفاوت شدة هذه التأثيرات المتبادلة من تأثير ضئيل مهمل إلى تأثير قوى جدا .

تظهر هذه التأثيرات المتبادلة فى العديد من خواص المحاليل . فتشكل المحاليل نفسه فى الجمل ،التى يحدث فيها تأثير متبادل شديد بعض الشىء ، يرافقه عادة إنتشار أو امتصاص حرارة ، كما يرافقه تغير فى الحجم أيضا .

وللتبسيط سندرس خواص المحاليل المركزة فى الجمل الثنائية بشكل رئيسى .

ومن بين الخواص المختلفة للمحاليل سنتوقف قبل كل شىء عند ضغط البخار المشبع .

بند ١١٥ — ضغط البخار المشبع فى أبسط الجمل المثالية : سندرس جملة ثنائية مؤلفة من المكونين A و B .فباعتبار أنه فى الحالة العامة يمكن أن يكون مكونا المحلول طيارين ،وبالتالى يتمتعان بضغط بخار ما ،لذا ينبغى أن نأخذ بالحسبان ليس فقط قيمة الضغط الكلى p للبخار المتوازن مع المحلول وإنما مركباته المستقلة أيضا والتى هى على شكل ضغوط جزئية p_A و p_B للمكونات الموافقة علما بأن $p = p_B + p_A$ دوما .

نفرض أن المكونين A وB قريبان جدا من بعضهما البعض بالتركيب والحجم وبناء الجزيئات وبالتالى فإنهما قريبان بالخواص أيضا . ونعتبر أنهما لايكونان مركبات مع بعضهما وغير مترابطين (أو على الأقل لا يغير كل منهما درجة ترابطه أثناء تشكل المحلول) . لنستعن بالمخطط المبسط لعملية التبخر (انظر البند ١١٠) . ولنعتبر أن الطاقة اللازمة لفصل جزيئات معينة من المحلول تبقى كما كانت عليه عند فصل هذه الجزيئات من المكون السائل النقى ، أى أن حرارة تبخره فى الحالتين واحدة ، عندئذ يجب أن يكون الضغط الجزئى للبخار المشبع لكل مكون فوق المحلول متناسبا مع كسره الجزيئى فى المحلول عند درجة حرارة ثابتة ،أى أن $p_A = k_A N_A$ و $p_B = k_B N_B$.

ويتعين معامل التناسب k_A عندما $N_A = 1$ فى حين يتعين k_B عندما $N_B = 1$ ويساوى كل منهما ضغط البخار المشبع للمكون الموافق فى الحالة النقية (p°_A و p°_B) ومنه

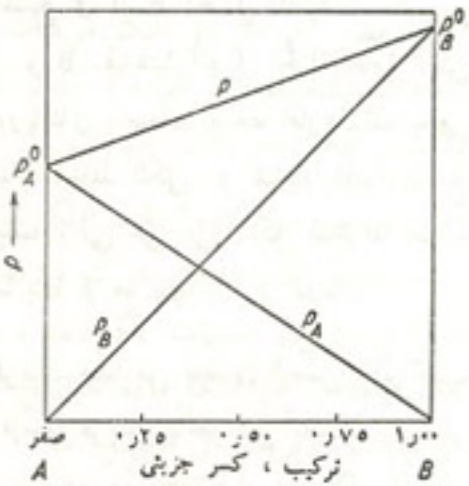
$$\left.\begin{aligned} \boxed{p_A = N_A\, p^\circ_A} \\ \boxed{p_B = N_B\, p^\circ_B} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IX. 16)}$$

ينتج من هنا أن الضغط الكلى لبخار المحلول يساوى :

$$p = N_A\, p^\circ_A + N_B\, p^\circ_B$$

أو طالما أن $N_A = 1 - N_B$ فإن

$$\boxed{p = p^\circ_A + N_B\,(p^\circ_B - p^\circ_A)} \qquad \text{(IX. 17)}$$



الشكل (١٠٢) علاقة الضغط الكلى والضغوط الجزئية لبخار بالتركيب فى الجمل البسيطة .

تعتبر هـذه العلاقات علاقات خطية بالنسبة إلى N . لذا يعبر عنها بخطوط مستقيمـة (شكل ١٠٢) فى الرسم البيانى الذى يمثل علاقة كل من الضغط الكلى والضغوط الجزئية للبخار بالتركيب . ويتعين وضع هذه الخطوط بسهولة إستنادا إلى النقاط التالية : عندما $N_B = 0$ و $N_A = 1$ نحصل على $p = p_A = p^\circ_A$ و $p_B = 0$ أما من أجل $N_B = 1$ و $N_A = 0$ فيكون $p_A = 0$ و $p = p_B = p^\circ_B$.

مثال : تنطبق العلاقتان (IX. 16) و (IX. 17) بشكل جيد على خليط البنزول مع التولوين وذلك بالنسبة إلى ضغط البخار . فإذا علم

أنه عند الدرجة ٧٠°م يساوى ضغط البخار المشبع للبنزول النقى $p^\circ_{C_6H_6} = 547.4$ مم زئبق وللتولوين $p^\circ_{C_6H_5CH_3} = 202$ مم زئبق ، أحسب الضغط الكلى والضغطين الجزئيين للأبخرة المتوازنة عند هذه الدرجة مع الخليط السائل للبنزول والتولوين والذى تبلغ كمية التولوين فيه $N_{C_6H_5CH_3} = 0.20$ (بالكسور الجزيئية) .

الحل : نحسب الضغطين الجزئيين للمكونين بالإستعانة بالمعادلة (IX. 16). فإذا أخذنا بعين الاعتبار أن الكسر الجزيئى للبنزول فى الخليط $N_{C_6H_6} = 0.80$ حصلنا على :

$$p_{C_6H_6} = 0.8 \times 547.4 = 437.9\text{mm Hg}$$
$$p_{C_6H_5CH_3} = 0.2 \times 202 = 40.4\text{mm Hg}$$

إذن يساوى الضغط الكلى:

$$p = 437.5 + 40.4 = 478.3\text{mm Hg}$$

وبالرغم من أن هذه المحاكمات ليست دقيقة تماما ، إلا أن النتائج التى حصلنا عليها تتفق جيدا مع المعطيات التجريبية وتدل هذه المعطيات على أنه فى أبسط الحالات — أى عندما لا يتشكل مركب من جزيئات المكونات أو تتفكك المعقدات المترابطة فى محلول يتألف من مكونات قريبة من بعضها — تكون علاقة الضغط الكلى والضغوط الجزئية للبخار بتركيب المحلول (عند التعبير عنه بالكسور الجزيئية) إما علاقة خطية تماما أو قريبة منها . مثال ذلك جملة البنزول والتولوين وجملة n — هكسان و n — هبتان وخليط الايدروكربونات الأيسومرية وغيرها . وتصادف مثل هذه الجمل بين السوائل القطبية أيضا (مثال ذلك جملة الكحول الميثيلى والكحول الإثيلى).

إن تشكل خلائط من المكونات لا ترافقه فى جميع هذه الجمل آثار حرارية عالية أو تغيرات فى الحجم (ومن الأصح القول بأن هذه الآثار والتغيرات عادة ضئيلة جدا) . ينتج من ذلك أن قيم حرارات تبخر المكونات من المحلول تبقى كما كانت عليه فى حالة المكونات النقية .

تستحق الجمل ، التى تطبق فيها هذه الشروط بدقة ، اهتماما خاصا . فهى

تعتبر أبسط الجمل وذلك من حيث العلاقة بين الخواص الثرموديناميكية المختلفة والتركيب .

تطلق على المحاليل البسيطة تسمية أخرى هى المحاليل المثالية ، ويعود ذلك إلى أن دورها فى نظرية المحاليل يشبه إلى حد كبير دور الغازات المثالية فى نظرية الحالة الغازية .

بيد أن خواص أغلب الجمل تنحرف إنحرافا كبيرا عن خواص الجمل البسيطة علما بأن هذه الانحرافات قد تختلف ليس فقط بالقيمة وإنما بالإشارة أيضا ، ويعبر عادة عن خواصها الثرموديناميكية بالمقارنة مع خواص الجمل البسيطة ثم تقيم الانحرافات المشاهدة .

لندرس عملية الانتقال الأيسوثرمى لمول واحد من المكون i من حالة البخار المشبع فوق السائل النقى عند ضغط p_i° إلى حالة البخار المشبع فوق المحلول الذى يحوى هذا المكون بكمية قدرها N_i من الكسور الجزيئية وعند الضغط p_i . فإذا فرضنا أن قوانين الغازات المثالية تنطبق على الأبخرة أمكن القول بأنه من أجل هذه العملية

$$\Delta H_{i,\text{vap}} = 0 \qquad \text{(IX.18)}$$

ونكتب استنادا إلى المعادلتين (VII.53) و (VII.55) :

$$\Delta S_{i,\text{vap}} = R \ln \frac{p_i^\circ}{p_i} \quad , \quad \Delta G_{i,\text{vap}} = RT \ln \frac{p_i}{p_i^\circ} \qquad \text{(IX.19)}$$

إن قيمتى G_i متساويتان فى الحالتين التوازنيتين (سائل وبخار) لهذا المكون لذا نكتب أيضا من أجل انتقال مول واحد من المكون السائل i إلى المحلول السائل ذى التركيب المذكور أن $\Delta G_{i,l} = \Delta G_{i,\text{vap}}$ أى أن :

$$\Delta G_{i,l} = RT \ln \frac{p_i}{p_i^\circ} \qquad \text{(IX.20)}$$

فى الجمل المثالية $p_i / p_i^\circ = N_i$ وبالتالى يكون من أجلها

$$\Delta S_{i,\text{vap}} = -R \ln N_i \quad , \quad \Delta G_{i,\text{vap}} = \Delta G_{i,l} = RT \ln N_i \qquad \text{(IX.21)}$$

وفى الجمل المثالية أيضا $\Delta H = 0$, $\Delta G = T\Delta S$ ، إذن

$$\Delta S_{i,l} = -R \ln N_i$$

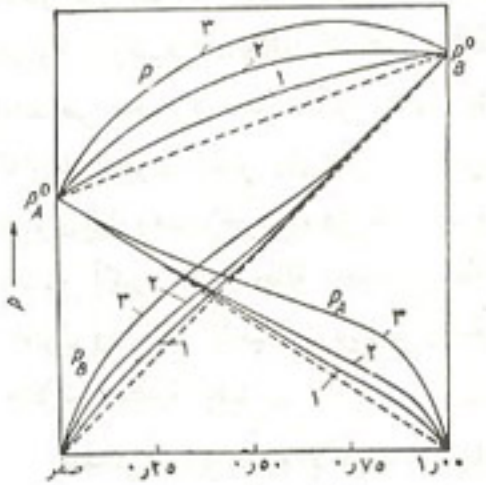
وهذا يدل على أنه فى الجمل المثالية تتعلق قيمة كل من S و G العائدة لكل مكون فى المحلول بقيمتها (من أجل كل مكون) فى الحالة النقية وعند نفس الدرجة ، كما تتعلق أيضا بالكسر الجزيئى للمكون فى المحلول ، ولكنها لاتتعلق بنوع المكونات الأخرى وعددها وكمياتها النسبية .

ومن هنا يمكن البرهان على أن التغيرات العامة للدوال المذكورة ، عندما تشكل المكونات مولا واحدا من محلول ذى تركيب معين ، تساوى فى الجمل الثنائية ما يلى :

$$\Delta H = 0$$
$$\Delta S = -R (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B) \qquad \text{(IX.22)}$$
$$\Delta G = RT (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)$$

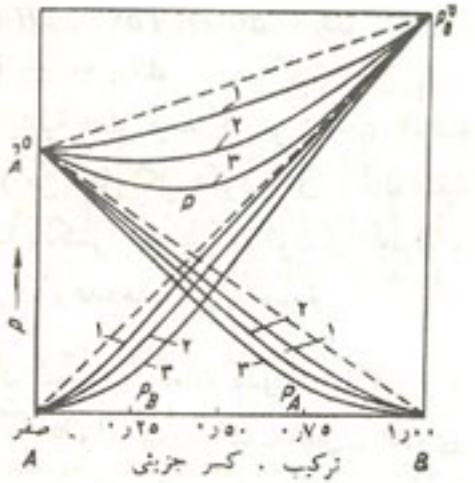
بند ١١٦ – ضغط البخار المشبع فى الجمل المختلفة :

تعرض على الشكلين ١٠٣ و ١٠٤ المنحنيات النموذجية لعلاقة ضغط البخار بتركيب المحلول وذلك فى الجمل التى تنحرف خواصها عن خواص الجمل البسيطة . ولقد اتفق على تسمية انحرافات المنحنيات « ضغط البخار – التركيب » عن العلاقة الخطية باتجاه القيم الأكبر (الشكل ١٠٣) بالانحرافات



الشكل (١٠٣) علاقة الضغط الكلى والضغوط الجزئية للبخار بالتركيب فى الجمل ذات الانحرافات الموجبة (ترمز المنحنيات ١ ، ٢ ، ٣ ، الى جمل ذات انحرافات مختلفة) .

الموجبة ، أما الانحرافات باتجاه القيم الأصغر (الشكل ١٠٤) فتسمى بالانحرافات السالبة .



الشكل (١٠٤) علاقة الضغط الكلى والضغوط الجزئية للبخار بالتركيب فى الجمل ذات الانحرافات السالبة (ترمز المنحنيات ١ و ٢ و ٣ الى جمل ذات انحرافات مختلفة).

تدل المعطيات التجريبية على أن إشارة إنحراف كل من الضغوط الجزئية للمكونين والضغط الكلى واحدة عادة علما بأنها تبقى فى أغلب الأحيان واحدة من أجل جميع تراكيب الجملة المعنية .

تتكون المحاليل ، التى تتمتع بانحرافات موجبة فى ضغط البخار من المكونات النقية ، ويرافق تشكلها فى أغلب الأحيان امتصاص حرارة . وطبيعى أن هاتين الصفتين مرتبطتان ببعضهما البعض ، وذلك لأن امتصاص الحرارة عند تشكل المحلول يؤدى إلى انخفاض كمية الحرارة اللازمة لتحول السائل إلى بخار ، الأمر الذى يسهل عملية التبخر عند تساوى الظروف الأخرى ، وعلى هذا فإن ضغط بخار كل مكون فوق المحلول يصبح أكبر منه فى حالة الجملة البسيطة . وفى هذه الجمل يرافق تشكل المحلول فى أغلب الأحيان إزدياد ما فى الحجم ، إلا أنه كثيرا ما تصادف حالات عكسية أيضا .

تتشكل المحاليل ذات الإنحرافات السالبة فى ضغط البخار من المكونات النقية حيث يرافق تشكلها إنطلاق حرارة . ولذلك تكون حرارة تبخر المكونات من المحلول أكبر من حرارة تبخر المكون النقى . وعلى هذا فإن ضغط البخار المشبع هنا أقل منه عند المحاليل البسيطة الموافقة . ويرافق تشكل المحلول من المكونات فى هذه الحالة انخفاض فى الحجم فى أغلب الأحيان (وليس دائما) .

لنبحث الآن أسباب هذه الانحرافات . إن أهم العوامل فى هذا المجال هى عادة العمليات المرتبطة بتغير الحجم المتوسط لجسيمات السائل . ويشمل هذا التغير انخفاض حجم الجسيمات من جراء التفكك الجزئى أو الكلى لتلك المعقدات المتجمعة ، التى يمكن أن توجد فى أحد المكونات فى الحالة النقية ، وكذلك تضخم الجسيمات نظرا لتشكل مركبات بين جزيئات المكونات . وانخفاض التجمع بسبب امتصاص الحرارة عند تشكل المحلول ، ويسهل تبخر الجزيئات كما يؤدى إلى انحرافات موجبة فى ضغط البخار . أما تشكل المركبات فيسبب آثارا معاكسة . وكثيرا ما تحدث انخفاض التجمع وتشكل المركبات فى آن واحد ، وذلك عندما يكون أحد مكونات المحلول أو الإثنان مترابطين فى الحالة النقية ، فعند تشكل المحلول تظهر إلى جانب تغير الحجم المتوسط للمعقدات ، المؤلفة من جزيئات واحدة ، معقدات مؤلفة من جزيئات مختلفة الأنواع وتتمتع غالبا بتركيب متغير ، ولا تتجاوب مع أية نسب قياسية بسيطة . إن تأثير هذه العمليات المتناقضة فى طبيعتها قد يعوض أحده الآخر جزئيا ، غير أن التعويض الجزئى قد لا يكون واحدا بالنسبة إلى الخواص المختلفة.

لندرس الآن الجمل ، التى تظهر فيها بشكل واضح انحرافات من هذا النوع أو ذاك . وكمثال على الجمل ، التى يحدث فيها تفكك المعقدات المترابطة والعائدة لمكون واحد نذكر الجمل المؤلفة من الكحولات والأيدروكربونات وخاصة أبسط الكحولات وأيدروكربونات السلسلة المشبعة ، فالمعقدات المؤلفة من جزيئات الكحول تتعرض إلى التفكك عندما تقع فى وسط مذيب غير قطبى ، أضف إلى ذلك ، أن هذه العملية فى المحاليل المخففة جدا تصل إلى حد التفكك إلى جزيئات مستقلة ، ولا تحدث فى هذه الحالة أية عملية تتشكل من جرائها المركبات وتعادل تفكك الجزيئات . وعلى هذا ، فإن تشكل المحلول يرافقه امتصاص كبير للحرارة (التى تصرف على تفكك معقدات الجزيئات المترابطة من الكحول مثلا وذلك عند إذابة

هذا الأخير فى ايدروكربون من سلسلة مشبعة) كما يتمتع المحلول المتشكل بانحراف موجب كبير لضغط البخار عن العلاقة الخطية (ويعود هذا الانحراف إلى أن فصل جزيئات منفردة من السائل يحتاج إلى طاقة أقل منها عند فصل الجزيئات المرتبطة على شكل معقدات) . تلاحظ مثل هذه العلاقات فى جمل أخرى أيضا وذلك عندما يمتزج المكون الشديد التجمع مع مكون غير قطبى بحيث أن جزيئاتهما لا تشكل مركبات مع بعضها البعض .

وكمثال على الجمل ، التى تتكون فيها مركبات من جزيئات المكونات (ولا تجرى فيها عمليات أخرى بدرجة ملحوظة) نذكر جملة الأثير — الكلوروفورم . فى مثل هذه الجمل يرافق تشكل المحلول إنطلاق كمية كبيرة من الحرارة ، كما تلاحظ انحرافات سالبة للمنحنيات « ضغط البخار — التركيب » عن العلاقة الخطية .

إن العامل الثالث ، الذى يسبب انحراف خواص المحاليل عن خواص الجمل البسيطة هو التجاذب العادى بين جزيئات المكونات . فى الجمل المؤلفة من مكونات متشابهة لا تختلف قوى التجاذب بين جزيئات مختلف المكونات إلا قليلا عن قوى التجاذب بين الجزيئات الواحدة . ولهذا فإنه عند تشكل المحلول لن تتغير الظروف المحيطة بجزيئات المكون الواحد تغيرا ملموسا ، كما تسلك المحاليل عندئذ سلوك الجمل البسيطة ، وفى حالة تشكل المحلول من مكونات غير متشابهة ، فإن قوى التجاذب بين جزيئات المكونات المختلفة ستختلف عن قوى التجاذب بين الجزيئات المتجانسة كما أن ظروف وجود جزيئات المكون الواحد فى المحلول ستختلف عن ظروف وجودها فى المكون النقى وهذا يؤدى إلى انحراف عن الحالة المثالية . ولا يسبب العامل الثالث انحرافات شديدة ، كتلك التى يسببها العاملان الاولان (تغير درجة التجمع وتشكل المركبات) ، إلا أنه يؤثر فى أغلب الجمل عند غياب تأثير العاملين الأولين (أو فى حال تأثيرهما الضعيف) . هذا وإن تأثير العامل الثالث قد يختلف بالقيمة وبالإشارة .

بند ١١٧ — الفاعلية (activity) **ومعامل الفاعلية** : من المتفق عليه عند دراسة الخواص الثرموديناميكية للمحاليل أن يستعان بقيمة الفاعلية :

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ} \qquad \text{(IX.23)}$$

واستنادا إلى المعادلة (IX.16) ، فإن النسبة p_i/p_i° فى المحاليل البسيطة تساوى التركيز الجزيئى للمكون فى المحلول. والفاعلية هى تابع ثرموديناميكى حسابى مساعد يعبر فى شكله الإجمالى عن درجة ترابط جزيئات المكون . وعندما يشكل المكون مركبات ما فى المحلول تصبح فاعليته أقل ، وبالعكس ، تزداد الفاعلية عند انخفاض درجة تجمع المكون . وتسمح الفاعلية بالحكم على انحراف خواص المكون فى هذا المحلول أو ذاك عن الخواص فى المحلول البسيط ، وذلك عند تساوى التركيز الجزيئى للمكون وتتعلق الفاعلية بنوع وتركيز المكونات الأخرى للمحلول ، كما تتعلق أيضا بدرجة الحرارة والضغط ، ولا تتعلق بطريقة التعبير عن التركيز ، وهى كما تدل المساواة (IX.23) مقدار ليس له وحدة قياسية .

تعرف فاعلية (أو بتعبير أدق الفاعلية الثرموديناميكية) المكون بأنها المقدار الذى يرتبط مع المقادير الثرموديناميكية الأخرى تماما كما يرتبط معها تركيز هذا المكون فى المحاليل المثالية . وتتعلق فاعلية كل مكون بتركيب المحلول (وبعبارة أدق ، بتركيز كل مكون من المكونات) ، كما تتعلق أيضا بدرجة الحرارة والضغط . وتتمتع بهذه الخواص كل من طاقة جيبس والضغوط الجزئية للبخار المشبع ودرجة التجمد ودرجة الغليان وثابت توازن التفاعل الكيميائى وغيرها. وللتعبير عن العلاقات بين الفاعلية وهذه الخواص فى أى محلول أو خليط غازى يكفى أن نضع قيمة الفاعلية بدلا من التركيز فى المعادلات المعبرة عن علاقة هذه الخواص بالتركيز فى المحاليل البسيطة (المثالية) .

غالبا مايستخدم عوضا عن الفاعلية مقدار معامل الفاعلية γ_i وهو يساوى نسبة الفاعلية إلى التركيز ، فمثلا عندما نعبر عن التراكيز ، كما اتفقنا هنا ،

بالكسور الجزيئية يكون $\gamma_i = a_i/N_i$. ومعامل الفاعلية أيضا تابع ثرموديناميكى حسابى مساعد . وهو يرمز إلى درجة انحراف خواص المكون المدروس فى محلول معين عن خواصه فى المحلول المثالى الموافق . وتتعلق أيضا القيمة العددية لمعامل الفاعلية بالطريقة المأخوذة للتعبير عن تركيز المحلول* .

مثال : إن الضغط الجزئى لبخار الماء فوق محلول مائى للكحول الاثيلى يحتوى على ٠,٠٤٢ كسرا جزيئيا من الكحول يساوى p_{H_2O} = ١٦,٨ مم زئبق عند الدرجة ٢٠°م . ويساوى ضغط بخار الماء النقى عند هذه الدرجة $p^\circ_{H_2O}$ = ١٧,٥ مم زئبق . إحسب فاعلية ومعامل فاعلية الماء فى هذا المحلول . إحسب، مستعيناً بقيمة الفاعلية الحاصلة ، درجة تجمد (درجة بداية التبلور) هذا المحلول .

الحل : من المعادلة (IX.23) نحسب فاعلية الماء :

$$a_{H_2O} = \frac{16.8}{17.5} = 0.960$$

يساوى الكسر الجزيئى للماء فى المحلول 0.958=0.042—1.000 . إذن يساوى معامل فاعليته :

$$\gamma_{H_2O} = \frac{a_{H_2O}}{N} = \frac{0.960}{0.958} = 1.002$$

لتعيين درجة التجمد يجب التعبير فى البداية عن تركيز الكحول بالتركيز الوزنى الجزيئى ، فبمعرفة أن كل ٠,٠٤٢ جزىء جرامى من الكحول يقابلها

---

* إن فاعلية a_i المكون i فى المحلول عند درجة حرارة معينة مرتبطة بجهده الكيميائى μ_i (البند ٩٢) بالمساواة :

$$\mu_i = G_i + RT \ln a_i \qquad (IX.24)$$

حيث ترمز G_i إلى طاقة جيبس لهذا المكون فى الحالة النقية وعند نفس الدرجة . لذا فانه عند دراسة خواص المكونات فى المحاليل يمكن استخدام الجهد الكيميائى للمكون إلى جانب فاعليته أو معامل فاعليته .

٠,٩٥٨ جزىء جرامى من الماء أى ٠,٩٥٨×١٨,٠١ جراما منه ، نحسب التركيز الوزنى الجزيئى :

$$c = \frac{0.042 \times 1000}{0.960 \times 18.01} = 2.43 \text{ mole/1000 g } H_2O$$

وبالاستعانة بالقيمة K_{H_2O} = 1.859 نحسب انخفاض درجة التجمد من المعادلة (IX.11) :

$$\Delta T_c = 1.859 \times 2.43 = 4.52^\circ$$

إذن فدرجة تجمد المحلول المدروس (أو بتعبير أدق درجة بداية انفصال بلورات الجليد) تساوى تقريبا — ٤,٥٢°م .

يجب الأخذ بعين الاعتبار أن مثل هذا الحل ليس دقيقا . إذ أن وضع الفاعليات بدلا من التراكيز يسمح بحساب تأثير انحراف المحلول المدروس عن المحاليل المثالية . إلا أنه استعملت لدى إستخراج المعادلة (IX. 11) فرضيات تبسيطية أخرى يمكن أن يبقى تأثيرها كبيرا فى هذه التراكيز .

إن تطبيق هذه الطريقة الحسابية ذو طابع شكلى بحت ولا يسمح بتفسير سبب هذه الخصائص أو تلك كما يفسر سبب التأثير المتبادل بين الجسيمات فى المحلول .

إن التطور الحديث الذى طرأ على طرق دراسة المحاليل ، وكذلك دراسة الأطياف ، واستخدام طريقة الذرات الموسومة ، وغيرها من الطرق ، تسمح جميعها بالحصول على معلومات قيمة حول البناء الداخلى للمحاليل . إلا أن المعطيات المتوفرة ليست بعد كافية لكى يعتمد عليها فى تعيين الخواص المختلفة الأخرى للمحاليل ، ولهذا يكتفى الآن غالبا بالطريقة التى تعكس بشكل إجمالى التأثيرات المختلفة . ويعكس معامل الفاعلية (والفاعلية أيضا) جميع التأثيرات الناجمة عن خصائص البناء الداخلى ، كما يسمح بإجراء حسابات معينة لخواص المحاليل علما بأنه يعكس أيضا تأثير العوامل الطاقية والأنتروبية . إلا أنه كلما تطورت معلوماتنا أمكن الانتقال من الاستخدام

الشكلى لمقدار معامل الفاعلية إلى الفهم الأكثر عمقاً للرابطة بين الخواص المختلفة للمحاليل وخصائص بنائها الداخلى .

باستخدام المساواة (IX.23) يمكن من المعادلة (IX.20) الحصول من أجل الحالة العامة على العلاقة

$$\Delta G_i = RT \ln a_i$$

وتشبه هذه العلاقة المعادلة (IX.21) التى تعود إلى الجمل المثالية . ولكن عندما $\Delta H \neq 0$ فإنه من المتعذر الحصول من أجل ΔS على علاقات بسيطة مماثلة .

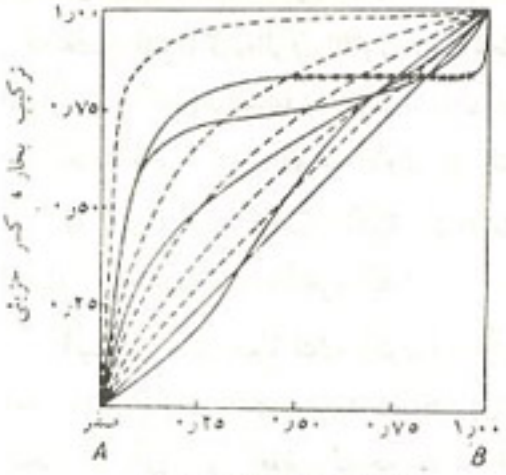
إن النظرية الأوسع انتشاراً فى الوقت الحاضر من بين النظريات المختلفة للمحاليل هى نظرية المحاليل النظامية لهيلدبراند . وتطبق هذه النظرية على الجمل التى يمكن الافتراض من أجلها بأن تشكل المحلول من مكونات نقية يرافقه فيها تغير فى الأنتروبيا كالتغير الذى يحدث فى الجمل المثالية ذات التركيب نفسه ، أى أن $\Delta S_i = -R \ln N_i$.

ففى هذه الحالة :

$$\begin{aligned} \Delta S &= -R\,(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B) \\ \Delta G &= \Delta H + RT\,(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B) \end{aligned} \qquad \text{(IX.26)}$$

بند ١١٨ – تركيب بخار المحاليل : إذا كان مكونا المحلول طيارين فى الحالة النقية فإن البخار سيحتوى على هذين المكونين . إلا أن الكمية النسبية للمكونات فى الأبخرة ستختلف بوجه عام عن كميتها النسبية فى السائل . ففى حالة الجمل المثالية يسهل إيجاد النسبة بين تركيب كل من المحلول والبخار المتوازن معه . ولا يكون تركيب البخار فوق المحلول مساويا تركيب المحلول إلا فى الجملة التى يتمتع مكوناها بضغط بخار واحد فى الحالة النقية أى عندما $p^\circ_A = p^\circ_B$ (تنتمى إلى مثل هذه الجمل النادرة خلائط الأيسومرات الضوئية) . اما فى الحالات الأخرى ، فيختلف تركيب البخار عن تركيب المحلول ، ويزداد هذا الاختلاف كلما كبر الفرق بين ضغطى

البخار فوق المكونين النقيين . وفى الجمل المثالية تكون الكمية النسبية للمكون ذى ضغط البخار الأكبر فى الحالة النقية أعلى دائما فى الأبخرة منها فى السائل . وسنشترط على تسمية هذا المكون فيما بعد بالمكون B .



الشكل (١٠٥) تركيب كل من السائل والبخار المتوازنين فى جمل مختلفة .

ترمز الخطوط المنقطة على الشكل ١٠٥ إلى المنحنيات النموذجية ، التى تعبر عن علاقة تركيب البخار بتركيب المحلول فى الجمل المثالية . ويوافق قطر المربع الحالة ، التى يتساوى فيها تركيب البخار وتركيب المحلول . وتكون الانحرافات عن القطر أكبر كلما ازداد الفرق فى ضغط بخار المكونات فى الحالة النقية . ويوافق كل منحنى من المنحنيات درجة حرارة واحدة معينة . وقد يتغير وضع المنحنى نوعا ما عندما تتغير درجة الحرارة ، إلا أن هذا التغير يكون عادة صغيراً .

أما الخطوط السوداء على الشكل ١٠٥ فترمز إلى المنحنيات النموذجية التى تعبر عن علاقة ضغط البخار بتركيب المحلول فى الجمل التى تكون فيها هذه العلاقة غير خطية . وهنا أيضاً ، كلما ارتفعت الكمية النسبية للمكون فى الطور السائل ازدادت دوما كميته النسبية فى الأبخرة . ويعود القسم الأفقى من أحد المنحنيات ، والمؤشر عليه بإشارات إلى مجال التطبق (delamination) (انظر البند ١٢٣) . ويزداد تشوه المنحنيات كلما اشتدت انحرافات ضغط البخار عن العلاقة الخطية . وتجدر الإشارة بنوع خاص إلى أنه غالبا ما يؤدى ذلك إلى تقاطع المنحنى مع قطر المربع .

إن العلاقة بين تركيب البخار وكل من تركيب المحلول والضغط الكلى يختص بها قانونان اكتشفهما د . كونوفالوف (١٨٨١) ويحملان اسمه . ويمكن بكل دقة استخراج هذين القانونين بطريقة ثرموديناميكية وذلك من أجل مجال الضغوط غير العالية جداً .

يختص قانون كونوفالوف الأول بالعلاقات بين تراكيب السائل والبخار المتوازنين وتأثير إضافة هذا المكون أو ذاك على الضغط الكلى للبخار .

يصاغ قانون كونوفالوف الأول على النحو التالى :

(أ) إن ارتفاع الكمية النسبية لمكون ما فى الطور السائل يسبب دوما ازدياد كميته النسبية فى الأبخرة أيضا .

(ب) فى حالة جملة ثنائية يكون البخار أغنى نسبياً من السائل المتوازن معه بذلك المكون الذى تسبب إضافته إلى الجملة ازدياد الضغط الكلى للبخار ، أى أنها تخفض درجة غليان الخليط عند الضغط المعطى .

ومن السهل التأكد بأن كل هذا يتحقق بالفعل فى أية جملة .

يسرى قانون كونوفالوف الثانى على حالة خاصة . إذ نرى على الشكلين ١٠٣ و ١٠٤ أنه فى بعض الجمل ، تخرج منحنيات الضغط الكلى للبخار عن حدود المجال المحدد بضغوط البخار المشبع للمكونات النقية ، مكونة بذلك نهاية عظمى أو صغرى . وتسمى المحاليل الموافقة للنهايات العظمى أو الصغرى بالمحاليل الأزيوتروبية (azeotropic) أو المحاليل التى لا تنفصل بالغليان أو المحاليل التى تغلى دائما . وتلعب هذه المحاليل دورا كبيراً فى عمليات التقطير .

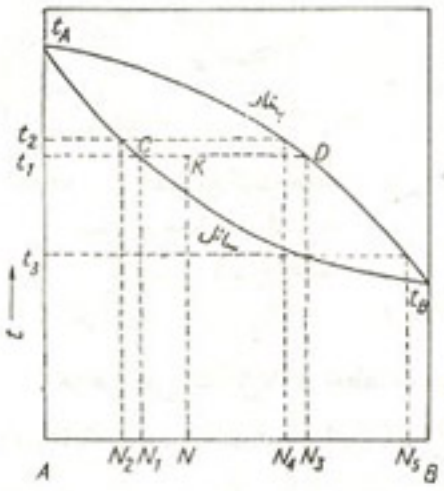
يقول قانون كونوفالوف الثانى بأن :

النهايات العظمى والصغرى على منحنى الضغط الكلى للبخار توافق المحاليل التى يتساوى تركيبها مع تركيب البخار المتوازنة معه .

تمثل هذه المحاليل بالذات على الشكل ١٠٥ بنقط تقاطع المنحنيات مع قطر المربع . (إن إحداثيات أية نقطة من نقط قطر المربع متساوية فيما

بينها أى أن هذه النقط توافق المحاليل التى يتساوى تركيب بخارها مع تركيب المحلول) .

بند ١١٩ – درجة غليان المحاليل : عند الانتقال إلى دراسة درجات الغليان ينبغى إجراء مقارنة بين المحاليل الواقعة ليس عند درجة حرارة واحدة وإنما تحت ضغط ثابت . إن أحد السائلين المقارنين ، الذى يتمتع بضغط البخار الأكبر عند درجة حرارة واحدة ، يتمتع أيضاً بدرجة غليان أكثر انخفاضا . وسنرمز بالحرف B إلى المكون ذى درجة الغليان الأكثر انخفاضا مع المحافظة على الشرط المتبع أعلاه .



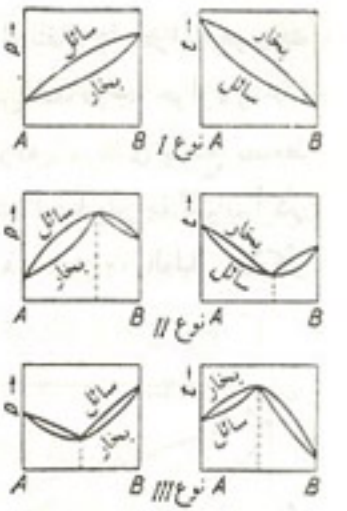
الشكل (١٠٦) مخطط التركيب – درجة غليان الخلائط الثنائية .

وفى المخططات التى تمثل علاقة درجات الحرارة بالتركيب (مخططات التركيب – درجة الغليان) يتم عادة رسم منحنيين أحدهما يعبر عن علاقة هذه الدرجات بتركيب الطور السائل فى حين يعبر الآخر عن علاقتها بتركيب البخار ، كما هو واضح على الشكل ١٠٦ . وهنا يرمز المنحنى السفلى إلى تراكيب السائل (منحنى السائل) بينما يعبر المنحنى العلوى عن تراكيب البخار (منحنى البخار) .

سيغلى المحلول السائل ذو التركيب N_1 عند الدرجة t_1 (تحت ضغط معلوم) . ويتمتع البخار المتوازن مع هذا المحلول بالتركيب N_3 .

تمثل منطقة المخطط ، الواقعة تحت منحنى السائل ، حالة المحاليل المختلفة التركيب عند درجات حرارة أخفض من درجات غليانها (منطقة السائل) . وتمثل منطقة المخطط الواقعة فوق منحنى البخار حالة البخار المختلف التركيب عند درجات أعلى من درجات تكاثفه إلى سائل (منطقة

البخار) . أما المنطقة المحصورة بين منحنيي السائل والبخار ، فتوافق الجمل غير المتجانسة المؤلفة من المحلول السائل والبخار المتوازنين .



الشكل (١٠٧) مخطط التركيب–ضغط البخار ومخطط التركيب – درجة الغليان لأنواع مختلفة من الجمل .

وهناك طريقة مشابهة فى رسم المخططات تطبق أيضا عند التعبير عن علاقة ضغط البخار المشبع بتركيب السائل وتركيب البخار عند درجة حرارة ثابتة معلومة (أنظر على سبيل المثال المخطط العلوى على يسار الشكل ١٠٧) . فى هذه الحالة توافق منطقة المخطط الواقعة فوق منحنى السائل حالة المحلول السائل ، كما توافق حالة البخار المنطقة الواقعة تحت منحنى البخار . أما المجال المحصور بين منحنيي السائل والبخار فيمثل الجمل غير المتجانسة .

تعرض على الشكل ١٠٧ مخططات ضغط البخار (عند درجة حرارة ثابتة) ودرجات الغليان (تحت ضغط ثابت) لثلاثة أنواع أساسية من هذه المخططات .

إن للجمل ، التى تتمتع بنهاية عظمى على منحنيات ضغط البخار ، نهاية صغرى على منحنيات درجات الغليان ، وبالعكس . هذا وتوافق النهايات العظمى أو الصغرى المحاليل ، التى يتساوى تركيبها مع تركيب البخار المتوازن معها (قانون كونوفالوف الثانى) .

بند ١٢٠ – تقطير الخلائط الثنائية : يعرف التقطير بأنه عملية فصل المحلول إلى أجزائه المركبة وذلك عن طريق الغليان . وتعتمد هذه الطريقة على التباين فى تراكيب السوائل المتوازنة والبخار .

وبوجه عام يسهل الفصل كلما ازداد الفرق بين تركيب كل من السائل والبخار المتوازنين .

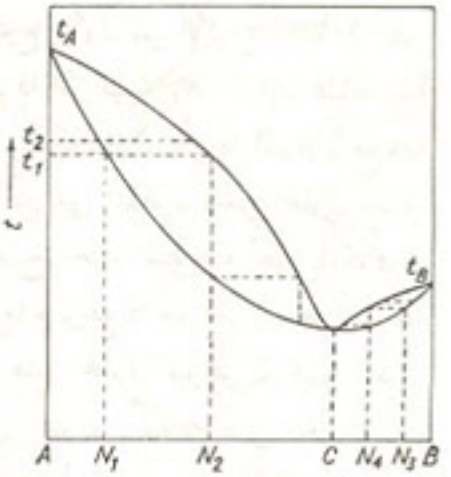
إن الجمل التى تنتمى من حيث مخططات درجات الغليان إلى أنواع مختلفة (أنظر الشكل ١٠٧) تسلك أثناء التقطير سلوكا متباينا . وسندرس فى البداية الجمل . التى تنتمى إلى النوع الأول من الأنواع الثلاثة (أنظر الشكل ١٠٦) . فإذا سخنا المحلول ذا التركيب N_1 ، فإن غليانه يبدأ عندما تصل درجة الحرارة إلى الدرجة t_1 . ويكون تركيب البخار المتوازن مع هذا المحلول مساويا التركيب N_3 . وهو أكثر غنى بالمكون B من المحلول السائل لذا فإنه بعد تبخر كمية ما من المحلول يصبح الجزء المتبقى منه أغنى بالمكون A وتركيبه N_2 . ولن يغلى هذا المحلول ما لم ترتفع درجة الحرارة حتى الدرجة t_2 . أما تركيب البخار المتوازن مع هذا المحلول فيوافق التركيب N_4 . وهو أيضا أكثر غنى بالمكون B من المحلول . ولهذا يغتنى الجزء المتبقى من المحلول بالمكون A وترتفع درجة الغليان أيضا . وبالنتيجة سيحتوى عمليا الجزء المتبقى على المكون النقى A فى نهاية الأمر وستبلغ درجة الغليان الدرجة t_A .

ننتقل الآن إلى الأبخرة . فإذا تكثف البخار المنطلق من المحلول كالبخار ذى التركيب N_3 مثلا ، وخضع ناتج التكثيف بدوره إلى عملية تقطير . فإنه سيغلى عند الدرجة t_3 ، وسيصبح بخاره (التركيب N_3) أغنى بالمكون B . فإذا تابعنا عملية التكاثف والتقطير وصلنا فى نهاية الأمر إلى أن البخار المنطلق سيتألف عمليا من المكون النقى B فقط . إذن فى جمل من هذا النوع يمكن فصل أى خليط ثنائى عن طريق التقطير إلى مكوناته النقية .

أما فى الجمل . التى تنتمى إلى النوع الثانى أو الثالث ، فلا يمكن فصل المحلول إلى مكوناته النقية بهذه الطريقة .

لندرس عملية تقطير جملة تنتمى إلى النوع الثانى (الشكل ١٠٨) . إذا خضع المحلول ذو التركيب الوسطى بين A و C (أى أنه يختلف عن تركيب الأزيوتروب) . كالتركيب N_1 مثلا ، إلى عملية تقطير ، فإن تركيب البخار المتوازن مع السائل يصبح N_2 ، أى أنه سيحتوى على المكون

B بكمية أكبر منها فى المحلول ، أما الجزء المتبقى ، فسيغتنى بالمكون A ، وسيغلى عند درجة حرارة أعلى ، كالدرجة t_2 مثلا . وإذا تابعنا التقطير نصل إلى مرحلة يتألف فيها الجزء المتبقى من المكون النقى A . ولم يتيسر الحصول بطريقة مماثلة من المحلول ذى التركيب N_1 على المكون النقى B . وبالفعل يمكن بلوغ التركيب C عند تكرار عمليتى التكاثف والتقطير للبخار . فبخار ذو تركيب كهذا يعطى عند تكاثفه سائلا يحمل نفس التركيب C، ويؤدى التقطير الجديد إلى الحصول مرة ثانية على بخار له نفس التركيب C . ويعود ذلك إلى أن تركيب البخار فى المحاليل الأزيوتروبية يساوى تركيب السائل . وعلى هذا الأساس يمكن بالتقطير فصل المحلول ذى التركيب N_1 إلى المكون النقى A ، والمحلول الأزيوتروبى C فقط . وتسرى هذه النتيجة على جميع المحاليل التى يتراوح تركيبها بين A و C .



الشكل (١٠٨) مخطط التركيب – درجة الغليان لجملة ذات نقطة ازيوتروبية .

نستطيع بمحاكمة مماثلة أن نبرهن على أن أى محلول يتراوح تركيبه بين C و B يمكن أن يفصل عن طريق التقطير إلى المكون النقى B والمحلول الأزيوتروبى أيضا ذى التركيب C .

تنتمى إلى هذا النوع من الجمل جملة الماء–الكحول الإثيلى مثلا . وتتمتع هذه الجملة بنهاية صغرى لدرجة الغليان (٧٨,١٣°م) وذلك عندما يبلغ تركيبها ٩٥,٥٧ ٪ وزنا من الكحول (أثناء الغليان تحت الضغط الجوى العادى) . ولا يمكن بتقطير كهذا فصل الكحول بحالة نقية من المحاليل التى تقل نسبته فيها عن النسبة السابقة .

إن مثل هذه الحالات تصادف أيضا فى الجمل التى تنتمى إلى النوع الثالث ، وكمثال على هذه الجمل نذكر حامض الأيدروكلوريك . فبالرغم من أن الماء وكلوريد الأيدروجين يغليان تحت الضغط الجوى العادى عند الدرجتين ١٠٠°م و–٨٥°م على التوالى إلا أن المحلول الحاوى على ٢٠,٢٤ ٪ من كلوريد الأيدروجين يغلى عند الدرجة ١٠٨,٥°م . وأى محلول يحتوى على أقل من ٢٠,٢٤ ٪ من كلوريد الأيدروجين يمكن أن يفصل بالتقطير إلى خليط دائم الغليان يتألف من ٢٠,٢٤ ٪ من كلوريد الأيدروجين وبقية من الماء النقى ، ولكن ، لا المحاليل الأكثر غنى بكلوريد الأيدورجين ولا كلوريد الأيدروجين النقى يمكن فصلها منه بهذه الطريقة . وعلى العكس من ذلك ، فإن أى محلول يحوى أكثر من ٢٠,٢٤ ٪ من كلوريد الأيدورجين يمكن أن يفصل إلى نفس الخليط الدائم الغليان وإلى كلوريد الأيدروجين النقى (عند درجة –٨٥° م) . هذا وتصادف المحاليل الأزيوتروبية فى كثير من الجمل الهامة من الناحية العملية (حامض الأيدروكلوريك والمحاليل المائية لكل من حامض النيتريك والكحول الأثيلى أو البروبيلى وغيرها) .

وكمثال نورد فى الجدول ٢٧ بعض المحاليل الأزيوتروبية .

وأخيرا فقد ساهمت أعمال أ . ستورونكين و أ . موراتشوفسكى وأعمال ف . سفينتوسلافسكى ومدرسته فى تطور النظرية العامة للمحاليل الأزيوتروبية تطورا أكمل .

بند ١٢١ – قاعدة الرافعة أو الذراع : كثيرا ما نحتاج أثناء الحسابات الكمية للتوازنات الطورية إلى تعيين التركيب الكلى للجملة عندما تؤخذ الأطوار المتوازنة ذات التركيب المعين بهذه الكميات النسبية أو تلك . كما ينبغى أيضاً فى كثير من الأحيان تعيين الكميات النسبية ، التى تتكون بموجبها أطوار ذات تركيب معلوم وذلك من جراء تفكك جمل ذات تركيب أصلى معطى . ولحل هذه المسائل أوغيرها (وكذلك المسائل

الجدول ٢٧

بعض المحاليل الأزيوتروبية

المكونات		نقاط الغليان ، °م			نسبة المكون A فى المحلول الأزيوتروبى ، ٪ وزنا
A	B	A	B	للمحلول الأزيوتروبى	
المحاليل ذات النهاية الصغرى على منحنى الغليان					
الماء	الكحول الإثيلى	١٠٠	٧٨,٣	٧٨,١٣	٤,٤٣
الماء	الكحول الأيسوبروبيلى	١٠٠	٨٢,٤٤	٨٠,٣٧	١٢,١٠
الكحول الميثيلى	البنزول	٦٤,٧	٨٠,٢	٥٨,٣٤	٣٩,٥٥
الكحول الإثيلى	البنزول	٧٨,٣	٨٠,٢	٦٨,٢٤	٣٢,٣٧
الكحول الإثيلى	الكلوروفورم	٧٨,٣	٦١,١٦	٥٩,٤	٧,٠
التولوين	كلوريد القصدير	١١٠,٧	١١٣,٨٥	١٠٩,١٥	٤٨
ثانى كبريتيد الكربون	الأسيتون	٤٦,٢٥	٥٦,٢٥	٣٩,٢٥	٦٦
المحاليل ذات النهاية العظمى على منحنى الغليان					
الماء	حامض النيتريك	١٠٠,٠	٨٦,٠	١٢٠,٥	٣٢
الماء	كلوريد الأيدروجين	١٠٠,٠	—٨٥	١٠٨,٥	٧٩,٧٦
كلوريد الأيدروجين	الأثير الميثيلى	—٨٤	—٢٣,٦٥	—١,٥	٦٠

المتعلقة ليس فقط بالتوازنات الطورية) يستحسن استخدام الطريقة البيانية التى تعتمد على مايسمى بقاعدة الرافعة أو الذراع .

لننظر إلى الشكل ١٠٦ حيث يوافق المجال الواقع تحت منحنى السائل الحالة السائلة للجملة أى أنه يعود إلى درجات الحرارة الأكثر إنخفاضا من درجة غليان المحاليل ذات التركيب المعلوم . ويوافق الحالة البخارية للجملة عامة المجال الواقع فوق منحنى البخار . أما الحالة غير المتجانسة للجملة ، أى وجود طورين سائل وبخارى فى آن واحد ، فيمثلها المجال المحصور بين منحنيى السائل والبخار ، ويتعين تركيب السائل عند الدرجة t_1 بالنقطة C ويتعين تركيب البخار ، بالنقطة D . أما التركيب الكلى لأية جمل غير متجانسة تحوى السائل والبخار عند هذه الدرجة ، فيمكن تمثيله بالنقاط المناظرة الواقعة على المستقيم الواصل بين النقطتين C و D .ويتعين وضع النقطة الدالة على تركيب جملة معينة غير متجانسة بالكمية النسبية لكل طور من هذين الطورين . فإذا كانت كمية الطورين متساوية فإن نقطة الجملة تقع تماما فى منتصف المستقيم الواصل بين النقطتين C و D . وإذا كانت كمية الطور السائل أكبر بثلاث مرات من كمية الطور البخارى فإن النقطة الممثلة لهذه الجملة تكون أقرب إلى C بحيث أن المسافة بينها وبين D تكون أكبر بثلاث مرات من المسافة بينها وبين C . وفى الحالة العامة ، إذا كانت كمية كل من البخار والسائل تساوى على التوالى n_2 و n_1 جزىء جرامى فإن النسبة بين القطعتين CK و KD المفصولتين بالنقطة K الممثلة للجملة غير المتجانسة تساوى $CK/KD = n_2/n_1$.

لقد أجرينا هذه الدراسة مستخدمين الكميات الجزيئية للأطوار والتركيز الجزيئى للتعبير عن التركيب . ولكن يمكن الوصول إلى نتيجة مماثلة إذا عبرنا عن التركيب بالتراكيز الوزنية واستعملنا الكميات الوزنية لكل طور من الطورين . ويؤدى كل هذا إلى القاعدة التالية (قاعدة الرافعة أو الذراع) .

تقع النقطة الموافقة لتركيب الجملة الثنائية غير المتجانسة على مستقيم

يصل بين النقطتين الممثلتين للطورين . وعندئذ تتناسب القطعتان المستقيمتان اللتان تحددهما هذه النقطة على المستقيم تناسباً عكسياً مع كميّتى الطورين .

وعند استخدام المخطط ، الذى تظهر فيه التراكيب بالكسور الوزنية أو النسب المئوية فإنه ينبغى التعبير عن كميّتى الطورين بالوحدات الوزنية ، أما إذا كانت التراكيب بالكسور الجزيئية أو النسب المئوية فإنه ينبغى التعبير عن كميّتى الطورين بالجزيئات الجرامية .

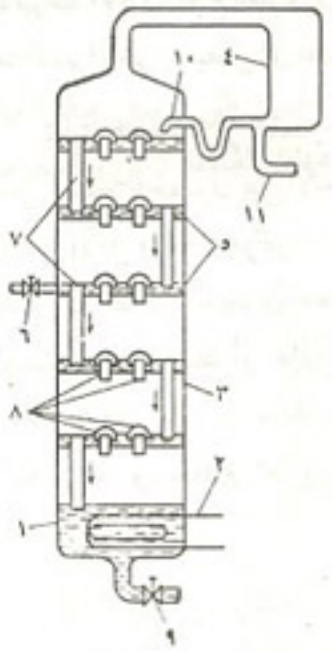
تدل العمليات المذكورة أعلاه على أن قاعدة الرافعة هى تعبير بيانى عن قاعدة الانزياح المعروفة . هذا وتطبق أيضاً قاعدة الرافعة على الجمل المؤلفة من طبقتين سائلتين والجمل المؤلفة من طور سائل وطور صلب .

بند ١٢٢ – تكرير التقطير (rectification) : إن العملية المذكورة فى البند ١٢٠ والتى يتم فيها فصل المحلول عن طريق جمع أجزاء (fractions) ناتج التكاثف كل على حدة ثم إعادة تكثيفها وتقطيرها مرة ثانية تسمح بفصل المحلول إلى مكونات نقية وذلك فى الجمل التى لا تحتوى على أزيوتروبات وفى الجمل الحاوية على أزيوتروبات بفصل المحلول بهذه الطريقة إلى مكون واحد ومحلول أزيوتروبى . وتسمى طريقة الفصل هذه بالتقطير المجزأ أو التفاصلى (fractional distillation) ، وهى بشكلها المبين سابقا عملية معقدة جدا يصعب تطبيقها على نطاق صناعى . إلا أنه يمكن تحقيق الفصل بصورة أفضل عن طريق إجراء التقطير التفاصلى على شكل عملية مستمرة تتم فيها مرحلتا التكاثف وتقطير الأجزاء أوتوماتيا . ويسمى شكل العملية هذا بتكرير التقطير ، كما يدعى الجهاز الرئيسى ، الذى تجرى فيه العملية ، برج التكرير .

إن النوع الأكثر تميزاً ضمن أنواع هذه الأبراج هو الأبراج اللوحية (plate column) . ويمثل الشكل ١٠٩ مخطط وحدة تكرير مؤلفة من ثلاثة أجزاء رئيسية : المرجل ١ المجهز بمسخن ٢ وبرج التكرير ٣ والمكثف ٤ . ويحتوى برج التكرير على عدد من الألواح الأفقية ٥ المتنوعة التصميم (والحقيقة

أن عدد هذه الألواح فى البرج أكبر بكثير عادة مما هو مبين على الشكل) . يدفع المحلول الخاضع للتقطير والمسخن سلفا إلى أحد الألواح الوسطى وذلك عن طريق الصنبور ٦ حيث يملأه ثم يسيل عبر الانبوب ٧ إلى اللوح الأسفل . ويلتقى المحلول السائل على هذا اللوح مع البخار المندفع إلى الأعلى حيث تمر فقاعاته عبر السائل مجتازة الأنابيب ٨ المجهزة بأغطية تؤمن حدوث تلامس بين البخار والسائل . وعندئذ يتكاثف جزء من المكون الأقل تطايرا من البخار إلى السائل بينما ينتقل جزء من المكون الأكثر تطايراً من السائل إلى البخار . وبالنتيجة يصبح البخار المار عبر الأنبوب ٨ إلى اللوح الأعلى أغنى بالمكون الأكثر تطايرا من البخار القادم من الألواح السفلى . أما السائل الذى يسيل عبر الأنبوب ٧ إلى اللوح الأسفل فيصبح أغنى بالمكون الأقل تطايرا من السائل الذى يصل من اللوح العلوى . وتتكرر هذه العملية على كل لوح . فعندما تستخدم أبراج تحوى عددا كافيا من الألواح ، ويضبط بشكل صحيح نظام عمل البرج ، تخرج فى النهاية من القسم العلوى للبرج أبخرة من المكون الأكثر تطايرا والنقى عمليا فى حين يتألف السائل المتجه نحو المرجل من المكون الأقل تطايرا والنقى عمليا . هذا ويمكن أن يخرج السائل من المرجل عن طريق الصنبور ٩ . (فى الخلائط التى تعطى أزيوتروبات يكون أحد هذين الناتجين عبارة عن محلول أزيوتروبى) .

تتكاثف أبخرة المكون الأكثر تطايراً لدى وصولها إلى المكثف ٤ ، علماً بأن قسما من ناتج التكثيف ، يسمى بالرجع (reflux) ، يدفع عن طريق



الشكل (١٠٩) مخطط برج تكرير التقطير .

الأنبوب ١٠ إلى اللوح العلوى فى البرج بغية تأمين عمل طبيعى فى قسمه العلوى أما القسم الآخر ، فيصل إلى المجمع عن طريق الأنبوب ١١ .

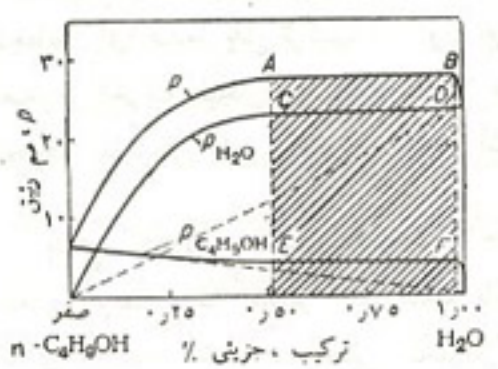
تطبق عملية تكرير التقطير بشكل واسع فى الصناعة وفى العمل المخبرى . وهى تسمح بالحصول على الأجزاء المركبة للمحلول الأصلى إما فى حالة نقية أو على الأقل فى حالة مركزة . فالمواد الطبيعية كالبترول مثلا والنواتج التصنيعية كقطران الفحم الحجرى وقطران الفحم الخشبى وقطران الخث (peat) ليست سوى خلائط أو محاليل لعدد كبير من المركبات الكيميائية المختلفة . ويعتبر البعض منها بعد فصله من المحلول ناتجاً أهم بكثير من الخليط الأصلى كله . هذا ويستخدم تكرير التقطير على نطاق واسع أثناء تجزئة الخلائط الغازية .

إن العديد من المركبات ، كالكحول الأثيلى مثلا عند صناعته بطريقة التخمر أو الكحول الميثيلى والاسيتون فى بعض طرق صناعتهما ، تتكون فى أول الأمر على هيئة محاليل مخففة تفصل منها هذه المركبات عن طريق التقطير وتكرير التقطير . هذا ويمكن ذكر عدد من الأمثلة المشابهة أيضاً .

إن تجزئة الخلائط إلى مكونات عن طريق تكرير التقطير تصعب فى الجمل التى تتمتع مكوناتها فى الحالة النقية بضغوط متقاربة للبخار المشبع كما تصعب أيضاً فى الجمل التى يتكون فيها خليط أزيوتروبى . فى هذه الحالات غالباً ما تستخدم الطريقتان المسماتان بالتقطير الأزيوتروبى والتقطير الاستخلاصى . وتعتمد هاتان الطريقتان على أن يضاف إلى الجملة ، المؤلفة من مكونين ، مكون ثالث يتمتع بقدرة ذوبانية مختلفة بالنسبة إلى المكونين الرئيسيين للجملة ، وهو بذلك ، يغير تطايرية هذين الأخيرين بشكل غير متساو . وكمثال على التقطير الأزيوتروبى نذكر نزع الماء من الكحول الأثيلى عن طريق التقطير بعد إضافة البنزول ، كما نورد مثالا على التقطير الاستخلاصى ألا وهو عملية تجزئة الخليط البيوتانى البيوتيلينى عن طريق التقطير وعند إضافة محلول مائى من الاسيتون .

ولكن هاتين الطريقتين تنفعان فقط فى الحالات التى يختلف فيها المكونان الأساسيان للجملة من حيث التركيب الكيميائى .

بند ١٢٣ — ضغط البخار المشبع فى الجمل التى تتمتع مكوناتها بذوبانية متبادلة محدودة : يظهر الشكل ١١٠ مخطط الضغط الكلى والضغوط الجزئية لجملة كهذه ، وهو يمثل بنوع خاص جملة الكحول البيوتيلى — الماء عند الدرجة ٢٥°م ، حيث يتمتع السائلان المذكوران عند هذه الدرجة بذوبانية متبادلة محدودة . وتنفصل الخلائط التى تحوى من ٥١,٢ إلى ٩٨,١٨٨ ٪ كسراً جزيئياً من الماء (المنطقة المخططة على الشكل ١١٠) إلى طبقتين : « الطبقة الكحولية » وهى عبارة عن خليط متساو جزيئياً تقريباً (٤٨,٨ ٪ كحول و ٥١,٢ ٪ ماء) ، والطبقة المائية وتحوى الكحول بتركيز قدره ١,٨٨٢ ٪ .



الشكل (١١٠) مخطط التركيب — ضغط البخار فى جمل تتمتع مكوناتها بذوبانية متبادلة محدودة

وكما أشار د . كونوفالوف ، فإنه فى جمل متطبقة مماثلة تتمتع الطبقتان السائلتان أثناء التوازن ببخار مشبع متساو (بالضغط الكلى والتركيب وبالتالى فهو متساو بالضغوط الجزئية للمكونات) . وطالما أن المنطقة المخططة كلها (شكل ١١٠) توافق وجود طبقتين سائلتين فإن التباين فى التركيب الكلى للسائل يعنى فقط كميات نسبية مختلفة من هذه الطبقة وتلك وذلك عند تركيب ثابت لكل منهما . ولهذا فإن الضغط الكلى وكذلك الضغوط الجزئية للبخار المشبع تحافظ على قيم ثابتة فى المنطقة المذكورة كلها . وهذا ما تعبر عنه المستقيمات الأفقية AB و CD و EF على المخطط .

أن يحدث التطبق عندما تقل كمية الماء فى السائل عن ٥١,٢ ٪ (المنطقة

الواقعة على يسار المنطقة المخططة) . وتنحرف الضغوط الجزئية لأبخرة الكحول ، الذى يعتبر مذيباً فى هذه الحالة ، انحرافاً ضعيفاً نسبياً عن العلاقة الخطية ، بينما تكون هذه الانحرافات بالنسبة إلى الماء كبيرة جداً .

ولن تحدث التطبق أيضا فى مجال التراكيب الواقع على يمين المنطقة المخططة أى عندما يقل تركيب الكحول عن ١,٨٨٢ ٪ . وهنا تنحرف الضغوط الجزئية لبخار الماء انحرافا قليلا عن العلاقة الخطية ، فى حين تنحرف ضغوط بخار الكحول بدرجة أشد .

يتمتع المحلولان المشبعان بضغط واحد (وتركيب واحد أيضا) للبخار . ويعتبر هذا الضغط أكبر ضغط بالمقارنة مع أية محاليل متجانسة أخرى فى هذه الجملة . ولهذين المحلولين درجة غليان هى الدرجة الأكثر انخفاضا . وفى الجملة المؤلفة من طبقتين تكون درجة الغليان هى الدرجة الأكثر انخفاضا . وتبقى هذه الدرجة أثناء تقطير الجملة تحت ضغط ثابت ، ثابتة حتى تنفد كليا إحدى الطبقتين . وبعد ذلك سترتفع درجة الحرارة عند متابعة التقطير . ولهذا السبب تسمى الجملة المؤلفة من طبقتين بجملة أزيوتروبية غير متجانسة . إلا أن تركيب البخار فى هذه الحالة يمكن أن يقع بين تركيبى الطبقتين السائلتين أو خارجهما، وقد ينطبق فى حالة خاصة مع تركيب إحداهما .

وعندما لا يذوب السائلان فى بعضهما البعض فإن ضغط بخار كل منهما يبقى مساويا لضغط بخاره فى الحالة النقية مهما كانت كمية السائل الثانى . أما الضغط الكلى لبخار خليط مؤلف من سائلين لا يذوبان فى بعضهما ، فيساوى مجموع ضغط بخار المكونات النقية . وفى هذه الجملة تكون درجة غليان جميع الخلائط ثابتة طالما توجد ولو كمية بسيطة من الطورين السائلين . وهذه الدرجة أخفض من درجتى غليان المكونين النقيين .

بند ١٢٤ – محاليل الغازات فى السوائل : لا تختلف محاليل الغازات فى السوائل عن المحاليل السائلة الأخرى من حيث الطبيعة أو الخواص . وتكون عادة تراكيز الغازات فى هذه المحاليل غير كبيرة ، كما أن المحاليل هنا محاليل مخففة . وتستثنى من ذلك بعض الجمل التى تكون الذوبانية فيها كبيرة جدا نظرا للتأثير الكيميائى المتبادل بين الغاز المذاب والمذيب ، مثال ذلك محاليل غاز النشادر أو كلوريد الأيدروجين فى الماء . ويؤدى عادة التركيز الضئيل فى المحلول إلى اختلاف خواصه اختلافا ضئيلا نسبيا عن خواص المذيب النقى . ومع ذلك فإن ذوبان الغازات فى السوائل يرافقه فى الحالة العامة وبنسبة قليلة تغير فى حجم المحلول وانطلاق أو امتصاص كمية من الحرارة . هذا ويطلق على ذوبان الغاز فى السائل اسم آخر هو امتصاص السائل للغاز .

تتعلق ذوبانية الغازات إلى حد كبير بنوع كل من الغاز والمذيب وبدرجة الحرارة والضغط* . ويعبر جيدا عن تأثير الضغط ، باستثناء مجال الضغوط العالية ، بالقانون التقريبى التالى المسمى بقانون هنرى : عند درجة حرارة ثابتة تتناسب ذوبانية الغاز فى المذيب تناسباً طردياً مع ضغط هذا الغاز فوق المحلول .

تلاحظ فى الجمل ذات الذوبانية الكبيرة إنحرافات واضحة عن قانون هنرى فى مجال الضغوط العادية . ويطبق هذا القانون فى أية جملة على نحو أفضل عندما يكون الضغط منخفضاً والتركيز قليلا . وتزداد الذوبانية دائماً كلما ارتفع الضغط فى جميع المجالات باستثناء مجال الضغوط العالية . بيد أن هذا الازدياد ليس متناسباً دوماً مع الضغط . ففى مجال الضغوط العالية لا يؤدى ارتفاع الضغط فى جميع الحالات إلى ازدياد الذوبانية .

عندما يذاب خليط من الغازات تتعين ذوبانية كل غاز من هذا الخليط

* استنادا إلى هذا المبدأ تم إيجاد طريقة لصهر الفلزات تحت التفريغ (فى الميتالورجيا) إذ تقل كثيرا كمية الغازات المذابة فى الفلز المحضر بهذه الطريقة . وبفضل ذلك يتحسن تحسنا ملموسا العديد من خواص هذا الفلز .

بضغطه الجزئى ، وهى تساوى عادة ذوبانية هذا الغاز فى الحالة النقية عند ضغط يساوى ضغطه الجزئى فى الخليط ، وتتضاءل ذوبانية الغازات بارتفاع درجة الحرارة كما هو واضح من الجدول ٢٨ . ومن السهل تفسير ذلك إذا اعتبرنا التوازن بين الغاز والمحلول كالتوازن بين المحلول والبخار أى آخذين بعين الاعتبار علاقة الضغط الجزئى للغاز فوق المحلول بدرجة الحرارة . وتتعين هذه العلاقة بمعادلة كلوزيوس — كلابيرون (VIII.8) .

الجدول ٢٨

ذوبانية بعض الغازات فى الماء تحت الضغط ٧٦٠ مم زئبق وعند درجات حرارة مختلفة (م°)

الغاز	الذوبانية*			
	عند الدرجة صفر مئوية	عند الدرجة ٢٠°م	عند الدرجة ٦٠°م	عند الدرجة ١٠٠°م
H_2	٠,٠٢١٤٨	٠,٠١٨١٩	٠,٠١٦٠٠	٠,٠١٦٠٠
O_2	٠,٠٤٨٨٩	٠,٠٣١٠٣	٠,٠١٩٤٦	٠,٠١٧٢
CO_2	١,٧١٣	٠,٨٧٨	٠,٣٥٩	—
NH_3	١١٧٦	٧٠٢	—	—

وفى أغلب الحمل تنطلق الحرارة وينخفض الحجم أثناء ذوبان الغاز ، كما هو الحال عند تكاثف البخار ، وعلى هذا ، فإنه وفقاً للمعادلة (VIII.8) يزداد ضغط الغاز فوق المحلول كلما ارتفعت درجة الحرارة ، أى أن ذوبانية الغاز تتضاءل عندئذ . إلا أنه توجد جمل (كمحاليل الأيدروجين فى الماء

* يعبر هنا عن مقدار الذوبانية بعدد لترات الغاز (المنسوب الى الظروف العادية) الذى يمتصه لتر واحد من الماء .

عند ضغوط عالية مثلا) لايرافق ذوبان الغاز فيها انطلاق الحرارة وإنما يرافقه امتصاص حرارة . وفى هذه الحالة يجب أن يؤدى ارتفاع درجة الحرارة إلى ازدياد ذوبانية الغاز .

الجدول ٢٩

ذوبانية الغازات فى مذيبات مختلفة عند الدرجة ٢٠°م وتحت الضغط ٧٦٠ مم زئبق

الغاز	ذوبانية الغازات*		
	فى H_2O	فى C_6H_6	فى $(CH_3)_2CO$
He	٠,٠٠٨٨	٠,٠١٨٠	٠,٠٣٠٩
H_2	٠,٠١٨١٩	٠,٠٦٨	٠,٠٩٧٧
N_2	٠,٠١٥٧٠	٠,١١٦٢	٠,١٧٤٧
O_2	٠,٠٣١٠٣	٠,١٦٨	٠,٢١٦
CO_2	٠,٨٧٨	—	—
H_2S	٢,٥٨٢	—	—
NH_3	٧٠٢	—	—

إن مقارنة ذوبانية مختلف الغازات فى ظروف واحدة لاتسمح بعد بإيجاد قانون عام بسيط . فإذا قارنا ذوبانية غازات غير قطبية مختلفة فى مذيبات غير قطبية وجدنا أن الغازات الأسهل إنضغاطاً فى الحالة النقية ، التى تتمتع مثلا بدرجة حرجة أعلى ، تكون عادة أكثر قابلية على الذوبان . ويلاحظ أيضاً أن الغازات ذات الجزيئات القطبية تذوب فى المذيبات القطبية بصورة أفضل منها فى المذيبات غير القطبية وذلك عند تساوى الظروف الأخرى .

* يعبر هنا عن الذوبانية بعدد لترات الغاز (المنسوب الى الظروف العادية) الذى يمتصه لتر واحد من المذيب .

هذا وتدرج فى الجدول ٢٩ معطيات حول ذوبانية بعض الغازات فى مذيبات مختلفة .

تستخدم القوانين المعبرة عن ذوبانية الغازات فى السوائل أثناء دراسة مختلف عمليات امتصاص الغازات من قبل السوائل ، واستخلاص الأجزاء المركبة للخليط الغازاى بواسطة ماص (absorbent) سائل ، وفى دراسة العمليات العكسية أى انطلاق الغازات المذابة .

تدل المواضيع التى تمت دراستها فى هذا الباب على تنوع وتعقد المشاكل التى نتعرض لها عند دراسة المحاليل . وحتى وقت قريب كانت تدرس على الأغلب المحاليل المائية (محاليل الألكتروليتات واللا الكتروليتات) والجمل المؤلفة من سوائل تشكل بلورات ذات شبكة بلورية جزيئية . أما الآن ، وبالنظر إلى ضرورة حل عدد من المشاكل الصناعية ، فقد اتسعت الأبحاث المتعلقة بدراسة الجمل المؤلفة من الأملاح أو الفلزات المصهورة .

كما تجرى أبحاث على مجموعة خاصة من محاليل المواد العضوية البوليمرية فى المذيبات العادية . ويمكن الآن بفضل استخدام طرق جديدة فى البحث التجريبى توضيح البناء الداخلى لمحاليل مختلفة واكتشاف طبيعة التأثير المتبادل بين الجسيمات فى المحاليل .

يمكن أثناء الدراسة النظرية الحصول على علاقات ثرموديناميكية تقريبية (نظرية هيلدبراند فى المحاليل المنتظمة) وذلك بالاستعانة بفرضيات مبسطة حول البناء الداخلى . هذا وإن تطبيق الطرق الإحصائية يفتح المجال أيضا أمام تطور نظرية المحاليل .

الباب العاشر

التوازنات الطورية فى الجمل المتكاثفة

بند ١٢٥ – مقدمة : يختص هذا الباب أساساً فى دراسة ذوبانية المواد الصلبة فى السوائل وذوبانية السوائل فى السوائل أيضاً . وعملية الذوبان تشبه إلى حد ما عملية التبخر ، ففى الذوبان ، كما فى التبخر ، تنتقل جسيمات المادة (الجزيئات والايونات) إلى طور متاخم ، وذلك بفضل حركتها الحرارية. ويعنى هذا من الوجهة الثرموديناميكية أن تأثير العامل الأنتروبى يتغلب عادة فى الظروف المعطاة على تأثير العامل الطاقى .

عندما يذوب سائل فى آخر دون أن يحدث بينهما تأثير متبادل كيميائى كبير ، كما هو الحال مثلا أثناء الذوبان المتبادل بين أيدروكربونين متقاربين ، فإن انتقال الجزيئات إلى طور متاخم لا يحتاج تقريباً إلى صرف كمية من الطاقة . ففى هذه الحالة تكفى الحركة الحرارية (العامل الأنتروبى) لبلوغ امتزاج كلى بين المكونات .

قد تحتاج عملية الذوبان فى جمل أخرى إلى صرف كمية من الطاقة ، أى أن الحرارة تمتص أثناء الذوبان وهذا يحدث مثلا عند إدخال جزيئات غير قطبية فى وسط مذيب متجمع (مما يسبب انخفاض درجة تجمعه) أو أثناء ذوبان مكون متجمع فى مذيب غير قطبى (الأمر الذى يتطلب صرف كمية من الطاقة لتفكيك الروابط بين الجزيئات فى المعقد) . ففى مثل هذه الحالات قد لا تكون الحركة الحرارية كافية لبلوغ امتزاج كامل .

إذا حدث أثناء الذوبان أن تشكلت بين جزيئات المكونات بنسبة معينة

مركبات يرافق تشكلها انطلاق كمية من الطاقة ، فإن هذا يساعد على الذوبان ويتغلب على تأثير العوامل التى تعمل فى الاتجاه المعاكس .

تكون الذوبانية محدودة عادة عند ذوبان الأجسام الصلبة فى السوائل . وخلافا لحالة ذوبان السوائل فإنه ينبغى هنا صرف طاقة لتحويل المادة المذابة من الحالة الصلبة إلى السائلة أى أنه من الضرورى صرف هذه الطاقة على حرارة الانصهار . ويمكن رؤية ذلك عند ذوبان أيدروكربون بلورى ما فى أيدروكربون سائل قريب منه ، إذ أن حرارة الذوبان عندئذ توافق تقريباً من حيث القيمة حرارة انصهار الأيدروكربون المذاب . إلا أن تشكل المركبات وغيره من أنواع التأثير المتبادل بين جزيئات المكونات تؤثر تأثيراً محسوساً على ذوبانية الأجسام الصلبة فى السوائل أيضاً .

تزداد الذوبانية أثناء تشكيل مركبات بين جسيمات المكونات ، وكثيراً ما تتكافأ الطاقة اللازمة لتفكيك الروابط بين جسيمات المادة أثناء ذوبانها مع الطاقة المنطلقة لدى تشكل مركبات بين جسيمات المادة المذابة وجزيئات المذيب . وهذا يلعب دوراً هاماً عند ذوبان الألكتروليتات القوية فى الماء مثلا . ويتم تفكيك الروابط بين الأيونات أثناء ذوبان بلورة ذات شبكة أيونية على حساب الطاقة المنطلقة أثناء إماهة الأيونات ، وبالعكس ، فإن ضرورة صرف كمية إضافية من الطاقة على تخريب المعقدات فى حالة مذيب متجمع مثلا أو فى عمليات أخرى مماثلة ، ترتبط دوما بانخفاض الذوبانية . وعندما تؤثر هذه العوامل فى آن واحد فإن تأثيرها الكلى على الذوبانية يمكن أن يكون معقداً جداً .

إن الذوبانية المتبادلة المحدودة بين سائلين تحدث فقط فى الجمل ، التى يرافق تشكل المحلول فيها إمتصاص كمية كبيرة من الحرارة . فى هذه الحالة تكون الضغوط الجزئية لبخار المكونين فى المحلول أعلى من الضغوط الجزئية للبخار فى الجمل المثالية الموافقة (انحرافات موجبة لضغط البخار) الأمر الذى يسهل فصل هذين المكونين من المحلول .

يؤثر تغير الظروف الخارجية على الذوبانية وفقاً لمبدأ انزياح التوازنات (البند ٨٧) . فبارتفاع درجة الحرارة تزداد الذوبانية عندما يرافق الذوبان امتصاص حرارة وتتناقص فى الحالة العكسية (يدور الكلام هنا حول حرارة الذوبان فى المحلول المشبع) .

بند ١٢٦ – الذوبانية المتبادلة بين السوائل : هناك جمل سائلة تكاد لا تذوب مكوناتها أبداً فى بعضها البعض (الماء – الكيروسين ، الماء – الزئبق وغيرها) .

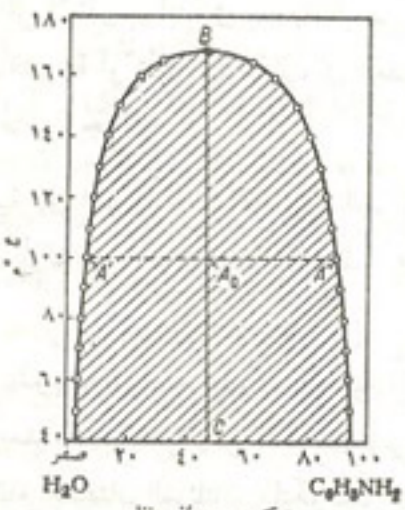
وتوجد جمل أخرى تتمتع مكوناتها بذوبانية متبادلة محدودة (مثال ذلك الماء – الأنيلين ، الماء – الفينول ، الكحول الميثيلى – الهكسان العادى) . وأخيراً يلاحظ فى العديد من الجمل الأخرى وجود ذوبانية كاملة متبادلة بين المكونات ، والحقيقة أنه لاتوجد سوائل لا تذوب أبداً فى بعضها البعض ، ذلك لأن جميع السوائل تستطيع بهذه الدرجة أو تلك أن تذوب فى بعضها البعض ، حتى ولو كانت هذه الدرجة صغيرة جداً .

تحددت القوانين الأساسية بالنسبة إلى الذوبانية المتبادلة بين السوائل فى أعمال ف . اليكسييف الذى كان أول من أجرى قياسات منتظمة على الذوبانية .

لندرس جملة ما يتمتع مكوناها بذوبانية متبادلة محدودة كالجملة الماء – الأنيلين . نضع فى أسطوانة مجهزة بسدادة كمية معينة من المكونين ونرج أو نخض الأسطوانة بشدة إلى أن تبلغ الطبقتان السائلتان المتكونتان أثناء الخلط حالة التوازن المتبادل ، أى حتى اللحظة ، التى لايسبب فيها الرج أو الخض المتكرر (مع المحافظة على ثبات درجة الحرارة والضغط) تغيراً فى تركيب الطبقتين .

يظهر أثناء التحليل أن كل طبقة تحتوى على المكونين ، إلا أنه فى نفس الوقت تتألف أساساً الطبقة العليا من الماء وتحتوى على كمية قليلة فقط من الانيلين (٣,١ ٪ وزناً عندما تجرى التجربة فى الدرجة ٢٠°م) . بالمقابل ،

تتألف الطبقة السفلى أساساً من الانيلين وتحوى كمية أقل من الماء (٥ ٪ عند نفس الدرجة) . وإذا أضفنا الآن فى الاسطوانة كمية معينة من أحد المكونين، الماء مثلا، وأعدنا التجربة عند درجة الحرارة نفسها والضغط نفسه وجدنا أنه لم يطرأ على تركيب الطبقتين المتوازنتين أى تغيير فإضافة الماء ينجم عنها ازدياد حجم الطبقة المائية ، وعندئذ ينتقل قسم معين من الأنيلين ، وقسم مناظر له من الماء من الطبقة الانيلينية إلى الطبقة المائية ، الأمر الذى يسبب ازديادا أكبر فى حجم الطبقة المائية وانخفاضاً فى حجم الطبقة الانيلينية، غير أن تركيب كل طبقة يبقى على ما هو عليه . ومهما أضفنا من هذا المكون أو ذاك فإن تركيب كل طبقة من الطبقتين المتوازنتين يبقى ثابتاً عند درجة حرارة ثابتة .



الشكل (١١١) الذوبانية المتبادلة بين الماء والانيلين (حسب معطيات ف. اليكسييف).

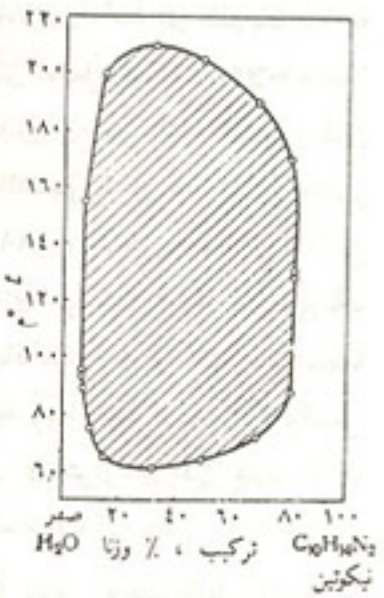
إن تغير الظروف الخارجية يحدث تغيراً فى تركيب الطبقتين المتوازنتين أيضاً . ويؤدى عادة ارتفاع درجة الحرارة إلى ازدياد الذوبانية المتبادلة بين السائلين . وكمثال على ذلك نورد نفس الجملة السابقة الماء — الانيلين (شكل ١١١) . فقد وجدف . أليكسييف (عام ١٨٧٦) أن ارتفاع درجة الحرارة فى هذه الجمل يمكن أن يؤدى إلى بلوغ ذوبانية متبادلة كاملة ، علما بأن درجة الحرارة ، التى يتم فوقها إمتزاج غير محدود ومتبادل بين المكونين تسمى بدرجة الذوبان الحرجة (أو بعبارة أدق درجة الذوبان الحرجة العليا). وهى تساوى فى جملة الماء — الأنيلين ١٦٨°م .

إذا مثلنا بيانيا علاقة تركيب طبقتى السائلين المحدودى الذوبان بدرجة الحرارة ، حصلنا على منحنى يفصل بين مناطق الجمل المتجانسة واللامتجانسة. وتسمى مثل هذه المنحنيات بمنحنيات التطبق ، وهى تشبه المنحنى المبين على شكل ١١١. إن أى نقطة تقع فى المنطقة المحصورة بين هذا المنحنى ومحور السينات (المنطقة المخططة على الشكل ١١١) توافق جملة مؤلفة من طبقتين . وترمز النقاط الواقعة على المنحنى إلى تراكيب الطبقات المتوازنة ، فمثلا يتعين التركيب عند الدرجة ١٠٠°م بالنقطتين A' و A'' . أما المنطقة الواقعة خارج المنحنى فتوافق جملة متجانسة (أحادية الطبقة) . وتسمى المستقيمات الواصلة بين طبقتين مترافقتين (متوازنتين فيما بينهما) ، كالمستقيم A' _ A'' (الشكل ١١١) بالمستقيمات الرابطة .

أوجد ف . أليكسييف قانونا تقريبياً يدعى قاعدة القطر المستقيم . فاستنادا إلى هذه القاعدة يكون الوسط الحسابى لتركيب الأطوار السائلة المتوازنة فى أغلب الجمل عبارة عن دالة خطية لدرجة الحرارة وتوافق نقطة تقاطع هذا المستقيم مع منحنى التوازن درجة الذوبان الحرجة . إذن فجميع نقاط المستقيم BC (الشكل ١١١) تقع فى منتصف المسافة بين النقطتين الممثلتين لتركيب كل طبقتين سائلتين متوازنتين ، فمثلا ، يساوى الإحداثى السينى للنقط A_0 نصف مجموع الإحداثيين السينيين للنقطتين A' و A'' .

وفى بعض الجمل ، كما فى الجملة ماء — ثنائى إثيل أمين مثلا ، تزداد الذوبانية المتبادلة عند انخفاض درجة الحرارة علماً بأنه من الممكن عندئذ بلوغ حالة الذوبانية المتبادلة الكاملة . وتسمى درجة الحرارة ، التى يمتزج تحتها المكونان مهما كانت كميتاهما النسبيتان ، بدرجة الذوبان الحرجة السفلى .

وهناك جمل (كجملة الماء — الكحول الأيسوأميلى) تزداد فيها ضمن مجال معين ذوبانية أحد المكونين فى المكون الثانى كلما ارتفعت درجة الحرارة فى حين تتضاءل ذوبانية الثانى فى الأول . وأخيراً توجد جمل تتمتع بدرجتى الذوبان الحرجتين العليا والسفلى . مثال ذلك جملة الماء — النيكوتين



الشكل (١١٢) الذوبانية المتبادلة بين الماء والنيكوتين .

(شكل ١١٢) . وعلى أية حال فإن الأنواع الثلاثة الأخيرة للجمل نادرة نسبياً . وعادة تزداد الذوبانية المتبادلة بين السوائل بارتفاع درجة الحرارة .

كثيرا ما تصلح القاعدة التجريبية «الشبيه يذيب الشبيه» بالنسبة إلى الذوبانية المتبادلة بين السوائل . فالمواد المتشابهة من حيث التركيب والبناء وحجم الجزيئات تذوب جيداً فى بعضها البعض . إذ نرى مثلا أن الأيدروكربونات تذوب جيداً فى الأيدروكربونات ، والكحولات تذوب جيداً فى الكحولات وهلم جرا . إلا أنه لا يجوز تطبيق هذه القاعدة على نطاق واسع جداً . إذ تعرف حالات كثيرة تظهر فيها الفلزات المصهورة ذوبانية محدودة فى بعضها البعض ، وهذا ماتحدث مثلا فى الجمل Zn _ Pb و Cu _ Cr و Cd _ Al . ولايجوز التسوقع بأن كل الأملاح فى الحالة المصهورة تمتزج كلبا فيما بينها بجميع النسب . إلا أن الأملاح المتقاربة من حيث التركيب تتمتع بذوبانية متبادلة جيدة .

بند ١٢٧ ــ المكون الثالث فى جملة سائلة ثنائية الطبقة . قانون التوزع : إذا أضفنا إلى جملة مؤلفة من مكونين ، وتحوى طبقتين سائلتين متوازنتين ، كمية قليلة من مكون ثالث فإنه بعد تحقيق التوازن يظهر المكون الثالث موجوداً بهذه النسبة أو تلك فى كلا الطورين . وتدل التجربة على أنه فى الحالة ، التى يكون فيها تركيز المكون الثالث قليلا ، وحجم جسيماته فى الطورين واحداً ، يزداد تركيزه فى الطورين كلما ازدادت كميته فى الجملة .

وعلى هذا الأساس ، فإنه عند كل درجة حرارة معطاة تكون نسبة تركيز

المكون الثالث فى الطورين السائلين المتوازنين عبارة عن مقدار ثابت مهما اختلفت تراكيزه (قانون التوزع) .

لندرس على سبيل المثال جملة مؤلفة من الماء وثانى كبريتيد الكربون اللذين لايذوبان عملياً فى بعضهما البعض . فإذا أضفنا إلى هذه الجملة ثنائية الطبقة بلورات من اليود تأكدنا بسهولة أن هذا الأخير يتواجد فى الطبقتين عند بلوغ التوازن ، ولكن تركيزه فى ثانى كبريتيد الكربون أكبر بـ ٦٠٠ مرة تقريباً من تركيزه فى الماء . ولو أضفنا عندئذ كميات مختلفة من اليود لوجدنا أن نسبة تراكيزه فى إحدى الطبقتين إلى تراكيزه فى الطبقة الأخرى تبقى ثابتة (عند ثبات درجة حرارة التجربة ووجود كميات قليلة من اليود المضاف). وعلى هذا الأساس ، إذا رمزنا بـ ... ، $c_{a,3}$ ، $c_{a,2}$ ، $c_{a,1}$ إلى السلسلة المتتالية لتراكيز اليود فى ثانى كبريتيد الكربون ، ورمزنا بـ ... ، $c_{b,3}$ ، $c_{b,2}$ ، $c_{b,1}$ إلى السلسلة المتتالية لتراكيز اليود الموافقة فى الماء ، كانت نسبة التراكيز الموافقة مقداراً ثابتاً أى :

$$\frac{c_{a,1}}{c_{b,1}} = \frac{c_{a,2}}{c_{b,2}} = \frac{c_{a,3}}{c_{b,3}} = \ldots = K \qquad (X.1)$$

يسمى الثابت K بمعامل التوزع . وتشكل العلاقة (X.1) التعبير الرياضى لقانون التوزع .

وفى بعض الجمل ، تتمتع المادة المتوزعة بحجم وسطى للجسيمات غير متساو فى المذيبات المختلفة ، وذلك بسبب تفكك أو تجمع جزيئاتها فى هذه المذيبات . ولاتصلح العلاقة (X.1) فى هذه الحالات . وإذا كان حجم جسيمات المادة المتوزعة فى أحد المذيبات (a) أقل بمرتين منه فى مذيب آخر (b) فإنه يمكن ، كما بين نرنست الإستعانة بالمعادلة التالية :

$$\frac{c_a^2}{c_b} = K \qquad (X.2)$$

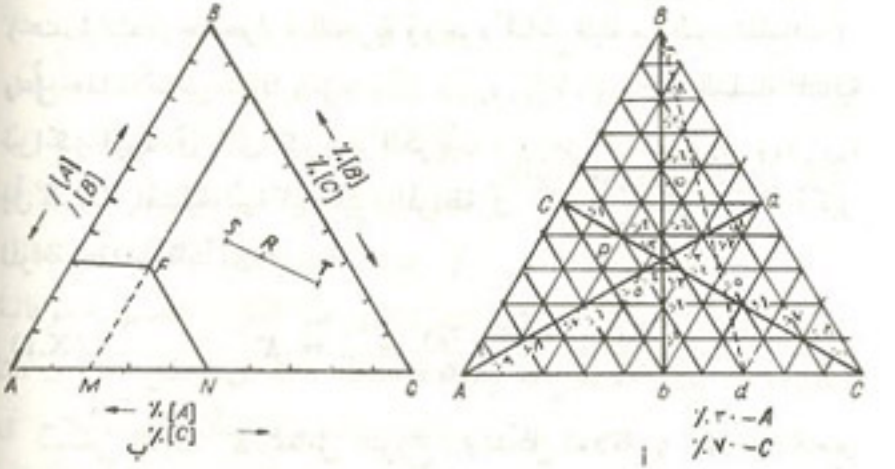
ولقد بين ن . شيلوف ول ، ليبين أن العلاقتين (X.1) و (X.2) تصلحان

فقط فى حالات خاصة ، فى حين ينبغى فى الحالة العامة استخدام العلاقة

$$\frac{c_a^m}{c_b} = K \qquad (X.3)$$

حيث m مقدار ثابت للجملة المعنية عند درجة حرارة ثابتة .

بند ١٢٨ – التمثيل البيانى لتركيب الجمل الثلاثية : من الأفضل دراسة المحاليل الأكثر تركيزاً والحاوية على ثلاثة مكونات بالاستعانة بمخطط يمثل كمية كل مكون من مكونات الجملة . ومن الممكن استخدام أشكال مختلفة من المنحنيات لهذا الغرض .



الشكل (١١٣) مثلثان لتمثيل تركيب الجمل الثلاثية :

أ – مثلث جيبس ، ب – مثلث روزبوم

كثيرا ما تستخدم المثلثات المتساوية الأضلاع (شكل ١١٣ ، أ). فإذا أقمنا عموداً (المستقيمات Aa و Bb و Cc) من كل رأس من رؤوس المثلث ، وقسمنا كل عمود إلى عشرة أقسام متساوية ، ثم مررنا من نقاط التقسيم مستقيمات موازية لأضلاع المثلث . حصلنا عندئذ على شبكة مثلثة . فبواسطة هذه الشبكة يمكن تمثيل أى تركيب لجملة ثلاثية . ولهذا الغرض نعتبر أن رؤوس المثلث الثلاثة توافق المكونات النقية الثلاثة A و B و C ويمثل كل ضلع جملة ثنائية من المكونين الممثلين على الرأسين اللذين يصل بينهما

هذا الضلع (فى حالة عدم وجود المكون الثالث) . ويوافق الانتقال من كل ضلع إلى الرأس المقابل إزدياداً تناسبياً فى كمية المكون الموافق ، فالمستقيمات المرسومة على الشكل والموازية للضلع تعبر أثناء الانتقال المتتابع من مستقيم إلى آخر عن ازدياد كمية المكون الثالث بنسبة ١٠ ٪ ، وتظهر على ارتفاعات المثلث (انظر الشكل ١١٣ ، أ) نسب كل مكون من المكونات . فمثلا توافق النقطة P التركيب التالى للمكونات : ٥٠ ٪ من A و ٣٠ ٪ من B و ٢٠ ٪ من C .

إن كل نقطة على المثلث توافق تركيبا معيناً واحداً للجملة الثلاثية وبالمقابل فإن كل تركيب يمثل بنقطة معينة واحدة. ويمكن التعبير عن التركيب سواء بالكسور الجزيئية أو الكسور الحجمية أو الوزنية أو بالنسب المئوية .

ولايلجأ عملياً وفى كثير من الأحيان إلى رسم الارتفاعات . وطالما أن الخطوط الموازية للأضلاع تقسم الأضلاع الأخرى إلى أقسام متناسبة مع الأقسام ، التى تشكلها على الارتفاع ، لذا فإنه من الممكن اقتطاع نسب المكونات مباشرة على أضلاع المثلث .

تستخدم أيضاً طريقة أخرى تختلف نوعاً ما عن الطريقة السابقة حيث تمثل فيها تركيب الجملة الثلاثية بنقطة على المثلث وبحسب استناداً إلى القطع المستقيمة الثلاث المنشأة على أحد أضلاع المثلث (أنظر الشكل ١١٣ ، ب) . وتحتل النقطة P فى هذا المثلث نفس المكان الوارد على الشكل ١١٣ ، أ . ونرى بسهولة أن القطعة المستقيمة AM توافق نسبة المكون C (٢٠ ٪) ، وأن القطعة المستقيمة NC توافق نسبة المكون A (٥٠ ٪) وبالتالى فإن القطعة المستقيمة المساوية ٣٠ ٪ تعبر عن نسبة المكون B . وعلى هذا الأساس ، فإذا أقمنا من هذه النقطة مستقيمين موازيين لضلعى المثلث فإنهما يشكلان على الضلع الثالث قطعاً مستقيمة متناسبة مع نسبة المكونات المناظرة . ومن الواضح أن مجموع هذه القطع الثلاث يساوى دائما ١٠٠ ٪ ، كما أن وضع النقطة الموافقة لتركيب معين للجملة الثلاثية هو واحد فى هاتين

الطريقتين . وتسمى الطريقة الأولى عادة بمثلث جيبس بينما تسمى الثانية بمثلث روزبوم .

وسنشير الآن إلى قانونين عامين خاصين بالمخطط المثلثى للتراكيب .

إن أى مستقيم يمر برأس من رؤوس المثلث يتصف بأن جميع نقاطه توافق نسبة ثابتة بين كميتى المكونين الآخرين .

فالمستقيم Bb مثلا (الشكل ١١٣ ، أ) يوافق كمية متساوية من المكونين A و C بينما يمثل المستقيم Bd نسبة كمية المكون A إلى كمية المكون C حيث تساوى هذه النسبة ٣ : ٧ .

تطبق قاعدة الرافعة فى هذا المخطط مثلما تطبق فى مخططات الجمل الثنائية (انظر البند ١٢١). فعندما يتمتع الطوران بتركيبين مناظرين للنقطتين S و T (أنظر الشكل ١١٣ ، ب) فإن تركيب الجملة المتكونة من هذين الطورين يمثل ، تبعاً للكمية النسبية لكل منهما ، بنقاط مختلفة واقعة على المستقيم الواصل بين النقطتين S و T . وإذا كانت كميتا الطورين متساويتين وقعت هذه النقطة فى المنتصف . وعندما تكون كمية الطور الممثل بالنقطة S أكبر نسبياً من كمية الطور الثانى ، فإن النقطة الممثلة لتركيب الجملة الناتجة تنزاح بالتوافق نحو النقطة S .

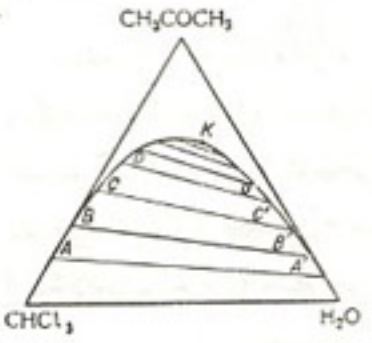
وبالعكس ، إذا احتاج الأمر تعيين الكمية النسبية التى يتكون بموجبها طوران معروفا التركيب S و T من جملة أصلية تركيبها R فإن كميتى هذين الطورين تتناسبان تناسباً عكسياً مع المسافتين الواقعتين بين النقطتين S و R والنقطتين T و R . فبهذه الطريقة تحل مسائل مشابهة أخرى .

بند ١٢٩ ــ التوازنات الايسوثرمية فى جملة سائلة ثلاثية : لا يبقى معامل التوزع ثابتاً فى المحاليل المركزة . فعند إضافة كمية كبيرة من مكون ثالث تتغير الذوبانية المتبادلة بين المكونين الأولين ، مما يجعل العلاقات

بين تراكيب الطبقات السائلة المتوازنة أكثر تعقيداً وتنوعاً ، وقد يؤدى ذلك إلى تشكيل جملة متجانسة أو إلى ظهور جملة مؤلفة من ثلاث طبقات .

وعندما تتجزأ جملة سائلة ثلاثية ذات تركيب معلوم إلى طبقتين سائلتين (أوثلاث) عند درجة حرارة معينة فإن التوازن بين هاتين الطبقتين ، كالتوازن فى الجمل الثنائية ، يتصف بأن الضغط الجزئى للبخار المشبع لكل مكون يجب أن يكون متساوياً فوق الطورين السائلين (أو فوق الأطوار الثلاثة).

إن أكثر الجمل انتشاراً هى الجمل الموافقة للشكل ١١٤ حيث يمتزج فيها أحد المكونات ــ الاسيتون فى حالتنا هذه امتزاجا غير محدود مع المكونين الآخرين ــ (الماء والكلوروفورم فى مثالنا هذا) . فعند إضافة الاسيتون إلى جملة ثنائية الطبقة مؤلفة من هذين المكونين تزداد ذوبانيتهما المتبادلة لدرجة أنهما يشكلان خليطاً متجانساً . وعندئذ تقترب تراكيب الطبقات المتوازنة من بعضها البعض . وتعبر النقطة K عن تحقيق تركيب واحد لهذه الطبقات أى أنها توافق تشكل جملة متجانسة . وتسمى النقطة K عادة بالنقطة الحرجة .



الشكل (١١٤) التوازن فى جملة ثلاثية ذات ذوبانية محدودة متبادلة بين زوج واحد من المكونات .

تصل المستقيمات AA' و BB' و CC' ... بين تراكيب طبقتين متوازنتين . وهى تسمى ، كما فى حالة الجمل الثنائية ، بالمستقيمات الرابطة . فلو توزع الاسيتون بالتساوى بين الكلوروفورم والماء لكانت المستقيمات الرابطة موازية لقاعدة المثلث . ولكن ، طالما أن تركيزه فى طبقة الكلوروفورم أثناء التوازن أعلى منه فى طبقة الماء ، لذا تظهر المستقيمات فى هذه الجملة بشكل مائل .

بند ١٣٠ ــ الاستخلاص من المحاليل : يعرف الاستخلاص من المحاليل بأنه عملية استخراج المادة المذابة من المحلول بواسطة مذيب آخر (المستخلص).

وتطبق عمليات الاستخلاص على نطاق واسع سواء فى العمل المخبرى أو الصناعة. وهى تستخدم إما لفصل جزء غير مرغوب فيه من المحلول أو لفصل جزء هام منه وجعله فى حالة أكثر تركيزاً. هذا ويمكن استناداً إلى قانون التوزع حساب فعالية طرق الاستخلاص المختلفة.

يعبر معامل التوزع K عن إمكانية فصل المادة المذابة بواسطة مذيب معين، وذلك عند الاستخلاص من المحاليل المخففة جداً حيث تكون عندئذ تغيرات تركيز المذيب نفسه صغيرة نسبيا ويمكن إهمالها.

عندما لا تدخل المادة المراد استخلاصها فى تفاعلات كيميائية مع المذيبين ويكون حجم جسيماتها واحدا فيهما، فإنه يمكن، بالاستعانة بقانون التوزع، حساب كمية هذه المادة المستخرجة أثناء سلسلة من عمليات الاستخلاص. لنفرض أن محلولا حجمه v_1 مليلتر ويحوى g_0 جراماً من المادة المراد استخلاصها يعالج بـ v_2 مليلتر من المذيب (المستخلص) حيث يساوى معامل التوزع عندئذ $K = \frac{c_1}{c_2}$. إن الكمية المتبقية من المادة المراد استخلاصها بعد عملية استخلاص واحدة تساوى g_1 جراما. عندئذ:

$$c_1 = \frac{g_1}{v_1} \quad , \quad c_2 = \frac{g_0 - g_1}{v_2}$$

وبالتالى

$$K = \frac{g_1 v_2}{v_1 (g_0 - g_1)}$$

ونحصل من هنا بعد إصلاح بسيط على ما يلى:

$$g_1 = g_0 \frac{K v_1}{K v_1 + v_2} \qquad (X.4)$$

وبطريق مماثل يمكن أن نعين فى حالة تكرار عملية الاستخلاص بحجم مماثل v_2 مليلتر من المذيب الطازج أن كمية المادة المتبقية فى المحلول بعد الاستخلاص الثانى وهى g_2 جرام، تساوى

$$g_2 = g_1 \frac{K v_1}{K v_1 + v_2} = g_0 \left(\frac{K v_1}{K v_1 + v_2}\right)^2$$

وفى الحالة العامة، وبعد إجراء n عملية استخلاص بحجم واحد v_2 مليلتر من المذيب نفسه، تتعين كمية المادة المتبقية فى المحلول الأصلى، وهى g_n جرام، بالمعادلة

$$g_n = g_0 \left(\frac{K v_1}{K v_1 + v_2}\right)^n \qquad (X.5)$$

ومن هنا تبلغ كمية المادة المستخلصة $g_0 = g_0 - g_n$

$$g_0 = g_0 \left[1 - \left(\frac{K v_1}{K v_1 + v_2}\right)^n\right] \qquad (X.6)$$

تسمح هذه العلاقات بتعيين عدد عمليات الاستخلاص اللازمة لاستخراج المادة كلياً. وتدل أيضاً على أن فعالية العملية تتعلق كثيراً بطريقة إجرائها: يمكن بكمية معينة من المذيب استخلاص أكبر كمية ممكنة من المادة المذابة عندما يجرى الاستخلاص على دفعات كثيرة وبكميات قليلة جداً من هذا المذيب، وليس بكميته كلها دفعة واحدة.

وإلى جانب الشكل الموصوف أعلاه لعملية الاستخلاص بدأت تنتشر فى الصناعة طرق استخلاص بواسطة مستخلصات تشكل مع المادة المراد استخلاصها مركبات معقدة، وبفضل ذلك تستخلص المادة كلياً من المحلول الأصلى. وتستخدم هذه الطرق من أجل استخلاص اليورانيوم أثناء معالجة خاماته ولفصل اليورانيوم والبلوتونيوم من نواتج الانشطار المتكونة فى المفاعلات النووية ولأغراض أخرى.

مثال: يحوى ليتران من محلول مائى ٠,٠٢ جرام من اليود. ما هى كمية اليود التى ستبقى فى المحلول المائى بعد استخلاصه بـ ٥٠ مليلتر من ثانى كبريتيد الكربون وذلك:

١ — عندما يجرى الاستخلاص مرة واحدة تستخدم فيها كمية ثانى كبريتيد الكربون كلها،

٢ – عندما يكرر الاستخلاص خمس مرات وبدفعات يبلغ كل منها ١٠ ملیلتر من ثانى كبريتيد الكربون ؟

معامل توزع اليود :

$$K = \frac{c_{H_2O}}{c_{CS_2}} = 0.00167$$

الحل : ١ – نجد بالاستعانة بالمعادلة (X.4) أنه بعد إجراء الاستخلاص مرة واحدة بواسطة ٥٠ ملیلتر من ثانى كبريتيد الكربون تبقى فى الماء كمية من اليود قدرها :

$$g_1 = 0.02 \frac{0.00167 \times 2000}{0.00167 \times 2000 + 50} = 0.00125g$$

وهذا يشكل ٦,٣ ٪ من كميته الأصلية .

٢ – بتطبيق العلاقة (X. 5) ينتج أن كمية اليود المتبقية فى الماء بعد إجراء الاستخلاص خمس مرات ، وبدفعات قدرها ١٠ ملیلتر من ثانى كبريتيد الكربون ، تساوى :

$$g_5 = 0.02 \left(\frac{0.00167 \times 2000}{0.00167 \times 2000 + 10} \right)^5 = 0.0000195g$$

وهذا يشكل حوالى ٠,١ ٪ من كمية اليود الأصلية ، أى أقل بـ ٦٥ مرة من الكمية المتبقية فى الحالة الأولى .

بند ١٣١ – التبلور من المحاليل . مخططات الحالة فى الجمل البسيطة ذات اليوتكتيك (eutectic) : نتوقف فى البداية عند الذوبانية المتبادلة بين المواد فى الحالة البلورية .

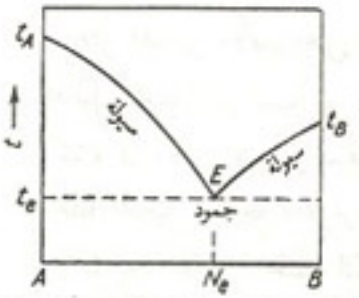
فى الحالة البلورية ، كما فى الحالة السائلة ، يمكن أن تكون المواد إما غير ذوابة أبدا فى بعضها البعض أو تتمتع بذوبانية جزئية (محدودة) أو تشكل محاليل صلبة مهما كانت نسبة المكونات . فى الحالة الأولى تتألف الجملة من بلورات كل مكون على حدة ، أى أن كل بلورة تحوى

مكوناً واحداً فقط . وفى الحالة الثانية يمكن أن تحوى بلورات مكون واحد أو مكونين أو أكثر ، بالإضافة إلى المكون الأساسى ، مكونات أخرى أيضاً بكميات لا تتعدى مقدار ذوبانيتها فى تلك الظروف . أما فى الحالة الثالثة ، فبامكان البلورات أن تحتوى على مكونين أو أكثر بنسبة تتعين بتركيب الطور السائل .

إن ذوبانية المواد فى الحالة البلورية هى بشكل عام أقل بكثير منها فى الحالة السائلة . وعلى هذا فإن الامتزاج الكامل لهذه المواد فى الحالة السائلة لا يعنى أبداً أنها تستطيع تكوين محاليل صلبة فى الحالة البلورية . إن الذوبانية غير المحدودة ظاهرة نادرة نسبياً فى الحالة البلورية . ففى أكثر الأحيان تكون المواد المتشابهة بالتركيب وبناء الجزيئات هى وحدها التى تستطيع فى البلورات أن تتبادل فيما بينها مهما كانت كميتها وتكون عندئذ محاليل تبادل صلبة . ولكن ، نرى بالمقابل أن المحاليل المنتشرة جدا ، وخاصة فى الجمل الفلزية هى المحاليل الصلبة (استبدال أو إدخال) الواقعة بحدود التراكيز غير العالية (أنظر البند ١٣٣) .

يمكن التعرف على ذوبانية المواد الصلبة فى السوائل من خلال دراسة عمليات تبلور المواد من المحاليل السائلة . كما تلعب الذوبانية المتبادلة بين المواد فى الحالة البلورية دوراً أساسياً فى هذه العمليات .

يبدأ التبلور من المحاليل وينتهى عند درجات حرارة معينة تتعلق بتركيب المحلول . وتلعب المخططات ، التى تعبر عن علاقة درجتى ابتداء وانتهاء التبلور المتوازن بالتركيب دوراً كبيراً فى دراسة مختلف الجمل . وتستخدم هذه المخططات بشكل راسع عند دراسة السبائك الفلزية المختلفة والجمل السليكاتية والمحاليل المائية للأملاح والجمل المختلفة المؤلفة من المركبات العضوية وغيرها . وتسمى هذه المخططات بمخططات الحالة أو المخططات الطورية (أو مخططات



الشكل (١١٥) مخطط حالة جملة ثنائية.

الصهر) . وسنتطرق فى البند ١٣٦ إلى طرق تعيينها تجريبياً . ولندرس الآن جملة ثنائية مؤلفة من المكونين A و B ، حيث ترمز النقطتان t_A و t_B على المخطط (الشكل ١١٥) إلى درجتى انصهارهما فى الحالة النقية .

نستثنى الآن الحالات، التى يكون فيها المكونان ذوابين فى بعضهما البعض فى الحالة البلورية . أما فى بقية الجمل، فتكون درجات بدء التبلور عند المحاليل المخففة للمكون B فى A أخفض من t_A ، ويزداد انخفاضها كلما ارتفع تركيز المحلول . إذن ، فعلاقة درجة بدء التبلور بالتركيب يمثلها منحنى ينطلق من النقطة t_A ويهبط إلى منتصف المخطط . ويسمى المنحنى الموافق لدرجات بدء التبلور بخط السيولة (liquidus) (أى خط السائل) .

وبصورة مماثلة ، تكون درجات بدء التبلور عند المحاليل المخففة للمكون A فى B أخفض من t_B ، كما أن المنحنى الذى يمثل علاقتها بالتركيب ينطلق من النقطة t_B ويهبط إلى منتصف المخطط . وفى الجمل المثالية تحافظ هذه العلاقة على طبيعتها بالنسبة إلى المحاليل الأكثر تركيزاً حيث يتألف المخطط كله من منحنيين سائلين يتقاطعان فى نقطة معينة (أنظر الشكل ١١٥) .

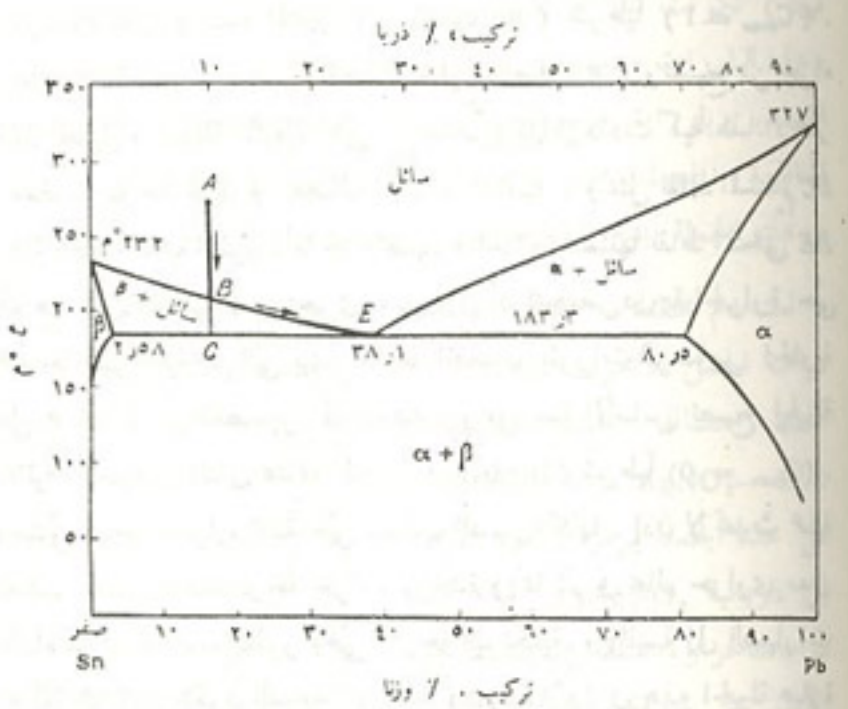
تسمى نقطة تقاطع E المنحنيين السائلين (الشكل ١١٥) بالنقطة اليوتكتية (eutectic point) . وهى تتعين بالدرجة اليوتكتية t_e وبتركيب اليوتكتيك N_e .

يسمى الخط الموافق لدرجات انتهاء التبلور المتوازن (التصلب الكامل) للمحاليل المختلفة التركيب بخط الجمود (solidus أى خط الجسم الصلب). ويمثله على المخطط ١١٥ ، كما سنرى أدناه ، خط تساوى درجة الحرارة t_e .

يمثل المنحنى الأيسر على الشكل ١١٥ التوازن بين بلورات المكون A والمحاليل المختلفة التركيب ، ويعبر عن علاقة درجة بدء تبلور المكون A بتركيزه فى المحلول (وبالإضافة إلى ذلك يعبر عن علاقة ذوبانية المكون A فى هذه المحاليل بدرجة الحرارة) . وعلى نفس المنوال يمثل المنحنى الأيمن التوازن بين المحاليل المختلفة التركيب وبلورات المكون B النقية . وتوافق النقطة اليوتكتية التوازن بين المحلول السائل (الصهارة) والطورين البلوريين.

ويسمى مثل هذا التوازن بالتوازن اليوتكتى . أما المحلول السائل الموافق والمتوازن مع هذين الطورين ، فيسمى باليوتكتيك . ويطلق هذا التعبير (اليوتكتيك) أيضاً على الناتج الصلب (السبيكة) المتكون أثناء تبلور هذا المحلول وبالتالى يتمتع بتركيب يوتكتى . هذا ويسمى المحلول السائل باليوتكتيك السائل بينما تدعى السبيكة الصلبة باليوتكتيك الصلب .

لنر كيف تحدث عملية تصلب المحلول فى جملة يتمتع مكوناها بذوبانية متبادلة ما فى الحالة الصلبة . ولنأخذ على سبيل المثال جملة مؤلفة من فلزى القصدير والرصاص . يمثل الشكل ١١٦ مخطط هذه الحالة . حيث ترمز فيه المنطقتان α و β إلى مجالى وجود المحلولين الصلبين للقصدير فى الرصاص (α) والرصاص فى القصدير (β) .



الشكل (١١٦) مخطط حالة الجملة : قصدير – رصاص .

إن حدوث تغيرات طفيفة فى الضغط لن يؤثر عملياً على حالة الجملة ، وعلى هذا ، فإذا طبقنا قاعدة الأطوار وعينا التغير الشرطى للجملة أمكن

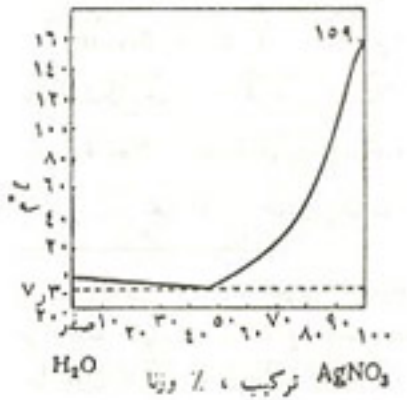
استخدام العلاقة $C_{conv}=K-\Phi+1$. إذن فالصهارة السائلة (طور واحد) هى جملة ثنائية المتغير (bivariant) شرطياً ($C_{conv}=2$) . وبالإمكان تغيير تركيب الصهارة ودرجة حرارتها بشكل مستقل الواحد عن الآخر (فى الحدود الموافقة) . لنفرض أن الصهارة الحاوية على ١٧ ٪ وزنا من الرصاص (١٠ ٪ ذريا) توجد فى بداية الأمر عند درجة حرارة أعلى من درجة إنصهار القصدير ، كأن توجد مثلا فى الحالة الممثلة بالنقطة A ، ويتم تبريدها على مخططنا حسب المستقيم العمودى AB . فعند الدرجة ٢٣٢°م لن يطرأ أى تغيير على حالة الصهارة ، ولكن عندما تنخفض درجة الحرارة حتى الدرجة ٢٠٨°م تبدأ بالانفصال عن الصهارة السائلة بلورات القصدير الحاوية على كمية قليلة (حوالى ٢ ٪) من الرصاص المذاب فيها . وتصبح الجملة عندئذ ثنائية الطور وبالتالى وحيدة المتغير (univariant) شرطياً ($C_{conv}=1$) . وعند متابعة التبريد يستمر انفصال المحلول الصلب β ، وتصبح من جراء ذلك الصهارة السائلة المتبقية أغنى بالرصاص وكلما ازدادت كمية هذا الأخير انخفضت درجة حرارة انفصال المحلول الصلب . وتمثل نقاط المستقيم BC حالة الجملة ثنائية الطور ، أما حالة الصهارة السائلة ، فتمثلها نقاط المنحنى BE كما هو مبين بالسهم . وستجرى العملية إلى أن تنخفض درجة الحرارة حتى الدرجة اليوتكتية ، التى يبدأ عندها انفصال بلورات الرصاص الحاوية على ١٩,٥ ٪ من القصدير المذاب فيه . وعلى هذا الأساس تصبح الجملة ثلاثية الأطوار وبالتالى عديمة المتغير (invariant) شرطياً ($C_{conv}=0$) . وستبقى درجة الحرارة ثابتة حتى تتصلب الصهارة كلها . إذن لا تحدث عملية تصلب الصهارة عند درجة حرارة واحدة وإنما تتم فى مجال حرارى معين ابتداء من درجة بدء التبلور وحتى الدرجة اليوتكتية . وبالنسبة إلى الصهارات المختلفة التركيب تكون الدرجة اليوتكتية (١٨٣,٣°م) فى هذه الجملة عبارة عن درجة الحرارة التى يحدث عندها التصلب النهائى للصهارة . وفى المخطط المبين على الشكل ١١٦ يمثل خط الحمود الواقع فى منتصف المخطط خط تساوى درجة الحرارة ١٨٣,٣°م بينما يمثله فى منطقتى المحاليل الأكثر تخفيفاً

منحنيان يصلان خط تساوى درجة الحرارة هذا بالنقطتين الموافقتين للدرجتى انصهار المكونين النقيين . هذا ويسمى الخط BE المعبر عن تغير تركيب الطور السائل فى عملية التبلور بخط التبلور .

يتضاءل مجال درجات الحرارة الذى يحدث ضمنه تصلب الصهارة كلما اقترب تركيب الصهارة من التركيب اليوتكتى . أما تصلب الصهارة الذى يوافق تركيبها التركيب اليوتكتى ، فيحدث عند درجة حرارة ثابتة وذلك على غرار تصلب المواد المستقلة .

إذا درسنا بنية الصهارة الصلبة ، التى تابعنا تشكلها آنفاً وجدنا أنها تحتوى على بلورات من القصدير ضخمة نسبياً (مع كمية قليلة من الرصاص المذاب فيها) تكونت تدريجياً أثناء تغير حالة الصهارة حسب المنحنى BE . وهذه البلورات متجمعة فى يوتكتيك صلب مؤلف من بلورات صغيرة من القصدير وبلورات صغيرة أيضاً من الرصاص (وبعبارة أدق المحاليل الصلبة المناظرة) انفصلت جميعها عند الدرجة اليوتكتية . وتتمتع الصهارة اليوتكتية فى هذه الجملة ببنية أكثر تجانسا من بنية أية صهارة ذات تركيب آخر .

تستخدم مخططات الحالة ليس فقط عند دراسة الجمل الفلزية بل وفى دراسة الجمل الأخرى أيضا . وكمثال على ذلك نورد على الشكل ١١٧ مخطط حالة الجملة البسيطة H_2O — $AgNO_3$ ذات اليوتكتيك . فى هذه الجملة يرمز المنحنى الأيمن إلى ذوبانية $AgNO_3$ فى الماء عند درجات حرارة مختلفة بينما يعبر المنحنى الأيسر عن علاقة درجة بدء تبلور الجليد بتركيز المحلول . وفى الجمل المؤلفة من ماء وملح يطلق على النقطة اليوتكتية اسم آخر هو النقطة المائية



الشكل (١١٧) مخطط حالة الجملة : ماء — نترات الفضة .

التجمدية (cryohydrate point) ويسمى ناتج تصلب المحلول ذى التركيب نفسه بالخليط المائى التجمدى (cryohydrate)* .

وأثناء التبريد ينفصل الجليد فى أول الأمر من جميع المحاليل التى تقع تراكيبها على يسار النقطة المائية التجمدية أى التى تحوى الملح بتركيز أقل ، ولا يبدأ المكونان بالتبلور إلا عند بلوغ درجة الحرارة المائية التجمدية . وعندما يكون تركيز الملح فى المحلول أكبر من تركيزه فى الخليط المائى التجمدى ، تنفصل بلورات الملح فى أول الأمر عند تبريد المحلول ، ولا يبدأ المكونان بالتبلور إلا عند بلوغ درجة الحرارة المائية التجمدية .

تدل العلاقات المذكورة أعلاه على أنه فى الجمل ذات اليوتكتيك وعند تبريد مادة سائلة ما تحوى فى حالة مذابة كمية قليلة فقط من الشوائب الغريبة تتبلور هذه المادة فى حالة نقية فى بادئ الأمر بينما تتجمع الشوائب فى الدفعات الأخيرة للصهارة . وتلاحظ مثل هذه الظاهرة عند جميع الجمل الأخرى تقريبا (باستثناء حالات تشكل المحاليل الصلبة ، البند ١٣٣). واستنادا إلى هذه الظاهرة تم منذ عهد بعيد إيجاد طرق لتنقية المواد عن طريق التبلور الجزئى أو المتدرج . وفى الآونة الأخيرة انتشرت طريقة التنقية العميقة لمادة مستقلة من الشوائب وأطلق عليها اسم الصهر المنطقى (zone fusion) . فبموجب هذه الطريقة توضع المادة المنقاة سلفا بشكل جيد ، الجرمنيوم مثلا ، فى إناء على شكل قارب يمرر بسرعة معلومة خلال منطقة ضيقة مسخنة حتى درجة انصهار الجرمنيوم . وعندئذ ينتقل تدريجيا القسم الذى يكون فيه الجرمنيوم منصهرا من طرف الإناء

* تجدر الاشارة إلى الفرق الميمز بين الخليط المائى التجمدى والخليط المائى البلورى . فى الحالة الاولى يحوى الناتج الصلب جملة مؤلفة من بلورات الماء وبلورات الملح ، بينما تحوى كل بلورة فى الحالة الثانية الماء والملح المرتبطين كيميائيا مع بعضهما البعض .

ويساوى الضغط التوازنى لبخار الماء فوق الخليط المائى التجمدى ضغط البخار المشبع للجليد عند درجة الحرارة المعطاة فى حين أنه أقل من ذلك فوق الخليط المائى البلورى .

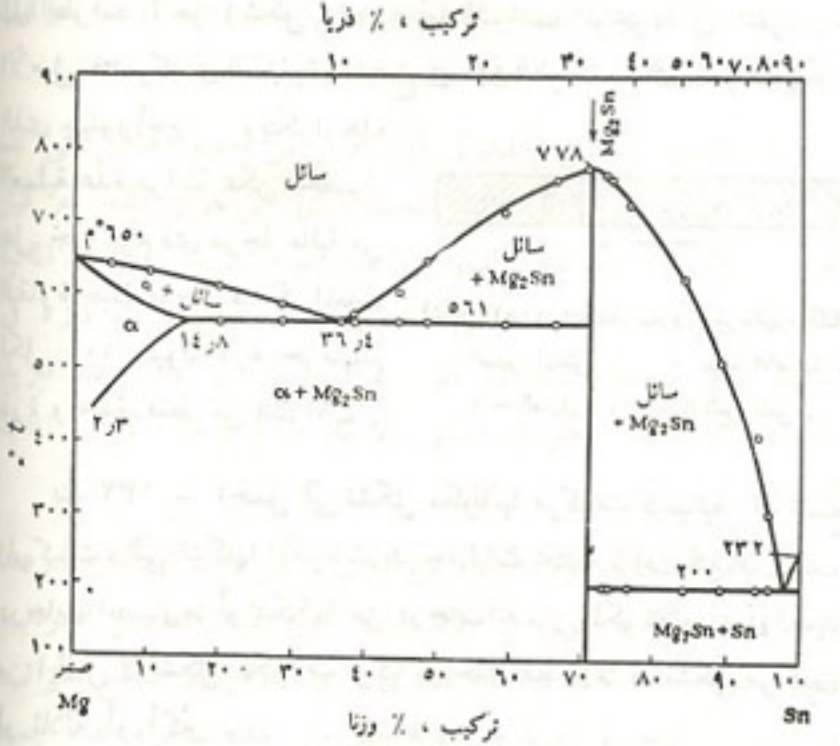
إلى الطرف الآخر (شكل ١١٨) أما الشوائب الموجودة فى الجرمنيوم الأصلى فتتمركز فى الصهارة وتتجمع فى ذلك الطرف من الصبة (ingot) الذى يتبلور أخيرا . وبتكرار هذه العملية عدة مرات يمكن الحصول على جرمنيوم ذى درجة عالية من النقاوة حيث يوجد فيه فى المعدل لكل ١٠٠ مليون ذرة جرمنيوم ذرة واحدة فقط من الشوائب .



الشكل (١١٨) مخطط تبلور الجرمانيوم أثناء الصهر المنطقى : ١ – المادة الاصلية ، ٢ – الصهارة ، ٣ – الناتج المنقى .

بند ١٣٢ – الجمل التى تشكل مكوناتها مركبات كيميائية : قد تتمتع المركبات ، التى تشكلها المكونات بدرجة ثبات مختلفة ، إذ يمكن أن تختلف درجات انصهارها أو تفككها عن درجات انصهار المكونات . وفى العديد من الجمل لا تشكل المكونات مركبا واحدا فقط وإنما قد تشكل مركبين أو ثلاثة أو أكثر .

يمثل الشكل ١١٩ مخطط حالة الجملة مغنسيوم – قصدير التى يشكل فيها هذان المكونان مركبا يحوى القصدير بنسبة قدرها ٣٣٪ ذريا (٧٠,٩٣٪ وزنا) ويوافق الصيغة Mg_2Sn . ينصهر هذا المركب عند الدرجة ٧٧٨°م أى عند درجة أعلى من درجة انصهار كل من المغنسيوم النقى (٦٥٠°م) والقصدير النقى (٢٣٢°م) . وتتشكل فى هذه الجملة أيضا محاليل صلبة لـ Mg_2Sn فى المغنسيوم (الطور α) . يظهر مخطط حالة الجملة مغنسيوم – قصدير وكأنه مؤلف من قسمين : (١) مخطط الجملة Mg_2Sn - Mg ويحوى نقطة يوتكتية توافق التركيب ٣٦,٤٪ وزنا Sn و ٦٣,٦٪ Mg ودرجة الحرارة ٥٦١°م ، و (٢) مخطط الجملة Mg_2Sn-Sn ويحوى نقطة يوتكتية توافق التركيب ٩٨٪ وزنا Sn و ٢٪ Mn ودرجة الحرارة ٢٠٠°م . وتتلخص الاختلاف الأساسى بين هاتين الجملتين فى أن جميع



الشكل (١١٩) مخطط حالة الجملة : مغنسيوم – قصدير .

الصهارات الصلبة الحاوية على أقل من ٧٠,٩٣ ٪ من القصدير لا توجد فيها بلورات هذا الأخير ، وإنما تتألف من بلورات المغنسيوم (وبعبارة أدق المحاليل الصلبة للقصدير فى المغنسيوم) وبلورات المركب Mg_2Sn. أما الصهارات الحاوية على أكثر من ٧٠,٩٣ ٪ من القصدير فلا يوجد فيها بلورات المغنسيوم بل تتألف من بلورات القصدير وبلورات المركب Mg_2Sn نفسه . وكثيراً ما تتكون مثل هذه المركبات بين المكونات فى الجمل المختلفة . فى الجمل المائية الملحية تكون هذه المركبات عبارة عن البلورات المائية للأملاح .

عندما يكون المركب المتشكل أقل ثباتاً ويتفكك جزئياً تظهر النهاية العظمى للدرجة الحرارة الموافقة له أقل حدة ، وفى حالة المركبات الضعيفة الثبات تظهر فقط تشوهات فى خط السيولة بدون أن يتشكل اليوتكتيك .

وبوجه عام ، فإن تشكل المركبات من المكونات فى الحالة البلورية أسهل منه فى الحالة السائلة ، فعندما تشكل المكونات فى المحلول السائل مركباً ما فإن هذا المركب ، كقاعدة عامة ، يتشكل أيضاً فى الحالة البلورية .

عندما يشكل المركب البلورى أثناء الانصهار سائلا من نفس التركيب تسمى هذه العملية بالانصهار المتطابق (congruent) . أما عندما يتفكك هذا المركب أثناء الانصهار عكسياً مكوناً سائلا من تركيب آخر وطوراً صلباً جديداً ، فتسمى هذه العملية بالانصهار غير المتطابق (incongruent) .

إن دراسة بناء وخواص الأجسام البلورية قد تطورت تطورا شديداً فى الفترة الأخيرة ، كما أوجدت بنوع خاص أنه إلى جانب المركبات ، التى تظهر عناصرها درجات أكسدة عادية هناك عدد كبير من المركبات التى لا تتفق مع المركبات الأولى وتسمى بالمركبات ذات التركيب غير القياسى . فالمركب ذو التركيب FeO غير ثابت فى الظروف العادية ويوجد عوضاً عنه مركب تركيبه $Fe_{0.947}O$ وثابت فى الحالة البلورية . وقد تختلف أسباب هذه العلاقات . فهى تعود فى المثال المذكور إلى أن تركيز المناطق الشاغرة فى ذرات الحديد أعلى منه فى ذرات الأكسجين وذلك عندما يكون الضغط الجزئى للأكسجين فى الهواء عادياً فى الظروف الجوية .

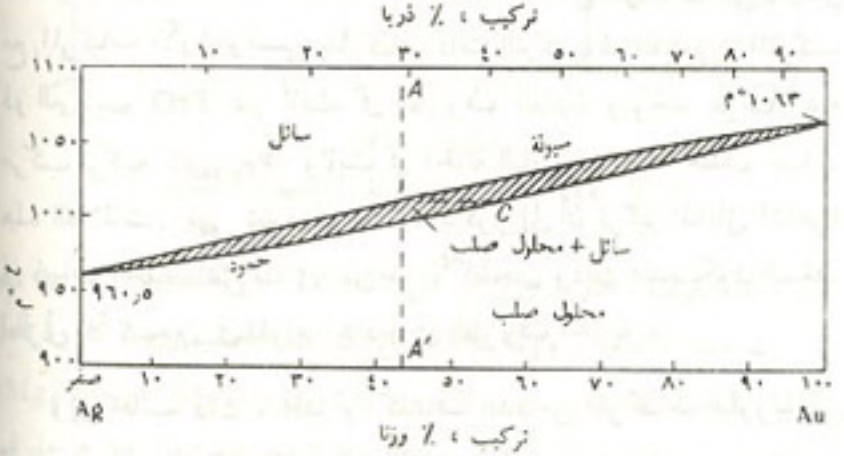
وإلى جانب ذلك ، فقد تم اكتشاف عدد من المركبات البلورية التى تتمتع بتركيب متغير مثل :

$$ZrN_{1\pm}\ ،\ VN_{1\pm}\ ،\ TiN_{1\pm}\ ،\ TiO_{1\pm}$$

وتتراوح نسبة المكونات فى هذه المركبات ضمن مجالات مختلفة تتعلق بظروف تحضيرها . وفى أكثر الأحيان يعود السبب فى ذلك إلى تشكل المحاليل الصلبة أيضا .

بند ١٣٣ – الجمل التى تشكل مكوناتها ، مهما كانت كمياتها، بلورات مختلفة (محاليل صلبة) : نذكر ، كمثال على هذا النوع من الجمل ،

جملة الفضة ـ الذهب . وواضح من الشكل ١٢٠ أن مخطط حالة هذه الجملة يختلف عن المخططات المدروسة آنفاً ، إذ لا يوجد على هذا المخطط بوتكتيك حيث يصل خطا السيولة والجمود بين درجتي انصهار المكونين . ويدل تعيين تركيب البلورات المنفصلة على أنها تحتوي دوما على المكونين . وتتعلق نسبة المكونين بتركيب الصهارة علماً بأن نسبة الذهب (المكون الأكثر مقاومة للصهر) في البلورات أكثر منها في الصهارة السائلة التي انفصلت منها هذه البلورات . ويعبر خط الجمود عن تركيب البلورات المنفصلة عند درجات حرارة مختلفة والمتوازنة مع الصهارة ذات التركيب نفسه والتي يمثلها خط السيولة عند هذه الدرجة . وتؤدي التجربة في هذه الحالة إلى الحصول على شكل عدسي للمنحنيات كما هو الحال على الشكل ١٠٦ .



الشكل (١٢٠) مخطط حالة الجملة : فضة – ذهب .

لندرس عملية تصلب الصهارة السائلة التي يوافق تركيبها النقطة A مثلا . إن تبريد هذه الصهارة حتى اللحظة التي يبدأ فيها انفصال البلورات يمثل بالمستقيم الرأسي AB . ويتقاطع هذا المستقيم مع خط السيولة في نقطة توافق إبتداء انفصال البلورات من الصهارة . وتكون كمية الذهب في هذه البلورات أعلى منها في الصهارة السائلة ، وهي ممثلة بالنقطة C على خط الجمود . وستغتني الصهارة السائلة بالفضة . وعندما تنخفض درجة الحرارة فيما بعد

تزداد كمية الفضة في البلورات المنفصلة ، إلا أنها تبقى دائماً أقل من كميته في الصهارة السائلة المتوازنة مع البلورات ذات التركيب المعلوم .

إذا أجرينا العملية ببطء شديد بحيث أن البلورات المنفصلة آنفاً تتوازن مع الصهارة ذات التركيب الجديد مغيرة عندئذ تركيبها ، فإن كل البلورات يجب أن تتمتع عند إنتهاء تصلب الصهارة بتركيب مساوٍ للتركيب الأصلي $A' = A$. إلا أن الإنتشار في البلورات يجري ببطء شديد . وعلى هذا فإنه عندما نجري عمليا عملية تصلب البلورات المنفصلة من قبل ، فإن هذه البلورات لا تدخل عادة في توازن مع الصهارة التي تزداد غنى بالفضة . كما أن التصلب النهائي للصهارة يتم فقط عند درجة انصهار الفضة النقية أو بالقرب منها (تبعاً لسرعة التبريد) .

والبلورات المختلطة (المخاليل الصلبة) عبارة عن طور صلب متغير التركيب ، ذلك لأن تركيبها قد يتغير مع المحافظة على التجانس . ويمكن تدريجياً الانتقال من بلورات الذهب النقي إلى بلورات الفضة النقية باستبدال ذرات الذهب في البلورات الأولى بذرات الفضة .

نادراً ما يلاحظ تشكل البلورات المختلطة في هذا المجال الواسع من التركيب (من الصفر حتى ١٠٠ ٪) . ولا تتمتع بهذه الخاصة سوى المواد المتقاربة جداً من حيث التركيب الكيميائي والبنية البلورية وبناء وحجوم الأيونات ، أو الجزيئات وغيرها . وفي الظروف المشار إليها يمكن أن تستبدل جسيمات نوع معين تشكل شبكة بلورية بجسيمات من نوع آخر دون أن يسبب ذلك في البلورة جهوداً كبيرة قد تؤدي في حالة حدوثها إلى تفكك البلورة إلى بلورتين مختلفتين . وفي مثالنا المذكور أعلاه ينتمي الذهب والفضة الى فصيلة واحدة في الجدول الدوري ويتمتعان بخصائص بلورية متقاربة كما أن نصف قطري أيونيهما متقاربان أيضاً . وتنتمي إلى هذه الجمل أيضاً الجمل التالية : $D_2O - H_2O$, $Cr_2O_3 - Al_2O_3$, NaBr-NaCl وبعض الجمل الأخرى .

إن المحاليل الصلبة فى مجال محدود من التراكيب أكثر انتشاراً من غيرها . فقد تتشكل من مكونى الجملة كما هوالحال فى الجملة Mg-Sn أوأنه بإمكان المركب المتكون فى الجملة أن يذيب فى حدود معينة أحد مكونى الجملة أوكليهما كما هو الحال فى الجمل المشار إليها أعلاه Ti - N و V - N وغيرها. هذا وتعين حدود القوبانية ، كما يقال ، منطقة التجانس الواقعة فى مجال التراكيب المعلوم .

والمحاليل الصلبة عبارة عن أطوار متغيرة التركيب . وهذه الأخيرة هى ، على وجه الخصوص ، المركبات المذكورة أعلاه ذات التركيب المتغير أيضا .

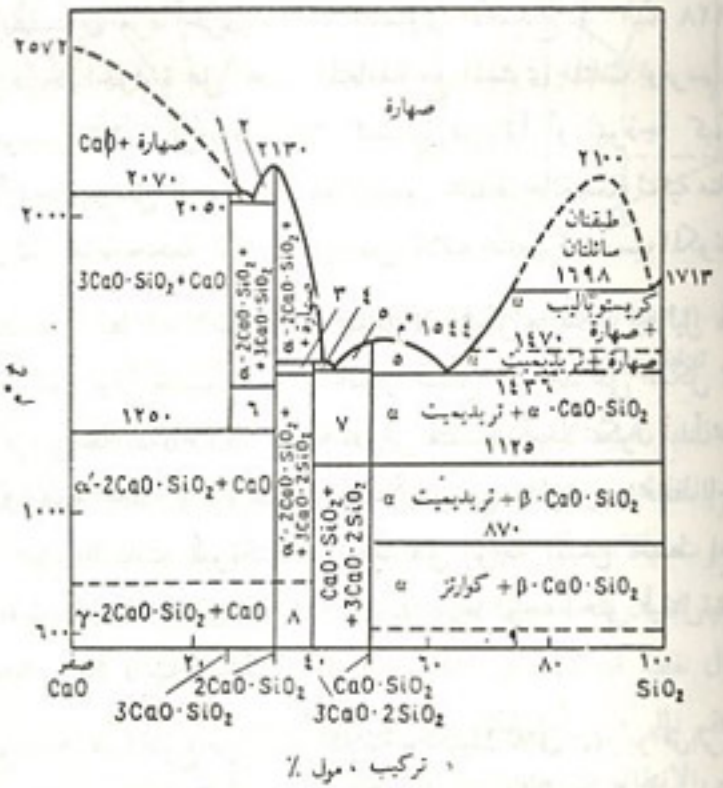
بند ١٣٤ — الجمل المعقدة . الجملة SiO_2 - CaO : إن الأسباب المختلفة المذكورة فى البندين ١٣٢ و ١٣٣ ، والتى تؤدى إلى تعقيد مخططات حالة العديد من الجمل ، يمكن أن تظهر فى آن واحد فى جملة واحدة . وكمثال على ذلك نورد الجملة $CaO - SiO_2$ التى تتمتع بأهمية كبرى فى صناعة المواد السليكاتية المناظرة (أهم أنواع الأسمنت والزجاج والخزف وغيرها) .

ويمثل الشكل ١٢١ مخطط حالة هذه الجملة .

تتشكل من CaO و SiO_2 عدة مركبات هى : $CaO \cdot SiO_2$ و $3CaO \cdot 2SiO_2$ و $2CaO \cdot SiO_2$ و $3CaO \cdot SiO_2$ وأكثرها ثباتاً المركب $2CaO \cdot SiO_2$ الذى تقع نقطة انصهاره فى رأس نهاية عظمى حادة ، أما المركب $CaO \cdot SiO_2$ فأقل منه ثباتاً بكثير وهو يتفكك جزئياً عند درجة الانصهار ويعطى نهاية عظمى ذات انحدار تدريجى .

تحتوى هذه الجملة أيضاً على منطقة تطبق فى الطور السائل وذلك عندما تكون نسبة SiO_2 عالية ، أضف إلى ذلك أن نسبة SiO_2 فى الطبقتين السائلتين المتوازنتين وعند الدرجة ١٦٩٨°م تبلغ ٧٤ و ٩٩,٤ ٪ وزناً .

وعلاوة على ذلك ، فإن كلا من SiO_2 ونوعى السليكات ($CaO \cdot SiO_2$ و $2CaO \cdot SiO_2$) قادر على التحولات المتعددة الأشكال (polymorphic) .



الشكل (١٢١) مخطط حالة الجملة : SiO_2 — CaO . تدل الارقام الواردة فى الشكل على المناطق التالية :

١ — $3CaO \cdot SiO_2$ + صهارة ؛ ٢ — صهارة + α - $2CaO \cdot SiO_2$ ؛
٣ — α - $2CaO \cdot SiO_2$ + $3CaO \cdot 2SiO_2$ ؛
٤ — $3CaO \cdot 2SiO_2$ + صهارة ؛ ٥ — صهارة + α - $CaO \cdot SiO_2$ ؛
٦ — $3CaO \cdot SiO$ + α' - $2CaO \cdot SiO_2$ ؛
٧ — $3CaO \cdot 2SiO_2$ + α - $CaO \cdot SiO_2$ ؛
٨ — $3CaO \cdot 2SiO_2$ + γ - $2CaO \cdot SiO_2$ ؛
٩ — β - $CaO \cdot SiO_2$ + كوارتز .

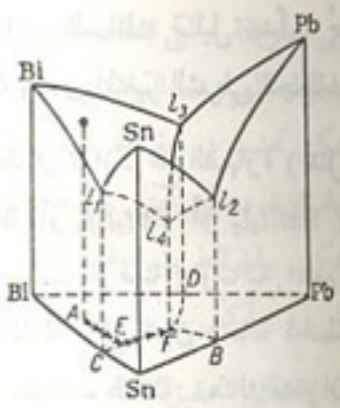
بند ١٣٥ — الجمل الثلاثية : غالباً ما نصادف أثناء العمل سواء مع السبائك الفلزية أو مع الجمل السليكاتية والجمل المائية الملحية وغيرها أن هذه

الجمل لاتحتوى على مكونين فحسب بل وتحتوى على عدد أكبر من المكونات. وسندرس بإيجاز مخططات حالة الجمل الثلاثية . وللتعبير عن تركيب الجملة الثلاثية سنستعين مرة أخرى بالمثلث المتساوى الأضلاع (البند ١٢٨). ونحمل درجة الحرارة على المحاور المتعامدة مع المستوى المثلث ونرسم عليه بهيئة موشور ثلاثى الوجوه شكلا كيميائياً فيزيائياً أو نموذجاً كيميائياً فيزيائياً للحالة. ويمثل كل وجه من هذا الموشور مخطط حالة جملة ثنائية مناظرة فيزيائياً للحالة. وتمثل كل وجه من هذا الموشور مخطط حالة جملة ثنائية مناظرة فى حين تعبر نقاط حجمه الداخلى عن جمل ثلاثية تختلف فيها نسب المكونات.

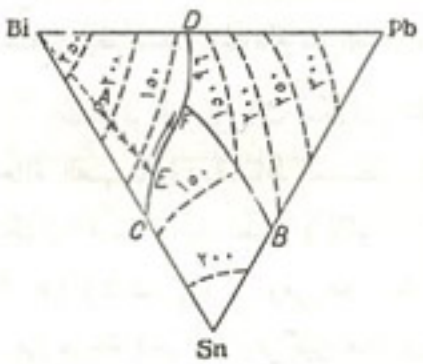
لندرس أبسط الحالات ، وهى عندما لا تتشكل مركبات ومحاليل صلبة من المكونات ولا يحدث تطبق فى الطور السائل . يوجد على الشكل ١٢٢ مخطط فراغى للجملة Bi - Sn - Pb (نفرض للتبسيط أنه لاتتكون أبداً محاليل صلبة فى هذه الجملة) . ويمثل الوجه الأيسر من الموشور مخطط الجملة الثنائية Bi - Sn ذات اليوتكتيك l_1 كما يمثل الوجه الأيمن مخطط الجملة المعروفة لدينا Sn - Pb ذات اليوتكتيك l_2 ، أما الوجه الخلفى فيمثل مخطط الجملة Bi - Pb ذات اليوتكتيك l_3 .

يوجد فى هذا النوع من الجمل الثلاثية يوتكتيك ثلاثى l_4 ، يوافق تركيب أسهل سبائك هذه الجملة قدرة على الانصهار . وتبلغ درجة انصهار هذه السبيكة ٩٦°م ، كما تتألف من ٥٢.٥ ٪ Bi و ٣٢ ٪ Pb و ١٥,٥ ٪ Sn . والسطوح $Bi l_3 l_4 l_1$ و $Pb l_2 l_4 l_3$ و $Sn l_1 l_4 l_2$ هى سطوح السيولة وهى تعين نوع المكون ودرجة الحرارة التى يبدأ عندها هذا المكون بالتبلور من صهارات سائلة ذات تركيب معين . هذا وترمز السطوح $Bi l_3 l_4 l_1$ و $Pb l_2 l_4 l_3$ و $Sn l_1 l_4 l_2$ إلى مجالات تبلور البزموت والرصاص والقصدير على التوالى .

يفضل فى أغلب الأحيان استخدام مسقط هذا المخطط على قاعدته . فى مثالنا هذا يمثل الشكل ١٢٢ هذا المسقط على قاعدة الموشور . كما يرمز الشكل ١٢٣ إلى هذا المسقط بهيئة مخطط مثلثى مستقل . ويشار إلى نفس النقاط الموجودة على الشكلين بحروف واحدة .



الشكل (١٢٢) المخطط الفراغى لحالة جملة ثلاثية بسيطة .



الشكل (١٢٣) المخطط المثلثى لحالة جملة ثلاثية بسيطة .

لنتابع عملية تبلور شبكة ما . ولنفرض أن تركيب الصهارة الأصلية ممثل بالنقطة A . فلدى تبريد هذه الصهارة عند الدرجة ٢١٧°م تبدأ بلورات البزموت بالانفصال منها ، وبنتيجة ذلك يتغير تركيب الصهارة السائلة المتبقية إلا أن النسبة بين كميتى القصدير والرصاص تبقى ثابتة . ويوافق ذلك إنتقال نقطة التركيب فى مخططنا على الخط AE وذلك لأن جميع نقاط المستقيم المار من رأس المثلث توافق كمية نسبية ثابتة من المكونين الآخرين. ويعبر الانتقال على هذا الخط عن انتقال الصهارة إلى تركيب ممثل بالنقطة E الواقعة على الخط CF (خط تبلور اليوتكتيك الثنائى) . وعلى طول هذا الخط تكون الصهارة متوازنة مع بلورات البزموت والقصدير فى آن واحد .

يرافق التبريد اللاحق انفصال بلورات هذين المكونين ويستمر الانفصال حتى بلوغ اليوتكتيك الثلاثى . أما تراكيب الصهارات السائلة المتبقية ، فيعبر عنها بالنقاط المناظرة على الخط الواصل من E إلى F . وعند النقطة اليوتكتية يحدث التصلب النهائى للسبيكة وذلك من جراء تبلور مكوناتها الثلاثة كلها فى آن واحد . هذا وتسمى الخطوط الممثلة لتغير تركيب الطور السائل أثناء عملية التبلور بخطوط التبلور .

تطبق قاعدة الأطوار على هذه الجملة الثلاثية آخذين بعين الاعتبار أن

تأثير التقلبات العادية للضغط على خواص السبائك ضئيل جداً . ثم نستعين وفقاً لذلك بالمعادلة $C_{conv}=K-\Phi+1$ ونعين المتغير الشرطى للجملة .

عندما توجد بلورات مكون واحد فقط فى توازن مع الصهارة (تمثل حالة الصهارة بنقاط السطح $Bi l_3 l_4 l_1$ أو $Pb l_2 l_4 l_3$ أو $Sn l_1 l_4 l_2$) تكون الجملة ثنائية الطور (لاتوجد أطوار أخرى حسب فرضنا) وثنائية المتغير شرطيا ($C_{conv}=2$) .ومن بين المتغيرات الثلاثة التى تعين حالة الجملة وهى درجة الحرارة وتركيز مكونين من المكونات الثلاثة ،هناك متغيران مستقلان .

وعندما توجد بلورات مكونين فى توازن مع الصهارة (تمثل حالة الصهارة بخطوط الانفصال الثانوى) ، تكون الجملة ثلاثية الأطوار وأحادية المتغير شرطيا ($C_{conv}=1$) . وعلى طول هذه الخطوط لايمكن أن نغير بصورة مستقلة سوى تركيز مكون واحد فقط أو درجة الحرارة . وأخيرا عندما توجد الصهارة فى توازن مع بلورات المكونات الثلاثة فى آن واحد (يوتكتيك ثلاثى) فإن الجملة تتألف عندئذ من أربعة أطوار (ثلاثة منها بلورية والآخر سائل) وتعتبر عديمة المتغير شرطيا ($C_{conv}=0$) . ومن غير الممكن تغيير ولوعامل واحد من العوامل ، التى تحدد حالة الجملة دون أن يسبب ذلك اختفاء طور واحد من الأطوار على الأقل .

إن جميع التعقيدات الواردة فى مخططات الحالة ، والتى تطرقنا إليها أثناء دراسة الجمل الثنائية تلعب الدور نفسه فى الجمل الثلاثية أيضا .

بند ١٣٦ — التحليل الحرارى : هناك عدة طرق مختلفة لتعيين التوازن بين الأطوار البلورية والطور السائل . وسنتوقف عند إحداها فقط وهى طريقة التحليل الحرارى حيث سندرس النوعين اللذين تستخدم بهما .

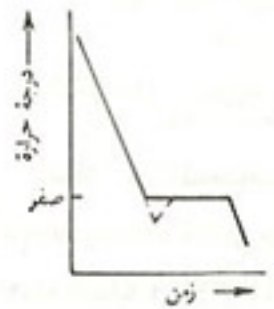
إن الطريقة الأكثر بساطة ودقة ، والتى يمكن تطبيقها على الجمل المؤلفة من مكونات شفافة عند درجات حرارة ليست عالية جداً ولا منخفضة جداً ،

هى الطريقة ، التى تعتمد على المراقبة البصرية للمحلول . فبتغيير درجة حرارة المحلول المعروف التركيز تغيراً بطيئا (فى هذا الاتجاه أو ذاك على التناوب) يمكن تحديد درجة الحرارة ، التى تظهر عندها البلورات ، وكذلك درجة الحرارة ، التى تختفى عندها هذه البلورات . فبدون تعقيدات كبيرة يمكن بهذا الطريق الحصول على تطابق بين هاتين الدرجتين يبلغ ١ر٠م وأكثر .

لايمكن تحقيق هذه المراقبة البصرية فى الجمل الحاوية على مواد غير شفافة أو تنصهر عند درجات حرارة عالية . فى هذه الحالات يكون من المفيد استخدام نوع آخر لطريقة التحليل الحرارى . وهذا النوع يعتمد على مراقبة تغير درجة حرارة الجملة عند تبريدها أو تسخينها بانتظام .

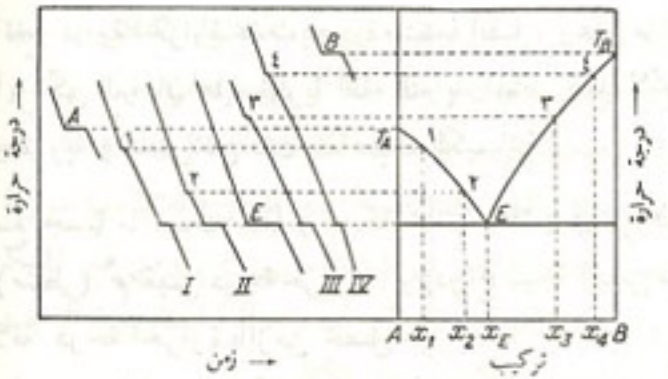
إن تغير درجة الحرارة يحدث بصورة منتظمة أيضا . وهذا ما تدل عليه التجربة ويمكن البرهان عليه نظريا أثناء التبريد المنتظم لجملة لاتحدث فيها تحولات طورية (تستثنى من ذلك التفاعلات الكيميائية) .

لنضع جسما ما مسخنا سلفا (نسبيكة نحاسية مثلا) فى ظروف تبريد طبيعى (منتظم) ثم نقيس درجة حرارته . وبإدراج نتيجة القياس على مخطط يمثل علاقة درجة الحرارة بالزمن نحصل على منحنى سلس . وإذا حدث تحول طورى فى هذا المجال من درجات الحرارة فإن نتيجة المراقبة ستكون مختلفة اختلافا أساسيا . فبمراقبة التبريد الطبيعى للماء مثلا (الشكل ١٢٤) يمكن التأكد من أن الانخفاض المنتظم لدرجة الحرارة يستمر حتى درجة الصفر المئوية فقط . ولدى بلوغ هذه الدرجة (يمكن تجنب فرط تبريد supercooling الماء بإدخال بذر من الجليد مثلا) يتحول الماء السائل إلى جليد .



الشكل (١٢٤) منحنى تبريد الماء .

تعوض الحرارة المنطلقة عند تجمد الماء عن الخسارة فى الحرارة الناجمة عن التبريد الطبيعى ، وتبقى درجة الحرارة ثابتة إلى أن يتحول الماء بأكمله إلى جليد . وبعد ذلك فقط يسبب التبريد اللاحق انخفاض درجة الحرارة علما بأن سرعة انخفاض درجة الحرارة وبالتالى زاوية ميل المنحنى سيختلفان نظرا للتباين بين السعتين الحراريتين للماء السائل والجليد . وتوجد على المنحنيين A و B (الشكل ١٢٥) الممثلين لحالة كهذه قطعتان أفقيتان واضحتان جداً . وقد تنشأ مثل هذه المنحنيات أثناء التحولات الطورية الأخرى للمواد النقية حيث تظهر فيها منطقة أفقية أكبر أو أصغر من المنطقة السابقة ، وذلك تبعا للأثر الحرارى لهذا التحول ولكمية المادة المأخوذة وسرعة تصريف الحرارة .



الشكل (١٢٥) طريقة رسم مخطط الانصهار بالاعتماد على منحنيات التبريد .

يطلق على المنحنيات ، التى تمثل علاقة درجة حرارة الجملة بالزمن أثناء تبريد الجملة اسم منحنيات التبريد ، وتسمى بمنحنيات التسخين عند إجراء العملية فى الاتجاه المعاكس (أى أثناء تسخين الجملة) .

عند دراسة مخطط حالة جملة مؤلفة من المكونين A و B يعين منحنيا تبريد المكونين النقيين وتعين أيضا منحنيات تبريد الصهارات المختلفة التركيب . وتظهر على الشكل ١٢٥ المنحنيات التى يتم الحصول عليها عندئذ . ويحتوى كل منحنى من منحنيى تبريد المكونين النقيين على قسم أفقى عند درجة

الإنصهار . أما القسم المتبقى من كل منحنى ، فيمثل تغيرا منتظما لدرجة الحرارة بدلالة الزمن . هذا وتتمتع منحنيات تبريد المحاليل بشكل أكثر تعقيدا .

لندرس منحنى التبريد I لصهارة تحوى كمية من المكون B قدرها x_1 . تنخفض درجة الحرارة بصورة منتظمة حتى الدرجة الموافقة للنقطة ١ . وبعد ذلك يبطئ تشكل البلورات ، الذى يرافقه انطلاق كمية من الحرارة ، تغير درجة الحرارة أى أنه يقلل من ميل المنحنى دون أن يؤدى مع ذلك إلى ظهور سطح أفقى . وعند بلوغ الدرجة اليوتكتية يتشكل سطح أفقى نظرا لأن مكونى الصهارة يتبلوران عندئذ فى آن واحد فى حين تبقى درجة الحرارة ثابتة . أما الانخفاض اللاحق لدرجة الحرارة فسيستمر من جديد بصورة منتظمة (بوجه عام ، حتى بلوغ درجة حرارة يتم عندها تحول طورى آخر) . ويلاحظ نفس الشكل المذكور عند منحنيات التبريد العائدة لصهارات من تركيب آخر (x_2 و x_3 و x_4) بإستثناء اليوتكتيك E ، الذى يعطى بتبلوره عند درجة حرارة ثابتة منحنى منتظما ذا قسم أفقى عند الدرجة اليوتكتية وذلك على غرار منحنيات المكونات النقية . وبعد تعيين منحنيات التبريد لصهارات مختلفة التركيب يمكن بواسطة هذه المنحنيات رسم مخطط الحالة . وطريقة رسم هذا المخطط واضحة من الشكل ١٢٥ . وهذا هو مبدأ طريقة التحليل الحرارى هذه .

إن تعيين مخططات الحالة عملية دقيقة جداً وتتطلب جهداً كبيراً . إلا أن القيمة الكبرى للنتائج التى يتم الحصول عليها بواسطة هذه المخططات تعوض كليا هذا الجهد المبذول . ولقد وضع كورناكوف أسس هندسة المخطط الكيميائى ، وبين أن المركبات ذات التركيب الثابت لاتتمتع وحدها بأهمية كبيرة فى المحاليل بل أن المركبات ذات التركيب المتغير تلعب دوراً هاما فى هذا المجال أيضا . ولقد طبق روزبوم (١٨٩٥ — ١٩٠١) علم الأطوار فى دراسة مخططات الحالة .

تسمح مخططات الحالة فى الجمل الفلزية وغيرها بالحكم على البنية الداخلية

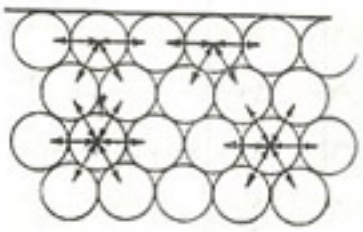
للسبائك وتساعد على اكتشاف وتعيين تركيب المركبات التى تتشكل من المكونات وعلى تشكيل البلورات المختلطة وغير ذلك من خصائص البناء الداخلى للسبائك .

لاتستخدم مخططات حالة الحمل فى دراسة البنية الداخلية فحسب بل وتستخدم أيضا من أجل تعيين أفضل الطرق الواجب اتباعها لفصل المكونات الحرة وفى تحضير مواد مختلفة .

الباب الحادى عشر

الظواهر السطحية

بند ١٣٧ — **مقدمة** : تتعرض الجزيئات فى الطبقات الداخلية من المادة لجذب متساو وسطياً فى جميع الاتجاهات تسببه الجزيئات المحيطة . أما جزيئات الطبقة السطحية (الشكل ١٢٦) ، فتخضع لجذب غير متساو من قبل الطبقات الداخلية للمادة والوسط المتاخم للطبقة السطحية . فمثلا نرى على السطح الفاصل بين السائل والهواء أن جزيئات السائل الموجودة فى الطبقة السطحية تخضع إلى جذب من قبل الجزيئات المجاورة والعائدة للطبقات الداخلية للسائل أكبر من جذب جزيئات الغاز لها . ولهذا فإن خواص الطبقات السطحية للمادة تختلف دائماً بعض الشىء عن خواص الأجزاء الداخلية للمادة. وتؤثر الخواص السطحية على الخواص الأخرى للمادة ، إذ يظهر هذا التأثير ضعيفاً عندما يكون سطح المواد غير كبير نسبياً . ولكن كلما ازداد السطح من جراء ارتفاع درجة تشتت المواد (درجة التفتت) أو ازدياد مساميتها اشتد تأثير الخواص السطحية حيث يصبح كبيراً عندما تتمتع هذه المواد بسطح كبير .



الشكل (١٢٦) الطبقة السطحية فى السائل.

عند تفتيت المادة يزداد كثيراً السطح الإجمالى لجسيماتها . ونورد فى الجدول ٣٠ نتائج حساب السطح الكلى للجسيمات الناتجة من تفتيت مكعب من المادة طول ضلعه ١ سم إلى مكعبات أصغر . فإذا حصلنا بعد التفتيت

على مكعبات طول ضلعها 10^{-7} سم (تصادف جسيمات بمثل هذا القياس فى بعض الجمل الغروية) فإن هذا السطح يساوى عندئذ ٦٠٠٠ م^2.

الجدول ٣٠

ازدياد عدد الجسيمات وسطحها الكامل (سم^2)
أثناء التفتيت التدريجى

طول الضلع ، سم	عدد الجسيمات	السطح الكلى للجسيمات ، سم^2	مثال الجمل من جسيمات بهذا القياس
١	١	٦	
10^{-1}	10^{3}	$10^{3} \times 6$	
10^{-2}	10^{6}	$10^{4} \times 6$	جسيم الدسم فى الحليب
10^{-3}	10^{9}	$10^{5} \times 6$	
10^{-4} (=١ميكرون)	10^{12}	$10^{4} \times 6$	
10^{-5}	10^{15}	$10^{5} \times 6$	صول(sol)الصمغ الكمبودى (Camboge gum)
10^{-6}	10^{18}	$10^{6} \times 6$	صول الذهب
10^{-7} (= ١٠ Å)	10^{21}	$10^{7} \times 6$ (٦٠٠٠ م^2)	صول الذهب عالى التشتت

إن خواص الطبقات السطحية فى المادة تظهر بهذه الدرجة أو تلك فى أى سطح يفصل بين طورين . فهى تظهر فى الجمل الوحيدة المكون على السطوح الفاصلة بين السائل والبخار وبين الجسم الصلب والبخار وتكون ضعيفة على الحد الفاصل بين الجسم الصلب والسائل وأضعف من ذلك على الحد الفاصل بين مختلف الأشكال البلورية .

يعود السبب الرئيسى فى ظهور هذه الخصائص فى الجمل الوحيدة المكون إلى اختلاف تركيز المادة فى الأطوار المختلفة ، كما ينجم فى بعض الحالات

عن اختلاف توجيه الجزيئات فى الطبقة السطحية . وفى الجمل الحاوية على أكثر من مكون واحد يختلف أيضاً تركيب الطبقات السطحية عن تركيب الأجزاء الداخلية للأطوار .

بند ١٣٨ – التوتر السطحى : تؤدى الخصائص المذكورة والعائدة إلى ظروف وجود جزيئات الطبقة السطحية إلى أن زيادة السطح تتطلب إنجاز شغل ما . لقد أطلق على مقدار هذا الشغل المنسوب إلى ١ سم^2 من السطح اسم التوتر السطحى .

ومن المعروف أنه إذا وضعت كمية ما من سائل فى وسط سائل آخر لايمتزج معه وله نفس الوزن النوعى (لتجنب التأثير المشوه لقوة الثقل) فإن السائل يأخذ شكل الكرة وذلك تحت تأثير قوى التوتر السطحى ، التى تسبب دوماً نقصان السطح . وكلما قلت كمية السائل المأخوذة اشتد هذا الأثر ذلك لأنه عندما تصغر أبعاد الكرة يتناقص حجمها ، وبالتالى كتلتها ، بدرجة أكبر منها فى السطح (يتناسب حجم الكرة مع الدرجة الثالثة لنصف القطر فى حين يتناسب السطح مع الدرجة الثانية فقط) . وتأخذ نقاط السائل الصغيرة جداً شكلا كروياً حتى فى وسط الغاز (نقاط المطر أو الضباب مثلا).

سنرمز إلى التوتر السطحى بالرمز σ . ويعبر عنه بالداين /سم أو بالأرج/سم^2 (تنطبق هاتان القيمتان عددياً). وعلى هذا الأساس يمكن التعبير عن التوتر السطحى كقوة على وحدة الطول أو كطاقة على وحدة السطح. والتوتر السطحى لايمثل الطاقة الكلية للسطح وإنما يساوى الشغل المفيد الأعظم الذى يصرف على تشكيل وحدة السطح ، أى أنه الجهد الأيسوبارى النوعى (على١سم^2) للسطح.

إذن ، يتمتع ١ مليلتر من سائل فى حالة نقاط كروية قطرها ١٠٠ Å بسطح قدره 6×10^{6} سم^2. ويساوى الجهد الأيسوبارى لسطح الماء عند الدرجة ٢٠°م (عندما σ = ٧٢,٥٨ أرج/سم^2) وفى هذه الظروف $4{,}4 \times 10^{8}$ أرج/جرام أى ١٨٩ سعر/مول ، فى حين تساوى الطاقة الكلية للسطح ٣٠٠ سعر /مول .

تدرج فى الجدول ٣١ قيم التوتر السطحى لبعض السوائل عند الدرجة ٢٠°م . إن التوتر السطحى ليس واحدا عند مختلف السوائل ، وذلك لأنه يتعلق بحجمها الجزيئى وقطبية الجزيئات وقدرتها على تشكيل رابطة ايدروجينية فيما بينها وما شابه ذلك . وينبغى لفت النظر إلى أن التوتر السطحى للماء أكبر من التوتر السطحى للسوائل العادية الأخرى فى حين أنه أقل من التوتر السطحى للأملاح والفلزات المصهورة (أنظر مثلا التوتر السطحى للزئبق).

الجدول ٣١

التوتر السطحى σ (داين / سم = ارج/سم٢)

لبعض السوائل فى الدرجة ٢٠° م

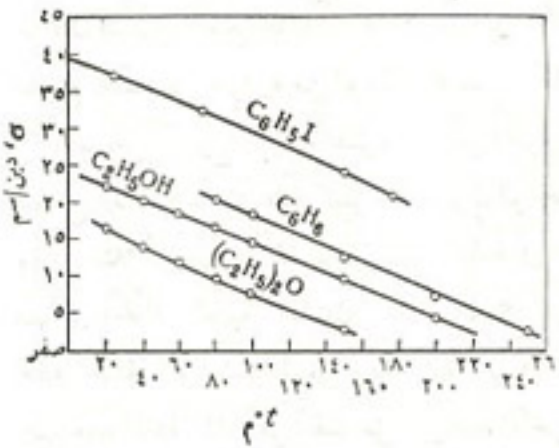
السائل	σ	السائل	σ
BCl_3	١٦,٧	C_6H_6	٢٨,٨٨
C_2H_5OH	٢٢,٠٣	$AlCl_3$	٣٩,٥
$(CO_3)_2CO$	٢٣,٧	H_2O	٧٢,٥٨٣
C_6H_{12}	٢٦,٥٤	Hg	٤٧١,٦
$CHCl_3$	٢٧,١		

يؤثر التوتر السطحى للسوائل على العديد من خواص هذه الأخيرة . وهناك طرق مختلفة لقياس التوتر السطحى هى : الطريقة المعتمدة على تعيين ارتفاع السائل فى أنبوب شعرى والطريقة المعتمدة على تعيين وزن قطرات السائل عند انصبابها البطىء من طرف أنبوب شعرى رأسى stalagmometer والطريقة المعتمدة على تعيين الضغط الأعظم لفقاعات الغاز أثناء مرورها عبر السائل وغيرها من الطرق الأخرى (أنظر كتاب الفيزياء) .

وعلى سطوح الفصل سواء بين الأجسام الصلبة والغاز أو بين الأجسام الصلبة والسائل تكون بلا شك حالة الجزيئات أو الذرات أو الأيونات كحالتها

على السطح الفاصل بين السائل والبخار الا أنه لم تكتشف بعد طرق لقياس التوتر السطحى مباشرة أو لقياس الطاقة الكلية لسطح الأجسام الصلبة . وفى بعض الحالات يمكن تقدير هذه القيم تقريبياً إستناداً إلى المعطيات غير المباشرة (حسب تغير كل من نقطة الانصهار أو الذوبانية أو ضغط البخار المشبع أو غيرها) . وهذه الطرق ليست دقيقة جداً كما أن نتائجها لاتتفق جيداً مع بعضها البعض .

عند ارتفاع درجة الحرارة تتمدد المادة وتضعف قوى التجاذب المتبادل بين الجزيئات الواقعة داخل المادة وعلى الطبقة السطحية . وعلى هذا ينخفض التوتر السطحى كلما ارتفعت درجة الحرارة . وفى الدرجات الأعلى من درجة الغليان العادية للسائل لا يقاس التوتر السطحى عند الضغط الجوى العادى وإنما يقاس عند ضغط البخار المشبع . وإذا مثلنا بيانيا نتائج القياسات بأن نضع التوتر السطحى كدالة للدرجة الحرارة (الشكل ١٢٧) ، فإن هذه العلاقة تظهر من أجل العديد من المواد خطية حتى الدرجة الحرجة تقريباً التى يصبح عندها التوتر السطحى مساوياً الصفر نظراً لزوال الاختلاف بين السائل والبخار . واستناداً إلى قضية انخفاض التوتر السطحى انخفاضاً خطياً بارتفاع درجة الحرارة ، أثبت مندليبيف (عام ١٨٦٠) وجود درجة حرارة يصبح عندها التوتر السطحى مساويا الصفر . ففوق هذه الدرجة لاتستطيع المادة التواجد فى الحالة السائلة . ولقد أطلق مندليبيف على هذه الدرجة اسم درجة الغليان المطلق (وسميت فيمابعد بالدرجة الحرجة) .



الشكل (١٢٧) علاقة التوتر السطحى لبعض السوائل بدرجة الحرارة .

بند ١٣٩ – ثرموديناميكا الظواهر السطحية فى الجمل الوحيدة المكون: عند إيجاد العلاقات الثرموديناميكية المختلفة لم نأخذ بعين الاعتبار الخصائص، التى تنجم عن الظواهر السطحية . وهذا أمر مسموح به بالنسبة إلى المواد ذات البنية المتراصة ، فى حين ينبغى ادخال تعديلات موافقة بالنسبة إلى المواد التى تتمتع بسطح أكبر .

يرمز التوتر السطحى σ إلى الشغل الأعظم اللازم لتشكيل وحدة السطح (١ سم^2 عادة) ، وهو يساوى تغير طاقة جيبس فى هذه العملية . فعند تشكيل سطح مساحته Δs يكون لدينا :

$$\Delta G = \sigma \Delta s \qquad \text{(XI. 1)}$$

وهنا تعبر σ عن عامل الشدة فى حين يرمز مقدار السطح إلى عامل الامتداد.

وطالما أن التوتر السطحى ينخفض بارتفاع درجة الحرارة ($d\sigma/dT < 0$) لذا فإن تشكيل سطح جديد يرافقه ازدياد فى الأنتروبيا . ويصحب تشكيل السطح امتصاص حرارة من الوسط المحيط ، كما ينجم عنه تبريد للجملة إذا لم تعوض من الخارج الكمية الضرورية من الحرارة . وتبلغ قيمة ΔH فى حالة النواتج العالية التشتت عدة كيلوسعر للمول الواحد ، وكثيراً ما يساء تقديرها. ونرى مثلا أن حرارة تشكل بروميد الفضة فى الحالة البلورية الضخمة أكبر منها فى الحالة العالية التشتت بمقدار ٣,٤ كيلو سعر / مول . وقد تؤثر هذه الحالة تأثيراً شديداً على وضع التوازن فى جميع العمليات التى تشترك فيها هذه المادة كما تؤثر أيضا على خواصه الأخرى .

إن شرط السير التلقائى للعمليات ، التى تجرى عند درجة حرارة وضغط ثابتين هو $dG < 0$. إذن نجد من أجل العمليات المدروسة أن $\sigma ds < 0$ ، أى أنه عند ثبات القيمة σ لن تجرى تلقائيا سوى العمليات ، التى يرافقها انخفاض السطح s . أما شرط التوازن عندئذ، فهو القيمة الأدنى لـ s أى $ds = 0$ و $d^2s > 0$.

يؤثر التوتر السطحى للاجسام الصلبة على العديد من خواصها .

إن قوى التجاذب المتبادل بين الجسيمات فى البلورات ليست واحدة فى كل الاتجاهات . وعلى هذا فإن التوتر السطحى لمختلف وجوه البلورة يمكن أن يكون غير متساو . وينتج من ذلك أن الجهد الايسوبارى لسطح البلورة كله $\Sigma(\sigma s)$ يأخذ قيمة إجمالية صغرى عندما تتحقق نسبة معينة بين أبعاد أضلاعها (خلافا للسوائل ، حيث يأخذ الجهد هذه القيمة أثناء الشكل الكروى للجسم) . ومن هنا فإن البلورات ، بخلاف السوائل ، تتصف بشكل هندسى معين . هذا ويكون شكل البلورة ، الذى يوافق القيمة الصغرى $\Sigma(\sigma s)$ أكثر الأشكال ثباتا (مبدأ جيبس – كورى) .

وبما أن الجهد الايسوبارى للمادة يزداد عندما يكبر سطحها ، لذا فإنه عند ارتفاع درجة تشتت (درجة تفتت) المادة أو ازدياد مساميتها تزداد قدرتها على الانفصال من الطور الذى توجد فيه ، فى أية عملية ، أى يزداد كل من ضغط البخار المشبع ، والذوبانية ، والفاعلية الكيميائية ، وما شابه ذلك .

بند ١٤٠ – تأثير تغير قيمة السطح على التوازنات الكيميائية : إن ارتفاع الجهد الايسوبارى الذى يسببه ازدياد سطح المواد قد يؤثر تأثيرا قويا على وضع التوازن فى التفاعلات الكيميائية . ولكن هذه التأثيرات لا تظهر بدرجة قوية إلا عندما يكون السطح كبيرا جدا وخاصة عند المواد العالية التشتت أو الموجودة فى حالة غير متبلورة . وهذا ينطبق مثلا على الفلزات النارية (pyrophoric metals) وعلى مختلف المواد الموجودة فى حالة غروية والكيزلجور والطربلسية (tripoli) وغيرها .

تجدر الإشارة إلى أن استخدام المادة فى الحالة العالية التشتت (أو الحالة غير المتبلورة) يعتبر طريقة لرفع فاعليتها الكيميائية (التغلب على خمولها الكيميائى) وخاصة من أجل المواد المقاومة للصهر . وتطبق هذه الطريقة عمليا منذ زمن بعيد فى عدد من العمليات ، ولنتذكر مثلا استخدام غبار الزنك فى التخليق العضوى واستخدام مستحلبات هاليدات الفضة

فى عملية التصوير حيث تعين درجة تشتتها الحساسية الضوئية للمادة . وهناك ظواهر أخرى كظاهرة الاشتعال الذاتى للسناج تتعلق بدرجة التشتت العالية .

وهكذا فإن الازدياد الكبير للسطح – وهو تغير كمى – يكسب المادة خواص جديدة . ولم تكتشف أهمية هذه التأثيرات على العمليات الأخرى إلا فى الآونة الأخيرة .

يتطلب تشكيل السطح صرف شغل معين . ولهذا فان تحضير المواد ذات السطح الكبير يتم فى أغلب الأحيان من الحالة المفرطة الإشباع كثيرا (أنظر البند ١٤٣) – من المحاليل أو الأبخرة المفرطة الإشباع أو من سائل مفرط البرودة أو بنتيجة استخدام كثافة كبيرة من التيار أثناء التحليل بالكهرباء ، أى فى ظروف بعيدة عن التوازن . وهذا يلعب دورا كبيرا أثناء تحضير الحمل الغروية . وعلاوة على ذلك فإن لهذا الأثر أهمية كبيرة عند تحضير المواد الحفازة الفعالة . وغالباما يلجأ إلى الاستقرار الاصطناعى بغية المحافظة على المواد فى حالات ذات سطح كبير جدا .

بند ١٤١ – ضغط البخار المشبع فوق القطرات الصغيرة جدا : لنرمز بـ p_1 و p_2 إلى ضغطى البخار المشبع فوق قطرتين من السائل نصف قطر كل منهما على التوالى r_1 و r_2 . ونفرض للتبسيط أن قوانين الغازات المثالية تنطبق على هذين البخارين (وإلا لكان من الواجب استعمال الزوالية بدلا من الضغط) .

يمكن البرهان على أن هذه المقادير مرتبطة بالعلاقة التالية :

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\sigma M}{d_1 RT}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right) \qquad \text{(XI. 2)}$$

حيث M الوزن الجزيئى و d_1 كثافة السائل .

وهكذا عندما يكون $r_1 < r_2$ فإن $p_1 > p_2$ ذلك لأن جميع المقادير الموجودة فى الطرف الأيمن من العلاقة هى بحد ذاتها موجبة .

وإذا أخذنا عوضا عن القطرة الأولى سطحا مستويا ، أى $r_1 = \infty$ ، فإننا نحصل بعد الرمز بـ $p_\infty = p_2$ و $p_{s1} = p_1$ إلى ضغطى البخار فوق السطح المحدب والسطح المستوى على ما يلى :

$$\ln \frac{p_\infty}{p_{s1}} = \frac{2\sigma M}{d_1 RTr} \qquad \text{(XI. 3)}$$

تسمى هذه المساواة بعلاقة ف . طومسون (كلفين) .

إذن فضغط البخار المشبع فوق سطح مستو أقل دوما من ضغط البخار المشبع فوق سطح محدب وبالتالى فإن الحالة ذات السطح المستوى هى الحالة الأكثر ثباتا . هذا وإن القطرات الصغيرة ، باعتبارها ذات ضغط بخار أكبر ، ستتحول تلقائيا وتدريجيا إلى قطرات أضخم (وإلى السطح المستوى للسائل) .

إن ضغط البخار فوق سائل ذى سطح مقعر ($r < 0$) أقل من ضغط البخار فوق سائل ذى سطح مستو . ويعبر كميا عن تأثير انحناء السطح بعلاقة مشابهة تماما للعلاقة (XI. 2) .

بند ١٤٢ – تأثير درجة التشتت على اللدوبانية : إن تعزيز القدرة على فصل مادة من طور معين عند ازدياد درجة التشتت يؤدى بالطبع إلى ارتفاع الذوبانية . ولهذا تتمتع البلورات الصغيرة بذوبانية أكبر من ذوبانية البلورات الضخمة . وعندما توجد البلورات المختلفة الأبعاد فى تماس (فى تفاعل) مع المحلول المشبع ، فإن البلورات الضخمة ستنمو تلقائيا على حساب ذوبان البلورات الصغيرة .

وهذا يظهر مثلا فى ظاهرة تقادم (نضوج) الرواسب المعروفة والتى تحدث عند التماس مع المحلول . إذ نرى على سبيل المثال أن حاصل ذوبان أكسيد الألومنيوم وهو فى حالة مترسبة طازجة يساوى عند الدرجة ١٨° م ٦ × ١٠$^{-١٣}$ فى حين ينخفض بعد التقادم حتى ١,٥ × ١٠$^{-١٥}$. ومع هذا فإن تغير الذوبانية لا يتم بشكل ملموس إلا عند الرواسب العالية التشتت .

وإذا فرضنا أن التوتر السطحى لا يتعلق بأبعاد البلورات أمكن التعبير كميا عن هذا التأثير بمعادلة مشابهة للمعادلة الواردة فى البند ١٤١ والتى تربط ضغط البخار المشبع بانحناء السطح :

$$\ln \frac{c_1}{c} = \frac{2\sigma_{s-l}}{d_{cryst} RT r_1} \qquad \text{(XI. 4)}$$

حيث c_1 ذوبانية البلورات الصغيرة و c ذوبانية البلورات الضخمة و σ_{s-l} التوتر السطحى على الحد الفاصل بين البلورة والمحلول و d_{cryst} كثافة البلورات و r_1 نصف قطر البلورة الصغيرة.

وبالنظر إلى عدم تجانس الأقسام المختلفة فإن هذه العلاقة تكون صالحة فقط من أجل الحسابات التقريبية ، كما أن نتائج الأعمال المتعلقة بذلك تختلف فيما بينها إلى حد كبير .

إن تعيين الذوبانية فى ماء كبريتات الكالسيوم ، التى يبلغ نصف قطر حبيباتها $r_1 = 0.00003$cm أعطى فى أحد الأعمال قيمة c_1 المساوية 18.2 mmole/litre بينما تساوى الذوبانية العادية للبلورات الضخمة 15.33 mmole/litre ($r > 0.0002$ cm) . ومن هنا ينتج أن $\sigma_{s-l} = 1100$ erg/cm² . ولقد وجد بهذه الطريقة من أجل كبريتات الباريوم أن $\sigma_{s-l} = 1300$ erg/cm² . وعلى أى حال ، فإن هذه الحسابات تقريبية جدا ، كما أن المعطيات التى يقدمها البحاثة تختلف عن بعضها البعض بعدة مرات .

بند ١٤٣ ـ الحالات شبه المستقرة (metastable states) **ونشوء أطوار جديدة** : إن التغيرات ، التى تطرأ على ضغط البخار المشبع والذوبانية وغيرها من الخواص والتى تنجم عن ازدياد السطح لا تكون ملموسة إلا عندما تكون أبعاد الجسيمات صغيرة جدا . فمن أجل قطرات الماء ذات نصف القطر 10^{-5}سم تقل درجة الغليان عند الضغط العادى

عن درجة غليان السائل ذى السطح المستوى بمقدار ٠,١٧٤°م . وقد يبدو أن هذه الآثار لاتستحق أى اهتمام ، إلا أنها فى الواقع تلعب دورا كبيرا فى عمليات تشكيل أطوار جديدة خاصة وأنها هى التى تسبب الظواهر المختلفة لفرط الإشباع .

إن حالات البخار المفرط الإشباع والسائل المفرط التسخين أو البرودة والمحلول المفرط الاشباع هى حالات شبه مستقرة (البند ٨٣) . وترتبط إمكانية تواجد هذه الحالات بالصعوبات ، التى يواجهها نشوء مولدات الطور الجديد ، ذلك لأن القياس الصغير جدا (فى اللحظة الأولى) للأجزاء الظاهرة من الطور الجديد يرفع الكمونات الايسوثرمية للمادة ويجعل هذه الأجزاء أقل ثباتا . وترتبط بذلك أيضا إلى حد ما مسألة الحفاظ على الأطوار البلورية شبه المستقرة والحالة الزجاجية .

لندرس على سبيل المثال حالة بخار مفرط الإشباع . عندما لا يحتوى هذا البخار على أية جسيمات تستطيع القيام بدور مراكز التكاثف فإنه يمكن إيصال البخار إلى درجة فرط إشباع عالية بدون أن تحدث التكاثف وهذا يتحقق نظراً لأنه لو ظهرت قطرة صغيرة جدا من السائل فى هذه الحالة ، لتمتعت بضغط بخار مشبع أكبر من ضغط البخار المشبع فوق السطح المستوى. وعندما تكون درجة فرط إشباع البخار ضئيلة فإنه لن يكون مشبعا بالنسبة إلى هذه القطرة ، ولن تنمو هذه الأخيرة فيه وإنما ستتبخر . وعندما توجد فى البخار جسيمات من الغبار ، فإن هذه الجسيمات تقوم بدور مراكز التكاثف ، وسيتكاثف البخار على سطوحها عند أقل درجة لفرط الإشباع . وتختلف هذه الدرجة حسب أبعاد وشكل ونوع هذه الجسيمات (يمكن أن تقوم الأيونات أيضا بدور مراكز التكاثف) . وعندما لاتوجد مراكز جاهزة لظهور طور جديد ، فإن درجة فرط الإشباع قد تبلغ قيما كبيرة جدا . فى الغيوم مثلا يستطيع الماء البقاء فى حالة سائلة حتى درجة حرارة أقل من الصفر بـ٢٠ ـ ٤٠°م .

وبصورة مماثلة يتعسر غليان السائل عندما لاتوجد فيه جسيمات تقوم

بدور مراكز لتشكيل فقاعات البخار ، فالسائل فى هذه الحالات يمكن أن يتجاوز بسهولة حد التسخين . وتتكون فقاعات صغيرة جدا تلقائيا عندما يسخن السائل أكثر من اللازم . ويعود ذلك إلى أن ضغط البخار المشبع فوق السطح المحدب للفقاعات أقل منه فوق السطح المستوى .

تؤثر هذه العوامل تأثيرا مماثلا على نشوء المحاليل المفرطة الإشباع والسوائل المفرطة البرودة. فإضافة « مولدات » الطور الجديد أو إدخال جسيمات أخرى تقوم بدور المراكز فى عملية نشوء هذا الطور تسبب دوما انتقالا تلقائيا إلى الطور الثابت (« تسكر » العصير والمربى) . ويتعين التشكل التلقائى لمراكز التبلور (ومراكز ظهور طور جديد بوجه عام) باحتمال ظهور تجمعات موافقة من الجزيئات أو الأيونات كما يرتبط بظواهر التراوح (fluctuation) (سندرس حركية هذه العمليات فى البند ٢٠٢). وعندما يتشكل طور بلورى من المحلول تظهر مولداته غالبا فى أول الأمر على شكل جسيمات غير متبلورة تنتقل بسرعة معينة إلى الحالة البلورية .

وبما أن نمو السطح يؤثر على التوازنات الكيميائية أيضا لذا فإن ظواهر فرط الإشباع لا تظهر أثناء الانتقالات الطورية فحسب بل وتظهر فى التفاعلات الكيميائية أيضا .

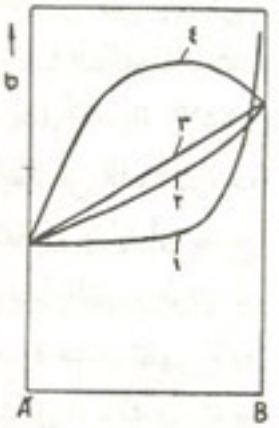
إن العلاقات المدروسة أعلاه تلعب دوراً فى كثير من العمليات الهامة صناعيا نذكر منها عمليتى تسقية وتطبيع الفولاذ والفلزات الأخرى وظاهرة تجاوز الفلطية (overvoltage) على الالكترودات أثناء التحليل بالكهرباء (سنتعرف على هذه الظاهرة فى البند ١٨٧) ، وعمليات تحميض أفلام التصوير وعمليات تماسك الأسمنت وغيرها . وتؤثر هذه العلاقات بنوع خاص على حركية العمليات ، التى يتشكل فيها طور جديد ، كما وتلعب دوراً محسوسا فى الحالات العكسية (أى أثناء اختفاء هذا الطور) .

إن اختلاف درجة فرط الإشباع يمكن أن يؤثر على اتجاه العملية وعلى نوع النواتج النهائية . وطالما أن الشكل البلورى الأكثر ثباتا يتمتع دائما

بأصغر ذوبانية ممكنة فإنه عند ارتفاع تركيز المحلول تتحقق قبل كل شىء حالة الإشباع (ثم حالة فرط الاشباع) بالنسبة إلى هذا الشكل بالذات . وفى حال استمرار ارتفاع التركيز يمكن أن يبلغ المحلول حالة الإشباع (وفرط الإشباع) بالنسبة إلى الاشكال الأكثر فاعلية أيضا. فى هذه الظروف يكون من الأسهل تشكل بلورات تحوى عيوبا مختلفة فى بنيتها أو يصبح بالامكان ظهور شكل من الأشكال شبه المستقرة أو قد تبدأ بالظهور مولدات طور جديد (أو أطوار جديدة) . وفى الحالة الأخيرة عندما تظهر المادة فى شكلين بلوريين ، فإن الكمية الغالبة من هذا الشكل أو ذاك فى الناتج النهائى تتعين بنسبة سرعتى العمليتين ولا تتعين بالثبات الثرموديناميكى لهذين الشكلين .

بند ١٤٤ ـ الخواص السطحية للمحاليل : تختلف الخواص السطحية للمحاليل عن الخواص السطحية للسوائل النقية فى أن تركيب الطبقة السطحية تختلف إلى حد ما عن تركيب الطبقات الداخلية للمحلول . وقد يرتبط التوتر السطحى للمحلول ارتباطا شديداً بتركيب الطبقة السطحية . فالعملية التى تجرى تلقائيا هنا هى العملية التى تزداد بموجبها فى الطبقة السطحية كمية ذلك المكون من مكونات المحلول الذى تؤدى إضافته إلى انخفاض التوتر السطحى وبالتالى انخفاض المكون الايسوبارى للجملة . وتقاوم هذه العملية عملية الانتشار الناجمة عن الحركة الحرارية للجزيئات والتى تساعد على تساوى التركيز فى جميع أجزاء المحلول . ويتحقق التوازن بنتيجة هاتين العمليتين المتعاكستين . وعند التوازن ، يزداد الاختلاف بين تركيب الطبقة السطحية وتركيب المحلول ككل كلما اختلف تأثير المكونات على التوتر السطحى . فالمكون الذى يخفض التوتر السطحى للمحلول هو فى أغلب الأحيان ذلك المكون الذى يتمتع فى الحالة النقية بتوتر سطحى أقل .

وفى أغلب الحالات (على الأقل فى الجمل ، التى لا تتشكل فيها مركبات من المكونات) تأخذ المنحنيات ، التى تعبر عن علاقة التوتر السطحى



الشكل (١٢٨) علاقة التوتر السطحى فى الجمل الثنائية بالتركيب .

على الحد الفاصل بين المحلول والغاز بالتركيب شكل المنحنى ١ (الشكل ١٢٨) . فإضافة المكون ذى التوتر السطحى الأكبر إلى المادة لن تسبب حدوث تغيرات كبيرة فى التوتر حتى ولو كان تركيزه كبيراً . إلا أن إضافة المركبات ، التى تتمتع فى الحالة النقية بتوتر سطحى أقل تؤدى إلى حدوث انخفاض شديد فى التوتر السطحى حتى ولو كانت تراكيزها صغيرة . ويعود ذلك إلى أن تركيز المادة ، التى تخفض التوتر السطحى يزداد فى الطبقة السطحية بالمقارنة مع تركيزها فى حجم المحلول . هذا وتطلق تسمية الامتزاز (adsorption) على ظاهرة الاختلاف بين كمية المكون فى الطبقة السطحية وكميته فى الطبقات الداخلية .

يميز بين الامتزاز الموجب والامتزاز السالب . فى الحالة الأولى تكون كمية المادة المذابة فى الطبقة السطحية أعلى منها فى الطبقات الداخلية للمحلول بينما يكون الأمر عكس ذلك فى حالة الامتزاز السالب . ويطلق على المواد ، التى تخفض كثيراً التوتر السطحى للمذيب أسم المواد الفعالة سطحيا (surface active) . وتقاس الفاعلية السطحية عادة بالحد $(d\sigma/dc)_T$. وعند ارتفاع درجة الحرارة تشتد الحركة الحرارية للجزيئات وبالتالى ينخفض الامتزاز.

وإلى جانب الحالة العادية المذكورة حول علاقة التوتر السطحى بالتركيب تعرف حالات أخرى تؤدى فيها التعقيدات المختلفة فى بنية المحلول (تشكل مركبات من المكونات أو غير ذلك) إلى حدوث انحرافات مختلفة تمثل بالمنحنيات ٢ و ٣ و ٤ على الشكل ١٢٨ .

يعبر كميا عن عملية الامتزاز فى الطبقة السطحية للمحلول بمعادلة جيبس التى استخرجها بطريقة ثرموديناميكية . فإذا رمزنا بالرمز c إلى تركيز

المادة المذابة فى المحلول وبالرمز G إلى كميتها الفائضة فى الطبقة السطحية أمكن كتابة هذه المعادلة بالشكل التالى :

$$G = -\frac{c}{RT}\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_T \qquad (XI.5)$$

حيث يمثل الحد $(d\sigma/dc)_T$ تغير التوتر السطحى للمحلول بتغير التركيز c.

وتماشيا مع ما ذكر أعلاه ، تدل هذه المعادلة على أنه إذا انخفضت σ بارتفاع التركيز ، أى $d\sigma/dc<0$ ، فإن $G>0$ ويكون عندئذ تركيز المادة المذابة فى الطبقة السطحية أعلى منه فى المحلول نفسه (امتزاز موجب) . وبالمقابل ، أى عندما $d\sigma/dc>0$ فإن $G<0$ ويكون عندئذ تركيز المادة المذابة فى الطبقة السطحية أقل منه فى المحلول نفسه (امتزاز سالب) .

ولقد وضع أ. جوخوفيتسكى أسس النظرية الإحصائية للتوتر السطحى فى المحاليل .

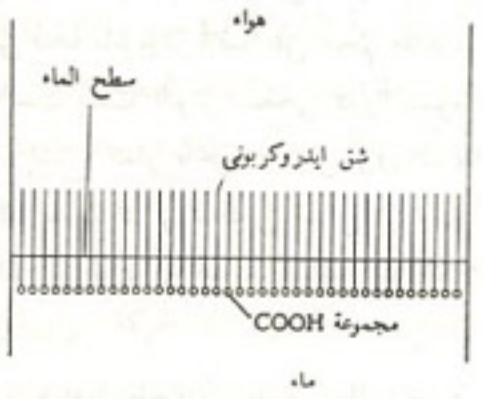
يؤثر التوتر السطحى للسوائل سواء النقية منها أو المحاليل تأثيراً قوياً على حجم القطرات لدى خروجها من فتحة ما ويؤثر أيضاً على حجم فقاعات الغاز التى تمر عبر المحلول . ولهذا السبب يلعب التوتر السطحى دوراً ملموساً أثناء غسل الغاز بالسائل أو عند إشباع الغاز بأبخرة السائل وفى غيرها من العمليات . وبالإضافة إلى ذلك يلعب التوتر السطحى للسائل دوراً هاماً فى العمليات التى تعتمد على الخواص الرغوية الخاصة ، كما هو الحال مثلا فى عمليات التعويم (flotation) .

إن عملية تشكل الرغوة مرتبطة بازدياد السطح ، الأمر الذى يتطلب صرف شغل . ويسهل تحقيق هذه العملية كلما قل التوتر السطحى للسائل . فاضافة المواد الفعالة سطحياً يجب أن ترفع بوجه عام قدرة السائل على تشكيل الرغوة . والحقيقة ، أنه هناك عوامل أخرى تساعد على تشكل رغوة ثابتة هى إرتفاع

• عند تطبيق المعادلة (XI.5) على المحاليل غير المخففة ينبغى ابدال تركيز المادة المذابة بفاعليتها .

لزوجة السائل وانخفاض تطايريته والمتانة الميكانيكية للرغوة . ويتعلق العامل الأخير بظاهرة التوجيه السطحى للجزيئات .

تتعرض الجزيئات الموجودة فى الطبقة السطحية للسائل لتأثير غير متساو من جانب طبقات السائل الداخلية ومن قبل الطور المجاور . وقد يؤدى التوجيه القانونى للجزيئات اللامتماثلة إلى انخفاض التوتر السطحى . فمثلا ، عندما تحتوى الجزيئات على مجموعات كربوكسيلية أو ايدروكسيلية شديدة القطبية ومرتبطة بشق ايدروكربونى كبير لاقطبى (الكحولات والأحماض الدهنية ذات الجزيئات الضخمة) فإنها تحاول أن تتوضع بانتظام على الحد الفاصل بين المذيب والوسط اللاقطبى (الهواء أو غاز آخر أو مذيب لاقطبى) وذلك فى محاليل هذه المواد فى مذيب قطبى كالماء مثلا . وعندئذ تكون نهاياتها القطبية متجهة نحو المذيب القطبى بينما تتجه النهايات اللاقطبية نحو الهواء . وتعرقل الحركة الحرارية للجزيئات توضع هذه الأخيرة بصورة منتظمة كليا . ولكن عندما يزداد تركيز الجزيئات فى الطبقة السطحية حيث تصبح المسافة بينها صغيرة صغرا كافيا، فإنه يمكن هذه الجزيئات عندئذ أن تشكل على السطح طبقة أحادية الجزىء مؤلفة من جزيئات متجهة إتجاهاً صحيحاً (الشكل ١٢٩) . ومن الطبيعى أن يضعف التوجيه كلما ارتفعت درجة الحرارة .



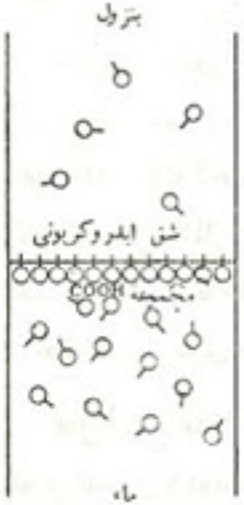
الشكل (١٢٩) توجيه جزيئات حامض دهنى على سطح الماء .

يؤثر التوجيه السطحى تأثيراً ملموساً على العديد من خواص السطح ، وخاصة أنه يرفع المتانة الميكانيكية للرغوة . وتطبق الظاهرة الأخيرة بشكل واسع فى عمليات التعويم .

يطلق اسم التعويم على طريقة تركيز وتجزئة الخامات بمعالجتها وهى فى حالة مفتتة بالماء الذى تضاف إليه كمية قليلة من مواد خاصة . وتستند عملية التركيز إلى أن جسيمات الخامات (كبريتيدات الفلزات مثلا) هى جسيمات ايدروفوبية (hydrophobic) بينما تعتبر جسيمات الصخور (السليكات والكربونات) جسيمات ايدروفيلية (hydrophilic) تتبلل جيداً بالماء فتغوص فيه ، فى حين تتبلل جسيمات الخامات بشكل ردىء .

فإذا زبدنا الماء بتيار من الهواء ، أو بطريقة أخرى ، فإن جسيمات المادة الخام تعلق على سطح فقاعات الرغوة حيث تحملها إلى مروق خاص . وتستخدم فى هذه العمليات على نطاق واسع إضافات مختلفة تؤثر على القدرة على تشكيل الرغوة ، أو أنها تمتز من قبل الجسيمات وتغير من قدرتها على التبلل .

تحصل نفس الظواهر على السطح المتكون بين سائلين لا يمتزجان مع بعضهما أو يمتزجان بذوبانية متبادلة محدودة. ويكون عادة التوتر السطحى على السطح الفاصل بين سائلين أقل بكثير من التوتر السطحى على السطح الفاصل بين السائل والغاز . وهنا أيضا توجد قوى تحاول خفض الجهد الايسوبارى إما عن طريق تصغير السطح أو خفض التوتر السطحى . وهذا يحدث بنتيجة امتزاز المكونات الموافقة فى الطبقة السطحية . ويحصل ذلك أيضاً فى جملة مؤلفة من مكونين وعند إذابة مادة ثالثة فيها (الشكل ١٣٠) . ولهذه الظواهر جميعها أهمية كبرى فى حالة التشتت الدقيق لسائل فى آخر ، خاصة فى الجمل الغروية ، وذلك بالنظر إلى ازدياد السطح ازدياداً كبيراً .



الشكل (١٣٠) توجيه جزيئات حامض دهنى على السطح الفاصل بين البنزول والماء .

بند ١٤٥ ـ الامتزاز على سطح الأجسام الصلبة : تستطيع الأجسام الصلبة دوماً أن تمتص على سطحها (تمتز) بهذه الدرجة أو تلك جزيئات

أو ذرات أو ايونات من الوسط المحيط بها . ولقد كان ت . لوفيتس (١٧٨٥) أول من اكتشف ودرس ظاهرة امتصاص الفحم للمواد المذابة من المحاليل . ويستخدم مبدئياً العديد من المحاكمات الواردة فى البنود السابقة ، وذلك من أجل فهم الظواهر ، التى تحدث على السطح الفاصل بين الجسم الصلب والغاز ، أو بين الجسم الصلب والسائل . فامتزاز الغاز أو المادة المذابة على سطح الجسم الصلب (المازadsorbent) هو عمليـــة تجرى تلقائياً عندما يخفض الامتزاز الجهد الايسوبارى للسطح . وبتعبير آخر ، تمتز على سطح المازالمواد ، التى تخفض توتره السطحى بالنسبة إلى الوسط المحيط .

واستناداً إلى المعطيات التجريبية ، يلاحظ فى العديد من الجمل أن أفضلية الامتزاز على السطح الفاصل بين طورين تعود إلى تلك المواد ، التى تحل من حيث القطبية مكاناً وسطاً بين المواد المكونة لهذين الطورين . فالكحول مثلا يمتز جيداً على السطح الفاصل بين الماء والهواء ، ولكن امتزازه ضعيف على سطح يفصل بين فلز وماء . وعلى العكس ، تمتز أيونات الأملاح على الفلزات ولكنها لا تمتز على السطح الفاصل بين الماء والهواء .

ومن الواضح أنه فى حالة تساوى الظروف الأخرى بالنسبة إلى الجسم الماز والغاز الممتز ، تزداد كمية المادة الممتزة كلما ازداد سطح الأمتزاز . وعلى هذا ، فإنه للحصول على أثر امتزازى كبير يجب أن يكون سطح الماز أكبر ما يمكن. فالمازات الجيدة هى فقط المواد التى تملك سطحاً كبيراً جداً . وهذا ماتتصف به المواد ذات البنية المسامية أو الأسفنجية والمواد الموجودة فى حالة تفتيت دقيق (عالية التشتت) .

تحتل أنواع مختلفة من الفحم تحضر خصيصاً لعملية الامتزاز – فحم الخشب ، والفحم الدموى (blood charcoal)والفحم العظمى(bone charcoal) – المكان الأول بين المواد المازة المستخدمة عملياً . فهى تتمتع بمسامية عالية جداً وبالتالى فإن سطح المسامات فيها كبير جداً . إذ نرى مثلا أن السطح الداخلى للمسامات فى جرام واحد من فحم جيد الامتزاز (الفحم المنشط) يبلغ

٤٠٠ – ٩٠٠ م٢ . وبالإضافة إلى وجوب توفر مسامية عالية فى المادة تلعب طبيعة المسامية ، أى النسبة بين كمية المسامات ذات المقاطع المختلفة ، دوراً ملموسا فى عملية الامتزاز . ولقد وضع م . دوبينين ومساعدوه طرقاً لدراسة البنية الدقيقة لمسامات المواد المازة كما بينوا الدور الكبير الذى تلعبه هذه البنية فى القدرة على الامتزاز فى ظروف مختلفة .

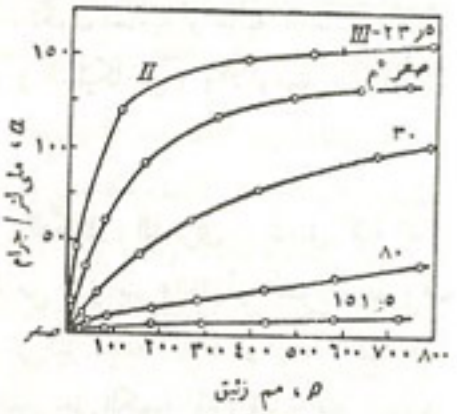
وإلى جانب أنواع الفحم المنشط تستخدم كمواد مازة ولأغراض مختلفة أيضاً بعض المواد الأخرى التى غالباً ما تكون مسامية أو عالية التشتت ، مثال ذلك جل (gel) حامض السليسيك (السليكاجل) والألومينا والكاولين وبعض السليكات الألومنيومية .

بند ١٤٦ – ايسوثرم الامتزاز . التكاثف الشعرى : تتعلق كمية الغاز أوالمادة المذابة ، التى تمتزها كمية معينة من الماز ، بنوع الغاز أو المحلول وبظروف سير العملية وخاصة ضغط الغاز أو تركيز المادة المذابة ودرجة الحرارة . ويمكن تمثيل تأثير ضغط أو تركيز الغاز على الكمية الممتزة منه عند تساوى الظروف الأخرى بمنحنيات الشكل ١٣١ . وتسمى هذه المنحنيات بايسوثرمات الامتزاز . واكثرها نموذجية المنحنى العلوى على الشكل ١٣١ .

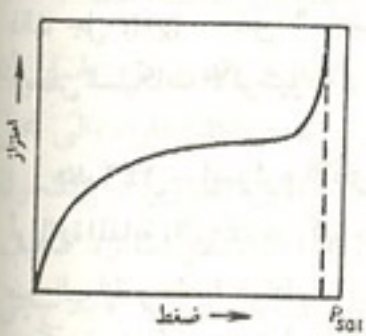
تزداد كمية الغاز الممتزة ، كقاعدة عامة ، بارتفاع ضغطه . ولكن هذا التأثير ليس واحداً فى جميع نقاط ايسوثرم الامتزاز . فهو يظهر بوضوح فى مجال الضغوط المنخفضة (القسم I من الأيسوثرم) حيث تتناسب كمية الغاز الممتزة تناسباً طردياً مع ضغطه .

وعندما يرتفع الضغط بعد ذلك تزداد كمية الغاز الممتزة أيضاً ولكن بدرجة أقل منها فى المرحلة الأولى (القسم II من الأيسوثرم) ثم يؤول المنحنى الممثل لهذه العلاقة إلى خط مستقيم موازٍ لمحور السينات (القسم III) . وهذا يوافق الإشباع التدريجى لسطح الماز . وعندما يحصل الإشباع لن تؤثر عملياً الزيادة اللاحقة فى الضغط أو التركيز على كمية الغاز الممتز .

وفى الأنابيب الشعرية الضيقة ، يكون سطح السائل ، الذى يبلل جيداً جدران هذه الأنابيب ، مقعراً دائماً . ويكون ضغط البخار المشبع فى هذه الحالة أقل من ضغط البخار المشبع فوق سطح المستوى (البند ١٤١) . وبنتيجة ذلك فإن البخار الذى لم يبلغ بعد ضغط الإشباع بالنسبة إلى السطح المستوى يمكن أن يكون مشبعاً ، وحتى مفرط الإشباع ، بالنسبة إلى الطور السائل الموجود فى الأنابيب الشعرية الضيقة ، حيث يتكاثف فيها ويملأها تدريجياً .



الشكل (١٣١) خطوط تساوى درجة الحرارة لعملية امتزاز الفشادر على الفحم عند درجات حرارة منخفضة (حسب بطيات ا . دوتوف). يقدر الامتزاز بعدد ملليلترات الغاز (فى الظروف العادية) الممتزة على ١ جرام من الفحم .



الشكل (١٣٢) تأثير التكاثف الشعرى على خط تساوى درجة الحرارة الامتزازى (ايسوثرم الامتزاز) .

وتسمى هذه العملية بالتكاثف الشعرى . وعند الاقتراب من ضغط البخار المشبع p_{sat} ينحنى بشدة ايسوثرم الامتزاز ثم يرتفع إلى الأعلى كما هو واضح على الشكل ١٣٢ . ويتعلق وضع المنحنى بطبيعة مسامات المادة المازة . وتوجد فى العديد من المواد الطبيعية والاصطناعية (التربة والأحجار الجيرية الرخوة والفحم وغيرها) جملة من الثقوب الشعرية و المسامات كبيرة جداً حيث يمكن أن تتكاثف فيها أبخرة الماء أو السوائل الأخرى التى لا تعتبر مشبعة بالنسبة إلى السطح المستوى .

تستخدم للتعبير تحليلياً عن ايسوثرم الامتزاز معادلات مختلفة أكثرها انتشاراً بوجه خاص معادلة فريندليخ التجريبية

$$a = kp^{\frac{1}{n}} \qquad \text{(XI 6)}$$

حيث a كمية الغاز الممتزه ، p ضغط الغاز عند بلوغ التوازن ، k و n بارامترات تجريبيان ثابتان من أجل المازّ والغاز عند درجة حرارة معينة .

لاتعكس هذه المعادلة تلك الخصائص ، التى أشرنا إليها أعلاه بالنسبة إلى مجالى الضغوط المنخفضة والعالية ، ولكنها تتفق جيداً مع المعطيات التجريبية عند مجال واسع من الضغوط المتوسطة .

تطبق هذه المعادلة عادة فى الإحداثيات اللوغاريتمية نظراً لأنها بعد إجراء اللوغاريتم تأخذ الشكل التالى :

$$\log_{10} a = \log_{10} k + \frac{1}{n} \log_{10} p \qquad \text{(XI.7)}$$

أى أنها معادلة مستقيم فى رسم بيانى يمثل علاقة $\log_{10} a$ بـ $\log_{10} p$. ويحتاج تعيين هذا المستقيم ، كأى مستقيم آخر ، إلى نقطتين فقط .

يمكن بالاستناد إلى النظرية الجزيئية الحركية إيجاد معادلة أخرى لايسوثرم الامتزاز (معادلة لانجمير) :

$$a = k \frac{bp}{1 + bp} \qquad \text{(XI.8)}$$

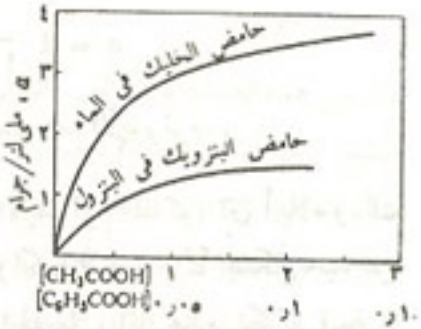
حيث k و b مقداران ثابتان يخصان هذا الأيسوثرم .

تعكس هذه المعادلة جيداً خاصيتى الأيسوثرم المذكورتين أعلاه وذلك فى مجالى الضغوط المنخفضة و العالية (ولكنها لاتعبر دائماً بشكل جيد عن العلاقة فى مجال الضغوط المتوسطة) . والحقيقة ، أنه عندما تكون قيمة p صغيرة جداً يصبح الحد bp أصغر بكثير من الواحد ويمكن عندئذ اهماله فى المقام دون أن يؤثر ذلك بشدة على دقة المعادلة ، التى تأخذ فى هذه الحالة

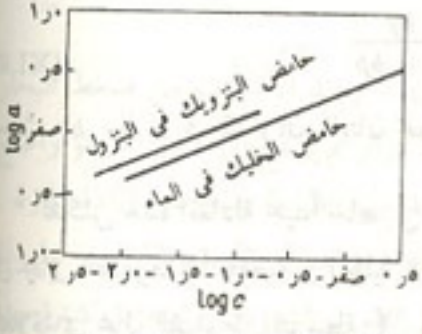
الشكل $a = kbp$. ويعبر هذا الشكل عن تناسب طردى بين كمية الغاز الممتز وضغطه . وهذا مايظهر فى الحقيقة ، كما أشرنا أعلاه ، فى مجال الضغوط الصغيرة جداً . وعلى العكس ، يصبح الحد bp فى مجال الضغوط العالية أكبر بكثير من الواحد حيث يمكن عندئذ اهمال الرقم 1 فى المقام . وبالنتيجة تأخذ المعادلة الشكل التالى: $a = k$ الذى يدل على أن كمية الغاز الممتز لاتتغير أثناء تغير الضغط . وهذا يوافق ، بالفعل ، أيسوثرم الامتزاز عندما يرتفع الضغط لدرجة كافية . ونرى فى نفس الوقت أن الثابت k يرمز إلى تلك الكمية العظمى من الغاز التى تمتزها كمية معلومة من الماز عند ارتفاع الضغط لدرجة كافية .

بند ١٤٧ – الامتزاز من المحاليل : إن أيسوثرمات امتزاز المواد المذابة من المحلول تشبه من حيث الشكل ايسوثرمات امتزاز الغاز ، وتنطبق عليها المعادلة (X. 7) أيضاً عندما يستبدل فيها ضغط الغاز p بتركيز المادة المذابة c فى المحلول . إلا أن الامتزاز من المحاليل أعقد بكثير من الامتزاز الغازى. ويعود سبب ذلك على الأقل إلى أن امتزاز المادة المذابة على سطح الماز قد يرافقه امتزاز المذيب نفسه. ولهذا تكثر هنا الانحرافات المختلفة عن الشكل العادى للايسوثرم .

ندرج فى الجدول ٣٢ قيم امتزاز حامض الخليك من المحاليل المائية على



الشكل (١٣٣) خطوط تساوى درجة الحرارة لعملية الامتزاز من المحلول (فى الاحداثيات العادية) .



الشكل (١٣٤) خطوط تساوى درجة الحرارة لعملية الامتزاز من المحلول (فى احداثيات لوغاريثمية) .

الفحم المنشط وامتزاز حامض البنزويك من المحاليل البنزولية على الفحم المنشط أيضاً . وتوضح هذه المعطيات علاقة قيمة الامتزاز a بتركيز المادة المذابة c ، كما تظهر بيانياً على الشكلين ١٣٣ و ١٣٤ فى إحداثيات عادية ولوغاريتمية .

الجدول ٣٢

الامتزاز (a) من محاليل مختلفة التركيز (c) على الفحم الفعال عند الدرجة ٢٥° م

امتزاز حامض الخليك من محلول مائى		امتزاز حامض البنزويك من محلول بنزولى	
c	a	c	a
٠,٠١٨	٠,٤٦٧	٠,٠٠٦	٠,٤٤
٠,٠٣١	٠,٦٢٤	٠,٠٢٥	٠,٧٨٤
٠,٠٦٢	٠,٨٠١	٠,٠٥٣	١,٠٤
٠,١٢٦	١,١١	٠,١١١	١,٤٤
٠,٢٦٨	١,٥٥		
٠,٤٧١	٢,٠٤		
٠,٨٨٢	٢,٤٨		
٢,٧٩	٣,٧٦		

بند ١٤٨ – علاقة الامتزاز بدرجة الحرارة ونوع الغاز : ان علاقة الامتزاز الغازى بدرجة الحرارة ليست معقدة نسبيا . فبارتفاع درجة الحرارة تنخفض ، كقاعدة عامة ، كمية الغاز الممتز عند ضغط ثابت ، فى حين تزداد عند انخفاض درجة الحرارة . ومن هنا يمكن أن نستنتج استناداً إلى مبدأ انزياح التوازنات (البند ٨٧) أن الامتزاز يرافقه انطلاق حرارة . وهذا ما تؤكده تماما المعطيات التجريبية المباشرة . أما العلاقة بين درجة

الحرارة والامتزاز من المحاليل ، فتختلف عن العلاقة السابقة . إذ غالبا ما يؤدى ارتفاع درجة الحرارة إلى اشتداد امتزاز المادة المذابة ، كما أن العلاقة الحرارية هنا ليست كبيرة جدا عادة .

وبخصوص علاقة الامتزاز بنوع الغاز يمكن أن نشير إلى قاعدة تقريبية تسرى على مجال الامتزاز عندما تكون تراكيز الغاز عالية نسبيا . وتنص هذه القاعدة على أن الغازات ، التى تتكاثف بسهولة متحولة إلى سائل ، والتى تتمتع فى الحالة المميعة بدرجة غليان أعلى ، هى التى تمتز أكثر من غيرها عند تساوى الظروف الأخرى . وهناك علاقة قانونية شبيهة بهذه القاعدة تخص الامتزاز من المحاليل . وبمقارنة محاليل مواد مختلفة ذات تركيز واحد يمكن القول بأن المواد ، التى تتمتع بذوبانية أقل فى مذيب معين تمتز عادة أكثر من غيرها من المحلول .

بند ١٤٩ ــ طبيعة الظواهر الامتزازية . التبادل الأيونى : كان من نتيجة دراسة طبيعة العمليات الامتزازية أن تم التوصل إلى استنتاج مفاده أن التأثيرات المتبادلة الفيزيائية والكيميائية بين الماز والمادة الممتزة تلعب دورا فى مختلف حالات الامتزاز .

وهذا يظهر بشكل واضح أثناء امتزاز الغازات . عند امتصاص الدفعات الأولى من الغاز يظهر غالبا أثر القوى الكيميائية على السطح النقى للماز . فامتصاص الدفعات الأولى من الأكسيجين مثلا من قبل الفحم والعديد من الفلزات يرافقه تشكل مركبات له مع أكثر ذرات سطح الماز فاعلية .

ولفهم هذه العملية فهما صحيحا ينبغى الاخذ بعين الاعتبار أن ذرات الطبقة السطحية للماز لاتوجد أبدا فى ظروف متساوية . فسطح الجسم الصلب، وخاصة سطح الماز الجيد ، ليس سطحا أملس ، وإنما يحتوى على عدد كبير من الفجوات والتنوءات الدقيقة جدا . وتختلف درجة اشباع القوى التكافؤية للذرات الواقعة فى مناطق مختلفة على السطح ، وبالتالى فإن قدرتها على التفاعل مع ذرات وجزيئات الغاز المحيط ليست واحدة . هذا وان أكثر أقسام

السطح فاعلية هى التى تمتز بنشاط جزيئات الغاز أوالبخار علماً بأن نوع الغاز وخواصه الكيميائية تلعب الدور الاول هنا ، أى ان الامتزاز فى هذه الحالة امتزاز نوعى . ويرافق الامتزاز عندئذ انطلاق كمية كبيرة من الحرارة تفوق كثيراً حرارة التكاثف وتوافق الآثار الحرارية للعمليات الكيميائية . ويسمى مثل هذا الامتزاز بالامتزاز الكيميائى .

يمكن أن تتغير كثيراً خواص الغاز الممتص نفسه فى عمليات كهذه . وحتى عندما لا يشكل الغاز مركبات كيميائية ثابتة مع ذرات الماز فإن الجزيئات الممتزة يمكن أن تتشوه إلى حد ما وتتغير خواصها الكيميائية بعض الشىء ، وذلك تحت تأثير أجزاء السطح الأكثر فاعلية . وتلعب مثل هذه الآثار ، على ما يبدو ، دورا محسوسا فى كثير من الحالات ، التى ترد أثناء الحفز الغازى اللامتجانس ، ولقد تم التأكد من ذلك مباشرة عن طريق التجربة فى العديد من التفاعلات .

تدل الدراسة الميكانيكية الكمية لعملية تفاعل جزىء الغاز مع سطح البلورة على أن مثل هذا التفاعل قد يختلف سواء من حيث طبيعة الرابطة المتكونة ومتانتها أو من حيث تغير خواص الجزىء فى الحالة الممتزة وذلك تبعا لنوع كل من الجزىء والشبكة البلورية . ومن الممكن أن تشترك فى تشكيل الرابطة الكترونات أو ثقوب (فراغات) من الشبكة البلورية (البند ٥٥) . وتتشكل الرابطة ليس فقط على حساب التكافؤات الحرة الموجودة عند الذرات السطحية ، وإنما تتكون أيضا على حساب التكافؤات ، التى تظهر أثناء تفاعل الذرات السطحية مع جزىء الغاز . وفى الحالة الامتزازية الكيميائية يستطيع الجزىء أن يظهر من جديد فى حالة مشبعة تكافؤيا أوأن يتحول إلى شق أو الى شكل شق أيونى . وفى كثير من الحالات قد تتغير حالة الجزىء وطبيعة الرابطة بينه وبين سطح البلورة وطاقة هذه الرابطة خلال فترة وجوده فى الحالة الامتزازية الكيميائية . فبالنسبة إلى المواد المازة شبه الموصلة يمكن أن يؤثر إدخال شوائب مانحه أو متقبلة للالكترونات

على طبيعة العمليات الامتزازية الكيميائية إذ يسبب تغيرا فى نسبة المستويات الطاقية الخاصة بالكترونات البلورة . وتقوم بمثل هذا التأثير أيضا العيوب البنيوية المختلفة الموجودة على السطح .

تتضاءل شدة هذه التأثيرات أثناء امتصاص الدفعات التالية من الغاز تحت ضغوط أعلى ، وتكون السيطرة عندئذ للعوامل الفيزيائية . ففى الحالة الأخيرة يحدث امتزاز جزيئات الغاز نظرا لأن الذرات السطحية أو أيونات المادة المازة تخلق فى الطبقة السطحية مجال قوة يتم فيه تكاثف جزيئات الغاز المحيط بشكل أسهل بكثير منه فى حال غياب هذا المجال .

يتوقف الامتزاز الفيزيائى على المركبات الثلاثة للتجاذب بين الجزيئات وهى : التأثير المتبادل المشتت والتأثير المتبادل الموجه والتأثير المتبادل الحثى (البند ٢٧) .

يلعب التأثيران المتبادلان الموجه والحثى دوراً أساسياً فى عملية الامتزاز الفيزيائى على سطح البلورات الأيونية ، بينما نرى أثناء الامتزاز على الفحم والمواد الاخرى المشابهة أن عملية الامتزاز تتعين بالتأثير المتبادل المشتت .

وإذا أخذنا بعين الاعتبار أن شدة العملية هنا أقل وعكوسيتها كاملة وأن الأثر الحرارى أقل أيضاً ، أمكن التأكيد على أن الامتزاز فى هذا المجال من الضغوط هو عملية فيزيائية صرفة . فى هذه الحالة بالذات يتعين التباين فى قدرة مختلف الغازات على الامتزاز باختلاف قدرتها على التكاثف ، أما التأثيرات الأخرى المرتبطة بالخصائص الذاتية للغازات فتظهر عادة بشكل ضعيف .

يمكن أن يحدث أثناء الامتزاز من المحاليل امتزاز الأيونات الموجودة فى المحلول وذلك إلى جانب امتصاص الجزيئات المتعادلة . وتنجم عن ذلك بعض الظواهر الخاصة . فنرى مثلا أن المادة الصبغية القاعدية (من حيث خواصها الكيميائية) التى يكون فيها الأيون الملون مشحوناً بشحنة موجبة تمتز فى الغالب على المازات السالبة كهربائياً (ذات الطابع الحمضى) ، وبالعكس . وتسمى مثل هذه العمليات بالامتزاز القطبى ، ويرافقها عادة تبادل بالأيونات

(التبادل الأيونى) بين الماز والمحلول وتسمى هذه الظاهرة بالامتزاز التبادلى . وهكذا فإن أزرق الميثيلين (methylene blue) المادة الصبغية القاعدية (من حيث الخواص الكيميائية) يمتز على جل مشحون بشحنة سالبة وخاصة جل حامض السليكون ، ولكن ينتقل عندئذ إلى حامض السليسيك أيون المادة الصبغية المشحون بشحنة موجبة فى حين يبقى الأنيون السالب (أيون الكلور) فى المحلول . ويتم تكافؤ شحنتى هذين الأنيونين بحيث ينتقل من حامض السليسيك إلى المحلول أيون الصوديوم الذى يوجد دائماً بكمية قليلة فى جل حامض السليسيك وذلك أثناء تحضير هذا الأخير بالطرق العادية .

وفى بعض الحالات تشترك فى عمليات تبادل الأيونات ليس فقط طبقات المازالسطحية وإنما الأيونات الموجودة فى طبقاته الداخلية أيضاً . وهناك مثلا بعض الألومينوسليكات (الزيوليتات) ، التى تستبدل بسهولة نسبياً وبشكل عكوس ايونات الصوديوم الموجودة فيها بأيونات الكالسيوم فى الأملاح الكالسيومية المذابة فى الماء المحيط (أنظر البند ٤٩) . وتطبق عمليا هذه الظاهرة فى عمليات إزالة عسرة الماء (water softening) بواسطة مايسمى بالبرموتيت (permutit) وهو نوع من الالومينو سليكات يحضر اصطناعياً . وعلى أية حال ، فإن هذه العمليات ، التى لاتمس الطبقات السطحية فحسب بل والطبقات الداخلية للماز أيضاً ، لا تعتبر عمليات امتزازية * .

إزدادت فى السنوات الأخيرة تشكيلة المواد المستخدمة فى التبادل الأيونى (تسمى الآن بالايونيتات) . وتستطيع بعض الايونيتات ، التى تسمى بالكاثيونيتات (كأنواع الفحم المسلفنة والراتينجات الموافقة ذات التبادل الأيونى) إستبدال الكاثيونات الموجودة فى المحلول بأيونات الأيدروجين .

---

* تحضر الآن بطريقة اصطناعية زيوليتات عبارة عن مازات جيدة وتتمتع بمسامات ذات ابعاد ثابتة (5Å ، 4Å وغيرها) . هذا وان تطابق قياس المسامات مع حجم الجزيئات يسمح باستخدام هذه الزيوليتات من أجل فصل مكونات الخلائط الغازية والمحاليل السائلة حسب ابعاد جزيئات أو ايونات هذه المكونات . وتستخدم المناخل الجزيئية (هكذا يطلق على هذه المازات) من أجل تجزئة الايدروكربونات وتجفيف الغازات وفى أغراض أخرى .

أما الأيونيتات الأخرى والمسماة بالأنيونيتات (كنواتج تكاثف فنيلين ثنائى أمين مع الفورمالدهيد) فتبادل مختلف الأنيونات بايونات الأيدروكسيل. ويساعد استخدام هذين النوعين من الأيونيتات بصورة متوالية على نزع المعادن (demineralizing) من الماء نزعاً كاملا تقريباً دون اللجوء إلى عملية التقطير (تتجدد الأيونيتات نفسها بسهولة : فالكاثيونيتات تتجدد بغسلها بمحلول حامض ، فى حين تتجدد الأنيونيتات بمحاليل مادة قلوية أو بمحاليل الصودا) . هذا وتستخدم الأيونيتات أيضاً فى التحليل الكروماتوغرافى بغية فصل الأيونات القريبة من بعضها البعض .

بند ١٥٠ ــ التحليل الكروماتوغرافى : أثبت م. تسفيت (١٩٠٣) أن العديد من المواد الصلبة المتباينة كثيراً فى طبيعتها الكيميائية تظهر قدرة على الإمتصاص الإنتقائى والمتتابع من محاليل مختلف المواد المذابة ، الأمر الذى يسمح بواسطتها تجزئة النواتج الطبيعية المعقدة ، كالكلوروفيل وغيره ، إلى أجزائها المركبة. ولقد أطلق على هذه الطريقة اسم التحليل الكروماتوغرافى الامتزازى نظراً لأنه عند تجزئة المواد الملونة عن طريق إمرار محاليلها خلال أنبوب يحوى الماز تتكون فى هذا الأنبوب مناطق مختلفة الألوان . ولكن هذه الطريقة تستخدم تحت نفس التسمية من أجل فصل النواتج غير الملونة أيضاً . وفى الوقت الحاضر تم وضع أساليب وطرق جديدة للتحليل الكروماتوغرافى .

تستخدم كمواد مازة (مواد ماصة) هنا أكسيد الألومنيوم الفعال والسليكاجل وأنواع الفحم الفعال ، كما بدأ فى الأونة الأخيرة استخدام تشكيلة متنوعة من الأيونيتات الطبيعية (الزيوليتات) والاصطناعية (الراتينجات ذات التبادل الايونى) ، وبالإضافة إلى ذلك فقد بدأ على نطاق أوسع فى عمليات معينة استخدام الماصات السائلة (الكروماتوغرافيا التوزعية) التى تدخل فى حامل صلب موافق (كأن تدخل فى الراتينجات ذات التبادل الأيونى عن طريق إنتفاخ هذه الراتينجات فى ماص سائل) . وتضاف أحياناً إلى تركيب الماصات مواد تشكل مركبات مع بعض مكونات

الخلة الخاضعة للتجزئة . ويعتبر هذا فى أكثر الأحيان وسيلة فعالة لرفع قدرة الماصات على التجزئة .

وإلى جانب فصل وتجزئة مكونات الخلل السائلة (المحاليل) ، يطبق التحليل الكروماتوغرافى بنجاح من أجل تجزئة وفصل مكونات الخلائط الغازية أيضاً . ولقد أدى كل ذلك إلى اتساع كبير جدا فى مجالات تطبيق الكروماتوغرافيا . وأصبحت الطرق الكروماتوغرافية لاتستخدم للأغراض التحليلية (كان هذا هو المجال الرئيسى لتطبيقها فترة طويلة) فحسب بل وفى مجالات التطبيقية أيضاً كفصل الأجزاء المركبة الهامة جداً من الخلائط المعقدة، وتنقية المواد الهامة تنقية دقيقة من الشوائب غير المرغوب فيها والموجودة فى هذه المواد بكميات قليلة .

إن الشىء المميز عند جميع طرق الكروماتوغرافيا المختلفة هو أن الخليط المدروس يمرر من خلال أنبوب (أو أنابيب) يحوى الماز (الماص) على شكل مادة صلبة حبيبية .

هناك تشابه كبير فى بعض النواحى بين هذه الطريقة وطرق تجزئة الخلائط المذكورة آنفا والتى تتم عن طريق تكرير التقطير والاستخلاص (البندان ١٢٢ و ١٣٠) . وكما هو الأمر فى تلك الحالات ، فإن هذه الطريقة تعتمد من حيث الجوهر على تغير الفرق فى كمية المكون فى الطورين المتفاعلين ـ أى التغير من الكمية الصغرى (عند حدوث التوازن الأولى بين هذين الطورين) إلى الكمية الكبيرة (عند خروج الطورين من الجهاز) . ويتحقق ذلك بفضل الشكل المناظر ، الذى تجرى بموجبه العملية حيث يتم فى الدفعة الواحدة وعند تغير الظروف تدريجيا (أى تركيز المكون فى هذه الحالة) ازياح التوازن وإعادة توزع المكون . ومع هذا ، فإن الطرق المذكورة تختلف فيما بينها اختلافا ملموسا . ففى الوقت الذى تجرى فيه عادة طريقتا تكرير التقطير والاستخلاص على شكل طريقتين مستمرتين تنتقل فيهما وجهاً لوجه تيارات المواد المتفاعلة نرى أن الماص فى الطريقة الكروماتوغرافية لاينتقل فى الأنبوب ، أى أنه عوضاً عن مبدأ التيارات المتعاكسة يستخدم

هنا مبدأ الترشيح من خلال طبقة الماص الساكنة ولهذا فإن هذه العملية تتطلب تجديد الماص بصورة دورية أى أنها ليست مستمرة وإنما هى عملية دورية .

وعلى هذا الأساس يمكن الآن أن نطلق اسم الطريقة الكروماتوغرافية (الكروماتوغرافيا) على طريقة التجزئة ، التى تتوزع فيها المكونات المراد فصلها بين طورين أحدهما عبارة عن الطبقة الثابتة من الماص الصلب، الذى يتمتع بسطح كبير ، والآخر هو تيار المحلول السائل ، أو الخليط الغازى ، الذى يظهر وكأنه يترشح من خلال الطبقة الثابتة (وعلى أية حال تجرى فى الوقت الحاضر محاولات لوضع طرق مستمرة) .

يمكن تقسيم الطرق الكروماتوغرافية المختلفة إلى الأنواع الأربعة التالية ، وذلك حسب الحالات التجمعية للماص والخليط المراد تجزئته :

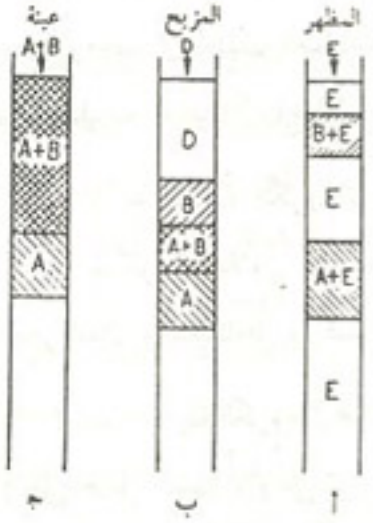
	الطبقة الساكنة	الطبقة المتحركة
١ ــ الكروماتوغرافيا السائلة الامتزازية	جسم صلب	سائل
٢ ــ الكروماتوغرافيا الغازية الامتزازية	جسم صلب	خليط غازى
٣ ــ الكروماتوغرافيا السائلة التوزعية	ماص سائل على حامل صلب	سائل
٤ ــ الكروماتوغرافيا الغازية السائلة	ماص سائل على حامل صلب	خليط غازى

تختلف عمليات التحليل الكروماتوغرافى اختلافا جوهريا فى كيفية تحقيقها . وسندرس هذه العمليات عند تطبيقها فى حالات الكروماتوغرافيا السائلة الامتزازية فقط (ولكن العمليات المذكورة قد تنطبق بهذا الشكل أو ذاك على أنواع أخرى من الكروماتوغرافيا) .

هناك ثلاث طرق رئيسية لعملية الكروماتوغرافيا السائلة الامتزازية هى :

طريقة الإظهار وطريقة الإزاحة والطريقة الجبهية (تستعمل تسميات أخرى أيضا) . وسندرس هذه الطرق فى مثال بسيط وذلك عندما يتألف الخليط المراد تجزئته من مكونين فقط A و B حيث تمتز المادة B بصورة أقوى من المادة A .

تتلخص طريقة الإظهار (طريقة الغسل) فى إدخال كمية صغيرة من الخليط السائل المراد تحليله إلى القسم العلوى من الأنبوب الذى يحوى الماز. وبعد ذلك يمرر خلال الأنبوب سائل (المظهر E) يمتز بصورة أضعف من مكونى الخليط A و B . وعند مرور السائل خلال الطبقة الحاوية على المكونين الممتزين A و B فإنه يسحب منها تدريجيا هذين المكونين وعلى الأغلب المكون الأضعف قدرة على الامتزاز A . وبالنتيجة يتم توزع المكونين A وB فى مناطق مختلفة من الماز (الشكل ١٣٥) . وعند متابعة الغسل بواسطة المظهر تنتقل هذه المناطق إلى القسم السفلى من الأنبوب . وفى النهاية يسحب المكونان A و B من الأنبوب بواسطة سائل الغسل حيث يخرجان على دفعات يفصل بينها المظهر النقى.



الشكل (١٣٥) ثلاث طرق للكروماتوغرافيا:
أ – طريقة الاظهار ،
ب – طريقة الازاحة ،
ج – التحليل الجبهى .

تختلف طريقة الإزاحة (الإظهار بالإزاحة) عن الطريقة السابقة فى أن سائل الغسل المستعمل فيها هو مادة (المزيح D) تمتز بدرجة أعظم من المكونين A وB . ولهذا يزيح سائل الغسل من الماز المكونين A وB علما بأن المكون A ينزاح بدرجة أكبر. ويتم خلال فترة من الزمن توزع المكونين المبين على الشكل ١٣٥ب . وفى هذه الحالة توجد إلى جانب المناطق ،

التى تحوى كلا من المكونين A و B على حدة ، منطقة متوسطة تحتوى على المكونين علما بأن الكمية النسبية للمكون A تتناقص من منطقة المكون A إلى منطقة المكون B . وعند الخروج من الانبوب يمكن أن نحصل على قسم ما من كل مكون فى حالة نقية ، أما القسم الآخر ، فيبقى فى الخليط.

تعتمد الطريقة الجبهية على امرار الخليط الأصلى خلال الأنبوب . وبالنظر إلى أن امتزاز المكون A أقل من غيره ، فإنه يتحقق فى الأنبوب خلال فترة من الزمن توزع المكونات المبين على الشكل ١٣٥جـ . وعند متابعة إمرار الخليط يخرج من الأنبوب المكون A بحالة نقية ويستمر خروجه على هذا الشكل إلى أن يبدأ تسلل المكون B . وتسمح هذه الطريقة بالحصول فى حالة نقية على كمية ما من المكون A الضعيف الامتزاز . لذا تطبق أيضا فى الاغراض التحضيرية بغية فصل بعض المواد الهامة (كالعناصر الأرضية النادرة والبروتينات وغيرها) بكميات قليلة .

إن طبيعة التأثير المتبادل الذى تقوم عليه العمليات الكروماتوغرافية ليست واحدة فى مختلف العمليات. وبهذا الصدد يمكن أن نستخلص من بين العمليات المختلفة الأنواع الأساسية الأربعة التالية :

١ ــ الطريقة الكروماتوغرافية الامتزازية . تمت دراستها فى الأمثلة المذكورة أعلاه . وتستخدم فيها كمواد مازة ماصات صلبة مثل الفحم الفعال والسليكاجل وأكسيد الالومنيوم الفعال .

٢ ــ الطريقة الكروماتوغرافية التوزعية تعتمد على استخدام ماص سائل (على حامل صلب) وعلى توزع المادة المراد فصلها بشكل مناسب بين الخليط الأصلى والماص السائل .

٣ ــ الطريقة الكروماتوغرافية ذات التبادل الأيونى تستند إلى عملية التبادل الأيونى باستخدام مواد عضوية ولاعضوية طبيعية أو اصطناعية

كبادلات أيونية . وتقوم عملية التجزئة على التباين فى ثوابت تبادل المكونات المراد فصلها .

٤ ــ الطريقة الكروماتوغرافية الترسيبية تتلخص فى أن الماصات (على حامل) فيها عبارة عن مواد تشكل مع بعض مكونات الخليط الاصلى رواسب صعبة الذوبان . وتعتمد التجزئة هنا فى أغلب الاحيان على الفرق فى ذوبانية المركبات الناتجة .

تطبق الطريقة الكروماتوغرافية على نطاق واسع فى السنوات الأخيرة من أجل تجزئة كميات قليلة من الخلائط المعقدة إلى مكونات ، ومن أجل فصل الأجزاء المركبة الضرورية من المحاليل المخففة جدا ، وفى أغراض أخرى.

ونذكر على وجه الخصوص أن النتائج القيمة للتحليل الكروماتوغرافى تظهر عند تجزئة الخلائط العضوية المعقدة (كالبروتينات وايدروكربونات الأجزاء البترولية) وتجزئة الأيونات المتقاربة من حيث الخواص (كالفلزات الأرضية النادرة) .

بند ١٥١ ــ التطبيق العملى للامتزاز : يطبق الامتزاز فى مختلف المجالات. فقد أشرنا سابقاً إلى أن عملية امتزاز المواد المتفاعلة بواسطة مادة حفازة صلبة تلعب الدور الرئيسى فى الحفز اللامتجانس الذى يجرى سواء فى المحاليل أو فى وسط غازى . وتستخدم المازات الصلبة بشكل واسع أيضاً فى مختلف عمليات تنقية الغازات أو المحاليل من الشوائب والأوساخ غير المرغوب فيها . ويدخل ضمن هذا المجال ، بنوع خاص ، إستخدام الفحم المنشط فى الأقنعة الواقية من الغازات حيث تحقق ذلك بنتيجة أعمال ن .ز يلنسكى وتم بفضله إنقاذ حياة مئات الألوف من البشر . وينطبق ذلك أيضاً على العديد من عمليات تنقية وتجفيف الغازات المختلفة فى الظروف الصناعية وعمليات تصفية (clarification) وتنصيل (decolorization) المحاليل فى صناعة كل من السكر والجلوكوز والمنتجات البترولية وبعض المستحضرات الصيدلانية وغيرها .

تستخدم عملية الامتزاز أحياناً من أجل استخلاص ناتج هام ما يوجد على شكل شائبة فى الغاز أو المخاليل كما هو الحال فى عمليات استعادة (recuperation) المذيبات الطيارة إذ يمرر الهواء ، الذى يحوى أبخرة المذيب الهام (كالبنزول والأسيتون وغيرها) خلال طبقة الفحم المنشط أو السليكاجل الذى يمتز هذه الأبخرة . وبالإمكان فصل المذيبات فى حالة نقية عن طريق تسخين المواز فيما بعد أو نفخه ببخار الماء .

تلعب الظواهر الامتزازية دوراً كبيراً فى عمليات الصباغة أيضاً . فعند صباغة الصوف يتم عادة فى أول الأمر امتزاز الصبغة ثم يتبعه تفاعل كيميائى فى الطبقة الامتزازية .

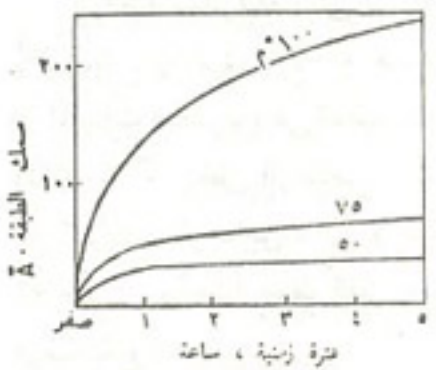
قد تتغير خواص الكثير من المواد الضرورية ، وخاصة مواد البناء المناظرة ، تغيراً ملموساً عندما تمتز على سطحها مواد أخرى . وتعتمد على هذه الظاهرة مثلا عملية تصميد الأسمنت للماء (hydrophobization) عند معالجته بمحاليل أملاح الأحماض العضوية العالية الجزيئات وغيرها. وتمتز التربة مواد مذابة مختلفة من المياه الطبيعية . ووجد ب . ربيندر أن العمليات الامتزازية قد تؤدى إلى انخفاض متانة بعض المواد (كالفلزات والصخور) مما يسمح بزيادة شدة عمليات معالجتها الميكانيكية . وبالنظر إلى أن أبعاد الجسيمات فى الجمل الغروية صغيرة جداً فإن هذه الجمل تتمتع بسطح فصل كبير لدرجة أن العمليات الامتزازية تجرى فيها بصورة شديدة جداً .

بند ١٥٢ ــ الطبقات الرقيقة السطحية على الأجسام الصلبة : يشتمل امتزاز الغازات على سطح الأجسام الصلبة على ظواهر الامتزاز الفيزيائى الصرف المشابه لعمليات التكاثف الفيزيائى للبخار وعلى ظواهر الامتزاز الكيميائى .

سندرس الآن بإيجاز الظاهرة ، التى يمكن اعتبارها كنتيجة لتطور هذه العمليات الأخيرة .

من المعروف منذ زمن بعيد أن بعض الفلزات كالالومنيوم والمغنسيوم والرصاص يتأكسد سطحها من جراء تفاعلها مع أكسجين الهواء فى الظروف

الجوية وتتغطى بطبقة رقيقة من الاكسيد ، الذى يعزل بتراصه القوى طبقات الفلز الداخلية عن تماسها مع الهواء ، وبذلك يحمى الفلز من الاكسدة اللاحقة . إن تشكل الطبقة الأكسيدية على السطح صفة عامة تتصف بها جميع الفلزات تقريباً بما فيها النحاس والنيكل والكروم وغيرها التى كان يعتقد لفترة طويلة أنها تصمد أمام هذه التأثيرات . إلا أن ثخن الطبقات الرقيقة المتشكلة على هذه الفلزات أقل بعدة مرات من ثخن الطبقات التى ثبت وجودها سابقاً . فهذه الطبقات عبارة عن طبقات أكثر رقة لا تغير الشكل الخارجى لسطح الفلز ولا تشاهد بالعين المجردة . ويمثل الشكل ١٣٦ منحنيات نمو الطبقة الأكسيدية على النحاس عند درجات حرارة مختلفة . وهى تدل على أن ثخن الطبقة يزداد كثيراً بارتفاع درجة الحرارة .



الشكل (١٣٦) نمو الطبقة المؤكسدة على النحاس عند درجات حرارة مختلفة .

ولقد دلت دراسة عمليات تشكل هذه الطبقات على فلزات مختلفة على أن ثخن هذه الطبقات يتراوح تبعاً للظروف الموجودة فيها من ١٠ ــ ١٥ Å إلى ٢٠٠ ــ ٤٠٠ Å . وابتداء من الثخن ٢٠٠ ــ ٤٠٠ Å تغير الطبقات الشكل الخارجى للفلز وتسبغ عليه ، عند ازدياد الثخن فيما بعد ، اللون الخاص بالأكسيد نفسه . ومن الواضح أن هذه الطبقات لا تتألف من طبقة واحدة من جزيئات الأكسيد ، وانما تحتوى على طبقات مختلفة وأحياناً طبقات كثيرة منه . وتجدر الإشارة إلى أن خواص المواد فى هذه الطبقة الرقيقة السطحية قد تختلف بهذه الدرجة أو تلك عن خواصها فى الحالة الحرة .

كان يفترض فى أول الأمر أن نمو الطبقة الرقيقة يحدث دائماً من جراء انتشار ذرات الأكسيجين فى عمق الفلز إلا أن الدراسة المعمقة لآلية هذه العملية أثبتت عدم صحة هذه الفرضية . فقد تبين أن نمو الطبقة الرقيقة فى عدد

من الجمل يتوقف على إنتشار ذرات الفلز (أو أيونات الفلز بتعبير أصح) نحو السطح الخارجي للطبقة الرقيقة المتكونة .

لايتم تشكل الطبقات الرقيقة الأكسيدية تحت تأثير أكسيجين الهواء فحسب بل ويحدث أيضاً أثناء التأثير بمختلف المواد المؤكسدة في المحاليل وعن طريق الأكسدة بالتيار الكهربائي (الأكسدة الأنودية anodic oxidation) .

إن الطبقات الرقيقة ، التي تتكون على سطح الفلزات ليست فقط طبقات أكسيدية . إذ نرى مثلا أنه عند تأثير الهالوجينات (الغازية أوالمذابة في المذيبات العضوية) على الفضة يتغطى سطحها بطبقة رقيقة من هاليد الفضة المناظر ، كما يتغطى الرصاص تحت تأثير حامض الكبريتيك بطبقة رقيقة من كبريتات الرصاص ، التي لا تقبل الذوبان ، وتحمي الفلز من التأثيرات اللاحقة . وأحياناً يحفظ الفلز عن طريق تغطية سطحه بطبقات رقيقة فوسفاتية وغيرها .

وفي الختام سنتوقف عند ظاهرة هامة أخرى الا وهي التأثير الذي يحدثه الجسم الصلب على طبقات السائل المجاورة له . كان يعتقد في السابق أن هذا التأثير يقتصر فقط على الطبقة الوحيدة الجزيء المجاورة للسطح. ولكن أبحاث ب . دریاجين دحضت هذه الفكرة وبينت أن التأثير في الخواص يظهر في طبقات من السائل يبلغ سمكها عشرات ومئات الجزيئات . ولقد اكتشف أثناء دراسة خواص هذه الطبقات أن طبقات السائل المجاورة إلى سطح الجسم الصلب تستطيع تغيير الخواص على مسافة من السطح تبلغ ١٠-٦ سم وحتى ١٠-٥ سم .

تؤكد المعطيات التجريبية ، التي تم الحصول عليها في ظروف مختلفة، أن طبقات السائل المجاورة إلى سطح الجسم الصلب قد تتمتع بخواص تختلف عن الخواص في الطبقات الاخرى ، وبالتالي فقد تتمتع ببناء مختلف . وهذا يظهر بشكل أو بآخر في سوائل مختلفة . وسندرس حالة الماء فقط نظراً لأن هذه الظاهرة مدروسة تجريبياً فيه بشكل جيد .

إن العمليات المدروسة آنفاً والمتعلقة بتفاعل جزيئات الماء مع الأيونات

والذرات في الأيدرات البلورية (البند ٥٣) تدل على أن هذه الجزيئات تستطيع بصورة مماثلة التفاعل مع الأيونات أوالذرات الموجودة في الطبقة السطحية من البلورة أو الزجاج . وقد يؤدي التفاعل إلى تشكيل رابطة مانحة ــ متقبلة متينة إلى حد ما ورابطة أيدروجينية أو رابطة أيونية ثنائية القطب علما بأنه من الممكن أن تحدث هنا إلى جانب الحالات العادية أشكال انتقالية للتفاعل وذلك عندما يصبح تقسيم المركبات حسب طبيعة الرابطة شرطياً . إن مثل هذا التفاعل بربطه جزيء الماء مع سطح البلورة يؤدي إلى توجيه هذا الجزيء بالنسبة إلى السطح حيث يساعد بذلك على نشوء توضع منتظم للجزيئات بالنسبة إلى السطح . وبالإضافة لذلك ، يستطيع التفاعل المذكور أن يحدث استقطاباً إضافياً في جزيئات الماء ، الأمر الذي يرفع من قدرة هذه الجزيئات على ربط جزيئات الماء الأخرى الواقعة بعيداً عن السطح ، حيث تزداد من جراء ذلك قطبية هذه الجزيئات ولكن بدرجة أقل . وهذا بدوره يقوي ارتباطها مع جزيئات الماء التالية ولكن بدرجة أقل أيضاً .

وبالنظر إلى انحراف اتجاه الروابط في الجزيئات المستقطبة اضافياً أثناء توضعها المنتظم تحت التأثير الموجه لسطح البلورة فإن أفضل البنى من حيث الطاقة هي تلك التي تختلف عن البنى الخاصة بالماء العادي والجليد العادي . وتدل على ذلك الكثافة الأعلى لبنية طبقات الماء المدروسة .

تتمتع خصائص البناء الداخلي لطبقات الماء الرقيقة المجاورة إلى السطح الصلب وكذلك خواص الماء الموجود في الأنابيب الشعرية الدقيقة بأهمية كبيرة من أجل فهم خواص العديد من الجمل البيولوجية والمعادن الرقائقية والصخور الطبقية والمفتتة والجمل الغروية وغيرها . وهكذا ، فقد لايؤدي إنخفاض درجة الحرارة حتى الدرجة صفر مئوية (وأقل من ذلك بقليل) إلى تحول ماء الطبقات الرقيقة إلى جليد عادي . ويعود السبب في ذلك من ناحية أولى إلى أن تفوق ثبات بنية الجليد على ثبات بنية الطبقة الرقيقة لا يتحقق في ظروف تأثير السطح عند الدرجة صفر مئوية ، وإنما عند درجات حرارة أكثر

انخفاضا . ومن ناحية ثانية فإن مثل هذا التغير فى البنية يتطلب قطع الروابط الموجودة . هذا ولا يجوز أثناء دراسة عمليات مماثلة لهذه العمليات أن نهمل طبيعتها الاسترخائية والهبوط الشديد لسرعة الاسترخاء (relaxation) كلما انخفضت درجة الحرارة .

يزداد تعقيد هذه الصورة إضافيا فى العمليات الطبيعية نظراً لأنه يشترك فيها عوضاً عن الماء النقى H_2O ماء طبيعى يحوى مواد مذابة مختلفة من بينها الأملاح والألكتروليتات الأخرى .

الباب الثانى عشر

محاليل الالكتروليتات

بند ١٥٣ – مقدمة : تقسم موصلات التيار الكهربائى إلى موصلات الكترونية أو موصلات من النوع الأول ، وموصلات أيونية أو موصلات من النوع الثانى .

تدخل فى عداد موصلات النوع الأول الفلزات فى الحالتين الصلبة والمصهورة . ويتم نقل الكهرباء فيها من جراء حركة الكترونات الغاز الألكترونى (البندان ٤٥ و ٥٠) . أما سبب حدوث الموصلية (conductivity) الفازية ، فيعود إلى وجود هذه الألكترونات ، التى تنتقل بسهولة من ذرة إلى أخرى داخل الفلز . وتتصف موصلات النوع الأول بأن مرور التيار فيها لا ترافقه تغيرات كيميائية فى المادة .

تنتمى إلى موصلات النوع الثانى بعض محاليل الأملاح والأحماض والقواعد وكذلك بعض المواد ، وبصورة رئيسية الأملاح الموجودة فى حالة مصهورة . ويتم نقل الكهرباء فيها عن طريق حركة الأيونات الموجبة والسالبة على حد سواء . هذا وتوجد أيضاً مواد تتمتع بموصلية مختلطة .

يقال غالباً بأن مرور التيار خلال موصلات النوع الثانى ترافقه عمليات كيميائية تنطوى تحت اسم عام هو التحليل بالكهرباء (electrolysis) . ولكن هذا القول ليس صحيحاً تماماً . فمرور التيار عبر المحلول لايسبب أية تحولات كيميائية . ولكن التيار يصل دائماً من المنبع بواسطة سلك فلزى ، أى عن طريق موصل من النوع الأول اذن فى الأماكن ، التى تتغير فيها آلية نقل التيار تتفرغ (كلياً أو جزئياً) أيونات الألكتروليت ، أو على

العكس ، فقد تكسب الذرات المحايدة أو المجموعات الذرية ، شحنة ما . وهذه العمليات بالذات ترافقها تحولات كيميائية . وعلى هذا الأساس تحدث التحولات الكيميائية على الالكترودات دائماً .

يسمى الالكترود الموجب فى عملية التحليل بالكهرباء بالأنود ، ويسمى الالكترود السالب بالكاثود . ولقد أطلق اسم الأنيونات (من اليونانية وتعنى الذاهب نحو الأنود) على الأيونات السالبة نظراً لأنها تتحرك باتجاه الأنود . وسميت الأيونات الموجبة بالكاثيونات (الذاهبة نحو الكاثود) . كان الاعتقاد سائدا فى أول الأمر بأن الأيونات تتكون فى المحلول (أوالصهارة) تحت تأثير التيار الكهربائى . ولكن هذا الاعتقاد لم تثبت صحته . اذ توجد الأيونات فى المحاليل (أوالصهارات) الموصلة للتيار الكهربائى بغض النظر عن مرور التيار فيها . وتسمى المواد التى توجد كلها أو جزء منها على شكل أيونات فى المحلول (أو الصهارة) بالالكتروليتات (electrolytes)*.

بند ١٥٤ — فرضية التحلل الالكتروليتى : فى عام ١٨٠٥ شرح العالم اللتوانى ف . جروتوس نظريته حول التحليل بالكهرباء ، وقال بأن جسيمات المواد المذابة تتألف من أجزاء موجبة وسالبة ، وأن هذه الأجزاء تتوجه بشكل قانونى تحت تأثير المجال الكهربائى حيث تتوضع على هيئة سلاسل يتجه فيها الجزء الموجب من كل جسيم نحو الكاثود بينما يتجه الجزء السالب نحو الأنود . وتحت تأثير التيار تتفكك الجسيمات القريبة من الألكترودات وتتقدم إلى هذه الأخيرة أيونات مناظرة . أما الأجزاء المتبقية منها ، فتدخل فى تبادل مع الجسيمات التالية . ولقد كانت هذه الآراء مع بعض التغيرات التى طرأت عليها متعارفا عليها حتى الثمانينات من القرن الماضى . وفى عام ١٨٨١ أثبت ن . كايندر أن هنالك توازيا (parallelism) بين الفاعلية الكيميائية لمحاليل الأحماض المائية وموصليتها الكهربائية ، كما برهن أيضاً على أن الأحماض تتمتع

* غالبا ما يطلق تسمية الالكتروليتات على المحاليل نفسها ، المؤلفة من هذه المواد والموصلة للتيار الكهربائى .

بأعلى فاعلية كيميائية وأكبر موصلية كهربائية جزيئية فى المحاليل المخففة جدا ، وأن تأثير طبيعة المذيب واحد على كل من «الطاقة الكيميائية للأجسام» والموصلية الكهربائية لمحاليلها . وقد قدم كايندر رأياً حول إمكانية تفكك جزيئات الاحماض فى المحلول حيث قال بهذا الصدد إن «كمية الجسيمات التى اكتسبت قدرة على التبادل (ندعوها بالجسيمات المنفصلة) فى حجم معين من محلول الحامض تتناسب مع كمية المذيب المضاف ، وإن الجسيمات المنفصلة هى وحدها التى تتفاعل » .

إن كل هذه الأعمال وغيرها مهدت الطريق أمام ظهور فرضية التفكك الكهربائى ، التى وضعها (عام ١٨٨٧) س . أرينيوس .

إعتمد إثبات فرضية التفكك على المقارنة بين : (١) قدرة المحاليل المائية المخففة للأملاح والأحماض والقواعد على توصيل التيار الكهربائى و (٢) الإنحرافات المنتظمة لبعض خواص هذه المحاليل (كدرجة التجمد ودرجة الغليان وضغط البخار المشبع والضغط الأوزموزى وغيرها) من مثيلاتها فى المحاليل المخففة الأخرى . ومن السهل أن يتكون تواز من الناحية الكمية أيضاً بين هذه الإنحرافات فى الخواص ، والقدرة على توصيل التيار الكهربائى . هذا وإن المحاليل التى تظهر انحرافات أكبر فى الخواص المذكورة تتمتع ، بوجه عام ، بموصلية كهربائية أكبر أيضاً .

وبناء على فرضية التفكك الكهربائى ، فإن جزيئات الأملاح والأحماض والقواعد تتعرض أثناء ذوبانها فى الماء إلى تفكك تتحول من جرائه إلى أيونات .

أتاحت فرضية أرينيوس إمكانية تفسير العديد من المزايا فى الخواص الكيميائية لمحاليل الألكتروليتات (كتفاعلات الحلمأة وأهمية تركيز الأيونات الأيدروجينية وغيرها) . إذ تبين أن ماتعطيه هذه الفرضية من علاقات كمية بين مختلف خواص المحاليل كالموصلية الكهربائية ودرجات التجمد وغيرها تتفق مع المعطيات التجريبية (وإن كان هذا لايسرى على جميع الألكتروليتات) . ولقد ساعد ذلك إلى حد كبير على الاعتراف بصحة المبادىء الأصلية لهذه

افرضية . ولكن محلول الألكتروليت يعتبر حسب فرضية أرينيوس كخليط ميكانيكى مؤلف من جزيئات المذيب وأيونات وجزيئات الالكتروليت ، أى أن هذه الفرضية لم تأخذ بعين الاعتبار التأثير المتبادل بين جميع هذه الجسيمات ، ولهذا فقد بقى الجوهر الأساسى للظاهرة بدون توضيح .

ساعدت أعمال ى . كابلوكوف ونرنست وجونس وغيرهم على تطور فرضية التفكك الكهربائى . ويعود الفضل الأكبر فى صياغة الفكرة الصحيحة حول التأثير المتبادل بين الجسيمات فى محاليل الألكتروليتات إلى أعمال كابلوكوف . فلقد أكد هذا الأخير معتمداً على نظرية المحاليل لمندبلييف بأن الأيونات تستطيع الدخول فى تفاعل مع الماء مكونة ايدرات (ذات تركيب متغير) . وكتب كابلوكوف فى اطروحته للدكتوراه (عام ١٨٩١) مايلى : « حسب اعتقادى ، فإن الماء بتفكيكه لجسيمات الجسم المذاب ، يدخل مع الأيونات فى مركبات غير ثابتة ، بينما يرى أرينيوس أن الأيونات تتحرك بحرية ، وذلك على غرار الذرات المستقلة ، التى تنشأ أثناء تفكك جزىء الهاليدات عند درجة حرارة مرتفعة » . ولقد أكد التطور اللاحق للعلم بشكل كامل صحة هذا الاستنتاج الذى وضعه ى . كابلوكوف .

لا تحدث ظاهرة التفكك الكهربائى فى المحاليل المائية فقط . ففى المذيبات الأخرى وخاصة التى تتمتع بثابت عزل كبير (بما فيها المذيبات العضوية) تحدث تفكك كهربائى للألكتروليت المذاب . ولا شك فى أن ظاهرة التفكك مرتبطة فى هذه الحالات بالتأثير المتبادل بين أيونات الألكتروليت وجزيئات المذيب والذى يرافقه ظهور متذاوبات (solvates) على شكل مركبات متغيرة التركيب . غير أن الدراسة المنتظمة لخصائص البناء الداخلى وخواص المحاليل اللامائية للألكتروليتات بدأت بصورة رئيسية فى السنوات الأخيرة فقط (أعمال ك . ميشنكو وغيره) . وسيكون الاهتمام الرئيسى فى هذا الباب موجهاً نحو المحاليل المائية للألكتروليتات نظراً لأنها مدروسة بصورة أفضل ولأنها تستخدم عملياً على نطاق أوسع وذلك بالمقارنة مع المذيبات الأخرى .

بند ١٥٥ – تأين الالكتروليتات أثناء الذوبان . أسباب التفكك الكهربائى :

بقيت فرضية التفكك الكهربائى فترة طويلة دون أن تحظى بقبول عام بالرغم من التطابق الجيد بين النتائج الكثيرة التى تقدمها والحقائق المعروفة . ويعود السبب الرئيسى فى ذلك إلى أنه لم يكن بالإمكان استناداً إلى الأفكار التى كانت شائعة فى القرن الماضى حول الذرات باعتبارها جسيمات لاتقبل التجزئة فهم سبب وجوهر هذه الظاهرة ، ولم يكن بالإمكان تفسير الاختلاف الكبير بين خواص الذرة المحايدة وخواص الأيون الناتج منها . وكان من نتيجة تطور النظريات الالكترونية للتكافؤ أن ثبت أن البنية الالكترونية للأيون تختلف عن البنية الالكترونية للذرة المحايدة وبالتالى فإن خواصها مختلفة . ونحن الآن نعتبر من الأمور البديهية أن أيون الصوديوم لا يتمتع بنفس الخواص ، التى تتصف بها ذرته المحايدة . كما نعلم أن الخواص الكيميائية للذرة الصوديوم تتوقف على احتوائها على الكترون واحد ضعيف الارتباط بها ، وان هذا الألكترون غير موجود فى أيون الصوديوم .

وقد توضحت الاسباب الفيزيائية لظاهرة التفكك الكهربائى نفسها وذلك بالاعتماد على النظرية الالكترونية للتكافؤ .

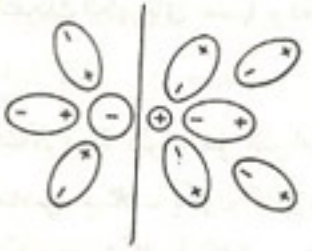
لا تحتوى جزيئات أو بلورات المركبات ذات الرابطة الايونية على الذرات المحايدة للعناصر ، وإنما تتألف من أيونات هذه العناصر . فمثلا ، يكون كلوريد الصوديوم فى المحاليل المائية أو فى أية حالة أخرى على شكل أيونات Na^+ و Cl^- . وتتألف بلورة ملح الطعام وجزيئات NaCl الموجودة فى البخار من هذه الأيونات أيضاً . وعلى هذا ، فإن تطور النظرية الالكترونية للتكافؤ قد أزاح فرضية التفكك الكهربائى من مهمة تفسير عملية تشكل الأيونات فى المركبات الأيونية وذلك لأنه أثناء ذوبان هذا الألكتروليت يتم إنفصال الأيونات وليس تشكلها . ويحدث إنتقال الايونات إلى المحلول من جراء التفاعل المتبادل بينها وبين جزيئات المذيب وبنتيجة تشكل الروابط بين الأيون وجزيئات المذيب (تذاوب الأيونات) أو الماء فى حالة خاصة (إماهة الأيونات) .

عند ذوبان المواد ، التى تتمتع بجزيئات شديدة القطبية (H_2SO_4 مثلا) تضعف الرابطة بين قسمى الجزىء المشحونين بشحنتين متعاكستين ويحدث استقطابها ، ويؤدى ذلك إلى تشكل الأيونات . ويمكن تفسير ذلك بأن قوة التجاذب الأستاتى الكهربائى بين الأيونات تضعف فى وسط ذى ثابت عزل كبير ، .وهى تساوى حسب قانون كولون ما يلى :

$$f = \frac{e_1 \cdot e_2}{\varepsilon r^2}$$

يكون ثابت العزل عالياً فى المذيبات ، التى تتمتع بقدرة تفككية جيدة فى حين نرى أن المذيبات ، التى تملك ثابت عزل منخفضا (كالبنزول وغيره) لا تتمتع ، كقاعدة عامة ، بقدرة تفككية .

ولقد ساعد التطور اللاحق لعلم البنية القطبية للجزيئات ، إلى حد ما ، على اكتشاف أهمية ثابت العزل فى هذه الحالة، ذلك لأن السوائل ذات الجزيئات الشديدة القطبية هى عادة التى تتمتع بثابت عزل كبير .



الشكل (١٣٧) تفكك جزىء الالكتروليت تحت تأثير جزيئات المذيب القطبية .



الشكل (١٣٨) نزع الايونات من البلورة الايونية أثناء ذوبانها .

تنجذب جزيئات المذيب (الماء مثلا) القطبية من قبل الأيونات وتتوجه بالقرب منها (الشكل ١٣٧) وذلك تحت تأثير المجالات الكهربائية التى تخلقها أيونات الألكتروليت . وهذه الجزيئات تجذب بدورها الأيونات نحوها حيث تضعف بذلك الرابطة الكائنة بين هذه الأخيرة . وبنفس الصورة تؤثر الجزيئات المذكورة على الأيونات التى تتكون منها شبكة البلورة الأيونية (الشكل ١٣٨) .

بيد أن الأمر لا يقتصر على ذلك . إذ عندما يحدث التفكك فى مذيبات تستطيع جزيئاتها تشكيل روابط ايدروجينية وتناسقية فإن هذا النوع من التأثير المتبادل بين جزيئات المذيب وجسيمات الاكتروليت يمكن أن يؤثر تأثيرا ملموساً على سير العملية . فى المذيبات ذات القدرة التفككية العالية (H_2O ، HF) يلعب غالباً هذا التأثير المتبادل دورا أساسياً فى عملية التفكك .

وكما رأينا سابقاً (البند ٢٥) ، فإن الرابطة عن طريق ذرة الأيدروجين تتكون من ذرات العناصر الأكثر سلبية كهربائياً . فجزيئات الماء تتمتع بقدرة على تشكيل رابطة أيدروجينية ليس فقط فيما بينها وإنما مع جزيئات أخرى تحوى ذرات من عناصر شديدة السلبية الكهربائية . وفى مثل هذا التأثير المتبادل تستطيع جزيئات الماء عن طريق ذرتها الأيدروجينية أن ترتبط مع ذرات أكثر سلبية فى جزيئات أخرى ، أو أنها ، على العكس ، ترتبط مع ذرة أيدروجين لجزىء آخر عندما تحمل هذه الذرة شحنة موجبة كبيرة حيث ترفع بهذا الشكل من قطبية رابطته مع الجزىء . وفى الحالة الأخيرة يستطيع جزىء الماء أن يجذب نحوه هذا الأيدروجين على شكل أيون موجب مكوناً بذلك أيون الأيدرونيوم H_3O^+ (البند ٢٥) . ويتمتع الماء بفضل هذا التأثير المتبادل بالذات بقدرة على إحداث تفكك شديد لبعض المواد ، التى تتبلور فى شبكات جزيئية ، وليس فى شبكات أيونية (مثل HCl) . وعلى هذا يتفكك كلوريد الأيدروجين فى الكحول الإثيلى بدرجة قوية بينما يكون تفككه فى ثنائى نيتروبنزول ضعيفاً جداً بالرغم من أن ثابتى العزل لهذين المذيبين لا يختلفان إلا قليلا .

يتم الشغل اللازم لفصل الأيونات أثناء الذوبان بصورة رئيسية على حساب تذاوبها (الذى يرافقه انخفاض فى الجهد الأيسوبارى للجملة) .

إن مثل هذا التأثير المتبادل مع جزيئات المذيب ليس صفة خاصة بالجزيئات الأيونية فحسب بل وتتصف به أيضاً ، وإن كان ذلك بدرجة أضعف ، الجزيئات ذات الرابطة الشديدة القطبية ، ويؤدى هذا التأثير

المتبادل إلى تفكك الجزىء إلى أيونات . وقد يطرأ الضعف الشديد على الروابط الشديدة القطبية فقط . ولهذا فإن حامض الخليك يتفكك إلى حد ما أثناء ذوبانه فى الماء مكوناً أيونات من الأيدروجين فى حين نرى أن الكحولات والسكر لا تتمتع عملياً بمثل هذه القدرة على التفكك .

بند ١٥٦ – إماهة وتذاوب الأيونات فى المحلول : إن الأفكار المعروضة حول آلية تشكل المحلول الأيونى تجبر على الاعتراف بوجود تأثير متبادل شديد بين جزيئات المذيب والأيونات سواء فى عملية الذوبان أو فى المحلول نفسه . ولقد تأكدت إماهة الأيونات فى المحاليل المائية بفضل أبحاث كابلوكوف وجونس وغيرهما . فهى تبرز فى جميع خواص هذه المحاليل . ومن نتائجها نذكر قدرة العديد من الألكتروليتات على ربط كمية ما من الماء عند انفصالها من المحاليل حيث تكون على شكل ماء متبلور . واماهة الأيونات بالذات هى التى تعرقل ضم الأيونات وتحولها إلى جزيئات من جديد . ويكون التأثير المتبادل الأيونى ثنائى القطب أشد ما يمكن عند إماهة الأيونات الموجبة، التى تتمتع بنصف قطر صغير (مثل Li^+) وخاصة الأيونات التى تتمتع فى آن واحد بنصف قطر صغير وبشحنة كبيرة (مثل Al^{3+}) .

تظهر علاقة درجة إماهة الأيونات بأبعادها واضحة لدى مقارنة الموصلية الكهربائية عند مختلف الألكتروليتات . إذ من الممكن التوقع بأنه طالما أن أنصاف الأقطار الأيونية للكاثيونات تزداد فى الحالة البلورية من Li^+ إلى Cs^+ ، فإن أشدها توصيلا للتيار الكهربائى هو كلوريد الليثيوم وأضعفها هو كلوريد السيزيوم . وهذا ما تؤكده مقارنة الموصلية الكهربائية عند الكلوريدات المصهورة (الجدول ٣٣) .

بيد أن الأمر على عكس ذلك فى المحاليل المائية . فالأيون Li^+ يتميه بدرجة أكبر نظراً لصغر حجمه ، وهذا يخفض كثيراً سرعة انتقاله فى المحلول مما يجعل الموصلية الكهربائية لكلوريد الليثيوم أقل منها عند الكلوريدات الأخرى . اما القول بأن درجة إماهة Li^+ أكبر من غيرها فيؤكده كون أن حرارة إماهته كبيرة .

الجدول ٣٣

الموصلية الكهربائية لكلوريدات الفلزات القلوية

الكلوريد	نصف قطر أيون الفلز Å	الموصلية الكهربائية	
		فى الحالة المصهورة	فى محلول مائى تركيزه ٠,٠١ عيارى
LiCl	٠,٦٠	١٦٦,٦	٩٢,١
NaCl	٠,٩٥	١٣٥,٥	١٠٢
KCl	١,٣٢	١٠٣,٥	١٢٢,٤
CsCl	١,٦٩	٦٦,٧	١٢٥,٢

تعرف حرارة الإماهة (أو طاقة الإماهة) بأنها كمية الطاقة التى توافق عملية انتقال الأيونات من الحالة الغازية إلى المحلول .

ولكى نبين بصورة أوضح الأهمية الكبيرة لعمليات الإماهة نلتفت إلى عملية ذوبان بلورة أيونية ككلوريد البوتاسيوم مثلا . نحن نعلم أن مجرد الفرك البسيط للملح وتحويله إلى مسحوق يتطلب صرف كمية كبيرة من الطاقة . ومن الواضح أنه ينبغى صرف طاقة أكبر بكثير كى يفصل الملح إلى أيونات مستقلة . وتبلغ كمية الطاقة هذه فى حالة كلوريد البوتاسيوم ١٧٠ كيلو سعر / مول . إذن فمن أين تؤخذ هذه الكمية الكبيرة من الطاقة اللازمة لفصل الأيونات عن البلورة أثناء ذوبان كلوريد البوتاسيوم فى الماء ؟ إن هذه العملية تتم أساسا على حساب طاقة اماهة الأيونات . وتعادل هذه الطاقة من أجل كلوريد البوتاسيوم حوالى ٨١ + ٨٤ = ١٦٥ كيلو سعر / مول (الجدول ٣٤) وبالتالى فهى تغطى بالفعل القسم الأكبر من الطاقة الضرورية لفصل الأيونات من البلورة. أما الكمية المتبقية والبالغة ١٧٠ – ١٦٥ = ٥ كيلو سعر / مول ، فتغطى على حساب طاقة الحركة الحرارية ، كما أن الذوبان يرافقه امتصاص حرارة من الوسط المحيط .

تتعرض الطبقات الالكترونية فى الأيونات نفسها إلى تشوهات ملموسة (استقطاب الأيونات) أثناء الإماهة . ومن المعروف جيداً ، على سبيل المثال ، أن لون المحاليل الحاوية على أيونات النحاس أو الكوبلت يتوقف على إماهتها .

تستطيع أيونات الالكتروليت ربط جزيئات المذيب فى المحاليل اللامائية أيضا . وتقوم متذاوبات الأيونات مقام أيدرات الأيونات فى هذه الحالات .

إن الكمية الكبيرة من الطاقة المنطلقة أثناء إماهة (أو تذاوب) الأيونات تسهل إلى حد كبير عملية تفكك الالكتروليت الماصة للحرارة ، كما تثبت ، بالإضافة إلى ذلك ، الأيونات حيث تعرقل عملية انضمامها المتبادل العكسية.

الجدول ٣٤

حرارة اماهة الايونات (كيلوسعر/جرام ـ ايون)

الايون	حرارة الاماهة	الايون	حرارة الاماهة	الايون	حرارة الاماهة
H^+	٢٦٥	Rb^+	٧٥	OH^-	١٢٢
Li^+	١٢٧	Cs^+	٦٧	F^-	١١٦
H_3O^+	١١٠	Zn^{2+}	٤٩٦	Cl^-	٨٤
Ag^+	١١٧	Mg^{2+}	٤٦٧	Br^-	٧٦
Na^+	١٠١	Cd^{2+}	٤٣٩	NO_3^-	٧٤
K^+	٨١	Ca^{2+}	٣٨٦	I^-	٦٧
Tl^+	٨٢	Sr^{2+}	٣٥٣	SO_4^{2-}	٢٦٥
NH_4^+	٧٨	Ba^{2+}	٣٢٠		

بند ١٥٧ ـ الالكتروليتات القوية والضعيفة . خواص محاليل الالكتروليتات الضعيفة: تقسم الالكتروليتات من حيث قدرتها على التفكك إلى الكتروليتات قوية والكتروليتات ضعيفة .

تنتمى إلى الالكتروليتات القوية الأحماض القوية والقواعد القوية والقسم الأكبر من الأملاح . ولا يقتصر التصنيف هنا على الأملاح المتكونة من قاعدة قوية أو حامض قوى وإنما يشتمل فى أغلب الأحيان على الأملاح المتكونة من قاعدة ضعيفة وحامض ضعيف . تتبلور غالبية الالكتروليتات القوية فى بلورات ذات شبكة ايونية ، ويطلق غالبا اسم الالكتروليتات القوية على هذه المواد فقط .

تدخل فى عداد الالكتروليتات الضعيفة ، قبل كل شىء ، الأحماض الضعيفة والقواعد الضعيفة وبعض الأملاح أيضا . وتدخل ضمن هذه الفئة غالبية الأحماض العضوية والفينولات والامينات وحامض الكربونيك وحامض الايدروسيانيك وبعض الأملاح أيضا مثل كلوريد الزئبق وسيانيد الزئبق وغيرها .

وبناء على المعطيات الحديثة ، فان الالكتروليتات القوية تتفكك بأكملها عمليا إلى ايونات فى المحاليل المختلفة التركيز (يستثنى من ذلك المحاليل ذات التراكيز الكبيرة جدا وذلك بالنسبة إلى بعض الالكتروليتات). (سنقوم بدراسة الالكتروليتات القوية فى البند ١٥٨ والبنود التى تليه) .

إن عملية تفكك الالكتروليتات الضعيفة عملية عكوسة ، ذلك لأن الأيونات المختلفة فى الإشارة تستطيع عند التقائها فى المحلول أن تنضم من جديد متحولة إلى جزيئات . وتمثل عملية التفكك بالنسبة إلى الكتروليت من النوع B_2A بالمعادلة :

$$B_2A \rightleftarrows 2B^+ + A^{2-}$$

وهنا أيضا يتحقق التوازن كما هو الحال فى أية عملية عكوسة . إذ يمكن أن يعبر عنه كميا بثابت التوازن (ثابت التفكك K_d) الذى يتعين من أجل المحاليل المخففة لهذا الالكتروليت B_2A بالعلاقة :

$$K_d = \frac{c^2_{B^+} \cdot c_{A^{2-}}}{c_m} \qquad \text{(XII.1)}$$

حيث ترمز c_{B^+} و $c_{A^{2-}}$ و c_m إلى تراكيز الايونات المناظرة وجزيئات الالكتروليت غير المتفككة .

تنطبق العلاقة (XII.1) على الالكتروليتات الضعيفة فى المحاليل المخففة . أما فى المحاليل الأكثر تركيزا أو عند وجود الكتروليتات أخرى بتركيز كبير ، فمن الضرورى استخدام الفاعليات بدلا من التراكيز . فى هذه الحالات تأخذ العلاقة (XII.1) الشكل التالى :

$$K_{d,a} = \frac{a^2_{B^+} \cdot a_{A^{2-}}}{a_m} \qquad (XII.2)$$

حيث ترمز a_{B^+} و $a_{A^{2-}}$ و a_m إلى فاعلية الايونات وجزيئات الالكتروليت غير المتفككة .

غالبا ما يطلق اسم ثابت التفكك الثرموديناميكى على ثابت التفكك المعين عن طريق الفاعليات بالمعادلة (XII.2) . إلا أنه عمليا نضطر عند عدم توفر معطيات عن الفاعلية أن نستخدم العلاقة (XII.1) بدلا من العلاقة (XII.2) وذلك من أجل المحاليل المركزة نسبيا . وقد يتغير K_d المحسوب بهذه الطريقة بتغير التركيز . وهو يسمى أحيانا بثابت التفكك الشرطى .

يتعين تغير الجهد الايسوبارى فى تفاعل التفكك بمعادلتى ايسوثرم التفاعل الكيميائى (VIII.29a) و (VIII.32) اللتين تتضمنان قيم الفاعلية :

$$-\Delta G_d = RT \left(\ln K_{d,a} - \ln \frac{a'^2_{B^+} \cdot a'_{A^{2-}}}{a'_m} \right)$$

يتعلق هذا التغير بتركيب المحلول (تراكيز كل من الالكتروليت المدروس وغيره من المواد المذابة فى المحلول) ،وهو يساوى فى الظروف القياسية $(a'_{B^+} = a'_{A^{2-}} = a'_m = 1)$

$$\Delta G^\circ_d = - RT \ln K_{d,a} \qquad (XII.3)$$

وندرج فى الجدول ٣٥ ثوابت التفكك $K_{d,a}$ (أو K_d) لبعض الأحماض والقواعد .

الجدول ٣٥

ثوابت التفكك $K_{d,a}$ لبعض الأحماض والقواعد الضعيفة فى المحاليل المائية وعند مراحل مختلفة من التفكك *

الالكتروليت	مرحلة التفكك	t°C	$K_{d,a}$	الالكتروليت	مرحلة التفكك	t°C	$K_{d,a}$
CH_3COOH	I	٢٥	$١٠\times١,٧٥٤^{-٥}$	H_3PO_4	II	٢٥	$١٠\times٦,٣٤^{-٨}$
HClO	I	١٨	$١٠\times٢,٩٥^{-٨}$		III	٢٥	$١٠\times١,٢٦^{-١٢}$
HIO_3	I	٢٥	$١٠\times١,٦٩^{-١}$	H_3BO_3	I	٢٠	$١٠\times٥,٨٤^{-١٠}$
H_2SO_4	I	٢٥	$١٠\times١,٣^{-٢}$		II	٢٠	$١٠\times١,٨^{-١٣}$
H_2CrO_4	I	٢٥	$(١٠\times١,٨^{-١})$		III	٢٠	$١٠\times١,٦^{-١٤}$
	II	٢٥	$١٠\times٣,٢^{-٧}$	NH_4OH	I	٢٥	$(١٠\times١,٧٩^{-٥})$
H_3PO_4	I	٢٥	$١٠\times٧,١١^{-٣}$				

* ترمز الأرقام الموجودة ضمن الأقواس الى ثوابت التفكك K_d .

وللتعبير عن حالة الالكتروليت الضعيف فى المحلول يستخدم إلى جانب ثابت التفكك مقدار آخر هو درجة التفكك α التى تتعين بالعلاقة :

$$\alpha = \frac{\text{عدد الجزيئات المتفككة}}{\text{العدد الكلى للجزيئات المذابة}}$$

إن ثابت التفكك مقدار خاص بالالكتروليت المدروس . فهو يجب أن يكون ثابتا عند درجة حرارة ثابتة وفى مذيب واحد . أما درجة التفكك فترمز إلى حالة الالكتروليت فى محلول ذى تركيز معين فقط ، وهى تتغير بتغير هذا التركيز . فكلما ارتفع التركيز ازداد احتمال التقاء الأيونات فى المحلول وتحولها من جديد إلى جزيئات غير متفككة . ولهذا تنخفض عادة درجة التفكك بارتفاع التركيز . وبالمقابل ، كلما انخفض التركيز ازدادت هذه الدرجة حيث تقترب من الواحد أى من ١٠٠٪ .

ترتبط درجة التفكك بثابت التفكك . وهكذا فإنه من أجل الالكتروليت الثنائى BA (يطلق اسم الالكتروليت الثنـائى binary electrolyte على الالكتروليت ، الذى يعطى كل جزئ فيه أيونين) ترتبط تراكيز الأيونات c_{B^+} و c_{A^-} (أو $c_{B_2^+}$ و $c_{A_2^-}$) وتركيز الجزيئات غير المتفككة c_m مع التركيز الكلى للالكتروليت بالعلاقتين :

$$c_{B^+} = c_{A^-} = \alpha c$$
$$c_m = (1 - \alpha)\, c$$

وبعد وضع هذه القيم لـ c_{B^+} و c_{A^-} و c_m فى علاقة ثابت التفكك نحصل على ما يلى :

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} c \qquad \text{(XII.4)}$$

وكما رأينا فى البنود ١١٠ — ١١٣ ، فإن محاليل الالكتروليتات تظهر دائما انحرافات عن خواص المذيب النقى أكبر من انحرافات محاليل اللاالكتروليتات . وتتعين هذه الانحرافات بعدد (تركيز) جسيمات المادة المذابة . ويظهر فى محلول الالكتروليت أن العدد الكلى للجسيمات أكبر من عدد الجزيئات المذابة وذلك بسبب تفكك جزيئاته إلى أيونات . ولهذا ينبغى إدخال عامل تصحيح يمثل هذه الظاهرة فى المعادلات (IX.9) و (IX.11) و (IX.13) و (IX.15) التى تعبر عن علاقة خواص المحلول بتركيزه . وعلى هذا الأساس ، اذا كان الضغط الأوزموزى لمحلول مخفف من اللاالكتروليت يتعين بالمعادلة $\pi_c = cRT$ (IX.15) فإن الضغط الأوزموزى المشـاهد π_{ob} لمحلول الالكتروليت يكون أكبر من π_c . ولكى نجعل هذه المعادلة صالحة من أجل محاليل الالكتروليتات ينبغى أن يدخل فيها عامل ما i أكبر من الواحد:

$$\pi_{ob} = icRT \qquad \text{(XII.5)}$$

اطلق على العامل i اسم معامل تساوى الضغط الأوزموزى (isotonic coefficient) وهو يساوى النسبة بين الضغط الأوزموزى المشاهد والضغط الأوزموزى المحسوب وفقا للمعادلة (IX.15) :

$$i = \frac{\pi_{ob}}{\pi_c} \qquad \text{(XII.6)}$$

يساوى العامل i فى حالة محاليل الالكتروليتات الضعيفة النسبة بين العدد الحقيقى لجسيمات المادة المذابة فى المحلول وعدد هذه الجسيمات عندما لا يحدث التفكك . ومن الممكن حساب هذه النسبة على النحو التالى : إذا وجد فى المحلول قبل حدوث التفكك N جزىء من المادة المذابة وكانت درجة تفكك المحلول مساوية α فإن عدد الجزيئات المتفككة يساوى αN ويساوى عدد الجزيئات غير المتفككة $N(1 - \alpha)$. لنفرض أن كل جزىء يشكل أثناء التفكك k أيونا . عندئذ يجب أن يتشكل لدى تفكك αN جزىء αNk أيون . ينتج من ذلك أن العدد الكلى للجسيمات فى المحلول (الجزيئات غير المتفككة والأيونات) يساوى :

$$(1-\alpha)N + \alpha Nk = [1 + \alpha(k-1)]N$$

ومن هنا يساوى معامل تساوى الضغط الأوزموزى :

$$\left.\begin{aligned} i &= \frac{[1 + \alpha(k-1)]N}{N} \\ &\text{أو} \\ i &= 1 + \alpha(k-1) \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XII.7)}$$

ونجد من أجـل الالكتروليت الثنائى أحادى — أحادى التكافؤ (هكذا يسمى الالكتروليت ، الذى يشكل كاثيونا وأنيونا متساوى الشحنة) مثل NaCl أو الالكتروليت ثنائى — ثنائى التكافؤ مثل $CuSO_4$:

$$k = 2 \text{ و } i = 1 + \alpha$$

ومن أجل الالكتروليت أحادى — ثنائى التكافؤ (Na_2SO_4) :

$$k = 3 \text{ و } i = 1 + 2\alpha$$

ومن أجل الالكتروليت أحادى — ثلاثى التكافؤ (Na_3PO_4) :

$$k = 4 \text{ و } i = 1 + 3\alpha$$

وهلم جرا . ومن الواضح أن معامل تساوى الضغط الأوزموزى يتعلق

بتركيز المحلول ، ويزداد كلما انخفض هذا التركيز حيث يسعى عندئذ إلى حد معين بالنسبة إلى كل الكتروليت ، ويوافق هذا الحد التفكك الكامل للجزيئات إلى أيونات .

يدخل المعامل i نفسه فى معادلات أخرى تعبر عن خواص المحاليل المخففة . وعندئذ تأخذ المعادلة $\Delta T_f = Kc$ (IX.11) التى تصف انخفاض درجة التجمد ، الشكل التالى * :

$$\Delta T_f = iKc \qquad \text{(XII. 8)}$$

وبصورة مماثلة يدخل معامل تساوى الضغط الاوزموزى فى المعادلة التى تعبر عن ارتفاع درجة الغليان .

تسمح هذه العلاقات بتعيين درجة التفكك عن طريق قياس الخواص المختلفة للمحلول . هذا وإن قيم المعامل i (أو درجة التفكك α) التى نحصل عليها بنتيجة قياس الضغط الاوزموزى وقياس درجات تجمد المحاليل وعن طريق قياس الموصلية الكهربائية للالكتروليتات الضعيفة تتطابق جيداً فيما بينها .

لندرس علاقة التفكك بوجود الكتروليت غريب . يجب التميز هنا بين حالتين : الاولى عندما يكون أحد الايونات واحدا عند الالكتروليتين والثانية عندما لا يملك الالكتروليتان أيونات من نفس النوع . فى الحالة الأولى تكون هذه العلاقة أقوى . وبالنظر إلى أن خواص الأيون الحر لا تتعلق بمنشأه ، فإنه يدخل فى ثابت تفكك كل الكتروليت التركيز الكلى (أو الفاعلية) للأيون المشترك . وبمقتضى ذلك تنخفض بشدة درجة تفكك الحامض الضعيف فى المحلول عندما يضاف إلى هذا الأخير حامض قوى . أما التأثير العكسى ، فلا يمكن أن يكون كبيرا .

* عندما $\alpha = 1$ نجد استنادا إلى المعادلة (XII.7) أن $i = k$ وتتحول المعادلة (XII.8) عندئذ إلى المساواة التالية :

$$\Delta T_f = kKc \qquad \text{(XII. 8a)}$$

يمكن استخدام هذه المساواة من أجل الحسابات التقريبية عندما تكون $\varepsilon < 0.01$.

عندما لا تملك الالكتروليتات ايونات مشتركة ، فإن تأثير إضافة أحدها إلى محلول الالكتروليت الآخر يظهر فقط من خلال تغير الخواص العامة للمحلول ومن خلال تغير فاعلية الايونات فى المحلول .

بند ١٥٨ — الالكتروليتات القوية : أكدت أعمال د . منديلييف المتضمنة نقدا لفرضية التفكك الكهربائى أن نتائج هذه الفرضية لا تتفق فى العديد من الحالات مع المعطيات التجريبية . وتشير المعلومات التجريبية بوجه خاص إلى أن قانون فعل الكتل لا يطبق على تفكك الالكتروليتات القوية . ولقد أدت الدراسة اللاحقة لهذه المسألة إلى وضع نظرية للالكتروليتات القوية تعتمد على الفكرة القائلة بأن الالكتروليتات القوية لا توجد عمليا إلا على شكل أيونات ليس فقط فى المحاليل المخففة وإنما فى المحاليل ذات التركيز العالى نسبيا* . وهذا يتفق مع الأفكار التى عرضناها فى البند ١٥٦ حول آلية تشكل محاليل الالكتروليتات وإماهة الأيونات فى المحاليل . زد على ذلك أنه عند دراسة الخواص الضوئية والطيفية لمحاليل الالكتروليتات القوية لم يعثر فى هذه المحاليل على جزيئات غير متفككة فى حين توجد جزيئات غير متفككة فى محاليل الألكتروليتات الضعيفة .

تأخذ نظرية التفكك الكهربائى للالكتروليتات الضعيفة بعين الاعتبار التأثير المتبادل بين كل زوج من الايونات ، كما تدرس عملية تفكك الجزىء وتشكله من الأيونات . أما نظرية الألكتروليتات القوية فيجب أن تأخذ بالحسبان التأثير المتبادل بين كل أيون وجميع الأيونات المحيطة به سواء المساوية أو المختلفة معه بالإشارة . وبما أن الأيونات المشحونة بشحنات من نفس الإشارة تتدافع عن بعضها البعض وأن الأيونات المشحونة بشحنات مختلفة الإشارة تتجاذب فيما بينها لذا يظهر كل أيون فى المحلول محاطا بالأيونات القريبة منه والمختلفة معه بالإشارة فى حين توضع عادة بعيدا عنه الأيونات المماثلة له من حيث الشحنة (ولهذا السبب يتغلب التجاذب على التدافع).

* إن الادعاء بأن الالكتروليتات القوية توجد فقط على شكل ايونات مستقلة فى المحاليل العالية التركيز هو أمر غير مؤكد تماما .

وعلى هذا المنوال يظهر وكأن سربا من الأيونات (الغلاف الأيونى) يحيط بكل أيون . ومن الواضح هنا أن كل أيون من الأيونات التى يتألف منها الغلاف الأيونى يعتبر بدوره مركزا للغلاف الأيونى المحيط به . وبالنتيجة يظهر ميل نحو توزيع الأيونات فى جميع أرجاء المحلول بشكل منتظم معلوم. وهذا التوزيع يشبه إلى حد ما توزيع الأيونات فى البلورات الأيونية المناظرة إلا أنه يمتاز قبل كل شىء بوجود المذيب ، وبكون المسافات بين الأيونات كبيرة فيه . ولا تكتفى جزيئات المذيب بوجودها فى المجال الكائن بين الأيونات بل إنها تتفاعل مع هذه الأيونات مكونة متذاوبات ، وهذا ينعكس على خواص الأيونات نفسها وخواص جزيئات المذيب . وطبيعى أن تخل الحركة الحرارية للجسيمات إلى حد ما بهذا الشكل المنتظم لتوضع الأيونات .

وبالنظر إلى أن تركيز الأيونات فى محاليل الالكتروليتات القوية أكبر منه فى محاليل الالكتروليتات الضعيفة فإن التأثير الأستاتى الكهربائى المتبادل بين الأيونات أكبر نسبيا فى المحاليل الأولى .

إن المبادىء الأولية للنظرية الكمية للالكتروليتات القوية التى وضعها ديباى وهيوكل (١٩٢٣) كانت تهدف إلى إظهار ما يسببه هذا التأثير الأستاتى الكهربائى المتبادل بين الأيونات على خواص المحلول المختلفة . ولقد مكنت هذه النظرية ، التى تأخذ بعين الاعتبار التأثير المتبادل بين الأيون والغلاف الايونى المحيط به ، من إثبات وجود علاقة كمية بين نصف قطر هذا الغلاف وتركيز الألكتروليت وتعيين سرعة تجديد الغلاف الأيونى عند انتقال الأيون (زمن الاسترخاء – انظر البند ١٦٨) كما ساهمت فى حل عدد من المسائل الأخرى الضرورية لفهم عمليات مرور التيار عبر المحلول . بيد أن هذه النظرية مبنية على عدد من الفرضيات التبسيطية ، وهى لا تطبق حتى الوقت الحاضر إلا على المحاليل ذات التراكيز المنخفضة جدا .

وتتلخص الفرضيات التبسيطية الآنفة الذكر فى أن هذه النظرية لا تأخذ بالاعتبار عمليات تذاوب الأيونات . فبدلا من التأثير المتبادل بين الأيونات المستقلة يدرس هنا التأثير المتبادل بين الأيون والغلاف الأيونى المحيط به ، ويتعين هذا التأثير بمقدار تغير كثافة الشحنة فى الغلاف الأيونى عندما يتغير البعد عن الأيون المركزى . ويعتمد الحساب على استخدام قانون التوزيع الإحصائى للأيونات فى مجال القوة الذى يخلقه الأيون المركزى . ولحساب الجهد هنا يستعان ، عوضا عن شحنات الأيونات المستقلة ، التى يتألف منها الغلاف الأيونى ، بالمجال الكهربائى المستمر والموافق لهذا الغلاف. وتعتبر كثافة الشحنة فى مختلف نقاط المجال متناسبة مع التركيز الفائض عند الأيونات ذات النوع نفسه . إن استبدال الشحنات المستقلة بمجال مستمر يسمح باستخدام القوانين الأكثر بساطة فى علم الاستاتيكا الكهربائية للأوساط المستمرة ، إلا أنه يسبب بعض الأخطاء فى نتيجة الحساب .

ستتعرض فى البند ١٥٩ إلى بعض العلاقات التى تنتج من هذه النظرية . وبوجه عام لا تطبق النظرية المذكورة بالرغم من التعقيد الكبير فى علاقاتها الرياضية إلا من أجل المحاليل ذات التراكيز التى لا تتجاوز ٠,٠١ – ٠,٠٥ عيارى . ولقد أشار سيمينتشكو (١٩٢٢) إلى أنه قد يحدث فى حالة ارتفاع التركيز عن الحد المذكور أعلاه تجمع (association) للأيونات حيث تقترب الأيونات المشحونة بشحنات متعاكسة ويؤثر بعضها على البعض الآخر وإن كان هذا التأثير ليس قويا كما هو عليه عند تشكل الجزيئات بالطريقة العادية .

وبناء على نظرية الالكتروليتات القوية يشتد التجاذب المتبادل بين الأيونات كلما ازداد تركيز المحلول ، ويعود السبب فى ذلك إلى نقصان المسافة المتوسطة بين الأيونات . أما اشتداد التجاذب المتبادل بين الأيونات ، فيؤدى إلى تغير الخواص بالاتجاه الموافق لذلك الاتجاه الذى يظهر فيما لو انضمت الأيونات جزئيا وتحولت إلى جزيئات ، أى باتجاه انخفاض درجة التفكك . ولهذا فان ارتفاع تركيز المحلول حتى أثناء التفكك الكامل للالكتروليت يؤثر على خواص المحلول تأثيرا يشبه إلى حد ما ذلك التأثير الذى يحدث فيما لو انخفضت درجة تفكك الالكتروليت .

غير أن هذه النظرية المبنية على طرق فيزيائية صرفة لا تأخذ بعد بعين الاعتبار خصائص التأثير المتبادل الكيميائى الذى يلعب بلا شك دورا هنا .

درسنا بصورة رئيسية فى البنود ١٥٤–١٥٨ المخصصة لخواص محاليل الإلكتروليتات حالة وخواص الالكتروليتات المذابة بينما لم نتعرض تقريبا إلى تغير حالة المذيب نفسه وخاصة الماء . وهذا يوافق الاتجاه الغالب فى دراسة هذه المحاليل . إن غالبية الأبحاث المتعلقة بمحاليل الالكتروليتات ، باستثناء أبحاث ك . ميشنكو و أ . ساموبلوف وفالكنجاجن وغيرهم ، مخصصة أساسا لدراسة حالة المواد المذابة . وفى غضون ذلك ، تتأثر جدا (البند ٦١) حالة جزيئات المذيب ، وخاصة جزيئات الماء (والماء نفسه بوجه عام)، بفعل الالكتروليتات المذابة . فجزيئات الماء، باماهتها للايونات ، تتعرض نفسها لاستقطاب ولتغيرات مناظرة فى البناء والخواص . ويشمل تأثير هذه الأفعال طبقات الماء المجاورة أيضا . ولقد رأينا فى مثال الأيدرات الصلبة (البند٥٣) كيف أن بعض خواص الماء تتغير تغيرا شديدا فى هذه الحالة . وتتعقد العلاقة بين خواص الماء وهذه الأفعال نظرا لأن انتقال الأيونات بلا انقطاع فى حجم المحلول يجعل كل عنصر من عناصر حجم الماء يتعرض لتأثيرات تتغير بسرعة مع الزمن ، فى حين أن سرعة بلوغ حالة التوازن ليست دائما كبيرة بصورة كافية .

بند ١٥٩ ــ الخواص الثرموديناميكية لمحاليل الالكتروليتات : تجرى الحسابات الثرموديناميكية لخواص محاليل الالكتروليتات القوية فى الوقت الحاضر بالاستعانة بمقدار أدخله لويس وهو فاعلية الإلكتروليت أو فاعلية ايوناته. وتعرف الفاعلية بأنها المقدار الذى يؤدى وضعه بدلا من التراكيز فى المعادلات الثرموديناميكية الخاصة بالجمل المثالية إلى جعل هذه المعادلات تنطبق على المحاليل المدروسة (البند ١١٧) . وفى محاليل الالكتروليتات القوية تعتبر الحالة القياسية ليست الحالة النقية للمادة وإنما حالة المحلول أثناء التفكك الكامل للألكتروليت وفى حال عدم وجود تأثير متبادل بين أيوناته .

تعم الفاعلية عن التركيز الفعال للالكتروليت فى المحلول حيث تعكس

إجمالا تأثير التفكك غير الكامل للجزيئات (فيما لو وجد) وتأثير التجاذب المتبادل بين الأيونات المختلفة بالشحنة وتأثير إماهة الأيونات وغيرها من العوامل الأخرى . وتتساوى فاعلية الالكتروليت مع تركيزه فى المحاليل المخففة جدا بينما تكون أقل من تركيزه فى المحاليل الأخرى . ويعبر عن التركيز بطرق مختلفة . وسنعبر هنا عن تركيز الالكتروليت بالتراكيز الجزيئية الجرامية m كما هو متبع فى أكثر الاحيان بالنسبة إلى محاليل الالكتروليتات .

غالبا ما يؤخذ بدلا من الفاعلية a مقدار معامل الفاعلية γ الذى يتعين بالمساواة

$$\gamma_m = \frac{a}{m} \qquad \text{(XII.9)}$$

تكون $\gamma = 1$ فى المحاليل المخففة جدا . وبازدياد التركيز تنخفض قيمة γ فى أول الأمر ثم ترتفع حيث تبقى فى أكثر الأحيان أقل من الواحد .

إن التفكك غير الكامل للجزيئات والتجاذب المتبادل بين الأيونات واماهتها وغيرها من العوامل تؤثر جميعا على مختلف خواص المحلول . ومن الممكن التعبير عن التأثير الكلى لهذه العوامل على أية خاصية من الخواص الثرموديناميكية من خلال معامل فاعلية الالكتروليت فى المحلول . ولهذا

الجدول ٣٦

معامل فاعلية γ كلوريد البوتاسيوم فى محلول مائى عند الدرجة ٢٥° م

التركيز الجزيئى الجرامى للمحلول m	معامل الفاعلية	
	حسب درجات التجمد	حسب ق . د . ك
٠,٠٠٥	٠,٩٤٠	٠,٩٢٦
٠,٠١	٠,٩٠٣	٠,٨٩٩
٠,٠٥	٠,٨٢١	٠,٨١٥
٠,١	٠,٧٧٩	٠,٧٦٤

يمكن تعيين كل من الفاعلية ومعامل الفاعلية عن طريق قياس الخواص المختلفة للمحاليل مثل درجات التجمد ودرجات الغليان وضغط البخار المشبع والضغط الأوزموزى والقوة الدافعة الكهربائية (ق .د .ك . electromotive force) للسلسلة الجلفانية (أنظر أدناه) وغيرها. وتعطى هذه الطرق قيما واحدة عمليا (أنظر الجدول ٣٦) .

فإذا قسنا أحد هذه البارامترات (درجة التجمد أو الضغط الاوزموزى مثلا)وحسبنا من النتائج الحاصلة معامل الفاعلية γ (أو الفاعلية a)أمكن بالاستعانة بهذه القيمة γ (أو a)تعيين الخواص الأخرى للمحلول . وبغض النظر هنا عن طرق الحساب نفسها ندرج فقط قيم معاملات الفاعلية لبعض الالكتروليتات عند تراكيز مختلفة للمحلول (الجدول ٣٧)وذلك من أجل إظهار درجة التباين بين الفاعلية وتركيز الالكتروليت فى حالات مختلفة .

يستخدم بشكل واسع أثناء دراسة الخواص الثرموديناميكية لمحاليل الالكتروليتات مفهوم قوة التأين I للمحلول . وتساوى هذه القوة نصف مجموع* جداءات تراكيز جميع الايونات الموجودة فى المحلول بمربع شحنتها n:

$$I = \frac{1}{2} \Sigma m_i n_i^2 \qquad \text{(XII.10)}$$

وهكذا عندما يحوى المحلول فى كل ١٠٠٠ جرام من الماء ٠,٠١ مول $Ca Cl_2$ و٠,١ مول $Na_2 SO_4$ نجد أن

$$I = \frac{1}{2}(0.01 \times 2^2 + 0.02 \times 1^2 + 0.2 \times 1^2 + 0.1 \times 2^2) = 0.33$$

وعندما يحتوى المحلول على أيونات متساوية الشحنة فقط (أى أن الالكتروليت أحادى ـ أحادى التكافؤ) فإن قوة التأين تساوى عدديا الكمية الجزيئية الكلية لهذه الايونات فى المحلول .

ولقد ثبت تجريبياً أنه من أجل المحاليل المخففة جداً يمكن البرهان بطريقة نظرية على صحة القاعدة التالية لقوة التأين : إن معامل فاعلية γ الالكتروليت فى المحلول يتعلق فقط بقوة تأين المحلول ، وعندما لا تتغير قيمة هذه القوة

* يسمى بقوة التأين أحيانا مجموع (وليس نصف مجموع)هذه الجداءات .

فإن المعامل يبقى ثابتا بغض النظر عن نوع الالكتروليتات الأخرى الموجودة فى المحلول . وهذه القاعدة تنطبق جيداً فى المحاليل المائية حتى القيمة $I = 0.02$ تقريباً .

الجدول ٣٧

المعاملات المتوسطة لفاعلية الالكتروليتات فى المحاليل المائية عند الدرجة ٢٥° م

التركيز الجزيئى الجرامى للمحلول m	معاملات متوسطة لفاعلية γ					
	HCl	NaCl	KCl	NaOH	H_2SO_4	Na_2SO_4
٠,٠٠٠	١,٠٠٠	١,٠٠٠	١,٠٠٠	١,٠٠٠	١,٠٠٠	١,٠٠٠
٠,٠٠١	٠,٩٦٥	٠,٩٦٥	٠,٩٦٥	—	٠,٨٣٠	٠,٨٨٧
٠,٠٠٥	٠,٩٢٨	٠,٩٢٨	٠,٩٢٧	—	٠,٥٣٩	٠,٨٨٧
٠,٠١	٠,٩٠٤	٠,٩٠٣	٠,٩٠٢	٠,٩٠٥	٠,٥٤٤	٠,٧١٤
٠,٠٢	٠,٨٧٥	٠,٨٧٢	٠,٨٦٩	٠,٨٧١	٠,٤٥٣	٠,٦٤٢
٠,٠٥	٠,٨٣٠	٠,٨٢٢	٠,٨١٦	٠,٨١٨	٠,٣٤٠	٠,٥٣٦
٠,١٠	٠,٧٩٦	٠,٧٧٨	٠,٧٧٠	٠,٧٦٦	٠,٢٦٥	٠,٤٤٥
٠,٢٠	٠,٧٦٧	٠,٧٣٥	٠,٧١٨	٠,٧٢٧	٠,٢٠٩	٠,٣٦٥
٠,٥٠	٠,٧٥٧	٠,٦٨١	٠,٦٤٩	٠,٦٩٠	٠,١٥٦	٠,٢٦٦
١,٠٠	٠,٨٠٩	٠,٦٥٧	٠,٦٠٤	٠,٦٧٨	٠,١٣٢	٠,٢٠١
٢,٠٠	١,٠٠٩	٠,٦٦٨	٠,٥٧٣	٠,٧٠٩	٠,١٢٨	٠,١٥٢
٣,٠٠	١,١٤٧	٠,٧١٤	٠,٥٦٩	٠,٧٨٤	٠,١٤٢	٠,١٣٧

بند ١٦٠ ـ الخواص الكيميائية لمحاليل الالكتروليتات : إن جميع الخصائص ، التى تتصف بها محاليل الالكتروليتات تظهر على أشد ما يمكن فى خواص تلك المحاليل ، التى تكون درجة التفكك فيها قريبة من الواحد .

ولهذا سندرس هنا خواص الالكتروليتات القوية ، التى تتفكك كليا فى محاليل مركزة تركيزاً غير كبير جداً .

إن المزية الهامة لهذه المحاليل هى أن الخواص الكيميائية للالكتروليت فيها تبدو وكأنها تتشكل من مجموع خواص الايونات المناظرة فى هذه المحاليل . وهذا واضح منطقيا ذلك لأنه عندما لاتوجد عمليا فى المحلول جزيئات غير متفككة فإنها لن تؤثر على خواص المحلول . وهذا يؤدى مثلا إلى ظهور خواص كيميائية جماعية تتصف بها كل الالكتروليتات التى تحتوى على أيون من نوع معين . فمثلا ، تحتوى جميع الكلوريدات وحامض الايدروكلوريك على أيون الكلور ، لذا فإنها تعطى جميعا الراسب AgCl عندما تتفاعل مع $AgNO_3$. تستخدم مثل هذه التفاعلات الجماعية بشكل واسع فى الكيمياء التحليلية . نذكر على سبيل المثال أن تأثير أيون الايدروجين هو السبب فى ظهور جميع الخواص الحمضية : كالقدرة على تغيير لون عباد الشمس أو برتقالى الميثيل (methyl orange) إلى اللون الاحمر أو تغيير لون الدلائل (indicators) الأخرى بصورة مناظرة ، والقدرة على إذابة بعض الفلزات مع انطلاق الايدروجين وتشكل ملح من جراء ذلك ومعادلة القواعد وغيرها . ويمكن التأكد من أن الحامض فى جميع العمليات المذكورة لايؤثر بأنيونه ولا بالجزىء غير المتفكك وإنما يؤثر بايون الايدروجين . وكلما ازداد تركيز أيونات الايدروجين ازداد وضوح جميع الخواص الحمضية للمحلول . وبصورة مماثلة نقول بأن جميع الخواص العائدة إلى القواعد تتحقق بفعل الايونات الايدروكسيلية . فكلما ازداد تركيز الايونات الايدروكسيلية اشتدت جميع الخواص القاعدية للمحلول . وينتمى إلى الخواص الجماعية أيضا لون المحلول الناجم عن وجود أيون ما (اللون الأزرق لايونات Cu^{2+} المميهة والاخضر لايونات Ni^{2+} المميهة أيضا) .

تنتمى الموصيلة الكهربائية والسعة الحرارية وبعض الخواص الاخرى إلى

الخواص التى تتجمع قيمها من خواص الايوناف فى المحلول غير أن مثل هذه الخاصية الجمعية تظهر بشكل أوضح عند المحاليل المخففة جدا فقط .

بند ١٦١ ـ جداء الذوبان : نفرض أن المحلول المشبع لإلكتروليت قوى ما من النوع B_2A_3 يوجد فى توازن مع بلوراته . عندئذ يمكن تمثيل هذا التوازن بالمعادلة :

$$B_2A_{3\,crys} \rightleftarrows 2B^{3+} + 3A^{2-}$$

ويساوى ثابت التوازن فى هذه الحالة :

$$K_{d,s} = \frac{a^2_{B^{3+}} \cdot a^3_{A^{2-}}}{a_{B_2A_3}} \qquad (XII.11)$$

حيث ترمز كل من $a_{B^{3+}}$ و $a_{A^{2-}}$ إلى فاعلية الأيون الموافق فى المحلول وترمز $a_{B_2A_3}$ إلى فاعلية الالكتروليت فى الراسب .

وبما أن $a_{B_2A_3}$ ثابتة عند كل درجة حرارة فإن البسط فى الطرف الأيمن من المعادلة الواردة أعلاه هو أيضا مقدار ثابت عند درجة الحرارة المعنية :

$$a^2_{B^{3+}} \cdot a^3_{A^{2-}} = L_s \qquad (XII.12)$$

يسمى الثابت L_s بجداء الذوبان .

وفى الحالة الخاصة المؤلفة من الكتروليت ثنائى ككلوريد الفضة مثلا نجد :

$$a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = L_s \qquad (XII.13)$$

حيث a_{Ag^+} و a_{Cl^-} فاعلية كل أيون فى المحلول .

عندما لا توجد فى المحلول الكتروليتات أخرى تعطى أيونات الفضة أو الكلور ، فإن $a_{Ag^+} = a_{Cl^-} = \sqrt{L_s}$ ، وفى حالة عدم وجود أية الكتروليتات أخرى فانه يمكن بعد الأخذ بعين الاعتبار ذوبانية كلوريد الفضة الضعيفة الانتقال من الفاعليات إلى التراكيز . وعندئذ .

$$c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-} = L_s \qquad (XII.14)$$

وتساوى ذوبانية كلوريد الفضة $c_{Ag^+} = c_{Cl^-} = \sqrt{L_s}$.

إذا أضفنا إلى محلول مشبع من كلوريد الفضة الكتروليتا يحوى أيونا مشتركا معه (كلوريد الصوديوم مثلا) فإن ازدياد التركيز الكلى للايونات Cl^- يسبب انخفاضا فى تركيز Ag^+ ولكن جداء تراكيزهما (وفى الحالة العامة جداء الفاعليات) يبقى محتفظا بقيمته السابقة. وبالنتيجة يتحول قسم من كلوريد الفضة الموجود فى المحلول إلى راسب، أى أن ذوبانيته ستنخفض. وتؤثر بصورة مماثلة اضافة أى الكتروليت آخر يحوى الإيون Cl^- (أو Ag^+). وتطبق هذه الظاهرة على نطاق واسع فى التحليل الكمى حيث يضاف من أجل إتمام ترسيب الأيون فائض من المادة المرسبة.

الجدول ٣٨

جداء الذوبان L_s لبعض الالكتروليتات الضعيفة

الذوبان فى الماء عند الدرجة ٢٥° م

المادة	L_s	المادة	L_s
$CaSO_4$	$10^{-5} \times 3{,}7$	$Al(OH)_3$	$10^{-33} \times 5$
$PbSO_4$	$10^{-8} \times 1{,}58$	AgI	$10^{-17} \times 8{,}3$
$Ca(OH)_2$	$10^{-6} \times 1{,}3$	$Zn(OH)_2$	$10^{-17} \times 4{,}5$
$Mg(OH)_2$	$10^{-12} \times 9$	FeS	$10^{-18} \times 5$
$AgCl$	$10^{-10} \times 1{,}8$	$Cr(OH)_2$	$10^{-17} \times 1$
$BaSO_4$	$10^{-9} \times 1{,}5$	PbS	$10^{-30} \times 8$
$Mn(OH)_2$	$10^{-13} \times 2$	$Fe(OH)_3$	$10^{-38} \times 6$

إن إضافة الكتروليت لا يحوى أيونات الكلور أو الفضة قد يؤثر على ذوبانية كلوريد الفضة فقط بتلك الدرجة، التى يؤدى بها ارتفاع قوة تأين المحلول إلى تغير معاملات الفاعليات وبالتالى فاعليتى الأيونين Ag^+ و Cl^-.

هنا وندرج فى الجدول ٣٨ قيم جداء الذوبان لبعض الألكتروليتات الضعيفة الذوبان.

مثال: تساوى ذوبانية كربونات الفضة (Ag_2CO_3) فى الماء $1{,}16 \times 10^{-4}$ مول / لتر عند الدرجة ٢٥°م. أحسب جداء ذوبانها عند هذه الدرجة. (يمكن هنا اعتبار تراكيز الأيونات مساوية لفاعلياتها نظرا لأن تركيز المحلول صغير جدا ولعدم وجود مواد مذابة أخرى).

الحل: نجد من معطيات المثال أن تركيز الأيونات CO_3^{2-} فى المحلول المشبع يساوى $c_{CO_3^{2-}} = 1{,}16 \times 10^{-4}$ جرام – أيون / لتر، أما تركيز الأيونات Ag^+ فأكبر منه بمرتين أى أن $c_{Ag^+} = 2{,}32 \times 10^{-4}$ جرام – أيون / لتر.

يمكن أن يمثل التوازن فى الجملة المدروسة بالمعادلة:

$$Ag_2CO_3 \rightleftarrows 2\,Ag^+ + CO_3^{2-}$$

ومن هنا نجد أن:

$$L = c_{Ag^+}^2 \cdot c_{CO_3^{2-}} = (2.32 \times 10^{-4})^2 \times (1.16 \times 10^{-4}) = 6.24 \times 10^{-12}$$

بند ١٦٢ – التفكك الالكتروليتى للماء: بالرغم من أن الماء يعتبر فى أكثر الأحيان مادة لا تتفكك عمليا إلى أيونات، إلا أنه فى الحقيقة يتفكك دوما بنسبة ضئيلة جدا حسب المعادلة التالية:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \qquad (XII.15)$$

وكما هو معروف (البند ٢٥)، فان أيونات الأيدروجين H^+ تشكل دائما فى الماء أيونات الأيدرونيوم H_3O^+. إلا انه مع علمنا بذلك سنتكلم للتبسيط، كما هى العادة، عن أيون الايدروجين H^+ حيث أن الكلام بهذه الصورة لن يؤثر على النتائج.

وفى المحاليل الحاوية على أحماض تؤثر أيونات الأيدروجين الناشئة عن هذه الأحماض على وضع التوازن فى التفاعل (XII.15) وتؤثر أيونات

الأيدروكسيل أيضا على هذا التوازن فى المحاليل الحاوية على قواعد . ويعين هذا التوازن بثابت التفكك الذى يعبر عنه فى الحالة العامة من خلال الفاعليات:

$$K_{d.e} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \qquad (XII.16)$$

هذا ويمكن من أجل المحاليل المخففة أو الماء النقى استبدال الفاعليات بالتراكيز :

$$K_d = \frac{c_{H^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{H_2O}} \qquad (XII.17)$$

يكون التوازن فى تفاعل تفكك الماء متزاحاً جدا باتجاه الماء غير المتفكك الأنه يتحقق بسهوله كبيرة مما يجعل التفاعل (XII.15) كثير الأهمية بالنسبة إلى العديد من خواص المحاليل المائية . ودرجة تفكك الماء ضعيفة جدا لذا فإننا لن نرتكب خطأ كبيرا إذا اعتبرنا فاعلية (أو تركيز) الجزيئات غير المتفككة a_{H_2O} (أو c_{H_2O}) ثابتة . فبجمع هذه القيمة مع ثابت التفكك تأخذ العلاقتان (XII.16) و (XII.17) الشكل التالى :

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_w \qquad (XII.18)$$

أو

$$c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K_w \qquad (XII.19)$$

حيث $K_w = K_{d.e} \cdot a_{H_2O}$ (أو $K_w = K_d \cdot c_{H_2O}$) . ويسمى هذا الثابت بالجداء الأيونى للماء .

يقاس كل من ثابت التفكك والجداء الأيونى للماء فى الوقت الحاضر بعدة طرق مختلفة عن بعضها البعض . وتتطابق نتائج هذه القياسات جيدا . هذا وندرج فى الجدول ٣٩ قيم الجداء الأيونى للماء عند درجات حرارة مختلفة .

يساوى الجداء الأيونى للماء عند الدرجة ٢٥°م $K_w = 1.008 \times 10^{-14}$. وبالنظر إلى أن $a_{H^+} = a_{OH^-}$ (أو $c_{H^+} = c_{OH^-}$)* فى الماء النقى وفى أى وسط محايد آخر لذا نجد فى الدرجة ٢٥°م أن :

$$c_{H^+} = a_{OH^-} = \sqrt{K_w} = 1.004 \times 10^{-7} \text{ (جرام ــ أيون فى اللتر)}$$

* هذا هو شرط التعادل .

الجدول ٣٩

الجداء الايونى K_w وتركيز الايونات c_{H^+} و c_{OH^-} فى الماء والدليل الايدروجينى pH للماء

°C	K_w	$c_{H^+} = c_{OH^-}$	pH
صفر	0.1139×10^{-14}	3.38×10^{-8}	٧,٤٧٢
١٨	0.5702×10^{-14}	7.64×10^{-8}	٧,١١٧
٢٥	1.008×10^{-14}	1.004×10^{-7}	٦,٩٩٨
٥٠	5.474×10^{-14}	2.339×10^{-7}	٦,٦٣١
١٠٠	5.9×10^{-13}	7.7×10^{-7}	٦,١٢

وتساوى عندئذ درجة التفكك :

$$a = \frac{a_{H^+}}{55.5} = \frac{1.004 \times 10^{-7}}{55.5} = 1.8 \times 10^{-9}$$

حيث $c_{H_2O} = 55.5$ أى عدد الجزيئات الجرامية من الماء فى لتر واحد عند الدرجة ٢٥°م .

لا تتساوى الفاعليتان a_{H^+} و a_{OH^-} فى الأوساط غير المحايدة : ولكنهما ، كما تدل المعادلة (XII.18) مرتبطتان ببعضهما فى جميع الظروف حيث تتناسب كل منها تناسباً عكسياً مع الأخرى . فعندما نضيف حامضاً إلى الماء نرفع تركيز أيونات الأيدروجين وبالتالى نرفع a_{H^+} ، ولكن يشتد عندئذ الاتجاه العكسى للتفاعل (XII.15) حيث يتحد قسم من أيونات H^+ المضافة مع كمية معينة من OH^- لتكوين جزيئات H_2O مما يؤدى إلى انخفاض a_{OH^-} . ويتحقق التوازن عندما يأخذ جداء هاتين الفاعليتين الأيونين نفس قيمته قبل إضافة الحامض . وعلى هذا الأساس فان أية زيادة فى تركيز أيونات الأيدروجين تسبب انخفاضاً مناظرا فى تركيز الأيونات الأيدروكسيلية ، وبالعكس .

بند ١٦٣ – تركيز ايونات الأيدروجين : يمكن استخدام العلاقة البسيطة بين هذه القيم للتعبير عن حموضة (acidity) وقلوية (alkalinity) الأوساط المختلفة . وتتعين الخواص الحامضية بالفعل الذى تقوم به أيونات الأيدروجين ، كما يمكن التعبير كميا عن حموضة الوسط بواسطة الفاعلية a_{H^+} . وبصورة مماثلة تماما تتعين الخواص القلوية بالفعل الذى تقوم به أيونات الأيدروكسيل كما يمكن التعبير كميا عن قلوية الوسط بواسطة الفاعلية a_{OH^-} . وبالنظر إلى تشابه العلاقة بين هذه المقادير فإنه يمكن استخدام أى مقدار منها للتعبير سواء عن حموضة أو قلوية الأوساط . ومن الواضح أن هذه المقادير متساوية فى هذه الحالة . ولقد اتفق على استخدام فاعلية ايونات الأيدروجين لهذا الغرض .

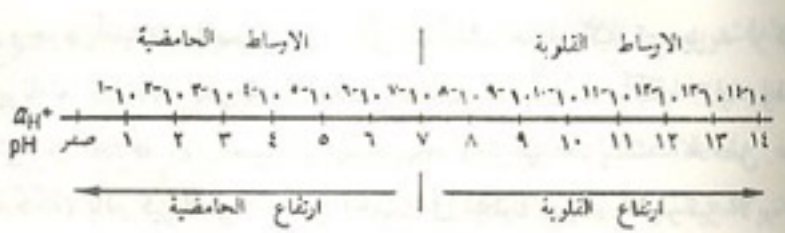
إن قيمة a_{H^+} فى الأوساط الحامضية أكبر منها فى الماء النقى ، وهى تزداد كلما ارتفعت الحموضة . وتكون قيمة a_{H^+} فى الأوساط القلوية أقل منها فى الماء النقى ، كما تنخفض كلما ارتفعت القلوية . وعمليا لا يستخدم المقدار a_{H^+} نفسه ، وإنما يستخدم عوضا عنه ما يسمى بالدليل الايدروجينى pH الذى يتعين بالعلاقة :

$$pH = - \log a_{H^+} \qquad (XII.20)$$

ومن أجل المحاليل المخففة :

$$pH = - \log c_{H^+} \qquad (XII.21)$$

إذن يعرف الدليل الايدروجينى بأنه مقدار يعبر عن فاعلية (أو تركيز) أيونات الايدروجين ، ويساوى عدديا اللوغاريتم العشرى السالب لهذه الفاعلية (أو للتركيز المعبر عنه بالجرام – أيون فى اللتر) . وهذا الدليل pH = ٧ فى وسط محايد عند الدرجة ٢٥°م ، وأقل من سبعة فى الأوساط الحامضية ويزداد انخفاضه كلما ارتفعت الحموضة . وهو أكبر من سبعة فى الأوساط القلوية ، ويزداد كلما ارتفعت القلوية (الشكل ١٣٩) .



الشكل (١٣٩) تركيز الايونات الايدروجينية والدليل الايدروجينى .

يجب ألا يغيب عن ذهننا أن صفة الحياد هذه تنطبق فقط على درجة الحرارة الواقعة حوالى الدرجة ٢٥°م . وتصلح المساواة $a_{H^+} = a_{OH^-}$ لجميع درجات الحرارة فى وسط محايد . بيد أن التفاعل (XII.15) هو تفاعل ماص للحرارة (ΔH = ١٣٣٣٧ سعر / مول أثناء التخفيف غير المحدود) ولهذا يتزاح توازنه نحو اليمين بارتفاع درجة الحرارة ، أى أن درجة تفكك الماء تزداد عندئذ . ينتج من ذلك أن تراكيز وفاعليات أيونات الايدروجين والايدروكسيل عند درجات أعلى وفى أى محلول أكبر منها عند الدرجة ٢٥°م وأقل عند درجات أخفض . ونذكر على وجه الخصوص أن pH = 7.97 فى وسط محايد وعند الدرجة صفر مئوية وتساوى pH=6.12 عند الدرجة ١٠٠°م .

بند ١٦٤ – المحاليل المنظمة buffer solutions : غالبا ما نحتاج أثناء العمل إلى محلول ذى دليل ايدروجينى ثابت لا يتغير كثيرا بفعل هذه المؤثرات أو تلك . وتعرف المحاليل المنظمة بأنها محاليل ذات تركيز ثابت لايونات الايدروجين وبالتالى تتمتع بـ pH معينة لا تتعلق بالتخفيف ، وتتغير تغيرا ضئيلا فقط عندما تضاف إلى المحلول كميات قليلة من حامض قوى أو مادة قلوية . وتتمتع مثل هذه الخواص المحاليل المؤلفة من حامض ضعيف أو قاعدة ضعيفة وملحهما .

لندرس على سبيل المثال المحلول المؤلف من حامض الخليك وأسيتات الصوديوم CH_3COONa . يعبر عن التوازن فى عملية تفكك الحامض بثابت التفكك

$$K_d = \frac{c_{CH_3COO^-} \cdot c_{H^+}}{c_{CH_3COOH}} \qquad (a)$$

إن وجود أسيتات الصوديوم ، التى تتفكك بنسبة كبيرة ، يزيد تركيز الايونات $c_{CH_3COO^-}$ لدرجة أن تفكك الحامض نفسه يخمد بأكمله عمليا . ولهذا يمكن فى العلاقة (a) استبدال c_{CH_3COOH} (تركيز جزيئات الحامض غير المتفككة) بالتركيز الكلى لحامض الخليك فى المحلول c_{acid} . أما تركيز الايونات الاسيتاتية $c_{CH_3COO^-}$ فيساوى عمليا $\alpha \cdot c_{salt}$ أى جداء درجة تفكك الملح بتركيزه فى المحلول . وبالنتيجة نحصل على :

$$c_{H^+} = K_d \frac{c_{acid}}{c_{salt}\,\alpha} \qquad \text{(XII.22)}$$

ومن الممكن فى حالة المحاليل المخففة اعتبار $\alpha = 1$.

تدل هذه العلاقة على أن c_{H^+} تتعلق ، بصورة رئيسية ، بنسبة تركيزى الملح والحامض . لذا فان تخفيف المحلول لا يؤثر تقريبا على قيمة c_{H^+}. والحقيقة أنه عندما ينخفض تركيز كل من الحامض والملح فى آن واحد من ٠,١ عيارى حتى ٠,٠٠١ عيارى ، يتغير pH المحلول من ٤,٦٣ إلى ٤,٧٣ فقط (يعود هذا التغير الطفيف فى pH المحلول إلى حدوث تغير ما فى درجة تفكك الملح) .

إن إضافة كميات قليلة من حامض قوى أو مادة قلوية قوية يؤثر تأثيرا ضعيفا نسبيا على pH المحلول . ويفسر ذلك بأنه عند إضافة الحامض ترتبط ايوناته الايدروجينية H^+ مع ايونات الملح الاسيتاتية وتتشكل عندئذ جزيئات غير متفككة من حامض الخليك ، وعندما تضاف مادة قلوية فان هذه المادة ترتبط بحامض الخليك متحولة إلى أسيتات مناظرة .

بند ١٦٥ — سرعات حركة الأيونات . أعداد الحمل الأيونى (transport number) : سنتكلم الآن عن مرور التيار عبر المحاليل حيث سنقتصر دراستنا هنا على مرور التيار من خلال حجم المحلول تاركين دراسة العمليات الالكترودية للباب التالى .

تهتز الايونات أو تتحرك عشوائيا فى المحلول عند عدم وجود مجال كهربائى خارجى ذلك لأن جميع اتجاهات الحركة متساوية عندئذ . وعند تطبيق مجال خارجى تبقى هذه الحركة العشوائية على ما هى عليها إلا أن أحد

الاتجاهات يصبح الاتجاه الغالب حيث أن تفوقه يزداد كلما ازداد تدرج (gradient) الجهد ، أى كلما ازداد هبوط التوتر على ١ سم . ويسمى مقدار هذا الانتقال الأفضلى نحو أحد الالكترودين سرعة حركة الايون، وتقدر هذه السرعة بالسم / ثانية .

وللمقارنة بين سرعات الايونات تنسب عادة هذه السرعات إلى تدرج الجهد المساوى ١ فلط / سم وتسمى فى هذه الحالة بالسرعات المطلقة . وبما أن السرعات تعتبر متناسبة مع تدرج الجهد لذا فان وحدة السرعة المطلقة هى $\frac{\text{سم}^2}{\text{فلط} \cdot \text{ثانية}}$. وهذه السرعات صغيرة جدا فى الظروف العادية إذ تعادل فقط ٠,٠٠٠٥ — ٠,٠٠٣ سم ٢ / (فلط · ثانية) (الجدول ٤٠) .

الجدول ٤٠

السرعات المطلقة v [سم٢ / (فلط · ثانية)] للايونات عند الدرجة ٢٥° م

الكاتيون	v_+	الانيون	v_-
H^+	٠,٠٠٣٦٢٠	OH^-	٠,٠٠٢٠٥٠
K^+	٠,٠٠٠٧٦٢	Cl^-	٠,٠٠٠٧٩١
Ag^+	٠,٠٠٠٦٤٢	NO_3^-	٠,٠٠٠٧٤٠
Na^+	٠,٠٠٠٥٢٠	HCO_3^-	٠,٠٠٠٤٦١
Ba^{2+}	٠,٠٠٠٦٥٩	$C_2H_3O_2^-$	٠,٠٠٠٤٢٤
Ca^{2+}	٠,٠٠٠٦١٦	ClO_4^-	٠,٠٠٠٧٠٥
Sr^{2+}	٠,٠٠٠٦١٦	SO_4^{2-}	٠,٠٠٠٨٢٧
Mg^{2+}	٠,٠٠٠٥٥٠	$Fe(CN)_6^{4-}$	٠,٠٠١١٤٠

تبرز فى الجدول القيمة الكبيرة لسرعة كل من أيون الايدروجين وايون الايدروكسيل . ويعود سبب تمتع الايونين بهذه القيمة الكبيرة

إلى حدوث تبادل بايونات الايدروجين بين ايونات الايدرونيوم H_3O^+ وجزيئات الماء ، وبين جزيئات الماء وايونات الايدروكسيل وذلك حسب المعادلتين التاليتين :

$$H_3O^+ + H_2O = H_2O + H_3O^+$$
$$H_2O + OH^- = OH^- + H_2O$$

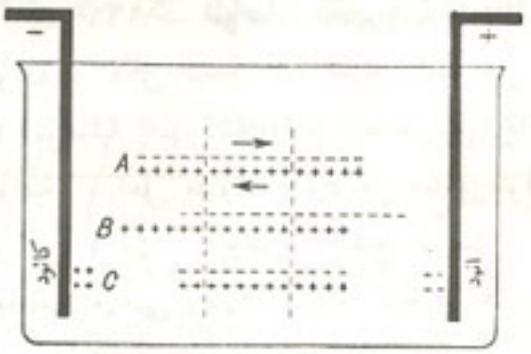
تجرى هذه العمليات بسرعة فائقة بحيث أن الزمن المتوسط لتواجد الايون H_3O^+ يعادل فى الظروف العادية حوالى 10^{-11} ثانية . وتكون هذه العمليات فى حالة عدم وجود مجال كهربائى خارجى غير موجهة فى الفراغ وتجرى فى جميع الاتجاهات بدرجة واحدة . إلا أنه تحت تأثير مجال خارجى يصبح أحد الاتجاهات هو الاتجاه الغالب ويزداد تفوقه على غيره كلما ازداد تدرج جهد المجال .

إن سرعتى حركة الكاثيون والانيون v_+ و v_- فى المحلول غير متساويتين فى الحالة العامة ، ولهذا فان الاهتمام موجه نحو المقادير المعبرة عن كمية الكهرباء ، التى تحملها ايونات من نوع معين . تسمى هذه المقادير باعداد حمل الايونات . ويرمز إليها بـ t_+ و t_- ، وتتعين بالعلاقتين التاليتين :

$$\left.\begin{aligned} t_+ &= \frac{v_+}{v_+ + v_-} \\ t_- &= \frac{v_-}{v_+ + v_-} \end{aligned}\right\} \qquad (XII.23)$$

ومن السهل الاقتناع بأن التباين فى سرعات حركة الانيونات والكاثيونات يؤدى إلى اختلاف فى كميات الكهرباء التى تحملها ، وأن هذا الاختلاف لن يؤثر على التعادلية الكهربائية للمحلول .

وبالفعل ، لنفرض أن المجال الكائن بين الالكترودين مقسم إلى ثلاث مناطق : المنطقة الكاثودية والمنطقة الانودية والحجم الداخلى للمحلول كما هو مبين على الشكل ١٤٠ . ونعتبر للتبسيط أن الالكتروليت الموجود فى المحلول يشكل كاثيونات وأنيونات متساوية الشحنة . ونفرض أن تركيز



الشكل (١٤٠) مخطط تعيين الحمل الايونى .

الالكتروليت ، وبالتالى تركيز ايونات كل نوع فيه ، فى اللحظة البدائية (قبل مرور التيار) واحد فى جميع المناطق الثلاث (الوضع A) .

ولكى يكون الأمر أكثر وضوحا نفرض أن السرعة المطلقة للانيونات أكبر بثلاث مرات منها عند الكاثيونات . ويتحقق هذا الفرض مثلا فى محاليل ايدروكسيد البوتاسيوم . ونفرض أيضا أن الايونات تتحرك على هيئة سلاسل . فعند مرور التيار تتحرك سلسلة الانيونات بسرعة أكبر بثلاث مرات من سرعة سلسلة الكاثيونات . وكما يظهر على الشكل (الوضع B) فإنه عندما يدخل فى المنطقة الكاثودية كاثيون واحد جديد تدخل فى المنطقة الانودية ثلاثة أنيونات جديدة . وفى نفس الوقت يخرج من المنطقة الانودية كاثيون واحد فقط بينما تخرج ثلاثة أنيونات من المنطقة الكاثودية (لا يتغير التركيز فى القسم الأوسط من المحلول) . وتتفرغ على الكاثود الكاثيونات الفائضة الموجودة فى المنطقة الكاثودية ، أما الانيونات الفائضة الموجودة فى المنطقة الانودية ، فتتفرغ على الانود ، علما بان كمياتها متساوية . ويظهر بالنتيجة أن جميع أقسام المحلول تحافظ على تعادليتها إلا أن تركيزى الالكتروليت فى المنطقتين الانودية والكاثودية قد تغيرا وأصبحا مختلفين (الوضع ج) . وإذا قسنا هذه التغيرات فى التركيز فى المنطقة الكاثودية Δc_{cat} والمنطقة الانودية Δc_{an} أمكن تعيين أعداد الحمل . وفى الحالات البسيطة تساوى نسبة انخفاض التركيز النسبة العكسية للسرعات المطلقة للايونات :

$$\frac{\Delta c_{cat}}{\Delta c_{an}} = \frac{v_-}{v_+} \qquad (XII.24)$$

بند ١٦٦ — الموصلية الكهربائية للمحاليل . الموصلية الكهربائية النوعية : يمكن التعبير عن قدرة المادة على توصيل التيار الكهربائى إما بالموصلية الكهربائية أو على العكس ، بالمقاومة . ويطلق اسم المقاومة النوعية r على مقاومة عمود من المادة طوله ١ سم ومساحة مقطعه العرضى ١ سم^2 . وعندما يتمتع الموصل ، الذى يبلغ طوله l سم ومقطعه العرضى s سم^2 بمقاومة كلية قدرها R فإن المقاومة النوعية r تتعين عندئذ بالعلاقة :

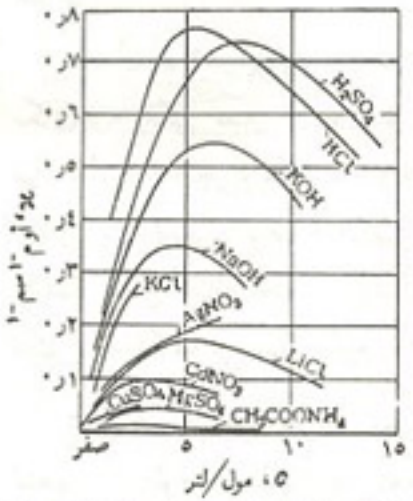
$$r = \frac{Rs}{l}$$

وفى الكيمياء الكهربائية تستخدم عادة الموصلية الكهربائيةالنوعية κ بدلا من المقاومة النوعية ، وهى تساوى مقلوب المقاومة النوعية : $\kappa = 1/r$. وبما أن r تقدر بالاوم × سم فإن وحدة قياس κ هى اوم$^{-1}$ × سم$^{-1}$.

إذن فالموصلية الكهربائية النوعية هى الموصلية الكهربائيةلعمود من المادة طوله ١ سم ومساحة مقطعه العرضى ١ سم^2 . والموصلية الكهربائية النوعية لهذا العمود من المادة تساوى الواحد ($\kappa = 1$) عندما تساوى مقاومته الكلية أوما واحدا .

وبما أن انتقال الكهرباء خلال المحلول يتم عن طريق حركة الأيونات فإن الموصلية الكهربائية النوعية للمحلول تزداد كلما ازداد تركيز الأيونات وازدادت سرعاتها المطلقة .فالماء النقى لا يوصل تقريباً التيار الكهربائى نظراً لتفككه الضعيف جداً . إلا أن قدرته على التوصيل تظهر عند إضافة دفعات أولية من الألكتروليت إليه وتزداد هذه القدرة كلما أضفنا دفعات جديدة وبشكل مواز لارتفاع تركيز الأيونات . ولكن عندما يصبح تركيز المحلول كبيراً إلى حد كاف (فى حالة الألكتروليتات الجيدة الذوبان) فإن درجة التفكك تنخفض بشدة بزيادة ذلك التركيز ، أو يتضاعف تأثير التجاذب المتبادل بين الأيونات فى محاليل الالكتروليتات القوية . وقد يصبح هذا التأثير أكثر شدة من تأثير ازدياد التركيز الكلى للالكتروليت فى المحلول . ففى هذه

الحالة تنخفض الموصلية الكهربائية النوعية للمحلول كلما ارتفع تركيز الالكتروليت .



الشكل (١٤١) تغير الموصلية الكهربائية النوعية بدلالة التركيز .

ويوضح الشكل ١٤١ العلاقات المشاهدة بالنسبة إلى بعض الالكتروليتات .

عند ارتفاع درجة الحرارة درجة واحدة تزداد κ بنسبة ٢ — ٢,٥ ٪ تقريباً وذلك نظراً لتناقص اماهة الايونات وانخفاض لزوجة المحلول .

وعندما يتغير الضغط تغيراً قليلا فإن الموصلية الكهربائية لا تتغير بدرجة ملحوظة . إلا أن الارتفاع الكبير فى الضغط يسبب انخفاضاً شديداً فى الموصلية الكهربائية . فنرى مثلا أنه عند ارتفاع الضغط حتى ٢٠٠٠ جوى تنخفض الموصلية الكهربائية النوعية لحامض الخليك حتى ٠,٦ من قيمتها الأصلية .

بند ١٦٧ — الموصلية الكهربائية المكافئة : لم يتسن اكتشاف أية قانونيات عامة بسيطة فى علاقة الموصلية الكهربائية النوعية بتركيز المحلول . وبهذا الصدد فقد تم الحصول على نتائج أكبر بكثير باستخدام قيمة الموصلية الكهربائية المكافئة λ التى أدخلها ر . لينتس . وتتعين هذه الموصلية بالعلاقة :

$$\left.\begin{aligned}\lambda &= \frac{\kappa}{c} \times 1000 \\ \lambda &= \kappa V \times 1000\end{aligned}\right\} \qquad \text{(XII.25)}$$

حيث c تركيز المحلول مقدرا بالجرام — مكافئ / لتر ، و $V = 1/c$ مقدار يرمز إلى مقلوب التركيز ويسمى بتخفيف المحلول وهو يساوى حجم المحلول

(باللترات) الذى يوجد فيه جرام – مكافئ واحد من الألكتروليت المذاب * .

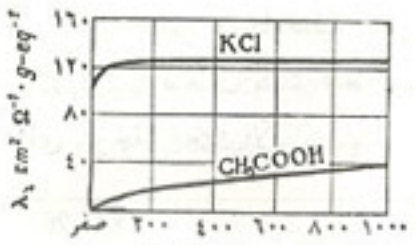
وبما أن $\varkappa$ تقدر بالاوم$^{-1}$. سم$^{-1}$ و $1000 \times V$ تقدر بالمليلتر / جرام – مكافئ فإنه يمكن تعيين أن وحدة قياس الموصلية الكهربائية المكافئة هى سم^2 . أوم$^{-1}$. جرام مكافئ$^{-1}$ (باعتبار أن ١ مليلتر = ١سم^3) . ويتعين الحد الاخير من تسمية الموصلية الكهربائية المكافئة نفسها . فبأخذ هذا الأمر بعين الاعتبار يمكن أحياناً اختصار الحد المذكور واعتبار أن وحدة قياس الموصلية الكهربائية المكافئة هى سم^2 . أوم$^{-1}$ (ويقصد بذلك لكل ١ جرام – مكافئ) .

يمكن تفسير المعنى الفيزيائى للموصلية الكهربائية المكافئة بالطريقة التالية . لنتصور أن الموصلية الكهربائية تتعين فى وعاء موشورى مرتفع ذى قاعدة مربعة مساحتها ١سم^2 . أما جدران الوعاء الأربعة ، فتتقسم إلى زوج رأسى متقابل مصنوع من صفائح بلاتينية تلعب دور الالكترودات وزوج آخر زجاجى . وعندما يوجد فى وعاء كهذا ١ مليلتر من المحلول فإن ارتفاع طبقته يعادل ١ سم ، وتساوى عندئذ الموصلية الكهربائية للمحلول كله الموصلية لكهربائية النوعية . واذا أضفنا إلى الوعاء كميات جديدة من المحلول نفسه ، فإن الموصلية الكهربائية الكلية ستزداد متناسبة مع ازدياد ارتفاع الطبقة ، وستكون الموصلية الكهربائية ، التى تنشأ عندما تضاف إلى الوعاء كمية من المحلول تحوى ١ جرام – مكافئ من الالكتروليت هى الموصلية الكهربائية المكافئة .

اذن فالموصلية الكهربائية المكافئة هى الموصلية الكهربائية لتلك الكمية من المحلول ذى التركيز المعين التى تحوى ١جرام – مكافئ من المادة المذابة والموجودة بين الكترودين تبلغ المسافة بينهما ١ سم . والموصلية الكهربائية المكافئة (سواء عند الألكتروليتات القوية أو الضعيفة) تزداد كلما ازداد التخفيف (أى كلما انخفض تركيز المحلول) وتبلغ قيمة معينة ما .

* يعبر أحيانا عن التخفيف بالمقدار $V = 1000\,v$ ، اى بعدد مليلترات المحلول التى تحوى ١ جرام – مكافئ من الالكتروليت المذاب .

يوضح الجدول ٤١ صحة هذه النتيجة بمعطيات تجريبية . ويمثل الشكل١٤٢علاقة الموصليةالكهربائية المكافئة بالتخفيف . أما القيمة الحدية المذكورة للموصلية الكهربائية المكافئة ، فتسمى بالموصلية الكهربائية أثناء تخفيف غير محدود ؛ أى عند تركيز لامتناه فى الصغر ، ويرمز اليها بـλ_0 (أو λ_∞) .وهى مقدار هام يعبر عن خواص الالكتروليت .



الشكل (١٤٢) تغير الموصلية الكهربائية المكافئة بدلالة تخفيف المحلول .

الجدول ٤١

الموصلية الكهربائية المكافئة [سم^2 / (اوم . جرام مكافئ)] عند بعض الالكتروليتات فى المحاليل المائية وعند الدرجة ٢٥° م

تركيز المحلول (جرام مكافئ / لتر)	$\frac{1}{2}H_2SO_4$	HCl	NH_4OH	KCl	$AgNO_3$	$\frac{1}{2}Na_2So_4$
~ ٠,٠٠٠٠	٤٢٩,٦	٤٢٦,١٦	٢٧١,٤	١٤٩,٨٥	١٣٣,٣٦	١٢٩,٩
٠,٠٠٠١	—	—	٩٣	—	—	—
٠,٠٠٠٥	٤١٣,١	٤٢٢,٧٤	٤٧	١٤٧,٨١	١٣١,٣٦	١٢٥,٧٤
٠,٠٠١	٣٩٩,٥	٤٢١,٣٦	٣٤	١٤٦,٩٥	١٣٠,٥١	١٢٤,١٥
٠,٠٠٥	٣٦٤,٩	٤١٥,٨٠	١٦	١٤٣,٥٥	١٢٧,٢٠	١١٧,١٥
٠,٠١	٣٣٦,٤	٤١٢,٠٠	١١,٣	١٤١,٢٧	١٢٤,٧٦	١١٢,٤٤
٠,٠٥	٢٧٢,٦	٣٩٩,٠٩	٥,١	١٣٣,٣٧	١١٥,٢٤	٩٧,٧٥
٠,١٠	٢٥٠,٨	٣٩١,٣٢	٣,٦	١٢٨,٩٦	١٠٩,١٤	٨٩,٩٨
٠,٥٠	٢٢٢,٥	٣٥٩,٢	—	١١٧,٢٧	—	—
١,٠٠	—	٣٣٢,٨	—	١١١,٨٧	—	—

إن التباين فى الموصلية الكهربائية المكافئة لمحاليل مختلفة التخفيف من الكتروليت ضعيف يتعلق فقط بعدد الأيونات المتشكلة عند تركيز مناظر ، أى بدرجة تفكك الألكتروليت * . وعلى هذا نجد :

$$\frac{\lambda_v}{\lambda_0} = \frac{\alpha_v}{\alpha_0} \qquad (XII.26)$$

وبما أن $\alpha_0 = 1$ فإن

$$\lambda_v = \alpha_v \lambda_0 \qquad (XII.27)$$

وإذا أخذنا بعين الاعتبار التفكك الكامل للالكتروليتات القوية فى المحاليل المختلفة التركيز ، فإنه يبدو لأول وهلة وكأن λ_v هذه المحاليل يجب أن تساوى λ_0 . ولكن هذا الأمر لا يحصل نظراً لأنه كلما ازداد تركيز الأيونات فى المحلول تناقصت المسافات الوسطية بينها مما يؤدى إلى اشتداد التجاذب المتبادل بينها . وبالنتيجة يتعذر انتقال كل أيون فى حجم المحلول وتنخفض الموصلية الكهربائية المكافئة λ كلما ازداد التركيز .

تتمتع الموصلية الكهربائية عند تخفيف لامتناه بالخاصة الجمعية المذكورة فى البند ١٦٠ ، ويعود السبب فى ذلك إلى أن هذه الموصلية تنتج من جمع الموصلية الكهربائية λ_+ الناجمة عن حركة الكاثيونات مع الموصلية الكهربائية λ_- الناجمة عن حركة الأنيونات :

$$\lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_- \qquad (XII.28)$$

وتدعى كل من λ_+ و λ_- بالموصلية الكهربائية الأيونية أو الحركية الأيونية ** (ionic mobility) . ويعبر عنهما بنفس وحدات λ [سم^2 / (أوم · جرام – مكافئ)] ، أى أنهما ينسبان إلى ١ جرام – مكافئ من الأيونات المعنية . وندرج فى الجدول ٤٢ قيم λ_+ و λ_- عند بعض الأيونات .

* تتغير الموصلية الكهربائية المكافئة تغيرا طفيفا بزيادة التخفيف كذلك نظرا لتغير السرعة المطلقة للايونات عندئذ .

** كثيرا ما يطلق اسم الحركية على المقدارين v_+ و v_- ، اما المقداران λ_+ و λ_- فيسميان عندئذ بالتوصيل الايونى أو الموصلية الكهربائية الايونية .

الجدول ٤٢

الموصلية الكهربائية الايونية (حركية الايونات) λ_+ و λ_-

عند الدرجة ٢٥° م [سم^2 / (أوم · جرام مكافىء)]

الكاثيون	λ_+	الأنيون	λ_-
H^+	٣٤٩,٨٢	OH^-	١٩٧,٦
K^+	٧٣,٥٢	Cl^-	٧٦,٣٤
NH_4^+	٧٣,٤	NO_3^-	٧١,٤٤
Ag^+	٦١,٩٢	ClO_4^-	٦٧,٣١
Na^+	٥٠,١١	HCO_3^-	٤٤,٤٨
$\frac{1}{2}Ba^{2+}$	٦٣,٦٤	CH_3COO^-	٤٠,٩
$\frac{1}{2}Ca^{2+}$	٥٩,٥٠	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	٨٠,٠
		$\frac{1}{3}Fe(CN)_6^{4-}$	١١٠,٥

من الممكن صياغة العلاقة (XII.28) على النحو التالى :

تساوى الموصلية الكهربائية المكافئة للالكتروليت عند تخفيف لامتناه مجموع الموصليات الكهربائية الأيونية (حركيات الايونات) .

يسمى هذا القانون بقانون استقلال حركة الأيونات فى المحاليل المخففة أو قانون جمع الموصلية الكهربائية عند تخفيف لامتناه . ويسمى أيضاً بقانون كولراوش .

تتناسب الحركيتان λ_+ و λ_- مع السرعتين المطلقتين لحركة الأيونات v_+ و v_- . ويمكن القول بأن حركيتى الأيونات عبارة عن السرعتين المطلقتين لحركة الاخيرة المعبر عنهما بوحدات الموصلية الكهربائية أى أن :

$$\lambda_- = Fv_- \text{ و } \lambda_+ = Fv_+$$

حيث F = ٩٦٤٨٧,٠ كولون (عدد فارادى) .

ويمكن وضع العلاقة (XII.28) بالشكل التالى :

$$\lambda_0 = F(v_+ + v_-) \qquad \text{(XII.29)}$$

أى أن الموصلية الكهربائية المكافئة عند تخفيف لامتناه تساوى جداء عدد فارادى بمجموع السرعتين المطلقتين للأيونات .

وأخيراً تتعلق حركية الأيونات بدرجة الحرارة ونوع المذيب .

بند ١٦٨ ــ الموصلية الكهربائية للالكتروليتات القوية : لندرس علاقة تغير الموصلية الكهربائية المكافئة لمحاليل الألكتروليتات القوية بتغير التركيز . فبالنظر إلى أن عدد الأيونات فى حجم محلول يحوى ١ جرام ــ مكافىء من الكتروليت معين لا يتغير فى هذه الحالة ، فإن تغير الموصلية الكهربائية المكافئة بتغير التركيز ينجم فقط عن تغير سرعة انتقال الأيونات . وعند تدرج معين للمجال الخارجى تتعلق هذه السرعة بالقوى التى تكبح انتقال الأيونات فقط . وأهم هذه القوى هو تأثير استرخاء الغلاف الأيونى وأثر الهجرة الكهربائية (electrophoretic effect) وقوى الاحتكاك . وسنقتصر دراستنا على القوتين الأوليين ذلك لأن تأثير الاحتكاك لا يحتاج إلى توضيح .

إن كل أيون فى المحلول محاط من حوله بأيونات تحمل شحنة معاكسة وتخلق حوله ما اتفق على تسميته بالغلاف الأيونى . و عندما ينتقل الأيون تحت تأثير مجال كهربائى خارجى فإنه يخرج جزئياً من هذا الغلاف ولكن المجال الكهربائى يظهر مرة أخرى فى وضع جديد للأيون . وتسمى سرعة إعادة إنشاء الغلاف الأيونى فى مكان جديد بزمن الاسترخاء . ويتناسب هذا الزمن بالنسبة إلى الكتروليت ثنائى موجود فى محاليل مخففة إلى حد كاف تناسباً عكسياً مع تركيز المحلول وتكافؤ الأيونات . وهو يساوى ٠,٦ × ١٠$^{-٩}$ ثانية فى محاليل الالكتروليتات الأحادية ــ أحادية التكافؤ التى يبلغ تركيزها ٠,١ عيارى ويساوى ٠,٦ × ١٠$^{-٧}$ ثانية فى نفس المحاليل ذات التركيز ٠,٠٠١ عيارى .

يدل هذا على أن الغلاف الأيونى لا يتجدد فجأة اذن ، فعندما يتحرك الأيون تكون تراكيز الأيونات ، التى تحمل شحنة معاكسة لشحنته ، والتى

تقع وراءه فى كل لحظة من الزمن أكبر من تراكيز الأيونات الموافقة التى تقع أمامه . وإن هذا اللاتماثل (asymmetry) فى الغلاف الأيونى يكبح حركة الأيون . ويسمى هذا الكبح بأثر الاسترخاء أو أثر اللاتماثل .

يتلخص أثر الهجرة الكيميائية (أو cataphoretic effect) فى أنه تحت تأثير مجال كهربائى تنتقل الأيونات نفسها المكونة للغلاف الأيونى برفقة جزيئات المذيب المتذاوبة معها باتجاه معاكس ، الأمر الذى يخلق كبحاً إضافياً فى حركة الأيون المذكور .

بند ١٦٩ ــ الموصلية الكهربائية للالكتروليتات الضعيفة : يمكن إيجاد العلاقة بين λ وتركيز المحلول من أجل الألكتروليتات الضعيفة بالطريقة التالية . لندرس حالة الكتروليت ضعيف ثنائى ما مثل أيدروكسيد الأمونيوم . يتعين ثابت تفكك هذا الألكتروليت بالمعادلة :

$$K_d = \frac{a^2}{1-a}\, c \qquad \text{(XII.30)}$$

وبما أن

$$a = \frac{\lambda_v}{\lambda_0}$$

فان

$$K_d = \frac{\lambda_v^2 c}{\lambda_0^2\left(1-\frac{\lambda_v}{\lambda_0}\right)} = \frac{\lambda_v^2 c}{\lambda_0(\lambda_0-\lambda_v)} \qquad \text{(XII.31)}$$

تسمح هذه العلاقة بربط ثابت التفكك بالموصلية الكهربائية مباشرة . وتوجد فى الجدول ٤٣ قيم K_d المحسوبة من نتائج قياسات الموصلية الكهربائية لحامض الخليك .

استخرج أوستفالد العلاقة (XII.31) ، وهى تسمى بمعادلة التخفيف أو قانون التخفيف لأوستفالد . وحسب ما ذكر أعلاه ، فإن هذه المعادلة لاتنطبق إلا على الالكتروليتات الضعيفة الاحادية ــ أحادية التكافؤ .

الجدول ٤٣

الموصلية الكهربائية المكافئة λ_V ودرجة التفكك α وثابت التفكك K_d لحامض الخليك فى محاليل مائيـة مختلفة التخفيف V (لتر / مول)

V	λ_V	$\alpha \times 10^2$	$K_d \times 10^5$
١٣,٥٧	٦,٠٨٦	١,٥٧٠	١,٨٤٥
٢٧,١٤	٨,٥٩١	٢,٢١٦	١,٨٥١
١٠٨,٦٥	١٦,٩٨	٤,٣٨٠	١,٨٤٩
٨٦٨,٤	٤٦,١٣	١١,٩٠	١,٨٥٠
٣٤٧٤,٠	٨٦,٧١	٢٢,٣٦	١,٨٥٥
٦٩٤٨,٠	١١٦,٨٠	٣٠,١٣	١,٨٧٠
∞	٣٩٠,٧٠	١٠٠,٠٠	—

بند١٧٠ ــ تطبيق طرق قياس الموصلية : تسمى طرق تعيين الموصلية الكهربائية بطرق قياس الموصلية . وتطبق هذه الطرق فى مجالات مختلفة .

تلعب الموصلية الكهربائية للمحلول ، قبل كل شىء ، دوراً كبيراً أثناء استخدام التحليل بالكهرباء فى الصناعة ذلك لأن استهلاك الطاقة الكهربائية أثناء التحليل بالكهرباء يعتمد عليها إلى حد كبير .

تطبق طرق تعيين الموصلية الكهربائية على نطاق واسع فى الابحاث المخبرية . إذ يمكن مثلا عن طريق قياس الموصلية الكهربائية تعيين نسبة الأملاح فى مختلف المحاليل أثناء تبخر الماء (فى ماء المراجل مثلا أوعند تركيز الحليب) . ويسمح قياس الموصلية الكهربائية بتعيين قاعدية الأحماض (basicity of acids) . ويمكن أن تستخدم طريقة قياس الموصلية مثلا من أجل تعيين ذوبانية الالكتروليتات الضعيفة اللذوبان وتعيين تركيز الالكتروليتات فى المحاليل عن طريق المعايرة (titration) . أما طرق تعيين

الذوبانية ، فتعتمد على أن المحلول المشبع للالكتروليتات الضعيفة الذوبان يمكن اعتباره محلولا مخففاً إلى ما لانهاية . فإذا قسنا الموصلية الكهربائية النوعية لمحلول كهذا وحسبنا من أجله الموصلية الكهربائية المكافئة استطعنا من هنا تعيين تركيز الالكتروليت أى ذوبانيته .

تحتل المعايرة الكوندكتومترية (conductometric titration) مكانة عملية كبيرة ، وهى تتلخص فى تعيين تركيز الالكتروليت فى المحلول عن طريق قياس الموصلية الكهربائية أثناء المعايرة . وتعتبر هذه الطريقة مهمة جداً فى حالة المحاليل المعكرة أو شديدة التلون حيث أنه من المستحيل فى أغلب الأحيان معايرة هذه المحاليل باستخدام الدلائل العادية .

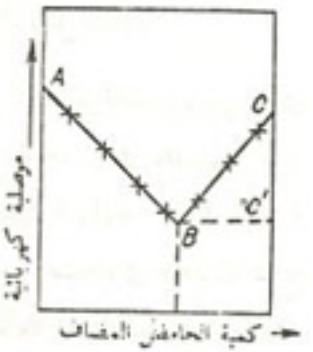
تقوم طريقة المعايرة الكوندكتومترية على أن الايونات الموجودة فى المحلول المضاف تتحد مع أيونات من الايونات الموجودة فى المحلول المعاير مكونة جزيئات لمركب ضعيف التفكك (مثال ذلك $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$) أورامادة ضعيفة الذوبان ($Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$) . وسيحتوى المحلول الناتج عندئذ عوضا عن الايونات التى تفاعلت على أيونات أخرى بكمية مكافئة. وعندما يوجد اختلاف فى حركية الايونات ، فإن هذا الاستبدال يؤدى إلى حدوث تغير فى الموصلية الكهربائية للمحلول . وهكذا فإنه عند معايرة محلول ايدروكسيد الصوديوم بمحلول حامض الايدروكلوريك تظهر عوضا عن الايونات OH^- فى المحلول أيونات Cl^- التى تتمتع بحركية أقل مما يؤدى إلى انخفاض الموصلية الكهربائية . ونرى مثلا أن الموصلية الكهربائية المكافئة لمحلول مخفف حداً من ايدروكسيد الصوديوم والمساوية لمجموع حركيتى الايونين Na^+ و OH^- تبلغ عند الدرجة ١٨°م :

$$\lambda_{0,NaOH} = 43.3 + 174 = 217.3$$

وفى لحظة التعادل الكامل لايدروكسيد الصوديوم بحامض الايدروكلوريك تبقى فى المحلول الايونات Na^+ و Cl^- فقط ، وتساوى الموصلية الكهربائية المكافئة للمحاليل عندئذ :

$$\lambda_{0,NaCl} = 43.3 + 65.3 = 108.6$$

إذن فعندما يضاف حامض الايدروكلوريك تدريجيا إلى المحلول تتغير الموصلية الكهربائية لهذا الأخير من ٢١٧,٣ حتى ١٠٨,٦ . وعند متابعة إضافة الحامض تزداد كمية الأيونات فى المحلول عن الكمية المكافئة حيث تظهر عندئذ أيونات H^+ السريعة الحركة . ولهذا تبدأ الموصلية الكهربائية بالازدياد إلى أن تبلغ قيمة مساوية لمجموع الموصليتين الكهربائيتين المكافئتين لحامض الايدروكلوريك وكلوريد الصوديوم . فإذا رسمنا مخططا بيانيا لتغير الموصلية الكهربائية مع تغير كمية الحامض المضاف بحيث نضع على محور السينات عدد المليمترات من الحامض المضاف وعلى محور الصادات الموصلية الكهربائية النوعية المقاسة حصلنا على مستقيمين متقاطعين AB و BC ، وتوافق نقطة تقاطعهما نقطة التكافؤ (الشكل ١٤٣) .



الشكل (١٤٣) معايرة قاعدة قوية بحامض قوى عن طريق قياس الموصلية

عند معايرة قاعدة قوية بحامض ضعيف يكون ازدياد الموصلية الكهربائية بعد بلوغها النهاية الصغرى ضعيفاً جداً ، وذلك لأنه بوجود فائض من الحامض الضعيف التفكك فى المحلول تظهر كمية قليلة من الايونات الحرة التى لا تستطيع رفع الموصلية الكهربائية كثيراً . ولهذا فإن الفرع BC' يتوضع فى هذه الحالة بشكل أفقى تقريبا . وتحدث حالات مماثلة عند معايرة حامض قوى بقاعدة ضعيفة .

وفى الختام نستعرض بايجاز المحاليل اللامائية . إن ظاهرة التفكك الكهربائى لا تقتصر على المحاليل المائية فقط .

ظهرت النظرية الكلاسيكية للاحماض والقواعد غير كافية فى الحالات الأكثر تعميما . ولقد انتشرت فى أول الأمر نظرية معممة للأحماض والقواعد وضعها برنستد (١٩٣٢) ، وفيما بعد تطورت نظرية الأحماض والقواعد فى أعمال أ. شاتنشتين وم. أوسانوفيتش ولويس وغيرهم ثم استمر تطورهم فى الفترة الأخيرة بفضل أعمال ن . ايزمايلوف . وتعتمد النظرية التى وضعها ن . ايزمايلوف على فكرة مفادها أن جزيئات الاحماض والقواعد والاملاح تتفكك تحت تأثير تذاوبها من قبل جزيئات المذيب .

وكان من نتيجة دراسة تأثير المذيبات على قوة الاحماض أن تم البرهان على أن هذا التأثير يتعين قبل كل شىء بدرجة قاعدية المذيب وبثابت عزله أيضا (بدرجة أقل) . فى هذه الحالة قد تختلف كثيراً نسبة قوة حامضين معينين فى مذيبات مختلفة . إذ نرى مثلا أن حامض فوق الكلوريك فى المحاليل المائية أقوى من حامض الايدروكلوريك فى حين لا يتحقق ذلك فى محاليلهما فى النشادر السائل .

الباب الثالث عشر

العمليات الالكترودية والقوى الدافعة الكهربائية

بند ١٧١ — مقدمة : سنستخدم بشكل واسع عند دراسة العمليات الالكترودية مقدار الفرق فى الجهود الكهربائية الذى يسمى اختصارا بفرق الجهود . إن الجهد الكهربائى الموافق لنقطة ما من الجسم يساوى ، كما هو معروف ، الشغل ، الذى تقوم به قوى المجال الكهربائى عند انتقال وحدة الكهرباء الموجبة من النقطة المذكورة إلى نقطة يعتبر جهدها مساويا الصفر ؛ ويساوى فرق الجهدين الموافقين لنقطتين ، الشغل المنجز عند انتقال الشحنة من نقطة إلى أخرى .

تنتمى إلى العمليات الالكترودية مجموعتان من العمليات المرتبطة ارتباطا وثيقاً فيما بينها. فالمجموعة الاولى تشمل عمليات ظهور فرق فى الجهود وبالتالى ظهور تيار كهربائى من جراء حدوث تفاعل كيميائى فى الخلايا الجلفانية مثلا . أما المجموعة الثانية ، فتتضمن العمليات الكيميائية المعاكسة للعمليات الأولى ، والتى تتم أثناء التحليل بالكهرباء. وتظهر هذه العمليات أثناء مرور التيار الكهربائى خلال المحلول ، كما ترتبط بانتقال التيار من موصل من نوع معين إلى موصل من نوع آخر .

إن هاتين المجموعتين من العمليات مجموعتان متعاكستان فى العديد من الحالات . ويعتبر المركم الرصاصى المعروف جيداً مثالا حيا على هذه العكوسية . فعندما يشحن هذا المركم بواسطة منبع خارجى يتم تفاعل كيميائى يجرى عند أستخدام المركم المشحون كمنبع للتيار فى الاتجاه العكسى ويحافظ على فرق فى الجهود ضرورى على الالكترودات .

كان م . لومونوسوف قد أشار إلى العلاقة بين الظواهر الكهربائية والعمليات الكيميائية . ولقد مهدت تجارب جلفانى السبيل نحو دراسة القوى الدافعة الكهربائية. وأوجد كل من أ.فولتا وف . بتروف وب.ياكوبى طرقا للحصول على منابع ثابتة للتيار ، كما اكتشف فارادى القوانين الكمية الاساسية للتحليل بالكهرباء .

أثبت فولتا (١٨٠٠) أنه يظهر على حد التماس بين فلزين فرق فى الجهود يسمى بفرق الجهود التلامسى . وحتى وقت قريب كان يعتقد بأن فرق الجهود التلامسى بين فلزين ضعيف جداً ولم يؤخذ بعين الاعتبار أثناء دراسة الخلايا الجلفانية. إلا أن تطور الطرق التجريبية أدى إلى الحصول على معطيات جديدة تؤكد أن هذا الفرق ليس صغيراً أبدا وقد يبلغ عدة فلطات .

يتعلق فرق الجهود التلامسى بين فلزين بنسبة قدرتيهما على فصل الالكترونات ويساوى الفرق فى الاشغال اللازمة لخروج الالكترون (البند ٥٠) .

بند ١٧٢ — القوى الدافعة الكهربائية : إن العمليات الألكترودية ، التى تجرى سواء فى الخلايا الجلفانية ، أو أثناء التحليل بالكهرباء ، مرتبطة دوماً بتغير شحنة الذرات (الأيونات) أو المجموعات الذرية ، أى أنها عبارة عن تفاعل أكسدة واختزال . فللحصول على تيار كهربائى ينبغى إجراء تفاعل أكسدة واختزال تحدث فيه عمليتا الأكسدة والاختزال كل على حدة (على الكترودات مختلفة) ، وبنتيجة ذلك تنتقل الألكترودات إلى حالات تصبح عندها جهودها الكهربائية مختلفة .

لنتصور أن صفيحة من فلز ما ، كالحديد مثلا ، مغمورة فى الماء . فى هذه الحالة تنفصل أيونات الحديد عن الفلز من جراء تأثير جزيئات الماء الشديدة القطبية وتبدأ بالانتقال إلى طبقة الماء المجاورة إلى سطح الصفيحة. وبنتيجة ذلك يظهر تجاذب استاتى كهربائى بين الأيونات ، التى انتقلت إلى

المحلول وصفيحة الفلز المشحونة بشحنة معاكسة . وهذا التجاذب يعرقل استمرار سير هذه العملية ، ويتحقق التوازن عندئذ فى الجملة . يظهر فرق ما فى الجهود بين الفلز والوسط المائى المحيط به . وبالنظر إلى عدم تساوى قدرة الفلزات المختلفة على التخلى عن الأيونات إلى الوسط المحيط وعدم تساوى قدرتها على الإماهة ، فإن فرق الجهود ، وبالتالى تركيز الأيونات فى المحلول يكون مختلفاً أثناء التوازن ، ويتعلق وضع التوازن ، قبل كل شىء ، بالنسبة بين كمية الطاقة اللازمة لفصل الأيون عن الفلز (شغل خروج الأيون) وكمية الطاقة المنطلقة أثناء اماهة الأيون .

لا يحدث مثل هذا التأثير المتبادل عند غمس الفلز فى الماء النقى فحسب وإنما يحدث فى المحلول أيضاً . وسندرس للتبسيط التوازن بين فلز ومحلول ملح ما لهذا الفلز . إن ارتفاع تركيز ايونات فلز معين فى المحلول يسهل كما يبدو عملية انتقال الأيونات من المحلول إلى الفلز ، وبالتالى يتحقق التوازن عند جهد آخر لشحنة الفلز . وستشحن الفلزات التى تتمتع أيوناتها بقدرة كبيرة على الانتقال إلى المحلول بشحنة سالبة فى هذا المحلول ولكن بدرجة أقل منها فى الماء النقى . أما الفلزات التى تتمتع أيوناتها بقدرة ضعيفة على مثل هذا النوبان ، فستشحن عندئذ بشحنة موجبة نظراً لأن الأيونات الموجبة الموجودة فى المحلول تتوضع على الفلز فى أول الأمر بسرعة أكبر من سرعة انتقال الأيونات من الفلز إلى المحلول .

يؤدى المجال الكهربائى ، الذى ينشأ عن شحنة الفلز فى المحلول المحيط بهذا الأخير إلى توزع غير منتظم للأيونات فى المحلول وبالقرب من الفلز . وعندما يكون الفلز مشحوناً سلبياً (الشكل ١٤٤) فإنه يجذب الكاتيونات الواقعة بالقرب منه فى المحلول حيث تتجمع حوله وخاصة فى الطبقة المتاخمة مباشرة لسطح الفلز . أما الأنيونات ، فيدفعها الفلز بعيداً عنه حيث



الشكل (١٤٤) الطبقة الكهربائية الثنائية.

ينخفض تركيزها بالقرب منه وخاصة فى الطبقة المجاورة مباشرة لسطح الفلز. وبالنتيجة يحصل المحلول الموجود بالقرب من الفلز على شحنة معاكسة بالإشارة لشحنة الفلز . وتتكون طبقة كهربائية ثنائية ، وتتصف هذه الطبقة بتوزع متباين للأيونات المختلفة الإشارة فى الطبقة السطحية من المحلول وبتوزع غير متساو للشحنات فى طبقة الفلز السطحية . وترتبط هذه الطبقة بفرق جهود معين (بقفزة للجهد) على السطح الفاصل بين الفلز والمحلول*

يتعلق سُمك هذه الطبقة فى المحلول بكل من تركيز المحلول وشحنة الفلز ودرجة الحرارة . وقد تتراوح قيمته ضمن مجال واسع جداً (من عدة انجسترمات إلى ميكرون) . وتتمتع هذه الطبقة فى المحلول ببناء انتشارى ، أى أن التركيز الفائض من الكاثيونات والنقص فى تركيز الأنيونات يتضاءل تدريجياً عند الإبتعاد عن سطح الفلز وذلك لأن التدافع المتبادل بين الكاثيونات وحركتها الحرارية يمنعان ارتفاع التركيز تحت تأثير المجال الكهربائى للمحلول . وغالباً ما تسمى هذه الطبقة فى المحلول بالطبقة الانتشارية** .

ومن الواضح أنه إذا شحن الفلز عند غمسه فى المحلول بشحنة موجبة ، فإن تركيز الكاثيونات فى الطبقة الانتشارية يكون أقل من تركيزها فى المحلول بينما يكون تركيز الأنيونات فيها أكبر من تركيزها فى المحلول .

وبالإضافة إلى الاختلاف المذكور فى تراكيز الأنيونات والكاثيونات ، فإن هناك عوامل أخرى قد تؤثر على تشكيل الطبقة الكهربائية الثنائية : مثال

* إن مفهوم السطح الفاصل هنا يشمل الطبقة الثنائية أيضا . فوجود طبقة ثنائية يؤدى إلى أن فرق الجهود على سطح التماس بين الفلز والمحلول يجب أن يختلف عن فرق الجهود على نفس السطح الفاصل ولكن بين النقاط الواقعة خارج حدود الطبقة الثنائية (على جوانبها الخارجية) . الا أن اعتبار هذا الاختلاف يخرج عن نطاق هذا الكتاب ، ولن نتعرض إليه فى المستقبل لاسيما وإنه لا توجد حتى الآن وجهة نظر متعارف عليها حول هذه المسائل .

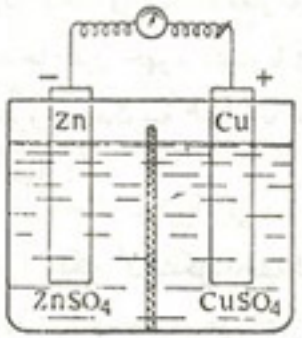
** تبرز أحيانا أثناء الدراسة طبقة المحلول المجاورة تماما لسطح الفلز وذلك لأن كاثيونات هذه الطبقة أشد ارتباطا مع الفلز وأقل تعلقا بالعمليات الانتشارية من الكاثيونات الاخرى . وفى مثل هذه الحالات تسمى الطبقة المذكورة بالطبقة الكثيفة .

ذلك الحالة عندما تستطيع جزيئات المذيب وايونات أو جزيئات المواد المذابة الامتزاز على سطح الألكترود .

ينبغى أن نأخذ بالحسبان أيضاً أن جميع الأيونات تتميه عند تفاعلها مع جزيئات الماء ، وأن المجال الكهربائى الذى يخلقه الألكترود ، وكذلك المجالات الكهربائية التى تنشأ عن الأيونات تؤثر على جزيئات الماء أيضاً حيث تساعد على توجيهها الموافق وتشوهها وتغير حالة وبنية الماء نفسه. ولا يتحقق التوازن فوراً أثناء هذه التغيرات وخاصة عند درجات الحرارة المنخفضة (البند ٦١) حيث أنه من المفروض أن يظهر الطابع الاسترخائى لهذا التوازن بصورة أكثر وضوحا . وعلاوة على ذلك ، فإن التأثير المتبادل نفسه بين الأيونات وجزيئات الماء يتغير تحت تأثير الحقل ، وهو ليس واحداً فى جميع نقاط الطبقة الثنائية .

هذا وإن مقدار شحنة الأيون ليس وحده الذى يؤثر على هذه التفاعلات المتبادلة بل إن أبعاد الأيون وخواصه الكيميائية تلعب دوراً مؤثراً فى هذا المجال أيضا .

إذن فعند غمس الفلز فى الماء أو فى محلول يحوى أيونات من هذا الفلز تتكون على السطح الفاصل بين الفلز والمحلول طبقة كهربائية ثنائية ويظهر فرق فى الجهود (قفزة الجهد) بين الفلز والمحلول . ويتعلق مقدار هذا الفرق فى الجهود بخواص كل من الفلز والمحلول ، وخاصة بتركيز أيونات هذا الفلز فى المحلول ، وبطبيعة التأثير المتبادل بين الجسيمات فى الطبقة الكهربائية الثنائية .



الشكل (١٤٥) مخطط الخلية الجلفانية .

بند ١٧٣ — الخلايا الجلفانية : لندرس جملة مؤلفة من فلزين ، هما الزنك والنحاس ، مغمورين على شكل صفيحتين فى محلولين من أملاحهما مفصولين بحاجز (الشكل ١٤٥).

يستطيع كل فلز أن يطلق فى المحلول كمية من الأيونات توافق توازنه مع المحلول . إلا أن جهدى الفلزين الموافقين لهذا التوازن غير متساويين . فالزنك يتمتع بقدرة على إطلاق الأيونات إلى المحاول أكبر من قدرة النحاس ،ولهذا فهو يحصل على شحنة سالبة أكبر .

وعند وصل الصفيحتين بسلك فإن الفرق بين جهديهما وكذلك تشكل فرق جهود تلامسى بين الفلزين Zn/Cu يؤديان إلى انتقال عدد مناظر من الألكترونات من الصفيحة الزنكية إلى الصفيحة النحاسية . وهذا يخرق توازن الطبقة الثنائية فى كلتا الصفيحتين ، ويخرج من الصفيحة الزنكية إلى المحلول عدد آخر من الأيونات Zn^{2+} بينما يتفرغ على الصفيحة النحاسية عدد مناظر من الأيونات Cu^{2+} . وعلى هذا الأساس يظهر من جديد فرق فى شحنتى الصفيحتين ينجم عنه انتقال الألكترونات من الصفيحة الزنكية إلى الصفيحة النحاسية واستمرار الانتقالات المذكورة أعلاه بالنسبة إلى الأيونات . وبالنتيجة تحدث عملية تلقائية تذوب فيها الصفيحة الزنكية وتتفرغ الايونات Cu^{2+} على الصفيحة النحاسية حيث ينفصل فلز النحاس . ينجم عن انتقال الألكترونات فى السلك من الصفيحة الزنكية إلى الصفيحة النحاسية تيار كهربائى . فإذا وصلنا السلك بجهاز لقياس التيار الكهربائى أمكن تعيين التيار المار فيه كمياً . ومن الممكن استخدام هذا التيار من أجل إجراء بعض العمليات المعينة . ومن ناحية أخرى إذا أدخلنا فى السلسلة مقاومة معينة استطعنا كبح العملية أو إيقافها كلياً. وعندما ندخل فرق جهود متساويا فى القيمة ومتعاكسا فى الاتجاه بغية سير العملية فى ظروف عكوسة عملياً فإنه يمكن تعيين الشغل الأعظم للعملية وظروف التوازن أيضاً .

يمكن أن تشكل الخلية الجلفانية ، التى تقوم على العملية المذكورة أعلاه ، مصدراً للحصول على التيار الكهربائى . ولقد تم اقتراح مثل هذه الخلايا فى منتصف القرن الماضى من قبل دانييل و ب . ياكوبى وغيرهما . ويعرف عدد كبير من هذا النوع من الخلايا الجلفانية .

تعرف الخلية الجلفانية بأنها جهاز يسمح بالحصول على تيار كهربائى ينشأ من جراء حدوث تفاعل كيميائى ما . أما فرق الجهد بين الكترودى الخلية ، فيتعلق إلى حد ما بالظروف ، التى يتعين فيها . ويكون الشغل الناتج عند إجراء تفاعل كيميائى ما فى درجة حرارة ثابتة أكبر ما يمكن عندما يجرى هذا التفاعل فى ظروف أقرب ما يمكن إلى الظروف العكوسة . فالشغل الكهربائى ، الذى يتم بواسطة خلية جلفانية يكون أكبر ما يمكن عندما تعمل الخلية فى ظروف قريبة جداً من الظروف العكوسة . فى هذه الظروف يكون فرق الجهد بين الكترودى الخلية الاعظم . ويسمى فرق الجهد الاعظم فى خلية ما (أى فرق الجهد عندما تعمل الخلية فى ظروف عكوسة) بالقوة الدافعة الكهربائية للخلية ويرمز اليها بـ ق.د.ك. وسنطلق اسم السلسلة الجلفانية على الجملة المتتابعة لجميع قفزات الجهد على سطوح فصل مختلفة توافق الخلية الجلفانية المعنية .

تعتمد كل سلسلة جلفانية اعتماداً أساسيا على تفاعلى أكسدة واختزال تحدث الاكسدة فيه (وهى ذوبان الزنك فى خلية ياكوبى) على أحد الالكترودات (الالكترود السالب) وتحدث الاختزال (وهو انفصال النحاس فى خلية ياكوبى) على الالكترود الآخر (الالكترود الموجب)*.

وهكذا يتوقف عمل خلية ياكوبى أساسا على التفاعل :

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu \quad \text{أو} \quad Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$$

يمكن أن يجرى هذا التفاعل تلقائيا فى الظروف العادية . وهذا واضح مثلا من أن فلز الزنك يطرد النحاس من محلول كبريتات النحاس . فى هذه الحالة تنتقل الالكترونات مباشرة من ذرات الزنك إلى أيونات النحاس . وتكون العملية فى مثل هذا التأثير المتبادل عملية لاعكوسة ولايستفاد من الشغل الذى قد يتحقق من جراء هذا التفاعل .

---

* سوف لا نستعمل تعبيرى الكاثود والآنود من أجل الكترودات الخلايا الجلفانية وذلك لأنه مع الأسف لايوجد حتى الآن اتفاق حول ذلك (باستثناء المسائل المتعلقة بصدأ الفلزات).

عندما نجرى التفاعل المذكور فى خلية جلفانية فإننا نفصل عمليتى الاكسدة والاختزال حيث تجرى كل منهما على الكترود مختلف .

تحدث أكسدة الزنك $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$ على الكترود سالب بينما يحدث اختزال النحاس $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ على الالكترود الموجب .

إن القوة الدافعة الكهربائية لأية خلية تعمل أو قادرة على العمل هى مقدار موجب أصلا . ولكن تظهر فى نظرية الخلايا الجلفانية حاجة ماسة إلى اعتبار التفاعلات الأساسية فى عمل الخلية تفاعلات عكوسة ، أى أنها قادرة على السير فى الاتجاهين المباشر والعكسى . ولهذا السبب يضاف شرط آخر يتعلق بإشارات القوة الدافعة الكهربائية للسلاسل الجلفانية .

من الطبيعى أن تنسب الإشارة الموجبة إلى القوة الدافعة الكهربائية لخلية تعمل بصورة طبيعية (أو قادرة على العمل بشكل طبيعى) أى إلى ذلك الاتجاه من التفاعل الذى تجرى فيه (أو يمكن أن تجرى) تلقائيا مع قدرتها على تحقيق شغل ما . ويرافق اتجاه التفاعل هذا انخفاض فى الجهد الايسوثرمى الموافق . وفى أغلب الأحيان يجب أن نأخذ بعين الاعتبار هنا طاقة جيبس G وذلك لأن الخلايا الجلفانية تعمل عادة عند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت .

تنسب الإشارة السالبة إلى القوة الدافعة الكهربائية للسلسلة الجلفانية الخاصة بالاتجاه العكسى لهذا التفاعل . وتدل هذه الإشارة على أن الخلية تستطيع العمل فقط عندما يتم التفاعل فى الاتجاه المعاكس للاتجاه المبين فى السلسلة . وستتمتع الخلية عندئذ بنفس قيمة القوة الدافعة الكهربائية فى حين ستختلف شحنتا الالكترودين بالإشارة . هذا وإن سير التفاعل فى الاتجاه المبين فى السلسلة لايمكن أن يشكل فى هذه الحالة مصدراً لشغل الخلية الجلفانية فحسب بل وإنه على العكس يتطلب صرف شغل من الخارج أى يحتاج إلى تطبيق ق.د.ك. من الخارج ، ويمكن أن يتم عن طريق التحليل بالكهرباء .

إن القوة الدافعة الكهربائية للخلية الجلفانية ، أى فرق الجهد المناظر بين الكترودى الخلية ، تساوى المجموع الجبرى لفروق (قفزات) الجهد الموجودة على سطوح الفصل بين مختلف الأطوار ، التى تتكون منها الخلية .

لنتفق الآن حول شكل كتابة السلاسل الجلفانية . تتألف خلية ياكوبى المذكورة أعلاه من الكترودين أحدهما نحاسى والآخر زنكى مغموسين على التوالى فى محلولى كبريتات النحاس و كبريتات الزنك . وسنكتب هذه السلسلة بالشكل التالى :

$$(-)\ Cu \mid Zn \mid Zn\,SO_4 \mid Cu\,SO_4 \mid Cu\ (+)$$

$$C_1 \qquad C_2$$

$$P_e \quad P_- \qquad P_d \quad P_+ \qquad \text{(XIII.1)}$$

نكتب جميع الاطوار ، التى تتألف منها الخلية بالتتابع فى سطر واحد كما تسجل جميع سطوح الفصل الموجودة بينها . ولقد اتفق أثناء الكتابة على وضع نفس الفلز فى نهايتى السلسلة وذلك للتعبير بشكل صحيح عن وجود فرق جهد تلامسى . ويرمز كل من P_e و P_- و P_d و P_+ إلى فرق الجهد الموافق لسطوح الفصل الموجودة . إذ ترمز P_e هنا إلى فرق الجهد التلامسى الذى يسمى غالبا فى نظرية الخلايا الجلفانية بالجهد التلامسى فقط . ويرمز P_d إلى فرق جهد غير كبير ينشأ على سطح التلامس بين محلولين يختلفان بنوع الالكتروليت المذاب أو بالتركيز ، وهو يسمى بفرق الجهد الانتشارى أو الجهد الانتشارى . أما فرق الجهد بين الالكترود والمحلول P_- و P_+ فيسمى بفرق الجهد الموافق لهذا الالكترود (يجب التفريق بين هذا الجهد والجهود الالكترودية الواردة فى البند ١٧٥) .

ولقد اتفق عادة عند كتابة السلسلة على وضع الالكترود السالب على اليسار والالكترود الموجب على اليمين .

إذا اعتبرنا أن القوة الدافعة الكهربائية للخلية موجبة أمكن بمقتضى ذلك اعتبار جميع فروق الجهد المستقلة —|+ موجبة واعتبار قفزات الجهد +|— سالبة . ولكن مع الأسف لاتوجد بعد طريقة موحدة بهذا الشأن ، إذ كثيرا

ما تستخدم طريقة للكتابة معاكسة للطريقة السابقة أو تستخدم طريقة أخرى ما . وهذا بالطبع ليس أمرا هاما من حيث الجوهر بشرط أن يجرى التقيد بطريقة واحدة للإشارات والكتابة من أجل جميع العناصر .

هذا وتساوى القوة الدافعة الكهربائية للسلسلة (XIII.1) :

$$E = P_+ + P_- + P_c + P_d \qquad \text{(XIII.2)}$$

بند ١٧٤ – السلاسل العكوسة واللاعكوسة: من الممكن صياغة الشروط الثرموديناميكية العامة للعكوسية عند تطبيقها على عمل الخلايا الجلفانية على النحو التالى . تعمل الخلية الجلفانية بشكل عكوس عند مراعاة الشرطين التاليين : (١) تكون قوتها الدافعة الكهربائية أكبر بمقدار لامتناه فى الصغر فقط من القوة الدافعة الكهربائية المطبقة عليها من الخارج والمعاكسة للقوة الأولى بالاتجاه (عكوسية شرط الشغل) ، (٢) يمكن توجيه التفاعل فى الخلية كليا فى الاتجاه المعاكس وذلك فى حال تطبيق قوة دافعة كهربائية على الخلية من الخارج بحيث تكون هذه القوة معاكسة فى الاتجاه للقوة الدافعة الكهربائية للخلية نفسها ولا تزيد عنها إلا بمقدار لامتناه فى الصغر (عكوسية السلسلة نفسها ، أى عكوسية التفاعلات الكيميائية التى تحدث على الالكترودات).

يجب التمييز بوضوح بين لاعكوسية عمل الخلية الناجمة عن ظروف عمل الخلية فقط (مع العكوسية المبدئية للسلسلة نفسها) ولاعكوسية السلسلة نفسها .

تعتبر السلسلة (XIII.1) عكوسة لأنها تحقق الشرط الثانى . وإذا ألحقنا بهذه السلسلة قوة دافعة كهربائية أعلى من القوة الدافعة الكهربائية للخلية ومعاكسة لها بالاتجاه فإنه تحدث عملية التحليل بالكهرباء حيث ينفصل الزنك من المحلول على أحد الالكترودين ويذوب النحاس على الالكترود الثانى أى أنه تحدث عمليات معاكسة لتلك العمليات التى تجرى عندما تعمل هذه الخلية بشكل طبيعى * .

* يمكن هنا اهمال اللاعكوسية الضئيلة الناجمة عن انتقال الايونات من محلول إلى آخر.

وكمثال على السلسلة اللاعكوسة نذكر السلسلة التى تختلف عن السلسلة المذكورة أعلاه فى أن الكتروديها مغموسان فى محلول كبريتات النحاس . فى هذه الحالة يبقى التفاعل الكيميائى الذى يتم أثناء عمل الخلية على ما هو عليه ، ولكن عندما تطبق قوة دافعة كهربائية أعلى من القوة الدافعة الكهربائية للخلية ومعاكسة لها بالاتجاه فإنه يتم على الالكترود الأيسر انطلاق النحاس وليس الزنك أى أنه تجرى عملية غير معاكسة لتلك التى تحدث أثناء عمل الخلية

لندرس الآن كيف تؤثر شروط عمل الخلية على العكوسية . ولنتذكر أنه عندما يجرى تفاعل ما بشكل عكوس عند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت فإن الشغل الناتج منه هو الشغل المفيد الأعظم للتفاعل W'_{max} (صفحة ٢٨٩) . ويساوى الشغل ، الذى تنجزه الخلية فى هذه الظروف جداء القوة الدافعة الكهربائية للخلية E بكمية الكهرباء المارة . سنسب جميع المقادير إلى تحول ذرة جرامية (gram — atom) واحدة من الخلية (أو تحول أيون جرامى gram—ion من الايونات المعقدة) . عندئذ تساوى كمية الكهرباء المارة $n_e F = 96487.0\, n_e$ coulombs (n_e شحنة الايون) . ومن هنا يساوى الشغل المنجز من قبل الخلية :

$$\boxed{W'_{max} = -\Delta G = n_e FE} \qquad \text{(XIII. 3)}$$

إذن تعبر القوة الدافعة الكهربائية للخلية عن الشغل المفيد الأعظم الذى يمكن أن تقوم به الجملة عندما يجرى فيها تفاعل كيميائى معين . وبمقتضى ذلك ، فإن القوة الدافعة الكهربائية للخلية تتعين بهذا الشغل الأعظم .

تدل العلاقة (XIII. 3) على أن E و ΔG (أو W'_{max}) يتناسبان تناسبا طرديا مع بعضهما البعض عند أية درجة حرارة وأى تركيز ومهما كان نوع المادة المصنوعة منها الالكترودات ونوع التفاعلات الحادثة ولكن

بشرط أن يكون عمل الخلية عكوسا . وعلى هذا الأساس يمكن أن تكون القوة الدافعة الكهربائية لخلية عكوسة مقياسا لتغير الجهد الايسوبارى فى التفاعل الذى يتم أثناء عمل هذه الخلية .

عند التعبير عن F بالكولونات نحصل على W'_m و ΔG بالجولات :

$$W'_m(\text{joules}) = -\Delta G\,(\text{joules}) = 96487 n_e E \qquad \text{(XIII.4)}$$

وللحصول على هذه القيم بالكالوريات ينبغى تقسيم جميع حدود المساواة (XIII.4) على 4.1840 (يرمز العدد 4.1840 إلى عدد الجولات المكافئ لكالورى واحد) :

$$W'_m\,(\text{cal}) = -\Delta G\,(\text{cal}) = 23060.9 n_e E \qquad \text{(XIII.5)}$$

يمكن تعيين E من أجل التفاعل $bB + dD \rightleftarrows qQ + rR$ وذلك بالاستعانة بقيمة ΔG من المعادلتين (VIII.21 a) و (VIII.32) :

$$-\Delta G = RT\,(\ln K_a - \ln \frac{a'^q_Q . a'^r_R}{a'^b_B . a'^d_D})$$

ومن هنا نحصل بالاعتماد على المعادلة (XIII.3) وعندما يمكن إهمال فرق الجهد التلامسى فى السلسلة المعنية ، على ما يلى :

$$E = \frac{W'_m}{n_e F} = -\frac{\Delta G}{n_e F} = \frac{RT}{n_e F}\left(\ln K_a - \ln \frac{a'^q_Q . a'^r_R}{a'^b_B . a'^d_D}\right) \qquad \text{(XIII.6)}$$

إذا رمزنا بالرمز E^0 إلى القوة الدافعة الكهربائية للخلية فى الظروف القياسية أى عندما $a'_B = a'_D = a'_Q = a'_R = 1$ وجدنا أن :

$$\boxed{E^0 = \frac{RT}{n_e F} \ln K_a} \qquad \text{(XIII.7)}$$

يسمى المقدار E^0 بالقوة الدافعة الكهربائية العادية (أو القياسية) للخلية . هذا ومن الممكن كتابة المعادلة XIII.6 على النحو التالى :

$$\boxed{E = E^0 - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{a'^q_Q \cdot a'^r_R}{a'^b_B \cdot a'^d_D}} \qquad \text{(XIII.8)}$$

إذا اعتبرنا من أجل التفاعل $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$ الذى يجرى فى خلية ياكوبى، أن شغل خروج الالكترون واحد عمليا عند الزنك والنحاس وأن فاعليتى النحاس والزنك الصلبين ثابتتان فإننا نحصل على :

$$W'_m = -\Delta G = RT\left(\ln K_a - \ln \frac{a'_{Zn^{2+}}}{a'_{Cu^{2+}}}\right) \qquad \text{(XIII.9)}$$

حيث ترمز $a'_{Zn^{2+}}$ و $a'_{Cu^{2+}}$ إلى فاعليتى الايونين Zn^{2+} و Cu^{2+} فى المحلول .

وتصبح عندئذ القوة الدافعة الكهربائية للسلسلة الجلفانية (XIII.1) مساوية :

$$E = E^0 - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{a'_{Zn^{2+}}}{a'_{Cu^{2+}}} \qquad \text{(XIII.10)}$$

حيث :

$$E^0 = \frac{RT}{2F} \ln K'_a$$

وبعبارة أخرى فإن E^0 تساوى القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية عند نسبة معينة من التراكيز يكون من أجلها $a_{Zn^{2+}} = a_{Cu^{2+}}$ (خاصة فى الظروف القياسية أى عندما $a_{Cu^{2+}} = 1,\ a_{Zn^{2+}} = 1$) .

إن القوة الدافعة الكهربائية E^0 لهذه الخلية تساوى ١,١٠٣ فلط عند الدرجة ٢٥°م . فاستنادا إلى العلاقة (XIII.3) يكون لدينا من أجل التفاعل الذى يجرى فى السلسلة (XIII.1) عند الدرجة ٢٥°م :

$$-\Delta G^0 = 2 \times 23060.9 \times 1.103 = 50.88 \text{ kcal}$$

ومنه

$$\log K'_a = \frac{-\Delta G^0}{2.303RT} = \frac{50.88 \times 1000}{1364.3} = 37.29$$

$$K'_a = \frac{a'_{Zn^{2+}}}{a'_{Cu^{2+}}} = 2 \times 10^{37}$$

إن نسبة الفاعليتين أثناء التوازن تساوى تقريبا النسبة بين التركيزين

وبالتالى فإنه من السهل استنادا إلى العلاقة الناتجة أن نصل إلى نتيجة مفادها أن التوازن فى هذا التفاعل متزاح جدا نحو اليمين بحيث يستطيع الزنك أن يطرد النحاس بأكمله عمليا من محلول ملحه .

وكما أشرنا أعلاه ، فإن الخلية الجلفانية لا تعمل بشكل عكوس إلا عندما تكون قوتها الدافعة الكهربائية معاكسة بالاتجاه للقوة الدافعة الكهربائية المطبقة عليها من الخارج وأكبر منها بمقدار لامتناه فى الصغر . ينتج من ذلك أنه فى هذه الظروف فقط يساوى الشغل الذى تنجزه الخلية الشغل الأعظم للتفاعل ويكون عندئذ فرق الجهد على الألكترودات أعظم . وكلما اختلفت ظروف الشغل الحقيقية عن الظروف المذكورة نقصت القوة الدافعة الكهربائية للخلية وازداد الاختلاف بين الشغل الناتج منها والشغل الأعظم للتفاعل .

سنقتصر دراستنا فى المستقبل على السلاسل العكوسة وعلى شغل الخلية فى الظروف العكوسة فقط .

بند ١٧٥ — الجهود الألكترودية والقوة الدافعة الكهربائية للخلايا الجلفانية : تتألف الخلية الجلفانية من نصفى خلية يحوى كل منهما الكتروداً واحداً . ومن الممكن تركيب خلايا جلفانية مختلفة جداً من أنصاف الخلايا هذه . ومع الأسف فلا توجد فى الوقت الحاضر طرق تجريبية أو نظرية لتعيين فروق الجهود الموافقة للألكترودات المستقلة . ولكن يمكن بدقة تعيين القوة الدافعة الكهربائية للسلسلة فقط أى المجموع الجبرى لفرقين من فروق الجهود هذه ، هما الجهد التلامسى والجهد الانتشارى ، وذلك حسب المعادلة (XIII.2) .

إلا أنه يكفى للأغراض العملية فى أغلب الحالات أن تتوفر لدينا مقادير شرطية تعبر عن جهود الكترودات مختلفة بالنسبة إلى جهد الكترود ما يؤخذ كالكترود قياسى . فإذا عرفنا هذه القيم من أجل نصفى خلية استطعنا تعيين القوة الدافعة الكهربائية للسلسلة المؤلفة منهما . وسنقتصر فيما بعد على دراسة محاليل الالكتروليتات المائية .

يستخدم دائما فى الوقت الحاضر الالكترود الأيدروجينى العادى* بمثابة الكترود قياسى من هذا النوع . أما المقدار الشرطى المعبر عن جهد الالكترود المدروس ، فتمثله القوة الدافعة الكهربائية للخلية الجلفانية المؤلفة من هذا الالكترود والالكترود الأيدروجينى العادى . ويسمى هذا المقدار بالجهد الالكترودى لهذا الالكترود (سنرمز إليه بالحرف E كما هو الحال بالنسبة إلى القوة الدافعة الكهربائية للسلسلة) .

كانت تستخدم فى أعمال العديد من المؤلفين حتى وقت قريب جملتان متعاكستان تختصان بإشارات الجهد الالكترودى . أما الآن فقد قام الاتحاد الدولى للكيمياء التطبيقية والبحتة (IUPAC) باتخاذ توصية بشأن اتباع جملة موحدة للإشارات . إذ اتفق على اعطاء الجهد الالكترودى إشارة مساوية لإشارة شحنة هذا الالكترود بالنسبة إلى الألكترود الأيدروجينى العادى .

فالجهد الألكترودى لالكترود معين هو مقدار يساوى جهد هذا الالكترود بالنسبة إلى الالكترود الأيدروجينى العادى** .

سوف نبين كيف تتعين علاقة مقدار الجهد الالكترودى E بتركيز الأيونات فى المحلول وذلك فى مثال الألكترود الزنكى الموجود فى محلول تساوى فيه فاعلية أيونات الزنك a_+ . فيما أن الجهود الألكترودية يمكن اعتبارها كحالة خاصة للقوة الدافعة الكهربائية للسلاسل الجلفانية لذا تنطبق عليها العلاقات المستخرجة فى البند ١٧٤ والعائدة للقوة الدافعة الكهربائية .

اتفق الآن أثناء كتابة السلاسل المستخدمة من أجل تعيين الجهد الألكترودى على كتابة الألكترود الأيدروجينى على اليسار . وعندئذ يكتب التفاعل الكيميائى

---

* فى الألكترود الايدروجينى العادى توافق تركيز ايونات الايدروجين فى المحلول الفاعلية $a_{H^+}=1$ كما يساوى ضغط الايدروجين فى العكور الغازى ١ جوى . ويحتمد عمل هذا الالكترود على التفاعل $\frac{1}{2}H_2=H^+ + e^-$ (للمزيد من التفاصيل انظر البند ١٧٦) .

** يشمل الجهد الالكترودى لالكترود معين فرق الجهد بين هذا الالكترود والالكترود الايدروجينى العادى وكذلك الجهد التلامسى المتناظر .

المناظر بشكل يحقق الشرط القائل بأن الأيونات الموجبة تمر خلال السلسلة من اليسار إلى اليمين بينما تمر الأيونات السالبة من اليمين إلى اليسار . فعندما يكون الجهد الألكترودى موجباً يتمتع التفاعل المذكور بـ ΔG سالبة ويساوى شغل الخلية عندئذ nFE . وإذا كان الجهد الألكترودى سالباً فى الظروف المعطاة فان التفاعل يستطيع السير تلقائيا فى الاتجاه العكسى فقط .

ولتعيين الجهد الالكترودى للزنك عندما تساوى فاعلية ايوناته فى المحلول a_+ يمكن الاستعانة بسلسلة جلفانية مؤلفة من نصفى خلية حدهما عبارة عن الألكترود الأيدروجينى العادى والآخر هو الألكترود الزنكى المراد تعيين جهده . تكتب هذه السلسلة بالشكل التالى :

$$Pt\ ,\ H_2\ |\ H^+\ :\ Zn^{2+}\ |\ Zn$$
$$a_{H^+} = 1 \qquad a_{Zn^{2+}} = a_+$$

توافق المعادلة التالية التفاعل ، الذى يجرى أثناء عمل الخلية الجلفانية :

$$Zn^{2+} + H_2 = Zn + 2H^+ \qquad (a)$$

أما العمليات الألكترودية ، التى تحدث على الألكترود الزنكى والألكترود الأيدروجينى فهى على التوالى :

$$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$$
$$H_2 = 2H^+ + 2e^-$$

الجهد الألكترودى للألكترود الزنكى يساوى عددياً القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية الجلفانية . وتتعلق إشارة الجهد الألكترودى فى الحالة العامة بنسبة تراكيز (أو بتعبير أدق الفاعليات) الأيونات فى المحلول . ويكون الجهد الألكترودى موجباً عندما تأخذ هذه التراكيز قيما يستطيع معها التفاعل فى الظروف المعطاة أن يجرى تلقائياً فى الاتجاه المباشر ($\Delta G<0$) . ويكون الجهد الألكترودى سالباً فى الحالة المعاكسة . ويوافق التفاعل (a) الحالة الأخيرة . وفى حدود التراكيز التى يمكن التوصل إليها فى الظروف العادية يستطيع هذا التفاعل أن يجرى تلقائياً فقط فى الاتجاه العكسى . وبمقتضى ذلك يكون الجهد الألكترودى للزنك سالباً فى الظروف العادية . فباستخدام

المعادلة (XIII.8) من أجل التعبير عن القوة الدافعة الكهربائية واعتبار أن فاعلية كل من فلز الزنك a_{Zn} وغاز الأيدروجين عند الضغط ١ جوى a_{H_2} وايونات الأيدروجين فى الالكترود الأيدروجينى العادى a_{H^+} تساوى الواحد ($a_{Zn} = a_{H_2} = a_{H^+} = 1$) نستطيع أن نكتب المعادلة ، التى تعبر عن علاقة الجهد الألكترودى لألكترود الزنك بفاعلية أيونات الزنك فى المحلول :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_+ \qquad (XIII.12)$$

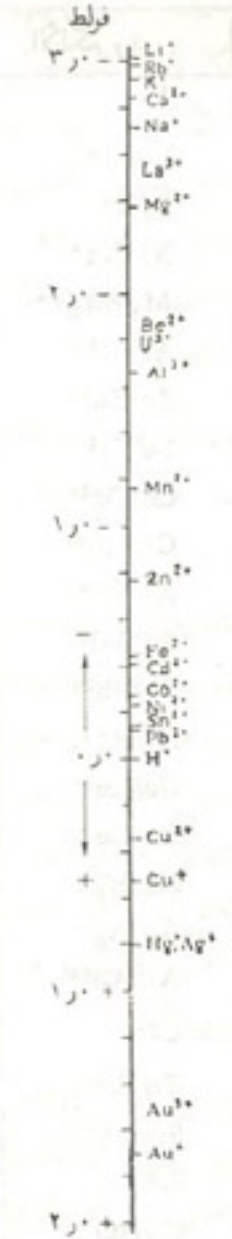
حيث E^0 الجهد الألكترودى للزنك عندما تساوى فاعلية أيوناته فى المحلول $a_{Zn^{2+}}=1$ ، وهو يسمى بالجهد العادى (أو القياسى) للزنك ويعتبر ثابتاً خاصا بهذا الفلز عند درجة الحرارة المعنية .

تنطبق المعادلات من النوع (XIII.12) على الفلزات الأخرى أيضا . وهى تعبر عن العلاقة بين الجهد الألكترودى E للألكترود وفاعلية الكاثيونات المناظرة فى المحلول وذلك عندما ترمز E^0 إلى الجهد العادى لهذا الألكترود .

يعرف الجهد العادى (القياسى) للألكترود بأنه الجهد الألكترودى عندما تساوى فاعلية الأيونات ، التى تتعين بها العملية الألكترودية ، الواحد الصحيح .

يمكن استبدال الفاعلية فى المعادلة (XIII.12) بالتركيز فى حالة المحاليل المخففة جداً . وغالباً ما يطلق على هذه المعادلة ، وهى بهذا الشكل ، اسم معادلة نرنست أو معادلة نرنست — تيورين .

ندرج فى الجدول ٤٤ الجهود الألكترودية العادية لبعض الألكترودات عند الدرجة ٢٥°م كما وتظهر هذه الجهود على الشكل ١٤٦ . وتجدر الإشارة إلى أن الجهد الألكترودى



الشكل (١٤٦) سلسلة الجهود .

الجدول ٤٤

الجهود الالكترودية العادية (القياسية) E^0 (فلط) فى الماء عند الدرجة ٢٥°م (متسلسلة الدفع الكهربائى) (electromotive series)

الألكترود	العملية الألكترودية	E^0
أ ـ الألكترودات العكوسة بالنسبة إلى الكاتيون		
Li/Li^+	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	٣,٠٤٥—
K/K^+	$K^+ + e^- \rightarrow K$	٢,٩٢٥—
Na/Na^+	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	٢,٧١٤—
Mg/Mg^{2+}	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	٢,٣٧—
Al/Al^{3+}	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	١,٦٦—
Zn/Zn^{2+}	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	٠,٧٦٣—
Fe/Fe^{2+}	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	٠,٤٤٠—
Cd/Cd^{2+}	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	٠,٤٠٣—
Co/Co^{2+}	$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	٠,٢٧٧—
Ni/Ni^{2+}	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	٠,٢٥٠—
Sn/Sn^{2+}	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	٠,١٣٦—
Pb/Pb^{2+}	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	٠,١٢٦—
H_2/H^+	$H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$	٠,٠٠٠٠
Cu/Cu^{2+}	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	٠,٣٣٧+
Cu/Cu^+	$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	٠,٥٢١+
Hg/Hg^+	$Hg^+ + e^- \rightarrow Hg$	٠,٧٩٨+
Ag/Ag^+	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	٠,٧٩٩+
Au/Au^{3+}	$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	١,٥٠+
ب ـ الالكترودات العكوسة بالنسبة إلى الأنيون		
Te/Te^{2-}	$Te + 2e^- \rightarrow Te^{2-}$	١,١٤—
Se/Se^{2-}	$Se + 2e^- \rightarrow Se^{2-}$	٠,٧٨—
S/S^{2-}	$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	٠,٤٨—
O_2/HO^-	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	٠,٤٠١+
Cl_2/Cl^-	$\frac{1}{2}Cl_2 + e^- \rightarrow Cl^-$	١,٣٦٠+
F_2/F^-	$\frac{1}{2}F_2 + e^- \rightarrow F^-$	٢,٨٧+

العادى لا يتعلق بنوع الفلز فحسب ، بل ويتعلق أيضاً بمقدار شحنة أيونات هذا الفلز فى المحلول (مثال ذلك Cu^+ و Cu^{2+}) .

وبناء على جملة الإشارات التى أخترناها ، فإن الجهد العادى السالب يعود إلى الألكترودات ، التى تشحن بشحنة سالبة بالنسبة إلى الألكترود الأيدروجينى العادى أى أن أيونات الفلز على هذا الألكترود تنتقل أثناء عمل الخلية المناظرة من الألكترود إلى المحلول . ينتج من ذلك أن انتقال أيونات الفلز من المحلول إلى الألكترود ، أى تحقيق العملية الألكترودية المذكورة فى الجدول ٤٤ ، يحتاج إلى تطبيق قوة دافعة كهربائية من الخارج تفوق الجهد العادى لهذا الألكترود ، أى أن هذا لا يتحقق إلا عن طريق التحليل بالكهرباء .

وبالمقابل ، فإن الجهد العادى الموجب يعنى أن الألكترود يشحن بشحنة موجبة بالنسبة إلى الألكترود الأيدروجينى العادى ، أى أن أيونات الفلز تنتقل أثناء عمل الخلية من المحلول إلى الألكترود .

إن اشارة شحنة الكترود ما يدخل فى هذه السلسلة الجلفانية أو تلك بالنسبة إلى الكترود آخر من هذه السلسلة يمكن أن تنطبق أو لا تنطبق مع إشارة جهده الألكترودى وذلك لأن الإشارة الأولى تتعلق بنوع الألكترود الآخر فى حين أن الجهد الألكترودى لا يتعلق بذلك وإنما يعود إلى سلسلة مؤلفة من هذا الألكترود والألكترود الأيدروجينى العادى. وبعبارة أخرى فإن جميع الجهود الألكترودية العادية (الجدول ٤٤) تختص بعمليات الاختزال . فعند جمع الكترودين من هذه الألكترودات فى خلية جلفانية تحدث عملية الأكسدة على أحدهما أثناء عمل الخلية بينما يحدث الاختزال على الألكترود الآخر .

وبمعرفة الجهود الألكترودية العادية E^0 يسهل بالاستعانة بالمعادلة (XIII.12) حساب الجهود الألكترودية للفلز فى محاليل مختلفة التركيز بشرط أن تكون فاعلية الألكتروليت بالنسبة إلى هذه التراكيز معروفة فى المحلول، أو أن يكون المحلول مخففاً جداً بحيث أنه يمكن عندئذ استعمال التراكيز بدلا من الفاعليات .

أثبت ا. فرومكين أن تشكل الطبقة الكهربائية الثنائية عند الحد الفاصل بين الفلز والمحلول يتوقف على مقدار وإشارة فرق الجهد بينهما ، فعندما تصبح شحنة الألكترود بالنسبة إلى المحلول مساوية الصفر تختفى الطبقة الايونية الثنائية . ولقد أطلق على الجهد الألكترودى لهذا الألكترود (ذى الشحنة الصفرية) والمنسوب ، كالمعتاد ، إلى الألكترود الأيدروجينى العادى اسم جهد الشحنة الصفرية . وهو يساوى القوة الدافعة الكهربائية لسلسلة جلفانية مؤلفة من هذا الألكترود (ذى الشحنة الصفرية) والألكترود الأيدروجينى العادى . وندرج فى الجدول ٤٥ قيم جهد الشحنة الصفرية عند بعض الألكترودات . أما فرق جهد الشحنة الصفرية لألكترودين ، فيتعلق بفرق الجهد التلامسى بين الفلزين المناظرين .

الجدول ٤٥

جهد الشحنة الصفرية $E_{z.c}$ (فلط) لبعض الفلزات والجرافيت فى المحاليل المائية عند درجة حرارة الغرفة

نوع الالكترود	$E_{z.c}$	نوع الالكترود	$E_{z.c}$
Cd	٠,٩ —	Hg	٠,٢٠—
Tl	٠,٨ —	graphite	٠,٠٧—
Ga	٠,٨٠—	Ni	٠,٠٦—
Pb	٠,٦٩—	Ag	٠,٠٥+
Zn	٠,٦٣—	Te	٠,٦١+

وقد لعبت هذه الأبحاث دوراً هاما فى فهم بناء الطبقة الكهربائية الثنائية فهماً صحيحاً وتوضيح دور فرق الجهد التلامسى أيضاً .

من السهل أن تتعين القوة الدافعة الكهربائية لأية خلية عند إهمال الجهد الانتشارى بالفرق بين الجهدين الالكترودين :

$$E=(E^0_2+\frac{RT}{n_{e,2}F}\ln a_2)-(E^0_1+\frac{RT}{n_{e,1}F}\ln a_1) \quad \text{(XIII.13)}$$

$$E=E^0+\frac{RT}{F}\ln\frac{a_2^{1/n_{e,2}}}{a_1^{1/n_{e,1}}} \quad \text{(XIII.14)}$$

حيث $E^0=E^0_2-E^0_1$ وهى تعبر عن القوة الدافعة الكهربائية للخلية عندما تساوى فاعليتا الايونات فى المحلول $a_1=1$ و $a_2=1$ وتسمى بالقوة الدافعة الكهربائية العادية (أو القياسيه) لهذه الخلية .

وعندما تكون تكافؤات الأيونات متساوية تصبح المعادلة (XIII.14) أبسط وتأخذ الشكل التالى :

$$\boxed{E=E^0+\frac{RT}{n_eF}\ln\frac{a_2}{a_1}} \quad \text{(XIII.15)}$$

وفى حالة المحاليل المخففة يمكن وضع التراكيز بدلا من الفاعليات فى هذه المعادلة .

وتساوى قيمة كل جهد الكترودى عادى فى السلسلة (XIII. 1) ما يلى:

$$E^0_1=E^0_{Zn^{2+}}=-0.763\ \text{V}\ ,\ E^0_2=E^0_{Cu^{2+}}=0.34\ \text{V}$$

ومن هنا تساوى القوة الدافعة الكهربائية للخلية :

$$E^0=0.34-(-0.763)=1.103\ \text{V}$$

تختلف القيمة التجريبية E^0 = ١,٠٨٧ فلط عن القيمة المحسوبه بمقدار ٠,٠١٦ فلط وذلك لأننا لم نأخذ بعين الاعتبار الجهد الانتشارى .

إذا علمنا القوة الدافعة الكهربائية لسلسلتين يتساوى فيهما أحد الالكترودين فان الفرق بين هاتين القوتين (أو مجموعهما وذلك حسب الإشارة) يعطى القوة الدافعة الكهربائية لسلسلة مؤلفة من الالكترودين الآخرين فى هاتين السلسلتين . لنأخذ مثلا السلسلتين الآتيتين* :

$$Zn\ |\ ZnSO_4\ |\ CdSO_4\ |\ Cd \qquad \text{(a)}$$

* بما أن فرق الجهود الالكترودية يتضمن فرق الجهد التلامسى فإنه يمكن عند كتابة السلسلة فى مثل هذه الحالات عدم الاشارة إلى سطح الفصل الموافق للجهد التلامسى مع الاخذ بعين الاعتبار أنه موجود .

$$Cd \mid CdSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu \qquad (b)$$

تساوى القوة الدافعة الكهربائية لكل منهما :

$$E_a = E_{Cu^{2+}} - E_{Zn^{2+}} \quad ; \quad E_b = E_{Cu^{2+}} - E_{Cd^{2+}}$$

ومن هنا يمكن تعيين القوة الدافعة الكهربائية لسلسلة :

$$Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu \qquad (c)$$

وهى تساوى

$$E_c = E_a + E_b = E_{Cu^{2+}} - E_{Zn^{2+}} \qquad (XIII.16)$$

تستخدم هذه العلاقة بشكل واسع عند تعيين القوى الدافعة الكهربائية لمختلف الخلايا وتتوقف عليها فى حقيقة الأمر أفضلية الالكترود الصفرى الشرطى .

ننتقل الآن إلى دراسة بعض أنواع وأشكال الالكترودات والسلاسل حيث ستتعرف مسبقا على تصنيفها والمصطلحات الخاصة بها .

إن جميع الالكترودات التى تعرفنا عليها حتى الآن تعمل على أساس تبادل الكاثيونات بين الالكترود والمحلول . وتسمى مثل هذه الالكترودات بالالكترودات العكوسة بالنسبة إلى الكاثيون . وبالمقابل توجد الكترودات عكوسة بالنسبة إلى الأنيون (Cl^- ، Br^-) .

يفرق بين الالكترودات من النوع الأول والثانى ، إذ تطلق تسمية الألكترودات من النوع الأول على جمل يمكن أن يختلف فيها تركيز الأيونات فى المحلول حيث يعتبر الالكترود عكوسا بالنسبة إلى هذه الأيونات. أما تسمية الالكترودات من النوع الثانى ، فتطلق على الجمل التى يكون فيها فلز الالكترود (Ag مثلا) مغطى بملح لهذا الفلز ضعيف الذوبان (AgCl) وموجود فى محلول يحوى الكتروليتا جيد الذوبان ومؤلف من نفس الانيونات . وسندرس عمل هذا الالكترود فى البند ١٧٧ فى مثال الالكترود الكالوميلى أو الزئبقى (calomel electrode) . وتوجد الكترودات أخرى لا تتبادل الأنيونات والكاثيونات مع المحلول وإنما تؤمن إعطاء وأخذ الالكترونات الضرورية لتفاعل الأكسدة والاختزال الذى يجرى بين المواد المذابة فى المحلول . وتسمى مثل هذه الالكترودات بالكترودات الأكسدة والاختزال .

تعمل الخلايا المؤلفة من الكترودين (من هذا النوع أو ذاك من الأنواع المذكورة) على حساب التفاعلات الكيميائية . ولهذا تنطوى جميعها غالبا تحت اسم عام هو الخلايا الكيميائية . وهناك أيضا خلايا يتوقف عملها فقط على اختلاف تركيز الالكتروليت فى مختلف مناطق المحلول (عندما تكون الالكترودات من مادة واحدة) أو اختلاف تركيز الالكترودات نفسها (المغموسة فى محلول واحد)* . وتسمى هذه الخلايا بخلايا التركيز وينشأ التيار فيها من جراء تساوى التركيز فى مختلف مناطق المحلول أو على الالكترودات المختلفة .

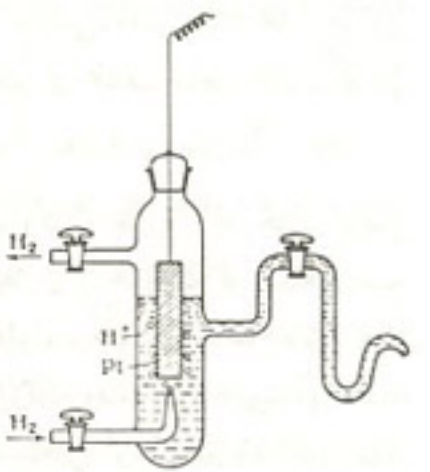
هناك مجموعة خاصة تدعى بالالكترودات الغازية . إذ يكون الموصل فيها مصنوعا من مادة خاملة (كالبلاتين والجرافيت أو غيرها) تشبع باستمرار بغاز يتبادل الايونات مع المحلول . والالكترودات الغازية يمكن أن تكون عكوسة بالنسبة إلى الكاثيون (الالكترود الايدروجينى) أو عكوسة بالنسبة إلى الانيون (الالكترود الأكسيجينى أو الالكترود الكلورى).

قبل اكتشاف مولدات الكهرباء كانت الخلايا الجلفانية أحد المصادر السهلة المنال للحصول على التيار الكهربائى . وبعد أن اكتشفت وطبقت عمليا منابع التيار الميكانيكية أصبح بالإمكان الحصول على الطاقة الكهربائية بكميات كبيرة وبتكلفة رخيصة جدا بحيث أن الخلايا الجلفانية حافظت على أهميتها كمنابع للتيار فى بعض الأجهزة الإضافية فقط مثل البطاريات الجافة والمركمات وما شابه ذلك . إلا أنه فى السنوات الأخيرة ازداد الاهتمام من جديد بالخلايا الجلفانية كمنابع للتيار الكهربائى وذلك بنتيجة تراكم

* مثال ذلك ملغمات (amalgams) فلز معين مختلفة بالتركيز .

معلومات تجريبية غنية جديدة تتعلق بحل مشكلة ما يسمى بالخلية الوقودية (fuel cell) . ويقصد بهذا التعبير الخلايا الجلفانية التى يمكن بواسطتها تحويل الطاقة المنطلقة أثناء تفاعل أكسدة الوقود إلى تيار كهربائى مباشرة . ولقد اقترح فكرة هذه الخلية لأول مرة ب . يابلوتشكوف (١٨٧٧). وفى الوقت الحاضر تجرى أبحاث تهدف إلى إيجاد أنواع من هذه الخلايا مقبولة من الناحية التكنيكية . وعندما تحل هذه المشكلة بشكل إيجابى فإن معامل كفاية الخلية يمكن أن يكون أكبر بكثير من معامل كفاية عملية حرق الوقود فى أفران المراجل البخارية أو اسطوانات المحركات .

بند ١٧٦—الالكترود الأيدروجينى: يتألف هذا الالكترود عادة من صفيحة بلاتينية مبلتنة* (platinized) ومغموسة فى محلول يحوى ايونات الايدروجين ويحيط بها تيار من الايدروجين الغازى. ويمثل الشكل ١٤٧ نموذجا من نماذج الالكترود الايدروجينى الشائعة الاستعمال .



الشكل (١٤٧) الالكترود الايدروجينى .

يحدث التفاعل التالى فى الالكترود الايدروجينى :

$$\tfrac{1}{2}H_2 \rightleftarrows H^+ + e$$

وهذا التفاعل يشبه التفاعلات التى تجرى على سطح الالكترودات الفلزية والعكوسة بالنسبة إلى الكاثيون . ويلعب البلاتين هنا دور موصل خامل فقط ، ويمكن استبداله بالبلديوم أو الاريديوم أو الذهب أو بعض الفلزات الأخرى . يتعلق الجهد الالكترودى لهذا الالكترود بتركيز ايونات

* البلتنة هى عملية تغطية السطح بطبقة من أسود البلاتين (platinum black) أى بطبقة من البلاتين شديد التشتت تحضر عادة بطريقة الكتروليتية على الصفيحة نفسها مباشرة .

الايدروجين فى المحلول وضغط الايدروجين فى الطور الغازى ودرجة الحرارة أيضا .

وعند ثبات الضغط $p_{H_2} = 1\text{atm}$ يكون :

$$E_{H^+} = E^0_{H^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \qquad \text{(XIII.17)}$$

ومن الممكن أن نكتب من أجل الضغط الآخر p_{H_2} :

$$E_{H^+} = E^0_{H^+} + \frac{RT}{F} (\ln a_{H^+} - \tfrac{1}{2} \ln p_{H^2}) \qquad \text{(XIII.18)}$$

يمكن استخدام الالكترود الايدروجينى عند أية ضغوط للايدروجين ومهما كانت تراكيز ايونات الايدروجين فى المحلول وعند أية درجة حرارة . ويتعلق جهده الالكترودى بالظروف التى يعمل فيها .

يستخدم الالكترود الايدروجينى عندما تكون فاعلية ايونات الايدروجين فى المحلول $a_{H^+} = 1$ وعندما يساوى ضغط الايدروجين* فى الطور الغازى ١ جوى بمثابة الكترود ايدروجينى عادى (قياسى) (يعتبر جهده الالكترودى مساويا الصفر) علما بأن الالكترود الايدروجينى والالكترود الآخر المقترن به يوجدان عند درجة حرارة واحدة .

اذن $E^0_{H^+} = 0$ وتأخذ المعادلة (XIII.18) الشكل التالى :

$$E_{H^+} = \frac{RT}{F} (\ln a_{H^+} - \tfrac{1}{2} \ln p_{H_2}) \qquad \text{(XIII.19)}$$

ومن أجل $p_{H_2} = 1$ atm (الشروط العادية للشغل) يكون

$$E_{H^+} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \qquad \text{(XIII.20)}$$

إذا وضعنا فى المعادلة (XIII.19) القيمة العددية لكل من R و F وانتقلنا إلى اللوغاريثم العشرى حصلنا على :

$$E_{H^+} = 1.984 \times 10^{-4} T (\log a_{H^+} - \tfrac{1}{2} \log p_{H_2}) \qquad \text{(XIII.21)}$$

* يحتوى الايدروجين ، الموجود فوق محلول مائى ، أو المار من خلال محلول كهذا ، على بخار الماء ، لذا فإن الكلام هنا يدور بالطبع حول ضغط الايدروجين الجزئى .

وعندما $p_{H_2} = 1$ atm يكون :

$$\left.\begin{aligned} E_{H^+} &= 1.984\times 10^{-4} T \log a_{H^+} \\ E_{H^+} &= -1.984\times 10^{-4} T\ (\mathrm{pH}) \end{aligned}\right\} \quad (XIII.22)$$

وبوجه خاص عندما $T = 25°C$ و $p_{H_2} = 1$ atm نجد

$$\left.\begin{aligned} E_{H^+} &= 5.915\times 10^{-2} \log a_{H^+} \\ E_{H^+} &= -5.915\times 10^{-2}\ \mathrm{pH} \end{aligned}\right\} \quad (XIII.23)$$

يمكن استخدام التراكيز بدلا من الفاعليات فى حالة المحاليل المخففة جدا . وعلى أية حال ، فان العلاقات بين التراكيز والفاعليات معروفة جيدا بالنسبة إلى الأحماض العادية بحيث أن إجراء الحسابات فيما بينها ليس بالأمر الصعب .

يتأثر الالكترود الايدروجينى تأثيرا كبيرا بظروف العمل . وللحصول على نتائج ثابتة وصحيحة تماما من المهم بوجه خاص أن تكون درجة نقاوة الايدروجين عالية كما وتلعب حالة سطح البلاتين دورا فى هذا المجال .

يعطى الالكترود الايدروجينى أثناء عمله بشكل صحيح نتائج دقيقة جدا تصل دقتها إلى ٠,٠٠٠١ فلط . ولكن حساسيته تجاه ظروف العملية تعقد عمله كثيرا . ولهذا تستخدم عادة الكترودات أخرى يكون جهدها بالنسبة إلى الالكترود الايدروجينى العادى معروفا جيدا كما أنها أكثر استقرارا أثناء العمل . فعند قياس الجهد بالنسبة إلى هذا الالكترود يسهل فيما بعد حساب الجهد المطلوب الخاص بالالكترود الايدروجينى العادى وذلك بنفس الطريقة التى استخدمت أثناء الحصول على العلاقة (XIII.16) . ويعتبر الالكترود الكالوميلى أهم هذه الالكترودات .

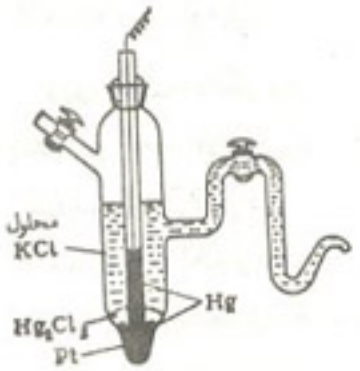
بند ١٧٧ ــ الالكترود الكالوميلى : هناك أنواع مختلفة من الألكترودات العكوسة بالنسبة إلى الأنيون . فمن أجلها جميعا يعبر عن العلاقة بين الجهد الالكترودى وفاعلية الأنيون فى المحلول بالمعادلة :

$$E = E^0 - \frac{RT}{n_- F} \ln a_- \quad (XIII.24)$$

وهذه المعادلة تشبه المعادلة (XIII.12) ولكن تختلف عنها بالإشارة الموجودة أمام $\ln a_-$ نظرا لأن تشكل الأيونات السالبة (Cl^- ، Br^- وغيرها) من الذرات المحايدة هو عملية اختزال وليس عملية أكسدة كما هو الحال أثناء تشكل الأيونات الموجبة (Zn^{2+} ، K^+ وغيرها) .

توجد الكترودات غازية أخرى (أكسيجينية أو كلورية أو برومية) يشبه عملها من حيث المبدأ عمل الالكترود الأيدروجينى إلا أنها عكوسة بالنسبة إلى الأنيونات المناظرة وليس بالنسبة إلى الكاتيونات . بيد أن الالكترودات الاكثر ثباتا ودقة فى العمل هى الالكترودات من النوع الثانى .

عندما يكون الالكترود الفلزى مغطى بطبقة من ملح لهذا الفلز ضعيف الذوبان ومغموسا فى محلول الملح جيد الذوبان ويحوى نفس الأنيون (الكترود من النوع الثانى) ، فان الالكترود المذكور يعمل بشكل عكوس بالنسبة إلى هذا الأنيون . وينتمى الالكترود الكالوميلى خاصة إلى هذا النوع من الالكترودات (شكل ١٤٨) . ففى هذا الالكترود يوجد مخلوط من الزئبق والكالوميل (Hg_2Cl_2) فى محلول KCl (تركيزه عادة إما ١ عيارى أو $\frac{1}{10}$ عيارى أو يكون مشبعا) . تكتب العملية كما يلى :



الشكل (١٤٨) الالكترود الكالوميل .

$$Hg \mid Hg_2Cl_2 \ ; \ KCl\ (a)$$

يجرى على الالكترود التفاعل الآتى* :

$$2Hg + 2Cl^- = Hg_2Cl_2 + 2e^-$$

---

* بعبارة أدق ، يجرى على الالكترود التفاعل التالى :

$$Hg \rightleftarrows Hg^+ + e^-$$

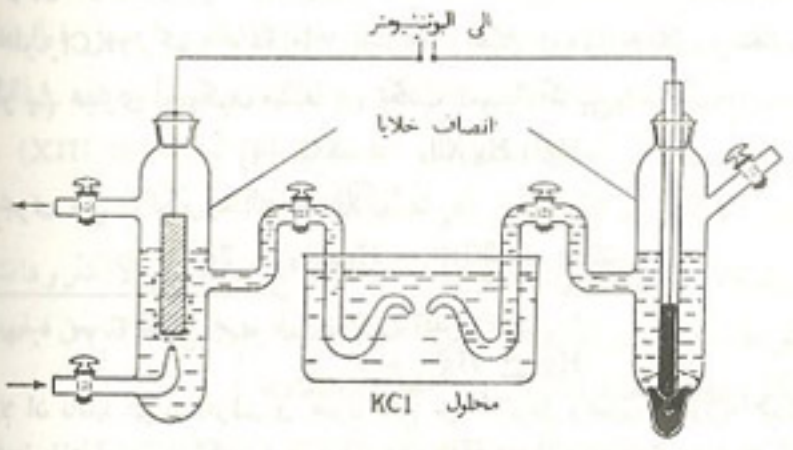
الا أن فاعلية ايونات الزئبق فى محلول مشبع من الكالوميل وبحضور كلوريد البوتاسيوم تتعين بفاعلية ايونات الكلور ، نظرا لأن جداء فاعلية هذه الايونات ثابت عند درجة الحرارة المعطاة ويساوى جداء الذوبان $L = a_{Hg^+} \cdot a_{Cl^-}$.

ويتعين جهده بالعلاقة :

$$E = E^{0}_{cal} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

فهو إذن الكترود كلورى تتكون فيه أيونات الكلور من كلوريد الزئبق الصلب وليس من Cl_2 الغازى. أما جهد هذا الالكترود بالنسبة إلى الالكترود الأيدروجينى العادى عند الدرجة ٢٥°م وفى محلول من KCl تركيزه ١,٠ عيارى فيساوى ١ + ٠,٣٣٦٩ فلط ، ويساوى هذا الجهد E = + ٠,٢٨١٩ فلط فى محلول تركيزه ١ عيارى بينما يساوى + ٠,٢٤٥٨ فلط فى محلول مشبع (تعادل هذه الجهود عند الدرجة ٢٠°م على التوالى ٠,٣٣٧٩ و ٠,٢٨٥٩ و ٠,٢٤٩٠ فلط) . وبالنظر إلى الأضرار التى تنجم عن العمل بالزئبق فانه ازداد فى السنوات الأخيرة استعمال الكترود كلور الفضة المشابه للالكترود الكالوميلى .

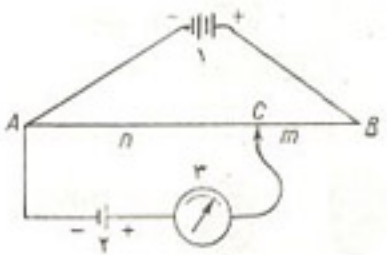
وإلى جانب الالكترود الأيدروجينى والكالوميلى والكترود كلور الفضة يستخدم أيضا الالكترود الكوينهيدرونى (quinhydrone electrode)، الذى سنأتى على ذكره فى البند ١٨٠ ، والكترودات أخرى أيضا (الالكترود الأنتيمونى والالكترود الزجاجى) . ولكل من هذه الالكترودات مزاياه وعيوبه ومجال التطبيق الخاص به .



الشكل (١٤٩) خلية جلفانية .

إن الالكترود الأيدروجينى والالكترود الكالوميلى والالكترودات الأخرى المذكورة أعلاه هى عبارة عن أنصاف خلايا تشكل عند جمعها مع الكترود آخر خلية جلفانية (الشكل ١٤٩) . ويمكن بعد قياس القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية أن نعين بهذه الطريقة الجهد الالكترودى لهذا الالكترود الآخر الذى يهمنا .

بند ١٧٨ — قياس القوى الدافعة الكهربائية . الخلية العادية: عند عمل الخلية الجلفانية لا تحافظ قوتها الدافعة الكهربائية على قيمة ثابتة نظرا لتغير تركيز المحاليل ولأسباب أخرى أيضا . ولهذا يجب إجراء القياسات الدقيقة للقوة الدافعة الكهربائية عند مرور أصغر تيار ممكن . وهذا ما تؤمنه طريقة التعويض (compensation method) لقياس القوة الدافعة الكهربائية (طريقة بوجندورف) . اذ تسمح هذه الطريقة بتعيين القوة الدافعة الكهربائية للخلية عن طريق قياس فرق الجهد عندما تعمل هذه الخلية بشكل عكوس. ويمثل الشكل ١٥٠ المخطط المبدئى للجهاز المخصص لقياس القوة الدافعة الكهربائية بطريقة التعويض .



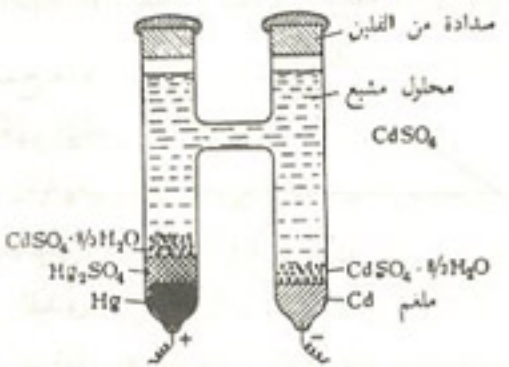
الشكل (١٥٠) مخطط قياس القوة الدافعة الكهربائية بطريقة التعويض .

تغلق دائرة منبع تيار ١ ذى قوة دافعة كهربائية معلومة، كالمركم مثلا، بالسلك AB . ويجب أن يتمتع السلك بمقاومة واحدة فى جميع نقاطه أى يجب أن يكون متجانسا إلى حد كاف وذا مقطع واحد . فى هذه الحالة يكون هبوط الفولطية على طول المسافة من A إلى B متناسبا مع طول السلك . ويكون السلك ممدودا على طول مسطرة مدرجة . هذا وتتألف السلسلة الجانبية من الخلية ٢ المراد قياس قوتها الدافعة الكهربائية (اتجاه التيار منها معاكس لاتجاه من المركم) وجلفانومتر حساس ٣ . فبتحريك واصل التلامس المتحرك C يمكن اختيار وضع تتعادل فيه القوة الدافعة الكهربائية للخلية ولن يمر التيار

عندئذ فى السلسلة الجانبية . وهذا يعنى أن انخفاض الجهد على طول القسم AC من السلك يساوى تماما القوة الدافعة الكهربائية للخلية E_2 . فاذا علمنا طول هذا القسم n من السلك AC ، وطول القسم المتبقى m من السلك CB ، والقوة الدافعة الكهربائية لمنبع التيار ١ ، والتى تساوى E_1 ، أمكن تعيين القوة الدافعة الكهربائية للخلية :

$$E_2 = E_1 \frac{n}{n+m} \qquad \text{(XIII.25)}$$

غالبا ما نحتاج أثناء قياس القوة الدافعة الكهربائية إلى الاستعانة بخلية إضافية ذات قوة دافعة كهربائية معروفة جيدا وثابتة. ويستعمل الآن لهذا الغرض ما يسمى بالخلية العادية (أو خلية وسطن) المعروضة على الشكل ١٥١. يتألف الالكترود السالب فى هذه الخلية من ملغم من الكادميوم موجود فى محلول كبريتات الكادميوم المشبع بالبلورات المائية $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$ والواقع فى تماس ثابت معها . أما الالكترود الموجب فعبارة عن مخلوط من الزئبق و Hg_2SO_4 موجود فى نفس المحلول المشبع أيضا بـ $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$. وللحصول على تلامس أفضل مع السلك توضع تحت المخلوط كمية مامن الزئبق. يشبه الالكترود الموجب فى هذه الخلية الالكترود الكالوميلى ، إلا أنه يعمل بشكل عكوس ليس بالنسبة إلى الأيونات Cl^- وإنما بالنسبة إلى الأيونات SO_4^{2-} . وينتمى الالكترود السالب إلى الالكترودات الملغمية ، التى سندرسها فى البند ١٧٩ . عند عمل هذه الخلية يحدث التفاعل التالى :



الشكل (١٥١) الخلية العادية .

$$Cd + Hg_2SO_4 + \tfrac{8}{3} H_2O = CdSO_4 \cdot \tfrac{8}{3} H_2O + 2Hg$$

تعمل هذه الخلية بشكل ثابت وعكوس تماما عند قصر الدائرة لفترات زمنية قصيرة ، كما هو الحال مثلا أثناء استعمال الخلية لأغراض التعويض . ويعود ذلك إلى أن الالكترودين موجودان فى محلول مشبع. تساوى القوة الدافعة الكهربائية E لهذه الخلية عند الدرجة ٢٠°م ١,٠١٨٣٠ فلط ، وتساوى عند الدرجة ٢٥°م ١,٠١٨٠٧ فلط. وتتعين هذه القوة عند درجات الحرارة الأخرى بالعلاقة :

$$E = 1.01830[1 - 4.06 \times 10^{-5}(t-20) - 9.5 \times 10^{-7}(t-20)^2 + 1 \times 10^{-8}(t-20)^3] \text{ V}$$

بند ١٧٩ – السلاسل المركزة والجهود الانتشارية : ينشأ التيار فى هذه السلاسل من جراء تساوى التركيز فى أجزاء السلسلة المختلفة . وهناك نوعان نموذجيان من هذه السلاسل : (١) عندما يوجد الالكترودان المصنوعان من مادة واحدة فى محلولين لالكتروليت واحد مختلفين بالتركيز (أو بوجه عام فى محلولين يختلف فيهما تركيز الأيونات ، التى يكون الالكترود بالنسبة اليها عكوسا ، (٢) عندما يغمس فى محلول واحد الكترودان من مادة واحدة ولكنهما مختلفان فى تركيز المادة الفعالة (الالكترودات الملغمية والغازية). وبالطبع هناك سلاسل تتمتع فى آن واحد بهذين الفرقين معا .

وكمثال على السلاسل من النوع الأول نذكر السلسلة :

$$(-)Ag \mid AgNO_3(a_1) \mid AgNO_3(a_2) \mid Ag(+) \qquad \text{(XIII. 26)}$$
$$P_1 \qquad P_d \qquad P_2$$

حيث $a_1 < a_2$. وفى هذه السلسلة فرقان الكتروديان للجهدين P_1 و P_2 وجهد انتشارى واحد P_d . فبغض النظر عن الجهد الانتشارى نعين الجهدين الالكترودين الموافقين E_1 و E_2 استنادا إلى المعادلة (XIII. 12) :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln a_1 \;,\; E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln a_2$$

إن الثابتين E_1^0 و E_2^0 متساويان عندما يكون الالكترودان من مادة واحدة،

ويتم انتقال $AgNO_3$ من المحلول ذى التركيز الأكبر إلى المحلول ذى التركيز الأصغر بفضل انتشار الأيونات أى الكاثيون Ag^+ والأنيون NO_3^- . إلا أن الأيون NO_3^- يتمتع بحركية أكبر من حركية الأيون Ag^+ . ولهذا ينتشر فى أول الأمر من خلال سطح الفصل عدد من الأيونات NO_3^- أكبر من عدد الأيونات Ag^+ المنتشرة . وتظهر من جراء ذلك قفزة فى الجهد إذ يشحن المحلول الأكثر تخفيفا بشحنة سالبة بينما يشحن المحلول الأكثر تركيزا بشحنة موجبة . وهذا يبطىء انتقال الأيونات NO_3^- . وبالنتيجة ينتشر هذان النوعان من الأيونات بسرعة واحدة عندما تبقى قفزة الجهد على سطح الفصل .

بند ١٨٠ ــ الكترودات وسلاسل الأكسدة والاختزال : نحدث على الكترودات جميع الخلايا الجلفانية تفاعلات أكسدة أو اختزال . ويقصد بتسمية الكترودات الأكسدة والاختزال (والسلاسل أو الخلايا أيضا) معنى أضيق من ذلك . فالكترودات أو سلاسل الاكسدة والاختزال هى الكترودات أو سلاسل لا تتغير فيها مادة الالكترودات وإنما تقوم هذه الاخيرة بدور المانح أو المتقبل للالكترونات ، التى تعطيها أو تأخذها مواد تختزل أو تتأكسد على سطح الالكترودات . وكمثال بسيط على هذا الألكترود نذكر الألكترود المؤلف من صفيحة من البلاتين (أو غيره من الفلزات الخاملة) مغموسة فى محلول يحوى كلوريد الحديدوز $FeCl_2$ وكلوريد الحديديك $FeCl_3$. فعند جمع هذا الالكترود مع الكترود آخر نحصل على خلية جلفانية تحدث فيها إما أكسدة Fe^{2+} إلى Fe^{3+} أو اختزال Fe^{3+} إلى Fe^{2+} وذلك تبعا لنوع الألكترود الآخر .

إذا كان الالكترود الآخر موجبا بالنسبة إلى الكترود الأكسدة والاختزال فان التفاعل $Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$ سيجرى نحو اليمين (أكسدة) ، واذا كان سالبا فان التفاعل سيجرى نحو اليسار (اختزال) والحقيقة أن اختلاف هذا الالكترود عن الالكترودات المدروسة سابقا يتلخص فى أن نواتج كل من الأكسدة والاختزال تبقى هنا فى المحلول ولا تتجمع على الالكترود . ويتعين الجهد الالكترودى لهذا الالكترود ، كما هو الحال عند الالكترودات

وهذا نحصل من أجل القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية ، وبدون أخذ الجهد الانتشارى بعين الاعتبار ، على ما يلى :

$$E = E_2 - E_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad \text{(XIII.27)}$$

نورد مثالا آخر على هذه السلاسل وهو السلسلة المؤلفة من الكترودين أيدروجينيين أحدهما قياسى والآخر يعمل عندما $p_{H_2} = 1$ atm و $a_{H^+} \neq 1$. وتتعين القوة الدافعة الكهربائية لهذه السلسلة بالمعادلة (XIII.20) .

تنتمى إلى السلاسل من النوع الثانى السلاسل ذات الالكترودات الغازية أو الملغمية . ونأخذ كمثال على ذلك سلسلة مشابهة للسلسلة السابقة ومؤلفة من الكترودين أيدروجينيين أحدهما عادى والآخر يعمل عندما $a_{H^+} = 1$ و $p_{H_2} \neq 1$ atm . تتعين الجهود الالكترودية لهذه السلسلة بالعلاقة (XIII.19) ، ومن هنا نحصل على القوة الدافعة الكهربائية للسلسلة

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} \qquad \text{(XIII. 28)}$$

فى السلاسل المركزة الملغمية (التى يختلف فيها تركيز الملغمات) تكون الالكترودات عبارة عن ملغمات من فلز واحد مختلفة التركيز ومغموسة فى محلول واحد .

تطلق تسمية الجهد الانتشارى على فرق الجهد ، الذى يظهر على السطح الفاصل بين محلولين يختلفان إما بنوع المادة المذابة أو بتركيزها . وهذه القفزات فى الجهد ليست كبيرة إذ لا تتجاوز عادة ٠,٠٣ فلط وقد تنخفض حتى الصفر . ويعود السبب فى ذلك إلى الاختلاف فى حركية الأيونات (ionic mobility) وبالتالى الاختلاف فى سرعات انتشار مختلف الأيونات . سندرس أبسط الحالات وهى عندما يحتوى المحلولان المتماسان على الكتروليت واحد ويختلفان بتركيز هذا الأخير فقط . وسنستعين بالسلسلة (XIII.26) .

الأخرى ، بالشغل الأعظم للتفاعل الجارى أى $E = \frac{W'_m}{n_e F}$. وينتج من ذلك أن هذا الجهد يرتبط مع ثابت التوازن بالعلاقة :

$$E_{Fe^{2+},Fe^{3+}} = \frac{RT}{n_e F} \ln K_a + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{a'_{Fe^{3+}}}{a'_{Fe^{2+}}} \qquad \text{(XIII.29)}$$

$$E_{Fe^{2+},Fe^{3+}} = E^0_{Fe^{2+},Fe^{3+}} + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{a'_{Fe^{3+}}}{a'_{Fe^{2+}}} \qquad \text{(XIII.30)}$$

ندرج فى الجدول ٤٦ قيم الجهود لبعض الكترودات الأكسدة والاختزال فى الظروف القياسية أى عند تراكيز معينة للمواد المتفاعلة حيث تساوى من أجلها فاعلية كل مادة الواحد الصحيح. كما وتوجد فى هذا الجدول أمثلة على نوعين من الكترودات الأكسدة والاختزال : النوع الأول يختص بالتفاعلات بين أيونات الفلز الموجودة فى المحلول ، أما النوع الثانى فيشمل التفاعلات التى يشترك فيها مركب من هذا الفلز موجود فى الحالة الصلبة . ويرتبط الجدول ٤٦ ارتباطا وثيقا بالجدول ٤٤ . وفى كليهما تنسب الجهود إلى الالكترود الأيدروجينى العادى .

الجدول ٤٦

جهود الأكسدة والاختزال العادية (القياسية) من E^0 (فلط) فى الماء عند الدرجة ٢٥° م

الالكترود	العملية الالكترودية	E^0
Cr^{2+}, Cr^{3+}	$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	٠,٤١−
Sn^{2+}, Sn^{4+}	$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	٠,١٥+
Cu^{+}, Cu^{2+}	$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^{+}$	٠,١٥٣+
Fe^{2+}, Fe^{3+}	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	٠,٧٧١+
Tl^{+}, Tl^{3+}	$Tl^{3+} + 2e^- \rightarrow Tl^{+}$	١,٢٥+
$H^+/PbO_2/Pb^{2+}$	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	١,٤٥٦+

يصبح كل الكترود الكترودا سالبا فى الخلية الجلفانية عند جمعه مع أحد الالكترودات الواقعة تحته (أى التى تتمتع بجهد أكثر إيجابية) ويجرى عليه عندئذ تفاعل الاكسدة ، أما الالكترود الثانى فيصبح الكترودا موجبا ويجرى عليه تفاعل الاختزال . وتكون النتيجة عكس ما ورد أعلاه عند جمع كل الكترود بالكترود يقع فوقه ، أى يتمتع بجهد أكثر سلبية .

يجرى العديد من تفاعلات الاكسدة والاختزال باشتراك أيونات الايدروجين . فمن أجل هذه التفاعلات يتعلق جهد الاكسدة والاختزال ، كما يبدو ، بتركيز أيونات الايدروجين فى المحلول (أو بتعبير أدق ، يتعلق بفاعلية هذه الايونات) . هذا ومن الممكن استخدام قياس جهد الاكسدة والاختزال من أجل تعيين pH الوسط .

يمكن أن تتكون جمل الاكسدة والاختزال باشتراك المركبات العضوية . وينتمى إلى هذه المركبات بنوع خاص الالكترود الكوينهيدرونى ، الذى يستعمل بشكل واسع فى الوقت الحاضر إلى جانب الالكترود الايدروجينى من أجل قياس الـ pH . والكوينهيدرون ناتج بلورى من تفاعل الايدروكوينون مع الكوينون . والايدروكوينون فينول ثنائى الذرة $C_6H_4(OH)_2$ فى حين أن الكوينون هو الكيتون الثنائى الموافق له $C_6H_4O_2$. يمكن كتابة صيغة الكوينهيدرون بالشكل الآتى : $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$. وهو ضعيف الذوبان فى الماء ويتفكك جزئيا فى المحلول إلى كوينون وايدروكوينون . وإذا أضفنا إلى المحلول كمية من الكوينهيدرون بحيث يتشكل محلول مشبع منه فإننا نحصل عندئذ على تراكيز ثابتة ومتكافئة من الكوينون والايدروكوينون. وهذا الأخير ، باعتباره حامضا ضعيفا ثنائى القاعدة ، يتفكك إلى حد ما حسب المعادلة :

$$C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows C_6H_4O_2^{2-} + 2H^+$$

ويتكون عندئذ أنيون متساو بالتركيب مع الكوينون حيث يتحول إلى هذا الأخير عند فقدانه لشحنته أى عند الاكسدة :

$$C_6H_4O_2^{2-} \rightleftarrows C_6H_4O_2 + 2e^-$$

ويمكن التعبير عن التفاعل الإجمالى بالمعادلة التالية :

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows C_6H_4(OH)_2$$

الكوينون — الايدروكوينون

تدل هذه المعادلة على أن التوازن فى جملة أكسدة واختزال كهذه يتعلق بفاعلية أيونات الايدروجين . ولهذا يمكن عن طريق قياس الجهد تعيين pH الوسط .

تضاف إلى المحلول المدروس أثناء القياسات كمية من الكوينهيدرون بحيث يبقى قسم منه على شكل راسب (تضاف عمليا قبصة واحدة) . وينظر الى الالكترود البلاتينى الموجود فى المحلول باعتباره نصف خلية ، ويقاس جهده . هذا وإن بساطة العمل فى هذه الطريقة وتطابق نتائجها يعتبران المزيتين الاساسيتين لها . بيد أن هذه الطريقة لا تصلح لاجراء القياسات فى الاوساط القلوية (pH>7) وبحضور بعض الأملاح .

بند ١٨١ ــ العلاقة بين القوة الدافعة الكهربائية للخلايا الجلفانية ودرجة الحرارة : بوضع (XIII.3) فى المعادلة (VII.46)

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$$

من السهل الحصول على

$$E = -\frac{\Delta H}{n_e F} + T \cdot \frac{dE}{dT} \qquad \text{(XIII.31)}$$

حيث ΔH ــ أثر حرارى للتفاعل الذى يجرى فى الخلية الجلفانية المعنية .

يمكن فى الوقت الحاضر قياس القوى الدافعة الكهربائية للخلايا بدقة كبيرة جداً ، كما نستطيع بواسطة المعادلتين (XIII.3) و (XIII.31) تعيين الخصائص الثرموديناميكية الأساسية (ΔG و ΔH وبالتالى ΔS أيضا) للتفاعل الذى يجرى فى الخلية . ونذكر أيضا أنه عندما يعبر عن القوة الدافعة الكهربائية فى المعادلتين (XII.3) و (XIII.31) بالفلطات ، فإن المقادير الطاقية تقدر عندئذ بالجولات (واط ــ ثوان) للجزىء الجرامى. وبما أن السعر الواحد يساوى ٤,١٨٤٠ جول مطلق ، لذا فإنه من أجل

الحصول على ΔG و ΔH بالسعر ينبغى إبدال F فى المعادلتين بالقيمة $\frac{٩٦٤٨٧}{٤,١٨٤٠} = ٢٣٠٦٠,٩$. ويكون لدينا عندئذ :

$$\Delta G = -23060.9 n_e E \qquad \text{(XIII.32)}$$

$$E = T\frac{dE}{dT} - \frac{\Delta H}{23060.9 n_e} \qquad \text{(XIII.33)}$$

وبمقتضى المعادلتين (VII.44) و (XIII.3) ، يساوى تغير الانتروبيا أثناء التفاعل :

$$\Delta S = 23060.9 n_e \frac{dE}{dT} \qquad \text{(XIII.34)}$$

وتدرج فى الجدول ٤٧ المعطيات التجريبية لقيم ΔS و ΔH عند بعض السلاسل (فى ظروف التجربة) .

الجدول ٤٧

القوة الدافعة الكهربائية E (فلط) والمعامل الحرارى لهذه القوة $\frac{dE}{dT}$ (فلط/درجة) والآثار الحرارية ΔH (سعر) لبعض السلاسل الجلفانية

السلسلة الجلفانية *	E	$\frac{dE}{dT}$	ΔH المحسوبة	ΔH المعنية كيميائية حراريا	ΔS
$Zn\|ZnSO_4\|CuSO_4\|Cu$	١,٠٩٣٤	٠,٠٠٠٤٣ —	٥٦١٤٥—	٥٥١٨٩—	١٩,٨—
$Pb\|PbCl_2\|Hg_2Cl_2\|Hg$	٠,٥٣٥٦	٠,٠٠٠١٤٥+	٢٢٧١٠—	٢٢٦٣٠—	٦,٧—
$Pb\|PbCl_2\|AgCl\|Ag$	١,٤٩٠٠	٠,٠٠٠١٨٦—	٢٥١٥٧—	٢٤٤٤٠—	٨,٦—
$Hg\|HgCl_2,KCl\|KOH, Hg_2O\|Hg$	٠,١٥٤٢	٠,٠٠٠٨٣٧+	٤٤٠٠+	٣٢٨٠+	٣٨,٦+
$Ag\|AgCl\|Hg_2Cl_2\|Hg$	٠,٠٤٥٦	٠,٠٠٠٣٣٨+	٢٥٤٦+	٣٨٠٠+	١٥,٦+

* تعبر التفاعلات التالية عن هذه السلاسل :

$Zn+CuSO_4=Cu+ZnSO_4$ $\quad Pb+2AgCl=2Ag+PbCl_2$

$Pb+Hg_2Cl_2=2Hg+PbCl_2$ $\quad Hg_2Cl_2+2KOH=Hg_2O+2KCl+H_2O$

$2Ag+Hg_2Cl_2=2Hg+2AgCl$

بند ١٨٢ – تعيين الـ pH بقياس فرق الجهد والمعايرة بفرق الجهد أو القياسات البوتنشيومترية للـ pH والمعايرة البوتنشيومترية : إن تعيين أية خاصية من الخواص عن طريق قياس القوة الدافعة الكهربائية لسلاسل جلفانية من هذا النوع أو ذاك يسمى بالقياس البوتنشيومترى . وأكثر الطرق البوتنشيومترية انتشاراً هى قياس الـ pH والمعايرة البوتنشيومترية .

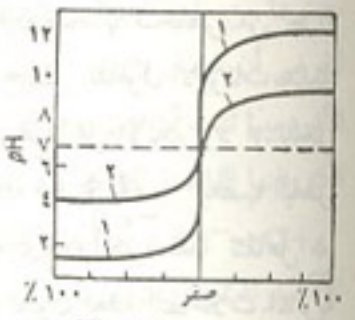
وعن طريق القياسات البوتنشيومترية يمكن أيضا تعيين البارامترات الثرموديناميكية المختلفة لتفاعلات الاكسدة والاختزال الكيميائية . وأكثر هذه القياسات أهمية هو تعيين تغير الجهد الايسوبارى وبالتالى ثابت توازن التفاعل.

يرتبط جهد الالكترود الايدروجينى بعلاقتين بسيطتين مع كل من فاعلية أيونات الايدروجين (XIII.20) والدليل الايدروجينى للوسط pH (XIII.22) الامر الذى يتيح إمكانية تعيين a_{H^+} و pH عن طريق قياس القوة الدافعة الكهربائية للسلاسل المناظرة التى تحتوى على الالكترود الايدروجينى . وإلى جانب الالكترود الايدروجينى يمكن أن يقوم بنفس الدور الالكترود الكوينهيدرونى (البند ١٨٠) وبعض الالكترودات الأخرى خاصة الالكترودان الزجاجى والأنتيمونى اللذان لم نتطرق اليهما فى كتابنا هذا .

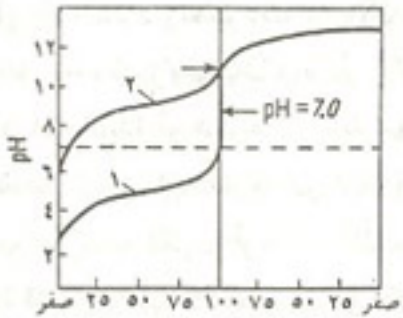
انتشرت القياسات البوتنشيومترية للـ pH انتشاراً واسعا بفضل دقتها العالية وإمكانية تطبيقها فى الجمل المعقدة ، التى لا تعطى فيها الطريقة الكالوريمترية والطرق الأخرى نتائج مقبولة نظراً لشفافية (transparency) هذه الجمل الضعيفة أو تلون الوسط أو تركيزها الضئيل أو لاسباب أخرى أيضا .

تستخدم الطريقة البوتنشيومترية على نطاق واسع من أجل تعيين التركيز الكلى للحامض أو القاعدة (المعايرة البوتنشيومترية) وذلك إلى جانب استخدامها فى تعيين الفاعلية a_{H^+} والـ pH. يتلخص مبدأ هذه الطريقة فى قياس جهد الالكترود (المغموس فى المحلول المعاير) حيث يتغير هذا الجهد أثناء المعايرة علما بأن تغيره يكون حادا فى النقطة المكافئة . هذا ويتوقف سير العملية إلى حد كبير على قوة الحامض والقاعدة المستعملين فى التجربة .

تظهر نقطة التكافؤ بشكل واضح تماما أثناء معايرة حامض قوى بقاعدة قوية خاصة فى المحاليل المركزة . فبتمثيل النتائج بيانيا نضع على محور السينات تركيز الحامض الفائض أو القاعدة الفائضة بالنسبة إلى التركيز الأصلى ونضع على محور الإحداثيات الرأسى pH أو E (بالنظر إلى وجود تناسب بين pH و E فإن طبيعة المنحنى الحاصل تكون واحدة فى الحالتين). ويمثل الشكل ١٥٢ نتائج معايرة محلولين من حامض قوى بمحلولين لقاعدة قوية. وكما هو واضح من هذا الشكل ، فإن نقطة التكافؤ تظهر بشكل جيد ، وتوافق الوسط المحايد . وعندما تستعمل محاليل أكثر تخفيفا (المنحنى ٢) تظهر نقطة التكافؤ أقل حدة منها عند استخدام محاليل أكثر تركيزاً .



الشكل (١٥٢) المعايرة البوتنشيومترية لحامض قوى بقاعدة قوية : ١ – عندما يكون تركيز المحاليل ١ و ٠,١ عيارى ، ٢ – عندما يكون تركيز المحاليل ١٠ – ٤ عيارى .



الشكل (١٥٣) المعايرة البوتنشيومترية بقاعدة قوية لحامض قوى (١) وحامض ضعيف (٢) .

عند معايرة حامض ضعيف بقاعدة قوية (الشكل ١٥٣) لن تقع نقطة التكافؤ فى الوسط المحايد وإنما تكون متزاحة باتجاه قيم pH الأعلى، وكلما كان الحامض ضعيفا ارتفعت قيمة الـ pH الموافقة لهذه النقطة .

وفى هذه الحالة أيضا تسمح المعايرة البوتشيومترية بتعيين وضع نقطة التكافؤ تعيينا دقيقا . أما منحنى معايرة حامض ضعيف بقاعدة ضعيفة (غير مبين على الشكل) فيكون ذا انحدار تدريجى حيث لن تظهر نقطة التكافؤ بشكل حاد .

بند ١٨٣ – العمليات الكيميائية أثناء التحليل بالكهرباء : التحليل بالكهرباء عملية تتم فيها التفاعلات الكيميائية تحت تأثير التيار الكهربائى . والتحولات الكيميائية أثناء التحليل بالكهرباء يمكن أن تكون مختلفة جدا . إذ يتوقف ذلك بصورة رئيسية على نوع الالكتروليت والمذيب وعلى مادة الالكترودات ووجود مواد أخرى فى المحلول . هذا وتقوم العملية بشكل عام على المبدأ التالى .

عندما تصل أيونات الالكتروليت إلى الالكترود المناظر (الكاتيونات تصل إلى الكاثود والانيونات إلى الأنود) فإن شحنتها تنخفض من جراء التفاعل معه وقد تزول نهائيا فى أكثر الأحيان حيث تتحول الايونات عندئذ إلى ذرات محايدة أو مجموعات ذرية إما أن تتوضع على الالكترود أو تدخل فى تفاعل ثانوى (باعتبارها غير ثابتة فى الحالة الحرة) مع بعضها البعض أو مع جزيئات المذيب أو المواد المذابة الأخرى وأخيرا فقد تتفاعل مع المادة المصنوع منها الالكترود . ويمكن أن تكون هذه التفاعلات الثانوية مختلفة جدا . وتجدر الإشارة هنا إلى أن الطور الأول من العملية وكذلك العملية بأكملها هما عبارة عن تفاعل أكسدة واختزال . يملك الانود (الالكترود الموجب) عددا من الالكترونات أقل من العدد الموجود عند المادة المصنوع منها وهى فى الحالة المحايدة . لذا فهو مضطر أن يأخذ الالكترونات أى أنه يلعب دوما دور المؤكسد . أما الكاثود (الالكترود السالب) فيملك فائضا من الالكترونات بالمقارنة مع المادة المصنوع منها وهى فى الحالة المحايدة . لذا فهو ، على العكس من الانود ، يعطى الالكترونات بسهولة أى أنه يلعب دوما دور المختزل . وهاتان العمليتان–

الأكسدة الانودية والاختزال الكاثودى – تشكلان العملية الأساسية للتحليل بالكهرباء .

إن إعطاء الفلز شحنة كهربائية من الخارج يؤثر إلى حد كبير على تفاعله مع المحلول المحيط به . فاعطاء الفلز شحنة موجبة مثلا يساعد على جذب الكترونات السطح إلى داخل الفلز حيث يسهل بنتيجة ذلك التفاعل المباشر بين جزيئات الماء والأيونات الموجبة التى تتألف منها شبكة البلورة الفلزية . ويساعد هذا التفاعل بدوره على انتقال أيونات الفلز إلى المحلول أى أنه يساعد على ذوبان الفلز . وواضح أن إعطاء الفلز شحنة سالبة يؤدى إلى نتيجة عكسية أى أنه يعرقل ذوبان الفلز ويساعد على انفصال أيونات الفلز من المحلول وتجمعها على الفلز نفسه .

ننتقل الآن إلى دراسة أمثلة محددة حيث نتوقف عند المحاليل المائية ونكتفى فى البداية ، للتبسيط ، بالعمليات التى تكون الالكترودات فيها مصنوعة من مادة خاملة (البلاتين مثلا) ولا تتغير كيميائيا أثناء العملية. لنفرض أن محلول HCl . يخضع للتحليل بالكهرباء . تتجه أيونات Cl^- نحو الأنود بينما تتجه أيونات H^+ نحو الكاثود . وعلى الأنود تعطى الايونات Cl^- الكتروناتها الفائضة للالكترود وتتحول عندئذ إلى ذرات محايدة حسب التفاعل $Cl^- \rightarrow Cl + \epsilon^-$. أما على الكاثود فتأخذ الأيونات H^+ من الألكترود الألكترونات التى تنقصها وتتحول عندئذ إلى ذرات محايدة حسب التفاعل $H^+ + \epsilon^- \rightarrow H$. وهذه هى المرحلة الأولى فى العملية . إن الذرات المحايدة المتكونة Cl و H ليست ثابتة فى الحالة الحرة لذا فهى تتحد أزواجا وتتحول إلى جزيئات ثنائية الذرة حسب التفاعلين التاليين : $H + H \rightarrow H_2, Cl + Cl \rightarrow Cl_2$. وبالنتيجة ينطلق على الأنود غاز الكلور وينطلق الأيدروجين على الكاثود .

وكمثال ثان نستعرض عملية التحليل بالكهرباء لمحلول مائى من $CuCl_2$. تبقى العملية الأنودية فى هذه الحالة على ما هى عليه فى المثال الأول . ويتم على الكاثود تحول الأيونات Cu^{2+} إلى ذرات محايدة Cu ويترسب هناك فلز النحاس . وبالنتيجة ينطلق الكلور على الأنود ويترسب النحاس على الكاثود .

إذا غيرنا ظروف إجراء العملية بأن نستعمل عوضا عن الأنود الخامل أنودا نحاسيا، فان العملية الأنودية تؤدى إلى نتائج أخرى . فبدلا من انطلاق الكلور يتم هنا ذوبان الأنود نفسه ، ذلك لأن جهد العملية $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ أقل من جهد العملية $Cl^- \rightarrow Cl + e^-$. وبالنتيجة يتم على الأنود أنتقال النحاس من الالكترود إلى المحلول بينما ينفصل النحاس من المحلول ويترسب على الكاثود . فبهذا الشكل لن تتغير الكمية الكلية للالكتروليت فى المحلول .

بند ١٨٤ – القوانين الكمية للتحليل بالكهرباء : توجد علاقات محدودة بين كمية الكهرباء المارة فى المحلول وكمية المادة المنفصلة أثناء التحليل بالكهرباء. ولقد اكتشف فارادى هذه العلاقات فى الثلاثينات من القرن الماضى . ينص القانون الأول لفارادى على أنه فى أية عملية الكترودية تتناسب كمية المادة ، التى تتعرض لتحول فى هذه العملية ، تناسبا طرديا مع شدة التيار وزمن مروره ، أى أنها تتناسب تناسبا طرديا مع كمية الكهرباء المارة فى المحلول .

لا يتعارض هذا القانون أبدا مع المفاهيم الحديثة لآلية التحليل بالكهرباء . وبالفعل عندما يأخذ أو يعطى كل أيون من نوع ما عددا معينا من الالكترونات فى هذه العملية ، فان العدد الكلى لهذه الالكترونات وبالتالى الكمية الكلية للكهرباء المارة تتناسب مع عدد الأيونات المتفاعلة أى مع كمية المادة المتفاعلة .

يعبر القانون الثانى لفارادى عن تأثير الاختلاف فى نوع الأيونات . وهو ينص على أنه عند مرور كمية متساوية من الكهرباء خلال محاليل مختلفة الالكتروليتات فان كمية كل مادة من المواد التى تتعرض للتحول تتناسب مع مكافئها الكيميائى علما بأن تحرر مكافىء جرامى (gram-equivalent) واحد من أية مادة يحتاج إلى إمرار $F = ٩٦٤٨٧$ أو بالتقريب ٩٦٥٠٠ كولونا . وتعتبر كمية الكهرباء هذه أحد الثوابت الأساسية فى الفيزياء الحديثة . و يسمى هذا الثابت بعدد فارادى . فاذا عبرنا عن كمية الكهرباء

هذه بالأمبير – ساعة وليس بالكولونات (أى بالأمبير – ثانية) فانها تساوى عندئذ ٢٦,٨٠٢ أمبير – ساعة . ينتج من ذلك أنه لفصل مكافىء جرامى واحد من المادة ينبغى إمرار تيار شدته ١ أمبير خلال ٢٦,٨ ساعة أو تيار شدته ٢ أمبير خلال ١٣,٤ ساعة وهلم جرا . ويمكننا هذا القانون بطريقة حسابية من تعيين علاقات هامة جدا تساعدنا على استخدام عمليات التحليل بالكهرباء .

اكتشف فارادى هذين القانونين أثناء دراسة عمليات التحليل بالكهرباء ، وهما ينطبقان عادة عند بحث هذه العمليات . ولكن يظهر بسهولة أن هذين القانونين ينطبقان أيضا على العمليات الالكترودية ، التى تحدث أثناء عمل الخلايا الجلفانية .

يتبين عند إجراء التحليل بالكهرباء عمليا أن الاستهلاك الفعلى للتيار من جراء حدوث عمليات ثانوية معينة يفوق عادة إلى حد ما كمية هذا التيار المحسوبة استنادا إلى قانون فارادى الثانى . وتسمى النسبة بين كمية المادة ، التى نحصل عليها فعليا ، والكمية التى كان من المفروض الحصول عليها انطلاقا من حساب استهلاك التيار بحصيلة التيار ، وتقدر عادة بالنسب المئوية .

مثال : لدينا صفيحة فلزية قياسها ١٠ × ١٠ سم^2 ونريد تغطيتها من الجانبين بطبقة من النيكل سمكها ٠,٠٥ مم . يوجد النيكل فى المحلول على شكل إيونات ثنائية الشحنة . المطلوب تعيين الزمن اللازم لمرور تيار شدته ٢ أمبير كى نحصل على السمك المطلوب علما بأن كثافة النيكل ٨,٩ جرام /سم^3 ، بفرض أن العملية تجرى فى ظروف تسمح بحدوث توزع متساو للنيكل على سطح الصفيحة كله . تعتبر حصيلة التيار مساوية ٩٦٪ .

الحل : يساوى السطح الكلى للصفيحة ٢٠٠سم^2. إذن يبلغ حجم الغطاء ٢٠٠ × ٠,٠٠٥ = ١ سم^3 ووزنه ٨,٩ جرام . وتعادل هذه الكمية

من النيكل (وزنه الذرى ٥٨,٦٩) ٠,٣٠٣ مكافئا جراميا منه. فللحصول على هذه الكمية نحتاج نظريا إلى ٠,٣٠٣ × ٢٦,٨ = ٨,١٢ أمبير – ساعة أو نحتاج ، مع أخذ حصيلة غير كلية للتيار بعين الاعتبار ، إلى $\frac{8,12}{0,96}$ = ٨,٤٦ أمبير – ساعة . إذن يجب إمرار تيار شدته ٢ أمبير خلال ٤,٢٣ ساعة ، أى خلال أربع ساعات و ١٤ دقيقة .

يتمتع هذا القانون ، بالإضافة إلى قيمته العملية ، بأهمية نظرية كبيرة حيث يؤكد الطبيعة الذرية للكهرباء .

بما أن الذرة الجرامية (gram-atom) لأى عنصر تحوى عدداً متساوياً من الذرات $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ فإن هذا يعنى أن كل أيون وحيد الشحنة يحمل شحنة تساوى $\frac{96487}{6,02 \times 10^{23}}$ كولون وتكون شحنة كل من الأيون ثنائى الشحنة والأيون ثلاثى الشحنة أكبر من الشحنة المذكورة بمرتين وثلاث مرات على التوالى . أما عدم وجود أية قيمة وسطية ، فيمكن أن يعزى فقط إلى أن الكهرباء تنتقل بدفعات كاملة وأن أصغر كمية منها هى الشحنة التى يحملها أيون وحيد الشحنة . ولقد تم تعيين هذه الكمية من الكهرباء ϵ^- (شحنة الكترون واحد) عن طريق قياسات دقيقة جداً حيث تبين أنها تساوى $4,80298 \times 10^{-10}$ وحدة استاتية كهربائية (e.s.u.) أى $1,60210 \times 10^{-19}$ كولون . وتدل المحاكمات الواردة أعلاه على أن الثوابت الثلاثة F و N_A و ϵ^- مرتبطة بالعلاقة البسيطة الآتية :

$$F = N_A \epsilon^- \qquad \text{(XIII. 35)}$$

هذا يعنى أن عدد فارادى يرمز إلى مقدار شحنة ما يسمى «مول» واحد من الالكترونات (أو بتعبير أصح ، شحنة أيون جرامى واحد من الأيونات وحيدة الشحنة) . فإذا علمنا F و ϵ^- أمكن استناداً إلى المعادلة (XIII.35) حساب N_A :

$$N_A = \frac{96\ 487.0}{1.60210 \times 10^{-19}} = 6.0225 \times 10^{23}$$

يجب التأكيد على أن استهلاك التيار لا يعين استهلاك الطاقة وذلك لأن هذا الأخير يتعلق بالفلطية المطبقة (يقاس عادة استهلاك الطاقة الكهربائية بالكيلواط – ساعة فى حين يقاس استهلاك التيار بالأمبير – ساعة) بالإضافة إلى تعلقه بكمية الكهرباء المارة . فالفلطية اللازمة للحصول على شدة التيار المطلوبة يتعلق بالمقاومة ، أى بالمسافة بين الالكترودين ، وبتركيز المحلول ودرجة الحرارة وغيرها من العوامل المتعلقة بتصميم الجهاز وظروف إجراء العملية .

بند ١٨٥ – التطبيقات العملية للتحليل بالكهرباء : تطبق عمليات التحليل بالكهرباء فى الصناعة على نطاق واسع وفى مجالات مختلفة .

يحضر أيدروكسيد الصوديوم (الصودا الكاوية) والكلور عن طريق التحليل بالكهرباء لمحلول مائى من ملح الطعام. إذ أن كمية الصودا الكاوية التى تستهلكها الصناعة فى الوقت الحاضر تأتى كلها تقريباً عن هذا الطريق .

يتم تحضير الأيدروجين (الذى يستخدم بكميات كبيرة أثناء اصطناع الأمونيا) فى كثير من الحالات عن طريق التفكك الالكتروليتى للماء . ولما كانت الموصلية الكهربائية للماء ضعيفة جداً لذا فإنه للإقلال من استهلاك الطاقة الكهربائية لا يستخدم الماء النقى فى عملية التحليل بالكهرباء وإنما يستخدم محلول لالكتروليت تختلف أيوناته عن الأيونين H^+ و OH^- وتتفرغ بصعوبة أكبر بكثير منها عند الأيونين H^+ و OH^- وبالنتيجة يبقى هذا الإلكتروليت على حاله بينما يتفكك الماء إلى الأيدروجين والأكسيجين . وتنتمى إلى هذه الالكتروليتات ، بنوع خاص ، الصودا الكاوية وحامض الكبريتيك.

تعتمد عمليات استخلاص الفلزات بالكهرباء (electrometallurgy) على فصل الفلزات من مركباتها عن طريق التحليل بالكهرباء . فالفلزات ، التى تختزل بسهولة نسبياً لاتفصل عادة عن طريق التحليل بالكهرباء وإنما تفصل بواسطة عامل اختزال يعتبر أرخص عوامل الإختزال فى الوقت الحاضر وأكثرها استعمالا وهو الفحم الذى يستخدم على شكل فحم الكوك (لنتذكر

مثلا عملية الفرن العالى) . ولا يصلح الفحم من أجل الفلزات الصعبة الاختزال ولكن يلجأ فى هذه الحالة إلى الاختزال الكاثودى أى إلى الفصل عن طريق التحليل بالكهرباء . وبإمكان هذه الفلزات أن تتأكسد بالماء لذا لا يجوز إجراء التحليل الكهربائى على مركباتها فى المحاليل المائية وإنما يمكن اجراء ذلك وهو فى حالة مصهورة أو فى مذيبات أخرى . فنرى مثلاأن فلز المغنسيوم يحضر بالتحليل الكهربائى لـ $MgCl_2$ المصهور ويحضر فلز الصوديوم بالتحليل الكهربائى للصودا الكاوية المصهورة ، ويحضر فلز الألومنيوم بالتحليل الكهربائى لمحلول أكسيد الألومنيوم فى الكريوليت المصهور $3NaF \cdot AlF$. وتجرى جميع هذه العمليات عند درجة حرارة عالية تساوى فى حالة الألومنيوم مثلا ١٠٠٠°م . تستهلك العمليات المذكورة كميات كبيرة من الطاقة وذلك لان هذه الفلزات تتمتع بوزن ذرى صغير كما أن الألومنيوم ثلاثى التكافؤ (يساوى المكافئ الجرامى الواحد من الألومنيوم ٧ جرامات فقط) وبالتالى فإن الطن الواحد من الفلز المنصهر يستهلك كمية كبيرة من التيار (حوالى ٤×١٠^{٦} أمبير – ساعة) .

يطبق التحليل بالكهرباء فى الميتالورجيا فى مجال آخر ألا وهو تنقية المعادن (refining of metals) (الحصول عليها فى حالة نقية) . وتستخدم هذه العملية على نطاق واسع من أجل تنقية النحاس . ويقوم بدور الالكتروليت هنا $CuSO_4$ و H_2SO_4 . أما صفائح النحاس الخام غير النقى فتلعب دور الانود. وتتلخص العملية فى ذوبان الانود وترسب النحاس على الكاثود ، أما الألكتروليت فيتجدد ويبقى فى المحلول . هذا وتنتقل عندئذ الشوائب المختلفة الموجودة فى النحاس الخام إلى المحلول حيث تترسب فى أغلب الأحيان على شكل أوساخ . يكون النحاس المترسب على الكاثود نقيا جدا (٩٩,٩٪) ويباع تحت اسم النحاس الألكتروليتى أو المنقى) .

إن عملية الطلى بالكهرباء (galvanoplasty) ، أى تغطية سطح السلع بالفلزات ، هى أول صناعة كيميائية كهربائية وبالتحديد أول

صناعة لاستخلاص الفلزات بالكهرباء . ويعود الفضل فى اكتشافها إلى ب . ياكوبى (١٨٣٦) . وفيما بعد انتشرت التغطية الالكتروليتية للفلزات انتشارا واسعا جدا . اذ تستخدم عمليات الطلاء الالكتروليتى بالنيكل (النيكلة – nickel plating) والكروم (الكرومة – chroming) والقصدير (القصدرة – tinning) والكادميوم (الكدمدة – cadmium plating) والفضة (التفضيض–silvering) والنحاس (التنحيس–coppering) وغيرها لأغراض شتى . فالطلاء بالكروم مثلا يستعمل من أجل زيادة مقاومة الفلزات ضد الصدأ ورفع صلادة الطبقة السطحية ومقاومة الاحتكاك. وتستخدم عملية الطلاء بالنيكل عادة من أجل تغيير الشكل الخارجى للسلع. وتتم جميع هذه العمليات بطرق تشبه بوجه عام طريقة تنقية النحاس. إذ تقوم المادة المراد طلاؤها بدور الكاثود بينما يلعب الفلز الذى سيغطى سطح المادة دور الأنود . وتتوقف جودة الطلاء على تركيب المغطس الالكتروليتى وكثافة التيار* وغير ذلك .

بند ١٨٦ – الاستقطاب : يظهر دائما فى عملية التحليل الكهربائى فرق ما فى الجهد بين الالكترودين ، ويكون اتجاه هذا الفرق معاكسا لاتجاه الفرق الذى يفرض من الخارج . تسمى هذه الظاهرة بالاستقطاب ، وهناك نوعان للاستقطاب هما الاستقطاب الكيميائى والاستقطاب المركز .

ينشأ الاستقطاب الكيميائى من جراء أن انفصال نواتج التحليل الكهربائى يؤدى إلى تشكل سلسلة جلفانية . فمثلا يتجمع النحاس على الكاثود والأكسيجين على الأنود أثناء التحليل الكهربائى لمحلول مائى من $CuSO_4$ بوجود الكترودات بلاتينية . وهذا يؤدى إلى أن المغطس الالكتروليتى الأصلى يتحول إلى سلسلة جلفانية $Cu \mid Cu\,SO_4 \mid (O_2)\,Pt$ تعاكس قوتها الدافعة الكهربائية عملية التحليل الكهربائى وتسبب استقطاب الالكترودات . ونرى صورة مماثلة

---

* عرف كثافة التيار بانها شدة التيار المنسوبة الى وحدة سطح الالكترود . وتقدر عادة بالامبيرات على الديسمتر المربع .

أثناء التحليل الكهربائى لمحلول H_2SO_4 حيث يشكل الايدروجين المتجمع على الكاثود والأكسيجين المتجمع على الأنود السلسلة $Pt(H_2) \mid H_2SO_4 \mid (O_2)Pt$ التى تعاكس التحليل الكهربائى، وبسبب ظهورها حدوث استقطاب فى الالكترودات .

ينجم الاستقطاب المركز عن ان تركيز الالكتروليت فى المنطقتين الأنودية والكاثودية سيختلف أثناء سير عملية التحليل الكهربائى. إذ نرى مثلا أثناء التحليل الكهربائى لمحلول $AgNO_3$ على الكترودين من الفضة ، أن تركيز الالكتروليت يتناقص فى المنطقة الكاثودية بينما يزداد فى المنطقة الأنودية . وهذا يؤدى إلى تشكل خلية مركزة ، كالخلية المذكورة فى البند ١٧٩ ، تكون قوتها الدافعة الكهربائية موجهة ضد فرق الجهد المطبق .

يمكن عادة تخفيض هذين النوعين من الاستقطاب بوسيلة ما من الوسائل حيث يتحقق مايسمى بمنع لاستقطاب (depolarization) . فالإستقطاب المركز يمكن تخفيضه إلى حد كبير عن طريق خلط المحلول خلطا شديدا . وعلى كل حال لايمكن القضاء عليه كلياً نظراً لتشكل طبقة انتشارية على الالكترودين. ومن الممكن إضعاف الاستقطاب الكيميائى بإضافة مواد تتفاعل جيداً مع المواد التى تسبب حدوثه . فلاضعاف الاستقطاب الناجم عن تجمع الأيدروجين على الكاثود تستخدم مؤكسدات مختلفة كموانع للاستقطاب بينما تستخدم عوامل الاختزال المناظرة كموانع للاستقطاب عندما يراد اضعاف الاستقطاب الناجم عن تراكم الأكسيجين على الأنود .

وباستخدام موانع الاستقطاب المختلفة يمكن إجراء الاختزال الالكتروليتى أو الاكسدة الألكتروليتية على المادة الأصلية حتى الدرجة المطلوبة . وهذا يطبق ، مثلا ، أثناء إجراء بعض تفاعلات التخليق العضوى بطريقة كيميائية كهربائية . وتستعمل موانع الاستقطاب على نطاق واسع أيضاً فى مختلف الخلايا الجلفانية .

يطلق على المنحنيات التى تعبر عن علاقة كثافة التيار بالفلطية المطبقة اسم

منحنيات الاستقطاب ذلك لأنه من خلالها يمكن الحكم على تغير استقطاب الالكترود بتغير الفلطية .

إن تعيين منحنيات الاستقطاب يدخل فى أساس طريقة التحليل بالقياس الكهربائى والمسماة بعلم القياسات الاستقطابية (polarography) .وطرق التحليل الاستقطابية هى طرق تستخدم عمليات الاستقطاب على كاثود زئبقى (أو غيره) يتجدد سطحه باستمرار . ولقد تم وضع هذه الطرق لأول مرة (١٩٢٣) من قبل العالم التشيكى جيروفسكى .

وللحصول على منحنيات الاستقطاب يستخدم فى هذه الطرق تيار من الزئبق يقطر باستمرار من فتحة معينة ويقوم هذا التيار بدور الكاثود ، والأنود هنا عبارة عن الكترود ذى سطح كبير زئبقى عادة . ويستعمل هنا تيار ضعيف جداً تبلغ شدته حوالى ١٠-٩ أمبير . لا يستقطب الأنود عملياً نظراً لسطحه الكبير ولكثافة التيار الضعيفة المتعلقة بذلك . لذا تصرف الفلطية المطبقة على استقطاب الكاثود وعلى مرور التيار خلال المحلول فقط . وبالنتيجة يمكن تعيين الاستقطاب على الكاثود بقياس شدة التيار عند فلطيات مختلفة . إن لمختلف أنواع الأيونات جهود اختزال على الكاثود غير متساوية . فإذا استخدمنا أوساطاً حمضية أو معتدلة أو قلوية أمكن تحديد أهم أنواع الأيونات وذلك عن طريق تطبيق التحليل النوعى للمحاول أو التحليل الكمى فى ظروف معينة على حد سواء . وطريقة القياس الاستقطابى حساسة جداً وهى تمكن من اكتشاف الأجزاء المركبة الموجودة فى تركيز ضئيل جداً وتعيين هذه الأجزاء بصورة تقريبية غالباً . وأخيراً تطبق هذه الطريقة فى شتى المجالات التى يستخدم فيها الاختزال الكاثودى .

بند ١٨٧ — جهد التفكك وفرط الجهد : إن عمليات التحليل الكهربائى معاكسة من حيث المبدأ لعمليات شغل الخلايا الجلفانية الموافقة ؛ وفى حال إجراء هذه العمليات فى الاتجاه العكسى يجب أن تنطبق خواصها الثرموديناميكية . ولكن عندما يطبق التحليل الكهربائى عمليا فان العملية

ترافقها فى أغلب الأحيان ظواهر ثانوية معينة تجعلها غير عكوسة تماما .

تتعلق شدة التيار (وبالتالى كمية المادة الناتجة فى وحدة الزمن) بفرق الجهد المطبق على الالكترودين . فإذا ازداد هذا الفرق ارتفعت شدة التيار وبالعكس عندما ينقص هذا الفرق تنخفض شدة التيار . إلا أن الشرط اللازم كى تتحقق عمليا عملية التحليل الكهربائى هو ألا يقل فرق الجهد المطبق على الالكترودين عن قيمة معينة خاصة بهذه العملية . ويسمى فرق الجهد الأصغر هذا اللازم لإجراء عملية التحليل الكهربائى بجهد التفكك (أو فلطية التفكك) .

نرى بسهولة أن جهد التفكك لا يمكن أن يكون أقل من القوة الدافعة الكهربائية للخلية الجلفانية الموافقة للتفاعل العكسى * . وبالفعل يساوى هذا الجهد القوة الدافعة الكهربائية للخلية المناظرة فى حال عدم وجود أية عمليات ثانوية كما وتجرى العملية فى هذه الحالات بشكل عكوس . إلا أنه غالبا ما يكون أكبر من هذه القوة .

تدرج فى الجدول ٤٨ جهود تفكك بعض الالكتروليتات . وتدل المعطيات المدرجة بنوع خاص على أن الالكتروليتات المختلفة ، التى تكون النتيجة النهائية لعملية التحليل الكهربائى لمحاليلها واحدة ، تتمتع بجهود تفكك متساوية . إذ نرى مثلا أثناء التحليل الكهربائى للمحاليل المائية لكل من H_2SO_4 وHNO_3 وH_3PO_4 و$NaOH$ وKOH أنه يحدث فى نهاية الأمر تفكك الماء فقط وانطلاق الايدروجين على الكاثود والاكسيجين على الانود . ويكون جهد تفكك جميع هذه الالكتروليتات قريبا من

* لو لم يتحقق ذلك لكان بالامكان خلق « محرك أزل » يحصل من الخلية الجلفانية على طاقة أكبر من الطاقة المصروفة على تجديد نواتج عملها . وهذا يتعارض مع المبدأ الاول فى الثرموديناميكا .

١,٧٠ فلط . وكان من المتوقع أن يساوى هذا الجهد القوة الدافعة الكهربائية للسلسلة $Pt\ (O_2)\ /$ حامض $/\ (H_2)\ Pt$. إلا أن قوة هذه السلسلة تساوى ١,٠٧ فلط أى أن جهد التفكك المحسوب أكبر منها بـ ٠,٦٣ فلط . وغالبا ما يحتاج الأمر فى حالات أخرى أثناء التحليل الكهربائى إلى تطبيق فرق جهد أكبر من القوة الدافعة الكهربائية للسلسلة العكسية . وتسمى هذه الظاهرة بفرط الجهد أثناء التحليل الكهربائى (أنظر أدناه) .

الجدول ٤٨

جهود التفكك E_{dec} (فلط) لبعض الالكتروليتات فى محاليل تركيزها ١ عيارى

الالكتروليت	E_{dec}	الالكتروليت	E_{dec}	الالكتروليت	E_{dec}
$ZnSO_4$	٢,٣٠	HNO_3	١,٦٩	HCl	١,٣١
Na_2SO_4	٢,٢١	NaOH	١,٦٩	HBr	٠,٩٤
$NaNO_3$	٢,١٥	H_2SO_4	١,٦٧	$AgNO_3$	٠,٧٠
H_3PO_4	١,٧٠	KOH	١,٦٧	HI	٠,٥٢

هناك طرق تسمح بقياس ليس فقط جهد التفكك بأكمله للعنصر وإنما تسمح أيضا بقياس أجزاء هذا الجهد المناظرة من أجل كل الكترود على حدة . وتسمى هذه الأجزاء بجهود الانفصال أو جهود الذوبان (وذلك تبعا للحالة التى تحدث على الالكترود أثناء التحليل الكهربائى : انفصال المادة أم ذوبان مادة الالكترود) . ومن الواضح أن جهد الانفصال (أو الذوبان) لا يمكن أن يكون أقل من جهد هذا الالكترود أثناء عملية التوازن فى الخلية الجلفانية ، وقد يساويه فى حال عدم وجود عمليات ثانوية . إلا أن جهد الانفصال (أو الذوبان) أكبر نوعا ما من جهد الالكترود فى أغلب الحالات . وتسمى هذه الظاهرة بفرط الجهد على الالكترودات .

يطلق تعبير فرط الجهد على عملية التحليل الكهربائى ككل (فرط الجهد أثناء التحليل الكهربائى) كما يطلق أيضا على كل عملية الكترودية على حدة (فرط الجهد على الالكترودات) . وهو لا يستخدم من أجل التعبير عن هذه الظاهرة فحسب ، بل ويستعمل أيضا لتعيين قيمة فرط الجهد . ويساوى فرط الجهد أثناء التحليل الكهربائى الفرق بين الجهد (فرق الجهد) المطبق على الالكترودات والقوة الدافعة الكهربائية للخلية الجلفانية الموافقة للتفاعل العكسى . إلا أن تعبير فرط الجهد يطبق على عمليات التحليل الكهربائى مهما كانت كثافة التيار وذلك بخلاف جهدى التفكك والانفصال . فعندما تكون كثافة التيار ضئيلة جدا يساوى فرط الجهد η_0 الفرق بين جهد التفكك E_{dec} والقوة الدافعة الكهربائية E للخلية الجلفانية الموافقة ، أى :

$$\eta_0 = E_{dec} - E \qquad \text{(XIII.36)}$$

يشكل مجموع فرط الجهد على الالكترودين فرط الجهد أثناء التحليل الكهربائى . وعندما تكون كثافة التيار ضئيلة جدا يساوى فرط الجهد على الالكترود η_0 الفرق بين جهد الانفصال (أو الذوبان) E_{dep} (أى جهد الالكترود المستقطب) والجهد التوازنى لهذا الالكترود $E_\pm$ أى إما E_+ أو E_-

$$\eta_0 = E_{dep} - E_\pm \qquad \text{(XIII. 37)}$$

وهكذا ، عندما تكون كثافة التيار صغيرة فان فرط جهد الايدروجين على كاثود من الرصاص وفى محلول معلوم من الالكتروليت يساوى الفرق بين جهد انفصال الايدروجين فى هذه الظروف وجهده الالكترودى فى نفس الظروف .

ثبت تجريبيا أن جهود انفصال الفلزات (Ag ، Zn وغيرها) عندما لا تكون كثافات التيار كبيرة جدا تساوى فى أغلب الأحيان أو تكون قريبة جدا من جهودها الالكترودية فى محاليل معلومة التركيز أى أن فرط الجهد عندها ليس كبيرا . فمثلا يساوى جهد انفصال Cd

من محلول $CdSO_4$ العيارى ٠,٤٢ فلط ، وهذا ينطبق تماما مع جهده الالكترودى فى المحلول نفسه . ولكن فرط الجهد عند بعض الفلزات يكون كبيرا جدا عندما تكون سرعة الانفصال عالية . فهو يساوى ٠,٢٤ فلط عند انفصال الحديد من محلول كبريتات الحديد ذى التركيز ١ عيارى عند درجة حرارة الغرفة ويساوى فى حالة النيكل ٠,٢٣ فلط وفى حالة الكوبلت ٠,٢٨ فلط ، إلا أنه ينخفض بسرعة كلما ارتفعت درجة الحرارة .

يمكن أن تكون جهود انفصال الغازات أكبر بكثير من جهودها الالكترودية حتى ولو كانت كثافة التيار صغيرة ، وهنا يرتبط مقدار فرط الجهد ارتباطا وثيقا بمادة الالكترود وحالة سطحه وبعدد من العوامل الأخرى .

تدرج فى الجدول ٤٩ أمثلة على فرط جهد كل من الايدروجين والاكسيجين عند انطلاقهما على بعض الفلزات .

الجدول ٤٩

القيم التقريبية لفرط جهد η_0 (فلط) كل من الايدروجين والاكسيجين ، التى توافق بدء انطلاق فقاعات الغاز

فلز الالكترود	η_0 الايدروجين	η_0 الاكسيجين	فلز الالكترود	η_0 الايدروجين	η_0 الاكسيجين
Pt (مبلتن)	صفر	٠,٢٥	Cu	٠,٢٣	—
Pd	صفر	٠,٤٣	Cd	٠,٤٨	٠,٤٣
Au	٠,٠٢	٠,٥٣	Sn	٠,٥٣	—
Fe	٠,٠٨	٠,٢٥	Pb	٠,٦٤	٠,٣١
Pt (أملس)	٠,٠٩	٠,٤٥	Zn	٠,٧٠	—
Ag	٠,١٥	٠,٤١	Hg	٠,٧٨	—
Ni	٠,٢١	٠,٠٦			

لا تقتصر أهمية ظواهر فرط الجهد ، وخاصة فرط الأيدروجين ، على الناحية النظرية بل تتعداها إلى الناحية العملية أيضا . ولتوضيح ذلك يمكن الاشارة إلى أن استخلاص فلزات ، عن طريق التحليل الكهربائى ، كالفلزات Fe ، Pb ، Zn ، التى تقع فوق الأيدروجين فى سلسلة الجهود ، يمكن أن يتحقق فقط لأن هذه الفلزات تتمتع بفرط جهد أقل بكثير من فرط جهد الأيدروجين عليها ، وخاصة عندما تكون كثافات التيار عالية . ولهذا يصبح جهد انفصال الأيدروجين أكبر من جهد انفصال هذه الفلزات . ففى حال استخدام تيار ذى كثافة أكبر فانه يمكن عند فرط جهد كبير الحصول على المواد فى حالة أكثر فاعلية .

وفى حالات أخرى ، كالتحضير الألكتروليتى للايدروجين مثلا ، يكون فرط الجهد ، على العكس ، أمرا غير مرغوب فيه ، وذلك لأنه يؤدى إلى زيادة استهلاك الطاقة الكهربائية .

مثال : إحسب الاستهلاك الإضافى من الطاقة الكهربائية (بالكيلوواط ـ ساعة لكل طن من النتائج) والناجم عن فرط جهد قدره $\eta = 0{,}25$ فلط أثناء التحضير الالكتروليتى للايدروجين .

الحل : نعلم أن انطلاق مكافىء جرامى واحد من الأيدروجين يحتاج إلى أنفاق ٩٦٤٨٧ كولون = ٢٦,٨ أمبير ـ ساعة (استهلاك التيار) . نحسب الآن الكمية الإضافية من الطاقة الضرورية لذلك : ٢٦,٨×٠,٢٥= ٦,٧ واط ـ ساعة يجب اعتبار أن المكافىء الجرامى للأيدروجين ، حسب دقة المعطيات الأصلية ، يساوى ١,٠١ جراما منه . إذن يبلغ الاستهلاك الاضافى من الطاقة على كل طن من الأيدروجين $= \frac{٦١٠ \times ٦,٧}{١,٠١}$

٦,٦ × ٦١٠ واط ـ ساعة أى ٦٦٠٠ كيلوواط ـ ساعة .

تتألف عملية انطلاق الأيدروجين على الكاثود من عدة مراحل .

١ ـ تفريغ الأيونات على الكاثود وتحولها إلى ذرات محايدة أى حدوث التفاعل :

$$H^+ + e^- \rightarrow H$$

أو تفريغ أيون الأيدرونيوم المائى $H_3O^+_{aq}$ وتشكل ذرة الأيدروجين :

$$H_3O^+_{aq} + e^- \rightarrow H + nH_2O$$

٢ ـ تشكل الجزيئات H_2 من ذرات الأيدروجين ، أى حدوث التفاعل :

$$H + H \rightarrow H_2$$

٣ ـ اتحاد جزيئات الأيدروجين وتحولها إلى فقاعات من الغاز .

٤ ـ تعويض نقصان ايونات الأيدروجين فى المنطقة الكاثودية وذلك عن طريق انتقال عدد مماثل من هذه الأيونات من الطبقات الداخلية للمحلول إلى المنطقة الكاثودية .

تتعين أساسا السرعة الكلية (الإجمالية) لهذه العمليات المعقدة بسرعة المرحلة الأكثر بطأ . وهكذا تدرس فى حالة الأيدروجين بصورة رئيسية المرحلتان الأوليتان من المراحل المذكورة • . تقول بعض النظريات إن فرط الجهد يتوقف بصورة رئيسية على عملية تفريغ الأيونات . وتطور هذا الاتجاه خاصة فى أعمال ا. فرومكين ومساعديه حيث تجسم ذلك فى نظريته المعروفة بنظرية التفريغ البطىء . وتنص نظريات أخرى على أن فرط الجهد مرتبط بتشكل الجزيئات H_2 من الذرات .

تكون علاقات فرط الجهد أثناء انطلاق الغازات الأخرى أكثر تعقيدا من العلاقات السابقة .

• بيد أن الصعوبات الناجمة عن ظهور مولدات طور جديد والتى تحدثنا عنها فى البند ١٤٣ قد تلعب هنا دورا هاما خاصة أثناء انطلاق الغازات . وهذه الظاهرة لم تدرس بعد دراسة كافية

إن الدراسات حول انفصال وذوبان الفلزات لا تزال بعد قليلة . ومن المميز أن انفصال كل من الحديد والنيكل والكوبلت يحتاج إلى فرط جهد عال نسبيا .

بند ١٨٨ – التآكل الكيميائى الكهربائى عند الفلزات : التآكل عملية تخريب فى المادة تحدث بنتيجة تفاعل كيميائى أو كيميائى كهربائى مع الوسط الخارجى . ومع أن هذا التفاعل يبدأ دائما على سطح المادة إلا أنه قد يتطور وينتشر بدرجة ما داخل هذه المادة خاصة إذا كانت بعض الأجزاء المركبة لبنية السبيكة الفلزية معرضة لتآكل شديد فى تلك الظروف . وهذا يحدث مثلا أثناء التآكل بين البلورات حيث تتخرب فى أول الأمر الطبقات الرقيقة الموجودة بين البلورات التى تتألف منها السبيكة المعنية .

ينطبق تعبير «التآكل» على أية مادة . وسنقتصر دراستنا هنا على تآكل الفلزات حيث لن نتعرض إلى جميع أشكاله المختلفة بل سنأخذ أهمها وهو التآكل الكيميائى الكهربائى . وهذه التسمية الأخيرة تطلق على تآكل الفلزات الناجم عن تفاعلات ذات طابع كيميائى كهربائى .

تستند عمليات تآكل الفلزات العادية إلى حقيقة مفادها أن حالة الفلز الحر فى الظروف الجوية أقل ثباتا من حالة أيوناته فى المركبات وهذا ينطبق على أغلبية الفلزات (باستثناء الفلزات الضعيفة الفاعلية مثل Au و Pt وغيرهما). ولهذا السبب تستطيع أغلبية الفلزات أن تتأكسد تلقائيا فى الظروف الجوية مما يؤدى إلى تخريب الفلز ابتداء من السطح . ولكن الإمكانية الثرموديناميكية لعملية التآكل هذه لا تسمح بتخريب سريع فى الفلزات العادية وذلك لأن سرعة التخريب تنخفض كثيرا جدا بفعل عوامل معرقلة مختلفة .

يجرى التآكل الكيميائى الكهربائى بنتيجة التأثير المتبادل الكيميائى الكهربائى بين مختلف الأجزاء المركبة للفلز أو المادة الفلزية . وهذا التأثير المتبادل يحدث بصورة رئيسية من جراء ظهور وعمل خلايا جلفانية . ويلاحظ مثل هذا النوع من التآكل عند تلامس الفلز مع الماء أو محلول الالكتروليت أو أى وسط سائل آخر (التآكل السائلى) ، كما يشاهد أيضا أثناء تلامس الفلز مع الهواء الرطب أو غاز رطب آخر (التآكل الجوى) ، أى فى الظروف ، التى يمكن أن تتكون فيها على سطح الفلز طبقة رقيقة من الرطوبة .

بيد أن التأثير المتبادل بين فلز نقى تماما (باستثناء الفلزات الشديدة الفاعلية) والماء يؤدى فقط إلى ظهور فرق جهد على السطح الفاصل بينهما ، ولكن هذا التأثير المتبادل لا يتحول إلى عملية نظرا لأن فرق الجهد المتكون يعرقل ذلك (البند ١٣٢) . وعند تلامس فلزين (أو عند وصلهما بموصل) تنشأ العملية من جراء تشكل زوج جلفانى . وتجرى هذه العملية تلقائيا باتجاه ذوبان الفلز الذى يتمتع بجهد الكترودى أكثر سلبية . ويحدث هذا الأمر عندما تتلامس قطع من فلزين مختلفين ، كأن يحدث مثلا عندما تكون قطعتان فى سلعة معينة مصنوعتين من مادتين مختلفتين . والأهم من ذلك هو أن هذه العملية تحدث أيضا حتى عندما تتلامس بلورات صغيرة جدا من فلزين مختلفين ، كما هو الحال فى السبائك (البند ١٣١ وما بعده) .

فى هذه الحالة يظهر على سطح الفلز عدد كبير من الخلايا الجلفانية الميكروسكوبية (أى الصغيرة جداً) تسمى بالخلايا الدقيقة (microcell) والخلايا دون الدقيقة (submicrocell) . فأثناء عمل هذه الخلايا يذوب أحد مكونات السبيكة مما يؤدى إلى تخريب الطبقات السطحية من الفلز تدريجياً . ولا تتعلق الجهود الالكترودية بنوع الفلز فحسب وإنما تتعلق أيضاً ، ولكن بدرجة أقل ، بتحوره (modification) البلورى ، والعيوب المختلفة فى شبكة بلورته ، وبالتوتر الموجود فى البنية الداخلية . وعلى هذا ، فإن جميع أشكال عدم تجانس الفلز بما فى ذلك الأشكال الناجمة عن طرق معالجته مثل الطرق والسحب والدرفلة وغيرها تستطيع بهذا الشكل أو ذاك وبهذه الدرجة أو تلك التأثير على سير عمليات التآكل . وستظهر سلاسل كيميائية من جراء الاسباب المذكورة أعلاه .

وفى نفس الوقت ، تتكون بطريقة مماثلة سلاسل مركزة من هذا النوع أو ذاك ، وذلك نظراً لعدم التجانس فى تركيب الطور السائل أو الطبقة الرقيقة السائلة الملتصقة بالفلز (التباين فى تركيب أو تركيز المواد المذابة وفى درجة الحرارة أيضاً) .

وأخيراً تستعمل فى الوقت الحاضر سبائك لا تحتوى عادة على مكونين وإنما تحتوى على عدد أكبر من المكونات المختلفة التى تستطيع تكوين مركبات مختلفة وأطوار مختلطة . ويؤدى هذا كله إلى ظهور أزواج جلفانية على سطح الفلز ليست من نوع واحد وإنما من أنواع مختلفة .

لندرس الجمل ثنائية الالكترود وتطبيقها بصورة رئيسية على تآكل الفلزات الحديدية فى الظروف الجوية .

عند عمل الخلية الجلفانية التآكلية تنتقل عملياً أيونات الفلز إلى المحلول فقط من المكون الأكثر فاعلية فى هذا الزوج الجلفانى والمشحون آنذاك بشحنة سالبة (الزنك مثلا فى الزوج Zn — Cu) . وفى علم تآكل الفلزات تسمى هذه المناطق من السطح بالمناطق الأنودية . وتتلخص العملية الأنودية فى ذوبان الفلز (أى أكسدته) :

$$M + nH_2O \longrightarrow M^+ \cdot nH_2O + e^-$$

غير أن إزدياد تركيز الالكترونات فى الفلز ، أى ازدياد الشحنة السالبة على سطحه ، يعرقل النمو اللاحق للعملية الأنودية إذا لم يحدث فى نفس الوقت ربط الألكترونات . وهذا الربط يتم فى أغلب الأحيان على مناطق أخرى من السطح (على النحاس مثلا فى الزوج Zn—Cu) تسمى بالمناطق الكاثودية . وتتلخص العملية الكاثودية فى الخلية الجلفانية التآكلية فى ربط الالكترونات بطريقة ما . وهذا يؤدى إلى انتقال الالكترونات داخل الفلز من المناطق الأنودية إلى المناطق الكاثودية مما يؤمن استمرار العملية الأنودية . ولا يمكن أن ينمو التآكل إلا عندما تجرى العمليتان الأنودية والكاثودية فى آن واحد . وعند توقف إحداهما تنخفض سرعة العملية التآكلية كلها .

تسبب هاتان العمليتان ، كالعادة ، استقطاب الالكترودات المتناظرة . أما أنواع الاستقطاب المختلفة (الاستقطاب الكيميائى والمركز وغيرها ، البند ١٨٦) فلا تؤثر تأثيراً واحداً على سير العملية فى الجمل التآكلية المختلفة وفى الظروف المختلفة أيضاً (تركيب الوسط المحيط ودرجة الحرارة وغيرها) . والمعروف أن استقطاب الكاثود هو الذى يكبح العملية بدرجة أشد . لذا فإن عمليات التآكل تشتد تحت تأثير جميع العوامل التى تمنع الاستقطاب الكاثودى والتى تسبب إلى حد ما حدوث ما اتفق على تسميته بنزع استقطاب الكاثود .

من المعلوم أن ربط الالكترون على الكاثود يتحقق دوماً بواسطة مؤكسد ما . ففى عمليات التآكل العادية فى الظروف الجوية ، وخاصة أثناء تآكل الفلزات الحديدية (الحديد أو أنواع الفولاذ) ، ترتبط الالكترونات عادة بالأكسيجين (نزع الاستقطاب الأكسيجينى) . إذ يستطيع أكسيجين الهواء ، بذوبانه فى الوسط المائى المتلامس مع الفلز وخاصة فى طبقة الرطوبة ، أن يربط الالكترونات حسب التفاعل :

$$O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$$

والحقيقة أن العملية أعقد من ذلك وتتضمن عدة مراحل تجرى بسرعة غير متساوية .

وكما هو متبع بالنسبة إلى حركية مثل هذه العمليات المعقدة المؤلفة من عدة مراحل متتابعة ، فإن السرعة الكلية للعملية تتعين بأبطأ مرحلة من مراحل التفاعل . ويمكن أن يتعين نزع الاستقطاب الكاثودى بمراحل مختلفة وذلك تبعاً للظروف . فمثلا عندما لا يجرى خلط الطور السائل ، فإن المرحلة الأبطأ ، والتى تحدد سرعة العملية كلها ، هى غالباً عملية انتشار الأكسيجين المذاب من سطح السائل إلى سطح الألكترود .

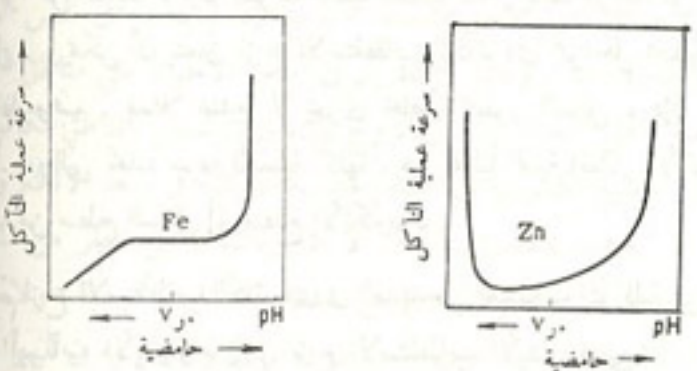
يتم نزع الاستقطاب الكاثودى فى العديد من العمليات التآكلية عن طريق تفريغ أيونات الأيدروجين (نزع الاستقطاب الأيدروجينى) :

$$H + H \rightarrow H_2 \quad و \quad H^+ + e^- \rightarrow H$$

تجرى هذه العملية على عدة مراحل علماً بأن مرحلة تفريغ الأيونات H^+ على الكاثود (البند ١٨٩) هى أبطأ المراحل ، حيث تتعين بموجبها السرعة الكلية لعملية نزع الاستقطاب الأيدروجينى . وبنفس الصورة يساعد تفريغ الكاثيونات الأخرى (تفريغ كلى أو جزئى) أو ارتفاع الشحنة السالبة للأنيونات على نزع الاستقطاب الكاثودى . وهكذا تفعل مثلا الأيونات القادرة على أن تصبح مؤكسدات مثل الأيونات $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ ، ولهذا فإن ارتفاع تركيز الأيونات Fe^{3+} فى المحلول يحفز عملية التآكل .

يمكن أن يتم نزع استقطاب الكاثود فى آن واحد بعمليات مختلفة تحدث بصورة متوازية .

يتعلق دوماً سير العمليات التآكلية بتركيز أيونات الأيدروجين. فارتفاع تركيز الأيونات H^+ يساعد على تفريغها على الكاثود مما يسهل منع الاستقطاب الكاثودى وذوبان الفلز من الأنود . وهذا يساعد بدوره مثلا على اشتداد تآكل الفلزات الحديدية . وعندما يزداد تركيز الأيونات H^+ كثيرا يمكن أن تتحول العملية إلى عملية ذوبان عادى للفلز فى الحامض . ويوجد على الشكل ١٥٤ منحنيان يمثلان علاقة سرعة تآكل الفلزات بـ pH الوسط سواء بالنسبة إلى الفلزات التى تذوب فى الأحماض فقط (Fe) أو بالنسبة للفلزات التى تذوب فى الأحماض والقواعد (Zn) .



الشكل (١٥٤) تأثير pH على تآكل الفلزات .

إن فرط الجهد المرتفع الذى يتصف به الأيدروجين يضعف انطلاقه ويخفض التآكل . وعلى العكس من ذلك فإن جميع موانع استقطاب العملية الكاثودية تقوى التآكل لأنها تسهل عملية ربط الأيدروجين . وكما رأينا آنفا تنتمى جميع المؤكسدات إلى هذه الفئة من الموانع .

وإلى جانب هذا الشكل الخاص بسير عملية تآكل الفلزات ، والناجم عن تشكل الخلايا الصغيرة يمكن أن يتم التآكل الكيميائى الكهربائى للفلزات بدون تشكل الأزواج الجلفانية وخاصة على سطح الفلزات الأكثر تجانسا . ولقد توضحت أهمية هذا النوع من التأثير المتبادل فى الآونة الأخيرة فقط .

ان الجهود الميكانيكية الموجودة فى القطع الفلزية تسهل دائما إلى حد ما عملية تآكل الفلز وذلك لأنها تزيد من فاعليته . ويشتد تأثير هذه الجهود عندما يكون الأثر التآكلى للوسط والجهد الميكانيكى موجهين على مناطق واحدة من السطح وكذلك عندما تكون الجهود متغيرة الإشارة ونبضية .

إذا أردنا إنقاص سرعة التآكل ، فانه ينبغى قبل كل شىء العمل على تقوية العوامل ، التى تكبح المرحلة الأكثر بطأ فى العملية (هذا بالطبع إذا لم يتيسر جعل مرحلة أخرى أكثر بطأ) .

ومن الناحية العملية يرتبط سير عمليات التآكل (سواء التآكل الكيميائى الكهربائى أو غيره) ارتباطا وثيقا بتشكل طبقات أكسيدية أو غيرها على سطح الفلز . ولقد أثبتت أعمال ف . كيستياكوفسكى بجلاء ولأول مرة الدور الكبير لهذه الطبقات فى وقاية الفلز من التآكل . فمثلا يتأكسد الألومنيوم بسهولة أكبر من تأكسد الحديد ويتمتع بجهد الكترودى موجب أعلى منه عند الحديد . إلا إنه عمليا أكثر ثباتا من الحديد فى الظروف الجوية ، ويعود السبب فى ذلك إلى أنه عندما يتأكسد الألومنيوم عن طريق اكسيجين الهواء يتغطى سطحه بطبقة متراصة من الأكسيد . وهذه الطبقة تعزل سطح الفلز عن الهواء مما يمنع استمرار التفاعل فيما بعد . ويتجاوز ثخن الطبقة فى هذه الحالات ٥٠ ــ ١٠٠ Å ، وعندئذ يتغير الشكل الخارجى للفلز ويفقد

بريقه الفلزى (metallic lustre) . وفى كثير من الأحيان تتكون طبقات أرق لا تغير بشكل ملحوظ الشكل الخارجى للفلز ، ولكنها تلعب نفس الدور السابق . وهكذا تزداد مقاومة الحديد من جراء تشكل FeO على سطحه (البند ١٥٢) .

لم تتوضح جميع الأمور الخاصة بآلية هذا الفعل الوقائى . وتستطيع هذه الطبقات أن تحمى الفلز من التآكل بالماء ، وذلك لأن الأكاسيد نفسها (Al_2O_3) أو نواتج إماهتها $Mg(OH)_2$ غير ذوابة فى الماء . أما رفع مقاومة الفلزات ضد التآكل بالأحماض فمرتبط بأمور أكثر تعقيدا ويحتاج إلى توضيح أكثر .

والشيء المؤكد هو أن تشكل مثل هذه الطبقات يلعب أيضا دورا ملموسا فى خمود (passivation) الفلزات . وتتلخص ظاهرة الخمود فى أن بعض الفلزات الشديدة الفاعلية تفقد فاعليتها بعد معالجتها بحامض النيتريك المركز ، أو بعد الأكسدة الأنودية فى الظروف المناظرة .

بند ١٨٩ – طرق حماية الفلزات من التآكل : اتخذت منذ زمن بعيد تدابير مختلفة من أجل إضعاف تآكل السلع الفلزية ، وذلك نظرا لأن هذا التآكل يؤدى إلى استهلاك كميات كبيرة من الفلز . أما الطرق الأكثر انتشارا فى حماية الفلزات من التآكل ، فتتلخص فى خلق غطاء واق على سطح المادة يعزل الفلز ، ما أمكن ، عن التأثير المخرب للوسط المحيط . وتنتمى إلى هذه الطرق مثلا طريقة التغطية بدهان زيتى يشكل على سطح الفلز طبقة من الزيت المتصلب تحوى صبغة معينة (دهن السطوح والدلاء وما شابهها) . وتدخل ضمن هذه الطرق أيضا طريقة الطلى بالورنيش النيتروسليلوزى ، الذى يستعمل على نطاق واسع من أجل دهن هياكل السيارات والحوافل وغيرها . وهنا تبقى على السطح المراد طلاؤه بعد جفاف المذيب طبقة رقيقة من النيتروسليلوز تحوى الصبغة ومواد حشو (filling materials) مختلفة . وهذا ما يحدث أيضا أثناء الطلاء بالميناء (التلميع –enamelling)

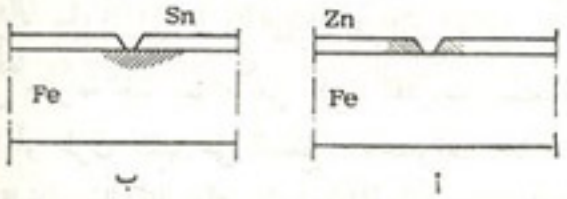
والطلاء بالبيتيومينات (bitumens) أو ببعض المواد اللدائنية المحضرة من الكاوتشوك أو غيره من المواد البوليمرية . وتقوم جميع هذه الدهانات بمهمتها ما دامت الطبقة المغطية كتيمة (hermetic) ولكن عندما يطرأ خلل على هذه الطبقة يحدث التآكل فى الأماكن المكشوفة بغض النظر عن حالة الأماكن الأخرى .

تكون هذه العمليات أعقد بكثير عندما يجرى الطلاء بفلزات مختلفة . وتطبق عمليات تغطية سطح السلع الفلزية بفلزات أخرى على نطاق واسع جدا ، وهى متنوعة جدا سواء من حيث الفلزات المستعملة أو الغاية المرجوة منها أو طرق طلبها على السطح . وسنتوقف هنا عند الدهانات المخصصة للوقاية من التآكل ولن نتعرض إلى طرق وضعها على السطح . تغطى الفلزات الحديدية (الفولاذ والحديد) بالزنك (الجلفنة) والقصدير (التبييض) والكروم (الكرومة أو الطلاء بالكروم -chrome plating) وغيرها . وتقسم الطلاءات حسب طبيعة الفعل الوقائى ضد التآكل إلى طلاءات أنودية وطلاءات كاثودية .

تنتمى إلى الطلاءات الانودية الطلاءات ، التى يتمتع فيها الفلز فى ذلك الوسط بجهد الكترودى أكثر سلبية من جهد الفلز الذى نريد تغطيته أى أنه يقع فوقه فى سلسلة الجهود (الحديد المجلفن مثلا) . وتدخل فى عداد الطلاءات الكاثودية الطلاءات التى تتمتع فيها الفلزات بصفات معاكسة (الحديد المقصدر أو المغطى بالنحاس مثلا) .

لن يكون هناك أى اختلاف مبدئى بين هذين النوعين من الطلاءات طالما أن الطبقة التى تغطى الفلز الرئيسى تعزله كليا عن تأثير الوسط المحيط . وعندما يحدث خلل فى التغطية تنشأ ظروف مختلفة تماما . فالغطاء الكاثودى (القصدير على الحديد مثلا) فى هذه الحالة يفقد القدرة على الوقاية ، وهو إذ يكون مع الفلز الأساسى خلية جلفانية يقوى بوجوده تآكل هذا الفلز . أما الغطاء الانودى (الزنك على الحديد مثلا) فيتعرض نفسه للتخريب ،

وهو بتخريبه هذا يقى الفلز الرئيسى بالرغم من حدوث خلل فى طبقة التغطية. وكنا نعرف أن الدلاء وطسوت الغسيل المصنوعة من الحديد المجلفن لا تصدأ عمليا بالرغم من الخدوش والأعطاب ، التى قد تظهر على طبقة التغطية . ولهذا فمن غير الضرورى أن تكون التغطية الانودية كتيمة بعكس التغطية الكاثودية . ويمثل الشكل ١٥٥ تأثير كل من التغطية الانودية والكاثودية على سير التآكل .



الشكل (١٥٥) تآكل الحديد عند فساد التغطية الفلزية :

أ – الطلاء بالزنك (تغطية انودية) ، ب – الطلاء بالقصدير (تغطية كاثودية).

إن الفعل الوقائى الجيد للطبقات ، التى تظهر على سطح الفلزات من جراء تفاعلها (أى الفلزات) الكيميائى مع الوسط المحيط أدى إلى استخدام طرق لتشكيل أو تقوية مثل هذه الطبقات اصطناعيا ، وذلك من أجل رفع مقاومة الفلزات ضد التآكل . وبالإضافة إلى الطبقات الاكسيدية تصنع أيضا طبقات أكسيدية – كروماتية وفوسفاتية وسولفيدية وغيرها . فأكسدة الفولاذ والحديد تتم عن طريق غمس المواد فى مغطس يحوى محلولا مركزاً جداً من مادة قلوية ومضافا إليه المؤكسد (MnO_2 ، $NaNO_2$) .

تستخدم فى الآونة الأخيرة الأكسدة عن طريق التحليل الكهربائى (الأكسدة الأنودية ، أو الانودة anodizing) فى وسط حامضى عادة إما بحضور مؤكسد ما أو قد تجرى معالجة المادة بهذا المؤكسد إضافيا فيما بعد . فبهذه الطريقة مثلا تقوى الطبقة الاكسيدية على الالومنيوم فى السلع المخصصة للاستعمال فى ظروف قاسية .

ولوقاية الفلزات من التآكل الكيميائى الكهربائى تستخدم أيضاً طرق

كيميائية كهربائية خاصة تعتمد على إخضاع الفلز ، الذى نريد حمايته لاستقطاب كاثودى . ففى الطرق المسماة بالدفاع الوقائى يتم ذلك بأن يلحق بالفلز الذى نريد حمايته فلز أكثر فاعلية (الواقى) يقوم بدور الانود، وبفضل ذلك تتحول كليا أو جزئيا المناطق الأنودية على سطح الفلز المراد حمايته إلى مناطق كاثودية بالنسبة إلى الواقى . أما فى الطرق الأخرى المسماة بالدفاع الكاثودى ، فتتحقق نتيجة مماثلة عن طريق وصل الفلز المراد حمايته بالقطب السالب من منبع خارجى للتيار المستمر . ويتم الفعل الوقائى هنا بفضل ارتفاع تركيز الالكترونات فى الطبقة السطحية من الفلز الأمر الذى يعرقل ذوبانه .

وفى الختام يجب التوقف عند طريقة خاصة للتأثير على سرعة عمليات التآكل الحامضى وذلك عن طريق الإضافة إلى الحامض موانع معينة (inhibitors) (أو مثبطات – retarders) للتآكل . وهكذا تسمى المواد التى عند إضافتها (بكمية قليلة) إلى الوسط التآكلى تنخفض سرعة التآكل انخفاضا ملموسا .

وكان من نتائج البحث المتعدد الجوانب حول تأثير مختلف موانع التآكل، والذى قام به س . باليزين وغيره خلال عدة سنوات ، أن توضح العديد من النواحى الهامة فى هذه الظاهرة . وإلى جانب الطرق الأخرى فى حماية الفلزات تستخدم موانع التآكل بشكل واسع فى الطرق الكيميائية لتنقية الفلزات الحديدية من قشرة الحديد والصدأ وذلك أثناء التنقية الكيميائية للمراجل البخارية من الغثاء (scum) . فبما أن مثبطات التآكل تخفض سرعة ذوبان الفلز نفسه فى الحامض ولا تخفض سرعة ذوبان الصدأ أو الغثاء، لذا فإن استخدامها فى هذه الحالات يضعف كثيراً عملية التآكل . ويفسر تأثير موانع التآكل فى هذه الحالات بأنها تمتز جيدا على سطح الفلز نفسه وليس على سطح أملاحه أو أكاسيده .

لم نتعرض إلى قضية تأثير التركيب الكيميائى للفلز نفسه على التآكل .

فمن المعروف جيدا أن مختلف الإضافات/ (additive) التى تدخل فى تركيب الأنواع الخاصة من الفولاذ (الفولاذ السبائكى) لا تؤثر تأثيراً متساويا على مقاومة هذه الأنواع لعمليات التآكل فى ظروف مختلفة . وهكذا يستخدم كل من الفولاذ الكرومى والفولاذ الكرومى النيكلى على نطاق واسع بمثابة فولاذ لايصدأ . وقد تختلف طبيعة تأثير هذه الاضافات . فالبعض منها يرفع الثبات الثرموديناميكى للطور الانودى ، والبعض الآخر يزيد من خمود هذا الطور ، وهناك أنواع منها تؤثر تأثيراً ملائما على المناطق الكاثودية من السطح . وتسمح بعض الإضافات بتغطية سطح الفلز تغطية جيدة بطبقة واقية تتكون من نواتج التآكل .

الباب الرابع عشر

كينتيكا (حركية) التفاعلات الكيميائية . العمليات الكيميائية الضوئية

بند ١٩٠ — مقدمة : تعرف كينتيكا التفاعلات الكيميائية بأنها دراسة سرعة سير التفاعلات الكيميائية وعلاقة هذه السرعة بشتى العوامل (كتراكيز المواد المتفاعلة ودرجة الحرارة وتأثير المواد الحفازة وغيرها). ودراسة هذه المسائل هامة جداً من الناحيتين العملية والنظرية . تجرى التفاعلات المختلفة بسرعات متباينة جداً . فالبعض منها ، كتفاعلات تفكك المواد المتفجرة مثلا ينتهى خلال أجزاء من عشرة آلاف من الثانية ، والبعض الآخر يستمر دقائق أو ساعات أو أيام . وهناك مثلا عمليات تجرى فى القشرة الأرضية وتستمر عشرات ومئات بل وآلاف السنين . وبالاضافة لذلك ، فإن هذا الاختلاف الكبير لايسرى على سرعات التفاعلات المختلفة فحسب ، بل أن سرعة أى تفاعل قد تتغير تغيراً قوياً تبعاً للظروف ، التى يحدث فيها هذا التفاعل .

عندما يستخدم أى تفاعل فى المجال العملى فإن سرعته تلعب عندئذ دورا كبيرا جدا . وهكذا نرى أن إنتاجية الجهاز ، وبالتالى كمية الناتج المصنع . تتعلق بسرعة التفاعل المستخدم فى العملية الصناعية . فسرعة تجمد الأسمنت تحدد مواعيد إتمام البناء وهلم جرا . ولهذا فإنه من المهم جداً أن نعرف سرعة سير هذا التفاعل أو ذاك فى الظروف المعنية ، وكيف يجب تغيير هذه الظروف كى يجرى التفاعل بالسرعة المطلوبة * . وتتلخص

* ليس من الضرورى فى جميع الحالات أن نرفع سرعة التفاعل ، إذ يتطلب الامر أحيانا خفض هذه السرعة .

الأهمية النظرية لمواضيع الكينتيكا فى أن دراستها تساعد على توضيح العديد من الأمور الهامة فى العمليات الكيميائية وعلى فهم أعمق لآلية التأثير المتبادل بين المواد .

تطورت كينتيكا التفاعلات الكيميائية فى أول الأمر بالاتجاه الشكلى غالبا . وكان الهدف الرئيسى من هذا الاتجاه هو إيجاد المعادلات ، التى تعبر عن سرعة التفاعل فى لحظات مختلفة من الزمن بدلالة البارامترات الفيزيائية للعملية غالبا (عدد تصادمات الجزيئات وما شابه ذلك) . ولقد ساعد هذا الاتجاه على إثبات عدد من القوانين الهامة ، إلا أنه لم يوضح نوعية التأثير المتبادل الكيميائى فى التفاعلات المختلفة ، ولم يكشف عن طبيعة العمليات التى تحدث عندئذ .

وبعد تلك الفترة ، وفى الوقت الحاضر أيضا ، تتطور كينتيكا التفاعلات الكيميائية على الأغلب باتجاه تعميق معلوماتنا حول طبيعة التأثير المتبادل الكيميائى فى تفاعلات من هذا النوع أو ذاك .

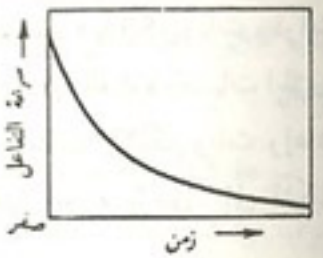
بند ١٩١ — علاقة سرعة التفاعل بتركيز المواد المتفاعلة : يعبر فيما عن سرعة التفاعل الكيميائى بتغير تركيز المواد المتفاعلة فى وحدة الزمن . وليس هناك أى فرق من حيث الجوهر فيما لو أخذنا بعين الاعتبار تركيز هذه المادة أو تلك من المواد المتفاعلة . فتركيز المواد الأصلية سيتناقص أثناء التفاعل فى حين سيزداد تركيز المواد الناتجة .

إن سرعة التفاعل الكيميائى فى ظروف خارجية ثابتة لا تبقى عادة ثابتة وإنما تتغير مع الزمن . فكلما نقص تركيز المواد الأصلية انخفضت سرعة العملية (الشكل ١٥٦) . ولهذا فإن القيم العددية لسرعة التفاعل تختلف تبعا للحظة أو الفترة الزمنية التى ندرس فيها تغير التركيز .

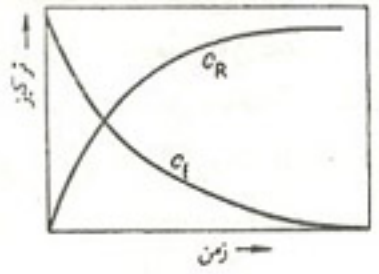
ومن الممكن استعمال التغير النهائى للتركيز $c_1 - c_2$ ضمن فترة

زمنية $t_2 - t_1$ حيث نعين عندئذ متوسط سرعة التفاعل $\bar{v}$ خلال هذه الفترة الزمنية :

$$\bar{v} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} \qquad \text{(XIV. 1)}$$



الشكل (١٥٦) علاقة سرعة التفاعل بالزمن .



الشكل (١٥٧) علاقة تركيز كل من المادتين B و R بالزمن (فى التفاعل $bB + dD = qQ + rR$) .

وإذا أخذنا تغير التركيز فى فترة زمنية صغيرة جدا أمكن تعيين السرعة الحقيقية v للتفاعل فى هذه الفترة كمشتق التركيز بالنسبة إلى الزمن :

$$v = \pm \frac{dc}{dt} \qquad \text{(XIV.2)}$$

وفى المستقبل سنستخدم فقط السرعات الحقيقية للتفاعل .

تعتبر سرعة التفاعل موجبة دائما . أما النسبة $\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$ والمشتق $\frac{dc}{dt}$ فقد تكون موجبة أو سالبة على حد سواء وذلك حسبما إذا كانت c ترمز إلى تركيز إحدى المواد الأصلية أو المواد الناتجة . فى الحالة الأولى . وكما هو واضح على الشكل ١٥٧ (المنحنى c_B) يتناقص التركيز مع الزمن أى أن $c_2 < c_1$ و $\frac{dc}{dt} < 0$. فلكى تأخذ السرعة قيمة موجبة يجب أن نضع إشارة ناقص فى الطرف الأيمن من المعادلتين (XIV . 1) و (XIV.2) . وعندما ترمز c إلى تركيز إحدى المواد الناتجة (المنحنى c_R على الشكل ١٥٧) فإن قيمتها تزداد مع الزمن أى $c_2 > c_1$ و $\frac{dc}{dt} > 0$. ولهذا يجب وضع الإشارة

الموجبة فى الطرف الأيمن من المعادلتين (XIV.1) و (XIV.2) كى تأخذ سرعة التفاعل قيمة موجبة .

لندرس التفاعل ، الذى تكون فيه جميع المواد المتفاعلة فى حالة غازية . من الواضح أن الشرط اللازم لحدوث تفاعل بين جزيئين هو أن يتصادم هذان الجزيئان أى أن يقتربا من بعضهما مسافة معينة تقع فيها الكترونات وذرات أحد الجزيئين داخل منطقة تأثير المجالات الكهربائية العائدة لجسيمات الجزىء الثانى . فى هذه الظروف فقط يمكن أن يتم انتقال الالكترونات وإعادة ترتيب (rearrangement) الذرات ، وهذا بدوره يؤدى الى تشكيل جزيئات جديدة .

وبالطبع لن يؤدى كل تصادم إلى حدوث التفاعل . فعدد الاصطدامات التى يتعرض لها كل جزىء من الغاز فى الظروف العادية كبير جداً ويبلغ عشرات المليارات فى الثانية . ومن هنا ينتج أن التأثير المتبادل بين الجزيئات فى التفاعلات ، التى تجرى بسرعات متناهية (وليست لحظية) ينجم عن عدد صغير ما من الاصطدامات فقط .

أما احتمال حدوث التأثير المتبادل الكيميائى ، فيتعلق أيضا بحالة الجزيئات فى لحظة الاصطدام ، وبمدة الاصطدام نفسه .

هناك تشكيلات مختلفة ضعيفة الثبات تظهر فى التفاعل لسبب من الأسباب إما على شكل جزيئات مثارة أو أيونات وشقوق حرة (. CH_3 و . OH وغيرهما) أو ذرات ذات تكافؤ غير مشبع ، تلعب جميعها دورا كبيراً فى كينتيكا العديد من التفاعلات . وهذه التشكيلات ، شقوقا كانت أم ذرات ، تتمتع بقدرة تفاعلية كبيرة جداً لذا فبامكانها أن تلعب دوراً هاما أثناء التفاعل بالرغم من قصر فترة وجودها .

وبغض النظر عن تحديد الاصطدامات ، التى تؤدى إلى حدوث التفاعل (سنتعرض إلى هذه المسألة فيما بعد) ، يمكن القول بأنه عند ثبات الظروف الخارجية يكون قسم ثابت ما من الاصطدامات فعالا بالنسبة إلى

التفاعل . وعلى هذا ، فإنه كلما حدثت اصطدامات أكثر إزداد ، عند تساوى الظروف الأخرى ، عدد الحالات التى تؤدى إلى حدوث التفاعل ، وبالتالى إزدادت كمية المادة الجديدة المتكونة أى تزداد سرعة التفاعل .

يجب أن يزداد عدد الاصطدامات بارتفاع تركيز المواد المتفاعلة . وتدل التجربة فى حالة التفاعلات المتجانسة ذات الكينتيكا الأكثر بساطة على أن :

سرعة التفاعل عند درجة حرارة ثابتة تتناسب تناسباً طردياً مع حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة حيث يكون كل تركيز من هذه التراكيز مرفوعا إلى درجة تساوى فى أبسط الحالات المعامل الموجود أمام صيغة المادة التى يمثلها فى معادلة التفاعل .

تعين هذه القاعدة تأثير التركيز على سرعة التفاعل . وقد عبر عنها (بصيغة تختلف نوعا ما عن الصيغة المذكورة) لأول مرة جولدبرج وفاجى (١٨٦٧) . وتسمى هذه القاعدة أيضا بقانون فعل الكتل كما تطلق هذه التسمية على القانون الذى يعبر عن ثابت توازن التفاعل ، وسنرى فى البند ١٩٧ أنهما مرتبطان ارتباطا وثيقا فيما بينهما . وتصلح هذه القاعدة للتفاعلات الغازية ، فى الحدود التى تنطبق فيها قوانين الغازات المثالية فقط . وهى تنطبق أيضا على التفاعلات فى المحاليل المخففة (وخاصة بالنسبة إلى المحاليل المخففة جداً) . وتأخذ العلاقة ، فى حال تطبيقها مثلا على التفاعل $2NO + H_2 = N_2O + H_2O$ ، الشكل الرياضى التالى :

$$v = kc^2_{NO}c_{H_2}$$

إن معامل التناسب k مقدار ثابت من أجل كل تفاعل وعند درجة حرارة ثابتة ؛ ويسمى بثابت سرعة التفاعل . وهو يساوى عدديا سرعة التفاعل عندما يساوى تركيز كل مادة من المواد الأصلية ، الواحد الصحيح .

بند ١٩٢ – التصنيف الحركى للتفاعلات الكيميائية : تصنف التفاعلات الكيميائية من الوجهة الحركية إما بدلالة جزيئية التفاعل (molecularity

of reaction) أو بدلالة درجة التفاعل . وسندرس فيما بعد الأمور المتعلقة بدرجة التفاعل . تتعين جزيئية التفاعل بعدد الجزيئات التى يتفاعلها فى آن واحد يتم فعل التحول الكيميائى . وبناء على هذا التعريف تنقسم التفاعلات إلى تفاعلات وحيدة الجزىء وثنائية الجزىء وثلاثية الجزىء .

يمكن الكلام عن جزيئية أعلى من ذلك ، ولكن فى الحقيقة يعتبر اصطدام ثلاثة جزيئات فى آن واحد أمرا ضعيف الاحتمال ، كما أن التفاعلات ثلاثية الجزىء نادرة جداً ، ولاتعرف عمليا تفاعلات ذات جزيئية أكبر . وعندما يظهر من معادلة التفاعل أن هناك عدداً كبيراً من الجزيئات يشترك فى التفاعل ، فإن العملية تمر بطريق أعقد أى من خلال مرحلتين أو أكثر من التفاعلات التى تجرى بالتتابع ، حيث يتم التفاعل فى كل منها عند اصطدام جزيئين أو — وهذه حالة نادرة — ثلاثة جزيئات. وبما أن هذه الاصطدامات أكثر احتمالا بعدة مرات فإن سير التفاعل فى هذا الطريق (الذى يبدو لأول وهلة أكثر تعقيداً) يتم بسرعة أكبر بكثير . وهناك أيضا أسباب أخرى لتعقد كينتيكا التفاعلات الكيميائية . إلا أنه يمكن فى أغلب الأحيان أن نعتبر كل تفاعل معقد مؤلفا من جملة من التفاعلات البسيطة المتتابعة أو المتوازية أو الموجودة بشكل آخر .

ننتمى إلى التفاعلات وحيدة الجزىء بعض تفاعلات تفكك الجزيئات وتفاعلات اعادة الترتيب داخل الجزيئات ، كالتفاعل الغازى التالى :

$$I_2 = 2I$$

وتساوى سرعة التفاعلات البسيطة الوحيدة الجزىء :

$$v = kc \qquad \text{(XIV.3)}$$

حيث c تركيز المادة الأصلية .

أو استنادا إلى المعادلة (XIV.2)

$$-\frac{dc}{dt} = kc \qquad \text{(XIV.4)}$$

حيث يقاس k بمقلوب الزمن (t^{-1}) ويعبر عنه إما بالثانية$^{-1}$ أو الدقيقة$^{-1}$ أو بوحدات موافقة أخرى .

تنتمى إلى التفاعلات ثنائية الجزىء التفاعلات ، التى يحدث فيها الفعل الكيميائى عند تصادم جزيئين متساويين أو من نوع مختلف :

$$H_2 + I_2 = 2HI \qquad \text{أو} \qquad 2HI = H_2 + I_2$$

وكمثال على هذه التفاعلات نخص بالذكر تفاعل الأسترة (esterification) التالى :

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

ويكون من أجل التفاعلات البسيطة ثنائية الجزىء :

$$v = kc_1c_2 \qquad \text{(XIV.5)}$$

حيث ترمز c_1 و c_2 إلى تركيز المواد الأصلية .

واستنادا إلى المعادلة (XIV.2) نكتب من أجل هذه التفاعلات أن

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc_1c_2 \qquad \text{(XIV.6)}$$

وفى الحالة الخاصة عندما $c_1 = c_2$ نجد :

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc_1^2 \qquad \text{(XIV.7)}$$

إن الوحدات القياسية لـ k فى التفاعلات ثنائية الجزىء هى $l^3m^{-1}\,t^{-1}$ ويعبر عنه عادة باللترات للجزىء الجرامى فى الثانية (أو الدقيقة) .

عندما توجد إحدى المواد المتفاعلة بفائض كبير جدا ، فان التغير النسبى لتركيزها أثناء التفاعل ليس كبيرا ، أى أن تركيزها يتغير تغيرا طفيفا ، أو يبقى ثابتا عمليا .

تنسب إلى التفاعلات ثلاثية الجزىء التفاعلات التى يحتاج التحول الكيميائى فيها إلى تصادم ثلاثة جزيئات متساوية أو مختلفة فى آن واحد .

وبوجه عام تكون معادلة سرعة التفاعلات البسيطة ثلاثية الجزىء على النحو التالى :

$$v = k c_1 c_2 c_3 \qquad \text{(XIV. 8)}$$

وكمثال على التفاعل ثلاثى الجزىء نذكر التفاعل التالى المذكور أعلاه:

$$2NO + H_2 = N_2O + H_2O$$

بند ١٩٣ – درجة التفاعل : تتعين درجة التفاعل الكيميائى بدليل أكثر شكلية منه عند تعيين جزيئية هذا التفاعل ، أى بشكل المعادلة ، التى تعبر عن علاقة سرعة هذا التفاعل بتركيز المواد المتفاعلة . وتساوى درجة التفاعل مجموع قوى التراكيز فى المعادلة المعبرة عن علاقة سرعة التفاعل بتركيز المواد المتفاعلة . تقسم التفاعلات إلى تفاعلات من الدرجة الأولى وتفاعلات من الدرجة الثانية وتفاعلات من الدرجة الثالثة (لا توجد تفاعلات من درجات أعلى) . وبالاضافة لذلك هناك أيضا ما يسمى بالتفاعلات من الدرجة الصفرية والتفاعلات من الدرجة الكسرية .

تنسب التفاعلات ، التى يعبر من أجلها عن علاقة السرعة بالتركيز بالمعادلتين (XIV. 3) و (XIV. 4) إلى التفاعلات من الدرجة الأولى . أما التفاعلات من الدرجة الثانية ، فهى التفاعلات ، التى تنطبق عليها المعادلات (XIV. 5) و(XIV. 6) و(XIV. 7) ... وهلم جرا .

كان يعتقد سابقا بأن هذا التصنيف ينطبق مع التصنيف المذكور أعلاه ، كما اتفق على أن جميع التفاعلات وحيدة الجزىء هى تفاعلات من الدرجة الأولى والعكس بالعكس ، وان جميع التفاعلات ثنائية الجزىء هى تفاعلات من الدرجة الثانية والعكس بالعكس . إلا أن هذا الاعتبار ليس حتميا أبدا نظرا للتعقيدات المختلفة التى تظهر فى هذا المجال .

تتعين سرعة التفاعل الكيميائى بمجموع عدد ضخم من الأفعال الأولية (elementary acts) للتأثير المتبادل بين الجزيئات (أو الذرات أو الأيونات) . وهذه الأفعال إما أن تكون متساوية (فى التفاعلات البسيطة)

أو مختلفة تحدث بصورة متوازية أو متتابعة* . وبالإضافة لذلك ، هناك بعض الحالات التى يوجد فيها أحد مكونات التفاعل بفائض كبير جدا بحيث أن استهلاكه فى التفاعل لن يؤثر عمليا على تركيزه . وهكذا نرى أثناء تصبن (saponification) الأستر بالماء (أى أثناء حلمأته) فى محلول مائى مخفف وحسب المعادلة

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O = CH_3COOH + C_2H_5OH$$

أن تركيز الماء يتغير تغيرا طفيفا بحيث أن سرعة التفاعل تتعلق فقط بتغير تركيز الأستر . ويعبر عندئذ عن حركية هذا التفاعل بمعادلات حركية التفاعلات من الدرجة الأولى بالرغم من أن هذا التفاعل فى الحقيقة تفاعل ثنائى الجزىء .

يطلق اسم التفاعلات من الدرجة الصفرية على العمليات ، التى تبقى سرعتها ثابتة مع الزمن . ويشاهد ذلك فى بعض الجمل الامتجانسة . فعندما نستخدم فى المثال السابق—أى تصبن الاستر بالماء فى محلول مائى مخفف—أسترا ضعيف الذوبان فى الماء وبكمية فائضة بحيث تتكون فى الجملة طبقة استرية ، فان استهلاك الأستر يعوض تدريجيا من الطبقة الأسترية . وعلى هذا الأساس يبقى تركيزه فى الطبقة المائية ثابتا وبالتالى تصبح سرعة العملية ثابتة أيضا .

بند ١٩٤ – التفاعلات من الدرجة الأولى : إذا فصلنا كل متغير على حدة فى المعادلة (XIV. 4)

$$-\frac{dc}{c} = k\,dt \qquad \text{(XIV. 9)}$$

حصلنا بعد إجراء التكامل على :

$$\ln c = -kt + B \qquad \text{(XIV. 10)}$$

* تعكس عادة معادلة التفاعل الكيميائى فى هذه الحالة المفعول الكل لهذه التأثيرات المتبادلة فقط .

نرمز بـ c_0 إلى التركيز الابتدائى (عندما $t = 0$) ؛ عندئذ يساوى ثابت التكامل $B = \ln c_0$. ومنه

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt \qquad \text{(XIV. 11)}$$

أو

$$c = c_0 e^{-kt} \qquad \text{(XIV. 12)}$$

تعبر هذه المعادلة عن علاقة التركيز بالزمن فى التفاعلات من الدرجة الأولى . وإذا رمزنا بـ $x = c_0 - c$ إلى نقصان تركيز المادة الأصلية فى الزمن t فإنه يمكن إعطاء هذه المعادلة الشكل التالى :

$$\ln \frac{c_0 - x}{c_0} = -kt \qquad \text{(XIV. 13)}$$

وكمثال على التفاعلات من الدرجة الأولى التى تجرى فى المحلول نذكر تفاعل التفكك الأيدروليتى للسكر فى محلول مائى مخفف ، حيث يتكون عندئذ الجلوكوز والفركتوز (يسمى التفاعل بتفاعل انقلاب—inversion—السكر) :

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

سكر القصب — جلوكوز — فركتوز

ندرج فى الجدول ٥٠ تغيرات التركيز بدلالة الزمن التى نحصل عليها من تجارب إنقلاب السكر والتى نحسب منها قيم ثابت السرعة .

الجدول ٥٠

سرعة تفاعل انقلاب سكر القصب

t ، دقيقة	$\frac{c_0}{c}$	k	t ، دقيقة	$\frac{c_0}{c}$	k
صفر	١	—	١٤١٧٠	٢,١١٧	$٥,٢٩ \times ١٠^{-٥}$
١٤٣٥	١,٠٨١	$٥,٤٣ \times ١٠^{-٥}$	١٦٩٣٥	٢,٤٦٦	$٥,٣٣ \times ١٠^{-٥}$
٤٣١٥	١,٢٦٦	$٥,٤٧ \times ١٠^{-٥}$	١٩٨١٥	٢,٨٥٧	$٥,٣٠ \times ١٠^{-٥}$
٧٠٧٠	١,٤٦٤	$٥,٣٩ \times ١٠^{-٥}$	٢٩٩٢٥	٤,٩٦٢	$٥,٣٥ \times ١٠^{-٥}$
١١٣٦٠	١,٨٣٠	$٥,٣٢ \times ١٠^{-٥}$			

يعبر عن كينتيكا عمليات التفكك ذى الفاعلية الإشعاعية (radio-active decay) بالمعادلات الحركية للتفاعلات من الدرجة الأولى .

والشئ المميز فى كينتيكا التفاعلات من الدرجة الأولى هو أن الطرف الأيسر فى هذه المعادلات ، كالمعادلة (XIV.11) مثلا ، يحوى فقط نسبة التراكيز . وعندما يتغير هذان التركيزان بعدد متساو من المرات لا تتغير فترة الزمن t .

ينتج من ذلك أنه عندما يصبح التركيز فى احدى التجارب أقل بمرتين من التركيز الابتدائى خلال n دقيقة ، فإنه ينخفض مرتين أيضاً فى تجارب أخرى (يختلف فيها التركيز الإبتدائى عما هو عليه فى التجربة الأولى) خلال n دقيقة . وهذا يعنى أن خلال فترات زمنية متساوية ستتفاعل نسبة متساوية من كمية المادة الأصلية المأخوذة . فإذا دخل فى التفاعل خلال العشر دقائق الأولى ٥٠ ٪ من كمية المادة المأخوذة فإنه خلال العشر دقائق التالية سيتفاعل أيضاً ٥٠ ٪ من الكمية المتبقية ٩٥ ٪ من المادة الأصلية .

كثيراً مايستخدم للتعبير عن سرعة التفاعلات من الدرجة الأولى (وعمليات التفكك ذى الفاعلية اشعاعية) ، بالإضافة إلى ثابت السرعة ، مقدار آخر يسمى بزمن نصف التفكك τ ، ويساوى الزمن الذى يتفاعل خلاله نصف الكمية المأخوذة من المادة . فبأخذ أن $c = \frac{c_0}{2}$ نجد من المعادلة (XIV.11) :

$$k = \frac{\ln 2}{\tau} \qquad \text{(XIV.14)}$$

وبوضع قيمة $\ln 2 = 0.6932$ فى المعادلة السابقة نحصل على $k = \frac{0.6932}{\tau}$.

وتبين هذه العلاقة أن ثابت سرعة التفاعل من الدرجة الأولى يتناسب تناسباً عكسياً مع زمن نصف التفكك .

وبالنظر إلى أن ثوابت السرعة تتعلق فقط بنسبة التراكيز ، فانه يمكن إستبدال هذه الأخيرة أثناء الحسابات بمقادير تناسبية أخرى . فغالباً ما

تستخدم بدلا من نسبة التراكيز النسبية بين كميات المادة . وفى التفاعلات الغازية تستخدم النسبة بين الضغوط .

مثال : بينت دراسة النظير α – المشع للبولونيوم ذى الكتلة ٢١٠ أن فاعليته تنخفض بمقدار ٦,٨٥ ٪ خلال ١٤ يوماً . عين ثابت سرعة تفككه وزمن نصف التفكك ثم أحسب الزمن اللازم كى يتفكك ٩٠ ٪ منه .

الحل : عند مناقشة العمليات ذات الفاعلية الإشعاعية تستبدل التراكيز فى المعادلة (XIV. 11) بكميات المادة . لنعتبر الكمية الابتدائية مساوية ١٠٠٪، عندئذ نعين من الشرط المذكور فى المثال أنه بعد ١٤ يوماً تصبح الكمية غير المتفككة مساوية ٩٣,١٥٪ . ومن هنا يتعين ثابت السرعة (XIV. 11) من المتساوية :

$$\ln \frac{100.00}{93.15} = k \times 14.0$$

أو

$$k = \frac{2.303}{14.0} \log \frac{100.00}{93.15} = 0.00507$$

ومنه

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.6932}{0.00507} = 137 \text{ days}$$

أما الزمن t_x اللازم كى يتفكك ٩٠ ٪ من المادة ، أى كى يبقى ١٠ ٪ منها بدون تفكك ، فيتعين من المتساوية

$$\ln \frac{100.0}{10.0} = 0.00507\ t_x$$

ومنه

$$t_x = \frac{2.303}{0.00507} \log \frac{100}{10} = 454 \text{ days}$$

بند ١٩٥ – التفاعلات من الدرجة الثانية : سندرس استخراج معادلة حركية التفاعلات من الدرجة الثانية من أجل أبسط الحالات وهى عندما

يتساوى تركيز المادتين المتفاعلتين . فبالاستعانة بالمعادلة (XIV.5) عندما $c = c_{0.1} = c_{0.2}$ و $v = -\frac{dc}{dt}$ نجد بعد فصل المتغيرين أن :

$$-\frac{dc}{c^2} = k dt \qquad \text{(XIV. 15)}$$

ونحصل من هنا بعد اجراء التكامل على :

$$\frac{1}{c} = kt + B \qquad \text{(XIV. 16)}$$

حيث يمكن تعيين ثابت التكامل B إذا عرفنا التركيز c عند زمن معين t . فإذا كان التركيز الابتدائى c_0 معلوماً عندما $t = 0$ فإن :

$$B = \frac{1}{c_0}$$

ومن هنا

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt$$

أو

$$\frac{c_0 - c}{c_0\, c} = kt \qquad \text{(XIV.17)}$$

وعندما نأخذ بدلا من التركيز c نقصان تركيز المادة المتفاعلة $x = c_0 - c$ فإنه يسهل وضع المعادلة (XIV. 17) بالشكل التالى :

$$k = \frac{x}{t\, c_0\, (c_0 - x)} \qquad \text{(XIV.18)}$$

وعندما لا يكون التركيزان الابتدائيان $c_{0.1}$ و $c_{0.2}$ للمادتين الأصليتين متساويين فإن المعادلة النهائية الموافقة للمعادلة (XIV. 18) تصبح على الشكل التالى :

$$k = \frac{1}{t\,(c_{0.1} - c_{0.2})} \ln \frac{c_{0.2}\,(c_{0.1} - x)}{c_{0.1}\,(c_{0.2} - x)} \qquad \text{(XIV. 19)}$$

يمكن استخراج هذه المعادلة انطلاقاً من العلاقة العامة لسرعة التفاعل ثنائي الجزيء :

$$\frac{dx}{dt} = k\,(c_{0,1} - x)\,(c_{0,2} - x)$$

وتؤكد المعطيات التجريبية جيداً صحة المعادلتين (XIV.18) و(XIV.19).

إذا نسبنا المعادلة (XIV. 18) إلى الزمن τ حيث يستهلك عندئذ نصف الكمية المأخوذة من المادة الأصلية المدروسة ، أي اعتبرنا أن $x = \frac{1}{2} c_0$ فإن المعادلة تأخذ الشكل التالي :

$$k = \frac{1}{\tau c_0} \qquad \text{أو} \qquad \tau = \frac{1}{k c_0} \qquad \text{(XIV.20)}$$

وبمقارنة هذه المعادلة مع المعادلة (XIV.14) يتضح بسهولة أن الزمن اللازم كي يتفاعل نصف الكمية المأخوذة من المادة في التفاعلات من الدرجة الثانية يتعلق بالتركيز الابتدائي للمواد المتفاعلة وذلك خلافاً لما هو الحال عليه في التفاعلات من الدرجة الأولى . وهذا يعني أن زمن نصف التفكك في التفاعلات من الدرجة الثانية (والدرجات الأعلى أيضا) يتعلق بتركيز المواد المتفاعلة .

بند ١٩٦ — التفاعلات المعقدة: إن كينتيكا التفاعلات المعقدة المؤلفة من تفاعلين بسيطين أو عدد أكبر من التفاعلات المرتبطة مع بعضها بشكل ما تتعلق بشكل الارتباط بين هذه التفاعلات وبنسبة سرعاتها . أما التفاعلات التي تتصف بمثل هذا الارتباط فهي التفاعلات المتوازية والتفاعلات المتتابعة والتفاعلات المترافقة والتفاعلات العكوسة . وتعتمد نظرية هذه التفاعلات، على مبدأ مفاده أنه عندما تجرى في الجملة عدة تفاعلات في آن واحد ، فإن كل تفاعل منها يحدث بصفة مستقلة وتنطبق عليه معادلات حركية التفاعلات البسيطة .

تطلق تسمية التفاعلات المتوازية على التفاعلات من النوع $A \begin{matrix} \nearrow B \\ \searrow C \end{matrix}$.

في هذه التفاعلات تستطيع المادة الأصلية أو المواد الأصلية أن تتفاعل في اتجاهات مختلفة في آن واحد . وكمثال على التفاعلات المتوازية نذكر تفاعل تفكك كلورات البوتاسيوم الذي يجرى عند درجات حرارة معتدلة في اتجاهين متوازيين :

$$6KClO_3 \begin{matrix} \longrightarrow 2\,KCl + 3O_2 \\ \longrightarrow 3\,KClO_4 + KCl \end{matrix}$$

تتفكك بعض العناصر ذات الفاعلية الإشعاعية في اتجاهين متوازيين. وتنتشر التفاعلات المتوازية في الكيمياء العضوية . فمثلا عند نترجة الفينول بواسطة حامض النيتريك تستطيع مجموعة النيترو أن تحتل إما الوضع اورثو أو الوضع بارا .

إذا كان للتفاعل الكيميائي في الظروف المعطاة اتجاهان أو ثلاثة اتجاهات ممكنة ثرموديناميكيا ، فإن الاتجاه الغالب بينها وكذلك الكميات النسبية لنواتج التفاعل تتعين كليا بنسبة سرعات هذه التفاعلات وليس بنسبة الثبات الثرموديناميكي للنواتج النهائية .

وعندما تختلف سرعات التفاعلات إلى حد كبير ، يسمى عادة التفاعل ذو السرعة الأكبر بالتفاعل الرئيسي (الأساسي) وتسمى التفاعلات الأخرى بالتفاعلات الثانوية . ولكن عندما لايكون الفرق في السرعات كبيراً جداً فإن اسم التفاعل الرئيسي يطلق على التفاعل المؤدي إلى الحصول على الناتج الأساسي المطلوب حتى لو كانت سرعته أقل من سرعة التفاعلات الأخرى .

يطلق اسم التفاعلات المتتابعة على التفاعلات من النوع

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \qquad \text{(a)}$$

حيث تعتبر المادة B ناتجا وسطيا في عملية الحصول على المادة C ويرمز k_1 و k_2 إلى ثابتي سرعتي مرحلتي التحول .

يمثل المخطط (a) أبسط تفاعل متتابع وهو يجرى على مرحلتين كل

منها عبارة عن تفاعل وحيد الجزيء بسيط . وبوجه عام يمكن أن يكون عدد المراحل في التفاعلات المتتابعة أكثر من مرحلتين ، وليس من الضروري أن تكون كل مرحلة عبارة عن تفاعل وحيد الجزيء بل قد تكون أعقد من ذلك .

إن التفاعلات المتتابعة واسعة الانتشار ، وتنتمي إليها بوجه خاص تفاعلات حلمأة استرات الأحماض ثنائية الكربوكسيل أو إسترات الجليكولات أو المشتقات ثنائية الهاليد . ويمكن اعتبار حركية عمليات التحولات الإشعاعية ، التي تجرى بصورة متتابعة ، كحالة خاصة لحركية عدد من التفاعلات المتتابعة من النوع الأول (البند ٢٣٠) .

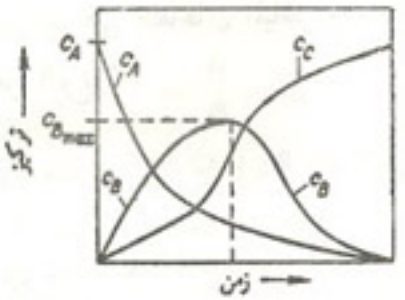
وكمثال بسيط على التفاعلات المتتابعة نخص بالذكر تصبن ثنائي ايثيل أوكسالات بالصودا الكاوية ويجرى هذا التصبن على مرحلتين متتابعتين :

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + NaOH = \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COONa \end{matrix} + C_2H_5OH$$

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COONa \end{matrix} + NaOH = \begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix} + C_2H_5OH$$

إن حساب حركية التفاعلات المتتابعة معقد جداً بشكل عام . ونذكر فقط أنه عندما تتمتع إحدى المراحل بسرعة أقل بكثير من سرعة المراحل الأخرى فإن السرعة الكلية للتفاعل تتعين بسرعة هذه المرحلة بالذات .

يمثل الشكل ١٥٨ « مخطط را كوفسكي » الخاص بأبسط تفاعل متتابع . ويرمز هذا المخطط إلى علاقة تركيز كل مادة من المواد بالزمن . يمثل المنحنى c_A تناقص تركيز المادة الاصلية A . ويعبر المنحنى c_C عن ازدياد تركيز المادة C . أما المنحنى c_B ، فيدل على تغير تركيز المادة الوسطية B مع الزمن . في بداية العملية ، عندما لايزال تركيز المادة A كبيراً نسبيا ، تكون سرعة التفاعل الأول عالية ، وتزداد بسرعة تركيز المادة B . وكلما نقصت المادة A انخفضت سرعة تشكل المادة B . وهذا يؤدي إلى أن كمية المادة B ،



الشكل (١٥٨) علاقة تركيز المواد بالزمن (في تفاعل متتابع) .

التي تصرف على تشكيل المادة C لن تعوض كليا من المادة A إبتداء من زمن معين ، وهذا يعني أن تركيز المادة B يبدأ بالانخفاض عندئذ في الجملة . ونتيجة لذلك يمر المنحنى c_B بنهاية عظمى . إن وضع هذه المنحنيات ليس واحداً عند مختلف التفاعلات المتتابعة ذلك لأن هذا الوضع يتعلق بالنسبة بين سرعات هذه التفاعلات . بيد أن الطابع العام لهذه العلاقة يبقى عادة كما هو مبين على الشكل ١٥٨ .

يطلق على التفاعلات من النوع

$$A + B \longrightarrow M \qquad (b)$$
$$A + C \longrightarrow N \qquad (c)$$

اسم التفاعلات المترافقة حيث يجرى أحدها — التفاعل (b) مثلا — بالاشتراك مع الآخر ، أي أنه يستحث من قبل الأخير . في هذه الحالات تلعب المادة C دور الحاث (inductor) بالنسبة إلى التفاعل الأول . وكمثال على هذه التفاعلات نذكر أكسدة كبريتات الحديد وبوديد الايدروجين بواسطة بيروكسيد (فوق أكسيد) الايدروجين . تتأكسد كبريتات الحديد بغض النظر عن وجود يوديد الايدروجين ، وهذا الأخير لا يتأكسد في الحالة النقية ببيروكسيد الايدروجين إلا أنه يتأكسد بالاشتراك مع كبريتات الحديد عندما تجرى أكسدتها في آن واحد . وبصورة مماثلة لا ينصل (التنصيل — decolorization ويعني إزالة اللون) محلول النيلة (indigo) من جراء تأثير الأكسجين ، ولكن إذا أضفنا إلى هذا المحلول بتزالدهيد ، فإن هذا الأخير يتأكسد بالاكسجين ، متحولا إلى حامض البنزويك كما تتأكسد النيلة في آن واحد متحولة إلى إيزاتين (isatin) ويزول لون المحلول عندئذ .

بند ١٩٧ – التفاعلات العكوسة: تساوى سرعة التفاعل العكوس الفرق بين سرعتى التفاعلين المباشر والعكسى . فإذا أخذنا الحالة العامة للتفاعل من النوع

$$A + B + C \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A' + B' + C'$$

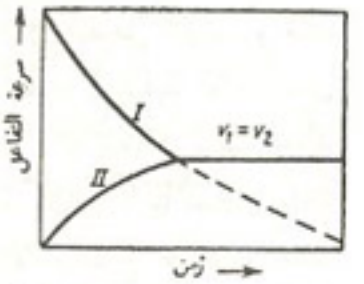
فإن سرعة تغير (نقصان) تركيز المادة A أثناء سير التفاعل المباشر تتعين بالمعادلة

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A c_B c_C \qquad (a)$$

أما سرعة تغير (إزدياد) هذا التركيز أثناء سير التفاعل العكسى ، فتتعين بالمعادلة

$$\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_{A'} c_{B'} c_{C'} \qquad (b)$$

عندما تحتوى الحملة فى الحالة الابتدائية على المواد A و B و C فقط ، فإن سرعة التفاعل المباشر تتناقص باستمرار مع جريانه وذلك وفقاً لانخفاض تراكيز هذه المواد . وعلى هذا الأساس يمثل المنحنى I على الشكل ١٥٩ علاقة هذه السرعة بالزمن . ولو لم يكن التفاعل العكسى موجوداً ، لوصل هذا المنحنى إلى محور السينات عند نفاد إحدى المواد المتفاعلة .



الشكل (١٥٩) علاقة سرعة كل من التفاعلين المباشر والعكسى بالزمن فى تفاعل عكوس .

يمثل المنحنى II سرعة التفاعل العكسى ، وهو ينطلق من أصل الاحداثيات (لأنه وفقاً لشرط التفاعل يكون $A' = B' = C' = 0$ فى اللحظة الابتدائية) ويرتفع كلما استمر التفاعل المباشر وازدادت

تراكيز هذه المواد . هذا وتساوى السرعة الكلية للتفاعل فى أية لحظة ، الفرق بين سرعتى التفاعلين المباشر والعكسى :

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c_A c_B c_C - k_2 c_{A'} c_{B'} c_{C'} \qquad (XIV.21)$$

ومن الواضح أنه عندما يستمر حدوث التفاعل ، فإن المنحنين المذكورين (المعبرين عن سرعتى التفاعلين المباشر والعكسى) يجب أن يتقاطعا فى نقطة ما أى يجب أن تصل عندئذ إلى حالة تتساوى عندها سرعة كل من التفاعل المباشر v_1 والتفاعل العكسى v_2 . ومن السهل التأكد من أن تركيز كل مكون من مكونات التفاعل يصبح ثابتا بعد بلوغ تلك الحالة . إذن ستتحقق فى الجملة حالة التوازن حيث تتساوى عندئذ بالقيمة المطلقة سرعتا التفاعلين المباشر والعكسى ينتج من ذلك أنه يجب أن يتساوى الطرف الايمن فى المعادلة (a) مع مثيله فى المعادلة (b)

$$k_1 c_A c_B c_C = k_2 c_{A'} c_{B'} c_{C'} \qquad (XIV.22)$$

ومنه

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{A'} c_{B'} c_{C'}}{c_A c_B c_C} \qquad (XIV.23)$$

إن الطرف الايمن من هذه المتساوية ما هو إلا ثابت توازن K التفاعل المعنى وبالتالى

$$K_c = \frac{k_1}{k_2}$$

أى أن ثابت التوازن يساوى النسبة بين ثابتى سرعتى التفاعلين المباشر والعكسى .

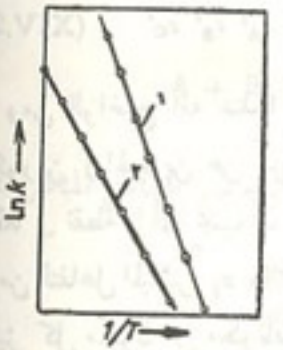
تدل هذه النتيجة دلالة واضحة على الطابع الدينامى للتوازن فى التفاعلات الكيميائية .

بند ١٩٨ – تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعلات . طاقة التنشيط : تزداد سرعة التفاعلات الكيميائية بارتفاع درجة الحرارة . وهذه الزيادة

كبيرة جداً . إذ نرى مثلا أن سرعة التفاعل $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ عند الدرجة ٣٠٠°م ضئيلة جداً ، بينما يجرى هذا التفاعل عند الدرجة ٧٠٠°م فى لحظة وعلى شكل انفجار . ويمثل المنحنيان الموجودان على الشكل ١٦٠ الطابع العام لعلاقة سرعة التفاعل بدرجة الحرارة .



الشكل (١٦٠) علاقة سرعة التفاعل بدرجة الحرارة .



الشكل (١٦١) علاقة لوغاريتم ثابت سرعة التفاعل بمقلوب درجة الحرارة : ١ – فى تفاعل تفكك الاسيتالدهيد فى الطور الغازى ، ٢ – فى تفاعل تفكك اسيتون-حامض ثنائى الكربوكسيل فى محلول مائى .

إن العلاقات ، التى تعبر عن تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل تتبسط كثيراً إذا درسنا علاقة لوغاريتم ثابت السرعة بمقلوب درجة الحرارة المطلقة . وتدل المعطيات التجريبية على أن النقاط التجريبية العائدة إلى تفاعل واحد تقع عادة على مستقيم واحد وذلك فى الرسم البيانى الذى يربط بين هاتين القيمتين (الشكل ١٦١) ، وهذا يعنى أن علاقة لوغاريتم ثابت سرعة التفاعل ($\ln k$ أو $\log k$) بمقلوب درجة الحراره ($1/T$) هى علاقة خطية عمليا . ينتج من هذا أنه من الممكن التعبير تقريبيا عن العلاقة المطلوبة بمعادلة من الشكل

$$\ln k = \frac{A}{T} + B \qquad \text{(XIV.25)}$$

حيث A و B ثابتان مستقلان خاصان بكل تفاعل .

تسمى هذه المعادلة بمعادلة أريبيوس الذى أوجد (١٨٨٩) هذه العلاقة الخطية واقترح التفسير التالى للمعنى الفيزيائى للثابت A .

تعبر معادلة تساوى حجم التفاعل (VIII.39)

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

عن تغير ثابت التوازن بتغير درجة الحرارة وذلك بدلالة الأثر الحرارى للتفاعل .

وإذا وضعنا فى هذه المعادلة بدلا من K_c النسبة بين ثابتى سرعتى التفاعلين المباشر والعكسى $K_c = \frac{k_1}{k_2}$ (XIV.24) أمكن الحصول على ما يلى :

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \qquad \text{(XIV.26)}$$

وإذا اعتبرنا أن الأثر الحرارى للتفاعل يساوى الفرق بين قيمتين طاقيتين E_1^* و E_2^* تعودان بالترتيب إلى التفاعلين المباشر والعكسى $\Delta U = E_1^* - E_2^*$ فإنه يمكن فك المعادلة (XIV.26) إلى معادلتين

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1^*}{RT^2} + C \text{ و } \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2^*}{RT^2} + C \qquad \text{(XIV.27)}$$

تعودان إلى التفاعلين المباشر والعكسى ، وتحويان حداً مشتركا C .

لقد اعتبر أريبيوس أن E_1^* و E_2^* لا يتعلقان بدرجة الحرارة ، وأن $C=0$ معتمداً بذلك على المعادلة (XIV.25) ومفترضا أن ΔU ثابتة . ومنه

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1^*}{RT^2} \text{ و } \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2^*}{RT^2} \qquad \text{(XIV.28)}$$

وبتكامل هاتين المعادلتين عند ثبات E^* نجد :

$$\ln k_1 = -\frac{E_1^*}{RT} + B_1 \text{ و } \ln k_2 = -\frac{E_2^*}{RT} + B_2 \qquad \text{(XIV.29)}$$

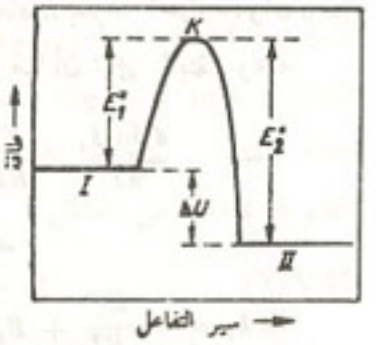
حيث B_1 و B_2 ثابتا التكامل .

أطلق على كل من المقدارين E_1^* و E_2^* اسم طاقة التنشيط (activation

energy) . وهما يرتبطان بالثابت A من المعادلة (XIV.25) بالعلاقة البسيطة $E^* = -AR$. وكما تدل المعادلة (XIV.25) فإن تغير ثابت سرعة التفاعل (وبالتالى سرعة التفاعل نفسها) بتغير درجة الحرارة يزداد فى التفاعلات التى تكون طاقة التنشيط فيها أكبر . وعلى العكس من ذلك ، فإذا كانت طاقة تنشيط التفاعل ضئيلة ، فإن سرعة هذا التفاعل تتغير تغيراً ضعيفاً بتغير درجة الحرارة .

لندرس الآن المعنى الفيزيائى لطاقة التنشيط .

كما رأينا فى البند ١٩١ ، فإن عدد الاصطدامات بين الجزيئات ، والتى تؤدى إلى حدوث التفاعل الكيميائى (عدد الاصطدامات الفعالة) ، يشكل جزءا معينا فقط من العدد الكلى للاصطدامات (وفى أغلب الأحيان لايشكل سوى جزء قليل منها) وذلك فى التفاعلات ، التى تجرى بسرعة نهائية . ويمكن البرهان على أن الاصطدامات الفعالة هى الاصطدامات بين جزيئات تتمتع فى لحظة التصادم بفائض ما فى الطاقة الداخلية بالمقارنة مع القيمة المتوسطة لهذه الطاقة (عند درجة الحرارة المعنية) . وهذا الفائض فى الطاقة ضرورى للجزيئات كى يجرى التفاعل المذكور فى الظروف المدروسة ، وهو يمثل بطاقتى التنشيط E_1^* ، E_2^* .



الشكل (١٦٢) تغير طاقة الجملة المتفاعلة.

يوضح الشكل ١٦٢ هذه الفكرة . وهو يربط بين طاقة جملة الجزيئات المدروسة ، التى يمثلها المحور الرأسى ، وسير التفاعل ، الذى يمثله المحور الأفقى . إذا كان التفاعل المباشر (الانتقال من الحالة I إلى الحالة II) ناشراً للحرارة (exothermic) فإن المخزون العام لطاقة نواتج التفاعل يكون أقل منه عند المواد الأصلية أى أن الجملة تنتقل بنتيجة هذا التفاعل إلى

مستوى طاقى أكثر انخفاضا (من المستوى I إلى المستوى II)* . ويساوى الفرق بين المستويين I و II الأثر الحرارى للتفاعل . ويعين المستوى K ذلك الاحتياطى الأصغر من الطاقة الذى يجب أن تملكه الجزيئات كى يؤدى تصادمها إلى حدوث التفاعل الكيميائى . ويمثل الفرق بين هذا المستوى K والمستوى I طاقة تنشيط التفاعل المباشر E_1^* . أما الفرق بين المستويين K و II فيمثل طاقة تنشيط التفاعل العكسى E_2^* . إذن يجب أن تجتاز الجملة أثناء انتقالها من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية ما يسمى بالحائل أو الحاجز الطاقى (energy barrier) .

إن الجزيئات الفعالة ، أى الجزيئات التى تملك فى لحظة التصادم فائضا ضروريا من الطاقة (فى الشكل المطلوب) ، هى وحدها التى تستطيع الدخول فى التفاعل الكيميائى المناظر .

ولقد كان ينظر إلى « الجزيئات الفعالة » فى أول الأمر على أنها شكل خاص توتمرى — tautomeric — لجزيئات المادة المتفاعلة . ولم يأخذ مفهوم الجزيئات الفعالة شكلا حديثا إلا بعد ذلك بفترة طويلة . فلقد استخدم د. اليكسييف (١٩١٥ — ١٩٢٤) من أجل توضيح طبيعة الجزيئات الفعالة قانون توزع الجزيئات حسب السرعات (البند ٣٤) حيث أثبت بذلك الطابع الإحصائى لهذه العلاقة .

ما هى أشكال الطاقة الداخلية للجزيئات التى تؤثر على فاعلية هذه الأخيرة ؟ يجب أن نؤكد أولا أنه لايوجد فى الجزيئات شكل خاص للطاقة يوافق طاقة التنشيط . فطاقة التنشيط ما هى إلا تلك الكمية الفائضة من الطاقة (بالمقارنة مع القيمة المتوسطة) التى ينبغى أن يملكها الجزىء فى لحظة التصادم

* هذا يدل فى نفس الوقت على أنه عندما ترتفع درجة الحرارة تزداد دوما سرعة الاتجاه المعاكس للحرارة فى هذا التفاعل ، وذلك لأن طاقة تنشيط هذا الاتجاه أكبر . وهذا ما يفسر كون أن التوازن ينزاح دوما باتجاه العملية الماصة للحرارة كلما ارتفعت درجة الحرارة حيث يكون هذا الانزياح بدرجة أكبر كلما ارتفع الاثر الحرارى ، أى كلما ازداد الفرق بين طاقتى تنشيط التفاعلين المباشر والعكسى .

كى يستطيع الدخول فى التفاعل الكيميائى المعنى . ويمكن أن توجد الطاقة الفائضة فى الجزىء بأشكال مختلفة . فهى إما أن تكون : (١) طاقة حركية زائدة عند الحركة الانتقالية أو الدورانية أو (٢) طاقة زائدة للاهتزاز المتبادل بين الذرات أو المجموعات الذرية ، التى يتكون منها الجزىء أو (٣) طاقة زائدة عند حركة هذه الالكترونات أو تلك . وليست جميع أشكال هذه الطاقة متساوية فى مختلف التفاعلات* . فمثلا ، تلعب طاقة اهتزاز الذرات فى الجزىء دوراً كبيراً فى عملية التفكك الحرارى لجزىء اليود إلى ذرات $I_2 = I + I$.

يمكن أن تظهر الطاقة الزائدة لحركة الالكترونات أثناء امتصاص الضوء المرئى (أو غيره من الاهتزازات المغنطيسية الكهربائية) وعند انتقال الالكترونات إلى مستوى طاقى أعلى (كما هو الحال مثلا أثناء تنشيط الكلور فى التفاعل $H_2 + Cl_2 = 2HCl$) . وتزداد طاقة الالكترونات فى الذرات عند قطع الرابطة التكافؤية ، وهذا ما يحدث مثلا أثناء تفكك جزىء الايدروجين إلى ذرات أو عند تشكل ذرات أخرى ذات تكافؤ غير مشبع أوتشكل شقوق حرة . وقد يتم هذا التنشيط فى التفاعلات الكيميائية (كما هو الحال مثلا فى التفاعل $Na + Cl_2 = Na\,Cl + Cl$) وأثناء اصطدام الجزيئات بجدار الإناء وفى حالات مشابهة أخرى . وأخيراً تنشط الجزيئات بفعل الشحنة الكهربائية وبالاهتزازات ما بعد السمعية وتحت تأثير الإشعاعات المختلفة وبطرق أخرى أيضا .

تدرج فى الجدول ٥١ طاقات التنشيط عند بعض التفاعلات .

لقد أشرنا فى الباب السابع إلى أن الجمل تستطيع البقاء فترة طويلة فى حالة أقل ثباتا من الناحية الثرموديناميكية إذا وجدت عوائق حركية أمام انتقالها إلى حالة أكثر ثباتا . وطاقة التنشيط الكبيرة هى أحد العوامل التى تعين

* فى ظروف التفاعل الكيميائى لا يوجد دائما الوقت الكافى كى يتحقق توزع متساو لطاقة بين جميع درجات حرية الجزيئات .

ثبات الجمل من الناحية الحركية . فمثلا يستطيع خليط من H_2 و O_2 أن يبقى فترة طويلة عند درجة حرارة الغرفة وذلك لأن طاقة تنشيط التفاعل بينهما كبيرة جداً* .

الجدول ٥١

طاقة التنشيط E^* (كيلو سعر/مول) عند بعض التفاعلات

التفاعل	مجال درجات الحرارة، °م	E^*
$2Cl_2O = 2Cl_2 + O_2$		٢١,٠
$2NO_2 = 2NO + O_2$		٣٢,٠
$H_2 + I_2 = 2HI$	٥٠٠ — ٣٠٠	٣٩,٧
$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$		٤٣,٥
$2HI = H_2 + I_2$	٥٠٠ — ٣٠٠	٤٤,٤
$C_2H_4 = C_2H_2 + H_2$	٨٨٠ — ٧٨٠	٦٠,٠

بند ١٩٩ — حسابات ثوابت سرعات التفاعلات وطاقة التنشيط :

لندرس كيف تستخدم المعادلة (XIV. 25) للتعبير عن علاقة ثابت سرعة التفاعل بدرجة الحرارة ولتعيين طاقة التنشيط وكذلك من أجل حساب ثابت السرعة عند درجات حرارة مختلفة . يمكن تعيين الثابتين فى المعادلة (XIV.25) إذا عرفنا قيمتى ثابت سرعة التفاعل k_{T_1} و k_{T_2} عند درجتى الحرارة T_1 و T_2. فإذا كانت لدينا جملة مؤلفة من معادلتين

$$\left.\begin{aligned} \ln k_{T_1} &= \frac{A}{T_1} + B \\ \ln k_{T_2} &= \frac{A}{T_2} + B \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XIV. 30)}$$

* لا يجوز التفكير بأن الازدياد الشديد فى سرعة كل تفاعل عندما ترتفع درجة الحرارة يؤدى الى أن جميع التفاعلات ستجرى بسرعة كبيرة عند درجات حرارة عالية . فالى جانب هذه التفاعلات تجرى عند درجات حرارة عالية عمليات بطيئة ذات طاقة تنشيط أكبر . وهذه العمليات لا تحدث عمليا عند درجات حرارة معتدلة .

تحويان المجهـولين A و B ، فإننـا نحصـل بطرح المعادلة الأولى من الثانية على :

$$\ln \frac{k_{T2}}{k_{T1}} = A \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \qquad \text{(XIV.31)}$$

وهذا يمكننا من تعيين A مباشرة (وبالتالى تعيين طاقة التنشيط $E^{\bullet} = -AR$) ، أما الثابت B ، فيحسب بعد وضع قيمة A الحاصلة فى إحدى المعادلتين (XIV. 30) .

يمكن إستخدام المعادلة الناتجة ، والتى تحتوى على قيمتين عدديتين للثابتين A و B ، من أجل حساب ثابت السرعة عند درجات حرارة متوسطة (أى من أجل الاستكمال من الداخـل interpolation) وفى بعض الحالات للاستكمال من الخارج (extrapolation) .

مثال : يساوى ثابت سرعة (ثانية$^{-1}$) تفاعل تفكك $CO(CH_2COOH)_2$ فى محلول مائى عند الدرجة ١٠°م $k_{10} = 1.080 \times 10^{-4}$ ويساوى عند الدرجة ٦٠°م $k_{60} = 5.484 \times 10^{-2}$. أحسب طاقة التنشيط وثابت سرعة تفاعل تفكك $CO(CH_2COOH)_2$ عند الدرجة ٣٠°م .

الحل : تأخذ المعادلة (XIV. 31) فى الشروط المعطاة الشكل الآتى :

$$\ln \frac{5.484 \times 10^{-2}}{1.080 \times 10^{-4}} = A \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{283} \right)$$

نحول اللوغاريثم الطبيعى إلى لوغاريثم عشرى .

$$2.303 \log \frac{5.484 \times 10^{-2}}{1.080 \times 10^{-4}} = A \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{283} \right)$$

ومنه $A = -١١٧٥٧$ و $E^{\bullet} = ٢٣٣٦٥$ سعر . ومن أجل $T = 283°K$ ، وبعد الانتقال إلى اللوغاريثم العشرى ووضع قيمة A المحسوبة ، تأخذ المعادلة (XIV.31) الشكل التالى :

$$2.303 \log (1.080 \times 10^{-4}) = -\left(\frac{11757}{283} \right) + B$$

ومنه

$$B = -9.135 + 41.544 = 32.409$$

وبالنتيجة يمكن كتابة المعادلة ، التى تعبر من أجل هذا التفاعل عن علاقة ثابت السرعة بدرجة الحرارة :

$$2.303 \log k = -\frac{11757}{T} + 32.409$$

أما ثابت السرعة عند الدرجة ٣٠°م فيسهل إيجاده بعد وضع $T = 303$ فى المعادلة السابقة :

$$2.303 \log k_{30} = -38.802 + 32.409 = -6,393$$

$$\log k_{30} = -2.7759 = \overline{3}.2241 \qquad \text{ومنه} \quad k_{30} = 1.67 \times 10^{-3}$$

تنطبق قيمة k_{30} الناتجة مع قيمة k_{30} المقاسة عند هذه الدرجة $k_{30} = 1.63 \times 10^{-3}$.

لندرس الآن طريقة حساب أخرى :

لنرمز بـ k_t إلى ثابت سرعة التفاعل عند الدرجة t°C و بـ k_{t+10} إلى ثابت سرعة التفاعل نفسه عند الدرجة $(t + 10)$ °C .

نسمى النسبة $\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t}$ بالمعامل الحرارى للسرعة .

عندما $\gamma < 5$ يمكن اعتبار γ ثابتا فى مجالات ضيقة من درجات الحرارة ، ويعبر عندئذ تقريبيا عن ثابت السرعة $k_{t+n\cdot10}$ عند درجة حرارة ما $(t + n\cdot10°)$ بدلالة k_t و γ بالعلاقة •

$$k_{t+n\cdot10} = \gamma^n k_t \qquad \text{(XIV.32)}$$

• فى الحقيقة ان $\frac{k_{t+20}}{k_{t+10}} = \gamma$ ولكن $k_{t+10} = \gamma k_t$ اذن $\frac{k_{t+20}}{k_t} = \gamma^2$ ثم ان $\frac{k_{t+30}}{k_{t+20}} = \gamma$ ولكن استنادا لما سبق $k_{t+20} = \gamma^2 k_t$ اذن $\frac{k_{t+30}}{k_t} = \gamma^3$ وعلم جرا .

هنا يمكن أن يكون n عدداً صحيحا أو كسريا ، أى أنه ليس من الضرورى أن يكون المجال بين هاتين الدرجتين من مضاعفات العشرة .

وباستخدام هذه العلاقة ومعرفة ثابت سرعة التفاعل المعنى عند درجة حرارة يمكن تقريبيا تعيين ثابت السرعة عند درجات أخرى (يفضل أن تكون متوسطة) .

مثال : أحسب المعامل الحرارى لسرعة التفاعل γ وثابت السرعة k عند ٣٠°م مستعينا بالشروط الموجودة فى المثال على الصفحة ٦٥٤ .

الحل : نستخدم العلاقة (XIV. 32) بشكلها اللوغاريثمى فى الظروف المعطاة ($n = 5$) فنحصل على مايلى :

$$\log (5.480\times10^{-2}) = 5 \log \gamma + \log (1.084\times10^{-4})$$

ومنه

$$\log \gamma = \frac{\log (5.480\times10^{-2}) - \log (1.084\times10^{-4})}{5} = 0.5413$$

اى

$$\gamma = 3.48$$

نعين k_{30} بدلالة k_{10} وقيمة γ المحسوبة . فى هذه الحالة $n = 2$. اذن

$$\log k_{30} = 2\times0.5413+\bar{4}.0344$$

ومنه $$k_{30} = 1.31\times10^{-3}$$

وهذه القيمة تختلف بمقدار ٢٠ ٪ عن مثيلتها المحسوبة بطريقة أدق .

وليست لطريقة الحساب هذه بشكلها المعروض أعلاه أية أفضلية على الطريقة المستندة إلى استخدام معادلة أرينيوس . ومع مراعاة الشروط المطلوبة بالنسبة إلى المعطيات الأصلية فإن هذه الطريقة دقيقة إلى حد كاف عند تطبيقها على مجالات حرارية ضيقة فقط .

ومنذ وقت بعيد اقترحت من أجل درجات الحرارة العادية قاعدة تقريبية تنص على أن سرعة التفاعل تزداد نحو الى ٢–٤ مرات عندما ترتفع

درجة الحرارة ١٠ درجات مئوية (قاعدة فانت هوف) أى يمكن اعتبار γ مساويا ٢–٤ تقريبا . وهذه القاعدة تعين فقط نظام تغير السرعة ، الذى يتصف به القسم الأكبر من التفاعلات الكيميائية المختلفة عند درجات الحرارة العادية . إلا أن هذه القاعدة غالبا ما تكون مفيدة من أجل التقدير التقريبى لتأثير درجة الحرارة المحتمل وخاصة عندما لا تتوفر معطيات من أجل حساب أدق .

بند ٢٠٠ – التفاعلات المتسلسلة: توجد إلى جانب التفاعلات المدروسة ، التى تتمتع بآلية بسيطة (تفاعلات وحيدة الجزىء وثنائية الجزىء وغيرها) ، والتى تتحقق العملية فيها بنتيجة التأثير المتبادل بين الجزيئات فى حالاتها العادية بالنسبة إلى الظروف المتوفرة ، تفاعلات أخرى تسمى بالتفاعلات المتسلسلة حيث يتم التأثير المتبادل فيها بطريقة أعقد . ويعود الدور الأساسى فى وضع الدراسة الحديثة حول التفاعلات المتسلسلة إلى أعمال ن . سيميونوف ومن . هينشلود الحائزين على جائزة نوبل فى الكيمياء لعام ١٩٥٦ .

وكما دلت الأبحاث فى الفترة الأخيرة ، فان التفاعلات المتسلسلة واسعة الانتشار وتلعب دورا كبيرا فى العديد من العمليات الهامة عمليا مثل احتراق الوقود فى اسطوانات المحركات وعمليات التكسير (cracking) والبلمرة (polymerization) وغيرها .

ان السمة المميزة للتفاعلات المتسلسلة هى التالية : يؤدى تنشيط جسيم واحد بطريقة ما إلى أن هذا الجسيم لا يدخل وحده فى التفاعل بل يتبعه عدد كامل من الجسيمات الأخرى المشابهة له . فى التفاعلات المتسلسلة تتكون بنتيجة التأثير المتبادل بين جزيئات المواد الأصلية والجسيمات الفعالة (كالذرات الحرة والشقوق ذات التكافؤ غير المشبع والايونات المثارة من قبل الجزيئات وما شابه ذلك) وعن طريق تفاعلات متوسطة مختلفة جزيئات النواتج النهائية وجسيمات فعالة مماثلة للأولى . وهذه الجسيمات الأخيرة بتفاعلها مع جزيئات جديدة من جزيئات المواد الأصلية تؤمن استمرار التفاعل فيما بعد .

يمكن أن تتحقق الإثارة الأولية لهذه السلسلة، أى تشكل الجسيمات الفعالة، بطرق مختلفة .

تم التوصل فى النصف الثانى من القرن التاسع عشر ، واعتمادا على المعطيات التجريبية، إلى نتيجة مفادها أن الذرات الحرة لبعض العناصر تتمتع بقدرة تفاعلية أكبر بكثير من القدرة التفاعلية عند الجزيئات ثنائية الذرات والمؤلفة من هذه الذرات نفسها . وهذا ما ثبت بشكل جيد عند الأيدروجين فى لحظة انطلاقه (in statu nascendi) . وبعد أن عمم أنجلز المعلومات المتوفرة أوضح الدور الكبير ، الذى تلعبه الذرات الحرة O ، H ، N وغيرها (غير المشبعة تكافؤيا) أثناء التفاعلات الكيميائية وذلك بفضل قدرتها التفاعلية العالية . وبما أن هذه الذرات تملك طاقة أكبر ، لذا فهى توجد فى وحالة فعالة » وتدخل فى التفاعل بسهولة .

وكان من نتيجة دراسة التفاعلات المتسلسلة أن ثبت أن الدور الهام فيها يعود غالبا إلى تلك الجسيمات غير الثابتة والتى تبقى من جراء ذلك فترة قصيرة جدا (كالشقوق والذرات الحرة غير المشبعة تكافؤيا والجزيئات المثارة والمركبات الوسطية وماشابه ذلك) . وهذه الجسيمات ، التى لا ينعكس اشتراكها فى التفاعل فى معادلة هذا الأخير هى مع ذلك جسيمات ذات قدرة تفاعلية عالية وبالتالى فهى التى تؤمن التحولات الكيميائية لجزيئات المواد الأصلية .

ولقد ثبت فيما بعد أنه عندما يجرى تفاعل الكلور مع الايدروجين بطريقة كيميائية ضوئية فان كل كم ممتص من الضوء يدفع إلى التفاعل ليس فقط جزيئا واحدا من الكلور والأيدروجين وإنما عدداً أكبر منها . وهذا يعنى أن الطاقة ، التى يمتصها فى أول الأمر جزىء واحد تنتقل عن طريق نواتج التفاعل إلى جزيئات جديدة تصبح عندئذ ذات قدرة تفاعلية وهلم جرا . ولقد افترض فى بادئ الأمر أن طاقة الإثارة تنتقل من جزىء إلى آخر عند اصطدامها أضف إلى ذلك أن الطاقة المتحررة أثناء التفاعل (من جراء كون العملية ناشرة للحرارة) تستخدم جزئيا لاثارة جزيئات جديدة .

إلا أن الدراسة اللاحقة أدت إلى نتيجة مفادها أن هذه السلاسل الطاقية لا تلعب فى أغلب الأحيان دورا هاما فى العملية وأن الدور الأساسى فى تفاعلات كهذه يعود إلى تشكل الذرات الحرة (أو الشقوق بوجه عام) ذات التكافؤ غير المشبع .

درس بودينشتين وآخرون غيره حركية تفاعل البروم الغازى مع الأيدروجين والممثل بالمعادلة العادية الآتية $H_2 + Br_2 = 2HBr$. فاذا بدأ التفاعل بطريقة ما فانه يستطيع الاستمرار تلقائيا إلى حد ما. ويعتقد كريستيانسن وهرسفيلد وبوليانى أن هذا يحدث بنتيجة عدد من التفاعلات التى يجرى قسم منها بصورة متتابعة والآخر بصورة متوازية :

(a)	بدء التفاعل	$Br_2 \longrightarrow Br^{\cdot} + Br^{\cdot}$
(b)	سلسلة التفاعل	$Br^{\cdot} + H_2 \longrightarrow HBr + H^{\cdot}$
(c)		$H^{\cdot} + Br_2 \longrightarrow HBr + Br^{\cdot}$
(d)		$Br^{\cdot} + H_2 \longrightarrow HBr + H^{\cdot}$
(e)		$H^{\cdot} + HBr \longrightarrow H_2 + Br^{\cdot}$
(f)	قطع السلسلة	$Br^{\cdot} + Br^{\cdot} \longrightarrow Br_2$

وبالنظر إلى أن تفكك جزيئات البروم أسهل بكثير من تفكك جزيئات الأيدروجين ، فان الحلقة الأولى هنا هى تفكك جزيئات البروم . أما التفاعلات التالية (b) و (c) و (d) و (e) فتؤمن سير التفاعل فيما بعد وذلك نظرا لأن العملية بأكملها ناشرة للحرارة . ومن هنا يتضح أنه يكفى أن يقوم فعل وحيد باثارة التفاعل كى يستمر هذا الأخير بدون مساعدة من الخارج إلى أن يحدث قطع السلسلة إما من جراء إعادة اتحاد (recombination) ذرات البروم وتحولها إلى جزىء Br_2 أو بطريقة أخرى . هذا وتتمتع تفاعلات الأيدروجين مع الكلور وأكسدة الأيدروكربونات والكثير من التفاعلات الأخرى بآلية مماثلة للآلية السابقة .

وحسب رأى ن. سيميونوف تجرى التفاعلات المتسلسلة عادة من خلال تشكل وتفاعل الشقوق أو الذرات الحرة ذات التكافؤ غير المشبع . ويعتبر

طريق التفاعل هذا هو الطريق الأفضل بالمقارنة مع تفاعل الجزيئات المشبعة تكافؤيا ، وذلك لأن التكافؤ الحر يكسب الشق (أو الذرة) قدرة تفاعلية عالية جدا مما يمكنه من أن يجذب بسهولة إلى التفاعل الجزيئات المشبعة تكافؤيا ، كما هو الحال مثلا فى التفاعلات (b) و (c) و (e) من العملية المدروسة .

ومن وجهة النظر هذه تنشأ السلسلة دوما بنتيجة تشكل ذرة أو شق ذى تكافؤ غير مشبع ، كما هو الحال مثلا فى التفاعل (a) . ويمكن أن يتم ذلك من جراء التفكك الحرارى لجزىء ما سهل التحلل (مثال ذلك $I_2 \rightleftarrows I + I$) أو عند اصطدام جزيئين يتمتعان بطاقة زائدة أو أثناء اصطدام الجزىء بجدار الإناء أو بشكل خاص عندما يتفاعل الجزىء كيميائيا مع ذرات أو أيونات (توجد على سطح الجدار أو فى حجم الإناء) قادرة على تشكيل شق عندئذ . وتلعب هذه الطريقة أو تلك الدور الأساسى فى التفاعلات المختلفة وذلك تبعا للظروف ولدرجة الحرارة وغير ذلك .

وهكذا عندما يحفظ خليط من الأيدروجين والكلور فى الظلام ، فإن التفاعل $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ لا يجرى عند درجة حرارة غير مرتفعة . إلا أن إضافة كميات ضئيلة جداً من أبخرة فلز الصوديوم إلى هذا الخليط تكفى لكى يجرى هذا التفاعل بشكل عنيف وذلك لأنه تظهر فى الجملة بنتيجة تفاعل الصوديوم مع الكلور حسب المعادلة $Na + Cl_2 = NaCl + Cl$ ذرات حرة من الكلور تعطى إثارة البدء للتفاعلات المشابهة للتفاعلات (b) و (c) و (d) .

إن احدى الصفات الهامة عند التفاعلات المتسلسلة ، والتى تؤثر تأثيراً شديداً على سرعة التفاعل هى طول السلسلة أى عدد جزيئات المادة الأصلية التى قد تفاعلت بنتيجة فعل واحد لنمو السلسلة . وبهذا الصدد تختلف التفاعلات عن بعضها البعض اختلافاً واسعاً جداً علماً بأن طول السلسلة قد يتعلق كثيراً بظروف إجراء التفاعل . وتعرف تفاعلات ذات سلسلة قصيرة مؤلفة من ٢ — ٣ حلقات فقط . وبالمقابل هناك تفاعلات يبلغ طول السلسلة فيها عدة آلاف (وأكثر) من الحلقات .

يتوقف طول سلسلة تفاعل ما على النسبة بين عدد الجسيمات الفعالة المتكونة فى وحدة الزمن وعدد الجسيمات ، التى تنفق على تشكيل نواتج التفاعل وعلى عمليات أخرى . وبعبارة أخرى ، فإن طول السلسلة يتعلق بالنسبة بين عدد السلاسل التى تظهر فى وحدة الزمن وعدد السلاسل التى تختفى فى تلك الفترة .

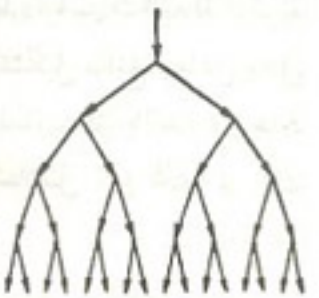
لنر كيف تحدث هذه الظاهرة الأخيرة .

يمكن أن تستهلك الجسيمات الفعالة فى عمليات ثانوية أهمها الإصطدام بجدار الوعاء أو بجزيئات المواد الخاملة الموجودة فى الوعاء . وأثناء هذا الاصطدام تفقد الجزيئات الفعالة فى أغلب الأحيان طاقتها الفائضة وتصبح غير فعالة ، عندئذ يحدث ما أتفق على تسميته بقطع السلسلة . ومن الواضح أن كل قطع كهذا يقلل من إمكانية النمو اللاحق للتفاعل ، وهذا قد يؤدى عند نسب غير ملائمة إلى إيقاف التفاعل كلياً . ولهذا يمكن أن تلعب بعض العوامل ، مثل شكل وعاء التفاعل ، دوراً هاما فى سير التفاعلات المتسلسلة وخاصة التفاعلات ذات السلاسل الطويلة . إذ نرى مثلا أن تواتر اصطدام الجزيئات بالجدران واحتمال قطع السلاسل فى أنابيب طويلة وضيقة أكبر منه فى وعاء من نفس الحجم ولكنه ذو شكل كروى . ويساعد على قطع السلاسل أيضاً وجود مادة صلبة خاملة فى الوعاء حتى ولو كانت هذه المادة مجرد غبار .

تتأثر التفاعلات المتسلسلة تأثيراً شديداً بتغيرات تركيز كل من المواد المتفاعلة والغازات الغريبة على حد سواء . وهذا ما يجب أن يؤخذ بعين الاعتبار بوجه خاص عند دراسة عمليات احتراق الوقود فى إسطوانات المحركات .

وهناك تفاعلات متسلسلة يستطيع فيها جزىء فعال واحد أن يشكل جزيئين فعالين جديدين أو أكثر (وخاصة فى العمليات الناشرة جداً للحرارة) . فى هذه الحالات ترتفع سرعة التفاعل بسرعة وتنتهى العملية عادة بانفجار .

وتسمى مثل هذه التفاعلات بالتفاعلات ذات السلاسل المتفرعة (شكل ١٦٣) .



الشكل (١٦٣) مخطط السلاسل المتفرعة.

إن النظرية الكمية للتفاعلات المتسلسلة معقدة جداً .

وهذه التفاعلات واسعة الانتشار جداً ، إذ نرى مثلا أن العديد من تفاعلات أكسدة الأيدروكربونات وخاصة التفاعلات الهامة من الناحية الصناعية كتفاعلات تحضير الالدهيدات والكحولات والأحماض والكيتونات والبيروكسيدات وغيرها يمكن أن تتحقق حسب الآلية المتسلسلة . ولقد بين ن.سيميونوف أن الكثير من خصائص عمليات احتراق الوقود فى إسطوانات المحركات ذات الاحتراق الداخلى يتوقف على الآلية المتسلسلة للعملية . كما أن عمليات البلمرة ، التى تلعب دوراً هاماً فى تشكيل البوليمرات تجرى فى أغلب الأحيان على شكل تفاعلات متسلسلة (ف. كارجين ، وس. ميدفيديف وغيرهما) . وتلعب التفاعلات المتسلسلة دوراً كبيراً فى العمليات البيولوجية . ومن المعروف جيدا أن عمليات إنشطار (fission) النوى الذرية يمكن أن تجرى من الناحية الحركية على شكل تفاعلات متسلسلة .

إن العامل المهم أثناء إجراء التفاعل المتسلسل هو اثارة السلاسل . ولقد بين ن . إيمانويل أنه بالإمكان تحقيق التفاعلات المتسلسلة على مرحلتين . فى المرحلة الأولى تتشكل السلاسل بواسطة إضافات فعالة ما تضاف إلى الجملة المتفاعلة ، أما فى المرحلة الثانية ، فيجرى التفاعل بدون إضافات ، وهنا تستخدم السلاسل التى تكونت فى المرحلة الأولى كما يجرى التفاعل فى ظروف توافق النتيجة المطلوبة . ولقد أثبت ن . إيمانويل أيضاً إمكانية استخدام بعض المواد المشعة كاضافات فعالة أو التأثير بإشعاع من الخارج بغية اثارة السلاسل.

• بدأ يتطور فى السنوات الاخيرة فرع جديد من الكينتيكا الكيميائية يهتم بدراسة آلية التفاعلات الكيميائية عند درجات حرارة منخفضة جدا (وخاصة من الدرجة – ١٠٠°م =

بند ٢٠١ – كينتيكا العمليات اللامتجانسة: يحدث التفاعل فى أية عملية لامتجانسة على السطح الفاصل بين الأطوار وبالقرب منه .

وفى الجمل المؤلفة من مكون واحد تتلخص العمليات اللامتجانسة فى انتقال هذا المكون من طور إلى آخر دون أن يتغير التركيب الكيميائى للطورين. وتنتمى إلى هذه العمليات عمليات الانصهار والتبخر والتصعد والعمليات المعاكسة لها كالتصلب (التبلور) والتكاثف . إن جميع هذه العمليات عمليات عكوسة ،والحقيقة أن انتقال الجزيئات (أو الأيونات) يجرى دوما فى الاتجاهين . أما سير العملية فى اتجاه واحد فما هو الا نتيجة لتغلب سرعة هذا الاتجاه على الاتجاه المعاكس وتكون السرعة الملاحظة عبارة عن السرعة الكلية للعملية ، وهى تساوى من حيث القيمة الفرق بين سرعتى العمليتين المباشرة والعكسية . وتعين النسبة بين سرعتى العمليتين المباشرة والعكسية بدرجة اختلاف حالة الجملة عن حالة التوازن . فكلما اقترب الطوران من حالة التوازن المتبادل قلت السرعة الكلية للعملية وذلك لأن سرعتى العمليتين المباشرة والعكسية تقتربان أكثر فأكثر من بعضهما البعض .

وكما تدل المعطيات التجريبية ، فان سرعة نمو البلورات أثناء التبلور من سائل نقى وعند درجة حرارة التوازن بين الأطوار تساوى الصفر وتزداد كلما انخفضت درجة الحرارة حتى حد معين . وعندما تكون حرارة التصلب كبيرة ، والموصلية الحرارية للمادة ضئيلة ، فان الحرارة المنتشرة تساعد على تثبيت درجة حرارة التوازن على سطح الفصل حيث أن تصريف الحرارة من الجملة هو وحده الذى يؤدى إلى سير العملية فى اتجاه واحد . وكلما إزدادت سرعة تصريف الحرارة إزدادت إلى حد معلوم سرعة التبلور . وإذا كانت الموصلية الحرارية للمادة غير كبيرة فإن العملية يمكن أن تقف

= حتى الدرجة – ٢٠٠°م). فى هذه الظروف تستطيع التفاعلات أن تجرى فى الاطوار الصلبة وذلك بفضل اشتراك الشقوق التى تحضر اما بالطرق العادية عند درجات حرارة أعلى ثم تجمد بتبريد فجائى أو تحضر مباشرة فى المادة المجمدة وذلك بتأثير اشعاعات فعالة جدا تخترق هذه المادة (كأن تعرض مثلا الايدروكربونات والكحولات وغيرها إلى التحليل الاشعاعى) .

من جراء السرعة غير الكافية لانتقال الحرارة من سطح التماس بين الأطوار إلى منبع التبريد . فى هذه الحمل يعجل خلط السائل عملية التبلور نظرا لأنه يساعد على تسوية درجة الحرارة فى مختلف طبقات السائل . ولن تكون هناك حاجة إلى عملية الخلط عند العمل بمواد تتمتع بموصلية حرارية كبيرة (الفلزات) .

عند تبخر السائل من السطح تتعلق السرعة الكلية لعملية تشكل البخار بتركيز البخار وذلك إلى جانب تعلقها بتموين الحرارة . وكلما ازداد هذا التركيز كثر التكاثف العكسى للجزيئات إلى السائل ، أى إزدادت سرعة العملية العكسية ، التى تخفض السرعة الكلية لعملية التبخر . وهذه السرعة الكلية للعملية تساوى الصفر على السطح الفاصل بين السائل وبخاره المشبع . وهى تزداد كلما انخفض تركيز البخار حيث تبلغ قيمة عظمى أثناء التبخر تحت التفريغ .

يؤدى التأثير المتبادل على السطح الفاصل بين الأطوار فى الجمل المؤلفة من مكونين أو أكثر إلى ظهور اختلاف فى تركيب الطبقات السطحية والداخلية من هذا الطور ، وبالتالى فهو يؤدى إلى عملية تسوية تراكيب هذه الطبقات أى إلى تسوية تركيب الطور كله . وإذا لم تتعجل هذه العملية بالخلط وإنما تحدث فقط بنتيجة الانتشار فإن سرعة العملية كلها تتعين فى أكثر الأحيان بسرعة تساوى التراكيب (نظرا لكون العملية بطيئة). ويتحقق التوازن بسرعة أكبر على سطح الفصل نفسه . وعند ذوبان السكر الموجود فى قعر كأس من الشاى يتكون عند هذا القعر سائل سكرى مركز ، فإذا لم يخلط الشاى فإن التركيز سيتساوى فى جميع أرجاء السائل بشكل بطىء جدا .

وبصورة مماثلة ترتبط السرعة الكلية فى أغلب العمليات اللامتجانسة الأخرى إرتباطاً قوياً بالخلط . وقد يحدث الخلط تلقائياً عند وجود اختلاف فى الأوزان النوعية لطبقات الطور ناجم عن التباين فى تركيبها أو درجة حرارتها (تيارات الحمل) . بيد أن الخلط الاصطناعى سواء بطريقة ميكانيكية أو غيرها هو الخلط الأكثر فعالية عادة. هذا وان الدور ، الذى يلعبه الإنتشار لا يزول كليا عند إجراء العملية بطرق مماثلة .

ومن المتفق عليه أنه أثناء الخلط تتساوى التراكيز فى القسم الأكبر من الحجم إلا أنه تبقى دائماً عند سطح الفصل نفسه طبقة صغيرة لا يصيبها الخلط حيث تتم تسوية التراكيز من خلال هذه الطبقة عن طريق الانتشار (الطبقة الانتشارية). ويقل ثخن الطبقة الانتشارية كلما اشتد الخلط وبالتالى يتضاءل دور العمليات الانتشارية فى خفض سرعة العملية ككل . وقد يؤدى هذا الأمر فى العديد من الحالات إلى أن سرعة تساوى التراكيب قد تصبح أكبر من سرعة التفاعل على السطح نفسه ، وعندئذ تتعين السرعة الكلية للعملية كلها بسرعة هذا التفاعل باعتباره أبطأ مرحلة فى العملية كلها .

ولتقدير فعالية الطرق الممكنة للتأثير على سرعة التفاعل اللامتجانس من المهم جداً أن نعرف ما هى أبطأ مرحلة من مراحل هذا التفاعل فى الظروف المعطاة ، أى المرحلة ، التى تعين سرعة التفاعل ككل . فى بعض الحالات تكون هذه المرحلة عبارة عن عمليات انتشار هذا المكون أو ذاك من حجم الطور إلى سطح الفصل أو العكس . وفى حالات أخرى يكون التفاعل الكيميائى نفسه على سطح الفصل أبطأ مرحلة فى التفاعل الكلى . ويظهر الفرق بين هاتين الحالتين بصورة أقوى فى علاقة سرعة التفاعل بدرجة الحرارة . إذ تتغير سرعة العمليات الانتشارية تغيراً ضعيفاً (حوالى ١ – ٣ ٪ لكل درجة) مع درجة الحرارة فى حين أن تغير سرعة التفاعل الكيميائى أقوى بكثير (حوالى ١٠ – ٣٠ ٪ لكل درجة وتبعاً لطاقة التنشيط) .

وبالنظر إلى أن التأثير المتبادل يحدث فى العمليات اللامتجانسة على سطح التماس (سطح الفصل) بين الأطوار ، فإن سرعة العملية المعنية تتعلق عند تساوى الظروف الأخرى بمقدار وحالة هذا السطح . فالسرعة تزداد عند ازدياد السطح وعند إجراء العملية فى ظروف يتجدد فيها السطح باستمرار .

والمهم جداً من الناحية العملية هو أن حركية العمليات اللامتجانسة ترتبط ارتباطاً شديداً بطريقة إجرائها . فنرى مثلا أن تبخر الماء فى الهواء فى وعاء مغلق يختلف عن تبخر الماء فى تيار من الهواء يمر فوقه ويتلخص هذا

الاختلاف فى أن أحد الطورين فى الحالة الأخيرة يتحرك باستمرار بالنسبة إلى الطور الآخر . وخلافا لذلك هناك عمليات أخرى تجرى فى ظروف يتجدد فيها الطوران باستمرار ويتحركان الواحد بالنسبة إلى الآخر كما هو الحال مثلا فى ظروف مل برج تكرير التقطير (البند ١٢٢) والفرن العالى . ويعتبر هذا الشكل (التيارات المتعاكسة) أكثر الأشكال فعالية فى العديد من العمليات ؛ كما يسمح باستخدام التجديد المستمر الذى يحدث فى هذه الحالة لسطح الطورين على الوجه الأكمل (انظر البند ١٥٠) .

تنتشر فى الوقت الحاضر فى الصناعة الكيميائية وفى الميتالورجيا طريقة لاجراء العملية فى الطبقة الغالية (fluidized bed) . وهذه التسمية غير الموفقة جداً تستعمل للدلالة على العمليات اللامتجانسة للتأثير المتبادل بين الغاز والمادة الصلبة المؤلفة من حبيبات دقيقة وذلك عندما يجتاز الغاز طبقة هذه المادة من الأسفل بسرعة تنتقل من جرائها جسيمات المادة إلى حالة معلقة . وهذه الجسيمات بوجودها فى حركة مستمرة تشكل ما يسمى « بالطبقة الغالية » . هذا وتؤمن شدة عالية للعملية بفضل التحريك الدائم للأطوار .

بند ٢٠٢ — **نشوء الأطوار الجديدة** : افترضنا حتى الآن عند دراسة حركية العمليات اللامتجانسة (بالرغم من أننا لم نبين ذلك) أنه يوجد سطح فاصل بين الاطوار المتفاعلة ، وأنه لا يتشكل فى هذه الحالة أى طور جديد . والحقيقة أن هذا هو الوضع السائد فى الكثير من العمليات ، التى نصادفها فى الحياة العملية ، مثال ذلك عملية تبخر السائل أو المادة الصلبة من السطح ، وتبلور المادة المذابة من محلول مشبع على البلورات التى تشكلت مسبقا من هذه المادة ، وتكاثف البخار على سطح سائل ما أو مادة صلبة .

الا أنه يوجد إلى جانب ذلك عدد غير قليل من العمليات ، التى ينشأ فيها طور جديد ، وهذا ما يحدث مثلا أثناء انفصال مادة مذابة من محلول مفرط التشبع وعند تكاثف السائل من بخار مفرط التشبع فى حجمه أو عند غليان السائل (تشكل فقاعات البخار داخل حجم السائل) وعند جريان التفاعلات الكيميائية المناظرة . وفى جميع هذه الحالات يظهر الطور

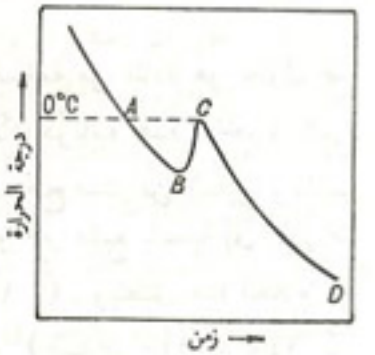
الجديد فى بادئ الامر على شكل جسيمات صغيرة جداً مما يسبب تعقيدات أساسية فى سير العملية .

إن المحلول المتوازن مع البلورات الضخمة من المادة هو محلول غير مشبع بالنسبة إلى البلورات الدقيقة نظراً لأن ذوبانية هذه الاخيرة كبيرة (البند ١٤٢) . أما البخار المشبع بالنسبة إلى سطح مستو من السائل وبالنسبة إلى القطرات الضخمة من هذا السائل ؛ فهو غير مشبع بالنسبة إلى القطرات الصغيرة جداً من السائل نفسه (البند ١٤١) . وينطبق هذا الكلام على التوازنات الكيميائية أو الطورية الاخرى (البندان ١٤٠ — ١٤١) . وفى حال عدم وجود مولدات جاهزة فان امكانية التشكل التلقائى لجسيمات الطور الجديد تتطلب درجة ما من فرط التشبع (البند ١٤٣) . وبعد ظهور المولدات يصبح الاشباع فائضا أثناء نموها ؛ وتتعجل عملية النمو كما تصل الجملة بسرعة إلى حالة التوازن مع الجسيمات ذات الابعاد العادية .

تحتوى دائما الغازات والسوائل فى الظروف العادية على حبيبات معلقة وبلورات دقيقة (وبنوع خاص بلورات دقيقة جدا يبلغ قطرها 10^{-3} — 10^{-5}سم) وما شابه ذلك . وهذه الجسيمات بالذات هى التى تقوم بدور مراكز نشوء الطور الجديد حيث تخفض بشدة درجة فرط التشبع الضرورى . وتقوم بهذا الدور أيضا الايونات الموجودة فى الجملة . وفى حال عدم وجود هذه المراكز ، فان نشوءها تلقائيا يحتاج إلى فرط تشبع كبير .

لندرس الآن حركية هذه العمليات ، ولنر كيف تجرى العمليات عند عدم وجود مراكز جاهزة لظهور طور جديد ، كما هو الحال مثلا أثناء تجمد الماء ، الذى لا يحتوى على أوساخ من شأنها أن تلعب دور مراكز التبلور عند الدرجة صفر مئوية ، أو عند درجات حرارة أخفض بقليل (الشكل ١٦٤) . فى هذه الحالة يمكن تبريد الماء حتى هذه الدرجات بدون أن يتجمد . وعند زيادة التبريد تبدأ بالتشكل فيه فى بادىء الامر

بلورات صغيرة جدا ثم تتضخم تدريجيا فيما بعد . ويعتبر الماء مفرط البرودة بالنسبة إلى هذه البلورات الضخمة، حيث يبدأ بالتبلور عليها بشدة ، ويرافق هذه العملية انطلاق كمية أكبر من الحرارة كما يؤدى إلى ارتفاع درجة الحرارة حتى الدرجة صفر مئوية، التى تعتبر درجة حرارة التوازن بين الماء وبلورات الجليد الضخمة . وبعد ذلك تجرى العملية عادة عند درجة حرارة ثابتة وبسرعة ما تتعين بسرعة تصريف الحرارة .

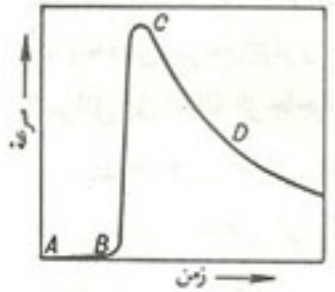


الشكل (١٦٤) تغير درجة الحرارة أثناء تبلور الماء مع حدوث فرط التبريد .

وعلى هذا الأساس ، اذا لم تنفصل من وسط التفاعل مولدات الطور الجديد المتكونة ، فان سير العملية فيما بعد ينحصر عادة فى نموها . وعندئذ كلما ازدادت أبعاد هذه المولدات أصبح الطور المحيط غير ثابت بالنسبة اليها (مفرط التشبع أو مفرط التسخين أو مفرط التبريد وغير ذلك) حيث تتحول بسرعة كبيرة إلى جسيمات ضخمة ، لذا فان القوى السطحية تفقد إلى حد ملموس تأثيرها على التوازن الكلى . وبالاضافة إلى ذلك، فاذا كانت العملية المدروسة تتمتع بأثر حرارى ما فان هذا الأخير يؤثر دوما باتجاه انخفاض درجة فرط التشبع أو فرط التبريد أو فرط التسخين أو غيرها (عند تبلور السائل مثلا يكون تأثير الأثر الحرارى باتجاه ارتفاع درجة الحرارة) . وبالنتيجة تقترب الجملة من حالة التوازن بين الطورين المتفاعلين اللذين لا يحتويان على جسيمات صغيرة جدا وتصل إلى هذه الحالة عندما يكون الأثر الحرارى كبيرا إلى حد كاف .

يوجد على الشكل ١٦٥ المنحنى الكلاسيكى لتغير السرعة بدلالة الزمن وذلك من أجل العمليات ، التى لا توجد فيها مولدات جاهزة لطور

جديد وبالتالى يحتمل أن يتكون فيها فرط تشبع كبير . ومن الممكن أن يحدث ذلك أثناء التبلور من سائل مفرط البرودة أو من محلول مفرط التشبع وعند تكاثف السائل من بخار مفرط التشبع وفى التفاعلات الكيميائية التى يرافقها ظهور طور جديد .



الشكل (١٦٥) تغير سرعة العملية لدى ظهور طور جديد .

إن أكثر مثال معروف فى هذا المجال هو غليان سائل مفرط السخونة . يمثل القسم AB من المنحنى (الشكل ١٦٥) الارتفاع التدريجى فى درجة فرط التشبع وذلك نتيجة لتغير درجة الحرارة أو لسبب آخر ما . فعند بلوغ درجة فرط التشبع هذه التى تصبح عندها الجسيمات الموجودة من نوع آخر قادرة على القيام بدور مراكز لظهور طور جديد أو التى تتحقق عندها إمكانية ظهور مولدات لطور جديد تلقائيا تبدأ العملية بالسير بسرعة متعاظمة (القسم BC) إلى أن يختفى فرط التشبع الموجود .

وبعد ذلك ، اذا لم ينفصل من الجملة الطور الجديد ، فان العملية تجرى فيما بعد بصورة عادية على سطح الفصل المتكون . أما اذا انفصل الطور الجديد من الجملة ، كما هو الحال مثلا أثناء غليان السائل ، فانه ينبغى أن تبلغ هذه الجملة مرة أخرى فرط تشبع معلوم كى تظهر مولدات الطور الجديد ، وبعد ذلك تجرى العملية بسرعة كبيرة حتى انتهاء فرط التشبع ثم يتكرر كل شئ من جديد .

وهذا يؤدى إلى حركية خاصة بالعمليات الدورية. وكمثال على ذلك نخص بالذكر الغليان الدورى للسائل والذى غالبا ما يلاحظ أثناء تسخينه المستمر.

نعرف أيضا عمليات أخرى فيزيائية وكيميائية تجرى بتزايدات فى السرعة تتكرر دوريا . فى البعض منها لا يتم انفصال طور جديد وإنما تنتقل منطقة التفاعل مع بقاء مولدات الطور الجديد فى مكانها القديم .

تنخفض سرعة العمليات المرتبطة بظهور طور جديد انخفاضا شديدا عند هبوط درجة الحرارة . فمثلا عندما يحدث فرط تبريد كاف يمكن أن تنخفض سرعة التبلور حتى الصفر تقريبا . وبهذه الطريقة تحول بعض السوائل إلى الحالة الزجاجية .

بند ٢٠٣ ــ الحفز. مفاهيم أساسية : تطلق تسمية الحفز على ظاهرة تغير سرعة التفاعل أو إثارته ، التى تحدث تحت تأثير بعض المواد المسماة بالمواد الحفازة . وهذه المواد تشترك فى العملية وتبقى حتى نهاية التفاعل دون أن يطرأ عليها أى تغيير من الناحية الكيميائية . وكما هو معروف ، فان تأثير المواد الحفازة يمكن أن يكون شديدا جدا اذ يمكن أن تتغير سرعة التفاعل تحت تأثيرها ملايين من المرات أو أكثر سواء فى هذا الاتجاه أو ذاك . وقد تثار تحت تأثير المواد الحفازة تفاعلات لا تحدث بدونها عمليا فى الظروف المعنية . ولقد اتفق على اعتبار الحفز موجبا عندما تزيد المادة الحفازة سرعة التفاعل واعتباره سالبا عندما تخفض المادة الحفازة سرعة التفاعل . وغالبا ما يعود سبب التأثير المبطىء عند المواد الحفازة السالبة إلى أنها تخفض فاعلية المادة الحفازة الموجبة حيث أنها تسممها. وسنقتصر دراستنا فيما بعد على الحفز الموجب وسندعوه اختصارا بالحفز. أما التفاعلات ، التى تتعجل حفزيا بالنواتج المتكونة فيها فتسمى بالتفاعلات ذات الحفز الذاتى وتزداد سرعة هذه التفاعلات مع الزمن .

يجمع مفهوم الحفز عددا من الظواهر التى تختلف أحيانا اختلافا شديدا من حيث شكل (آلية) تأثير المواد الحفازة .

فى التفاعلات المتسلسلة مثلا تسهل المواد الحفازة المرجبة ظهور السلاسل (لنتذكر تأثير أبخرة فلز الصوديوم على خليط من الكلور والأيدروجين). أما المواد الحفازة السالبة ، فتؤثر فى التفاعلات المتسلسلة عن طريق قطع السلاسل . وهكذا تؤثر نواتج تفكك رابع أثيل الرصاص ، أو كربونيل الحديد ، اللذين يضافان إلى بنزين المحركات بغية التخفيض من إمكانية حدوث انفجارات سابقة لأوانها فى اسطوانات المحرك .

وفى بعض التفاعلات الأخرى تستطيع المادة الحفازة أن تشكل مع إحدى المواد المتفاعلة مركبا وسطيا تتكون عن طريقه النواتج النهائية بصورة أسهل أى بطاقة تنشيط أقل . فلنفرض مثلا أنه فى التفاعل

$$A + B = AB \qquad (a)$$

تستطيع المادة الحفازة بتفاعلها مع A أن تشكل مركبا وسطيا AK :

$$A + K = AK \qquad (b)$$

وهذا المركب AK بتفاعله مع B يستطيع أن يشكل AB حيث ينفصل K فى حالة حرة حسب التفاعل :

$$AK + B = AB + K \qquad (c)$$

اذا كانت طاقة تنشيط كل من التفاعلين (b) و(c) أقل بشكل ملموس من طاقة تنشيط التفاعل (a) فان التأثير المتبادل يحدث بسرعة أكبر عن طريق تشكل المركب الوسطى AK ، ويعتبر عندئذ K مادة حفازة موجبة للتفاعل (a) . ولكن الطابع العام عند جميع العمليات الحفزية هو أن المواد الحفازة بامكانها إثارة التفاعل أو تغيير سرعته ولكنها لا تستطيع تغيير حدود سيره فى الظروف المعطاة ، أى أنها لا تغير حالة التوازن فى الجملة المتفاعلة وانما تسهل أو تعرقل بلوغ هذا التوازن* . وتغير المواد الحفازة دائما طاقة تنشيط التفاعل (حيث تخفضها أثناء الحفز الموجب) .

وتدرج فى الجدول ٥٢ أمثلة على انخفاض طاقة التنشيط بفعل المواد الحفازة فى بعض التفاعلات .

---

* قد يحدث بعض التغير فى وضع التوازن عندما يكون تركيز المادة الحفازة كبيرا ، ويعود ذلك إلى التغير الذى يطرأ عندئذ على تركيب الوسط (وليس إلى الفعل الحفزى). وبالنظر إلى عدم توحيد المصطلحات بشكل جيد ، فانه تنسب أحيانا إلى التأثيرات الحفزية عملية انزياح التوازن تحت تأثير المذيب أو تغير سطح الطور المعنى .

الجدول ٥٢

انخفاض طاقة التنشيط E^* (سعر/مول) أثناء الحفز

التفاعل	المادة الحفازة	E^* بدون مادة حفازة	E^* بحضور مادة حفازة
تحلل الأمونيا	W	٧٠٨٠٠	٣٩٠٠٠
تحلل أكسيد الازوت	Pt	٥٨٥٠٠	٣٢٥٠٠
تحلل السكروز في محلول حامض الأيدروكلوريك	اينفرتاز (أنزيم)	٢٥٦٠٠	٩٤٠٠

تقسم التفاعلات الحفزية المختلفة إلى تفاعلات الحفز المتجانس وتفاعلات الحفز اللامتجانس. وتنتمي إلى النوع الأول التفاعلات التي توجد فيها المادة الحفازة في خليط غازي أو سائل متجانس مع المواد المتفاعلة. أما في الحفز اللامتجانس، فتوجد المادة الحفازة على شكل طور مستقل يجري التفاعل على سطحه.

بند ٢٠٤ ــ الحفز المتجانس: إن المثال المعروف جيدا عن التفاعلات الحفزية الغازية المتجانسة هو أكسدة ثاني أكسيد الكبريت (أو بعبارة أصح حامض الكبريتوز) بواسطة أكاسيد الازوت، التي تلعب دور المادة الحفازة. وتستخدم هذه الأكسدة في طريقتي الغرف والأبراج في صناعة حامض الكبريتيك. تتحقق أكسدة SO_2 في هذه العملية بواسطة ثاني أكسيد الازوت، الذي يختزل عندئذ إلى NO، ثم يتحول من جديد إلى NO_2 عن طريق أكسدته باكسيجين الهواء. ولا تزال بعض تفاصيل هذه العملية تؤول أو تفسر بصورة مختلفة، ولكن مما لاشك فيه أن المادة الحفازة تشكل مركبات وسطية تتجدد منها المادة الحفازة كليا بعد ذلك.

غالبا ما يجري الحفز المتجانس في المحاليل من جراء تأثير الأيونات الأيدروجينية أو الايدروكسيلية. ولقد اكتشف ك. كيرهوف في عام ١٨١١ التأثير الحفزي للأحماض. ويتعجل بتأثير الأيونات الأيدروجينية كل من إنقلاب السكروتصبن الإسترات والتحلل المائي للاميدات والأسيتالات وغيرها من التفاعلات، التي تجري في المحاليل، علما بأن سرعة هذه التفاعلات تزداد بارتفاع تركيز الأيونات. وفي التفاعلات الحفزية المتجانسة، التي تجري في المحاليل ثبت بشكل قاطع أنه تتشكل في حالات كثيرة مركبات وسطية تشترك فيها المادة الحفازة. فلقد بين ن. كوبوزيف أن الأيونات $Cr_2O_7^{2-}$ و WO_4^{2-} و MoO_4^{2-}، التي تحفز تحلل بيروكسيد الأيدروجين، تشكل مع هذا الأخير مركبا وسطيا يتفكك معطيا الأكسيجين. هذا وتعين العملية الأخيرة حركية التفاعل كله.

يلعب الكثير من عمليات الحفز الأنزيمي دورا هاما وخاصا. والأنزيمات هي المواد الحفازة في هذه العمليات، وهي عبارة عن مواد عضوية معقدة تنتمي عادة إلى البروتينات ذات الوزن الجزيئي العالي، والتي تتشكل في الأجسام الحيوانية أو النباتية، وتتمتع بفاعلية حفزية عالية. يحفز كل أنزيم عملية كيميائية معينة أو مجموعة معينة من التحولات الكيميائية، ويلعب الحفز الأنزيمي دورا كبيرا في النشاط الحيوي للأجسام، كما يستخدم على نطاق واسع في الصناعة وفي الحياة العادية خاصة أثناء تصنيع المنتجات الغذائية (كالخبز والتخمير وتقطير الخمور وغيرها). أما العمليات الاساسية هنا فهي عمليات التخمر (fermentation) أي العمليات، التي يتم فيها تغير التركيب الكيميائي للمادة نتيجة النشاط الحيوي لبعض الكائنات الحية الدقيقة كالخمائر والبكتريا المناظرة. وتقوم بالفعل البدائي في هذه الحالات أنزيمات مختلفة تشكلها هذه الكائنات الحية الدقيقة. هذا وتحافظ الأنزيمات على فاعليتها وقدرتها على العمل حتى بعد انفصالها من الكائنات الحية الدقيقة.

يتكون الكحول الأثيلي أثناء التخمر من الهكسوزات $C_6H_{12}O_6$ (الدكستروزات

والليفولوزات) حيث يتم ذلك عن طريق عدد من التفاعلات المتتابعة، التى تحفز بأنزيمات مختلفة توجد فى الخمائر . وتمثل المعادلة التالية مجموع هذه التفاعلات :

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

وتحضر الهكسوزات من المواد الغنية بالنشاء أو السكر (كالبطاطا والعنب وغيرها) .

وبصورة مماثلة يتم بواسطة كائنات حية دقيقة أخرى التخمر اللكتيكى (lactic) أو التخمر السيتريكى أو يتكون فى آن واحد الكحول البوتيلى والأسيتون .

يتم الفعل الحفزى للانزيم E فى أغلب العمليات المدروسة عن طريق تشكل مركب وسطى منه ومن المادة الأصلية (المداد substrate) S :

$$S + E \rightleftarrows SE$$

وبعد ذلك يشكل هذا المركب الناتج النهائى P ، وينفصل الانزيم . وهذا يحدث إما بنتيجة التحول الوحيد الجزىء

$$SE \rightarrow P + E$$

أو عند تفاعل المركب SE مع جزىء آخر من المادة الأصلية . ويجب الأخذ بعين الاعتبار أن الوزن الجزيئى للانزيم قد يزيد بآلاف المرات عن الوزن الجزيئى للمادة الأصلية .

بند ٢٠٥ ـ الحفز اللامتجانس : تسمى التفاعلات التى تشكل فيها المادة الحفازة طورا مستقلا بالتفاعلات الحفزية اللامتجانسة .

يستخدم الحفز اللامتجانس فى الوقت الحاضر على نطاق واسع سواء فى الصناعة أو فى العمل المخبرى .

إن إمكانية تغيير سرعة التفاعل ضمن حدود واسعة (يسعى فى أغلب الأحيان إلى زيادة هذه السرعة) هى أمر هام جدا بالنسبة إلى أى تطبيق عملى للتفاعل . ويحضر القسم الأكبر من منتجات الصناعة الكيميائية وفروع

صناعة القريبة منها بواسطة الحفز اللامتجانس (الغازى عادة) . ويستخدم
ذا الحفز اللامتجانس فى الطور السائل (أثناء أدرجة الدهون مثلا)
لا أنه أقل انتشارا بكثير من الحفز الغازى .

يجرى التفاعل فى جميع عمليات الحفز اللامتجانس على سطح المادة
حفازة . وهذا يعنى أن خواص السطح وأبعاده وكذلك التركيب الكيميائى للطبقة
سطحية وبنيتها وحالتها يجب أن تلعب دورا هاما فى فاعلية المادة الحفازة .

إن تباين شدة العمليات الامتزازية على مختلف أقسام سطح الماز يعود
ى عدم تجانس السطح . فالفاعلية الحفزية للمادة مرتبطة عادة بامتزاز المواد
تفاعلة على أقسام من سطح المادة الأولى فعالة بالنسبة إلى العملية المعنية ،
لذا فان الدور الحاسم هنا يكمن فى وجود هذه الأقسام الفعالة (المراكز
فعالة) . ينتج من ذلك أن الأهمية لا تقتصر فقط على امتزاز جزيئات
واد الأصلية وإنما تشمل أيضا مج (desorption) الجزيئات المتكونة
لعائدة لنواتج التفاعل . إن نمو السطح أمر جوهرى ، غير أنه حتى عندما
كون السطح كبيرا فان المادة لن تكون مادة حفازة فعالة اذا كانت
بنية السطح وحالته لا تسمحان بوجود مراكز فعالة ضرورية عليه . ولهذا
ن فاعلية المادة الحفازة لا تتوقف على تركيبه الكيميائى فحسب بل وتتوقف
يضا على طريقة التحضير التى يتعلق بها كل من تركيب وبنية وحالة سطح
ادة الحفازة . وهكذا نرى أن أكسيد الألومنيوم الفعال والمحضر بطريقة
خاصة يقوم بدور مادة حفازة جيدة فى تفاعل تحضير الأثيلين عن طريق
زع الماء من الكحول الأثيلى . إلا أنه لتحضير أكسيد الالومنيوم الفعال هذا
ينبغى التقيد بدقة بشروط معينة وإلا فإن الأكسيد قد لا يتمتع بفاعلية أو أنه يكون
ضعيف الفاعلية حتى ولو كان له نفس التركيب الكيميائى .

غالبا ما تظهر المواد الحفازة نوعية عالية فى عملها . وتتلخص نوعية
عمل الحفزى فى أن المواد الحفازة ترفع إنتقائيا سرعة تفاعل واحد من
تفاعلات دون أن تؤثر تأثيرا ملموسا على سرعة التفاعلات الأخرى التى
يمكن أن تقوم بها المواد الأصلية نفسها . فمثلا تتكون بنتيجة نزع الماء

من الكحول الأثيلى نواتج مختلفة وذلك تبعا لنوع المادة الحفازة ولشروط إجراء التفاعل :

$$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O \qquad (a)$$

$$2C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + H_2O \qquad (b)$$

اذا استخدمنا أكسيد الألومنيوم كمادة حفازة فانه يمكن كميا إجراء التفاعل الأول ، أما اذا استخدمنا أحماض الفوسفوريك كمادة حفازة فانه يمكن إجراء التفاعل الثانى كميا أيضا (على أن نغير نوعا ما عندئذ الشروط الحرارية) ، وبالإضافة لذلك يتكون الاسيتالدهيد عند إمرار أبخرة الكحول خلال مواد حفازة من النحاس أو النيكل مثلا :

$$C_2H_5OH = CH_3CHO + H_2 \qquad (c)$$

تعرف أيضا مواد حفازة لا تملك مثل هذه النوعية . فالفلزات Ni ، Pd ، Pt تحفز تفاعلات الأدرجة ونزع الأيدروجين المختلفة .

ومن الملائم جدا بالنسبة إلى فاعلية المادة الحفازة هو أن يحدث خلل فى الوضع الصحيح للجسيمات فى الطبقة السطحية ، وينجم هذا الخلل عن إدخال ذرات أو جزيئات معينة تختلف عن ذرات أو جزيئات الطبقة السطحية. وتدل التجربة على أن إدخال بعض الإضافات ، التى لا تتمتع بفاعلية حفزية إلى المادة الحفازة قد يرفع كثيرا فاعلية المادة الحفازة . وتسمى هذه الإضافات بالمثيرات (promoters) . ينحصر فعلها بصورة عامة فى أنها تؤثر على بنية سطح المادة الحفازة . ولا يضاف المثير عادة إلى المادة الحفازة الجاهزة وإنما يضاف فى مرحلة معينة أثناء تحضيره .

بند ٢٠٦ ــ علم الحفز اللامتجانس : تطور علم الحفز اللامتجانس فى الغالب بالاعتماد على الفكرة القائلة بأن التفاعل يحدث بشكل أو بآخر عن طريق تشكل مركبات سطحية وسطية :

ويمكن النظر إلى العملية الحفزية على أنها مجموع مراحل متتابعة تتشكل فيها هذه المركبات الوسطية وتتفكك معطية نواتج التفاعل. وتتكون المركبات السطحية بنتيجة التفاعل الكيميائى بين جزيئات المواد المتفاعلة وذرات (أو أيونات) الطبقة السطحية للمادة الحفازة حيث تحافظ هذه الذرات عندئذ على روابطها مع الذرات الأخرى (أو الأيونات) فى شبكة البلورة . أما المركبات التى يمكن أن تلعب دورا فى عملية الحفز ، فهى المركبات التى تتشكل وتتفكك بسهولة أثناء التفاعل اللاحق .

إن قدرة مادة حفازة معينة على تشكيل مركبات سطحية تظهر فى أغلب الأحيان مع تلك المواد، التى تستطيع المادة الحفازة الدخول معها (ولو فى ظروف أخرى) فى تفاعل كيميائى حيث تتكون عندئذ مركبات عادية (غير سطحية). إلا أن الشروط الثرموديناميكية والحركية للتشكل والتفكك وبالتالى مجال وجود المركبات السطحية قد تختلف اختلافا كبيرا عن الشروط الموافقة وعن مجال وجود المركبات العادية .

أما بالنسبة إلى طبيعة المراكز الفعالة على سطح المادة الحفازة، فلقد كان ن . زيلينسكى أول من اعتبرها كتشكيلات معقدة مؤلفة من عدة ذرات بحيث أن تشوه الروابط فى الجزىء المتفاعل لا يتم بذرة واحدة وإنما بعدة ذرات تشكل المركز الفعّال على سطح المادة الحفازة .

وفى نفس الوقت تطورت نظرية التشوه فى عملية الحفز فى أعمال بودينشتين وغيره . ولقد أدخل تايلور (١٩٢٥) فكرة تنص على أن المراكز الفعالة تتكون من ذرات تقع فى رؤوس زوايا بلورات المادة الحفازة ، لذا فهى غير مشبعة تكافؤيا .

سنتوقف هنا عند بعض نظريات الحفز ، التى تقوم على الأخذ بعين الاعتبار لعدم تجانس سطح المادة الحفازة وذلك دون التعرض إلى التطور المتتابع الذى طرأ على هذه النظريات .

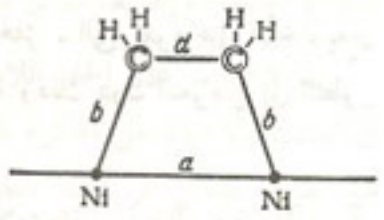
تنطلق نظرية التضاعف فى الحفز اللامتجانس ، والتى وضعها (فى عام ١٩٢٩) أ . بالاندين من مبدأ التطابق البنيوى بين وضع الذرات فى سطح المادة الحفازة وفى الجزىء المتفاعل كما تنطلق أيضا من مبدأ التطابق

الطاقى للروابط . اذن فهذه النظرية لا تدرس فقط تفاعل الجزىء ككل مع سطح المادة الحفازة وانما تدرس أيضا التأثير المتبادل بين الذرات المستقلة أو المجموعات الذرية الموجودة فى جزيئات المواد المتفاعلة من جهة وذرات أو أيونات الطبقة السطحية للمادة الحفازة من جهة أخرى .

ولقد أطلق اسم المضاعفات (multiplets) على أقسام صغيرة مستقلة من سطح المادة الحفازة تتألف من عدة ذرات أو أيونات متوضعة بشكل قانونى طبقا لبناء الشبكة البلورية للمادة الحفازة . وتظهر الفاعلية الحفزية عندما يتطابق وضع هذه الذرات أو الأيونات فى الطبقة السطحية من المادة الحفازة تطابقا هندسيا مع وضع الذرات فى جزيئات المواد المتفاعلة . وعند امتزاز مثل هذا الجزىء تضعف الروابط بين ذراته وذلك تحت تأثير الذرات أو الأيونات المناظرة من سطح المادة الحفازة والتى ترتبط جزئيا معها . وقد تضعف هذه الروابط أو تلك الموجودة فى الجزيئات المتفاعلة وذلك تبعا لنوع ذرات أو أيونات الطبقة السطحية وللمسافة بينها ووضعها الهندسى . وهذا ما يفسر نوعية عمل المواد الحفازة .

عند أدرجة الأثيلين على مادة حفازة من النيكل تستطيع ذرات الكربون الارتباط مع ذرتين من النيكل موجودتين على سطح المادة الحفازة بشرط ألا تختلف المسافة بينهما إلا قليلا عن المسافة بين الذرات الكربونية فى جزىء الإثيلين . وتتشكل هذه الروابط على حساب تحول الرابطة الثنائية بين الذرات الكربونية إلى رابطة بسيطة .

أما قدرة المادة الحفازة (وفاعليتها) على تشكيل هذه الروابط ، فتتعلق بنسبة المسافات بين ذرات النيكل فى الطبقة السطحية وبين ذرات الكربون فى الجزىء . هذا ويمثل الشكل ١٦٦ مخطط امتزاز جزىء الأثيلين على المضاعف .



الشكل (١٦٦) امتزاز جزىء الاثيلين على المضاعف .

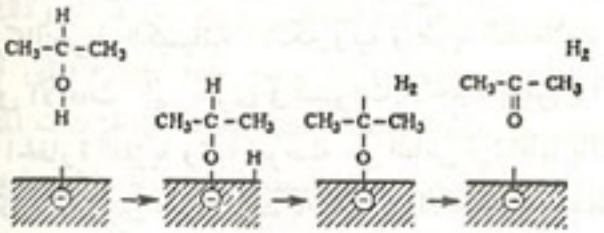
تغير المثيرات ، بتأثيرها الشديد على بنية الطبقة السطحية للمادة الحفازة ، الوضع الهندسى للذرات فى الطبقة السطحية والفاعلية الحفزية للمادة الحفازة . وفى حالات أخرى يمكن أن تدخل ذرات المثيرات فى تركيب المضاعفات

لقد طور ا . بالاندين فى الفترة الأخيرة نظرية التضاعف حيث أبرز بصورة خاصة دور التطابق الطاقى للروابط بين الذرات فى جزيئات المواد المتفاعلة والروابط ، التى تشكلها هذه الذرات مع المادة الحفازة . ولقد بين أن جذب المادة الحفازة للذرات المتفاعلة ضار بعملية الحفز سواء كان هذا الجذب ضعيفا جدا أم قويا جدا .

وإلى جانب النظريات المذكورة أعلاه توضع نظريات أخرى للحفز اللامتجانس كالنظرية الكيميائية الالكترونية ونظرية التفاعلات المتسلسلة وغيرها . وفى الأبحاث التى تجرى فى السنوات الأخيرة ينظر إلى آلية عمل بعض المواد الحفازة الفلزية وشبه الموصلة على أساس ارتباطها بالانتقالات الممكنة للالكترونات بين مختلف المستويات الطاقية الالكترونية السطحية التى توافق حالات المادة الحفازة المختلفة .

تقوم بعض المواد الحفازة التى تعتبر شبه موصلات بدور هام فى تفاعلات الأكسدة والاختزال أضف إلى ذلك أنه توجد علاقة بين الفعل الحفزى لهذه المواد وخواصها الفيزيائية الالكترونية (كالمستويات الطاقية وشغل خروج الالكترون) . ولقد أشار كل من س . بشيجيتسكى وى . ميسنيكوف إلى وجود علاقة واضحة بين الموصلية الكهربائية لأكسيد الزنك وفاعليته الحفزية وذلك فى تفاعل نزع الايدروجين من الكحول الايسوبروبيلى حيث يتكون الاسيتون من جراء ذلك . وتلاحظ علاقة مماثلة بين الفاعلية الحفزية ودرجة الحرارة وكذلك عند مقارنة النتائج ، التى يحصل عليها فى جو من النتروجين النقى ، مع النتائج ، التى يحصل عليها عندما يضاف إلى النتروجين ٠,٤ ٪ من الاكسيجين ، حيث أن هذا الأخير يخفض بشدة الموصلية الكهربائية والفاعلية الحفزية لأكسيد الزنك فى هذه العملية .

ويرى ف. فولكينشتين أن نزع الايدروجين من الكحول الايسوبروبيلى على أكسيد الزنك يمر بالمراحل التالية (الشكل ١٦٧). يؤدى تفاعل جزىء الكحول مع التكافؤ الحر على السطح إلى حدوث إمتزاز كيميائى للشق $CHO\cdot$، (CH_3) وذرة الايدروجين ، التى ترتبط مع ذرة الايدروجين الموجودة عند ذرة الكربون الثانية . ثم يمج الشق المتكون CH_3COCH_3 مشكلا جزىء الاسيتون. ونرى بسهولة أن تغير درجة الحرارة، وإدخال الاكسيجين ، أو غير ذلك من المؤثرات ، التى تغير تركيز الالكترونات فى منطقة توصيل شبه الموصل يجب أن تغير فى مثل هذه الحالات الموصلية الكهربائية والفاعلية الحفزية لشبه الموصل فى آن واحد.



الشكل (١٦٧) نزع الايدروجين من الكحول الايسوبروبيل .

تدل الدراسة الميكانيكية الكمية لعمليات الامتزاز الكيميائى لجزيئات الغاز على سطح المواد الحفازة شبه الموصلة (البند١٤٩) على أن إدخال شوائب متقبلة أو مانحة للالكترونات يؤثر على علاقة المستويات الطاقية للالكترونات وعلى نسبة الثقوب فى البلورة كما يسبب تغيرا فى العمل الحفزى لهذه المادة الحفازة شبه الموصلة . واستنادا إلى هذه العلاقات يمكن تفسير قانونية العمل المنشط أو التأثير التسممى لبعض الشوائب وكذلك تأثيرها على الطابع الانتقائى للعمل الحفزى .

لم يتم بعد اتفاق فى الآراء حول القضايا الاساسية فى نظرية الحفز اللامتجانس . وهذا يعكس ، من جهة ، عدم دراسة ظواهر هذه العملية دراسة كافية بعد . ومن جهة أخرى يعتبر ذلك نتيجة للتنوع الكبير جداً

عند التفاعلات الحفزية والمواد الحفازة المختلفة . ومما لا شك فيه أن الجوانب المتنوعة لهذه الظاهرة تلعب الدور الأساسى فى المجموعات المختلفة من التفاعلات وفى ظروف إجرائها المتباينة.

بند ٢٠٧ ــ الحفز اللامتجانس فى الصناعة : يعتبر الحفز اللامتجانس وسيلة فعالة للتأثير على العمليات الكيميائية . فهو يمكن من رفع شدة العمليات الصناعية واستخدام المواد الاصلية الأرخص ثمنا والأكثر توفرا كما يسمح بالحصول على مواد جديدة ذات جملة من الخواص المطلوبة . هذا ويطبق الحفز اللامتجانس الغازى فى الوقت الحاضر على نطاق واسع جداً فى الصناعة.

يعتبر الحفز اللامتجانس حجر الأساس فى الطريقة التلامسية لصناعة حامض الكبريتيك وفى تخليق الامونيا وصناعة حامض النيتريك من هذه الأخيرة وفى عمليات أخرى .

يمتاز تطبيق الحفز اللامتجانس فى صناعة المركبات العضوية بأنه متعدد الجوانب كثيراً . فالتخليق المباشر للكحول الميثيلى من الايدروجين وأكسيد الكربون يتم عن طريق عملية حفزية لامتجانسة . كما يمكن الحصول على الفورمالدهيد الضرورى لصناعة بعض أنواع اللدائن أو المواد البلاستيكية عن طريق أكسدة الكحول الميثيلى على مواد حفازة نحاسية أو غيرها . هذا وانطلاقا من أكسيد الكربون والايدروجين اللذين يحضران فى نهاية الامر من الفحم والماء والهواء يمكن صنع منتجات عضوية سائلة تشبه خواصها خواص البنزين وتستخدم كوقود للمحركات . وهذا يمكن من الحصول على وقود للمحركات من الفحوم المعدنية ، ويعتبر وسيلة من وسائل حل مايسمى بمشكلة اسالة الفحم (liquefaction) التى تعتبر مسألة إقتصادية حيوية فى البلدان التى لاتوجد فيها منابع للبترول .

ولقد تبين أن استخدام الحفز اللامتجانس أثناء تكسير البترول، أى عند تحضير الوقود الخفيف من أجزاء البترول الثقيلة ، عملية فعالة جداً . ويستخدم الحفز اللامتجانس أثناء تحضير المركبات العضوية المختلفة من

ايدروكربونات البترول والغازات الطبيعية والصناعية وفى أدرجة الدهون (تحضير دهن غذائى صلب من زيت نباتى سائل) وعدد من الصناعات الأخرى .

تسمح جميع هذه العمليات بالحصول من مادة رخيصة ومتوفرة على نواتج ثمينة مختلفة ، لذا فهى تطبق فى مجالات متنوعة وعلى نطاق واسع . وتحل الآن مسألة الأكسدة الحفزية لايدروكربونات البترول وذلك من أجل الحصول على الأحماض والكحولات المختلفة وغيرها من المركبات الحاوية على الاكسيجين .

إن إحدى المشاكل الملحة الموضوعة أمام نظرية الحفز اللامتجانس هى وضع أسس علمية لانتقاء مواد حفازة ذات خواص معلومة سلفا .

بند ٢٠٨ ــ التفاعلات الكيميائية الضوئية : تطلق تسمية التفاعلات الكيميائية الضوئية على التفاعلات التى تجرى تحت تأثير الضوء . وبعبارة أدق ، فإن التفاعلات الكيميائية الضوئية هى جميع التفاعلات ، التى تصل اليها الطاقة اللازمة لإجرائها أو إثارتها وتدخل إلى وسط التفاعل على شكل إهتزازات كهربائية مغنطيسية كالضوء المرئى والأشعة ما بعد البنفسجى أو نادرا ما تستخدم الأشعة دون الاحمر . وهذه التفاعلات يمكن أن تتحقق فى الغازات أو السوائل أو الأجسام الصلبة على حد سواء .

والتفاعلات الكيميائية الضوئية متنوعة جداً . إذ تنتمى إليها تفاعلات التمثيل الضوئى (photosynthesis) للكربوايدرات والتى تقوم بها النباتات تحت تأثير أشعة الشمس ، كما تدخل فى عدادها التفاعلات التى تستند اليها عملية التصوير الضوئى وظواهر الضيائية (luminescence) وخبو (fading) الألوان وغيرها .

تختلف التفاعلات الكيميائية الضوئية من حيث الطبيعة الكيميائية . إذ يمكن أن تحدث تحت تأثير الضوء تفاعلات التخليق (الفوسجين وكلوريد الايدروجين) والتفكك (H_2O_2) والأكسدة وغيرها .

ولقد أثبت ف. جروتس فى عام ١٨١٧ أن الضوء الفعال كيميائيا هو الضوء الذى يمتصه وسط التفاعل . وأشار ك . تيمير يازيف (١٨٧٥) إلى أن كمية الناتج الحاصل أثناء التفاعل الكيميائى الضوئى تتناسب مع كمية الطاقة الضوئية الممتصة . ولقد خضعت هذه العلاقات لدراسة متعددة الجوانب من قبل ب . لازاريف (١٩٠٧ ــ ١٩١٠) الذى بين أن كمية المادة المتفككة تتناسب مع كمية الطاقة الممتصة . هذا وقد تطورت نظرية التفاعلات الكيميائية الضوئية فيما بعد بالاعتماد على النظرية الكمية للضوء .

يتلخص التأثير الكيميائى الضوئى للضوء فى أن ذرات أو جزيئات المادة المتفاعلة تثار عند امتصاصها كمات ضوئية ، أى أن طاقتها الداخلية تزداد وخاصة ذلك الشكل منها الذى يؤثر على سير التفاعل المعنى (بسبب ذلك فى بعض الحالات تفكك الجزيئات) .

يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية الضوئية إلى مجموعتين :

١ ــ التفاعلات التى تستطيع من الناحية الثرموديناميكية أن تجرى تلقائيا بدون تأثير الضوء فى تلك الظروف مثال ذلك التفاعل $H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$. فى مثل هذه التفاعلات يلعب الضوء دور المنشط فقط للتفاعل ، اذ يساعد على التغلب (أو خفض) على طاقة تنشيط التفاعل العالية . وتدعى أحيانا مثل هذه التفاعلات بالتفاعلات الحفزية الضوئية .

٢ ــ التفاعلات التى لا تستطيع ثرموديناميكيا فى الظروف المتوفرة أن تجرى تلقائيا كما يتطلب تحقيقها بذل شغل من الخارج . ويصرف هذا الشغل على شكل اهتزازات كهربائيــة مغنطيسية . ويظهر فى هذه التفاعلات أن كميات المواد المتفاعلة تتناسب تناسبا طرديا مع الطاقة الممتصة وذلك طبقا لقانون التكافؤ الكيميائى الضوئى .

إن أهم التفاعلات الكيميائية الضوئية من هذا النوع هى بلا شك تفاعلات التمثيل الضوئى التى تجرى فى النباتات * . ولقد أثبت ك. تيمير يازيف

* هذه التفاعلات ماصة جدا للحرارة ويرافقها ارتفاع فى طاقة جيبس ($\Delta G > 0$). وهى لا تستطيع بدون وجود الضوء أن تجرى تلقائيا .

بعد دراسة دقيقة لهذه الظاهرة أن تخليق الكربوايدرات من غاز الكربون والماء يتم فى النباتات على حساب الطاقة الشمسية التى تمتصها وأن قانون حفظ الطاقة ينطبق تماما على هذه العملية . ولقد أنزلت أبحاث ك . تيمريازيف ضربة حاسمة بالنظريات المثالية التى تنص على أن هذا التخليق يحدث تحت تأثير « قوة حياتية » خاصة .

يعبر عن النسبة بين كمية الطاقة الممتصة و كمية المادة المتفاعلة بقانون التكافؤ الكيميائى الضوئى الذى أوجده اينشتاين (١٩١٢) بطريقة ثرموديناميكية، وهو يمثل من حيث الجوهر قانون حفظ الطاقة عند تطبيقه على العمليات المدروسة. وينص هذا القانون على أن كل جزىء يتفاعل تحت تأثير الضوء يمتص كما واحدا من الإشعاع الذى يحدثه التفاعل . اذن يمكن التعبير عن كمية الطاقة E التى يمتصها جزىء جرامى واحد بالمعادلة :

$$E = N_A h\nu = \frac{N_A hc}{\lambda} \qquad (XIV.33)$$

حيث N_A عدد أفوجادرو و ν تردد الاهتزازات بالثانية$^{-1}$ و λ طول الموجة بالسم و c سرعة الضوء بالسم × ثانية$^{-1}$.

اذن فكمية الطاقة التى يمتصها الجزىء تتعلق بطول موجة الاهتزازات الكهربائية المغنطيسية وهى تتناسب تناسبا عكسيا معه .أى أن الاهتزازات ذات طول الموجة الأصغر تتمتع بطاقة أكبر وفاعلية كيميائية أكبر أيضا . وأكثر الاشعة فاعلية فى الضوء المرئى هى الأشعة البنفسجية ($\lambda \approx 4000$ Å)، فمن أجلها $E = 71$ كيلوسعر / مول (أو كيلوسعر / ذرة جرامية) . أما القسم الأقل فاعلية فهو القسم الأحمر من الطيف ($\lambda \approx 7500$ Å) ،فمن أجله $E \approx 38$ كيلو سعر / مول . ولهذا فان المواد الضوئية الضعيفة الحساسية (أو غير الحساسة)، كورق التصوير وغيره، يمكن إظهارها فى الضوء الأحمر.

تستند عملية التصوير إلى قدرة أملاح الفضة الهالوجينية على التفكك تحت تأثير الضوء وتحرير فلز الفضة .

تتألف أساسا الطبقة الحساسة للضوء فى فيلم التصوير من مستحلب بروميد الفضة فى الجيلاتين . فكلما ارتفعت درجة تبثتت بروميد الفضة أى كلما كانت جسيمات المستحلب أدق ازدادت فاعليته الكيميائية (البند ١٤٠) وازدادت أيضا الحساسية الضوئية للطبقة. فى مثل هذه الحالة العالية التشتت يتفكك بروميد الفضة بسهولة تحت تأثير الضوء ، وعندئذ تتعلق كمية الملح المتفكك وبالتالى كمية فلز الفضة المتحرر بطول موجة الأشعة الساقطة وتزداد هذه العلاقة كلما ازداد نصوع الضوء ومدة العرض* .

يقتصر أثناء التصوير على فترة عرض قصيرة جدا نحصل فيها على مايسمى « بالصورة الخفية » وتكون كمية الفضة المتحررة فى هذه الصورة قليلة بحيث أنها لن تغير الشكل الخارجى للمستحلب . بيد أن جسيمات الفضة الدقيقة جدا تعتبر مولدات لطور جديد يؤمن التفكك اللاحق لبروميد الفضة تحت تأثير المختزلات أثناء الإظهار (البندان ١٤٠ و ٢٠٢) . وتحتوى تلك الأقسام من الطبقة التى تعرضت لانارة أشد على كمية أكبر من الفضة فى أماكن الصورة الخفية . وعلى هذه الأقسام تتحرر الفضة أثناء الإظهار بسرعة أكبر منها فى الأقسام الأخرى مما ينجم عن ذلك ظهور الصورة المرئية (الصورة السلبية) . وتوقف عند هذا الحد عملية الإظهار . أما بروميد الفضة غير المتفكك والمتبقى، فيفصل بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم (أو تحت كبريتيت الصوديوم) . هذا وتعاد العملية من أجل الحصول على الصورة الموجبة .

لا تقتصر أبدا أهمية التفاعلات الكيميائية الضوئية على أنواع التفاعلات المذكورة أعلاه . فهناك عدد من التفاعلات الكيميائية الضوئية يستخدم فى الصناعة الكيميائية . وأهم مسألة فى المستقبل هى إمكانية التطبيق التكنيكى للتفاعلات الكيميائية الضوئية فى الصناعة الطاقية بغية الاستفادة من طاقة الأشعة الشمسية .

---

* من الممكن رفع حساسية المستحلب تجاه الاهتزازات الموجودة فى هذه الأجزاء أو تلك من الطيف عن طريق اضافة مواد مختلفة الى المستحلب (المحسسات -sensitizers) .

الباب الخامس عشر

الحالة الغروانية

بند ٢٠٩ – مقدمة : إن بعض الظواهر المرتبطة بالحالة الغروانية للمادة معروفة منذ زمن بعيد جدا . فى عام ١٧٥١ أشار م .لومونوسوف فى كتاباته حول الكيمياء الفيزيائية إلى « أننا نطلق اسم التخثر (coagulation) على تحول السائل السهل الحركة إلى سائل غليظ القوام وتحول هذا الأخير إلى جسم صلب حيث يتم ذلك بدون تبخر ملحوظ . ونرى مثال ذلك فى البيضة المسلوقة وفى اللبن المتخثر ». وفى الجزء الأول من مؤلفه «تجربة الكيمياء الفيزيائية » توجد إشارة إلى تخثر المحاليل .

وفى عام ١٧٩٧ حصل ا. موسين – بوشكين لأول مرة على صول (sol) فلز الزئبق .

واكتشف ف . ريس عام ١٨٠٩ الظاهرة ، التى تسمى الآن بالهجرة الكهربائية (electrophoresis) وذلك عند دراسته لتأثير التيار الكهربائى على الجسيمات المعلقة فى الماء .

وفى منتصف القرن الماضى لاحظ جريم عند دراسته لظاهرة الذوبان أن بعض المواد غير الذوابة (بالمعنى العادى لهذه الكلمة) فى الماء تستطيع بالرغم من ذلك فى ظروف معينة تكوين محاليل متجانسة تماما من حيث الشكل الخارجى. ولقد وجد أن هذه المحاليل تختلف عن المحاليل العادية اختلافا ملموسا فى العديد من الخواص ، إذ رأى على وجه الخصوص أن المواد المذابة فى هذه المحاليل لا تمر عبر أغشية مصنوعة من بعض المواد الطبيعية أو الصنعية (كالبارشمان parchment النباتى والأغشية المصنوعة من

السلوفان والكولوديون – collodion وغيرها) فى حين يمر بسهولة من خلال هذه الأغشية المذيب والمواد المذابة فى المحاليل العادية . وكان من نتيجة الأبحاث التى أجريت على هذه الظواهر أن تم التوصل فى أول الأمر إلى استنتاج مفاده أن المواد التى تمر من خلال أغشية مماثلة تتمتع بقدرة على التبلور من المحلول فى حين أن المواد ، التى لا تمر من خلال هذه الأغشية لا تستطيع التبلور . ولقد اقترح جريم أن يطلق على المواد الأولى اسم المواد البلورانية (crystalloid) وعلى المواد الأخيرة اسم الغروانيات (colloid) نسبة إلى الغراء (الذى يسمى باليونانية kolla) باعتباره واحدا من الأفراد الرئيسية فى هذه المجموعة. وتشكل المواد الأولى أثناء الذوبان محاليل عادية أو كما اتفق على تسميتها بالمحاليل الحقيقية بينما تشكل المواد الأخيرة محاليل غروانية .

ولقد برهن ف . شفيدوف (عام ١٨٨٩) على وجود بنية فراغية فى محاليل الجيلاتين المائية المخففة .

وفيما بعد (فى أعمال وايمرن وغيره) ظهرت شرطية تقسيم المواد إلى بلورانية وغروانية وذلك لأنه بامكان المادة الواحدة فى أغلب الأحيان أن توجد على شكل مادة بلورانية أو مادة غروانية وذلك تبعا لظروف تحضيرها أو استخلاصها . فملح الطعام مثلا (مادة بلورانية فى الظروف العادية) يشكل فى البنزول محلولا غروانيا كما أن الصابون الذى يشكل محلولا غروانيا فى الماء يظهر فى الكحول خواص المادة البلورانية . ولهذا السبب عندما نتكلم الآن عن الغروانيات لا نقصد فئة معينة من المواد وانما حالة خاصة للمادة يرتبط بها عدد من الخواص المميزة للمادة المعنية .

تعرف الجمل المشتتة بأنها الجمل التى تتوزع فيها مادة واحدة فى وسط مادة أخرى على شكل جسيمات دقيقة جدا . وتتألف مثل هذه الجمل من طورين (أو أكثر) هما الطور المنتشت أو المشتت (dispersed phase)

وهو مكون من مجموع الجسيمات الدقيقة ، والوسط المشتت أو وسط التشتيت وهو عبارة عن المادة المحيطة بهذه الجسيمات . اذن فجميع الجمل المشتتة هى جمل لا متجانسة . ويرمز تعبير درجة التشتت الى درجة تجزئة المادة التى تؤلف الطور المشتت. وتطلق تسمية الجمل العالية التشتت على الجمل ، التى تكون الجسيمات فيها صغيرة جدا ، أما الجمل ذات التشتت الخشن فهى الجمل التى تتمتع بدرجة تشتت غير عالية نسبيا .

إن الجمل الغروانية * شكل خاص للجمل المشتتة . وتنتمى إليها الجمل ، التى تتمتع بدرجة تشتت عالية نسبيا ، إذ يتراوح بعد الجسيمات فيها من ١٠ إلى ٢٠٠٠ Å . وعلى هذا ، فإن الجمل الغروانية يجب أن تقع من حيث درجة تشتت الجسيمات بين الجمل ذات التشتت الخشن والجمل المشتتة الجزيئية أى المحاليل الحقيقية (فى هذه الأخيرة توجد المادة المذابة فى المذيب على شكل جزيئات أو ايونات مستقلة) . وفى الجمل الغروانية لا يمكن اكتشاف الجسيمات بواسطة الميكروسكوب العادى. وعلى هذا الاساس فإن الجمل الغروانية هى جمل لامتجانسة (أو بتعبير أدق جمل لامتجانسة دقيقة نظرا لأن جسيمات الطور المنتشت تشكل طورا مستقلا يتمتع بسطح ما يفصل هذا الطور عن الوسط المشتت . وبالنظر إلى البعد الصغير للجسيمات ، فإن سطحها الكلى فى الجمل الغروانية كبير جدا ، ويبلغ عشرات ومئات وآلاف الأمتار المربعة لكل جرام من الطور المنتشت . وهذا السطح الكبير جدا هو السبب فى تمتع الجمل الغروانية ببعض الخصائص المميزة .

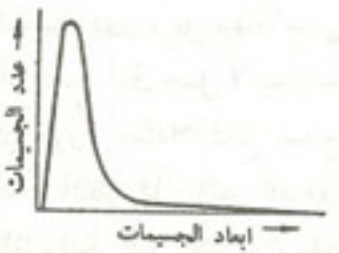
وكما رأينا فى الباب الحادى عشر فإن الطبقة السطحية من المادة تتمتع ببعض الخواص التى تختلف عن الخواص التى تلاحظ فى أرجاء المادة الأخرى . فعندما يكون سطح المادة غير كبير نسبيا لا يؤثر التباين فى

* يطلق أحيانا على الجمل الغروانية اسم الغروانيات اختصارا . وعلى كل حال فان هذا الاصطلاح يستخدم أحيانا للدلالة على الطور المنتشت فى الجملة الغروانية .

خواص طبقاتها السطحية بوجه عام سوى تأثير ضعيف على الخواص الأخرى . ولكن الظواهر السطحية تلعب دوراكبيرا فى الحالات التى تتمتع فيها المادة بسطح كبير وخاصة فى الحالة الغروانية. وهذا النمو الكبير فى السطح (التغير الكمى) هو الذى يؤدى إلى ظهور نوعيات جديدة وخواص جديدة فى الجملة ، أى الخواص التى تتصف بها الجمل الغروانية ، والتى تجعلنا نعتبر هذه الجمل حالة خاصة للمادة (تغير نوعى) . هذا وإن ما تتصف به الجمل الغروانية من نمو شديد فى العمليات الامتزازية يعود بوجه خاص إلى كبر سطح هذه الجمل .

تتمتع الجمل ذات التشتت الأكثر خشونة بسطح كبير للجسيمات ، وإن كان أقل منه عند الجمل الغروانية . لذا فهى تقترب من الجمل الأخيرة فى عدد كبير من الخواص .

وكقاعدة عامة ، لا تتمتع الجسيمات فى أية جملة مشتتة بأبعاد متساوية ، إذ تصادف دوما فى الجملة جسيمات أكثر ضخامة وأخرى أكثر دقة بيد أن غالبية الجسيمات تتمتع ببعد معين ما أمثل . هذا ويمثل عادة توزع الجسيمات حسب أبعادها بمنحنيات (الشكل ١٦٨) تشبه بوجه عام منحنيات توزع جزيئات الغاز حسب السرع .



الشكل (١٦٨) منحنى توزع جسيمات كربونات الكالسيوم حسب أبعادها (نتيجة القياسات الميكروسكوبية) .

وتجدر الإشارة إلى أنه بالنظر إلى أن الجسيمات لا تتمتع بشكل كروى ، وأن أبعادها قد تختلف اختلافا كبيرا حسب الاتجاه ، فإن نتائج تعيين بعدها الوسطى تعتبر عادة شرطية إلى حد ما .

بند ٢١٠ ــ الأنواع المختلفة للجمل الغروانية : إن الجمل الغروانية متنوعة جدا . فهى منتشرة بشكل واسع فى الطبيعة وتستخدم فى العديد

من الصناعات ، وهناك عدد من المنتجات الصناعية التى تنتسب إلى الجمل الغروانية أو الجمل ذات التشتت الأكثر ضخامة . ينتمى إلى الجمل الغروانية العديد من النواتج الطبيعية كاللبن والدم وبياض البيض وعدد كثير من أنسجة الأجسام الحيوانية والنباتية . كما تنسب أيضا إلى الجمل المشتتة الغيوم والضباب ودخان البراكين والعديد من المياه الطبيعية . والجمل الغروانية فى عالم المعادن متنوعة جدا ومعروفة على نطاق واسع . فالأوبال والعقيق واليشب وعدد كبير من مجموعات المعادن المختلفة ما هى إلا جمل غروانية صلبة . وتنتمى إلى الجمل المشتتة أنواع الطين وغيره من الصخور الرسوبية والبركانية . ويعود تلون الكثير من المعادن والصخور إلى الشوائب الموجودة فيها فى حالة مشتتة . هذا وتلعب الجمل الغروانية المختلفة دورا هاما جدا فى تشكيل بنية التربة وقدرتها الامتصاصية وما شابه ذلك .

وفى شتى فروع الصناعة تكون الحالة الغروانية للمادة أو الحالة ذات التشتت الأكثر ضخامة عنصرا هاما فى مرحلة ما من مراحل معالجة المادة . وهذا ما يصادف مثلا فى صناعة تكرير البترول والميتالورجيا والعديد من الصناعات الكيميائية الأساسية وغيرها . وفى صناعة مواد البناء يمر الأسمنت وبعض المواد الرابطة الأخرى بحالة غروانية أثناء التصلب . وتلعب الجمل الغروانية ، وكذلك الجمل القريبة منها ، دورا كبيرا خاصة فى العمليات الإنتاجية فى الصناعة الغذائية وصناعة النسيج والجلود والمطاط والصابون .

يمكن أن تكون الجمل المشتتة من حيث الحالة التجمعية إما سائلة (كاللبن) أو صلبة (بعض المعادن) أو غازية (الضباب) . وعلاوة على ذلك فقد توجد الجمل الغروانية فى حالة خاصة نصف سائلة ونصف صلبة حيث تشكل عندئذ ما يسمى بالهلام أو الجل . وتختلف هذه المنتجات اختلافا شديدا فى تماسكها وخواصها الميكانيكية وذلك تبعا للتركيب والكمية النسبية للوسط المشتت . فهى إما أن تكون مرنة أو هشة .

تطلق على الحمل الغروانية السائلة تسمية أخرى هى المحاليل الغروانية أو الصولات ، أضف إلى ذلك أن المحاليل التى يلعب فيها الماء دور الوسط المشتت تسمى بالايدروصولات . وسنقتصر دراستنا على الصولات (وبشكل عام الايدروصولات) والجلات فقط .

تقسم الصولات حسب حالة الطور المتشتت إلى معلقانيات (suspensoides) عندما يكون الطور المتشتت صلبا ومستحلبانيات (emulsoides) عندما يكون الطور المتشتت سائلا . وأحيانا يستخدم فى هذه الحالات التعبير : معلق ومستحلب على الترتيب . إلا أنه من الأصح تطبيق التعبيرين الأولين على الجمل الغروانية وذلك لأن تعبيرى المعلق والمستحلب ينطبقان على معلقات ذات تشتت أضخم .

تختلف الجمل الغروانية عن بعضها البعض من حيث الحالة التجمعية لوسط التشتت أو الطور المتشتت . إذ يمكن أن يوجد كل من هذين الأخيرين فى الحالة الصلبة أو السائلة أو الغازية . فإذا كان وسط التشتت فى الجمل المشتتة عبارة عن مادة غازية سميت هذه الجمل بالايروصولات . وتقسم الايروصولات تبعا للحالة التجمعية للطور المتشتت إلى إيروصولات دخانية (عندما يكون الطور المتشتت صلبا) وضبابية (عندما يكون هذا الطور سائلا) . أما الحالة العكسية، أى الجمل ، التى تتوزع فيها فقاعات الغاز فى السائل ، فتسمى بالرغويات .

بيد أن الناحية الأكثر أهمية هنا لا تنحصر فى الاختلاف فى الحالة التجمعية للجسيمات وإنما فى الاختلاف فى طبيعة وشدة التأثير المتبادل بين الجسيمات وجزيئات الوسط المشتت . فالعديد من الخواص الرئيسية للجمل الغروانية يتعلق إلى حد كبير بهذا التأثير المتبادل .

بند ٢١١ – ليوفيلية (lyophility) **وليوفوبية** (lyophobity) **الغروانيات :** تعرف الليوفيلية بأنها قدرة جسيمات المادة الغروانية على ربط جزيئات الوسط المشتت ربطا قويا وبكمية كبيرة حيث تشكل عندئذ

أغلفة من الجزيئات الذوابة (solvent shells) . أما ليوفوبية المادة الغروانية فهى الحالة المعاكسة أى عندما لا تستطيع الجسيمات التفاعل بشدة مع هذه الجزيئات . وفى الحالة الخاصة بالمحاليل الغروانية المائية يستخدم التعبيران : الايدروفيلية (الشغف بالماء) والايدروفوبية * (الكره للماء) بنفس المعنى السابق . وبإمكان الجمل الغروانية المختلفة أن تتمتع بدرجة ليوفيلية مختلفة .

وبما أن المواد الغروانية الشديدة الليوفوبية والشديدة الليوفيلية تختلف اختلافا واضحا فى كثير من الخواص الهامة فإن تقسيم المواد المذكورة حسب هذا التعريف قد وضع أساسا لتصنيف الجمل الغروانية بيد أن هذا التقسيم غير متبع فى الوقت الحاضر .

تعتبر المواد الغروانية الليوفوبية جملا غروانية عالية التشتت وغير متجانسة . وينتمى اليها القسم الأكبر من الجمل المؤلفة من مواد لاعضوية فى وسط تشتت مائى . وهى تهمنا أكثر من غيرها فى هذا الكتاب . تشكل المواد الغروانية الليوفوبية عند فصل الطور المتشتت رواسب ذات بنية ذرورية ولا تحتوى على كميات كبيرة من الوسط المشتت . وعلى كل حال، نوجد إلى جانب المواد الغروانية الليوفوبية العادية مواد غروانية ليوفوبية تتمتع بليوفيلية محدودة وأحيانا كبيرة . وتنتمى إلى هذه المواد الأخيرة مثلا ايدروصولات السليكا (أو بتعبير أدق الاحماض السليكونية) وايدروكسيد الالومنيوم وغيرها . فى هذه المواد الغروانية تربط جسيمات الطور المتشتت كميات كبيرة من الماء وبإمكانها أن تحتفظ فى ظروف معينة بقسم كبير منه أثناء الانفصال من المحلول حيث تشكل عندئذ منتجات هلامية الشكل . حتى أن هذه الصولات تستطيع – فى ظروف معينة – أن

* يطبق التعبيران « الايدروفيل أو المحب للماء » و« الايدروفوبى أى الكاره للماء » فى الوقت الحاضر بمعنى أوسع على الجمل غير الغروانية حيث يعبران بالترتيب عن قدرة أو عدم قدرة المادة على ربط الماء . اذ يطلق أحيانا تسمية المواد الايدروفيلية أو المحبة للماء على المواد التى تبلل بالماء . أما المواد التى لا تبلل بالماء فتسمى بالمواد الايدروفوبية أو الكارهة للماء .

تتجلتن (gelatinize) دون أن تطلق الماء أى أنها تحتفظ به (وتربطه) كليا .

ينظر إلى المواد الغروانية الليوفوبية فى الكيمياء الغروانية على أنها جمل لاعكوسة ولاتتمتع بثبات تجمعى وثرموديناميكى . بيد أن الفهم الصحيح لمغزى مثل هذه الأمور لايتم إلا بالاعتماد على معلومات أعمق تتعلق بالبناء الداخلى للصولات الليوفوبية (البند ٢١٧) . ويمكن الآن اعتبارها مجرد خواص مناقضة للخواص الموافقة عند الغروانيات الليوفيلية .

تطلق تسمية الغروانيات الليوفيلية على تلك الغروانيات التى تربط جسيماتها بكمية كبيرة جزيئات وسط التشتت ، مثال ذلك بعض أنواع الصابون فى وسط مائى . ولقد نسبت سابقا إلى هذه الفئة محاليل المركبات العضوية البوليمرية (كالبروتينات والسليولوز واستراته والكاوتشوك والكثير من المركبات المحضرة اصطناعيا) . غير أن الدراسة ، التى أجريت منذ وقت غير بعيد على البناء الداخلى وخواص هذه الجمل وخاصة أعمال ف. كارجين وأ. دوبرى وب. فلورى ، أثبتت أن هذه الجمل عبارة عن محاليل حقيقية ، أى محاليل مشتتة جزيئية ، وليست جملا غروانية . وهى تعتبر جملا متجانسة . أما الفروق المميزة بين خواصها وخواص المجموعات الأخرى من المحاليل الحقيقية ، فتقوم أساسا على التباين الشديد فى حجم جسيمات كل من المذيب والمادة المذابة وفى بناء هذه الجسيمات التى تعتبر جزيئات طويلة جداً ومرنة (بناء تسلسلى) . وتؤمن درجة تذاوبها العالية تحولها إلى محلول . وبالنظر إلى أن جزيئات هذه المواد كبيرة جدا ، فإن محاليلها تعتبر ، انطلاقا من خواص كثيرة ، قريبة من المحاليل الغروانية ، وتشكل مجموعة مستقلة من المحاليل هى محاليل المركبات ذات الجزيئات الضخمة (البوليمرات) .

بند ٢١٢ ــ ثبات الجمل الغروانية : تختلف الجمل الغروانية اختلافا شديداً من حيث الثبات . فالبعض منها يبقى بدون تغيير فترات طويلة من

من . والبعض الآخر باعتباره أكثر حساسية تجاه المؤثرات المختلفة يظهر ر ثابت نسبيا . وهناك فئة ثالثة يمكن الحصول عليها بصعوبة نظراً لأن ها ضعيف جداً .

يوجد نوعان من العمليات ، التى تؤدى إلى تخريب الجمل الغروانية، ى بإمكانها أن تجرى تلقائيا فى ظروف معلومة .

وتقوم عمليات النوع الأول على أن جسيمات الطور المشتت تستطيع انفصال عن طريق الترسيب أو التعويم وذلك تبعا للنسبة بين كثافة هذه جسيمات وكثافة وسط التشتت . وتجتمع هذه العمليات تحت اسم واحد هو رسيب .

تنضوى عمليات النوع الثانى تحت اسم واحد هو التخثر . وتتلخص ذه الظاهرة فى تضخم جسيمات الطور المشتت من جراء تلاصقها أو اندماجها ع بعضها البعض . وتستطيع هذه العمليات (أى تجمعات aggregations ادة) أن تحدث تلقائيا فى ظروف معينة وذلك لأنه يرافقها انخفاض فى يمة السطح (البند ١٣٨) . بيد أن جسيمات الكثير من المواد الغروانية تظهر درة على التشتت أو التبعثر من جديد وذلك تحت تأثير بعض المواد (البند ٢٢٠) .

أدخل ن . بيسكوف (١٩٢٢) مفاهيم حول الثبات الحركى والثبات تجمعى للجمل الغروانية وذلك وفقاً للثبات فى حالة عمليات الترسيب وعند تغير أبعاد الجسيمات (التخثر بصورة رئيسية) .

فالثبات الحركى يقوم على أن ظاهرة الترسيب فى الجمل الغروانية قاومها الحركة الحرارية لجسيمات الطور المشتت (الحركة البراونية ، بند ٢١٣) وتنجم هذه الحركة عن اصطدامات جزيئات الوسط المشتت بالبعد الصغير للجسيمات نفسها . وبفضل ذلك تبقى الجسيمات فى الجمل الغروانية فى حالة معلقة حتى ولو كان الفرق بين كثافة كل من الوسط المشتت وجسيمات الطور المشتت كبيراً .

يعبر الثبات التجمعى عن قدرة الجملة الغروانية على الاحتفاظ بدرجة تشتتها . وينجم الثبات التجمعى (فى حالة التخثر) عن وجود شحنة كهربائية وغلاف تذاوبى (مائى فى الحالة الخاصة) عند جسيمات الطور المشتت . وفى الجمل الغروانية الثابتة نسبيا تحصل عادة جسيمات الطور المشتت من جراء تفاعلها مع جزيئات أو أيونات الوسط المحيط على شحنات كهربائية مختلفة بالقيمة ومتساوية بالإشارة عند جميع جسيمات الطور المشتت فى الجملة . وهذا يظهر بسهولة أثناء تأثير مجال كهربائى ثابت على الجملة الغروانية ذلك لأن جميع جسيمات الطور المشتت تنتقل عندئذ إلى أحد الالكترودين . وهذا لايعنى أن الجملة ككل هى جملة مشحونة . فالجملة بأكملها متعادلة نظرا لأن شحنات الجسيمات تتعادل مع شحنة الايونات ذات الإشارة المعاكسة والموجودة فى الوسط المحيط . هذا ويتضمن الجدول ٥٣ إشارات شحنات بعض الغروانيات .

الجدول ٥٣

الشحنات الكهربائية عند بعض الغروانيات

شحنات موجبة	شحنات سالبة
ايدروكسيدات الالومنيوم والحديد والكروم	الذهب ، الفضة ، البلاتين ، السليكا (الاحماض السليكونية)
حامض التيتانيك	كبريتيدات الانتيمون والزرنيخ والنحاس والرصاص والكادميوم
أزرق الميثيلين*	الكبريت
بنفسجى الميثيل*	النيلة* ، أحمر كونجو* ، بنزوبوربورين*
	النشاء ، الصمغ العربى
	مستحلبات كاوتشوكية ، الصمغ الكمبودى ، مصطكى**

* املاح

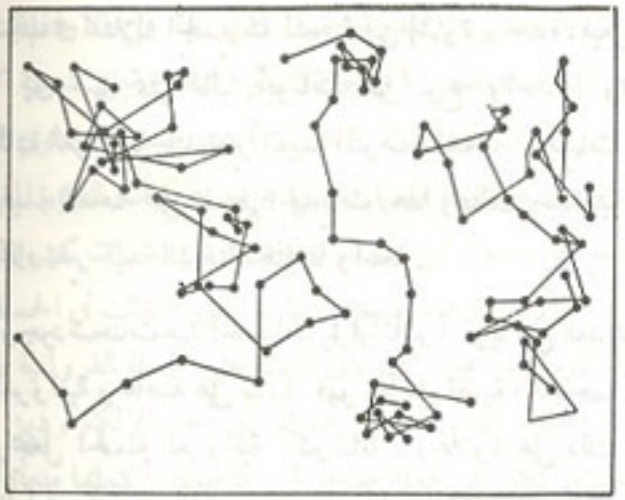
** المصطكى : نوع من انواع الراتينج القلوى .

أما السبب فى امتلاك الجسيمات لشحنة من إشارة واحدة ، فيعود فى أغلب الأحيان إلى أنها تمتز غالبا أيونات من نوع واحد . وتتغير درجة تشتت المادة الغروانية عند تغير القيمة المتوسطة لشحنة الجسيمات . كما يساعد إنخفاض قيمة الشحنة على تضخم الجسيمات . هذا وتختلف حساسية الغروانيات المختلفة تجاه تغير قيمة الشحنة اختلافا واسعا .

إن وجود شحنات عند الجسيمات يؤثر تأثيراً قويا على العديد من خواص الجمل الغروانية وخاصة على ثباتها . فهو يعرقل قضية اندماجها فى تجمعات أضخم ويجعل الجملة الغروانية أكثر ثباتا . وعلاوة على ذلك فإن وجود شحنة عند الجسيمات هو الذى يساعد على تذاوبها وهذا بدوره يثبتها . ويؤدى ارتفاع الليوفيلية إلى أن دور شحنة الجسيمات ينخفض نسبيا من جراء تعاظم دور تذاوب الجسيمات .

بند ٢١٣ — الحركة البراونية (Brownian motion) : تطلق هذه التسمية على حركة الجسيمات المعلقة فى السائل . وتنجم هذه الحركة عن الصدمات العشوائية لجزيئات الوسط المحيط الموجودة فى حركة حرارية . فإذا كان الجسيم كبيراً تعرض من جميع الجهات لعدة ملايين من الصدمات فى الثانية حيث تتعادل هذه الصدمات فيما بينها . وعندما يكون الجسيم صغيراً فإن عدد الصدمات التى يتلقاها أقل بكثير منها فى الحالة السابقة ويصبح عندئذ التعادل الكلى لهذه الصدمات ضعيف الاحتمال . ولهذا فإن الجسيم الغروانى ، باعتباره جسيما صغيراً جداً ، لايتعرض أبدا إلى صدمات متساوية الشدة والتردد من جميع الجهات وإنما تكون النبضات الواردة من جهة واحدة فى لحظة معينة هى السائدة فى تلك اللحظة ويظهر فى اللحظة التالية أن الصدمات الأقوى هى الصدمات الواردة من جهة أخرى . وبالنتيجة يتعرض إتجاه حركة الجسيمات إلى تغير مستمر وغير منتظم أيضا .

وتظهر على الشكل ١٦٩ الطرق ، التى تسلكها الجسيمات عند مراقبتها خلال فترات زمنية متساوية .



الشكل (١٦٩) الحركة البراونية .

إذن فالحركة البراونية هى الحركة الحرارية لجسيمات صغيرة جداً ولكنها أضخم بكثير من الجزيئات العادية .

وكان من نتيجة دراسة الحركة البراونية أن ثبت أن المحاليل الغروانية لاتختلف مبدئيا عن المحاليل الحقيقية من حيث الخواص الجزيئية الحركية.

بند ٢١٤ ــ الضغط الأوزموزى : يتناسب الضغط الاوزموزى للمحاليل الغروانية تناسبا طرديا مع عدد جسيمات المادة الغروانية فى وحدة الحجم . ولكن ، بما أن حجم وكتلة الجسيمات الغروانية يفوقان بعدد كبير من المرات حجم وكتلة الجزيئات العادية فإنه من الطبيعى أن يفوق عدد جزيئات المادة المذابة فى محلول مشتت جزيئى تركيزه ١٪ مثلا بعدد مناظر من المرات عدد جسيمات المادة الغروانية الموجودة فى حجم مماثل من محلول غروانى تركيزه ١٪ . ولهذا فإن الضغط الاوزموزى فى المحاليل الغروانية أقل بكثير من الضغط الاوزموزى فى المحاليل الحقيقية. فمثلا يساوى الضغط الاوزموزى لمحلول من السكر تركيزه ١٪ (الوزن الجزيئى للسكر $M = ٣٤٢$) عند درجة حرارة الغرفة ٠,٧٢٥ جوى أى ٧٤٣سم من عمود مائى فى حين نرى أن الجيلاتين ، الذى يساوى وزنه الجزئى حوالى ٢٠٠٠٠ ، أى أكبر من

وزن السكر بستين مرة ، يتمتع فى محلول تركيزه ١٪ بضغط أوزموزى قدره ١٠سم عمود مائى فقط .

وسنرى أيضا تباينا أكثر عجبا فى قيمة الضغط الاوزموزى إذا حسبنا إستناداً إلى النظرية الحركية الجزيئية ماذا يجب أن يساوى الضغط الاوزموزى لمواد غروانية كصول ثانى كبريتيد الزرنيخ مثلا . فإذا اعتبرنا أن قطر الجسيمات يساوى ٢٠٠ Å فإن الحساب لمحلول تركيزه ١ ٪ عند درجة حرارة الغرفة يؤدى فى هذه الحالة إلى القيمة π = ٠,٠٣٥ سم من عمود مائى أى ٠,٠٢٦ مم من عمود الزئبق . ومن الصعب جداً قياس مثل هذه الآثار الضعيفة بالتجربة خاصة وأن تأثير حتى الشوائب القليلة جدا فى المواد المذابة حقا قد يغطى هذا الأثر .

إن تغيرات كل من ضغط البخار ودرجة التجمد أو الغليان عند المحاليل الغروانية ضئيلة للغاية عمليا . إذ يكفى أن نشير إلى أن ضغطا أوزموزيا قدره ١سم من عمود مائى يوافقه إنخفاض فى درجة تجمد المحاليل المائية قدره جزء واحد من عشرة آلاف من الدرجة فقط .

ويمكن أن نحسب مثلا أن انخفاض درجة تجمد صول ثانى كبريتيد الزرنيخ ذى التركيز ١٪ يجب أن يساوى ٠,٠٠٠٠٠٣°م وأن ارتفاع درجة الغليان يساوى ٠,٠٠٠٠١°م أضف إلى ذلك أن الانخفاض النسبى فى ضغط بخاره المشبع قليل أيضا (٠,٠٠٠٠٠٠٠٠٠٣) . إن مقارنة ذلك مع خواص المحلول الحقيقى أمر يثير الاهتمام . فإذا اعتبرنا أن الوزن الجزيئى لمادة مذابة يساوى مثلا ١٠٠ ، فإن انخفاض درجة تجمد محلول مائى لها تركيزه ١٪ يبلغ ٠,١٨°م ، ويساوى ارتفاع درجة غليانه ٠,٠٥١°م ، أما الانخفاض النسبى فى ضغط البخار ، فيبلغ ٠,٠٠١٨ .

بند ٢١٥ ــ الانتشار فى الجمل الغروانية : يعرف الانتشار فى المحاليل بأنه عملية طبيعية تؤدى إلى توزع متساو للمادة المذابة فى جميع أرجاء المحلول. وتسعى المادة المذابة دوما إلى الانتقال من مكان ذى تركيز أكبر إلى مكان

ذى تركيز أقل . وتتصف بهذه الظاهرة المحاليل الحقيقية والغروانية على حد سواء . بيد أن سرعة هذه العملية (سرعة الانتشار)فى المحاليل الغروانية أقل بعدة مرات منها فى المحاليل المشتتة الجزيئية .

تتمتع جسيمات المادة الغروانية بأبعاد أكبر بكثير من أبعاد جزيئات المادة المذابة فى المحلول الحقيقى ، كما أن كتلتها أكبر بكثير أيضا من كتلة هذه الجزيئات . ولهذا السبب ، فإن سرعة كل من الحركة الحرارية لجسيمات المادة الغروانية وعملية الانتشار الناجمة عن هذه الحركة أقل بعدة مرات منها فى المحاليل الحقيقية . إذ تقل سرعة انتشار الجسيمات كلما ازداد حجمها وقلت بالتالى سرعة حركتها . وهذا لاينطبق على المحاليل الغروانية فحسب ، بل وينطبق على المحاليل الحقيقية أيضا . هذا ويمكن أيضا أن نكتشف بسهولة علاقة عكسية بين حجم الجزىء وسرعة الانتشار (الجدول ٥٤) لدى مقارنتنا لبلورانيات مختلفة فى المحاليل الحقيقية .

الجدول ٥٤

سرعة انتشار (v) جسيمات مختلفة الأبعـــاد فى المحاليل

(فى وحدات شرطية)

بلورا يات	v	غروانيات	v
HCl	١,٠٠	الزلال	٠,٠٢
NaCl	٠,٤٣	الكراميلا	٠,٠١
سكروز	٠,١٤		

تتعين سرعة الانتشار بالعلاقة التالية :

$$dm = Dq \frac{dc}{dx} dt$$

حيث dm كمية المادة ، التى تمر خلال زمن dt عبر مقطع عرضى q عندما يساوى فرق التركيز dc ضمن المسافة dx .

أما معامل التناسب D المسمى بمعامل الانتشار ، فيساوى عدديا كمية المادة المنتشرة فى وحدة الزمن (١ثانية) من خلال مقطع عرضى مساحته ١ سم^2 وعندما يساوى تدرج التركيز الواحد الصحيح ، أى عندما يتناقص التركيز بمقدار الواحد الصحيح فى كل سنتيمتر من المسافة .

ولقد وجد أن .

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r}$$

حيث π النسبة بين طول محيط الجسيم وقطره ، وترمز η إلى معامل لزوجة وسط التشتت ، و r نصف قطر الجسيمات .

تدل هذه العلاقة على أن سرعة الانتشار تزداد كلما ارتفعت درجة الحرارة وتتناقص كلما ازدادت لزوجة الوسط وازداد بعد الجسيمات .

وتسمح العلاقات المذكورة أعلاه إستناداً إلى نتائج قياسات سرعة الانتشار بتعيين الوزن الجزئى للمادة الغروا ية (هكذا يسمى الوزن المتوسط لجسيمات المادة الغروانية ، ويعبر عنه بالوحدات العادية للأوزان الجزيئية ، ويسمى شرطياً الوزن الجزئى للمادة الغروانية بالوزن الجزيئى لهذه المادة) . فلقد وجد مثلا أن قيمة الوزن الجزئى لبعض البروتينات تساوى ٥٠٠٠٠ ــ ٧٠٠٠٠ . وهذه القيمة لا تختلف إلا قليلا عن القيمة التقريبية الناتجة بالطريقة الجمدية (cryoscopic) .

بند ٢١٦ ــ التوازن الترسيبى : ترسب على القعر تحت تأثير قوة الثقل الجسيمات الضخمة المعلقة فى السائل وذلك عندما تتمتع بوزن نوعى أكبر من الوزن النوعى للسائل . وتسمى هذه العملية بالترسيب . ترتبط سرعة الترسيب إرتباطاً مباشراً بأبعاد الجسيمات ، فالجسيمات الضخمة تترسب بسرعة أكبر من سرعة ترسب الجسيمات الدقيقة . والعملية المعاكسة لهذا الترسيب ، هى الانتشار الذى يسعى ، على العكس ، إلى جعل التركيز متساوياً . ويجرى انتشار الجسيمات الدقيقة بسرعة أكبر من سرعة انتشار الجسيمات الضخمة ، وهو يتباطأ كلما ازداد بعد الجسيمات .

يكون تأثير قوة الثقل هو التأثير السائد بالنسبة إلى الجسيمات الأكثر ضخامة، وهذه الأخيرة تترسب فى نهاية الأمر على قعر الوعاء بسرعة أكبر أو أصغر تبعاً لأبعادها . وتكفى سرعة الانتشار كى تمنع ترسيب الجسيمات الدقيقة جداً على القعر . ولهذا فإن تأثير قوة الثقل للجسيمات الدقيقة جداً يظهر فقط فى تحقيق حالة التوازن الذى يتصف بانخفاض التركيز تدريجياً من قعر الوعاء حتى الطبقات العليا من المحلول ويسمى هذا التوازن بالتوازن الترسيبى .

لا تظهر هذه الظاهرة فى الجمل الغروانية فحسب بل وتظهر أيضاً فى الجمل المشتتة الجزيئية . كما ينجم انخفاض تركيز الهواء فى الجو الأرضى كلما ابتعدنا عن سطح الأرض ، عن أثر مماثل يؤدى إلى هبوط الضغط الجوى على ارتفاع ٥ كم حتى ٠,٥ جوى أى أن تركيز جزيئات الهواء (النتروجين والأكسيجين) ينخفض مرتين .

يشتد تغير التركيز بتغير الارتفاع عند تساوى الظروف الأخرى كلما ازدادت كتلة الجسيمات . فى معلق الصمغ الكمبودى * مثلا تتمتع الجسيمات بنصف قطر يبلغ حوالى جزء من عشرة آلاف جزء من المليمتر أى أن كتلتها أكبر من كتلة جزيئات الهواء (وبعبارة أدق جزيئات النتروجين والأكسيجين) بعدة مليارات من المرات . وينخفض التركيز فى هذا المعلق إلى النصف على ارتفاع يبلغ ٣٠ ميكرون فقط وليس على ارتفاع ٥ كم كما هو الحال عند الهواء أى أن الارتفاع فى هذه الحالة أقل بـ ١٦٠ ٠٠٠ ٠٠٠ مرة منه فى حالة الهواء . إذن فى هذا المعلق يكون تدرج انخفاض التركيز مع الارتفاع أثناء التوازن كبيراً جداً حيث ينخفض التركيز إلى النصف عند كل ارتفاع يبلغ ٣٠ ميكرون أى أن التركيز على ارتفاع قدره ٠,٦ مليمتر يكون أقل بمليون مرة (٢٠٢) .

درس التوازن الترسيبى لأول مرة من قبل بيرين . ويتضمن الجدول ٥٥ التوازن الترسيبى فى بعض الجمل .

* الصمغ الكمبودى نوع من أنواع الصمغ الخشبى .

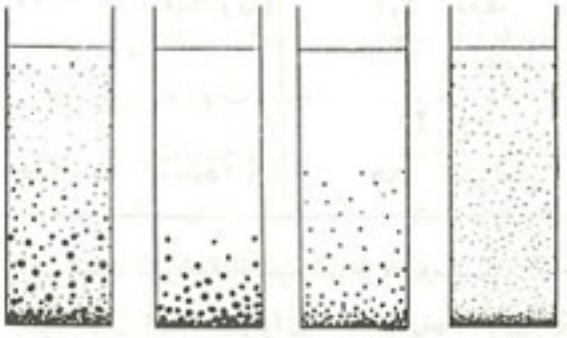
الجدول ٥٥

التوازن الترسيبى

الجملة	بعد الجسيمات Å	الارتفاع الذى ينخفض فيه التركيز إلى النصف (بالسم)
غاز الأكسيجين	٢,٧	٥٠٠٠٠٠٠ (= ٥ كم)
صول من الذهب دقيق التشتت	١٨,٦	٢١٥
صول من الذهب متوسط التشتت	٨,٣٥	٢,٥
صول من الذهب ضخم التشتت	١٨٥٠	٢×١٠^{-٥} (=٠,٢ ميكرون)
معلق الصمغ الكمبودى	٢٣٠٠	٣×١٠^{-٣} (=٣٠ ميكرون)

إذا نظرنا إلى المعطيات المدرجة فى الجدول ٥٥ نلاحظ أن صول الذهب الضخم التشتت يتمتع بتدرج هبوط التركيز أكبر منه عند معلق الصمغ الكمبودى بالرغم من أن جسيماته ذات بعد أصغر . وهذا يحدث نظراً لان كثافة الذهب (d=19g/cm³) أكبر بكثير من كثافة الصمغ الكمبودى (d=1.5—1.6g/cm³).

لا تتألف الجمل الغروانية عادة من جسيمات متساوية الأبعاد وإنما تتألف من جسيمات مختلفة الأبعاد وهى ، كما تسمى ، جمل متعددة التشتت ، فى المعلقات المؤلفة من جسيمات مختلفة الأبعاد يلاحظ أثناء التوازن الترسيبى أن تركيز الجسيمات الضخمة يتغير مع الارتفاع تغيراً أشد منه عند الجسيمات



الشكل (١٧٠) التوازن الترسيبى :
أ و ب و ج – توزع جسيمات مختلفة الأبعاد ،
د – الصورة الاجمالية للتوزع .

الدقيقة ، وبالتالى فإن البعد المتوسط للجسيمات فى القسم العلوى من المعلق يكون أثناء التوازن أقل منه فى القسم السفلى. وهذا ما يظهر بوضوح على الشكل ١٧٠ .

ترتبط سرعة تحقيق التوازن الترسيبى إرتباطاً قوياً ببعد الجسيمات ويظهر أن سرعة ترسب الجسيمات تتناسب تناسباً طردياً مع مربع قطرها . وتكون سرعة التوازن فى الصولات الضخمة التشتت عالية نسبياً حيث يتحقق هذا التوازن خلال بضع دقائق أو ساعات . وهذه السرعة بطيئة جداً فى الصولات العالية التشتت حيث يتطلب بلوغ التوازن فيها فترات زمنية تقاس بالسنوات وحتى بعشرات السنوات (الجدول ٥٦) . ولهذا فإن التوازن الترسيبى فى الصولات العالية التشتت لا يتحقق إلا بصعوبة كبيرة ذلك لأن الارتجاجات الميكانيكية والتقلبات الطبيعية فى درجة الحرارة وتيارات الحمل الناجمة عن هذه الارتجاجات والتقلبات تعرقل جميعها تحقيق التوازن عند حفظ الصولات فى الظروف العادية ، إلا عندما تطبق بشكل دقيق تدابير إحتياطية خاصة .

الجدول ٥٦

الزمن اللازم كى ترسب الجسيمات المعلقة في الماء او ترتفع مسافة قدرها ١ سم (لقد حسب هذا الزمن نظريا انطلاقا من الشكل الكروى للجسيمات)

نصف قطر الجسيم بالسم	كريات الذهب	كريات البترول
10^{-1}	٢,٥ ثانية	٦,٣ دقيقة
10^{-4} = (١ ميكرون)	٤,٢ دقيقة	١٠,٦ ساعة
10^{-5}	٧ ساعات	٤,٤ أيام
10^{-6}	٢٩ يوماً	١٢ سنة
$1,5 \times 10^{-7}$ (= ١٥ Å)	٣,٥ سنوات	٥٤٠ سنة.

تمكننا الدراسة الكمية لظاهرة الترسيب من الحصول على معلومات هامة جداً حول المادة الغروانية المدروسة ، وقبل كل شيء ، حول أبعاد

جسيماتها . فلقد عين ج . بيرين (١٩٠٨ – ١٩١٠) عدد أفوجادرو N_A معتمداً على المفاهيم الحركية الجزيئية وذلك عند دراسته لترسيب معلق الصمغ الكمبودى . وحصل عندئذ على قيم لـ N_A قريبة من القيم التى تم الحصول عليها بطرق أخرى . وكان ذلك بمثابة برهان رائع على شمولية النظرية الحركية الجزيئية وانطباقها على المحاليل الغروانية .

ولقد كان اقتراح أ. دومانسكى (١٩١٢) حول تعجيل الترسيب بواسطة الطرد المركزى مفيداً جداً حيث ساهم فى تطوير هذه الطريقة فيما بعد . فى عام ١٩٢٣ إستخدم ت. سفيدبرج جهاز طرد مركزى فائق السرعة (ultracentrifuge) صممه بنفسه . ومن الممكن تعجيل بلوغ التوازن الترسيبى عن طريق استخدام قوة طرد مركزى ضخمة تزداد أثناء دوران جهاز طرد مركزى فائق السرعة وتؤثر على جسيمات المادة الغروانية كتأثير قوة الثقل ولكن بشدة أكبر بكثير . فى أجهزة الطرد المركزى الحديثة يمكن تعجيل بلوغ التوازن مليون مرة تقريبا . ولقد ساعد ذلك على تعيين الوزن الجزئى وبعد الجسيمات عند بعض المواد الغروانية الليوفيلية .

إن ظاهرة تعجيل الترسيب عن طريق التأثير بقوة طرد مركزى معروفة منذ زمن بعيد نسبيا وتطبق فى مجالات شتى . فعليها يعتمد مثلا عمل فرازة الحليب ، التى يتم فيها تحت تأثير قوة طرد مركزى تركيز مستحلب الدهن الموجود فى الحليب وتحويله إلى قشدة ، ويجرى التركيز هنا بسرعة أكبر بكثير جداً منها أثناء جعل الحليب يستقر طبيعيا .

بند ٢١٧ – الصولات الليوفوبية : لقد رأينا أن الشروط اللازمة لثبات الصولات الليوفوبية هى : البعد الصغير جداً للجسيمات واحتواؤها على شحنات كهربائية متساوية بالإشارة وأخيرا تذاوب الجسيمات . فالشرط الأول يحمى الجسيمات من الترسب ويحميها الشرطان الثانى والثالث من التضخم الناجم عن الاندماج (التخثر) . ويعود منشأ الشحنات على الجسيمات الغروانية إلى العمليات الامتزازية : تظهر الشحنة على الجسيم نظراً لأنه يمتز

غالبا (أو انتقائيا) من المحلول أيونات من هذا النوع أو ذاك تبعا لطبيعة المادة الغروانية ولظروف التجربة . ولتوضيح طبيعة هذا الامتزاز أكثر فأكثر نستعين قبل كل شيء ، بنتائج الدراسة التجريبية لبنية المحاليل الغروانية .

لن ندرس الآن السبب الذى يجعل جسيم المادة الغروانية يمتز غالبا هذا النوع أو ذاك من أيونات (وتعيين هذا النوع) ولكن سنقبل حقيقة تم إثباتها تجريبيا وهى أن جسيمات المادة الغروانية تفضل امتزاز أيونات واحدة من بين أيونات الالكتروليت الموجودة فى المحلول ، ولهذا السبب تكتسب الجسيمات شحنة من إشارة معينة. وبما أن هذا المعقد كله، المؤلف من جسيمات الطور المتشتت، والايونات الممتزة عليها، وجزء من الايونات المعاكسة (أى الايونات ذات الإشارة المعاكسة) المرتبطة معها يتنقل فى المحلول كوحدة متكاملة ، فإنه أتفق على تسميته – أى المعقد – بالجسيم (أو الحبيبة) كما سمى ذلك القسم منه الذى تمتز عليه الايونات بنواة الجسيم .

إن الايونات المعاكسة، بوجودها فى الحجم المحيط من المحلول ، تنجذب نحو الجسيم المشحون وتتركز حوله بنسبة معينة . عندئذ يجذب الجسيم بشكل أقوى ، كما أشرنا أعلاه ، ذلك القسم منها الواقع بالقرب من النواة ويحتفظ به عند انتقاله فى المحلول . وتسمى الجملة المؤلفة من الجسيم والجزء المتبقى من الايونات المعاكسة بالايون الغروى (micelle) .

لندرس الآن بناء الايون الغروى . ولنفرض أنه لدينا صول أنديريد السليكون (الذى يسمى أيضا بصول حامض السليكون) . تتألف نواة كل جسيم فى هذا الصول من أنديريد حامض السليكون SiO_2 علما بأن عدد الجزيئات الموجودة فى كل نواة كبير جداً . وسنرمز بـ m إلى العدد المتوسط للجزيئات فى نوى الصول . ويشكل سطح النواة جزيئات من حامض السليسيك H_2SiO_3 عند تفاعله مع الماء المحيط . ولنفرض أنه يتكون n جزيء من هذه الجزيئات حيث أن n أقل بعدة مرات من m . إن جميع أنيونات هذا الحامض SiO_3^{--} (x أيون) تقريبا وجميع جزيئات H_2SiO_3 ($n - x$ جزيء)

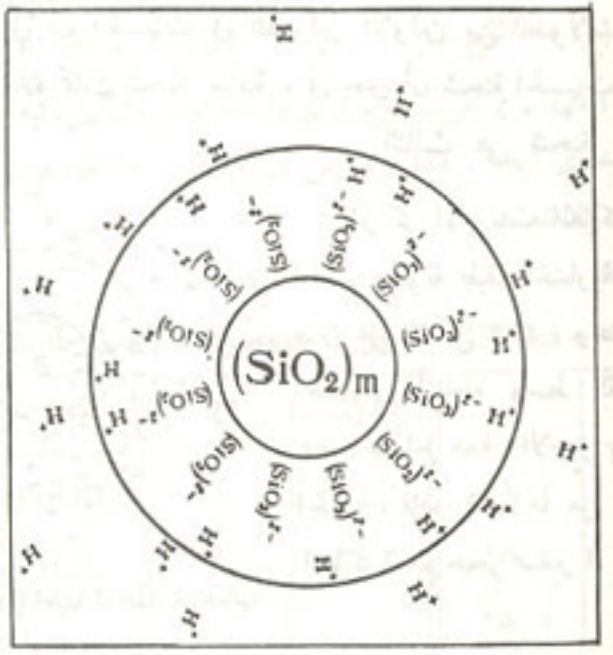
غير المتفككة والممتزة من قبل النواة تشكل مع هذه الأخيرة الجسيم بينما يوجد $2x$ أيون من الايدروجين فى المحلول المحيط بالجسيم حيث تتركز حوله .

هذا ومن الممكن تمثيل الايون الغروى للصول المدروس بالصيغة التالية :

$$\{\underbrace{[SiO_2]_m \ , \ (n-x)\,H_2SiO_3 \ , \ xSiO_3^{--}}_{\text{النواة}}\}_{\text{الجسيم}} \ 2xH^+$$

الايون الغروى

وأحيانا يفرض شرطيا أن جميع الجزيئات H_2SiO_3 متفككة إلى أيونات وأن جميع أيونات $(n)\ SiO_3^{--}$ ممتزة على النواة وأن قسما من أيونات الايدروجين يبلغ $2(n-x)$ أيون يدخل فى طبقة الامتزاز وبالتالى فهو يدخل فى تركيب الجسيم دون أن يرتبط بايونات معينة بينما يوجد $2x$ من أيونات الايدروجين فى المحلول . ويمثل الشكل ١٧١ بناء الايون الغروى



الشكل (١٧١) بناء الايون الغروى .

الموافق لهذا النموذج حيث تتحدد فيه النواة بالدائرة الصغيرة بينما يقع الجسيم ضمن الدائرة الثانية الاكبر . ونرى على الشكل أن الايونات H^+, SiO_3^{--} الموجودة فى طبقة الامتزاز تتوضع فى الفراغ بانتظام حيث تكون مايسمى بالطبقة الكهربائية الثنائية .

وعلى غرار المثال المذكور أعلاه يمكن إعطاء الايون الغروى لصول ثانى كبريتيد الزرنيخ فى حال امتزازه لأنيونات كبريتيد الايدروجين الصيغة التالية :

$$\{[As_2S_3]_m , n(SH)^- , (n-x)H^+\} xH^+$$

وتكون صيغة الايون الغروى لصول أيدروكسيد الحديد عندما يمتز الايونات Fe^{3+} من محلول كلوريد الحديديك على الشكل التالى :

$$\{[Fe(OH)_3]_m , nFe^{3+} , 3(n-x)Cl^-\} 3xCl^-$$

وليست هناك فى الوقت الحاضر معطيات دقيقة حول نوع الايونات الممتزة وتركيب طبقات الامتزاز فى هذه الصولات . فقد اقترحت صيغ أخرى إلى جانب الصيغ المعروضة هنا .

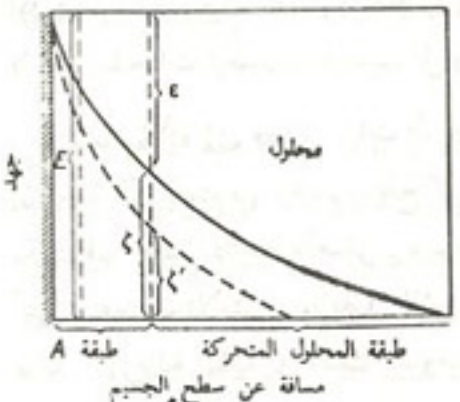
ونشير إلى أن الجسيمات فى الصولين الاولين من الصولات الثلاثة المذكورة أعلاه تملك شحنة سالبة ، فى حين أن شحنة الجسيمات فى الصول الثالث هى شحنة موجبة .



الشكل (١٧٢) الطبقة الانتشارية الثنائية .

تتركز الايونات المعاكسة حول الجسيم مكونة طبقة انتشارية كما هو مبين على الشكل ١٧٢ . وعندما ينتقل الجسيم فى أرجاء وسط التشتت أو عندما يتزاح هذا الاخير بالنسبة إلى الجسيم ، فإن قسما ما من الايونات المعاكسة مع حجم صغير A من وسط التشتت المجاور لهذه الايونات يبقى مرتبطا بالجسيم . أما القسم المتبقى من الايونات المعاكسة فينتقل مع وسط التشتت .

وبالنتيجة يظهر أثناء هذه الانتقالات فرق جهود بين الجسيم وحجم المحلول ويقاس هذا الفرق بطرق مختلفة ولقد أطلق عليه اسم الجهد الحركى الكهربائى (ويسمى أيضا بالجهد – زيتا أو الجهد – ζ) . ومن الواضح أن الجهد – زيتا أقل دوما بدرجة ما من فرق الجهد الكلى E بين سطح الطور B وحجم المحلول (يسمى E أحيانا « بالجهد الترموديناميكى ») . ويساوى الفرق بينهما $\zeta - E =$ « هبوط الجهد فى تلك الطبقة الرقيقة من المحلول التى يحتفظ بها الطور B أثناء انتقاله فى المحلول . وتظهر على الشكل ١٧٣ العلاقات بين هذه القيم .



الشكل (١٧٣) العلاقة بين الجهد . الكهربائى وفرق الجهود الكل الحركى .

يعين الجهد – ζ تجريبيا عن طريق دراسة الهجرة الكهربائية (البند ٢٢٤) وبطرق أخرى أيضا . هذا وتعرض فى الجدول ٥٧ الجهود – زيتا لبعض الايدروصولات .

الجدول ٥٧

الجهد – زيتا (ζ) لبعض الايدروصولات (مقدرا بالمليفلط)

الصول	ζ	الصول	ζ	الصول	ζ
Bi	+ ١٦	Ag	–٣٢	$Fe(OH)_3$	+٤٤
Pb	+ ١٨	Au	–٥٨	As_2S_3	–٨٩
Fe	+ ٢٨				

يتوقف تذاوب جسيمات الصولات الليوفوبية أساسا على وجود شحنة عليها وهذا يشبه تماما التذاوب فى محاليل الالكتروليتات حيث أن شحنة الايونات هى أحد الأسباب الأساسية فى حدوث التذاوب . وعندئذ تؤدى القيمة الأكبر لشحنة الجسيمات إلى حدوث استقطاب أشد للجزيئات المترابطة وإلى تغير مناظر فى خواصها الأخرى . وفى المحاليل المائية تستطيع مثل هذه الجزيئات المستقطبة إضافيا من جزيئات الماء أن تربط بصورة أقوى جزيئات أخرى من الماء حيث تقوى إستقطابها إلى حد ما . وطبيعى أن التذاوب لايتعلق بشحنات الجسيمات فحسب بل ويتعلق بتركيبها الكيميائى أيضا .

نلتفت الآن إلى قضية الثبات الثرموديناميكى للصولات الليوفوبية . إن الحالة التى يتمتع فيها الجسم بسطح كبير هى أقل ثباتا دوما من الحالة التى يكون فيها الجسم ذا سطح أصغر . ويوافق الحالة الأولى جهد أيسوبارى أعلى . غير أن الامتزاز الأفضل للايونات ذات الإشارة الواحدة وظهور طبقة كهربائية ثنائية وكذلك تذاوب الجسيمات والاستقطاب الإضافى للجزيئات المترابطة تحدث جميعها على حساب هذه الطاقة السطحية الفائضة عند الجسيمات .

ولا نملك حتى الآن معطيات تسمح بالحكم على درجة تعويض الطاقة الفائضة فى حالات مختلفة . وتدل ظاهرة البيتزة (peptization) ، التى تتشتت فيها من جديد تلقائيا الجسيمات التى تخثرت من قبل (تحت تأثير إضافات قليلة من مادة ما) على أن هذا التعويض يتم بدرجة كبيرة فى حالات معينة . وفى الحمل التى تكون فيها درجة هذا التعويض صغيرة تعرقل العوامل المذكورة عمليات تضخم الجسيمات حيث تشكل حائلا طاقيا وذلك لأن نزع الايونات الممتزة وتخريب الطبقة الثنائية والغلاف التذاوبى تتطلب جميعها صرف كمية من الطاقة .

بند ٢١٨ ـ أسباب ظهور الشحنات على الجسيمات الغروانية : تم اقتراح القاعدة التالية إستناداً إلى المعطيات التجريبية :

يدخل عادة فى تركيب الايونات ، الممتزة تفضيلا على سطح النواة والتى تعين إشارة شحنة الجسيم ، عنصر يوجد أيضا فى تركيب النواة نفسها .

فى المثال الأول من الأمثلة المذكورة أعلاه يوجد السليكون فى نواة الجسيم وفى الايونات SiO_3^{2-} (والجزيئات H_2SiO_3) التى تمتز على النواة. وللكبريت دور مماثل فى المثال الثانى الخاص بصول ثانى كبريتيد الزرنيخ. وفى صول أيدروكسيد الحديد يدخل الحديد نفسه فى تركيب كل من المادة الغروانية والايونات الممتزة .

ومن الممكن سرد أمثلة كثيرة أخرى تؤكد صحة هذه الظاهرة ، التى تظهر بوضوح فى التجربة التالية : إذا عايرنا محلولا مخففا من بروميد البوتاسيوم بواسطة نترات الفضة على ألا نكمل المعايرة حتى النهاية وذلك كى يبقى فى المحلول فائض قليل من بروميد البوتاسيوم فإننا نحصل عندئذ فى ظروف معلومة على محلول غروانى من بروميد الفضة تكون جسيماته مشحونة بشحنة سالبة ، أما صيغة أيونه الغروى فهى كالتالى :

$$\{[AgBr]_m , n\,Br^- , (n\text{-}x)\,K^+\}\,xK^+$$

وإذا أجرينا التجربة بشكل معكوس ، أى إذا عايرنا محلولا من نترات الفضة بواسطة بروميد البوتاسيوم وعلى ألا نكمل المعايرة حتى النهاية وذلك كى تبقى فى المحلول كمية قليلة من نترات الفضة ، فإنه يتكون فى هذه الحالة صول بروميد الفضة، الذى يكون مشحونا بشحنة موجبة وليس بشحنة سالبة ، أما صيغة أيونه الغروى فهى على الشكل التالى :

$$\{[AgBr]_m , nAg^+ , (n\text{-}x)\,NO_3^-\}\,xNO_3^-$$

إذن فى التجربة الأولى امتز بروميد الفضة أيونات البروم وحصل تمقتضى ذلك على شحنة سالبة أما فى التجربة الثانية فقد امتز هذا المذكور أيونات الفضة وحصل عندئذ على شحنة موجبة علما بأن الايونات K^+ و NO_3^- توجد فى المحلول فى كلتا الحالتين بتراكيز أعلى بكثير .

يمكن توضيح الظاهرة المعروضة أعلاه على النحو التالى : تتمتع التجمعات الغروانية ، كما أشار ى. بورشوف (١٨٦٩) ، ببناء بلورى فى أغلب الحالات . هذا وإن البلورات الصغيرة جداً ، التى تتكون منها هذه التجمعات تفضل ، فى حالة وجود أيونات مختلفة فى المحلول المحيط بها ، إمتزاز تلك الايونات ، التى توجد فى الشبكة البلورية للبلورة نفسها حيث تكمل بذلك بناء هذه الأخيرة . وتتألف الشبكة البلورية لبروميد الفضة من أيونات الفضة والبروم المتناوبة . ولهذا فإن بروميد الفضة يفضل فى التجربة الأولى إمتزاز أيونات البروم عندما توجد الايونات K^+ و Br^- و NO_3^- فى المحلول المحيط به ، بينما يفضل فى التجربة الثانية إمتزاز أيونات الفضة عندما توجد فى المحلول المحيط به الايونات Ag^+ و K^+ و NO_3^- .

ينطبق هذا التفسير البسيط على أغلب الحمل المماثلة الأخرى بالرغم من أن بعض العوامل قد تعقد أحيانا هذه القانونية .

بند ٢١٩ ــ تخثر الصولات الليوفوبية : إن أهم طريقة لتخثر الصولات الليوفوبية هى أن تضاف اليها الالكتروليتات . وقد لايصل انخفاض درجة التشتت أثناء التخثر إلى المستوى الذى يبدأ عنده الترسيب أو ظهور الراسب أو حتى تعكر المحلول أو تغير لونه . بيد أن عملية التخثر تؤدى إلى مثل هذه النتائج فى أغلب الأحيان . ففى هذه الحالات يصبح أثرها مرئياً بالعين المجردة لذا فقد سميت هذه المرحلة أو الفترة بمرحلة التخثر المرئى وذلك لتمييزها عن مرحلة التخثر الخفى ، التى لا يمكن فيها مشاهدة التخثر من الشكل الخارجى للجملة الغروانية .

إن مجال التخثر الخفى ليس كبيراً عادة عند الصولات الليوفوبية العادية (مثلا عند صولات كبريتيد الزرنيخ) ولكنه كبير عند الصولات التى تتمتع بليوفيلية ما كما هو الحال مثلا عند صولات حامض السليكون .

أدت دراسات ظاهرة تخثر الصولات الليوفوبية بواسطة الالكتروليتات إلى الاستنتاجات التالية :

١ ــ تستطيع جميع الالكتروليتات المأخوذة بتركيز كاف أن تخثر الصولات الليوفوبية .

٢ ــ إن القسم المخثر من الالكتروليت هو أحد أيوناته وبالتحديد هو ذلك الأيون الذى يحمل شحنة معاكسة بالإشارة لشحنة الجسيم الغروانى . فنرى مثلا أن الكاثيون هو الأيون المخثر أثناء تخثر أيدروصول ثانى كبريتيد الزرنيخ الذى تحمل جسيماته شحنة سالبة .

٣ ــ إن الشرط اللازم كى يبدأ التخثر المرئى هو أن يتجاوز تركيز الالكتروليت قيمة صغرى ما تسمى عتبة التخثر .

٤ ــ تتعلق عتبة تخثر المادة الغروانية بتكافؤ الأيون المخثر .

تتضاءل قيمة عتبة التخثر كلما ازدادت شحنة الأيون المخثر علما بأن هذه العلاقة قوية جداً فالانتقال إلى أيونات ذات تكافؤ أعلى يخفض بشدة عتبة التخثر .

ولقد تبين فى بعض الحمل أن نسبة القدرة التخثرية عند كاثيونات مختلفة التكافؤ $Me^+ : Me^{2+} : Me^{3+}$ تساوى ١ : ٢٠ : ٣٥٠ . وفى حالات أخرى تظهر هذه النسبة مختلفة بعض الشىء إلا أن القانونية الأساسية تبقى على حالها عادة وهذا ما تؤكده معطيات الجدول ٥٨ . وتسمى القانونية المذكورة بقاعدة الإشارة لشولتسى وجاردى (أو قاعدة التكافؤ) .

يمكن ربط هذه النسب بتغيرات الجهد ــ زيتا ، التى تظهر فى حالات مماثلة . إذ تدل المعطيات التجريبية على أن ثخن الطبقة الانتشارية يتناقص كلما ازداد تركيز الألكتروليت . ويرتبط بذلك انخفاض الجهد ــ ζ أيضاً (الخط المنقط على الشكل ١٧٣ والذى يوافق الثخن الأقل للطبقة الانتشارية وهو أكثر انحناء و $\zeta < \zeta'$) . وتدرج فى الجدول ٥٩ الجهود ــ ζ لصول

كبريتيد الزرنيخ المشحون بشحنة سالبة وذلك عند تراكيز مختلفة للالكتروليتات :
– كلوريدات البوتاسيوم والباريوم والألومنيوم .

الجدول ٥٨

تراكيز التخثر لبعض الالكتروليتات (ميلى مول/لتر) المستخدمة من اجل محلول غروانى لثانى كبريتيد الزرنيخ (٧٫٥٤ ميلى مول من As_2S_3 فى ١ لتر)

الألكتروليت	التركيز	الألكتروليت	التركيز
كاثيونات وحيدة التكافؤ		كاثيونات ثنائية التكافؤ	
KCl	٤٩,٥	$Mg\ Cl_2$	٠,٧١٧
KNO_3	٥٠,٠	$MgSO_4$	٠,٨١٠
NaCl	٥١,٠	$CaCl_2$	٠,٦٤٩
LiCl	٥٨,٤	$SrCl_2$	٠,٦٣٥
كاثيونات ثلاثية التكافؤ		$BaCl_2$	٠,٦٩١
$AlCl_3$	٠,٠٩٣	$Ba(NO_3)_2$	٠,٦٨٧
$Al(NO_3)_3$	٠,٠٩٥	$ZnCl_2$	٠,٦٨٥

فى جميع الحالات يتناقص الجهد – ζ من جراء إضافة الالكتروليت علماً بأن درجة إنخفاضه تتساوى عندما تكون كمية كلوريد الألومنيوم أقل بكثير من كمية كلوريد البوتاسيوم (يحتل كلوريد الباريوم مكاناً وسطا) .

توافق قيم الجهد – ζ الأخيرة فى الجدول ٥٩ بدء التخثر . وهى تدل على أن التخثر يبدأ فى هذه الحالات عندما تختلف تراكيز الالكتروليت اختلافاً قويا فيما بينها وذلك طبقا لقاعدة شولتسى – جاردى .

الجدول ٥٩

انخفاض الجهد – ζ (ميلى فلط) لصول كبريتيد الزرنيخ عندما تضاف اليه الكتروليتات مختلفة التركيز (c ، بالميلى مول/لتر) .

KCl		$BaCl_2$		$AlCl_3$	
c	ζ	c	ζ	c	ζ
صفر	٨٩	صفر	٨٩	صفر	٨٩
٨	٧٤	٠,٢	٦٤	٠,٠٢	٦٢
١٦	٦٣	٠,٤	٥٩	٠,٠٤	٥٠
٢٤	٥٣	٠,٦	٣٧	٠,٠٦	٤٠
٣٢	٤٧	٠,٨	٣٠	٠,٠٨	٣٣
٤٠	٤٤	١,٠	٢٥	٠,١٠	٢٩
				٠,١٥	٢٥

لاينتج من هذا كله طبعاً أن شحنة الأيون المخثر هى العامل الوحيد الذى يعين قيمة عتبة التخثر . إذ يظهر من الجدول ٥٨ مثلا أن القدرة التخثرية ليست واحدة عند مختلف الكاثيونات ذات الشحنة المتساوية . ولقد دلت دراسة هذه الظاهرة على وجود القانونية التالية فى القدرة التخثرية للايونات .

إذا درسنا مثلا تخثر الصولات المشحونة بشحنة سالبة فإن كاثيونات المجموعة الواحدة تشكل ، مع أية أنيونات متساوية ، سلسلة من الأيونات تتتابع حسب انخفاض قدرتها التخثرية . وهكذا تشكل كاثيونات الفلزات القلوية السلسلة

$$Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

عندما يكون الأنيون فيها واحداً .

عند تخثر الصولات المشحونة بشحنة موجبة تتوضع الانيونات وحيدة

التكافؤ فى السلسلة التالية وذلك حسب انخفاض قدرتها التخثرية (وفى حال ارتباطها بكاثيون واحد) :

$$Cl^- > Ba^- > NO_3^- > I^-$$

وتسمى مثل هذه السلاسل بالسلاسل الليوتروبية .

لقد ظهرت صعوبات كبيرة أمام وضع نظرية لعمليات التخثر . فالمحاولات التى تمت بقصد وضع نظرية تعتمد على الأفكار القائلة بأن الفعل التخثرى للالكتروليت يتوقف على الانضغاط الإستاتى الكهربائى للطبقة الثنائية الانتشارية والتغير المناظر فى الجهد — ζ حتى قيمة حدية معينة لم تؤدى بعد إلى نتيجة ناجحة . هذا ولقد لاقت محاولات وضع نظرية امتزازية صرفة للتخثر نفس المصير أيضا . وعلى ما يبدو فإن آلية الفعل التخثرى ليست واحدة فى الحمل المختلفة .

ينتج مما ذكر أعلاه أن إضافة الالكتروليت إلى محلول غروانى يرافقه امتزاز خاص لايونات من نوع واحد على جسيمات المادة الغروانية وقد يؤدى ليس فقط إلى خفض شحنة الجسيمات بل وإلى تعادلها الكامل حتى أنه قد يؤدى إلى تغيير إشارة شحنة المادة الغروانية . وهذا كله يظهر فعلا فى التجربة . وتسمى حالة المادة الغروانية التى تكون فيها جسيمات هذه المادة متعادلة بحالة تساوى الكهربية (isoelectrical) . ففى هذه الحالة لاتكون الحملة ثابتة عادة .

ومن الممكن ان يحدث تخثر للصول عندما يضاف إليه صول آخر تكون جسيماته مشحونة بشحنة معاكسة لشحنة جسيمات الصول الأول . وهذا هو مايسمى بالتخثر المتبادل للغروانيات الليوفوبية . ولحدوث تخثر كامل فى هذه الحالة ينبغى أن يحافظ على نسبة معينة بين كميات المحاليل المتفاعلة . أما الانحرافات عن هذه النسبة فى هذا الاتجاه أو ذلك ، فتضعف التخثر بشكل قوى لدرجة أن هذا الأخير لن يحدث أبدا عندما تصبح الانحرافات كبيرة . ولقد أجرى ف. كارجين مؤخرا تخليق الكاولينيت

من الايدروصولين Al_2O_3 و SiO_2 فى فرازة بالانتشار الغشائى الكهربائى (electrodialyzer) . ويحدث هذا النوع من عمليات التخثر المتبادل فى التربة أيضا .

يستخدم التخثر المتبادل كطريقة من طرق تعيين إشارة شحنة الصول وذلك بواسطة صولات تتمتع بشحنة ذات إشارة معلومة .

بند ٢٢٠ — البيتزة : تطلق تسمية البيتزة على التفكك العكسى لنواتج تخثر الصول ، ويحدث هذا التفكك فى بعض الحالات تحت تأثير الوسط المحيط ، كما يحدث خاصة عند إضافة مواد مناظرة (مبيتزة) تضاف عادة بعد فصل المواد المخثرة مسبقا عن طريق الفرز الغشائى (dialysis) . فمثلا تحدث بيتزة راسب ايدروكسيدالحديد عند معالجته بكميات قليلة جدا من محلول كلوريد الحديد وذلك بعد أن تفصل مسبقا المواد المخثرة . وتعلل البيتزة فى هذه الحالة بأنها عبارة عن امتزاز الايونات Fe^{3+} التى تثبت الجسيمات من جديد . ويعتمد الفعل المبيتز لمثل هذه الإضافات عل تفاعلها المستقل مع المادة المراد بيتزتها .

وبوجه عام تحدث البيتزة تحت تأثير امتزاز وسط التشتت أو عوامل البيتزة . وتتغلب القوى الامتزازية على قوى التلاصق بين الجسيمات والتى تعتبر أضعف من الأولى ، أضف إلى ذلك أن الطبقات التذاوبية الامتزازية المتكونة تعرقل تخثر الجسيم . وبنتيجة البيتزة يمكن أن يتحول الجل إلى صول .

ويطلق تعبير البيتزة أيضا على العمليات المماثلة فى جمل ذات تشتت أضخم . إذ غالبا ما تقوم المحاليل الضعيفة القلوية بتأثير مبيتز على الفخار أو الفحم مثلا .

يساعد ارتفاع حموضة الوسط على بيتزة الجسيمات التى تشحن غالبا بشحنة موجبة أما بيتزة الجسيمات التى تشحن بشحنة سالبة فتجرى بشكل

أسهل فى الأوساط القلوية . وفى كل حالة ينبغى أن نختار لكل راسب معين التركيز الأكثر ملاءمة لعامل الببتزة .

تظهر الببتزة (كظاهرة غير مرغوب بها أبدا) أثناء التحاليل الكيميائية عندما يتحول مثلا ثلاثى كبريتيد الزرنيخ الطازج الترسيب عند غسله بالماء إلى حالة غروانية حيث يمر من خلال المرشح .

بند ٢٢١ ــ الهلامات والجلات : تملك أغلبية الصولات الليوفيلية وبعض الصولات الليوفوبية فى ظروف معينة القدرة على الجلتنة أى التحول إلى كتل هلامية الشكل تسمى بالهلامات أو الجلات . وتعتبر عملية الجلتنة نوعا من أنواع التخثر . وهى تختلف عن التخثر العادى بأنه لا يتكون فيها راسب من جسيمات المادة الغروانية وانما تتحول كتلة المادة الغروانية كلها مع المذيب إلى حالة خاصة نصف صلبة ونصف سائلة .

يمكن ان تحدث الجلتنة من جراء عوامل مختلفة جدا نذكر منها تأثير الالكتروليتات وتغير درجة الحرارة وغيرها . فبعض المواد الغروانية كالجيلاتين مثلا تتهلم عند درجة حرارة منخفضة وتتميع عند درجة حرارة عالية بينما يسلك البعض الآخر سلوكا معاكسا. وبامكان العديد من المواد الغروانية التحول إلى هلام حتى عندما يكون تركيز الطور المنتشر صغيرا جدا أى حوالى عدة أجزاء عشرية بالمئة (الجيلاتين والآجار ــ آجار agar-agar).

تقسم الهلامات من حيث خواصها إلى هلامات هشة ومرنة .

ويطلق إسم الجلات فى أغلب الأحيان على الهلامات الهشة وينتمى إليها مثلا جل حامض السليسيك . وعندما يفصل المذيب منها، فإنها تحافظ على حجمها وشكلها الاصليين وتستطيع عندئذ أن تمتص من جديد هذا السائل أو ذاك وذلك على غرار الاجسام المسامية القادرة على ارتشاف السوائل المختلفة .

يتناقص كثيرا حجم الهلامات المرنة كالصمغ والجيلاتين والكاوتشوك

عند فصل الطور السائل منها وعندئذ لا تستطيع أن تمتص من جديد أى سائل كان وإنما تمتص فقط سائلا ذا تركيب كيميائى معين : فالجيلاتين يمتص الماء ويمتص الكاوتشوك المذيبات العضوية المناظرة . وتعتبر العملية فى هذه الحالة عملية نوعية بالنسبة إلى السوائل المختلفة . هذا ويرافق الامتصاص إزدياد فى الحجم ويسمى عندئذ بالانتفاخ .

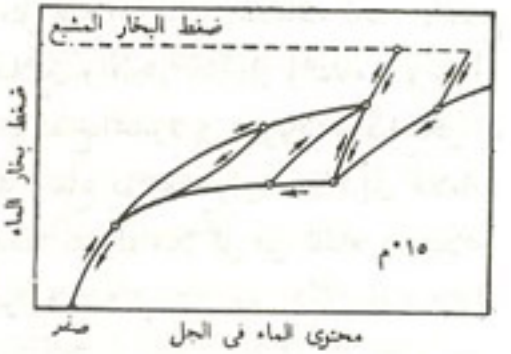
وبناء على كمية السائل التى يمكن أن تمتصها كمية معينة من الهلام يميز بين الهلامات ذات الانتفاخ المحدود والهلامات ذات الانتفاخ غير المحدود . وعندما تضاف كمية كافية من طور سائل إلى بعض الهلامات كالصمغ العربى فى الماء أو الكاوتشوك فى البنزول فإن الانتفاخ قد يؤدى إلى تميع الهلام وتشكل الصول . ويطلق على مثل هذه الهلامات إسم الهلامات ذات الانتفاخ غير المحدود . ولكن عملية الانتفاخ لا تصل فى أغلب الأحيان إلى مرحلة التميع ولهذا تسمى مثل هذه الهلامات بالهلامات ذات الانتفاخ المحدود . وينتمى إليها مثلا الجيلاتين والآجار ــ آجار والنشاء . وعلى أية حال فإن بعض الهلامات ذات الانتفاخ المحدود فى الظروف العادية يمكن ان تتحول عند تغير الظروف (عند ارتفاع درجة الحرارة مثلا) إلى هلامات ذات انتفاخ غير محدود . وهكذا يتحول مثلا كل من النشاء والجيلاتين إلى صول عند ارتفاع درجة الحرارة .

يمكن أن تختلف سرعة الانتفاخ إلى حد كبير فى الجمل المختلفة . ففى حالات انتفاخ الطبقات الرقيقة من هلام ذى انتفاخ محدود تظهر القانونية العامة التالية وهى أن سرعة العملية تتضاءل تدريجياً وتصل إلى الصفر كلما اقترب الانتفاخ من القيمة العظمى. وتكون الهلامات قادرة على الانتفاخ ليس فقط أثناء تلامسها مع طور سائل وانما تنتفخ أثناء التلامس مع البخار الموافق أيضا . ونرى نفس الصورة عند الهلامات الهشة حيث أنها تستطيع أيضا امتصاص السوائل أثناء التفاعل مع أبخرتها فى الظروف الموافقة .

نتوقف الآن عند عمليات نزع الماء من الإيدروجلات.

تلعب هذه العمليات دورا هاما فى ظواهر متنوعة ، فهى موجودة أثناء تشكيل المعادن والصخورمن بعض الترسبات الغروانية وعند تصلب الخرسانة ومحاليل الأسمنت المخصصة للبناء وعند جفاف الخبز وفى بعض عمليات التجفيف الصناعية وما شابه ذلك .

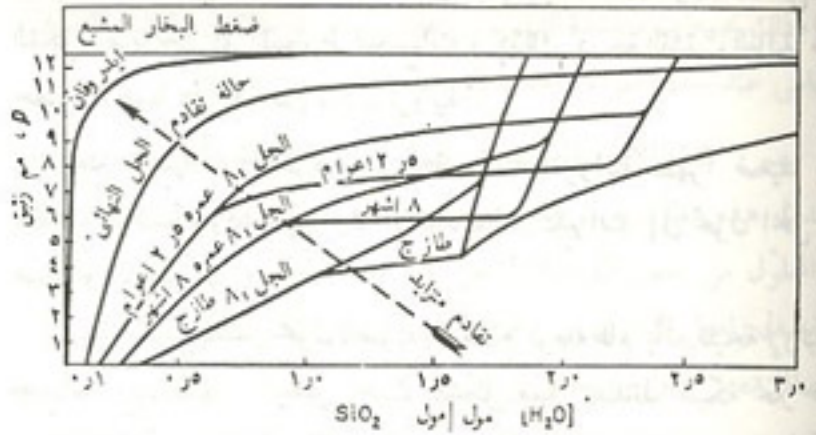
يتم نزع المـــاء من الجـــل بطرق مختلفـــة فإما أن يتم عن طريق تبخر المـــاء عند درجات حرارة عادية أو أثناء التســـخين ، أو قد يتم أيضا بواسطة مواد مسامية تمتص الماء أو بطرق مشابهة . وتتميز هذه العمليات بأن ضغط بخار الماء فوق الجل ينخفض أثناء نزع الماء من هذا الأخير علما بأن هذا الانخفاض لايحدث بشكل متدرج كما هو الحال عند الايدرات البلورية (أنظر الشكل ٨٨) ، وإنما بشكل مستمر (وان كان ذلك ليس على وتيرة واحدة دائما) . ويمثل الشكل ١٧٤ خط تســـاوى درجة الحرارة فى عمليتى نزع الماء واماهة جلات الأحماض السليكونية وذلك حسب معطيات فان — بيملن . وتدل الأسهم على اتجاه العمليات. وتجدر الإشارة إلى أن منحنيات نزع الماء والاماهة لاتتطابق فى بعض القطاعات (ظاهرة التخلفية hysteresis) .



الشكل (١٧٤) خط تساوى درجة الحرارة لعمليتى نزع الماء واماهة جلات الاحماض السليكونية (عند الدرجة ١٥°م) .

يتعلق ضغط بخار الماء ببنية الجل عندما يحتوى هذا الأخير على كمية متساوية من الماء . إلا أن هذه البنية قد تتغير إلى حد ما مع الزمن (ظاهرة تقادم ageing الجل). ويمثل الشكل ١٧٥ خطوط تساوى درجة الحرارة فى عملية نزع الماء من نماذج مختلفة الأعمار لجل من الأحماض السليكونية . وللمقارنة يوجد على الشكل أيضا خط تساوى درجة الحرارة لعملية

نزع الماء من الايدروفان — المعدن الطبيعى فى مجموعة الاوبالات التى تتكون أثناء تصلب أيدروجلات ثانى أكسيد السليكون فى الظروف الطبيعية .



الشكل (١٧٥) تأثير تقادم جل الاحماض السليكونية عل خطوط تساوى درجة الحرارة لعملية نزع الماء منه .

تتغير بنية الجل وغيرها من الخواص المختلفة عند نزع الماء منه (خاصية المسامية) : إذ يتحول الجل تدريجيا من حالة كتلة هلامية لينة إلى جسم صلب ذى قساوة عالية ويشبه الحجر .

تسمى أحيانا الجلات الخالية من الماء (الصلبة) بالجلات الجافة (xerogels) (من الكلمة اليونانية xeros وتعنى جاف) . وينتمى اليها مثلا الصمغ الجاف والسليكون والاوبالات وغيرها .

تتمتع بعض الجلات بقدرة على التميع بشكل عكوس وذلك أثناء تعرضها لمؤثرات ميكانيكية (كالرج والخلط والهز وغيرها) ، ويعنى ذلك أن هذا الجل يتميع أثناء الرج ويتحول إلى صول ، وعندما يهدأ هذا الأخير يتحول من جديد إلى جل . وقد تتكرر هذه التحولات تباعا عدة مرات . درست هذه الظاهرة لأول مرة (١٩٢٣) من قبل جيجفارى وشالك فى مختبر فريندليخ . وهى تطبق فى عمليات هز الخرسانة أثناء تصلبها .

وقد أطلق على هذه الظاهرة اسم التيكسوتروبيا (thixotropy) . وينسب اليها التميع الذى يظهر أحيانا فى الطمى الواقع تحت ثقل يهتز. ولا تحدث هذه الظاهرة فى الجلات فحسب بل وتلاحظ أيضا فى المعلقات العالية التشتت مثل معلقات أنواع الطين البنتونيتية . هذا ويساعد كل من الشكل الصفائحى أو الممطوط للجسيمات وكذلك درجة التشتت العالية على حصول الجملة على خواص تيكسوتروبية .

تعتبر التغيرات المناظرة فى لزوجة الجملة الغروانية مظهراً ضعيفا من مظاهر التيكسوتروبيا حتى ولو لم تؤد هذه التغيرات إلى تحول الجل إلى صول وبالعكس .

ومن الممكن تفسير تحول الصول إلى هلام بوجه عام بأنه نتيجة لإرتباط جسيماته مع بعضها البعض حيث تتشكل منها عندئذ شبكة تخثر غير متينة تحتفظ فى عرواتها بسائل داخلى من الأيون الغروى . ومن الممكن أن تختلف طبيعة الرابطة بين الجسيمات . غير أن هذه المسألة لم تحل بعد . والتيكسوتروبيا ظاهرة تتصف بها الجلات ، التى تكون فيها القوى الرابطة بين الجسيمات مباشرة أضعف من قوى ارتباطها عن طريق جزيئات الماء مثلا .

درس ب . ريبندر مع مساعديه دراسة كمية عمليات التشكل البنيوى وخاصة ظاهرة التيكسوتروبيا . ولقد ميز بين نوعين من هذه البنى :

١ — البنى التيكسوتروبية التخثرية التى تتجدد بشكل عكوس بعد تحطم البنية ، وترتبط فيها الجسيمات مع بعضها البعض بقوى فان — ديرفالس وعن طريق غلافاتها التذاوبية المتبقية (الشكل ١٧٦) كما هو الحال مثلا فى الجلات الصفائحية لأكسيد الالومنيوم والالومينات المائية .



الشكل (١٧٦) بنية التخثر .

٢ — البنى المتكاثفة والمتبلورة التى تتحطم بشكل لاعكوس أثناء المؤثرات الميكانيكية .

ترتبط الجسيمات فى البنى المتكاثفة بقوى تكافؤية كما هو الحال مثلا فى هلامات ثانى أكسيد السليكون الهشة المرنة .

ويحدث فى البنى المتبلورة التحام مباشر بين البلورات حيث تتكون من جراء ذلك تجمعات متعددة التبلور ، وهذا ما يحدث مثلا فى عمليات التصلب الاماهى عند بعض المواد المعدنية الرابطة .

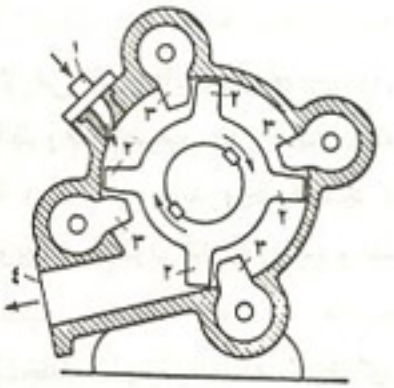
تسمى عملية الانفصال التلقائى للسائل من الهلام بالتكتل(syneresis). وتحدث هذه الظاهرة بنوع خاص فى الظروف الطبيعية عند انفصال الماء أو المحلول من بعض الترسبات الغروانية (كالطمى وايدروجل السليكا) وانفصال المصل الدموى من الخاثرة الدموية التى تتكون أثناء تخثر الدم وعند انفصال مصل اللبن من اللبن الرائب .

تصادف الهلامات والجلات ضمن المنتجات الطبيعية والصناعية . ونذكر من بين المنتجات الطبيعية الجلود وبعض المعادن كالاوبال والعقيق ومن بين المنتجات الصناعية الصابون الصلب وغيره . وتمر عادة عملية تصلب المواد الرابطة (كالاسمنت وغيره) بمرحلة تشكل الجلات . وينتمى إلى الهلامات أيضا العديد من المنتجات الغذائية كاللبن الرائب والمارمالاد والجيله والجبن والخبز والسحلب وغيرها .

بند ٢٢٢ — تحضير الجمل الغروانية . طرق التشتت : تحتل الجمل الغروانية من حيث درجة التشتت مكانا وسطا بين الجمل الضخمة التشتت والجمل ذات التشتت الجزيئى . ولهذا يمكن الحصول عليها من مادة خشنة وذلك عن طريق سحقها إلى حد كاف (طرق التشتت) أو على العكس يمكن أن تحضر من جسيمات دقيقة كالجزيئات أو الايونات أو الذرات وذلك عن طريق اتحادها (تكاثفها) فى جسيمات ذات أبعاد مطلوبة (طرق التكاثف) .

يمكن تحويل المادة الضخمة التشتت إلى مادة غروانية سواء فى المختبر أو فى الظروف الصناعية ، ويتم ذلك بواسطة السحق الميكانيكى بطرق مناسبة وبحضور المثبتات .

وللحصول على كمية قليلة من الصول يكفى أحيانا أن نسحق فى جرن من العقيق أو الفولاذ المادة المراد تشتتها فى سائل التشتت الذى يضاف اليه المثبت . ولكن عندما يراد تحضير كميات كبيرة من الصول تستخدم آلات سحق خاصة تدعى بالمطاحن الغروانية .



الشكل (١٧٧) مخطط المطحنة الغروانية.

يظهر على الشكل ١٧٧ مخطط المطحنة الغروانية . تخلط جسيمات المادة التى يراد تشتتها مع سائل مناظر يحوى المثبت، ثم تدفع وهى على شكل معلق فى هذا السائل من خلال فوهة الشحن ١. وتحت تأثير عمود سريع الدوران ومجهز بأرياش ٢ ينتقل السائل مع المادة الموزعة فيه والمراد تشتتها إلى حالة دوران سريع حيث تكتسب جسيمات المادة عندئذ سرعة عالية . وعند إصطدام هذه الجسيمات بالنتوءات الثابتة ٣ تتكسر عليها متحولة إلى جسيمات أكثر دقة . وتقع الارياش المثبتة على العمود فى مستويات تختلف عن مستويات النتوءات الثابتة ٣ بحيث تمر بالقرب منها أثناء الدوران دون أن تمسها . هذا ويسحب الناتج الجاهز العالى التشتت من خلال المخرج ٤ .

تستخدم المطاحن الغروانية من أجل السحق الدقيق لبعض الأصبغة المعدنية حيث ترتفع عندئذ قدرة هذه الاصبغة على التغطية . ويحضر الجرافيت الغروانى بواسطة المطاحن الغروانية أيضا . فعند إضافة هذا الجرافيت إلى الماء المخصص لتغذية المرجل البخارى يتضاءل تشكل الغثاء على جدران المرجل.

وتنسب عادة إلى طرق التشتت المتبعة من أجل تحضير المحاليل الغروانية طريقة تحضيرها عن طريق التفتيت الكهربائى (التشتت الكهربائى) . وتحضر بهذه الطريقة بالدرجة الأولى صولات الفلزات المختلفة .



الشكل (١٧٨) مخطط الجهاز المخصص للحصول على صولات الفلزات بطريقة التشتت الكهربائى .

تعتمد هذه الطريقة على حدوث قوس كهربائى (الشكل ١٧٨) بين الكترودين مصنوعين على شكل أسلاك من المعدن المعنى ومغمورين فى الماء . عندئذ تتفتت مادة الالكترودين فى الماء المحيط بهما . وللحصول على صول ثابت يضاف سلفا إلى الماء قليل من مادة قلوية . ولقد بينت دراسات ا . دومانسكى أن هذه الطريقة هى فى الواقع طريقة تكاثف أكثر منها طريقة تشتت (على الاقل بالنسبة إلى ذلك القسم من الصول الأكثر تشتتا). والواقع إن لون وطيف القوس يدلان على أن الفلز ينتقل عند هذه الدرجة المرتفعة إلى حالة بخار ، وعندما يدخل فى وسط التشتت يتكاثف حالا مشكلا الصول وذلك بفضل حرارة الوسط المنخفضة . وتحضر بهذه الطريقة أيدروصولات الذهب والفضة والبلاتين وغيرها من الفلزات الأخرى .

تطورت طريقة التفتيت الكهربائى فيما بعد نتيجة تطبيق التفريغ الشرارى المتغير ، الذى ينتج عند استعمال تيار متغير ذى تردد مرتفع جداً . عندئذ يمكن أن تنخفض درجة حرارة القوس إلى درجة تسمح بتحضير صولات الفلزات القلوية والقلوية الأرضية حتى فى السوائل العضوية المنخفضة الغليان والسهلة التفكك كالاثير مثلا .

بند ٢٢٣ — طرق التكاثف : تنسب إلى طرق التكاثف الطرق القائمة على عمليات فيزيائية صرفة مثل عملية التكاثف السريع للبخار وكذلك الطرق المعتمدة على استخدام تفاعلات كيميائية مختلفة .

إن الناحية المشتركة عند هاتين المجموعتين من الطرق هى أن انفصال أو تشكل المادة الغروانية فى طور جديد يتم فى ظروف فرط تشبع قوى أى من بخار مفرط التشبع جداً أو من محلول مفرط التشبع أيضا وهلم جرا .

فى مثل هذه الظروف يمكن أن تظهر مولدات جسيمات الطور الجديد فى عدد كبير جداً من النقاط فى آن واحد . وتقوم هذه المولدات بدور مراكز التكاثف أو التبلور . اما ظروف إجراء العملية ، فتنتقى بحيث يتوقف نمو قطرات السائل المتكونة أو بلوراته عندما تبلغ أبعاده أبعاد الجسيمات الغروانية . وعندئذ يمكن بواسطة مثبتات معينة منع اتحاد هذه القطرات أو البلورات فى تجمعات أضخم .

وكأبسط مثال على نشوء الجمل الغروانية نتيجة تكاثف البخار نذكر غرفة ويلسون ، التى تستخدم على نطاق واسع فى الفيزياء النووية ، أو تشكل الضباب (فى الجو) الذى يتألف من قطرات مائية دقيقة جداً تكونت عن طريق تكاثف رطوبة الهواء أثناء تبريده . ونذكر مثالا آخر وهو تشكل أيروصولات الفلزات وأكاسيدها فى دخان الأفران الميتالورجية . وهذا التشكل عملية ثانوية غير مرغوب بها ، وهى تحدث غالبا أثناء تبخر الفلزات حيث يتبخر الفلز السهل الانصهار ، كالرصاص مثلا ، عند درجات حرارة عالية تتصف بها عادة العمليات الميتالورجية ثم يتأكسد بأكسيجين الهواء ويشكل أكاسيد تتمتع بتطايرية ضئيلة جداً وأخيراً ينفصل من الهواء على شكل صول الاكسيد . ويعتبر ترسب مثل هذه الايروصولات مسألة تكنيكية هامة نظراً لأن انطلاقها إلى الجو لايؤدى إلى خسارة كبيرة فحسب بل ويسمم الهواء أيضا .

وفى طرق التكاثف الكيميائى يحصل على المادة الغروانية بواسطة تفاعل كيميائى معين وتنفصل المادة عندئذ فى حالة غروانية . تعتمد هذه الطرق فى أغلب الأحيان على حدوث تفاعلات معينة فى المحاليل تؤدى إلى الحصول على المادة الغروانية فى ظروف تكون فيها هذه المادة غير ذوابة . وتتكون المادة فى أول الأمر بشكل متشتت جزيئى ثم تسعى إلى الانفصال من المحلول على شكل راسب . ومن الضرورى اختيار ظروف إجراء العملية (كتركيز المواد المتفاعلة و pH الوسط وتتابع العمليات ودرجة الحرارة والخلط وغيرها) بحيث تتوقف عملية التجمع ، أى اتحاد الجزيئات فى جسيمات أضخم ، عند

مرحلة معينة وذلك للحيلولة دون التصاق الجسيمات . ويساعد عادة على ذلك إستخدام محاليل ذات تركيز منخفض كما يساعد التحريك البطىء للجسيمات على ذلك أيضا .

إن التفاعلات المستخدمة فى عمليات التكاثف الكيميائى متنوعة جدا من حيث طبيعتها .

فلتحضير صول أحمر من فلز الذهب مثلا يضاف إلى ١٠٠سم^3 من الماء ١٠سم^3 من محلول لكلوريد الذهب تركيزه ٠,٠١ ٪ ، ويتكون عندئذ محلول يحوى فى ١٠٠سم^3 منه حوالى ١ مليجرام فقط من كلوريد الذهب . وبعد ذلك يضاف ببطء إلى هذا المحلول وهو يغلى ، عامل اختزال مثل الفورمالدهيد أو الثانين أو أيدرازين أيدرات . وبصورة مماثلة يحضر من محاليل نترات الفضة المخففة جداً صول من الفضة بنى اللون . وتعتمد هذه العمليات على تفاعلات الاختزال .

تستخدم تفاعلات الأكسدة أيضاً فى تحضير الصولات . فمثلا يمكن الحصول على كبريت غروانى بأكسدة كبريتيد الايدروجين حسب التفاعل

$$H_2S + \tfrac{1}{2}O_2 = S + H_2O$$

وإذا أجريت هذه العملية فى الهواء وليس فى وسط مائى فإنه يتكون عندئذ ضباب كبريتى (أيروصول) .

وكمثال على استعمال تفاعل التبادل الثنائى نذكر عملية الحصول على صول كلوريد الفضة حسب المعادلة :

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$$

وتعتبر تفاعلات الحلمأة حالة خاصة لهذه التفاعلات . مثال ذلك :

$$FeCl_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3HCl$$

إذا أضفنا إلى الماء الفائر نقطة فنقطة من محلول كلوريد الحديد حصلنا على صول بنى غامق من أيدروكسيد الحديد .

ومن الممكن الحصول بطريقة مماثلة على بعض الايروصولات . فمثلا نعتبر رابع كلوريدات السليكون والقصدير والتيتانيوم سوائل طيارة فى الظروف العادية وتتحلمأ أبخرتها بسهولة عند تفاعلها مع الماء الموجود فى الهواء :

$$SiCl_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4HCl$$

تتكون فى هذا التفاعل جسيمات صلبة ودقيقة جداً من ثانى أكسيد السليكون ، وهذه جسيمات تشكل بدورها دخانا مما يسمح باستخدام التفاعل المذكور فى صناعة القنابل التى تعطى عند انفجارها ستارا من الدخان .

درس كل من ز . بيرستنوفا وف . كارجين عملية تشكل بعض الصولات عند تحضيرها بطريقة التكاثف الكيميائى . أما الصولات التى استخدمت فى هذه الدراسة فهى صولات الأحماض السليكونية وكبريتيد الزرنيخ وأيدروكسيد الالومنيوم وفلز الذهب وغيرها . ولقد تبين بنتيجة ذلك أن تشكل الجسيم الغروانى يتم على مرحلتين فى جميع الجمل المدروسة.



الشكل (١٧٩) صول طازج من كبريتيد السليكون .

فى البدء تتكون جسيمات كروية أوعديمة الشكل ذات بنية غير متبلورة (amorphous) (الشكل ١٧٩) . ومع مرور الزمن يحدث داخل الجسيمات تنظيم بلورى للبنية (علما بأنها تستطيع التفكك إلى جسيمات دقيقة ذات بناء بلورى). تتم هذه العملية بسرعة مختلفة. فهى تبدأ فى صولات الذهب عند درجة حرارة الغرفة بعد حوالى ٣ ــ ٥ دقائق من تحضيرها ، وتبدأ فى صولات خامس أكسيد الفانديوم بعد ساعة ، وفى صولات أيدروكسيد الالومنيوم بعد يوم ،

كما تبدأ بعد سنتين من تحضيرها فى صولات الأحماض السليكونية . وتتعجل هذه العمليات كثيراً عند ارتفاع درجة الحرارة.

يصحب عملية التقادم اللاحقة نمو الجسيمات البلورية وتشكل تجمعات منها تكون فى أغلب الأحيان على شكل بنى متسلسلة أو متشابكة .

تلعب المركبات ذات الجزيئات الضخمة وكذلك الغروانيات الليوفيلية دور المثبتات بالنسبة إلى الصولات الليوفوبية . فإذا أضفنا إلى محلول ملح من الفضة كمية قليلة من الجيلاتين أو البروتين (أو بعض نواتج تحلله) واختزلنا الفضة حتى يتشكل الصول فإن درجة تشتت الفضة الغروانية فى ظروف التحضير هذه تكون أعلى منها فى الظروف الأخرى ويكون الصول أقل تعرضاً لتأثير العوامل ، التى تسبب التخثر . ومن الممكن تحويل صول الفضة هذا عن طريق التبخير إلى ناتج صلب يتمتع بقدرة على الذوبان من جديد فى الماء حيث يتحول عند ئذ إلى صول . وبالنظر إلى الأثر الوقائى ، الذى تقوم به فى حالات مماثلة الغروانيات الليوفيلية حيث ترفع ثبات الصولات اللاعكوسة فإن هذه الغروانيات تسمى بالغروانيات الواقية . وعند استخدام الغروانيات الواقية يمكن الحصول على صولات ذات تراكيز أعلى من التراكيز العادية . وكمثال على الصول المركز الذى ينتج باستخدام مادة غروانية واقية نذكر المستحضر الطبى كولارجول الذى يحوى أكثر من ٧٠ ٪ فضة .

وفى الظروف الطبيعية تتم أحياناً وقاية جسيمات الطين العالية التشتت بواسطة الأحماض الدوبالية (humic acids) . وتقوم حتى الأحماض السليكونية ببعض التأثير الوقائى على الصولات الشديدة الليوفوبية .

وقد تنخفض درجة ثبات الصول بدلا من أن ترتفع وذلك عندما تضاف المادة الغروانية الواقية بكمية لا تكفى من أجل الوقاية ، ويسمى هذا الأثر بالحساسية المرتفعة وهى تعنى ارتفاع حساسية الصول .

بند ٢٢٤ ــ الهجرة الكهربائية : تتعلق حالة الجمل الغروانية إلى حد كبير بتأثير المجال الكهربائى الخارجى ، وذلك نظراً لوجود شحنة كهربائية عند

الحسيمات الغروانية. وتأخذ حركة جسيمات المادة الغروانية فى المجال الكهربائى اتجاها غالبا حيث تبدأ بالانتقال نحو ذلك الألكترود الذى تختلف شحنته بالإشارة عن شحنة الجسيمات . ولقد أطلق على هذه الظاهرة اسم الهجرة الكهربائية أوالهبوط (cataphoresis) .

لا تحدث تحت تأثير المجال الكهربائى حركة لجسيمات الغروانية باتجاه أحد الالكترودات فحسب بل وأن الأيونات المشحونة بشحنة معاكسة والمتمركزة فى المحلول حول جسيمات المادة تنتقل أيضاً ولكن فى الإتجاه المعاكس أى نحو الألكترود الآخر . وعلى هذا يبدو وكأن الأيون الغروى قدتفكك حيث أن القسم المركزى فيه — أى الجسيم — يتحرك باتجاه بينما تتحرك الأيونات المحيطة به باتجاه آخر. وبالرغم من ذلك فإن الجسيم لايتخلى عن الطوق الأيونى التكافؤى المحيط به ، وذلك لأن حركته فى المحلول تكون عادة بطيئة جداً بحيث أن هذا الطوق الأيونى (الجو الأيونى) يستطيع التجدد دوما من الأيونات الموجودة فى المحلول .

وبما أن الأيونات فقط تتجه نحو أحد الألكترودين وتتجه نحو الألكترود الآخر ، بالإضافة إلى الأيونات ، نوى المادة الغروانية التى تجذبها معها هذه الأيونات والأكبر منها بالكتلة لذا فإن كميات المادة المتجمعة على الأنود وعلى الكاثود ليست متساوية أبدا .

اكتشفت ظاهرة الهجرة الكهربائية من قبل ف . ريس (١٨٠٧) الذى أثبت أن جسيمات الطين فى الماء تتحرك تحت تأثير تيار ثابت باتجاه الألكترود الموجب أى أنها مشحونة بشحنة سالبة .

تستخدم الهجرة الكهربائية فى الصناعة من أجل نزع الماء وتنقية الطين وفى فصل الماء من البترول واستخلاص الكاوتشوك من المستحلب الطبيعى اللبنى (latex) وفى عمليات دباغة الجلود وغيرها .

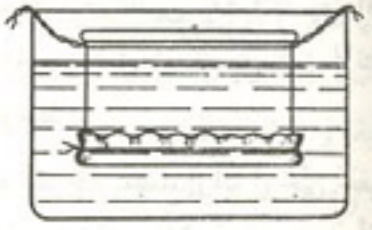
تشبه ظاهرة الأزموزية الكهربائية الهجرة الكهربائية. وتطلق هذه التسمية على حركة السائل خلال الأنابيب الشعرية ومسام الحجاب الحاجز أو

خلال رواسب مؤلفة من جسيمات دقيقة جداً . وتحدث هذه الحركة تحت تأثير فرق جهود خارجى .

بند ٢٢٥ — الديلزة (الفرز الغشائى) : بالرغم من أن الجسيمات الغروانية كبيرة جدا بالمقارنة مع الجزيئات العادية إلا أنها مع ذلك تمر بسهولة خلال مسام ورقة الترشيح . ولكن هناك عددا من الأغشية شبه المنفذة المصنوعة من مواد طبيعية أو اصطناعية (كغشاء مثانة الثور والبارشمان النباتى والكلولويون والجيلاتين والسلوفان وغيرها) يسمح بمرور الأيونات أو الجزيئات العادية ولا يسمح بمرور الجسيمات الغروانية .

تعتمد على هذه الخاصية الموجودة عند أغشية كهذا طريقة تحرير المحاليل الغروانية من شوائب الألكتروليتات ، وتسمى هذه الطريقة بالديلزة أوالفرز الغشائى .

عندما نفصل المحلول الغروانى ، الذى يحوى فى آن واحد مادة بلورانية ما ، بغشاء شبه منفذ عن المذيب النقى ، فإن جزيئات وايونات المادة البلورانية فقط تستطيع النفوذ عبر مسام الغشاء والتوزع بصورة متساوية فى حجم المذيب كله . أما الجسيمات الغروانية فتبقى فى المحلول الأول ولاتنتقل عبر الغشاء . وإذا أبدلنا دورياً المذيب ، الذى قد أصبح غنياً بالمادة البلورانية ، بدفعة جديدة من المذيب النقى فإنه يمكن عملياً تنقية المحلول الغروانى كلياً من المواد البلورانية .



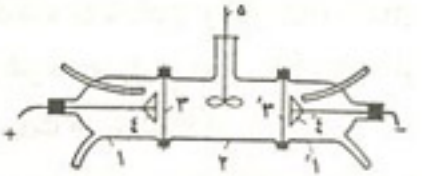
الشكل (١٨٠) أبسط فرازة بالانتشار الغشائى .



الشكل (١٨١) فرازة بالانتشار الغشائى ذات ماء جار .

يمثل الشكل ١٨٠ فرازة بسيطة بالانتشار الغشائى وتظهر على الشكل ١٨١ فرازة جرف معملية وهى عبارة عن جهاز فرز بالانتشار الغشائى يتغير فيه الماء فى الوعاء الخارجى باستمرار وليس دورياً .

غالباً ماتستخدم الديلزة فى الصناعة . ووفقاً لمتطلبات العمل فقد صممت فى الوقت الحاضر فرازات بالانتشار الغشائى ذات انتاجية عالية .



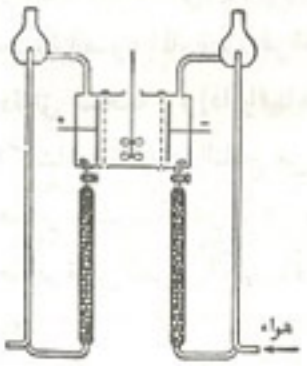
الشكل (١٨٢) فرازة كهربائية بالانتشار الغشائى.

يمكن تعجيل عملية الديلزة كثيرا تحت تأثير التيار الكهربائى. ولقد سميت هـذا الطـريقة بالديلزة الكهربائية ، ولم تطبق فى المختبر فحسب بل وفى الصناعة أيضا. ويمثل الشكل ١٨٢ مخطط أحد الأجهزة المستعمل لهذا الغرض (الفرازة الكهربائية بالانتشار الغشائى) . وهو يتألف من ثلاثة أقسام اثنان منها ١و١' جانبيان والثالث ٢ فى الوسط . يفصل الغشاءان ٣و٣' القسم المتوسط عن القسمين الجانبيين وهما لايسمحان بمرور الجسيمات الغروانية ولكنهما يسمحان بمرور الماء وإيونات الالكتروليت . ويمرر الماء النقى باستمرار من خلال القسمين الجانبيين اللذين يحتوى كل منهما على الكترود بلاتينى ٤و٤' . عند مرور التيار الكهربائى تتجه الالكتروليتات الموجودة فى المحلول إلى الالكترود المناظر على شكل إيونات ثم يحملها الماء معه. ويخلط المحلول فى القسم المتوسط من الجهاز بواسطة الخلاطة ٥. فى مثل هذه الظروف تتعجل كثيرا عملية الديلزة .

ان العوامل الأساسية التى تخفض فعالية الديلزة (والديلزة الكهربائية) هى الانتشار العكسى للايونات من خلال الغشائين اللذين يفصلان بين أقسام الجهاز وكذلك تراكم بعض الشوائب الموجودة فى ماء الغسل نظرا لانتقالها (الذى يشتد بتأثير التيار) إلى القسم المتوسط .

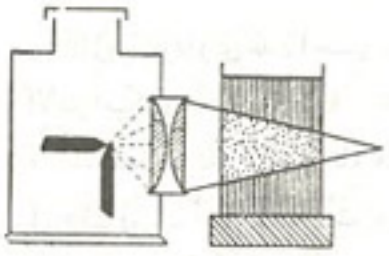
ولقد اقترحت أشكال مختلفة لهذه الطريقة بقصد إزالة أوحتى تخفيف تأثير هذه العوامل كما اقترحت أيضا فرازات كهربائية تحوى عددا أكبر

من الغرف (خمس غرف) أو فرازات متعددة الغرف تسمح ليس فقط بتنقية الصول بسرعة ، بل وتسمح بتركيز الشوائب المستخلصة أيضا. ولقد استخدمت الراتينجات ذات التبادل الايونى بنجاح من أجل تنقية ماء الغسل الخـارج من الفرازة الكـهربائية (الشكل ١٨٣) حيث أتاح ذلك إمكانية استعمال هذا الماء نفسه عدة مرات . هذا وترتبط ظاهرتا الديلزة الكهربائية والازموزية الكهربائية بالخـواص السطحية للاغشية المناظرة .



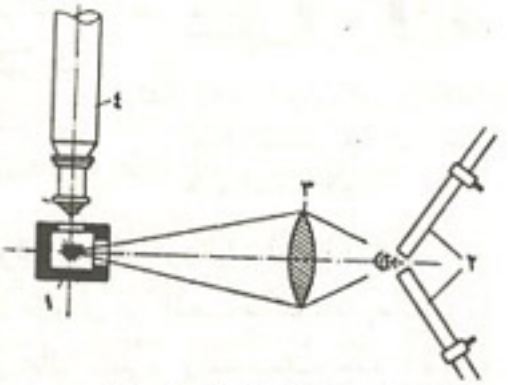
الشكل (١٨٣) فرازة كهربائية بالانتشار الغشائى تستخدم فيها الراتينجات ذات التبادل الايونى .

بند ٢٢٦ ـ الخواص الضوئية للجمل الغروانية: لوحظ قديما أن مسير الشعاع الضوئى المار عبر محلول غروانى من الذهب صاف تماما يصبح مرئيا إذا نظرنا إليه من الجانب فى مجال مظلم . ولقد سميت هذه الظاهرة بتأثير تنـدال (Tyndall effect) (الشكل ١٨٤). وهى تنجم عن تشتت الضـوء (scattering of light) بواسطة الجسيمات الغروانية . ومثل هذه الظـاهرة معـروف لكل من راقب الشعاع الضوئى المار على شكل حزمة رفيعه خلال حجرة مظلمة (فى السينما مثلا) أوشعاع الكشاف فى سماء مظلمة . ولا يشاهد الشعاع من الجانب إلا عندما يوجد على طريقه عدد كبير من جسيمات الغبار أوالضباب الدقيقة والمشتتة للضوء .


الشكل (١٨٤) أثر تندال .

ويمكن حساب تركيز الجسيمات الغروانية لصول معين انطلاقا من كمية الضوء ، الذى تشتته هذه الجسيمات .

هناك طريقة خاصة لدراسة الحمل الغروانية تسمى بالالترا ميكروسكوبية وتعتمد أساسا على ظاهرة تشتت الضوء بواسطة الجسيمات الغروانية . فى حزمة الضوء المارة فى غرفة مظلمة نرى أحيانا بالعين المجردة لمعان أو تلألؤ دقائق ضخمة . وإذا راقبنا هذه الظاهرة بواسطة الميكروسكوب أمكن أيضاً اكتشاف اللمعان الناتج من الجسيمات الغروانية المنفصلة. تسلط على وعاء صغير مستوى الجدران ١ ، ويحوى محلولا غروانيا ، حزمة شديدة من الضوء صادرة عن القوس الكهربائى ٢ وتمر قبل وصولها إلى الوعاء خلال العدسة ٣ .



الشكل (١٨٥) مخطط الالترا ميكروسكوب .

وتراقب هذه الحزمة داخل الوعاء على خلفية مظلمة بواسطة الميكروسكوب ٤ (الشكل ١٨٥) . إن كل جسيم غروانى فى هذه الظروف يعتبر نقطة مضيئة ويمكن هنا بواسطة الالترا ميكروسكوب تعيين العدد الكلى للجسيمات وبالتالى تركيزها (أى عدد الجسيمات فى وحدة الحجم). إلا أنه لا يمكننا بواسطة الالترا ميكروسكوب رؤية أبعاد الجسيمات الغروانية ولا شكلها ، وكل ما نشاهده هو بقع مضيئة تقع هذه الجسيمات فى مراكزها . ويعود السبب فى ذلك إلى أن أبعاد الجسيمات الغروانية أقل بكثير من أطوال موجات أشعة الضوء المرئى إذ أن طول موجة الأشعة البنفسجية (وهى أقصر الموجات فى الضوء المرئى) يبلغ حوالى ٤٠٠٠ Å . وتتمتع الجسيمات الغروانية بقدرة على تشتيت الضوء بشدة وليس عكسه. ولهذا لاتشاهد أبعادها ولا شكلها فى هذه البقع المضيئة . ولقد تم لأول مرة بواسطة الالترا ميكروسكوب حساب عدد الجسيمات الغروانية مما ساعد على دراسة خواص الغروانيات فيما بعد .

وفى الوقت الحاضر يمكن إحراز تكبير بواسطة الميكروسكوب الالكترونى (لايعتمد عمله على استخدام أشعة الضوء ، أى الاهتزازات الكهربائية المغنطيسية ، وإنما على تيارات موجهة من الالكترونات) ، يبلغ ١٠٠٠٠٠ – ١٥٠٠٠٠ مرة ، وبفضل ذلك أصبح بالإمكان رؤية الجسيمات الغروانية أو بتعبير أدق رؤية مساقطها على الشاشة .

لندرس الآن موضوع لون المحاليل الغروانية. يتعين لون المواد بقدرتها على امتصاص نوع معين من الاشعة الضوئية ذات طول موجة معلوم .

ويضاف إلى ذلك أيضا فى الحمل الغروانية عامل آخر هو تشتت الضوء من قبل الجسيمات الغروانية إذ يكون تأثيره كبيراً على الاشعة ذات طول الموجة الأقل ، أى الاشعة الزرقاء والبنفسجية . وهو أضعف من تأثير الامتصاص الانتقائى للاهتزازات التى تتمتع بطول موجة معين ومع ذلك يظهر تأثيره بشكل واضح فى هذا المجال. ولهذا تتمتع غالبية المحاليل الغروانية العديمة اللون فى الضوء المنعكس (أو بعبارة أدق ، فى الضوء المتشتت) بمسحة زرقاء بينما تكون فى الضوء المار برتقالية أو مائلة إلى الاحمرار نظراً لأن هذا الضوء يفقد جزئيا الاشعة الزرقاء والبنفسجية. وعندما تكون مادة الطور المتشتت نفسها ملونة فإن المحلول الغروانى يصبح ملونا أيضا . و هذه هى الحالة مثلا عند صولات ثانى كبريتيد الزرنيخ البرتقالية أو صولات أيدروكسيد الحديد ذات اللون البنى الغامق. وهنا تؤثر أيضا درجة التشتت على لون المحلول فى بعض الحالات. وهكذا نرى أن صولات الذهب العالية التشتت ملونة بلون أحمر ساطع ولكن هذا اللون يتغير عند انخفاض درجة التشتت ويصبح أزرق غامقا أثناء التخثر .

بند ٢٢٧ – الخواص العامة للمستحلبات : تعرف المستحلبات بأنها جمل يوجد فيها وسط التشتت والطور المتشتت فى حالة سائلة . ولكى يتشكل مستحلب ثابت ينبغى أن تكون هذه السوائل غير ذوابة عمليا فيما بينها أو أنها تتمتع بذوبانية ضعيفة . إن تشكل سطح الفصل يتطلب دوما صرف شغل معين . ويزداد هذا الشغل كلما ازداد التوتر السطحى على هذا السطح .

ولهذا يسهل تشكل المستحلب ويصبح المستحلب الناتج أكثر ثباتا عندما تضاف إلى الجملة مواد تخفض بامتزازها على سطح الفصل التوتر السطحى . وتسمى مثل هذه المواد بعوامل الاستحلاب (emulgators) .

وإلى جانب انخفاض التوتر السطحى وإعطاء جسيمات المستحلب شحنات كهربائية متساوية بالإشارة تستطيع عوامل الاستحلاب أيضا أن تثبت المستحلب حيث تتكون على سطح الفصل طبقة متراصة من عامل الاستحلاب تتمتع بمتانة ميكانيكية معينة . وهذه الطبقات تحمى جسيمات المستحلب من الالتحام (أو الاندماج — coalescence) عند تماسها ببعضها البعض علما بأن هذا الأمر قد يكون أكثر أهمية من تأثير الشحنات الكهربائية . ولهذا يستخدم من أجل التثبيت الصابون أو مواد أخرى تشكل طبقة متينة خاصة فى المستحلبات المركزة حيث أن عوامل الاستحلاب هنا لا تستطيع تأمين ثبات المستحلب ولكنها تعطى الجسيمات شحنة فقط .

وسندرس كمثال نموذجى على هذه الجمل جملة ما مؤلفة من الماء وسائل عضوى غير قطبى (أو ضعيف القطبية) . وسنتفق على تسمية هذا السائل إختصارا بالزيت . وسنرمز بـO—W إلى مستحلب الزيت فى الماء وبـW—O إلى مستحلب الماء فى الزيت .

تلعب أنواع الصابون القلوية (الصوديومية أو البوتاسيومية) دور عوامل استحلاب جيدة فى الجمل O-W . ويعود ذلك إلى أنها بامتزازها على سطح الفصل لا تخفض التوتر السطحى عليه فحسب بل وتشكل بفضل التوجيه القانونى فى الطبقة السطحية غشاء رقيقا فى هذه الأخيرة (أنظر البند ١٤٤) حيث ترفع بذلك متانتها الميكانيكية وتزيد اضافيا من ثبات المستحلب * .

وفى المستحلبات W-O تلعب دورا مماثلا أنواع الصابون ذات الفلزات ثنائية التكافؤ أو ثلاثية التكافؤ (أنواع الصابون الكالسيومية أو المغنسيومية أو

* ان التأثير الاستحلابى للصابون على الدهون والذى يؤدى الى تشكيل مستحلبات من النوع O—W يستغل على نطاق واسع عند استخدام الصابون من أجل الاستحمام وتنظيف الملابس وما شابه ذلك .

الألومنيومية) . ومن الملاحظ أن أفضل عوامل استحلاب من هذا النوع هى المواد الأيدروفيلية بالنسبة إلى المستحلبات O—W والمادة الأوليوفيلية (من الكلمة اللاتينية oleum وتعنى الزيت) بالنسبة إلى مستحلبات W—O . وتعتبر أنواع الصابون القلوية مواد أيدروفيلية بينما تكون أنواع الصابون ذات الفلزات ثنائية أو ثلاثية التكافؤ مواد أوليوفيلية وذلك لأنها تذوب غالبا فى الطور الضعيف القطبية أى الزيتى .

وبالإضافة إلى الصابون تقوم بعض المواد الأخرى ذات الفاعلية السطحية بدور عوامل استحلاب جيدة ، فهى تشكل فى الماء صولات ليوفيلية أو تكون ذوابة فيه . وتنتمى بعض المواد البروتينية بنوع خاص إلى عوامل الاستحلاب هذه . ولهذا فان عوامل الاستحلاب النموذجية فى الطور المائى هى ، بالإضافة إلى الصابون ، الجيلاتين والكاسين (casein) والأحماض ألكيل سلفونية العليا . وهكذا يتثبت مستحلب الدهن * فى لبن البقر بواسطة الكاسين ، كما تقوم المواد البروتينية بدور عوامل استحلاب فى اللثى الطبيعية (العصارة اللبنية فى النباتات الكاوتشوكية) .

وبفضل ارتفاع ثبات المستحلب عند تشكل طبقات متراصة على السطح الفاصل بين الأطوار فان المستحلبات ذات الجسيمات الأكبر من جسيمات المحاليل الغروانية العادية يمكن أن تكون مستحلبات ثابتة أيضا . وكثيرا ما تكون أبعاد جسيمات المستحلبات من مرتبة 10^{-5} سم وأكثر وعندئذ يمكن تمييزها فى الميكروسكوب العادى . وهكذا تبلغ وسطيا أبعاد جسيمات الدهن فى لبن البقر $\times 10^{-5}$ سم . يمكن أن تلعب بعض المواد الصلبة الذرورية دور عوامل استحلاب فى المستحلبات الأضخم تشتتا . ويقوم عمل هذه المواد فى أغلب الأحيان على تبللها الانتقائى بأحد الأطوار (وسط التشتت) ثم تمتز بفضل ذلك على السطح الفاصل بين الطورين حيث تتبلل بمادة وسط التشتت وتحاصر كليا جسيم المستحلب من الخارج . وهنا تستعمل المواد الأيدروفيلية

* يوجد الدهن فى جسيمات هذا المستحلب فى حالة سائل مفرط التبريد .

من أجل تثبيت المستحلبات O—W فى حين تستخدم المواد الأيدروفوبية لتثبيت المستحلبات W—O (تكون المواد الأيدروفوبية ، كقاعدة عامة، أوليوفيلية أيضا أى أنها تتبلل بالزيوت) .

تنتمى إلى المواد الأيدروفيلية الطباشير وأنواع الطين المختلفة والجبس والزجاج كما ينتمى إلى المواد الأيدروفوبية السناج وكبريتيدات أو يوديدات الرصاص أو الزئبق والمواد العضوية ، التى تشكل فى الزيت صولات ليوفيلية وهلم جرا .

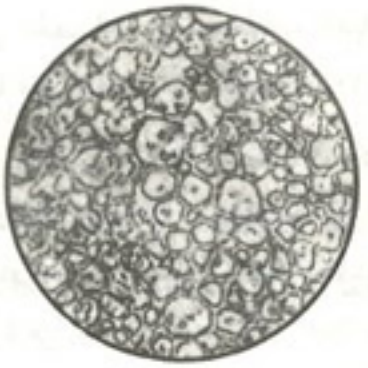
عندما تختلف كثافة الطورين اختلافا قويا فى المستحلبات الضخمة التشتت والضعيفة التركيز تستطيع الجسيمات إما أن تطفو على السطح أو ترسب على القعر . ولكن بامكانها هنا أيضا أن تحافظ على بنية المستحلب حيث تشكل مستحلبا أكثر تركيزا (مثال ذلك ترويق القشدة فى اللبن) .

وفى المستحلبات الشديدة التركيز يبقى وسط التشتت غالبا على شكل طبقة رقيقة فقط بين جسيمات المستحلب . وهنا تحول المتانة الميكانيكية للطبقة دون اندماج الجسيمات ببعضها البعض . وتقترب هذه الجسيمات يتماسكها حتى من الأجسام الصلبة أى أن لها القدرة على الاحتفاظ بشكلها (أى أنها لا تسيل) .

ويمكن الحصول فى هذا الشكل مثلا على مستحلب البنزول فى الماء والذى يحوى ٩٠ — ٩٥ ٪ بنزول (مع عامل استحلاب فعال) .

قد يختلف الشكل الهندسى للجسيمات فى المستحلبات الشديدة التركيز إختلافا كبيرا عن الشكل الكروى . فمن الممكن الحصول مثلا على مستحلب من البارافين فى الماء يصل تركيز البارافين فيه إلى ٩٩٪ . فلو حافظت جسيمات البارافين هنا على شكلها الكروى لما كان بالإمكان بلوغ مثل هذه الدرجة من التركيز . وهذا يدل على سهولة تحوير شكل جسيمات المستحلب . وتعرض على الشكل ١٨٦ صورة دقيقة لمستحلب مركز من الماء فى الكاوتشوك اذ يظهر بشكل جيد التحور القوى لكريات الماء التى تشكل قطاعات مستوية

من السطح . وفى المستحلبات الأخرى الشديدة التركيز يمكن أن تصبح سطوح التماس بين الجسيمات المتجاورة سطوحا مستوية . وتأخذ الجسيمات عندئذ شكل أجسام متعددة السطوح اللامتساوية وتفصل بينها طبقة دقيقة من طور التشتت .



الشكل (١٨٦) مستحلب مركز من الماء فى الكاوتشوك (صورة دقيقة) .

يعرف انقلاب المستحلبات بأنه عملية يصبح بنتيجتها الطور المتشتت فى المستحلب الأصلى وسط تشتت فى مستحلب جديد يتكون أثناء العملية.أما وسط التشتت فى المستحلب الأصلى فيصبح طورا متشتتا فى المستحلب الجديد الناتج ، مثال ذلك تحول مستحلب من النوع W—O إلى مستحلب من النوع O—W وبالعكس . وتحدث مثل هذا الانقلاب أثناء خفق الزبدة .

وبما أن بعض عوامل الاستحلاب أكثر فعالية فى المستحلبات من النوع O—W ، والبعض الآخر فعال فى المستحلبات المعاكسة للأولى أى من النوع W—O ، فان نقل عامل الاستحلاب (فى المستحلب) من نوع إلى آخر يساعد على انقلاب هذا المستحلب . وهكذا فان المستحلب O—W المثبت بصابون صوديومى يمكن أن ينقلب إلى مستحلب من النوع W—O باضافة أملاح الكالسيوم إليه حيث يتكون من جراء ذلك صابون كالسيومى يتطيع بفضل أوليوفيليته أن يثبت بشكل أجود كما رأينا المستحلب W—O .

تلعب النسبة بين حجوم الأطوار دورا هاما أثناء انقلاب المستحلبات . وبالفعل توجد من أجل كل تركيز للمثبت نسبة حدية (حرجة) معينة بين الحجوم . فعند تجاوز هذه النسبة يجب أن يتكون مستحلب من نوع معاكس للأول . ولكن المستحلب الأخير فى حال نشوءه سيكون عادة غير ثابت نظرا لأن المثبت السابق ضعيف الفعالية بالنسبة إليه . ولهذا السبب بالذات

يمكن الحصول على مستحلبات شديدة التركيز بشكل وسط التشتت فيها جزءا صغيرا فقط من الحجم (٥–١٠٪) .

كثيرا ما نصادف مستحلبات مختلفة الأنواع بين المواد الطبيعية المختلفة والمنتجات الصناعية . فالدهون فى اللبن تشكل مستحلبا يثبت بالكازين وبمواد أخرى . كما أن العصارة اللبنية فى النباتات هى فى حالات كثيرة عبارة عن مستحلب ، كاللبن مثلا ، الذى تثبت فيه جسيمات الكاوتشوك المكونة لهذا المستحلب بمواد بروتينية مختلفة .

ان العديد من المنتجات البترولية ، التى يحصل عليها فى عمليات معالجة البترول الخام هى عبارة عن مستحلبات مائية أو بترولية .

وتحضر عمدا بعض المواد والمنتجات على شكل مستحلبات . فلكى يسهل نقل وحفظ البترين (وبعض السوائل الأخرى) يحول هذا الأخير إلى مستحلبات عالية التركيز عبارة عن منتجات صلبة .

هذا ويكون الكثير من المنتجات الغذائية على شكل مستحلبات أيضا .

الباب السادس عشر

طريقة الذرات الموسومة والتأثير الكيميائى للاشعاعات

سندرس فى هذا الباب القضايا المتعلقة بطريقة الذرات الموسومة ، وتفاعلات التبادل النظائرى ، والتأثير الكيميائى للاشعاعات ، وما شابه ذلك مفترضين أن المعلومات الأساسية حول ظواهر الفاعلية الإشعاعية وطبيعة الاشـعاعات والتفاعلات النووية وغيرها معروفة من كتب الفيزياء .

بند ٢٢٨ – طريقة الذرات الموسومة : تعرف طريقة الذرات الموسومة (أو طريقة الدلائل النظائرية) بأنها دراسة للعملية أو المادة تعتمد على استخدام نظائر عنصر معين كدلائل على سير العملية .

وكذرة موسومة يستخدم إما النظير الثابت للعنصر والذى تختلف كتلته عن الكتلة المتوسطة لذرات هذا العنصر فى المركبات الطبيعية أو النظير الذى يتمتع بفاعلية اشعاعية . وتضاف فى العملية مركبات العنصر التى تحوى هذا النظير إما فى حالة نقية أو فى حالة مركزة وتضبط كمية النظير فى مختلف المراحل مما يسمح بتتبع سير العملية . ويفترض عندئذ أن ابدال نظير بآخر لا يسبب تغيرا ملموسا فى خواص المواد المدروسة * . وفى الدراسات الكيميائية ترتبط طريقة الذرات الموسومة فى أغلب الأحيان بعمليات التبادل النظائرى (البند ٢٢٩) .

ظهرت هذه الطريقة بنتيجة استخدام العناصر المشعة الطبيعية كدلائل

* ليس هذا الفرض دقيقا تماما خاصة بالنسبة إلى نظير الايدروجين وذلك لأن ثابت التوازن وسرعة التفاعل قد يتغيران تغيرا ملحوظا (انظر الجدول ٦١) .

عند دراسة العمليات المختلفة . وقد طبقها بنجاح ف . بانث وج . هيفش (١٩١٣) وف . سبيتسن (١٩١٧) .

وفيما بعد ، أصبح من الممكن بفضل اتقان عملية تجزئة نظائر بعض العناصر الحصول على مركبات مختلفة تحوى العنصر المعنى على شكل نظير واحد (أو أن يكون العنصر غنيا بهذا النظير على الأقل) ثم استخدام هذه المركبات من أجل دراسة سير العملية . ونذكر بشكل خاص أن الأيدروجين الثقيل (الديوتريوم deuterium) قد استخدم على نطاق واسع نظرا للاختلاف الكبير نسبيا بين قيمة كتلة كل من النظير الخفيف والثقيل للأيدروجين . يستخدم النظير O^{18} لدراسة سلوك الأكسيجين كما يستخدم النظير C^{13} لدراسة الكربون والنظير N^{15} لدراسة النتروجين . بيد أنه بالنظر إلى الاختلاف الضئيل نسبيا بين قيم كتل نظائر هذه العناصر فانه يصعب جدا فصل النظير فى حالة نقية ، لذا لا تستخدم عادة النظائر النقية وانما تستخدم أجزاء (fractions) غنية بها فقط .

تطورت طريقة الذرات الموسومة فيما بعد عندما أصبح بالإمكان الحصول صناعيا على نظائر جديدة مشعة وعلى العناصر (الصوديوم والكلور والبروم والكبريت والفوسفور وغيرها) التى نظائرها الطبيعية غير مشعة . ونقد أدى ذلك إلى زيادة عدد العناصر المستخدمة فى طريقة الذرات الموسومة كما ساعد أيضا فى حالات كثيرة على رفع دقة وحساسية الطريقة وذلك لأن وجود النظير المشع يمكن اكتشافه بطرق سهلة عادة حتى ولو كان تركيزه ضئيلا جدا . وهذه المزايا هامة جدا للدرجة أن نظير الأيدروجين المشع والمحضر صناعيا — التريتيوم — قد تم استخدامه أيضا إلى جانب الديوتريوم .

تدرج فى الجدول ٦٠ القيم الخاصة ببعض النظائر الشائعة الاستعمال والعائدة لعناصر مختلفة. وتطبق طريقة الذرات الموسومة فى الأبحاث الكيميائية على نطاق واسع وفى مختلف المجالات . فبواسطتها يدرس التأثير المتبادل بين المواد الحفازة والمواد المتفاعلة وكذلك بناء الجزيئات وآلية

الجدول ٦٠

خواص بعض النظائر المشعة

العدد الذرى للعنصر	النظير	نوع الاشعاع	عمر النصف		الطاقة ، MeV جسيمات β (أعظمية)	الطاقة ، MeV أشعة γ
١	^{3}H	$\beta-$	١٢,٤٦	سنة	٠,٠١٧٩٥	لا يوجد
٦	^{11}C	$\beta+$	٢٠,٤٢	دقيقة	٠,٩٥	لا يوجد
٦	^{14}C	$\beta-$	٥٥٦٨	سنة	٠,١٥٥	لا يوجد
١١	^{24}Na	$\beta-$، γ	١٤,٩٧	ساعة	*١,٣٩٠	٢,٧٥—١,٣٧
١٥	^{32}P	$\beta-$	١٤,٢٩٥٢	يوم	١,٧٠٨	لا يوجد
١٦	^{35}S	$\beta-$	٨٧,١	يوم	٠,١٦٩١	لا يوجد
١٩	^{42}K	$\beta-$، γ	١٢,٤٤	ساعة	٣,٥٨	١,٥١
٢٠	^{45}Ca	$\beta-$	١٥٢	يوم	٠,٢٥٤	لا يوجد
٢٥	^{59}Fe	$\beta-$، γ	٤٥,١	يوم	*٠,٤٦٢	١,٢٨، ١,١٠
٢٧	^{60}Co	$\beta-$، γ	٤,٩٥	سنة	٠,٣٠٦	١,٣٣، ١,١٧
٣٠	^{65}Zn	$\beta+$، γ	٢٥٠	يوم	٠,٣٢٥	١,١٢
٣٥	^{82}Br	$\beta-$، γ	١,٤٩٥	يوم	٠,٤٤٧	١,٤٥—٠,٢٥
٣٨	^{90}Sr	$\beta-$	١٩,٩٠	سنة	٠,٦	لا يوجد
٥٣	^{128}I	$\beta-$، γ	٢٤,٩٩	دقيقة	٢,٠٢	٠,٤٢٨
٥٣	^{130}I	$\beta-$، γ	١٢,٦	ساعة	١,٠٣	٠,٧٤—٠,٤٢
٥٣	^{131}I	$\beta-$، γ	٨,١٤٠٩	يوم	*٠,٦٠٨	٠,٧٢—٠,٠٨
٥٥	^{137}Cs	$\beta-$، γ	٣٣	سنة	٠,٥٢٣	٠,٦٦
٥٦	^{140}Ba	$\beta-$، γ	١٢,٨٠	يوم	١,٠	٠,٥٤—٠,٠٣

* تنطلق بكمية قليلة جسيمات $\beta-$ ذات طاقة أكبر .

التفاعلات الكيميائية والتأثير المتبادل بين المحلول والراسب كما تدرس أيضا عملية الانتشار فى الأجسام الصلبة ومختلف العمليات التى تجرى فى الأجسام النباتية والحيوانية . ولقد وضع ا. نيسميانوف بالاعتماد على تطبيق النظائر المشعة طرقا جديدة لتعيين ضغط البخار المشبع للمواد النقية والضغوط الجزئية لبخار المحاليل ، وتمكن هذه الطرق من تعيين القيم الصغيرة جدا لهذه الضغوط مثل 10^{-5} — 10^{-12} مم زئبق وحتى القيم الأقل من ذلك . وفى الوقت الحاضر يزداد تطبيق طريقة الذرات الموسومة فى الأبحاث الجارية فى مختلف فروع العلم والتكنيك وذلك بفضل توفر النظائر المشعة المحضرة اصطناعيا من بعض العناصر . وتستخدم هذه الطريقة من أجل مراقبة سير العمليات الصناعية وللتحكم بنوعية المنتجات كما يستعان بها أثناء أتمتة الصناعة وتستخدم أيضا فى الطب والزراعة .

وبالإضافة إلى استخدام النظائر المشعة كذرات موسومة فإنها تستخدم أيضا فى الوقت الحاضر كمصدر للإشعاع فى الصناعة وذلك من أجل الكشف الإشعاعى على السلع الفلزية وفى أجهزة التحكم والقياس وتستخدم فى الكيمياء أيضا من أجل إثارة بعض التفاعلات ، خاصة عمليات البلمرة ، دون رفع درجة الحرارة ولمنع حدوث الكهربة الاستاتية فى الصناعة (المؤينات المشعة radioactive ionizers) وتستخدم فى الطب لعلاج الأورام الخبيثة ولتعقيم المستحضرات المختلفة وغيرها .

ينبغى أثناء العمل بالنظائر المشعة التقيد تقيدا تاما بقواعد استعمال المواد المشعة واتخاذ جميع الاحتياطيات الضرورية آخذين بعين الاعتبار التأثير الضار للإشعاع على الجسم واحتمال حدوث تغيرات كيميائية مختلفة وتفكك الروابط الكيميائية فى المواد المعرضة للإشعاع .

بند ٢٢٩ — تفاعلات التبادل النظائرى : تعرف تفاعلات التبادل النظائرى بأنها التفاعلات التى يحدث فيها فقط تبادل النظائر بين المواد المتفاعلة وينجم عن ذلك أن نواتج التفاعل ، التى تكون متساوية من حيث التركيب الكيميائى مع المواد الأصلية ، تصبح مختلفة معها بالتركيب النظائرى.

تدخل المواد التى تحتوى على نظائر مختلفة لعنصرما فى تفاعل تبادل بالنظائر فى ظروف معينة . فإذا أذبنا كلوريد الايدروجين العادى: HCl فى الماء الثقيل D_2O ، ثم فصلنا هذين المكونين من جديد تبين أن كلا منهما يحتوى على نظيرى الايدروجين بنسب معينة . إذن يحدث بين هذين المكونين فى المحلول تبادل نظائرى يمكن تمثيله بالمعادلتين التاليتين :

$$HCl + D_2O \rightleftarrows DCl + HDO \qquad HCl + HDO \rightleftarrows DCl + H_2O$$

ولقد بينت التجارب المماثلة ، التى أجريت على مركبات أخرى ، أنه عند خلط الماء الثقيل مع الكحول الميثيلى لا يدخل فى التبادل سوى الايدروجين الايدروكسيلى لهذا الأخير :

$$D_2O + CH_3OH \rightleftarrows HDO + CH_3OD$$

وفى خلائط الماء الثقيل مع حامض الخليك يدخل فى التبادل الايدروجين الكربوكسيلى فقط :

$$D_2O + CH_3COOH \rightleftarrows HDO + CH_3COOD$$

أما الأيدروجين المرتبط مباشرة بالكربون فى جزيئات هذه المواد ، فلا يدخل فى التبادل . ولقد تم الحصول على نتائج مماثلة فى حالات أخرى أيضا . كما تبين أن ذرات الايدروجين القادرة على التبادل فى مركبات مختلفة هى فقط الذرات التى تستطيع ، ولو بدرجة ضعيفة جدا ، أن تنفصل على شكل ايونات H^+ (كما يحدث مثلا فى الكحول الميثيلى استنادا إلى التفاعل $CH_3OH \rightleftarrows CH_3O^- + H^+$) أو فى تركيب الأيونات OH^- *.

ولا تجرى تفاعلات التبادل النظائرى فى المحاليل فحسب بل وفى جمل أخرى أيضا . فقد يحدث تبادل ذرات الايدروجين فى الطور الغازى عند درجة حرارة مرتفعة . مثال ذلك :

---

* من المحتمل هنا أن تلعب دورا ايضا قدرة ذرة الاكسيجين فى هذه الجزيئات على ضم ايون الايدروجين وتشكيل الايون $CH_3OH_2^+$ مثلا .

$$H_2 + 2DI \rightleftarrows D_2 + 2HI \qquad (a)$$

إن تفاعلات التبادل معروفة أيضا عند الأكسيجين والنتروجين والكربون وغيرها من العناصر .

ومن الطبيعى أن استخدام هذا النظير أو ذاك لا يعطى المادة قدرة جديدة على تبادل الذرات . واذا حدث التبادل النظائرى فى هذه الظروف فان ذلك يعنى أن جسيمات المادة تستطيع بوجه عام أن تتبادل مع الوسط المحيط ذرات ذلك العنصر . وفى حال استخدام نظير معين يمكن اكتشاف مثل هذه القدرة ودراسة عملية التبادل وقياس سرعتها وغيرها من البارامترات الأخرى . وتسمح طريقة التبادل النظائرى بدراسة حركية ذرات العنصر فى مواد مختلفة وعند ظروف مختلفة والتعبير عن هذه الحركية كميا .

تتعلق أساسا تفاعلات التبادل النظائرى بنفس العوامل التى تتعلق بها التفاعلات الكيميائية العادية . ويكون السير التلقائى لتفاعلات التبادل النظائرى متجها دوما نحو بلوغ حالة التوازن الثابت الذى يوافق الشروط العامة لتوازن الجمل الثرموديناميكية (مثلا ، إن شرط التوازن عند درجة حرارة ثابتة وتحت ضغط ثابت هو أن تكون طاقة جيبس أصغرما يمكن) . وتتعلق سرعة تفاعل التبادل النظائرى بكل من تركيز المواد المتفاعلة ودرجة الحرارة وطاقة التنشيط وبعوامل أخرى أيضا ، كما يمكن تغيير هذه السرعة عن طريق استخدام مواد حفازة مناظرة أو تغيير درجة الحرارة أو التركيز .

إن التوازن فى تفاعلات التبادل النظائرى يوافق توزعا لكل نظير بين جزيئات المواد المتفاعلة حيث يكون هذا التوزع معينا بالنسبة إلى الظروف المعنية . فى التفاعل (a) مثلا يوافق التوازن توزعا معينا لذرات الديوتريوم والبروتيوم (أى النظير الخفيف للايدروجين الذى يساوى عدده الكتلى الواحد) بين جزيئات كل من الأيدروجين ويوديد الأيدروجين ويعبر عن هذا التوزع بثابت التوازن :

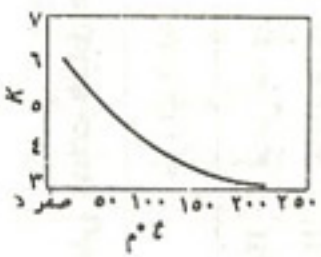
$$K_c = \frac{p_{D_2}\, p^2_{HI}}{p_{H_2}\, p^2_{DI}}$$

كان يعتقد فى أيام اكتشاف ظاهرة النظائر أن هذه الأخيرة متساوية تماما فى الخواص الكيميائية . وكان من المفروض عندئذ أن يساوى ثابت توازن أى تفاعل من تفاعلات التبادل النظائرى الواحد مهما كانت الظروف. ولكن فى الحقيقة أن ثوابت التوازن فى هذه التفاعلات وان كانت قريبة من الواحد إلا أنها تختلف عنه (الجدول ٦١) بدرجة قليلة (تختلف من تفاعل إلى آخر) .

والواقع أن الخواص الكيميائية للذرات ، كما أشرنا فى البندين ١٣ و ١٤ ، وإن كانت تتعين أساسا بشحنة نواة الذرة إلا أنها تتعلق بدرجة ضعيفة جدا بكتلة هذه الذرة أيضا (الأثر النظائرى) . وهذا التباين فى الخواص لا يتعدى عند أغلبية العناصر حدود دقة أو حساسية طرق البحث العادية وهو يظهر فقط فى حال استخدام طرق أكثر دقة . إلا أن التباين فى الخواص قد يظهر بشكل أقوى عند العناصر الخفيفة وخاصة الأيدروجين (نظرا للاختلاف النسبى الكبير فى قيم كتلة نظائر الأيدروجين) . هذا ويمثل الشكل ١٨٧ العلاقة بين ثابت توازن التفاعل

$$NH_3 + HD \rightleftarrows NH_2D + H_2$$

ودرجة الحرارة .



الشكل (١٨٧) علاقة ثابت توازن التفاعل $NH_3+HD \rightleftarrows NH_2D+H_2$ بدرجة الحرارة .

تستخدم تفاعلات التبادل النظائرى فى بعض عمليات فصل أو تركيز النظائر وفى طريقة الذرات الموسومة .

وهكذا يمكن بواسطة نظير الأكسيجين O^{18} دراسة التبادل بذرات الأكسيجين بين الأكسيد البلورى والأكسيجين الغازى ومن ثم يمكن عن طريق ذلك دراسة حركية الأكسيجين فى الأكاسيد المختلفة (والأملاح) .

وكان من نتيجة دراسة هذه العمليات أن ثبت أن MnO_2 يظهر قدرة

ثوابت التوازن لبعض تفاعلات التبادل النظائرى

التفاعل	ظروف التبادل	النظائر المتبادلة	T°K	ثابت التوازن K
$H_2 + D_2 \rightleftarrows 2\,HD$	تفاعل غازى	H,D	٢٩٨	٣,٢٦
$H_2 + T_2 \rightleftarrows 2\,HT$	تفاعل غازى	H,T	٤٠٠–٣٠٠	٢,٨٧
$HD + H_2O \rightleftarrows HDO + H_2$	غاز – سائل	H,D	٢٩٨	٣,٨٧
$HD + H_2O \rightleftarrows HDO + H_2$	تفاعل غازى	H,D	٢٩٨	٣,٦٢
$D_2 + H_2O \rightleftarrows D_2O + H_2$	غاز – سائل	H,D	٢٧٨	١١,١٠
$HD + NH_3 \rightleftarrows NH_2D + H_2$	تفاعل غازى	H,D	٢٩٨	٥,٨٣
$HDO + NH_3 \rightleftarrows NH_2D + H_2O$	تفاعل غازى	H,D	٢٩٨	١,٦١
$2DI + H_2 \rightleftarrows D_2 + 2HI$	تفاعل غازى	H,D	٣٠٠	١,١٠٩
$2H_2{}^{18}O + C^{16}O_2 \rightleftarrows C^{18}O_2 + H_2{}^{16}O$	غاز – سائل	$^{16}O,^{18}O$	٢٩٨	١,٠٩٠
$^{30}SiF_6{}^{2-} + {}^{28}SiF_4 \rightleftarrows {}^{28}SiF_6{}^{2-} + {}^{30}SiF_4$	غاز – محلول	$^{28}Si,^{30}Si$	٣٠٠	١,٠٠٢
$^{118}SnCl_6{}^{2-} + {}^{120}SnCl_4 \rightleftarrows {}^{120}SnCl_6{}^{2-} + {}^{118}SnCl_4$	غاز – محلول	$^{120}Sn,^{118}Sn$	٣٠٠	١,٠٠٠٢٥

على التبادل بالأكسيجين عند درجة ٢٠٠°م كما تظهر هذه القدرة عند MgO فى الدرجة ٣٦٠°م وعند NiO فى الدرجة ٦٠٠°م وعند الكوارتز فى الدرجة ٨٠٠°. وتدل مثل هذه الحركية عند ذرة الأكسيجين على أن الأكسيد يتمتع فى تلك الظروف بقدرة على التفكك (وان كانت ضعيفة جدا) وان التوازن بين الاكسيد والأكسيجين ذوطابع دينامى فى هذه الظروف. ومن الأسهل أن تدخل بعض الأكاسيد فى تبادل بذرات الأكسيجين مع أبخرة الماء وليس مع الأكسيجين الغازى . ويفسر ذلك ، على ما يبدو ، بأن التوازن الدينامى فى عمليات إماهة الأكاسيد يتحقق بسهولة أكبر منها فى عمليات تفككها. فأكسيد الألومنيوم Al_2O_3 مثلا يتبادل ذرات الأكسيجين مع بخار الماء عند درجة حرارة الغرفة فى حين أنه يتبادل هذه الذرات مع الأكسيجين الغازى ابتداء من الدرجة ٣٦٠–٦٠٠°م فقط (تبعا لنوع Al_2O_3).

بند ٢٣٠ – التأثير الكيميائى لأشعة رونتجن والاشعاعات النووية : تدخل دراسة هذه المسائل ضمن نطاق الكيمياء الإشعاعية (radiation chemistry)*. وتهتم الكيمياء الإشعاعية بدراسة التأثير الكيميائى للإشعاعات ذات الطاقة الكبيرة ، كالإهتزازات المغنطيسية الكهربائيةالعالية التردد (كأشعة رونتجن وأشعة – γ) ، وكذلك الجسيمات ذات الطاقة الكبيرة (كالألكترونات والنيوترونات والبروتونات والجسيمات – α وغيرها) . ولقد تركز اهتمام خاص حول هذه المسائل فى الآونة الأخيرة نظراً لتطور الفيزياء النووية .

وتهتم الكيمياء الضوئية (البند ٢٠٨) بدراسة التفاعلات الكيميائية المثارة بالضوء المرئى أو بأشعة مابعد البنفسجى أوالأشعة دون الأحمر أى عمليا الاهتزازات التى يتراوح طول موجتها من ١٠٠٠ إلى ١٠٠٠٠ Å . وتبلغ طاقة هذه الاهتزازات حوالى ١,٢ – ١٢ الكترون – فلط . فعند امتصاص

* يجب التمييز بين الكيمياء الاشعاعية والراديو كيمياء (radiochemistry) فهذه الاخيرة فرع من الكيمياء مخصص لدراسة الخواص الكيميائية والفيزيائية الكيميائية العناصر والذرات المشعة وطرق فصلها وتركيزها واستخدامها فى الابحاث المختلفة .

هذه الإشعاعات تشتد الحركة الدورانية للجزيئات أو يشتد اهتزاز الذرات والمجموعات الذرية ، التي يتألف منها الجزيء حيث يمكن أن تثار الكترونات الطبقات الخارجية للذرات . وقد يحدث انفصال الألكترونات الأضعف إرتباطاً تحت تأثير إشعاعات ذات طول موجة أقل من السابقة . وخلافاً لذلك فإن الكترونات الطبقات الداخلية للذرة هي التي تثار أو تنفصل عندما تمتص الذرة أشعة رونتجن التي تتمتع بطاقة أكبر بكثير من طاقة الأشعة الأخرى. ولهذا فإن التأثير الكيميائي لأشعة رونتجن يختلف كثيراً بطبيعته عن تأثير الضوء المرئي أو أشعة ما بعد البنفسجي أو الأشعة دون الأحمر .

تتمتع أشعة رونتجن بتأثير كيميائي شديد يظهر في أغلب الأحيان في العمليات الثانوية . أما العمليات الأولية فهي عمليات انفصال الإلكترونات ، التي يصحبها غالبا تحطيم الروابط بين الذرات في الجزيئات حيث تتشكل من جراء ذلك شقوق حرة وذرات غير مشبعة تكافؤيا . وغالبا ما تؤدي التحولات اللاحقة إلى ظهور إهتزازات كهربائية مغنطيسية من المجال مابعد البنفسجي أو مجال الجزء المرئي حيث تنجم عن تأثيرها تفاعلات كيميائية ضوئية جديدة . وقد يسبب تشكل الشقوق الحرة والذرات سلسلة أخرى من التحولات اللاحقة .

لندرس مثلا تأثير أشعة رونتجن على الماء والمحاليل المائية . ان تعريض الماء النقي لأشعة رونتجن لا يؤدي إلى الحصول على أية مواد جديدة ، إلا أن وجود شوائب من المواد المذابة خاصة أكسيجين الهواء قد يؤثر تأثيراً ملموسا على هذه النتيجة .

تنشط جزيئات الماء تحت تأثير أشعة رونتجن حيث يتشكل ، على مايبدو ، من جراء ذلك الإيدروكسيل الحر $OH^{\cdot}$ وذرة الإيدروجين $H^{\cdot}$ (وليس الإيونات) وذلك حسب التفاعل

$$H_2O = H^{\cdot} + OH^{\cdot}$$

ويتحد قسم منها مكوناً من جديد جزيئات الماء

$$H^{\cdot} + OH^{\cdot} \longrightarrow H_2O$$

إلا أن قسما منها يستطيع التفاعل بطريق آخر حسب التفاعلات الآتية :

$$H^{\cdot} + H^{\cdot} = H_2$$
$$OH^{\cdot} + OH^{\cdot} = H_2O_2$$
$$OH^{\cdot} + H_2O = H_2O + H^{\cdot}$$
$$H^{\cdot} + H_2O_2 = H_2O + OH^{\cdot}$$

وبنتيجة التفاعلين الأخيرين تتفكك جزيئات H_2 وبيروكسيد الأكسيجين H_2O_2 التي تكونت من جراء التفاعلين الأولين وتشكل الماء من جديد . وعندما يستمر التعريض للإشعاع فترة طويلة ، فإن قسما ما من جزيئات بيروكسيد الأيدروجين يستطيع التفكك معطياً ذرات الأكسيجين ، إلا أن قسما كبيراً من هذه الذرات يشكل ماء عند تفاعله مع ذرات الأيدروجين . وبنتيجة هذه التحولات المتتابعة يبقى الماء على حاله دون أن يتغير تركيبه .

يتحقق في الماء أثناء التعريض للإشعاع تركيز ثابت ما للأيدروجين وبيروكسيد الأيدروجين ، وهذا التركيز ضئيل جدا يبلغ حوالى عدة ميكرومولات في اللتر ، وهو يتعلق بشدة التعريض للإشعاع .

إن وجود مواد مذابة في الماء يرفع عادة هذا التركيز الثابت . وعندئذ تتأكسد أو تختزل بعض المواد المذابة كما تتفكك المواد العضوية وتعطى الأيدروجين وثاني أكسيد الكربون . يزداد التركيز الثابت للأيدورجين وبيروكسيد الأيدروجين مثلا عندما تذاب كميات قليلة من بيروميد أو يوديد البوتاسيوم في الماء . ولكن لا يلاحظ عندئذ إنفصال البروم أو اليود .

إن أسباب ارتفاع التركيز الثابت للأيدروجين وبيروكسيد الأيدوجين تحت تأثير أيونات البروم أو اليود هي ، على ما يبدو ، عامة بالنسبة إلى العديد من المواد السهلة التأكسد أو الاختزال . وهكذا تتفاعل أيونات البروم مع الشقوق . OH مكونة أيونات الأيدروكسيل وذرات حرة من الهالوجين :

$$Br^{-} + OH^{\cdot} = Br^{\cdot} + OH^{-}$$

وعند تفاعل ذرات الهالوجين مع ذرات الأيدروجين (وليس مع جزيئاته) تتحول إلى أيونات من جديد :

$$H^{\cdot} + Br^{\cdot} = H^{+} + Br^{-}$$

كما تشكل الأيونات H^{+} و OH^{-} جزيئات من الماء :

$$H^{+} + OH^{-} = H_2O$$

ويتحد قسم من ذرات البروم مكوناً جزيئات Br_2

$$Br^{\cdot} + Br^{\cdot} = Br_2$$

مما يؤدى إلى حدوث تحولات أخرى

$$Br_2 + H^{\cdot} = Br^{\cdot} + H^{+} + Br^{-}$$

ومن المحتمل أن يحدث إلى حد ما تفاعل ذرات البروم مع أيونات الأيدروكسيل حيث تتكون من جراء ذلك أيونات تحت البروميت BrO^{-} إلا أن هذه الأيونات الأخيرة تتحول من جديد أثناء العمليات الثانوية إلى أيونات Br^{-} . وتتجدد أيونات البروم بنتيجة التحولات والعمليات المشار إليها أعلاه غير أن التركيز الثابت للأيدورجين وبيروكسيد الأيدروجين يصبح أعلى عندئذ . هذا ويبدو أن المواد المذابة الأخرى القادرة على التأكسد أو الاختزال بسهولة تؤثر بصورة مماثلة أيضاً .

إذا استخدما أشعة أغنى بالطاقة ، فإن التركيز الثابت للأيدروجين يزداد عندئذ وقد ينطلق الأيدروجين الحر ويتفكك بيروكسيد الأيدروجين مطلقاً الأكسيجين (هذا يتعلق بجهد الأكسدة والاختزال للوسط) . ويدل هذا المثال على أنه حتى فى جملة بسيطة ، كجملة الماء ، والمحاليل المائية لبروميد البوتاسيوم ، تحدث تحت تأثير أشعة رونتجن مجموعة معقدة جدا من العمليات. وفى حالات أخرى غالباً ما تشترك ذرات الأكسيجين أيضاً فى التفاعلات . ولا تزال حركية هذا التركيب المعقد من التفاعلات غير مدروسة بعد بشكل كاف .

يسمى التفكك الكيميائى للمواد تحت تأثير الإشعاعات النووية بالتحليل

الإشعاعى (radiolysis). إن تعريض الماء والمحاليل المائية لأشعة γ أو لتيار من الألكترونات ذات الطاقة الكبيرة وكذلك التعريض لحد ما لجسيمات α يحدث تأثيراً يماثل بطبيعته تأثير أشعة رونتجن . وبما أن طاقة هذه الأشعة أو الجسيمات أكبر من طاقة أشعة رونتجن فإن تأثيرها على الماء النقى يجعل التركيز الثابت للأيدروجين وبيروكسيد الأيدروجين أعلى منه أثناء تأثير أشعة رونتجن . وهذا يؤدى فى الحالات المناظرة إلى انطلاق الأيدروجين والأكسيجين . وتحت تأثير الإشعاع γ الصادر عن ^{60}Co وما يسببه من تحليل إشعاعى للماء بحث التبادل بالأيدروجين بين الماء والأيدروجين الثقيل المذاب فيه علما بأن طبيعة العملية تتوقف على pH الوسط .

ولقد أدت دراسة التأثير الكيميائى للإشعاعات ذات الطاقة الكبيرة إلى اكتشاف عدد من العلاقات الهامة ، ومن الطبيعى أن تظهر علاقات أبسط نسبياً عند التفاعلات التى تجرى فى الغازات .

وقد تتشكل أيضاً من جزيئات الغاز جسيمات مختلفة مثل الذرات والشقوق والأيونات والجزيئات المثارة ، وذلك أثناء تعريض هذا الغاز لاشعاعات ذات طاقة كبيرة. ويؤدى عادة تشكل الشقوق والأيونات إلى حدوث تحولات كيميائية ثانوية . أما إثارة الجزيئات فقد تؤدى إلى حدوث تفاعلات ثانوية بشرط أن تكون طاقة الإثارة أعلى من الحائل الطاقى للتفاعل .

إن أحد الأفعال البسيطة للتأثير الأولى للجسيمات الغنية بالطاقة على الجزىء يتلخص فى انفصال الكترون من الجزىء وتحول هذا الأخير إلى أيون مشحون بشحنة موجبة .

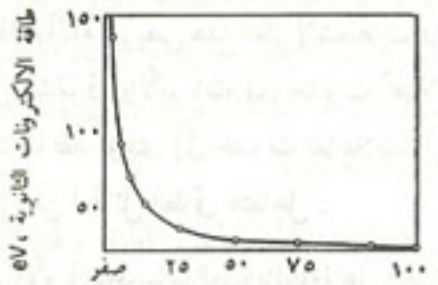
وعندئذ يصرف الجسيم الأولى طاقة على العمليات التالية : قطع الرابطة بين الألكترون والأيون الموجب المتكون، وإعطاء طاقة حركية للالكترون ثم إثارة الأيون المتكون .

وتدرج أدناه بعض بارامترات عمليات تأمين جزيئات الأيدروجين والأكسجين والنتروجين وثانى أكسيد الكربون .

	H_2	O_2	N_2	CO_2
معدل كمية الطاقة المصروفة (eV)	٣٥,٦	٣٢,٣	٣٦,٠	٣٤,١
جهد تأين الجزيئات (eV)	١٥,٤	١٢,٢	١٥,٦	١٤,٤
نسبة الطاقة المصروفة على التأين، ٪	٤٣	٣٨	٤٣	٤٢

يعبر جهد تأين هذه الجزيئات عن كمية الطاقة اللازمة لقطع الرابطة . وتزيد الكمية المتوسطة للطاقة المصروفة أثناء التأين فى جميع الحالات المدرجة بأكثر من مرتين عن طاقة ارتباط الألكترون ، أما القسم المتبقى من الطاقة ، فيصرف بالدرجة الأولى على عمليات الإثارة المختلفة ، وعلى إعطاء الالكترون المنفصل طاقة حركية مرتفعة وأخيراً يتشتت أثناء التصادمات المرنة مع الجسيمات الأخرى أى أنه ينفق على تسخين المادة .

وقد يتمتع الالكترون المنفصل (الثانوى) تبعاً لظروف التأثير المتبادل، بطاقة حركية مختلفة : إبتداء من طاقة الحركة الحرارية للجسيمات فى تلك الدرجة وحتى الطاقة القريبة من طاقة الجسيم المؤثر (الأول) .



كمية الالكترونات الثانوية فى الوحدات الاصطلاحية

الشكل (١٨٨) توزع الالكترونات الثانوية حسب الطاقة (عندما تساوى طاقة الالكترون الاول ١ ميجا الكترون فلط) .

ويمثل الشكل ١٨٨ توزع الالكترونات الثانوية حسب الطاقة وذلك عند انفصالها من جراء تأثير الالكترونات الأولية التى تبلغ طاقتها مليون الكترون فلط (MeV). وتدل هذه المعطيات على أن أغلب الالكترونات المنفصلة يتمتع بطاقة لا تتجاوز ٦ الكترون فلط. وبالنتيجة يستطيع كل جسيم أولى أن يشكل وسطياً من عشرة إلى مائة ألف الكترون ثانوى . ولهذا فإن التفاعل الكيميائى فى أغلب الحالات لا ينجم عن تأثير الجسيم ذى الطاقة الكبيرة وإنما عن تأثير الالكترونات الثانوية (أو أية جسيمات ثانوية أخرى) .

وتستطيع الجزيئات تشكيل أيونات سالبة أيضاً عندما تضم إليها الالكترونات البطيئة .

وقد تثار الجزيئات أيضاً تحت تأثير جسيمات ذات طاقة كبيرة . وبإمكان هذه الجزيئات أن تنحلل جزئياً تبعاً لدرجة الإثارة حيث تعطى عندئذ ذرات أو شقوقا حرة . وكثيراً ما يفوق عدد الذرات والشقوق المتكونة أثناء التعريض للإشعاع عدد الأزواج الأيونية المتشكلة . أما عدد الجسيمات المثارة ، فأكبر بمرتين أو ثلاث مرات تقريباً من عدد الأيونات وذلك لأن كمية الطاقة اللازمة للإثارة أقل من طاقة التأين . وتستطيع هذه الجزيئات الدخول فى تفاعلات كيميائية عندما تكون درجة الإثارة كافية .

وكمثال على ذلك نستعرض تأثير الإشعاعات على الأيدروجين . تحدث التحولات التالية عندما تؤثر الكترونات ذات طاقة كبيرة على جزيئات الأيدروجين :

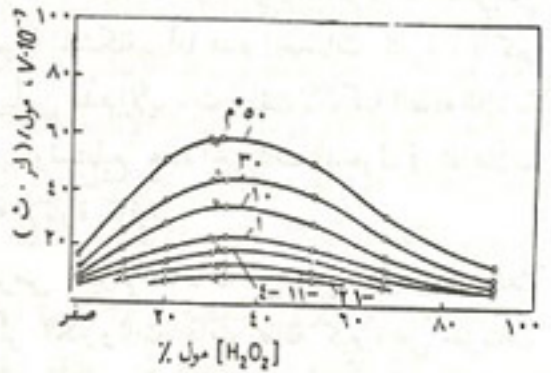
$$H_2 \rightarrow H_2^* \rightarrow H + H$$
$$H_2 \rightarrow H_2^* \rightarrow H + h\nu$$
$$H_2 \rightarrow H_2^+ + \epsilon^-$$
$$H_2 \rightarrow H_2^* \rightarrow H^+ + H + \epsilon^-$$
$$H_2 \rightarrow H_2^* \rightarrow H^+ + H^+ + 2\epsilon^-$$

وبنتيجة هذه التحولات تتكون جزيئات مثارة من الأيدروجين وبروتونات تتمتع بطاقة حركية كبيرة وأيونات موجبة H_2^+ ، كما وتتكون أيضاً بكميات قليلة الأيونات السالبة H_2^- والأيونات H_3^+ . وهذه الأيونات تتكون على ما يبدو حسب التفاعل $H_2 + H_2^+ \rightarrow H_3^+ + H$.

تتطور فى الفترة الأخيرة الدراسات الكمية المتعلقة بحركية التفاعلات الكيميائية الاشعاعية . وكمثال على ذلك سنذكر التفاعل الذى أتينا على ذكره أعلاه ألا وهو تفاعل تفكك بيروكسيد الأيدروجين تحت تأثير إشعاعات ذات طاقة كبيرة فى الأوساط السائلة . وهناك عدد من الأبحاث قام بها بحاثة مختلفون وتختص بدراسة هذا التفاعل . فقد درس كل من ف . تشيرنيخ

وس . بشجيتسكى وج . تيوريكوف حركية تفكك بيروكسيد الأيدروجين فى المحاليل المائية وتحت تأثير الإشعاع ٧ .

وتدل النتائج الحاصلة على أن سرعة التفاعل ترتبط إرتباطاً قوياً بتركيز بيروكسيد الأيدروجين (الشكل ١٨٩) علما بأن السرعة العظمى للتفاعل تعود إلى التراكيز ٣٥–٤٠ ٪ من المولات. وتزداد سرعة التفاعل بارتفاع درجة الحرارة بحيث أن لوغاريتم السرعة يتعلق خطياً بمقلوب درجة الحرارة . وهذا المستقيم ينحنى عند الدرجة ١٠°م نظراً لتأثير الانتشار . تساوى طاقة تنشيط التفاعل الإشعاعى الصرف ٦,٥ كيلو سعر / مول . وهذه القيمة قريبة من طاقة تنشيط التفاعل نفسه عندما يجرى على شكل تفاعل كيميائى ضوئى . كما أن علاقة السرعة بالتركيز أثناء التفكك الكيميائى الضوئى أو التفكك الحرارى لبيروكسيد الأيدروجين تشبه العلاقة نفسها عندما يجرى التفاعل بطريقة إشعاعية . وهذا يدل على أن حركية التفاعل فى جميع هذه الحالات لا تتعلق عملياً بطريقة إثارته وتتعين بطبيعة نمو السلاسل المتفاعلة .



الشكل (١٨٩) علاقة سرعة تفكك بيروكسيد الايدروجين بتركيزه فى محلول مائى (تحت تأثير الاشعاع ٧) وعند درجات حرارة مختلفة .

تطبق طريقة التأثير الإشعاعية أثناء إجراء التفاعلات الكيميائية لأغراض شتى ، فهى تستخدم بصورة رئيسية من أجل إثارة العمليات التى تتمتع بآلية تفاعل متسلسلة . ولقد اطلعنا على هذه الظاهرة أثناء دراسة التفاعلات المتسلسلة وسنتعرض إليها أثناء دراسة عمليات الحصول على البوليمرات وعمليات تحويرها .

تبلغ الحصيلة الطاقية فى أغلب التفاعلات الإشعاعية الصرفة من جزىء إلى خمسة جزيئات تقريباً لكل ١٠٠ الكترون فلط من الطاقة الممتصة ولكن هناك تفاعلات تبلغ حصيلتها ٠,١ و١٥ جزىء لكل ١٠٠ الكترون فلط . وفى الوقت الحاضر توضع فى الكيمياء الإشعاعية طرق تمكن فى حالات معلومة من تنظيم تأثير الإشعاعات حيث ترفع أو تخفض حساسية الجملة المتفاعلة لتأثير الإشعاع فى الاتجاه المطلوب .

وقد تحدث أيضاً تحولات فى النوى الذرية نفسها وذلك تحت تأثير إشعاعات ذات طاقة كبيرة . ويرافق التفاعلات النووية إنطلاق كمية كبيرة جداً من الطاقة حيث تنفصل من الجزيئات (أو من شبكة البلورة) بنتيجة ذلك ذرات أو أيونات تتمتع بطاقة حركية كبيرة . تسمى مثل هذه الذرات بالذرات الساخنة . وهى تستطيع الدخول فى تفاعلات شتى مع الجسيمات المجاورة .

عندما تنتقل الذرة الساخنة فى البلورات فإنها تقتلع فى اللحظات الأولى (حوالى ١٠–١٣ ثانية) الذرات الواقعة على طريقها وتعطيها كميات كبيرة من الطاقة تكفى لانتقالها إلى حالة مثارة ولكى تستطيع هى الأخرى القيام بتأثير مماثل على الذرات المجاورة لها . ويبدو وكأن هذه العملية ذات الطابع المتعاقب تسبب تفكك أو انصهار البلورة فى العنصر الصغير من الحجم وتبرد تدريجياً الذرة الساخنة نظراً لأنها تصرف على هذا العمل قسما كبيراً من طاقتها الفائضة . وبإمكانها أن تنتقل عندئذ مسافة تبعد ١٠٠٠ Å عن نقطة ظهورها . أما الاحتياطى الزائد من الطاقة فى عنصر حجم البلورة ، فينشتت على طول مسير الذرة الساخنة خلال فترة قصيرة (حوالى ١٠–١١ ثانية) إلا أنه يبقى فيه إلى حد ما خلل فى التركيب الأولى والوضع المنتظم للجسيمات .

ومما لا شك فيه أن التطور اللاحق للكيمياء الإشعاعية سيؤدى إلى استخدام أوسع لهذه الطرق الفعالة الجديدة التى تؤثر على العمليات الكيميائية والبيولوجية. فلقد أعطى تطبيق هذه الطرق فى الطب (كالعلاج بأشعة رونتجن والعلاج بالإشعاع) نتائج قيمة جدا فى الوقت الحاضر .

تستطيع أشعة رونتجن (وغيرها أيضاً من الأشعة الغنية بالطاقة) عند تأثيرها على مواد معينة أن تسبب ظهور الضوء المرئى (ظاهرة الضيائية الرونتجينية) . وهكذا يستخدم الكشف بأشعة ورنتجن فى الوقت الحاضر على نطاق واسع فى الطب وفى الصناعة خاصة أثناء فحص نوعية السلع الفلزية وغيرها . وبما أن أشعة رونتجن لاترى بالعين لذا فإنه كى تصبح الصورة مرئية توضع على طريق سير هذه الأشعة لوحات خاصة يغطى سطحها بمواد كيميائية (وضاءة) مؤلفة فى أغلب الأحيان من كبريتيدات الزنك والكادميوم كما تحوى أيضاً إضافات فعالة مختلفة. وتستطيع هذه المواد تحت تأثير أشعة رونتجن أن تظهر الضوء المرئى ، وبفضل ذلك تصبح بالإمكان رؤية مسقط العينة المراد الكشف عنها على اللوحة . هذا وتحدث فى كاينسكوبات (kinescopes) مختلف أنواع الأجهزة التليفزيونية والميكروسكوب الالكترونى وغيرها إثارة مماثلة تحت تأثير حزمة الكترونية موجهة .

لقد وجد للإشعاعات النووية مجال خاص تطبق فيه وهو طريقة التحليل بالفاعلية الإشعاعية . إذ نرى فى عدد من فروع التكنيك الحديث أن المتطلبات نحو نقاوة المواد أشد بكثير من جميع المتطلبات السابقة فى هذا الشأن . فقد ظهر أن الكميات المسموح بها من بعض الشوائب هى فى حدود $10^{-6}-10^{-8}$٪ وحتى أقل من هذه النسبة . وهذه هى الشروط التى يجب أن تتوفر مثلا فى أهم المواد شبه الموصلة والسبائك المقاومة للحرارة وفى المواد التى تستخدم لبناء المفاعلات النووية فى الحالة الأخيرة ينبغى إجراء فحص دقيق لكمية الشوائب التى تتمتع بقدرة عالية على أخذ النيوترونات (B ، Hf ، Cd والعناصر الأرضية النادرة وغيرها) .

لا تتوفر فى طرق التحليل العادية الدقة الكافية لتعيين هذه الكميات. وهنا ظهرت طريقة جديدة تعتمد على تعريض المادة المدروسة لإشعاعات نووية موافقة (كالنيوترونات الساخنة مثلا) حيث تتكون فى المادة من جراء ذلك ذرات تتمتع بفاعلية إشعاعية . فإذا درسنا الإشعاع β الصادر عن هذه الذرات وكذلك طيف الإشعاع γ إستطعنا فى حالات كثيرة أن نعين بدقة عالية نوع وكمية الذرات الغريبة (الشوائب) الموجودة فى المادة .

الباب السابع عشر

البوليمرات والمواد البلاستيكية

بند ٢٣١ ـ تحضير البوليمرات: تتكون اصطناعيا المركبات الجديدة ذات الجزيئات الضخمة إما عن طريق المعالجة الكيميائية (التحوير أوالتعديل) للمواد الطبيعية ذات الجزيئات الضخمة أو عن طريق تخليقها من المواد العادية ذات الجزيئات الصغيرة . ويعتبر الطريق الثانى فى الوقت الحاضر أهم من الطريق الأول وذلك لأنه يمكن من الحصول على تشكيلة غنية من المركبات ذات الجزيئات الضخمة .

تقسم الطرق الاصطناعية لتحضير البوليمرات من المواد ذات الجزيئات الصغيرة إلى طريقتين هما البلمرة (polymerization) والتكاثف المتعدد (polycondensation) . فالبلمرة عملية لا تدخل فيها سوى المواد (المونومرات) التى توجد فى جزيئاتها روابط مضاعفة (أو مجموعات حلقية) . فعلى حساب هذه الروابط (أو من جراء انفتاح الحلقة) تتكون عند جزيئات المادة الأصلية (أو المواد الأصلية) تكافؤات حرة تجعلها تتحد مع بعضها مكونة جزيئات ضخمة .

وفى التكاثف المتعدد تتكون الجزيئات الضخمة بنتيجة التأثير الكيميائى المتبادل بين المجموعات الوظيفية الموجودة فى الجزيئات الأصلية (لمادة واحدة أو مواد مختلفة). ويصحب هذا التأثير المتبادل انفصال جزيئات الماء أو كلوريد الأيدروجين أو النشادر أو غيرها من الجزيئات الصغيرة .

البلمرة : تتصف عمليات بلمرة المونومرات* من الناحية الثرموديناميكية

* سنطلق اسم المونومر على المركب الكيميائى الذى تعطى بلمرته البوليمر المدروس. وبوجه عام تطلق تسمية المونومرات على المركبات الكيميائية التى تستطيع جزيئاتها الاتحاد فيما بينها مكونة جزيئات ثنائية (ديمرات) أو ثلاثية (تريمرات) أو جزيئات أكبر بكثير (بوليمرات) .

بأنه يرافقها انتشار حرارة وانخفاض فى الأنتروبيا . وعلى هذا الأساس تستطيع هذه العمليات السير تلقائيا تحت تأثير العامل الطاقى المقاوم للعامل الأنتروبى (البند ٩٥) . وبما أن تأثير العامل الأنتروبى يزداد نسبيا بارتفاع درجة الحرارة فانه عند درجات حرارة عالية (وتحت الضغط الجوى العادى) يصبح من الممكن ثرموديناميكيا ، بدلا من تشكل البوليمرات ، حدوث العملية العكسية وهى عملية تحطيم (تفكك) البوليمر . وتنخفض هذه الدرجة بوجه عام كلما انخفضت حرارة البلمرة مع إدخال تعديل على التباين فى قيم انتروبيا البلمرة . هذا وتدرج فى الجدول ٦٢ الآثار الحرارية لعمليات البلمرة عند بعض البوليمرات .

تتمتع تفاعلات البوليمرات بحرارة تنشيط كبيرة وهى تجرى عادة إما على شكل تفاعل حفزى أو تفاعل متسلسل .

الجدول ٦٢

الآثار الحرارية ΔH (كيلو سعر/مول) لعمليات بلمرة المونومرات

المونومر	ΔH	المونومر	ΔH
فينيل أسيتات	— ٢١,٣	حامض الميتاكريليك	— ١٥,٨
ميثيل أكريلات	— ١٨,٧	فينيليدين كلوريد	— ١٤,٤
حامض الأكريليك	— ١٨,٥	ميثيل ميتاكريلات	— ١٣,٠
الأيسوبرن	— ١٧,٩	فنيل ميتاكريلات	— ١٢,٣
البيوتاديين — ١ ، ٣	— ١٧,٣	أيسوبيوتيلين	— ١٢,٨
فينيل سيانيد			
(أكريلونتريل)	— ١٧,٣	α— ميثيل — أستيرين	— ٩,٠
الأستيرين	— ١٦,٥		

تعرف درجة البلمرة P بأنها عدد الوحدات البنيوية الموجودة فى جزىء ضخم واحد . ومن الواضح أن درجة البلمرة عند مختلف الجزيئات الضخمة

فى البوليمر ليست متساوية وانما تختلف من درجة إلى أخرى مهما كانت ظروف تحضير هذا البوليمر . ولهذا فان الوزن الجزيئى المعين من المعطيات التجريبية لن يعبر إلا عن القيمة الوسطية لهذا الوزن . يرافق تشكل الأيدروكربونات البـــارافينية العليا ذات البناء العادى حسب التفاعل

$$C_nH_{2n+2} + C_2H_4 \rightarrow C_{n+2}H_{2n+6}$$

وعند درجات حرارة عادية أو مرتفعة قليلا انخفاض فى الجهدين المتساوى الضغط والمتساوى الحجم للجملة وبالتالى يمكن أن يتم تلقائيا دون الحاجة إلى صرف شغل كى تتحقق العملية . وهكذا يتصف تشكل البولى اثيلين بمثل هذه البارامترات الثرموديناميكية تقريبا . فالأثر الحرارى للعملية عند الدرجة ٢٥°م يساوى $\Delta H^\circ = -٢٤,٢$ كيلو سعر لكل مول من المونومر. وعند درجات حرارة مرتفعة فقط ينبغى اجراء هذه العملية ، استنادا إلى البارامترات الثرموديناميكية ، تحت ضغوط كبيرة . غير أن إثارة عملية البلمرة فى أول الأمر تحتاج دوما إلى صرف كمية من الطاقة أو إدخال مكونات فعالة فى الجملة أو إجراء العملية على شكل تفاعل حفزى مع انخفاض مناظر فى طاقة التنشيط .

وهكذا تعرف طرق مختلفة لتحضير البولى اثيلين . ففى أول الأمر كانت طريقة تحضيره الصناعية تتلخص فى إجراء العملية عند درجة حرارة قريبة من الدرجة ٢٠٠°م وتحت ضغط يبلغ ١٢٠٠ — ٢٠٠٠ ضغط جوى على أن يثار التفاعل باضافة كميات قليلة من الأكسيجين . أما فى الوقت الحاضر ، فيحصل على البولى اثيلين بحضور المواد الحفازة تحت ضغط أقل وحتى الضغط الجوى العادى . ولقد تم الحصول على نتائج جيدة فى حال استخدام مادة حفازة هى ثلاثى اثيل الألومنيوم $Al(C_2H_5)_3$ مع رابع كلوريد التيتانيوم $TiCl_4$. وهناك معلومات حول استخدام مادة حفازة مؤلفة من SiO_2 وAl_2O_3 ومحمول عليها أكسيد الكروم، وغيرها. وتبعا لظروف العملية ونوع المادة الحفازة المستخدمة فانه تتكون أنواع من البولى اثيلين تختلف أوزانها الجزيئية

الوسطية ودرجة تفرع سلاسلها ودرجة تبلورها وبالتالى تتمتع بخواص مختلفة .

ومن الممكن الحصول على البولى اثيلين عن طريق تعريض المادة الأصلية للاشعاع γ علما بأنه تبعا للظروف الحرارية وغيرها يمكن أيضا بلوغ درجة بلمرة مختلفة إذ يتكون عندئذ ناتج صلب أو لزج أو سائل .

تتعلق درجة بلمرة الناتج النهائى فى هذه الحالة بطول السلسلة المتفاعلة* وبالتالى تتعلق بالنسبة بين سرعة كل من عملية إثارة السلاسل المتفاعلة وعملية قطعها (البند ٢٠٠) . هذا ومن الممكن ضبط سير التفاعل عن طريق تغيير ظروف اجراء العملية .

تتصف عمليات البلمرة من الناحية الحركية بأنها تفاعلات تتمتع بآلية متسلسلة أو حفزية** . ولقد أكدت أعمال س . ميدفيديف دور الآلية المتسلسلة فى عمليات البلمرة . وتستخدم بعض البيروكسيدات والمواد الحفازة مثل BF_3 أو $AlCl_3$ أو غيرها بمثابة مواد مثيرة (مبادرات initiators) للعملية. فالبعض منها يساعد على تشكيل شقوق ذات تكافؤ حر من جزيئات المونومر بحيث أن البلمرة اللاحقة تحدث عن طريق تشكل شقوق جديدة . أما البعض الآخر ، فيساعد على سير العملية ليس عن طريق تشكل الشقوق وانما من خلال تشكيل أيونات من إشارة معينة . وبناء على ذلك يفرق بين البلمرة الشقية والبلمرة الأيونية مع تقسيم هذه الأخيرة إلى بلمرة كاثيونية وانيونية .

فى التفاعلات الشقية يستخدم كمادة مثيرة للعملية كل من بيروكسيد البنزويل $C_6H_5COOCC_6H_5$ (O O) أوغيره من البيروكسيدات العضوية ومركبات

* ينبغى التمييز بين تعيير السلاسل المتفاعلة وتعيير سلاسل البوليمر. فالاول يختص بآلية التفاعل المتسلسل بينما يتعلق الثانى بناتج التفاعل أى بالبوليمر .

** يستخدم أثناء تحضير البوليمرات بالاضافة إلى عملية البلمرة التى تحدث على شكل تفاعل متسلسل (البلمرة المتسلسلة) نوع آخر من عمليات البلمرة يدعى البلمرة المتدرجة .

آزو والبيروكسيدات اللاعضوية (بيروكسيد الأيدروجين) وفوق الكبريتات وفوق البورات وغيرها . ويشكل بيروكسيد البنزويل أثناء تفككه شقوقا يبدأ بفضلها ظهور سلاسل التفاعل . وكمثال على العملية الشقية نذكر بلمرة بعض مشتقات الأثيلين $CH_2 = CHX$ (حيث X ذرة كلور أوشق أو مجموعة وظيفية مناظرة) . يثار هذا التفاعل بواسطة بيروكسيد مناسب . وبنتيجة التفكك الجزئى للبيروكسيد يتكون فى الجملة المتفاعلة الشق $R^{\cdot}$ الذى يتفاعل مع الجزىء $CH_2=CHX$ الحاوى على رابطة ثنائية وينضم بفضل هذه الرابطة إلى إحدى ذرات الكربون . وعندئذ ينشأ تكافؤ غير مشبع عند الذرة الكربونية الأخرى

$$R^{\cdot} + CH_2 = CHX \rightarrow R - CH_2 - \dot{C}HX$$ (تفاعل المبادرة)

أما الشق الجديد $R - CH_2 - \dot{C}HX$ فيضم جزيئا آخر $CH_2 = CHX$

$$R-CH_2-\dot{C}HX + CH_2 = CHX \rightarrow$$

$$\rightarrow R-CH_2-CHX-CH_2-\dot{C}HX$$ (نمو السلسلة)

ويتكون عندئذ شق جديد أكثر تعقيدا ويستطيع بصورة مماثلة أن يضم جزيئا آخر $CH_2 = CHX$. ويتكون جزىء ضخم من جراء استمرار هذا التفاعل المتسلسل علما بأن العملية تنتهى بقطع السلسلة المتفاعلة ، فقد يحدث هذا القطع مثلا بنتيجة انضمام شق جديد $R^{\cdot}$ إلى مكان التكافؤ غير المشبع :

$$R - (CH_2 - CHX)_n - CH_2 - \dot{C}HX + R^{\cdot} \rightarrow$$

$$\rightarrow R - (CH_2 - CHX)_{n+1} - R'$$ (قطع السلسلة)

وبهدف اثارة العملية على نحو أفضل تضاف فى الآونة الأخيرة إلى الجملة بالإضافة إلى المؤكسدات ، عوامل اختزال معينة تنشط فعل المواد المثيرة للعملية (المبادرات) . وتتلخص المزية الأساسية لمثل هذه المبادرة بالأكسدة والاختزال فى أنها تزيد من سرعة البلمرة . وهذا يسمح باجراء العملية عند درجة حرارة أكثر انخفاضا (بدون خفض سرعتها) مما ينجم عن ذلك ازدياد الوزن الجزيئى الوسطى للناتج . وعلاوة على ذلك ، فان

تقليل الكمية اللازمة من المبادرة غالبا ما يؤدى إلى رفع المقاومة الحرارية للناتج النهائى .

وفى حالات أخرى يمكن تحقيق عملية البلمرة على شكل تفاعل يجرى حسب الآلية الأيونية . وتنتمى إلى المواد الحفازة الكاثيونية بعض المواد مثل BF_3 و $AlCl_3$ وغيرها التى لا تحتوى على مثمن الكترون كامل فى الطبقة الالكترونية الخارجية للذرة المركزية ، ولذا فهى تعتبر مواد الكتروفيلية أى أنها تستطيع أثناء التفاعل مع الجزيئات أن تسحب الالكترونات من هذه الأخيرة . ولهذا فانه عند تفاعل المادة الحفازة مع جزيئات مشتقات الأثيلين الحاوية على رابطة ثنائية تستقطب هذه الرابطة أو تنتقل الجزيئات كلها إلى حالة الكاثيون مما يسهل عملية البلمرة (خاصة فى المحاليل والمستحلبات).

وهكذا تفسر عملية بلمرة الأيسوبيوتيلين بواسطة BF_3 وبحضور بعض المواد الحاوية على الأيدروجين من الشكل HY (HOH مثلا) بأنه فى البداية يجرى التفاعل

$$BF_3 + HY \rightarrow H^+ + (BYF_3)^-$$

ومن ثم التفاعل التالى :

(تفاعل المبادرة)

$$H^+ + CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{|}}{C} \rightarrow CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{|}}{C^+}$$

ويحدث فيما بعد نمو السلسلة المتفاعلة :

(نمو السلسلة)

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{|}}{C^+} + CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{|}}{C} \rightarrow CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{|}}{C} - CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{|}}{C^+}$$

وقد يتم قطع السلسلة عند ضمها لأيون سالب .

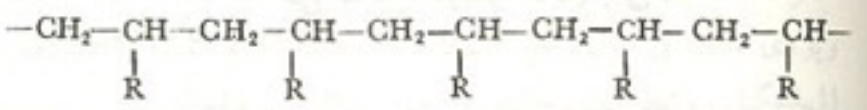
تنتمى إلى البلمرة الأنيونية عمليات بلمرة المركبات الفينيلية ، التى تجرى تحت تأثير الأيونات الأميدية أو محاليل الصوديوم فى النشادر السائل وغيرها .

وبالإضافة إلى مبادرات عملية البلمرة يستخدم أيضا ما يسمى بمنظمات العملية التى تؤثر على طول السلاسل المتكونة . وهناك أيضا مواد لا تعجل العملية وانما تبطئها (مثبطات العملية) .

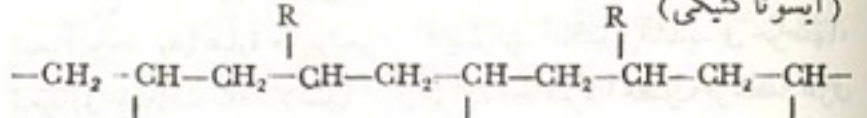
يؤثر التوجيه الفراغى للبديلات (الذرات والهالوجينات والشقوق والمجموعات الوظيفية) المرتبطة بالسلسلة الرئيسية للبوليمر تأثيرا ملموسا على خواص هذا الأخير .

لقد تم فى الوقت الحاضر وضع طرق للبلمرة المنتظمة فراغيا حيث يمكن باستخدامها الحصول على بوليمرات من النوع [-CH_2-CRH-] يتوضع فيها الشق R فراغيا بشكل منتظم معين (البوليمرات المنتظمة فراغيا) . وهناك ثلاثة أنواع من هذه البوليمرات .

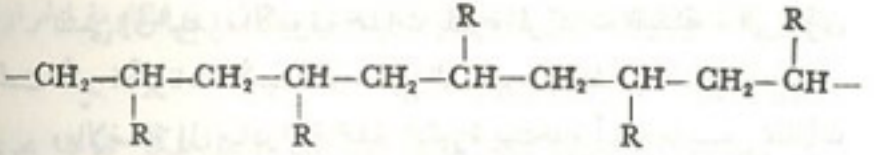
تطلق تسمية البوليمرات الأيسوتاكتيكية على تلك البوليمرات التى يقع فيها البديل فى حلقات مختلفة على جهة واحدة من السلسلة الرئيسية . ويطلق اسم البوليمرات السينديوتاكتيكية على البوليمرات التى يقع فيها البديل فى حلقات مختلفة على جهتين مختلفتين من السلسلة حيث يتناوب عندئذ بشكل منتظم . أما البوليمرات الآتاكتيكية فهى التى يقع فيها الشق على جانبى السلسلة حيث يتوزع عندئذ بشكل غير منتظم . وهكذا فقد تتمتع بوليمرات الأثيلين أحادى الاستبدال $CH_2 = \underset{\underset{R}{|}}{CH}$ (حيث ترمز R إلى شق ما أو ذرة هالوجين) بالبنية التالية :



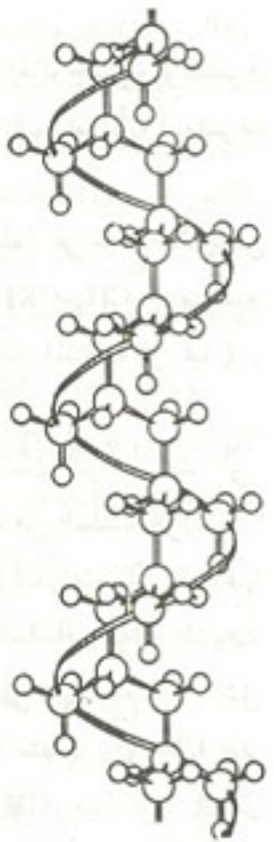
(ايسوتاكتيكى)



(سينديوتاكتيكى)



(آتاكتيكى)



الشكل (١٩٠) نموذج جزىء البول بروبيلين الايسوتاكتيكى.

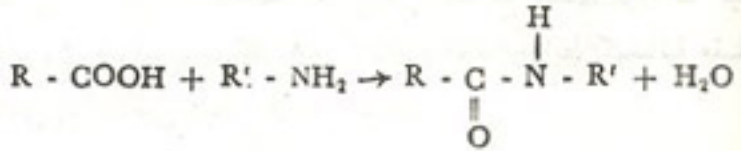
يمثل الشكل ١٩٠ نموذجا لقسم من الجزىء الضخم للبولى بروبيلين الايسوتاكتيكى الذى حصل عليه ناتا لأول مرة . تتمتع سلسلة هذا البوليمر ببناء حلزونى حيث تحتوى كل فتلة فى الحلزون على ثلاث وحدات بنيوية مونومرية .

تملك البوليمرات الايسوتاكتيكية قدرة على التوزع المنتظم لأقسام السلاسل كما أن البوليمر الايسوتاكتيكى يتمتع عند تساوى الظروف الأخرى بدرجة تبلور أعلى منها عند البوليمر السينديوتاكتيكى وبالتالى عند البوليمر الآتاكتيكى . فالبوليستيرين العادى يلين عند ٨٠°م بينما يلين البوليستيرين الايسوتاكتيكى عند ٢٢٠°م . ولقد ثبت فى الوقت الحاضر أن بعض المواد الحفازة ذات النوعية الفراغية تساعد فى عمليات البلمرة على تشكيل البوليمر الايسوتاكتيكى غالبا فى حين يساعد البعض الآخر على تشكيل البوليمر الآتاكتيكى .

يتمتع الكاوتشوك الطبيعى والجاتا – برشا (gutta - percha) بتركيب كيميائى واحد. وهما عبارة عن بوليمرين للايسوبرن. أما التباين الشديد فى خواصهما، فيعود إلى اختلاف بناء سلاسلهما. وفى الوقت الحاضر تم الحصول بواسطة طرق البلمرة النوعية الفراغية للأوليفينات الثنائية على بوليمرات ذات بنية شبيهة

ببنية الجاتا – برشا وعلى بوليمرات أخرى تشبه بنيتها بنية الكاوتشوك الطبيعى .

تطبق البوليمرات المنتظمة فراغيا فى مجالات خاصة نظرا لنوعية خواصها. فمثلا تحضر منها الألياف ذات المتانة العالية . ونذكر على الخصوص أن البولى بروبيلين الايسوتاكتيكى يتمتع بمجموعة جيدة من الخواص الميكانيكية وغيرها . وتلعب البوليمرات المنتظمة فراغيا والمبنية من حلقات تتناوب بشكل منتظم وتعود إلى عدة مونومرات دورا كبيرا فى العمليات البيولوجية أيضا . ففى بعض البروتينات تكون السلاسل مبنية من جزيئات الأحماض الأمينية المختلفة ، التى ترتبط مع بعضها بنتيجة التفاعل بين المجموعات الكربوكسيلية والأمينية الذى يؤدى إلى تشكيل رابطة بولى ببتيدية :



بند ٢٣٢ – البناء الداخلى والخواص الكيميائية الفيزيائية للبوليمرات :

تتعلق خواص البوليمرات بميزات بنائها الداخلى التى تتضمن بالدرجة الأولى نوع الوحدة البنيوية للبوليمر ودرجة البلمرة وبناء السلاسل وكذلك طبيعة وشدة التفاعل بينها . وقد تحتوى الوحدات البنيوية المكونة للبوليمر على مجموعات قطبية من الذرات الأمر الذى يقوى التجاذب المتبادل بين السلاسل ويؤدى خاصة فى حال وجود مجموعات ايدروكسيلية أو ايمينية (NH،OH) إلى تشكيل روابط ايدروجينية بين هذه السلاسل . وقد تحتوى الوحدات البنيوية على روابط ثنائية مما يسهل تشكل الروابط الكيميائية بين السلاسل. هذا وإن التفرعات الجانبية وأبعادها وطبيعة توضعها على طول السلسلة تؤثر جميعها على التفاعل بين السلاسل وعلى درجة التبلور وغيرها .

وترتبط خواص البوليمرات العالية ارتباطا قويا بدرجة البلمرة وبالتالى فهى تعتبر دالة للوزن الجزيئى . وبالإضافة إلى ذلك ، فان العديد من خواص البوليمر يتعلق بتوزع الجزيئات الضخمة حسب الكتلة ، أى يتعلق بدرجة البلمرة المختلفة . ويعبر عن طبيعة هذا التوزع بمنحنيات تشبه المنحنيات المعروضة على الشكل ٢٤ (الصفحة ١٢٥) . ومن الممكن الحصول على بوليمرات تختلف ، تبعا لظروف اجراء عملية البلمرة ، ليس فقط بدرجة البلمرة الكلية وانما تختلف أيضا بتوزع الجزيئات حسب الكتلة . هذا وعندما تختار ظروف البلمرة تبعا لاستعمالات الناتج فانه يمكن الحصول على بوليمر أقل أو أكثر تجانسا فى حجم الجزيئات .

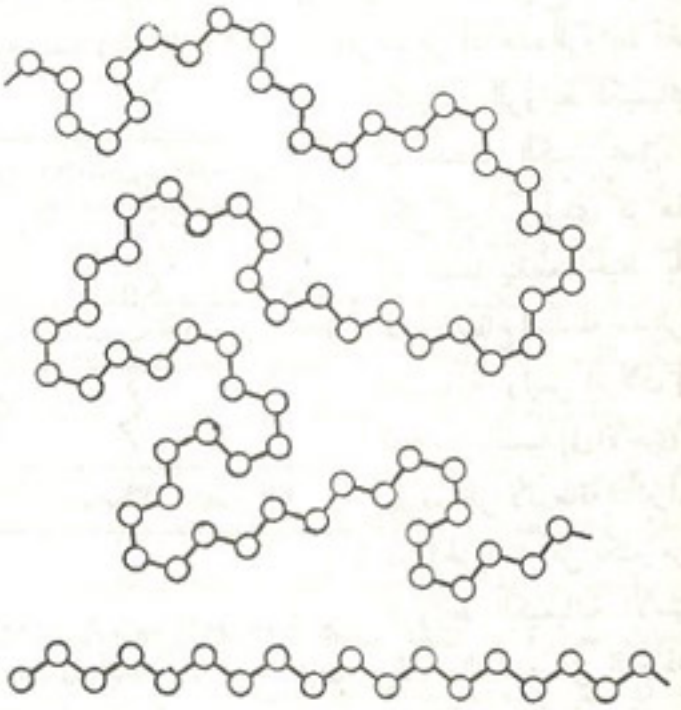
يميز حسب البناء الداخلى للبوليمر بين البوليمرات الخطية (أو المتسلسلة) والبوليمرات الفراغية (أو الشبكية) . وتتألف البوليمرات الخطية من سلاسل طويلة من الجزيئات الضخمة ، التى لا ترتبط مع بعضها بروابط كيميائية متينة . وفى البوليمرات الفراغية يؤدى وجود روابط كيميائية متينة بين السلاسل إلى تشكيل هيكل فراغى موحد .

تتألف السلاسل فى البوليمرات الخطية من عدة مئات وحتى آلاف الحلقات وهى تحوى غالبا تفرعات مختلفة كما هو الحال مثلا فى البولى بروبيلين والبوليستيرين المذكورين أعلاه وغيرهما . وتنتشر هذه التفرعات على طول السلسلة بشكل منتظم نوعا ما . وعلاوة على ذلك ، فقد تكون السلاسل نفسها فى بعض الحالات متفرعة بدرجة أو بأخرى .

تعتبر البوليمرات مواد غير متبلورة . فسلاسل البوليمر تتوزع فى كتلته ، بوجه عام ، بشكل غير منتظم حيث تشكل ما يشبه الحدائل . ولكن يظهر فى العديد من الحالات توجيه قانونى نوعا ما للسلاسل نفسها وانتظام معين للأقسام المستقلة فى السلاسل المتاخمة كما تتجمع السلاسل أيضا فى حزم تحوى كل منها عددا معينا من السلاسل.

إن اتجاهات الروابط البسيطة لذرة الكربون فى سلسلة كهذه تشكل

فى الفراغ زاوية رباعى سطوح (٢٨′ ١٠٩°) وقد تحيد عن ذلك تبعا لنوع الذرات أو الشقوق التى تشبع التكافؤات الأخرى . ولهذا فان الذرات الكربونية فى سلسلة البوليمر لا تقع على خط مستقيم واحد وانما تتوضع بشكل مختلف جدا كما هو مبين على الشكل ١٩١ . وقد تتوضع على قطعة مستقيمة (على مستوى واحد أو على حلزون أو بطرق أخرى) فى حالة خاصة فقط أو فى أقسام مستقلة من السلسلة .

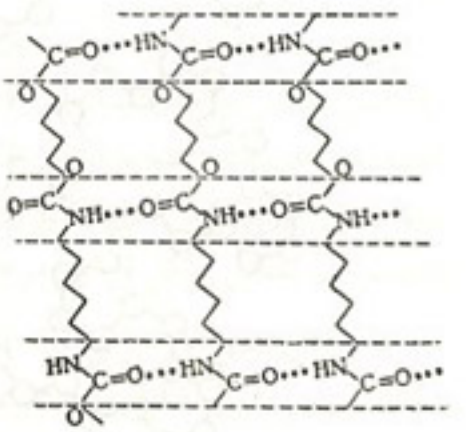


الشكل (١٩١) سلسلة البوليمر .

تتعلق خواص البوليمر إلى حد كبير بطبيعة التأثير المتبادل بين الأقسام المتاخمة من السلاسل المختلفة . فى أبسط الحالات ، أى فى نواتج بلمرة

• لن نتعرض هنا إلى الحالات الاكثر تعقيدا وهى عندما تتألف السلسلة ليس فقط من ذرات الكربون وانما تدخل فيها ذرات أخرى أيضا (البوليمرات ذات السلاسل اللامتجانسة). وأبسط مثال على هذه البوليمرات هو البولى فورمالدهيد (—O—CH_2—) الذى تتكون سلاسله من ذرات الكربون والاكسيجين المتناوبة .

الأيدروكربونات الأثيلينية (كالبولى ايثلين والبولى بروبيلين) والأيدروكربونات القريبة منها ، يتوقف مثل هذا التأثير المتبادل فقط على التجاذب العادى المتبادل بين الجزيئات (البند ٢٧) وبنوع خاص فهو يتوقف على قوى التشتت . وعندما تكون السلاسل قريبة جدا من بعضها البعض فى بعض الأقسام ، فان قوى التجاذب يمكن أن تكون كبيرة جدا هناك . ففى البوليمرات الحاوية على مجموعات ايدروكسيلية (السليولوز) أو ايمينية NH (البولى كابرولاكتام) أو غيرها يمكن أن ترتبط السلاسل مع بعضها بروابط أيدروجينية أيضا (الشكل ١٩٢) . وبالرغم من أن هذه الروابط أضعف بكثير من الروابط الكيميائية إلا أن عددها الكبير يجعل أثرها الكلى كبيرا. ويؤدى كل هذا إلى أنه عندما ينقطع الخيط يلاحظ عادة انقطاع السلسلة عند الروابط الكيميائية وليس انزلاق إحدى السلاسل بالنسبة إلى الأخرى كما هو متوقع نظرا لأن طاقة التأثير المتبادل بين الجزيئات أقل بكثير من طاقة الروابط الكيميائية الأسهامية . إلا أن التغلب على التجاذب فى المناطق ، التى تتقارب فيها الجزيئات ، وكذلك قطع عدد كبير من الروابط الأيدروجينية يتطلبان ، على ما يبدو ، كمية من الطاقة أكبر من الكمية اللازمة لتقطع السلاسل نفسها .



الشكل (١٩٢) الروابط الايدروجينية بين السلاسل فى النايلون (البولى سدامى ميثولين أديباميد) .

ومن الممكن ، طبعا ، أن يتشكل عدد ما من الروابط الكيميائية الأكثر متانة حيث يؤدى تزايد هذه الروابط إلى تشكل بوليمرات ذات هيكل فراغى .

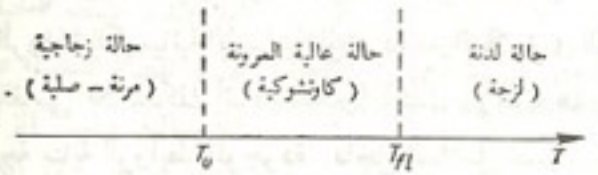
وعندما تتشكل روابط تكافؤية متينة بين السلاسل تتغير دوما بدرجة ما مرونة المادة وتزداد قساوتها . وهذا ما يحدث مثلا أثناء تصلب الراتينجات الفينول — فورمالدهيدية أو عند طبخ الكاوتشوك* . وفى الحالة القصوى ، أى عندما تتشكل بنية فراغية كاملة ، تحصل المادة على خواص الجسم المرن الصلب (غير اللدن) . ويعتبر الابونيت (ebonite) مثالا على ذلك .

لا يؤثر ارتفاع درجة الحرارة تأثيرا متساويا على البناء الداخلى وخواص البوليمرات الخطية والبوليمرات ذات الهيكل الفراغى القاسى . فالقوى المؤثرة بين الجزيئات ، وكذلك الروابط الايدروجينية ، التى تلعب دورا رئيسيا فى التأثير المتبادل بين السلاسل فى البوليمرات الخطية يمكن أن تزول عند ارتفاع درجة الحرارة ارتفاعا معتدلا نسبيا . وتعتبر هذه العملية عكوسة . أما الروابط الكيميائية الإسهامية الموجودة بين السلاسل فى البوليمرات ذات الهيكل القاسى فلا تتفكك أثناء التسخين المعتدل . ومتانة هذه الروابط من نفس درجة متانة الروابط الموجودة داخل السلاسل نفسها . إذ يحتاج قطعها عن طريق الحركة الحرارية إلى درجة حرارة أعلى . ويؤدى ارتفاع درجة الحرارة إلى قطع الروابط الأقل متانة فى أول الأمر. وعندما توجد داخل السلاسل روابط من هذا النوع يبدأ تحطيم (التفكك الكيميائى) البوليمر عند درجات الحرارة التى تنقطع عندها الروابط . وتعتبر هذه العملية غير عكوسة كما تسمى هذه الدرجة بدرجة التحطيم .

---

* إن طبخ الكاوتشوك عملية يتكون فيها بنتيجة تفاعل الكاوتشوك مع الكبريت أو المواد الاخرى (أو تحت تأثير الاشعاع) عدد كبير من الروابط الجديدة بين السلاسل (تتطرزه السلاسل)الأمر الذى يؤدى إلى تغيير مرونته وحصوله على قساوة كبيرة . والمطاط هو كاوتشوك مطبوخ ويحتوى عادة على مواد حشو مختلفة (كالسناج وغيره) وعلى ملدن وما شابه ذلك . وعند تحضير السلع المطاطية تصنع هذه السلع أولا من كاوتشوك غير مطبوخ ثم تثبت عن طريق الطبخ .

بند ٢٣٣ ــ الحالات الفيزيائية الثلاث للبوليمرات الخطية : يمكن أن توجد البوليمرات الخطية فى حالات ثلاث وذلك تبعاً لدرجة الحرارة . فهى توجد عند درجات حرارة منخفضة نسبياً فى حالة مرنة ــ صلبة (حالة زجاجية) ثم تنتقل اثناء ارتفاع درجة الحرارة إلى الحالة العالية المرونة (الكاوتشوكية) ولدى متابعة التسخين تكتسب هذه البوليمرات سيوبة معينة وتنتقل إلى الحالة اللدنة (اللزجة) . وتسمى درجة حرارة الانتقال من الحالة الزجاجية إلى الحالة العالية المرونة بدرجة التزجج (vitrification) T_{vit} . أما درجة حرارة الانتقال من الحالة العالية المرونة إلى الحالة اللدنة فتسمى بدرجة السيوبة (fluidity) T_{fl} (الشكل ١٩٣) . ويطلق أحياناً على درجة التزجج اسم درجة التلين وذلك للتعبير عن التغير فى الخواص الذى يحدث عند ارتفاع درجة الحرارة وليس عند انخفاضها .



الشكل (١٩٣) الحالات الفيزيائية الثلاث عند البوليمرات الخطية

غير أن الحالات الثلاث لا تظهر عملياً عند كل مجموعة من البوليمرات الخطية . إذ يلاحظ أن تحطيم البوليمرات التى تتمتع بدرجة بلمرة عالية جداً ، والحاوية على روابط متينة بين السلاسل ، يبدأ قبل بلوغ درجة السيوبة حتى أنه يبدأ أحياناً قبل الوصول إلى درجة التزجج . وهذا يحدث أيضاً عند البوليمرات الخطية التى تتمتع سلاسلها ببنية أكثر قساوة ، ولا تظهر تلك المرونة ، التى تتصف بها البوليمرات الخطية الأخرى . هذا وينتمى السليولوز إلى البوليمرات الخطية ذات السلاسل القاسية . فهو لاينتقل إلى الحالة العالية المرونة عند تسخينه حتى درجة التحطيم .

إن درجتى التزجج والسيوبة لاتشبهان بطبيعتيهما انتقالات المواد من حالة تجمعية إلى أخرى . فهما ، قبل كل شىء ، لاتعتبران ثابتين حتى بالنسبة إلى عينة البوليمر المدروسة . ولا يمكن فهم طبيعة هذه الإنتقالات فهما صحيحا

إلا بعد دراسة خصائص البناء الداخلى وبعض الخواص الميكانيكية للبوليمرات. وسنكتفى الآن بدراسة خصائصها العامة فقط .

تعبر درجة التزجج بوجه عام عن درجة الحرارة ، التى تصبح عندها الحركة الحرارية لبعض حلقات السلسلة كافية لإعطاء هذه السلسلة بعض الليونة أو المرونة أى تصبح قادرة على التغلب على الأثر الذى يمنع تفاعلها مع الأقسام المتاخمة من السلاسل الأخرى . وتدرج فى الجدول ٦٣ درجات التزجج لبعض البوليمرات .

الجدول ٦٣

درجات التزجج عند بعض البوليمرات *

البوليمر	t_{vit} °C	البوليمر	t_{vit} °C
البولى إثيلين	ــ٨٠	البولى بيوتيل ميتاكريلات	+٣٠
الكاوتشوك الطبيعى	ــ٧٣	البولى فينيل أسيتات	+٣٠
البولى أيسوبيوتيلين	ــ٧٠	البولى فينيل كلوريد	+٧٠
البولى بيوتادين	ــ٦٠	البوليستيرين	+٨٠
البولى فينيليدين كلوريد	ــ١٧		

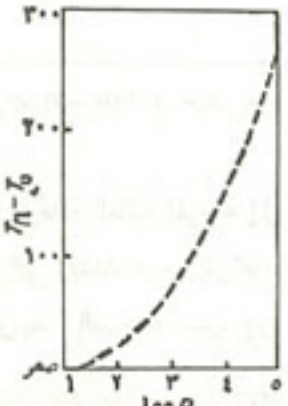
* تم تعيين هذه الدرجات عند مؤثرات توافق المؤثرات الاستاتية (حوالى بضع دقائق) أو أثناء التبريد بسرعة قدرها ٢ر٠° فى الدقيقة .

وعند درجة السيوبة ، التى توافق الانتقال من الحالة العالية المرونة إلى الحالة اللزجة السائبة* ، تبلغ الحركة الحرارية (التى تشتد دوما بارتفاع درجة الحرارة) للجسيمات قيمة تكفى لقطع الروابط الضعيفة نسبيا بين

* السيوبة خاصية تظهر عند تعرض المادة لتشويه لاعكوس (أى لدن) ومتطور وذلك تحت تأثير قوة ثابتة وخاصة تحت تأثير وزن هذه المادة . وتعتبر السيوبة شكلا من أشكال اللدونة وحالة خاصة لها . وهى تظهر عند المواد العالية اللدونة والمنخفضة اللدونة على حد سواء .
وعند دراسة سيوبة المواد العادية فى الكيمياء الفيزيائية يستخدم عوضا عن السيوبة نفسها مقلوب هذه القيمة وهو لزوجة المادة .

السلاسل . وعند استمرار ارتفاع درجة الحرارة تكتسب سلاسل البوليمر شيئا فشيئا قدرة على الانتقال الانتشارى الواحدة بالنسبة إلى الاخرى ، وعندئذ يصبح البوليمر لدنا وينتقل إلى الحالة اللزجة السائبة ، وعندما ترتفع درجة الحرارة بعد ذلك لن يستطيع البوليمر فى أغلب الأحيان الانتقال إلى حالة سائل سهل الحركة وذلك لأنه بالنظر إلى البعد الكبير للسلاسل فإن درجات الحرارة اللازمة لتحقيق هذا الانتقال تقع عادة فوق درجة تخريب البوليمر أى فوق درجات الحرارة التى تصبح عندها الحركة الحرارية للجسيمات قادرة على قطع الروابط الكيميائية فى سلاسل البوليمر.

يتلخص الاختلاف المميز بين درجتى التزجج والسيوبة فى أن الدرجة الأولى توافق ظهور الليونة عند السلاسل أى ظهور حركية عند الحلقات المستقلة فيها ، أما الدرجة الثانية فتوافق ظهور قدرة عند السلاسل نفسها على الانتقال الانتشارى . ولهذا تتعلق درجة التزجج ، قبل كل شىء ، بشدة التأثير المتبادل بين الحلقات المستقلة فى السلاسل المجاورة ، وهى عمليا لاتتعلق عند درجة بلمرة عالية بطول السلاسل (أى بدرجة البلمرة) . أما درجة السيوبة ، فتتعين بالتأثير المتبادل بين السلاسل ككل ، وهى ترتفع بدرجة معينة كلما ازدادت درجة البلمرة .



الشكل (١٩٤) علاقة الفرق فى درجات الحرارة ($T_{fl}-T_{vit}$) بدرجة بلمرة البول ايسوبيوتيلين .

ولهذا فإن المجال الحرارى بين درجتى السيوبة والتزجج ($T_{fl} - T_{vit}$) والذى توجد فيه المادة فى حالة عالية المرونة يتعلق تعلقاً شديداً بدرجة البلمرة P . وباعتبار أن هذا المجال يكون غير كبير عند قيم صغيرة لـ P ، فإنه يزداد بسرعة كلما إزداد الوزن الجزيئى الوسطى . ويمثل الشكل ١٩٤ علاقة قيمة هذا المجال بدرجة بلمرة البولى أيسوبيوتيلين . وعندما تكون درجة البلمرة غير كبيرة تصبح منطقة الحالة العالية المرونة صغيرة . وعند درجة بلمرة

منخفضة تنتقل المادة مباشرة من الحالة الزجاجية إلى الحالة اللدنة (اللزجة السائبة) . وتعبر نقطة تقاطع المنحنى مع محور السينات عن عدم وجود منطقة المرونة العالية عند هذه البوليمرات . ويلاحظ هذا الأمر عند البولى أيسوبيوتيلين عندما لايتجاوز عدد الحلقات P فى سلسلته ٢٠ أى $\log P \cong 1.3 \div 1.4$.

إن المهم جداً من الناحية العملية هو إختلاف الخواص الميكانيكية عند حالات البوليمر الثلاث المذكورة . وهنا يمكن بإيجاز شرح الاختلافات الأساسية فى خواصها التشويهية .

إن تطبيق قوة من الخارج على جسم صلب ما يسبب حدوث تشوه ما فى الجسم (تمدد أو إزاحة أو ثنى أو ما شابه ذلك) أو قد يؤدى إلى تحطيم ذلك الجسم . ويفرق بين التشوه المرن والتشوه اللدن* . ويعرف حد المرونة بأنه الجهد الأعظم ، الذى لايظهر عنده بعد تشوه متبق (لدن) . ويعتبر التشوه العالى المرونة نوعا من أنواع التشوه المرن .

يحدث تشوه الجسم تحت تأثير قوة مطبقة عليه بنتيجة انزياح جسيماته عن وضعها الأصلى بشكل غير متساو .

يصرف الشغل أثناء التشوه المرن للتغلب على قوى التجاذب المتبادل بين الجسيمات وعلى تشويه الزوايا التكافؤية ، وهذا يؤدى إلى ظهور توترات داخلية فى الجسم . وتسعى الجسيمات تحت تأثير هذه التوترات إلى العودة إلى وضعها الأصلى والتخلى عن الطاقة الفائضة حيث تنطلق هذه الطاقة

---

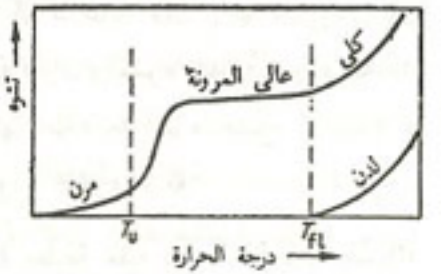
* تعرف مرونة الجسم الصلب بأنها قدرة هذا الجسم على اعادة شكله وحجمه تلقائيا بعد انقطاع تأثير القوة الخارجية . والتشوه المرن هو التشوه الذى يختفى كليا بعد انقطاع تأثير القوة الخارجية (تشوه النابض) .

وتعرف لدونة الجسم الصلب بأنها قدرة هذا الجسم على تغيير شكله وأبعاده دون أن يتحطم تحت تأثير قوى خارجية كبيرة علما بأنه بعد انقطاع تأثير القوة لا يستطيع الجسم أن يعود تلقائيا إلى شكله السابق حيث يبقى فيه بعض التشوه . ويسمى هذا التشوه بالتشوه اللدن .

ولقد اتفق على اعتبار التشوه المرن عكوسا واعتبار التشوه اللدن لاعكوسا (لا ينطبق مفهوما العكوسية واللاعكوسية هنا مع مفهوميهما فى الثرموديناميكا) .

فى أغلب الأحيان إما على شكل حرارة أو شغل . وعندما لا تحدث أثناء التشوه سوى العمليات التى تعود بسهولة إلى وضعها الأصلى بعد انقطاع تأثير القوة الخارجية ، كعملية تشويه الزوايا التكافؤية مثلا ، فان التشوه لا يبلغ عندئذ حد المرونة . ولكن عندما يرتبط التشوه بعمليات أقل عكوسية كقطع الروابط الكيميائية مثلا ، فانه ينتقل إلى منطقة التشوه اللدن ولن يزول بأكمله تلقائيا بعد انقطاع تأثير القوة الخارجية .

يكون البوليمر فى الحالة الزجاجية مادة مرنة — صلبة ، أما قابليته على التشوه عند تأثير قوى ميكانيكية خارجية فصغيرة جدا خاصة عند درجات حرارة ليست قريبة جدا من درجة التزجج (الشكل ١٩٥) . تزداد القابلية على التشوه ازديادا شديدا فى منطقة درجة التزجج . ويطرأ على البوليمر فى الحالة العالية المرونة وتحت تأثير ثقل خارجى تغير كبير فى شكله وابعاده . ومع ذلك يعتبر حتى هذا التشوه القوى تشوها مرنا أيضا حيث تعود المادة من جديد إلى شكلها وأبعادها الأصلية بعد انقطاع تأثير القوة الخارجية . وتزداد القابلية على التشوه عند البوليمر أكثر فأكثر فوق درجة السيولة وتحت ثقل ثابت حيث يلاحظ بأنه عند انقطاع تأثير القوة لا تعود المادة تماما إلى حالتها الأصلية ، وانما يبقى فيها بعض التشوه (اللدن) أى أن المادة تكسب لدونة .



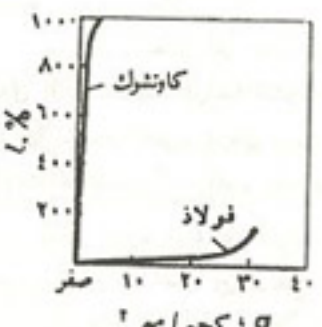
الشكل (١٩٥) علاقة التشوه تحت ثقل ثابت بدرجة الحرارة .

ننتقل الآن إلى دراسة خصائص البناء الداخلى للبوليمرات وخواصها فى الحالات الثلاث المذكورة وسنبدأ بالحالة العالية المرونة التى تتصف بها البوليمرات فقط ، كما نظهر فيها بوضوح تلك الخصائص التى يسببها الحجم الكبير للجزيئات .

بند ٢٣٤ — **الحالة العالية المرونة** : تنجم الخواص المميزة للحالة العالية المرونة عن أن الحركة الحرارية فى هذا المجال الحرارى تصبح كافية لكى تتغلب الحلقات المستقلة فى الجزيئات الضخمة على التجاذب المتبادل وعلى روابطها مع الحلقات المتاخمة من الجزيئات الضخمة المجاورة ولكنها لن تكون بعد كافية لاعطاء الجزىء الضخم ككل قدرة على التحرك بالنسبة إلى الجزيئات المتاخمة أى أنها غير كافية كى تنقل المادة إلى الحالة السائلة .

وفى مثل هذه الظروف تكتسب مرونة سلاسل البوليمر أهمية كبيرة . وتنجم هذه المرونة عن امكانية الدوران الداخلى لبعض أجزاء الجزىء الضخم بالنسبة إلى البعض الآخر (البند ٢٢) . وتسبب هذا الدوران الحركة الحرارية للجزيئات وهو يشتد بارتفاع درجة الحرارة ، ولا يكون حرا تماما حتى فى الحالة الغازية للمادة . وفى الحالة الصلبة تكون الجزيئات الضخمة قريبة جدا من بعضها البعض حيث يتحول الدوران عندئذ إلى اهتزازات دوامية أى أنه يتحول إلى دوران بندولى حول وضع متوسط ما . وتعتبر مرونة سلاسل البوليمرات بالذات السبب الرئيسى للخواص التى تتصف بها الحالة العالية المرونة .

تعنى كلمة المرونة قدرة المادة على التشوه بشكل عكوس عندما تؤثر عليها قوى خارجية . وتعرف المرونة العالية بأنها قدرة المادة على التشوه بشكل قوى عندما تؤثر عليها قوى خارجية غير كبيرة نسبيا . يعتبر الكاوتشوك الخام (غير المطبوخ) مثالا نموذجيا على البوليمرات الموجودة فى الحالة العالية المرونة . فدرجات تزججه أخفض بكثير من درجات حرارة الغرفة . وعند انتقاله من الحالة الزجاجية إلى الحالة العالية المرونة ينخفض معامل مرونته (أو بتعبير أدق معامل المرونة العالية)



الشكل (١٩٦) منحنيا تمدد الكاوتشوك والفولاذ .

عدة مرات* وتتحمل المادة عندئذ استطالة أكبر بعشر مرات دون أن تتجاوز حد المرونة وحد المتانة أى بدون أن تتحطم. ويعرض على الشكل ١٩٦ منحنيا تمدد الكاوتشوك والفولاذ . وقد يصل التشوه المرن للكاوتشوك ١٠٠٠٪ وأكثر ، فى حين أن معامل المرونة يتراوح حتى بالنسبة إلى المطاط التكنيكى القاسى من ١٠ إلى ٢٠٠ كج /سم٢ .

توضح النظرية الحركية لمرونة الكاوتشوك بشكل جيد طبيعة الحالة العالية المرونة. فاستنادا إلى المفاهيم الرئيسية لهذه النظرية تستقيم السلاسل وتتقارب من بعضها أثناء شد الكاوتشوك ، وفى نفس الوقت تلقى مثل هذه التغيرات مقاومة من قبل الحركة الحرارية للجسيمات وخاصة دوران بعض الحلقات فى السلاسل حيث يعود الكاوتشوك المشدود إلى حالته الأصلية من جديد فور إنقطاع تأثير القوة الخارجية. ولقد تطورت فى الوقت الحاضر النظرية الحركية لمرونة الكاوتشوك المبنية على هذه المفاهيم إلى نظرية كمية للخواص المرنة للكاوتشوك .

وقد يكون من المتوقع أن شد الكاوتشوك يؤدى إلى استطالة لا عكوسة ما أى يؤدى إلى تشوه لدن جزئى . إلا أن وجود روابط بين السلاسل فى الكاوتشوك ، وخاصة الروابط الإسهامية الكيميائية ، التى توجد ولو بكمية صغيرة جداً فى الكاوتشوك الخام (غير المطبوخ) يعرقل انتقال السلاسل .

---

* يساوى معامل المرونة ، فى المجال الذى يطبق فيه قانون هوك ، النسبة بين التوتر σ فى المادة والقيمة الموافقة للتشوه المرن ε . ويدور الكلام هنا حول معامل المرونة الطولية (أثناء التمدد الخطى) الذى يسمى أيضا بمعامل يونج . ويزداد معامل المرونة كلما قلت الاستطالة النسبية أثناء التوتر المذكور .

ينطبق قانون هوك على البوليمرات فى مجال محدود جدا فقط . ويساوى معامل المرونة خارج هذا المجال النسبة بين ارتفاع التوتر وازدياد التشوه أو يساوى المشتقة $d\sigma/d\varepsilon$.

وغالبا ما يطلق على هذه القيمة (بدلا من معامل المرونة) اصطلاح خاص بالحالة العالية المرونة للبوليمر هو معامل المرونة العالية ، وذلك لأنه يختلف بعدة درجات عن معامل المرونة عند المواد العادية .

وتؤثر فى هذا الاتجاه أيضا التشابكات الموجودة بين السلاسل . وتفسر هذه الأسباب عدم وجود سيولة عند المادة .

إذن فبخلاف المواد البلورية ، التى تعود قدرتها على الرجوع إلى حالتها الأصلية بعد إنقطاع تأثير القوة الخارجية ، إلى التجاذب المتبادل بين الجسيمات فإن الخواص العالية المرونة تنجم عن الحركة الحرارية لحلقات السلاسل والتى تؤثر باتجاه زيادة عدد الاشكال المختلفة للجزىء الضخم (البند ٢٢) الأمر الذى يرافقه ازدياد الاحتمال الثرموديناميكى وبالتالى ازدياد الانتروبيا (البند ٨١) . ومن هذه الناحية بالذات تكون الخواص المرنة للبوليمرات العالية المرونة قريبة من الخواص المرنة للغازات ، وذلك لأن المرونة فى الغازات لا تتعين بالتجاذب المتبادل بين الجسيمات كما هو الحال عند البلورات وإنما تتعين بالحركة الحرارية للجزيئات ، كما أن تمدد الغاز يرافقه أيضا إزدياد فى الانتروبيا مثلما يحدث أثناء رجوع البوليمر إلى حالته الأصلية .

ومن المهم أنه يلاحظ انطلاق حرارة (تسخين) أثناء شد الكاوتشوك ، الذى يعتبر الممثل الرئيسى للبوليمرات الموجودة فى الحالة العالية المرونة ، كما يحدث امتصاص الحرارة (تبريد) أثناء التقلص العكسى فى حين أن هذين الاثرين الحراريين عند الفلزات متعاكسان بالإشارة . ولا يرافق شد الكاوتشوك تغير فى حجمه بينما يرتبط شد الفلز بازدياد الحجم .

ويفسر ذلك بأن المسافات المتوسطة بين الذرات تزداد أثناء شد الفلز لذا يرافق العملية تبريد (امتصاص حرارة) بينما يؤدى شد الكاوتشوك فى الأساس إلى تقويم السلاسل مع المحافظة على المسافات المتوسطة ولهذا لا يتغير حجم الجملة وطاقتها الداخلية . ويتطلب شد الكاوتشوك بذل شغل يصرف على تقويم السلاسل ويرافق ذلك إنخفاض أنتروبيا الجسم نظرا لأن توضع السلاسل يزداد تنظيما وتنطلق عندئذ كمية مناظرة من الحرارة .

يعبر عن ثرموديناميكا عمليات التشوه العالى المرونة بالعلاقات التقريبية

التالية . فإذا نظرنا إلى عملية التشوه كعملية تحدث عند حجم ثابت ودرجة حرارة ثابتة أمكن استخدام العلاقة (VII.20) :

$$dF = dU - T\,dS$$

ترتبط استطالة الجسم dl تحت تأثير قوة خارجية f مع تغير طاقة هيلمهولتز dF بالمتساوية :

$$dF = f\,dl \qquad \text{(XVII.1)}$$

ومنه

$$f = \left(\frac{\delta F}{\delta l}\right)_{T,.} \qquad \text{(XVII.2)}$$

او

$$f = \left(\frac{\delta U}{\delta l}\right)_{T,.} - T\left(\frac{\delta S}{\delta l}\right)_{T,.} \qquad \text{(XVII.3)}$$

وتدل هذه العلاقة على أن قسما من القوة يصرف بوجه عام على تغير الطاقة الداخلية ويصرف القسم الآخر على تغير الانتروبيا . وقد تختلف القيمة النسبية لهذين المكونين عند المواد الصلبة المختلفة . وسنتوقف عند حالتين حديتين .

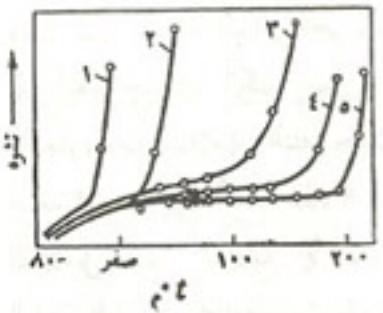
تتمتع المواد الصلبة البلورية بمعامل مرونة طولية (معامل يونج) يبلغ حوالى $10^{11} - 10^{12}$ داين / سم^2 ، وتتمتع أيضا باستطالة نهائية صغيرة جداً . فعندما يشد هذا الجسم حتى طول ثابت وتنخفض درجة الحرارة مع بقاء طول الجسم على حاله فإن التوتر يزداد باستمرار . وهذا يعنى إستنادا إلى المعادلة (XVII.3) أن تغير الطاقة الداخلية المرتبط بهذا التوتر $\left(\frac{\delta U}{\delta l}\right)_{T,.}$ ذو قيمة كبيرة وإشارته موجبة أى أن الطاقة الداخلية للجسم تزداد .

تنتمى إلى الحالة المعاكسة أنواع الكاوتشوك اللينة (أو الملدنة) التى يتراوح معامل يونج عندها من 10^5 إلى 10^7 داين / سم^2 ، وتتمتع بمرونة عكوسة مع استطالة تحصل نسبتها إلى عدة مئات . فعندما تشد مثل

هذه المادة حتى طول معين يدخل فى حدود الشد المعتدل ثم تخفض درجة الحرارة على أن يبقى الطول ثابتا فإن التوتر يهبط بشكل متناسب مع إنخفاض درجة الحرارة المطلقة . وهذا يعنى إستنادا إلى المعادلة (XVII.3) أن تغير الطاقة الداخلية المرتبطة مع هذا التوتر يساوى الصفر فى هذه الحالة . ينتج من ذلك أن القوة التى تسعى إلى تقصير طول الكاوتشوك المشدود تتوقف كليا على انخفاض أنتروبيته أثناء الشد . وهذا يعنى ، بعبارة أخرى ، أن السلاسل المرنة فى الحزيئات الضخمة تتمتع فى الكاوتشوك المشدود بعدد من الاشكال الممكنة أقل منه فى الكاوتشوك غير المشدود . وبالنظر إلى أن الطاقة الداخلية للكاوتشوك لاتتغير أثناء شده فإن الشغل المبذول عندئذ يجب أن يتحول بأكمله إلى حرارة وبالتالى يجب أن يسخن الكاوتشوك أثناء الشد ، وهذا ما تؤكده المعطيات التجريبية .

طبعا إن الحالتين المدروستين أعلاه هما حالتان حديتان . أما فى المواد العادية ، فلا يساوى مكونا المعادلة (XVII.3) الصفر عادة .

تعرض على الشكل ١٩٧ (حسب معطيات ف . كارجين وت . سوجولوفا) المنحنيات المعبرة عن تأثير درجة الحرارة على مقدار التشوه عند ظروف متساوية ومن أجل عينات من البولى أيسوبيوتيلين تختلف بدرجة البلمرة من $P = 100$ حتى $P = 62500$. يكون تشوه جميع العينات ضئيلا جداً عند درجات حرارة منخفضة حيث يسلك البوليمر عندئذ سلوك الجسم الصلب عمليا .



الشكل (١٩٧) علاقة التشوه العالى المرونة بدرجة الحرارة فى عينات من البول ايتيسوبيوتيلين تختلف درجة بلمرتها P :
١ ـ ١٠٢ ، ٢ ـ ١٢٠٠ ، ٣ ـ ١٠٤٠٠ ، ٤ ـ ٢٨٠٠٠ ، ٥ ـ ٦٢٥٠٠ .

وترمز المناطق الأفقية من المنحنيات إلى الحالة العالية المرونة كما يعبر الارتفاع الشديد للمنحنيات عن بدء التشوه اللدن أى بدء السيولة فى

هذه الحالة . وتكون درجة ظهور السيوبة الواضحة أعلى بكثير عند البوليمرات التى تتمتع بدرجة بلمرة كبيرة . ولهذا السبب يزداد أساسا المجال الحرارى للحالة العالية المرونة . وتنتشر الحالة العالية المرونة عند البوليمر الذى يتمتع بدرجة بلمرة عالية ضمن مجال حرارى واسع يبلغ حوالى ٢٠٠م (المنحنى ٥) فى حين لا تظهر عمليا خواص عالية المرونة عند البوليمر ذى $P = 100$. هذا وتسمى المنحنيات التى تعبر عن تأثير درجة الحرارة على قيمة التشوه بالمنحنيات الحرارية الميكانيكية . إذ أن مقارنة هذه المنحنيات مع بعضها البعض فى ظروف مختلفة تسمح باعطاء صورة واضحة عن تأثير هذه الظروف على الخواص الميكانيكية للبوليمر .

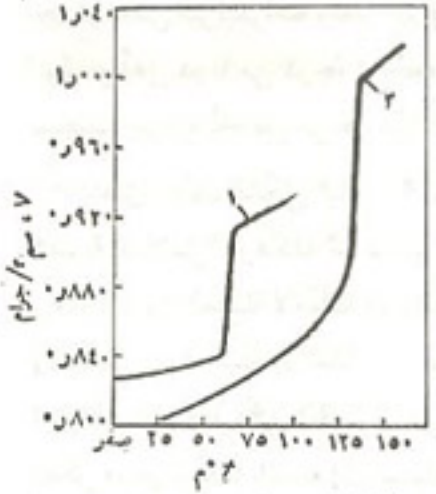
بند ٢٣٥ – توجيه وتبلورية البوليمرات : بالرغم من أن البوليمرات توجد أساسا فى حالة غير متبلورة إلا أن العديد منها يظهر فى ظروف معينة شكلا ما من التنظيم الخاص بوضع الجسيمات . وهناك أيضا تنظيم لوضع السلاسل نفسها عند الكثير من البوليمرات . وإلى جانب ذلك تدل الدراسات التى أجريت على البوليمرات بواسطة أشعة رونتجن على أنه توجد عند الكثير منها درجة ما من التنظيم الخاص بوضع الأقسام المتجاورة من السلاسل المختلفة حيث تنشأ فيها بذور بلورية (crystallites) صغيرة . وتكون أبعاد هذه البذور البلورية أصغر بعدة مرات من أبعاد السلاسل . ولهذا تستطيع الأقسام المختلفة من سلسلة ما الدخول فى تركيب البذور البلورية المختلفة حيث تقترن عندئذ بهذه السلاسل أو غيرها (الشكل ١٩٨) . هذا وينقص التبلور الجزئى ليونة السلاسل ومرونة البوليمر كما يزيد من قساوته ومتانته .

تشتد الحركة الحرارية للجسيمات وخاصة الحركة الاهتزازية لجميع حلقات السلسلة بارتفاع درجة الحرارة ، وبنتيجة ذلك تنخفض درجة التبلورية حيث تزول كليا إبتداء من درجة حرارة معينة . وتسمى هذه الدرجة بدرجة انصهار البوليمر ($T_{مص}$) . ويجب النظر إلى تعبير « درجة الانصهار » فى هذه الحالة من حيث كونه مفهوما شرطيا نوعا ما . فعند

هذه الدرجة يزول التنظيم الخاص بوضع الجسيمات ولكن لاتتحقق السيوبة. وبالنظر إلى أن تنظيم وضع الجسيمات يرافقه تغير فى الحجم فإنه يمكن تعيين درجة انصهار البوليمرات (الشكل ١٩٩) إستنادا إلى تغير الحجم بدلالة درجة الحرارة .



الشكل (١٩٨) مخطط بناء البذور البلورية فى البوليمر .



الشكل (١٩٩) علاقة الحجم النوعى للبول اثيلين أكسيد (١) والبول اثيلين (٢) بدرجة الحرارة .

الجدول ٦٤

درجات وحرارات انصهار بعض البوليمرات وتغير الانتروبيا فى عملية انصهارها

البوليمر	$T_{مص}$°C	ΔH بالسعر لكل مول من الحلقة	ΔS بالسعر/ درجة لكل مول من الحلقة
الكاوتشوك الطبيعى	٢٨	١٠٥٠	٣,٤٦
بولى أثيلين أوكسيد	٦٦	١٩٨٠	٥,٨٥
بولى كلوربرن (١ ، ٤ – ترانس)	٨٠	٢٠٠٠	٥,٧
بولى ميثيلين	١٣٧	٧٨٥	١,٩٠
ثلاثى بيوتيرات السليولوز	٢٠٧	٣٠٠٠	٦,٢
بولى كلور ثلاثى فلور الإثيلين	٢١٠	١٢٠٠	٢,٥٠

يغطى الانصهار حتى ولو كان التسخين بطيئا جدا مجالا معينا من درجات الحرارة يبلغ حوالى عدة درجات . وتدرج فى الجدول ٦٤ درجات وحرارة انصهار بعض البوليمرات وتغير أنتروبيتها عندئذ . وطبيعى أن درجة انصهار البوليمر أعلى دوما من درجة تزجيجه . ولا تتشكل البذور البلورية إلا عند درجات حرارة أخفض من درجة الانصهار .

يتعلق احتمال تشكل البذور البلورية ، قبل كل شىء ، ببناء الوحدة البنيوية للسلاسل . وهكذا تساعد ليونة السلاسل وانتظام بنائها على التبلور . وعندما تكون السلسلة لامتماثلة فمن الطبيعى أن يتعرقل التوضع المنتظم للحلقات . ويتوقف بناء السلسلة إلى حد كبير على طريقة البلمرة وشروطها وذلك لأنه تبعا لهذه الشروط يمكن الحصول على بوليمر تتوضع البديلات فى سلاسله بشكل منتظم نوعا ما بالنسبة إلى السلسلة نفسها خاصة إذا كانت هذه البديلات صغيرة .

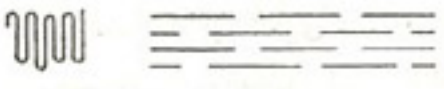
وباضافة لذلك ، فقد تتغير درجة التبلورية تغيراً شديداً فى الحالة العالية المرونة للبوليمرات وذلك عندما تحدث تشوهات للمادة من الخارج . وهكذا تظهر التباورية عند الكاوتشوك الطبيعى اثناء الشد وتختفى كليا اثناء رجوعه إلى حالته الطبيعية (عند درجات حرارة عادية) .

يستطيع الكاوتشوك التبلور بدون شد عند درجات حرارة منخفضة . هذا ويزداد توجيه البوليمر وتبلوريته إزدياداً شديداً أثناء مروره من خلال المغازيل spinnerets (تشكل خيوط الكابرون مثلا) .

وبالنظر الى أن ارتفاع درجة توجيه سلاسل البوليمر يؤثر تأثيراً مناسبا على متانة المادة ، فإنه فى العديد من الحالات يجرى السعى بطريقة أو بأخرى نحو رفع درجة التوجيه (والتبلورية) حيث تستخدم لهذا الغرض فى بعض الحالات طرق بلمرة مناسبة وفى الحالات الأخرى يعرض البوليمر الجاهز وهو فى حالته اللدنة إلى مؤثرات موجهة معينة .

ظهرت فى السنوات الأخيرة فى أعمال ف. كارجين وا. كيتايجورودسكى

وج . سلونيمسكى نظرية جديدة فى البناء الداخلى للبوليمرات يمكن تسميتها بنظرية البناء الحزمى للبوليمرات . يتلخص أساس هذه النظرية المبنية على المعطيات التجريبية فى أن الجزيئات الضخمة للبوليمر تتجمع فى حزم يوجد فى كل منها تنظيم معين لوضع الجزيئات الضخمة وحلقاتها كما هو مبين على الشكل ٢٠٠ ، أ. وتتوضع أساسا جميع الجزيئات الضخمة الموجودة فى الحزمة على طول الاتجاه العام لهذه الأخيرة (والذى لايعتبر إتجاها مستقيما) . والحزم أطول بكثير من الجزيئات الضخمة ، أى أنه إلى جانب الجزيئات الضخمة المتوضعة بشكل متواز توجد فى الحزمة أيضا جزيئات ضخمة متوضعة بشكل متتابع . وتتصف الحزم بالمرونة إذ تستطيع تشكيل بنى شبيهة بل وأعقد من البنية المعروضة على الشكل ٢٠٠ ، ب. وإلى جانب البنى الحزمية تأخذ هذه النظرية بعين الاعتبار وجود أشكال كروية وغيرها مؤلفة من الجزيئات الضخمة. هذا وتؤثر البنى فوق الجزيئية تأثيراً ملموسا على الخواص الميكانيكية للبوليمرات .



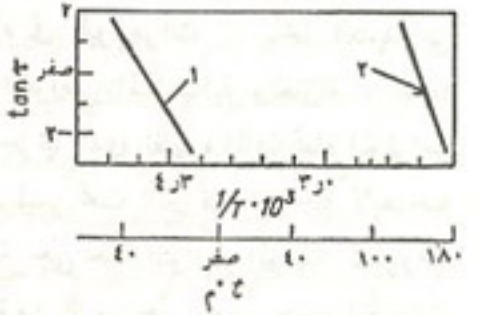
ب أ

الشكل (٢٠٠) مخطط حزمة من الجزيئات الضخمة :
أ – حزمة مستقيمة ،
ب – وشريط .

بند ٢٣٦ – ظواهر الاسترخاء فى البوليمرات : يأخذ العديد من خواص البوليمرات ، وخاصة الخواص الميكانيكية والعازلة ، طابعا خاصا ينجم عن رد الفعل البطىء جزئيا الذى تظهره المادة تجاه المؤثرات الخارجية . فأى تشوه يحدث فى البوليمر تحت تأثير قوة خارجية لايصحبه تنظيم جديد فورى للبنية الداخلية حتى حالة التوازن الموافقة للظروف الجديدة . إذ يتطلب هذا الأمر فترة من الزمن حتى تصل جميع الجسيمات إلى التوازن وفقا لهذه الظروف . وتسمى عملية انتقال الجسيمات إلى حالة توازن جديدة بالاسترخاء . (تعنى كلمة relaxation حرفياً الإضعاف ويقصد بذلك فى هذه الحالة إضعاف التوتر الذى تسببه القوة المؤثرة الخارجية).

وهكذا عندما يشوه البوليمر بسرعة ويحافظ على درجة التشوه ثابتة فإن التوتر الضرورى لحدوث ذلك التشوه يتضاءل تدريجيا (إسترخاء التوتر). ولكن عندما يشوه البوليمر بسرعة ثم يحافظ على التوتر ثابتا فان التشوه يزداد لفترة معينة (إسترخاء التشوه) .

ليست ظواهر الاسترخاء مقصورة على المواد البوليمرية . فلقد صادفنا ظاهرة الاسترخاء أثناء دراسة الخواص الحركية للغازات (البند ٣٥) ودراسة الموصلية الكهربائية لمحاليل الالكتروليتات (البند ١٦٨) . ويظهر الاسترخاء كذلك فى كثير من الجمل والظواهر الأخرى . بيد أن حركية الجسيمات تكون فى الجمل ذات الجزيئات الصغيرة كبيرة جداً لدرجة أن الاسترخاء ينتهى فى فترات زمنية قصيرة جداً تبلغ أجزاء من الالف أو المليون من الثانية وأكثر . ولهذا لاتصادف ظاهرة الاسترخاء فى هذه الجمل إلا عند دراسة العمليات التى تجرى بسرعات كبيرة جداً . أما فى البوليمرات ، فإن خصائص البناء الداخلى المذكورة أعلاه وكذلك صعوبة انتقال الجسيمات بسبب وجود روابط مختلفة بين السلاسل تؤدى جميعها إلى أن بعض التحركات التى تقوم بها الجسيمات تجرى ببطء شديد . وهذا يؤدى بدوره إلى جعل سرعة الظواهر الاسترخائية المناظرة ضئيلة كما ينعكس بشكل ملموس على الكثير من خواص البوليمر .



الشكل (٢٠١) علاقة زمن الاسترخاء بدرجة الحرارة :
١ – البول كلوربرن ،
٢ – البول ميثيل ميتاكريلات .

يستعان بزمن الاسترخاء τ للتعبير كميا عن سرعة العمليات الاسترخائية . ويعرف زمن الاسترخاء بأنه الزمن الذى ينخفض خلاله التوتر e مرة عن قيمته الأولية (حيث e أساس اللوغاريثمات الطبيعية) .

تشتد الحركة الحرارية للجسيمات بارتفاع درجة

الحرارة ويضعف عندئذ بالطبع تأثير الظواهر الاسترخائية . أما سرعة عمليات الاسترخاء ، فتزداد دوما ازديادا قويا بارتفاع درجة الحرارة . ويمثل الشكل ٢٠١ علاقة زمن الاسترخاء بدرجة الحرارة وذلك من أجل البولى كلوربرن والبولى ميثيل ميتاكريلات . ويعبر عن هذه العلاقة عند تساوى الظروف الأخرى بمعادلة من الشكل التالى :

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E - a\sigma}{kT}} \qquad \text{(XVII.4)}$$

حيث τ زمن الاسترخاء و E مقدار يمثل طاقة التنشيط و σ التوتر و τ_0 و a ثابتان يتعلقان بالبوليمر المدروس .

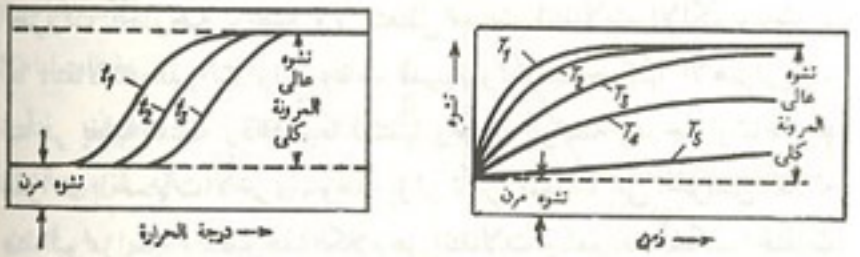
وقد يتغير زمن الاسترخاء من قيم صغيرة جدا تبلغ حوالى 10^{-8} ثانية إلى عشرات السنين أو اكثر (فى الحالة الصلبة) وذلك عند درجات حرارة مختلفة ومن أجل مختلف البوليمرات .

بيد أن هذه المعادلة تعكس العلاقة المدروسة بشكل إجمالى فقط . والحقيقة أن هذه العلاقات أعقد من ذلك بكثير . فالاسترخاء يحصل بهذه الدرجة أو تلك عند جميع أشكال انتقال الجسيمات فى المادة إلا أن سرعة استرخاء هذه الانتقالات فى البوليمر قد تختلف بنسبة كبيرة عند تساوى الظروف الخارجية . هذا ولا تتعطل عمليات انتقالات الإلكترونات ، أما انتقالات الذرات والمجموعات الذرية وتغيرات حركتها الاهتزازية ، فتتأخر بنسبة مختلفة وذلك تبعا لكتلتها وطبيعة الرابطة ودرجة ارتباط هذه الذرات بالجسيمات الاخرى . وهذا يؤثر تأثيرا ملموسا على الخواص العازلة عند البوليمرات . وينطبق هذا الكلام على انتقالات أو تغيرات أشكال الحلقات المستقلة فى السلاسل وفى الجزىء الضخم ككل علما بأن هذه التغيرات تتعلق بدرجة البلمرة وبناء السلاسل أيضا . وتنخفض سرعة الاسترخاء عند ارتفاع درجة البلمرة . وتتعقد هذه العلاقات أكثر فى البوليمرات التى تحتوى على وحدات بنيوية مختلفة بالتركيب والبناء أى فى البوليمرات المشتركة والمطعمة

وغيرها . وبوجه عام هناك جملة من أزمنة الاسترخاء تعبر عن السرعة المختلفة لاسترخاء الأشكال المختلفة لانتقال الجسيمات فى البوليمر . وبالإضافة إلى ذلك يؤثر الضغط الخارجى تأثيرا واضحا على سرعة الاسترخاء . فعند إرتفاع الضغط يزداد التوتر ويقل بالتالى زمن الاسترخاء. وهذا ما يستغل عمليا على نطاق واسع أثناء تشكيل السلع من المواد البوليمرية . ويتوقف زمن الاسترخاء أيضا على وجود مواد أخرى فى البوليمر . وهكذا تعتمد إحدى طرق زيادة سرعة العمليات الاسترخائية على إضافة ملدنات خاصة إلى البوليمر .

يؤثر الطابع الاسترخائى لتشوه البوليمرات على خواصها الميكانيكية والعازلة وغيرها. وعندما تؤثر القوة الخارجية دوريا فإن تشوه البوليمر فى ظروف يكون فيها زمن الاسترخاء كبيرا سيتأخر بهذه الدرجة أو تلك عن تأثير القوة . وبنتيجة ذلك يظهر البوليمر تحت تأثير المؤثرات الدورية القصيرة (العالية التردد) معاملا أكبر للمرونة وبالتالى فهو يظهر مرونة أقل من المرونة التى يظهرها عندما يكون تأثير القوة ثابتا .

ينبغى أخذ الطابع الاسترخائى لتشوه البوليمرات بعين الاعتبار أثناء دراسة المنحنيات الحرارية الميكانيكية (البند ٢٣٤) . وتكون علاقة التشوه



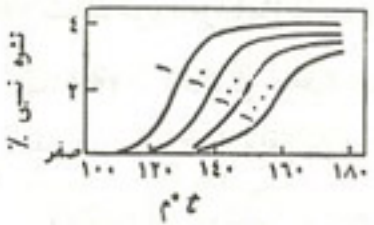
الشكل (٢٠٢) تغير سرعة نمو التشوه العالى المرونة تحت توتر ثابت :

أ – التغير بدلالة الزمن عند درجات حرارة مختلفة $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$ ،

ب – التغير بدلالة درجة الحرارة وذلك عندما يؤثر التوتر خلال فترات زمنية مختلفة t_1 و t_2 و t_3 (المنحنيات الحرارية الميكانيكية) .

العالى المرونة الكلى فى البوليمر تحت تأثير ثقل متساو بدرجة الحرارة ضعيفة جدا إلا أن سرعة بلوغ هذه الحالة تزداد كثيرا بارتفاع درجة الحرارة . وتظهر على الشكلين ٢٠٢ أ ، ب العلاقات التى تظهر فى هذا المجال وذلك حسب معطيات ف . كارجين وج . سلونيمسكى .

ويمثل الشكل ٢٠٣ (حسب معطيات ا . الكسندروف وى. لازوركين) علاقة تشوه البولى ميثيل ميتاكريلات بدرجة الحرارة وذلك عندما يضغط تحت تأثير أثقال دورية ذات تردد مختلف (١ ، ١٠ ، ١٠٠ ، ١٠٠٠ إهتزازة فى الدقيقة). وتظهر أشد علاقة بين معامل المرونة وتردد الاهتزازات فى مجال الانتقال إلى الحالة العالية المرونة ، وهذا ما يعتبر أمرا مميزا . ويفسر ذلك بأن زمن الاسترخاء عند درجات حرارة أعلى يصبح صغيرا جدا للدرجة أنه لا يلعب دورا ملموسا فى العمليات التى تجرى بسرعات عادية ، وعند درجات حرارة أكثر انخفاضا تتضاءل كثيرا سرعة الاسترخاء بحيث ينعدم عمليا تأثير هذا الاخير .



الشكل (٢٠٣) علاقة التشوه العالى المرونة لبولى ميثيل ميتاكريلات بدرجة الحرارة وذلك عندما يؤثر الثقل دوريا وبترددات مختلفة (١ ، ١٠ ، ١٠٠ ، ١٠٠٠ اهتزازة فى الدقيقة) .

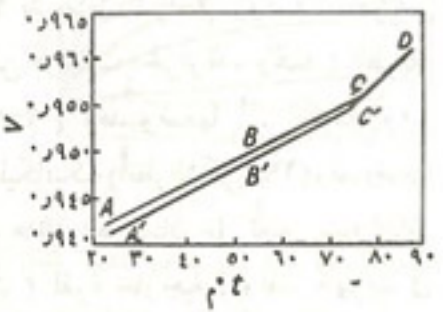
عرضنا فى البندين ٢٣٤ و ٢٣٦ طريقتين لدراسة ووصف الخواص التشوهية للبوليمرات فى مجال واسع من درجات الحرارة ، وهما : الطريقة الترددية الحرارية (انظر الشكل ٢٠٣) وقد وضعها أ . الكسندروف وى. لازوركين ، والطريقة الحرارية الميكانيكية (أنظر الشكل ١٩٧) وقد وضعها ف. كارجين وت. سوجولوفا. وتعتمد هاتان الطريقتان على تعيين تشوه البوليمر تحت تأثير معلوم (دورى أو ثابت) لقوة خارجية . ولقد ظهرت فى أعمال المؤلفين الامريكيين أ .توبولسكى وج. فيرى ومساعديهما طريقة أخرى تعتمد على تعيين استرخاء التوتر عند تشوه ثابت معلوم وفى مجال واسع أيضا

من درجات الحرارة . وبالرغم من أن هذه القيم قد تختلف بالطبع إختلافا محسوسا فى فترات زمنية مختلفة إبتداء من لحظة التشوه إلا أن الطابع العام للعلاقة لا يتغير كثيراً بالنسبة إلى البوليمر المدروس . ولهذا يكتفى بمقارنة المعطيات فى فترات زمنية متساوية . هذا وتتمتع كل طريقة من الطرق الثلاث المذكورة بمزاياها الخاصة فى فروع معينة من فروع دراسة البوليمرات .

بند ٢٣٧ — الحالة الزجاجية للبوليمرات : توجد فى حالة زجاجية البوليمرات الخطية عند درجة حرارة أقل من درجة التزجج وكذلك البوليمرات الفراغية .

وبالنسبة إلى البوليمرات الخطية تعتبر الحالة الزجاجية والحالة العالية المرونة حالتين عاديتين تنتسبان فقط إلى ظروف حرارية مختلفة . وتعتبر درجة الحرارة ، التى ينتقل عندها البوليمر المتبرد من الحالة العالية المرونة إلى الحالة الصلبة (درجة التزجج) خاصية من خواص البوليمر الهامة . فأنواع الكاوتشوك مثلا تتميز بأن درجات تزججها أقل من درجة حرارة الغرفة . أما البوليمرات ، التى تتمتع بدرجة تزجج أعلى ، فتوجد أثناء الظروف العادية فى الحالة الزجاجية ولكنها تستطيع الانتقال إلى الحالة العالية المرونة عندما ترتفع درجة الحرارة إرتفاعا كافيا وبشرط أن تكون هذه الدرجة أخفض من درجة تخريب البوليمر .

ولا تعتبر درجة تزجج البوليمر مقدارا ثابتا تماما وذلك لأن الطابع الاسترخائى لعمليات التشوه يجعلها مرتبطة بسرعة التبريد وطبيعة المؤثرات الميكانيكية وببعض العوامل الأخرى .



الشكل (٢٠٤) . علاقة حجم البوليستيرين ($M = ٢٠٠٠٠٠$) بدرجة الحرارة.

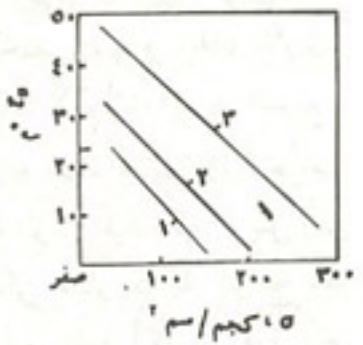
تظهر علاقة درجة التزجج بسرعة التبريد لدى مقارنة العلاقة الحرارية لتغير حجم البوليمر أثناء سرعات تبريد مختلفة . ويمثل

الشكل ٢٠٤ هذه العلاقة من أجل البوليستيرين . إن معامل التمدد الحرارى لهذا البوليمر ليس واحدا فى الحالتين الصلبة والعالية المرونة . ولهذا يظهر على المنحنيات المعبرة عن علاقة حجم البوليمر بدرجة الحرارة إنكسار واضح يوافق درجة التزجج . ويعبر الخط المنكسر $ABCD$ عن النتائج المشاهدة أثناء التبريد السريع للبوليمر . أما الخط $A'B'C'D$ فيمثل النتائج الحاصلة عند تبريد البوليمر بسرعة قدرها ٠٫٢° فى الدقيقة . ونرى بسهولة أن درجة التزجج (نقطة انكسار المنحنيات) فى الحالة الأخيرة أخفض منها فى الحالة الأولى . ويعود ذلك إلى أن التوزع التوازنى للجسيمات لايتم أثناء التبريد السريع .

وبصورة مماثلة يمكن أيضا تفسير العلاقة الهامة بالنسبة إلى خواص كثيرة والتى تربط بين درجة التزجج وطبيعة المؤثر الميكانيكى . يقل زمن الاسترخاء بارتفاع درجة الحرارة . ومن الممكن اعتبار درجة التزجج بأنها الدرجة التى يصبح عندها زمن استرخاء البوليمر المبرد أكبر من فترة تأثير القوة الخارجية . ولهذا فانه عندما تؤثر الأحمال بسرعة أو خلال فترات قصيرة توافق هذه الحالة درجة حرارة أعلى منها عند التحميل بحمل يتغير ببطء أو أثناء الظروف الاستاتية . وبعبارة أخرى ففى المجال الواقع بين هاتين الدرجتين يسلك البوليمر سلوك الجسم الصلب بالنسبة إلى الأحمال التى تؤثر خلال فترات قصيرة وذلك لأن جسيماته لاتلحق أن تنتظم من جديد وفقا لتغيرات الظروف الخارجية بينما يظهر البوليمر عند نفس الدرجة مرونة بالنسبة إلى القوة الخارجية المتغيرة ببطء أو فى الظروف الإستاتية . إذن تظهر الحالة الصلبة أثناء المؤثرات السريعة جداً أو الاهتزازية عند درجات الحرارة ، التى لاتزال عندها هذه المادة عالية المرونة بالنسبة إلى المؤثرات البطيئة والأحمال الإستاتية . وبالعكس ، فى حالة المؤثرات التى تستمر مدة طويلة جداً يمكن مشاهدة تشوهات عالية المرونة عند درجات حرارة منخفضة يكون عندها البوليمر صلبا بالنسبة إلى سرعات التأثير العادية . ويقال ، وفقاً لذلك ، إن درجة تزجج البوليمر قد تختلف تبعا لطبيعة القوة المؤثرة . وترتبط بذلك ظاهرة زحف (creep) (أنظر ص ٧٩٥) المواد اللدنة

والتى تشاهد أحيانا حتى عند درجات حرارة تقع تحت درجة التزجج (عندما تتعين هذه الأخيرة بالطرق العادية) .

تتعلق درجة تزجج البوليمرات بالتوتر أيضا حيث تنخفض بارتفاعه (الشكل ٢٠٥) . ويمكن أن يعلل ذلك بانخفاض طاقة تنشيط المجموعات الجزيئية تحت تأثير التوتر .



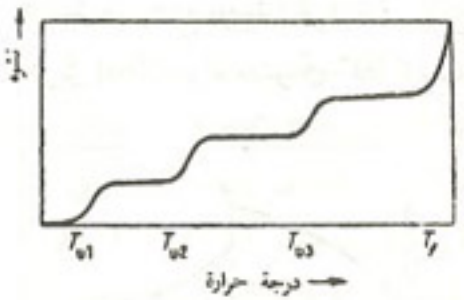
الشكل (٢٠٥) علاقة درجة التزجج بالتوتر :
١ – بولى فينيل أسيتات ،
٢ – البوليستيرين (ملدن) ،
٣ – بولى فينيل بيوتيرال .

وقد يبدو لأول وهلة أن قيمة درجة التزجج المعينة فى الظروف الإستاتية تكفى لتمييز البوليمرات وإجراء المقارنة بينها. إلا أن علاقة درجة التزجج بتردد الحمل الدورى هامة فى الحقيقة سواء من الناحية النظرية أو العملية. ومن الممكن بسهولة فهم الأهمية العملية لهذه العلاقة إذا تذكرنا مثلا أن كل جزء من إطار السيارة يتعرض أثناء حركة السيارة لحمل دورى يزداد تردده كلما ازدادت سرعة الحركة . ويبقى المطاط مرنا فقط عند درجات أعلى من درجة التزجج . ولهذا عندما تعين مقاومة المطاط للتجمد حسب درجة التزجج تحت حمل إستاتى فانها لن تعبر عن مقاومته الفعلية فى ظروف الاستهلاك المختلفة وذلك لأن درجة التزجج ستترتفع أثناء تطبيق حمل دورى* .

* يفرق بعض المؤلفين (ج . بارتينيف وغيره) بين درجتين للتزجج : الدرجة الاولى T_{vit}^{mr} وعندها يفقد البوليمر أثناء التبريد القدرة على تغيير البلية الداخلية والدرجة الثانية T_{vit}^{mech} حيث تختفى عندها المرونة العالية للبوليمر أثناء التبريد أيضا . وتتعين T_{vit}^{mr} أثناء مراقبة تغير الحجم أو غيره من الخواص الفيزيائية الاخرى . ولكن الدرجة T_{vit}^{mech} هى الدرجة الاهم للتعبير عن تأثير درجة الحرارة على الخواص الميكانيكية . وهذه الدرجة هى التى تتعلق بتردد القوة الخارجية التى تؤثر دوريا . ولا يمكن ان تكون T_{vit}^{mech} أقل من T_{vit}^{mr} ويزداد الاختلاف بينهما كلما ارتفع تردد القوة المؤثرة .

إذن ينبغى أن نتذكر أن القيم المدرجة فى الجدول ٦٣ والخاصة بدرجة تزجج بعض البوليمرات فى الظروف الإستاتية لاتعبر بعد عن خواص البوليمرات أثناء التأثير عليها بقوة متغيرة . أما انتقال البوليمر من الحالة الزجاجية إلى الحالة العالية المرونة أو العكس ، فلا يجوز أن ينسب إلى درجة حرارة ثابتة ما وذلك لأنه عندما ترتفع درجة الحرارة تبدأ الخواص العالية المرونة بالظهور فى البوليمر عند درجات حرارة مختلفة تبعا لطبيعة القوة المؤثرة والحالة المتوترة للبوليمر نفسه ولعوامل أخرى أيضا.

وقد تصادف علاقات أكثر تعقيداً بين الخواص عند البوليمرات المشتركة والبوليمرات المطعمة وذلك لأن الوحدات البنيوية (المجموعات اللدنة) فى جزيئاتها الضخمة قد تختلف بالتركيب والبناء . ويشير كل من ف. كارجين وج . سلونيمسكى إلى أنه قد توجد مناطق تزجج جزئى فى هذه الحالات عندما تختلف كثيراً درجات التزجج عند مختلف الأقسام المكونة للجزيئات الضخمة ، وتظهر عندئذ العلاقة بين قيمة التشوه ودرجة الحرارة (عند ثبات قيمة التوتر ومدته) على شكل منحنى معقد (الشكل ٢٠٦).



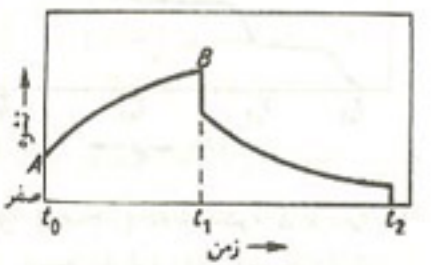
الشكل (٢٠٦) علاقة التشوه فى بوليمر معقد بدرجة الحرارة وذلك تحت ثقل ثابت .

وبوجه عام، فإن قدرة البوليمرات على التشوه فى الحالة الزجاجية أقل بكثير منها فى الحالة العالية المرونة ، أما معامل مرونة البوليمرات الخطية فى الحالة الزجاجية فلا يفوق عادة معامل مرونة الخشب (أشجار الشوح) . وعند تطبيق أحمال إستاتية لفترة طويلة تظهر فى البوليمرات (حتى عند درجات أقل من درجة التزجج) عملية الزحف* المرتبطة أيضا بالطابع

* يعرف زحف المواد البوليمرية بأنه عملية تشوه لفن مستمر وضئيل أو تشوه مرن يجرى فى ظروف التوتر الإستاتى الطويل .

الاسترخائى للتشوه . وهذا ما ينبغى أخذه دوما بعين الاعتبار نظرا لأن الزحف فى الفولاذ وأغلبية الفلزات الأخرى لايظهر إلا عند درجات حرارة مرتفعة فى حين أنه يظهر فى البوليمرات فى حالات كثيرة عند درجات عادية أو مرتفعة نوعا ما . ويعود ذلك إلى عدم متانة الرابطة بين السلاسل بشكل كاف وإلى قدرة هذه السلاسل على الاستقامة تحت تأثير القوى الخارجية .

ومن الطبيعى أن البوليمرات الخطية تتمتع بوجه عام بزحف أكبر منه فى البوليمرات الفراغية، إذ يختلف الزحف فيها عند درجات حرارة الغرفة من رتبة إلى ثلاث رتب (أى أنه عند البوليمرات الفراغية أقل بعشرات ومئات وآلاف المرات منه عند البوليمرات الخطية) بينما يكون الزحف فى الفولاذ أقل أيضا بثمانى رتب . ولهذا لايمكن استخدام العديد من البوليمرات وهى فى حالتها النقية من أجل تحضير سلع تخضع لثقل فترة طويلة . ويزداد الزحف بارتفاع درجة الحرارة * . ومن الممكن انقاصه بشكل ملموس عن طريق إدخال مواد حشو فى كتلة البوليمر أو بطرق أخرى .



الشكل (٢٠٧) علاقة التشوه بالزمن :
t_1—t_0 – تحت ثقل ثابت ،
t_2—t_1– بعد التحرر من الثقل .

يمثل الشكل ٢٠٧ المنحنيات المميزة لعلاقة التشوه بالزمن أثناء زحف المادة . فى لحظة الزمن t_0 تكون العينة قد تعرضت لتأثير قوة تبقى ثابتة حتى الزمن t_1 (نصف شهر مثلا) . ويبلغ التشوه فى اللحظة الأولى القيمة OA ثم يزداد حتى اللحظة t_1 حيث تتحرر العينة عندئذ من تأثير القوة . ويرافق العملية الأخيرة إنخفاض فى التشوه . أما قيمة التشوه المتبقى بعد هذه اللحظة فقد تختلف بالنسبة إلى المواد البوليمرية المختلفة

* لهذا فان السلع المخصصة للاستهلاك فى درجات حرارة مرتفعة (خاصة فى المناخ الحار) يجب أن تجرب فى ظروف مناظرة .

وحسب الظروف أيضا إلا أنها تنخفض بشكل متتابع فيما بعد وخلال فترة طويلة حيث يكون هذا الانخفاض حسب منحنيات تختلف حسب المواد المدروسة وأخيرا تأخذ قيمة ما تدعى بالتشوه « المتبقى » (فى تلك الظروف) . وتدل هذه العلاقات على أن تشوه المادة فى المنطقة $t_0 - t_1$ والناجم عن زحفها (أى المادة) يتضمن مكونات التشوه المرن واللدن على حد سواء .

وإلى جانب درجة التزجج هناك درجة أخرى هامة تتصف بها البوليمرات ألا وهى درجة الهشوشة T_{br} (brittle) . وهكذا تسمى شرطياً درجة الحرارة التى يظهر تحتها البوليمر هشوشة (أنظر ص٨٠٠) . وتكون درجة الهشوشة أقل بقليل من درجة التزجج وذلك عندما تتعين أثناء التأثير على البوليمر فى الظروف الإستاتية .

ولقد تبين فى أبحاث ى . لازوركين أن البوليمرات قد تتعرض تحت تأثير قوى خارجية كبيرة لتشوهات هامة دون أن تتحطم وذلك فى المجال الواقع بين درجتى التزجج والهشوشة (أى تحت درجة التزجج) . وتختلف هذه التشوهات اختلافاً جذرياً عن التشوه اللدن العادى وذلك لأنها تختفى أثناء تسخين العينة بعد رفع الحمل عنها . ولقد سميت هذه الظاهرة بالمرونة الإضطرارية . وهى تنشأ عن التشوه العالى المرونة فى البوليمر والناجم عن تأثير قوى خارجية كبيرة عند درجة حرارة أقل من درجة التزجج وذلك لأن طاقة تنشيط المجموعات الجزيئية تنخفض فى هذه الظروف .

ولوصف الخواص التكنيكية للمواد البوليمرية تستخدم أيضاً القيمة الشرطية لدرجة الهشوشة حيث تعرف بأنها الدرجة التى تتحطم عندها عينة البوليمر أثناء تشوهها الفورى بمقدار معلوم . وترتفع درجة الهشوشة هذه كلما ازدادت سرعة التأثير الخارجى وقيمة التشوه المعطى . وبوجه عام تنخفض درجة الهشوشة كلما رقت العينة المدروسة وازدادت درجة توجيه البوليمر .

اقتصرنا دراستنا حتى الآن على التشوهات التى تظهر فى الأجسام . ولكن

هناك أهمية كبيرة من الناحية العملية لمسألة تحطم الأجسام الذى يحدث عندما يتجاوز تأثير القوة الخارجية حد متانة المادة المدروسة . ويميز بين حد المتانة (المقاومة المؤقتة) أثناء الشد (المتانة حتى القطع) وحد المتانة أثناء الانضغاط وغيرها .

لنتوقف فقط عند حد المتانة أثناء الشد . إذا عرفنا طبيعة الروابط بين الجسيمات وطاقة هذه الروابط وغيرها من البارامترات الأخرى أمكن بالحساب النظرى تقدير قيمة حد المتانة أثناء الشد تقريباً . ويلاحظ عند بعض المواد أن بارامترات المتانة المحسوبة نظرياً تتفق بشكل مقبول مع المعطيات التجريبية . إلا أن قيم حد المتانة الناتجة من المعطيات التجريبية بالنسبة إلى البوليمرات الخطية (وعدد آخر من المواد) تكون فى أكثر الأحيان أقل بكثير من القيم المحسوبة نظرياً . ويعود ذلك إلى أن دلائل متانة المادة تنحرف عادة نحو الانخفاض نظراً لوجود عيوب مختلفة يصعب حصرها فى بنية المادة (كالشقوق والشوائب وما شابه ذلك) .

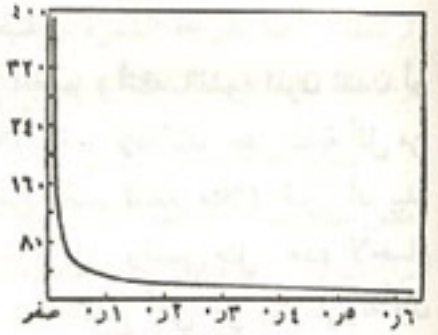
ان البوليمرات الفراغية أكثر ثباتا من البوليمرات الخطية غير الموجهة وذلك فيما يتعلق بظهور شقوق فيها، ولهذا فان الفرق بين القيم التجريبية والنظرية للمتانة الميكانيكية أقل نوعا ما عند البوليمرات الفراغية .

ويتضاءل هذا الفرق عندما يزداد توجيه جزيئات البوليمر والمواد الليفية حيث يصبح هذا الفرق صغيراً عند بعض الألياف الحيوانية والنباتية .

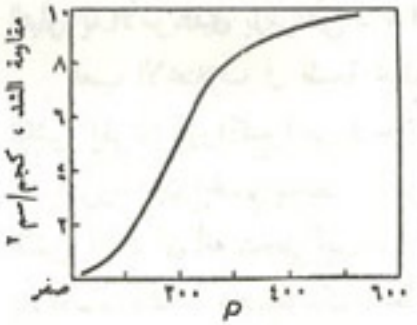
وتدل المعطيات التجريبية التى حصل عليها س . جوركوف أن المتانة بالنسبة إلى وحدة سطح المقطع العرضى عند الألياف والخيوط الزجاجية والكوارتزية الرفيعة تزداد كثيراً كلما صغر قطر الخيط (الشكل ٢٠٨) حيث تقترب قيمتها فى النهاية إلى القيم المحسوبة نظرياً . ويعلل ذلك بأنه ناجم عن انخفاض احتمال حدوث عيوب فى بنية الخيوط الأكثر رفعاً .

تؤدى العلاقة بين متانة البوليمر وعيوب البنية إلى أن المتانة تتغير بتغير مدة

تأثير القوة . إذ يتحطم البوليمر أيضاً عندما تؤثر عليه قوة صغيرة وذلك كلما كانت تؤثر لفترة أطول .



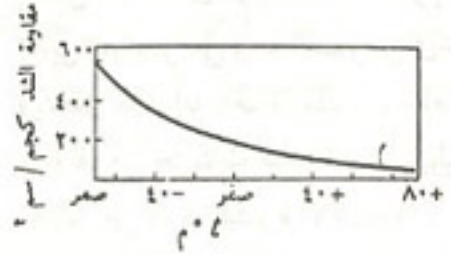
الشكل (٢٠٨) علاقة متانة الخيوط الزجاجية بنصف قطرها .



الشكل (٢٠٩) علاقة متانة القطع بدرجة البلمرة .

تتصف البوليمرات الخطية بالعلاقة الممثلة على الشكل ٢٠٩ والتى تربط بين المتانة حتى القطع ودرجة البلمرة P . إذ تكون المتانة ضعيفة عند قيم صغيرة لـ P ولكنها تزداد بسرعة عندما ترتفع درجة البلمرة من ١٠٠ حتى ٣٠٠ ثم تبقى ثابتة تقريباً إبتداء من قيمة P المساوية ٤٠٠ . ويعلل ذلك بأنه عندما يكون طول جزيئات البوليمر صغيراً فإن قطع هذا الأخير يحتاج فقط إلى التغلب على قوى التجاذب بين الجزيئات الضعيفة نسبياً (تنزلق الجزيئات بمحاذاة بعضها البعض) ، ولكن عندما تكون السلاسل أطول فإنه تبعاً لخصائص البناء المذكورة أعلاه يحدث قطع البوليمر بنتيجة قطع السلاسل نفسها كما يحتاج إلى التغلب على قوى الروابط التكافؤية .

تنخفض متانة القطع عند البوليمرات الخطية بارتفاع درجة الحرارة . ويظهر الشكل ٢١٠ طبيعة هذا التأثير على متانة عينة من البولى اثيلين فى مجال يتراوح من $-٧٠^{\circ}م$ إلى $+١٠٠^{\circ}م$ (يجرى الحساب إنطلاقا من المقطع



الشكل (٢١٠) علاقة متانة القطع عند البولى اثيلين بدرجة الحرارة .

الاصلى للعينة) . ويجب الأخذ بعين الاعتبار أنه فى مجال درجات الحرارة الواقع بين ٦٠°م و ١٠٠°م يحدث عند البولى اثيلين إنخفاض شديد فى درجة التبلورية الأمر الذى يؤثر على متانة العينة .

يلعب الاختلاف فى طبيعة تحطيم الجسم (أثناء التشوه المرن اللدن أو التشوه المرن) دورا كبيرا من الناحية العملية . فإذا كان حد المتانة أقل من حد المرونة فإن الجسم يتحطم (يتعرض الجسم للقطع مثلا) قبل أن يبدأ التشوه اللدن أى أنه يتحطم تحت تأثير قوة أقل . وتسمى مثل هذه الاجسام بالاجسام الهشة . وعندما يكون حد متانة القطع أعلى من حد المرونة فإن القطع يتم فقط بعد ظهور تشوه لدن ما فى الجسم .

اذن فالهشوشة ، بعبارة أدق ، هى خاصية الجسم المنحصرة فى التحطم تحت حمل استاتى وبدون تشوه كبير . وتختلف هذه الهشوشة عن الهشوشة أثناء التأثير الصدمى حيث تعبر هذه الأخيرة عادة عن مقدار ما يسمى باللزوجة الصدمية للمادة . وتتعين هذه اللزوجة فى بعض الظروف القياسية وهى تعبر عن مقلوب الهشوشة .

وبالنظر إلى أن زمن الاسترخاء كبير عند البوليمرات فإن هشوشتها تحت المؤثرات الاستاتية تختلف كثيراً عن الهشوشة تحت المؤثرات الصدمية . وتعتبر اللزوجة الصدمية من أهم دلائل المتانة عند الكثير من السلع المصنوعة من اللدائن .

يلجأ غالبا إلى تلدين (plastification) البوليمر إصطناعيا بغية خفض هشوشته فى ظروف العمل المطلوبة ولرفع مرونته العالية . وتتلخص عملية تلدين البوليمر على وجه الخصوص فى خفض درجة تزججه ودرجة سيولته . ويتحقق ذلك إما باضافة ملدنات خاصة (بعض السوائل المرتفعة الغليان والمؤلفة من جزيئات صغيرة) إلى البوليمر ، أو بتغيير تركيب البوليمر نفسه اعتمادا على طرق البلمرة الاسهامية .

بند ٢٣٨ — الحالة اللدنة للبوليمرات : إن درجة السيولة ، كدرجة التزجج ، لاتعتبر ثابتا معينا يخص البوليمر ، وذلك لأن اللدونة والسيولة يحصل

عليها البوليمر تدريجيا عند ارتفاع درجة الحرارة ، وهما يتعلقان كثيراً بطبيعة القوة المؤثرة وبعوامل أخرى . وبالإضافة إلى ذلك ، فإن هاتين الخاصيتين ترتبطان أيضا بدرجة البلمرة وبنسبة المواد الأخرى الموجودة فى البوليمر وخاصة الملدنات المضافة اليه خصيصاً .

تتمتع الحالة اللدنة للبوليمرات بأهمية كبيرة . إذ أن تحضير سلع بشكل معين مطلوب ، كالحصول مثلا على الألياف أو تشكيل سلع ما أو أدوات من اللدائن ، يتم عندما تكون المادة فى الحالة اللدنة .

إن دراسة كل من لدونة وسيولة البوليمرات أمر ليس سهلا نظراً لأنه من الصعب جداً فى هذه العمليات تجنب التشوه المرن أو العالى المرونة الذى يحدث فى نفس الوقت حيث يؤثر على التشوه اللدن أو الانسياب . وعندما تكون سرعة الاسترخاء بطيئة يصعب جدا فى أغلب الأحيان التخلص من تأثير هذا التشوه أو على الأقل أخذه بعين الاعتبار بشكل مضمون .

وفى حالات معينة لا يلعب التحديد الدقيق لطبيعة التشوه الباقى دورا أساسيا فى تعيين سلوك المادة وهى تخضع للمعالجة العملية . ويعود السبب فى ذلك إلى أنه أثناء انتقال المادة فيما بعد إلى مجال درجات الحرارة الأكثر انخفاضا يزداد زمن الاسترخاء كثيرا لدرجة أن القسم العالى المرونة من التشوه قد يبقى فترة طويلة جدا . وينبغى ألا يغيب عن ذهننا أن القسم اللدن من التشوه هو وحده الذى لايخلف وراءه فى هذه الحالة توترات داخلية فى المادة . أما القسم الباقى من التشوه العالى المرونة فيترك وراءه مثل هذه التوترات ، وعند أول مناسبة (تظهر مثلا عند ارتفاع درجة الحرارة إلى حد كاف أو عند إدخال الملدن) سيتضاءل هذا القسم من التشوه أو سيختفى نهائيا وذلك تبعا لسرعة الاسترخاء ولمدة بقاء المادة فى هذه الظروف .

ولازالة التشوه العالى المرونة المتبقى أو تخفيفه يمكن فى الحالات المناظرة إستخدام الطرق التى تساعد على زيادة سرعة الاسترخاء (كرفع درجة

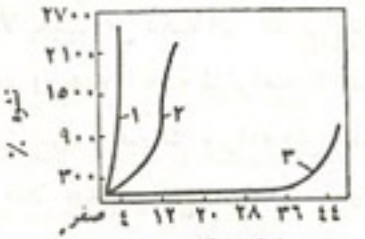
الحرارة أو الضغط وزيادة فترة تأثيرها أو إضافة الملدنات) أو حتى التأثير بعاملين من هذه العوامل أو أكثر فى آن واحد .

وبالنسبة إلى البولى أيسوبيوتيلين تم استنادا إلى المعطيات التجريبية استنتاج العلاقة التالية التى تجمع بين التوتر والتشوه المتبقى الحقيقى الناجم عن الشد :

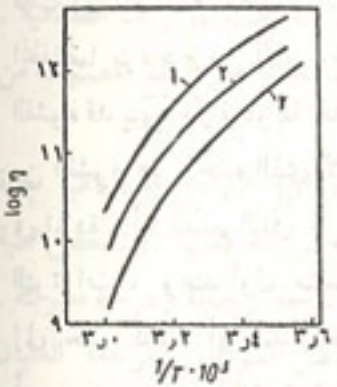
$$\sigma = k \frac{d\varepsilon}{dt} \qquad \text{(XVII.5)}$$

حيث ترمز ε إلى النسبة بين الاستطالة المتبقية الحقيقية $(l-l_0)$ والطول الأصلى l_0 للعينة ، و k — ثابت .

درس ف . كارجين وت . سوجولوفا لزوجة η عينات من البولى أيسوبيوتيلين الذى تختلف درجة بلمرته من عينة إلى أخرى كما درسا أيضا علاقة لزوجة هذه العينات بدرجة الحرارة (اللزوجة بدلالة مقلوب السيوبة) . ولقد بينت نتائج التجارب أن لزوجة البوليمر تزداد فى عملية التشوه اللدن. ويعزى ذلك إلى انفتاح السلاسل البوليمرية .



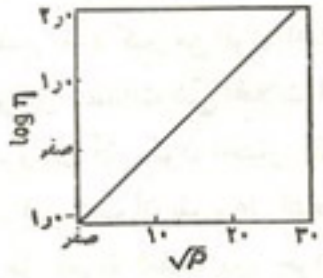
الشكل (٢١١) علاقة التشوه اللدن عند البولى ايسوبيوتيلين بزمن انسياب عينات مختلفة الوزن الجزيئى (M): ١ — ١٫٦ × 10^6 ، ٢ — ٣٫٥ × × 10^6 ، ٣ — ٥٫٣ × 10^6 .



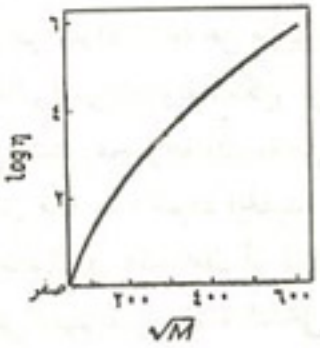
الشكل (٢١٢) علاقة اللزوجة الابتدائية بدرجة الحرارة عند عينات من البولى ايسوبيوتيلين مختلفة الوزن الجزيئى (M) : ١ — ١٫٦ × 10^6 ، ٢ — ٢٫٦ × × ٣٫٥ × 10^6 ، ٣ — ٥٫٣ × 10^6 .

يمثل الشكل ٢١١ علاقة التشوه اللدن بالزمن وذلك بالنسبة إلى عينات من البولى أيسوبيوتيلين الذى تختلف وزنه الجزيئى من عينة إلى أخرى كما وتظهر على الشكل ٢١٢ علاقة اللزوجة البدائية لهذه العينات بدرجة الحرارة . ويدل هذا الشكل على أن لزوجة كل عينة تنخفض كثيراً عند ارتفاع درجة الحرارة .

ومن الممكن ايضاح تأثير درجة البلمرة على اللزوجة بالمعطيات التى حصل عليها فلورى . فقد تبين أن اللزوجة فى جميع الحالات تزداد بارتفاع درجة البلمرة . عندئذ تكون علاقة $\log \eta$ بـ $\sqrt{P}$ (الشكل ٢١٣) خطية من أجل العينات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة نسبيا من البولى ديكاميثيلين أديبات (وبوليمرات أخرى) . أما بالنسبة إلى العينات ذات الأوزان الجزيئية الكبيرة فيتباطأ إزدياد $\log \eta$ تدريجيا كلما ارتفعت درجة البلمرة أو الوزن الجزيئى (الشكل ٢١٤) .



الشكل (٢١٣) علاقة لزوجة البولى ديكاميثيلين اديبات عند الدرجة ١٠٩°م بدرجة بلمرته .



الشكل (٢١٤) علاقة لزوجة البوليستيرين عند الدرجة ٢١٧°م بوزنه الجزئى .

ويدل الشكل ٢١٢ على أن علاقة اللزوجة بدرجة الحرارة عند عينات ذات درجة بلمرة مختلفة (المنحنيات ١ و ٢ و ٣) هى واحدة تقريبا . وهذا يعنى أن طاقة تنشيط الانسياب اللزج $E^* = R \frac{d \ln \eta}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$ لاتتعلق بدرجة البلمرة . وتظهر نتيجة مماثلة أيضا عند بوليمرات أخرى تتمتع بدرجة بلمرة

p عالية بقدر كاف . أما سبب ذلك ، فيعود إلى أن طاقة التنشيط E^* تتعين بقيمة الطاقة اللازمة لانتقال عنصر السلسلة الحركى ، أى حلقة سلسلة البوليمر فى هذه الحالة ، وهى لاتتعلق بعدد الحلقات فى السلسلة ، فى حين أن اللزوجة نفسها تتعين بالانتقال الانتشارى للجزىء الضخم كله علما بأن هذا الانتقال يزداد صعوبة بارتفاع درجة البلمرة .

بند ٢٣٩ ــ الخاتمة : تتمتع البوليمرات بفضل الخصائص التى يتصف بها بناؤها الداخلى بمجموعة من الخـــواص تجعلها تختلف اختلافا جوهريا عن المواد الأخرى .

تعرف فى الوقت الحاضر تشكيلة كبيرة من البوليمرات والبوليمرات المشتركة . ويزداد عددها كل عام حيث تجد الفصائل الجديدة من البوليمرات (البولى فورمالدهيد والبولى كربونات والبولى اميدات والبولى سولفونات وغيرها) ذات الخواص الهامة مجالات تطبيق لها . ومن الممكن تغيير خواص المواد الناتجة عن طريق استخدام مواد حشو وملدنات مختلفة وتنظيم بناء البوليمرات . ولقد مكن كل ذلك من تحضير عدد كبير من المواد المختلفة التى تتمتع بمجموعة متنوعة من الخواص توافق متطلبات شتى المجالات التى تطبق فيها هذه المواد الجديدة . ومن الضرورى أن يكون اختيار المواد للاستعمال فى هذا المجال أو ذاك دقيقا جدا . فهو يجب أن يقوم على التجربة وعلى الفهم العميق للبناء الداخلى للبوليمر وعلى معرفة العلاقة بين خواص البوليمرات وبناءها الداخلى وظروف التطبيق أيضا . وهناك حالات أدى فيها الفهم غير الصحيح لامكانية تغير هذه الخواص بتغير الظروف إلى اختيار خاطىء للمادة البوليمرية وإلى الفشل فى كثير من الأحيان .

إن احتمال ظهور فاعلية فيزيولوجية عند البوليمرات نفسها أو نواتج تحطيمها أمر يتطلب اهتماما خاصا . اذ تؤثر بعض البوليمرات بهذا الشكل أو ذاك تأثيرا ضارا على جسم الإنسان . وبالإضافة إلى ذلك ، فقد تظهر ضمن نواتج التحطيم المؤكسد للبوليمرات الحاوية على الهالوجينات مشتقات هالوجينية أكسيدية طيارة (خاصة عند درجات حرارة مرتفعة) يكون البعض منها ضارا أو ساما إلى حد ما . فمن الضرورى عندئذ تفادى احتمال انطلاق هذه النواتج عند استخدام المواد البوليمرية .

ولا شك فى أن تطور دراسة البوليمرات فى المستقبل سيساعد على اعطاء فكرة أكثر دقة حول بناء وخواص هذه الفئة من المواد وسيمهد السبيل نحو وضع طرق جديدة لتحضير مواد ذات خواص معلومة مسبقا وبالتالى توسيع مجالات تطبيق هذه المواد .

الملحق ١ : القيم العددية للثوابت والعلاقات بين بعض المقادير

	سى SI (م. ك. ث)	CGS (س. ج. ث) وخارج النظام
حجم الغاز المثالى فى الظروف العادية $V_{0°C}$	٢٢,٤١٣٦ م^3 / كيلو مول	٢٢٤١٣,٦ سم^3 / مول
عدد أفوجادرو N_A	(٠,٠٠٠٠٩±٦,٠٢٢٥٢)×١٠^{٢٦} كيلومول$^{-١}$	(٠,٠٠٠٠٩±٦,٠٢٢٥٢)×١٠^{٢٣}مول$^{-١}$
سعر كيميائى حرارى cal_{th}	٤,١٨٤٠٠ جول	٤,١٨٤٠٠×١٠^{٧} ارج
١ الكترون ــ فلط	(٠,٠٠٠٠٢±١,٦٠٢١٠)×١٠$^{-١٩}$ جول	(٠,٠٠٠٠٢±١,٦٠٢١٠)×١٠$^{-١٢}$ارج
١ جوى (فيزيائى)	١٠١٣٢٥ نيوتن / م^2	١٠١٣٢٥٠ داين/سم^2 ٧٦٠٤٢مم زئبق
١ بار	١×١٠^{٥} نيوتن / م^2	١×١٠^{٦} داين / سم^2
١ ثور (Torr)		١ مم زئبق
ثابت الغازات العام R	(٠,٠٠٠٣٥±٨,٣١٤٣٤)جول/درجة . مول)	(٠,٠٠٠٣٥±٨,٣١٤٣٤)×١٠^{٧} ارج / درجة . مول ؛ (٠,٠٠٠٠٨±١,٩٨٧١٧) سعر كيميائى حرارى / درجة . مول ؛

تابع الملحق ١ : القيم العددية للثوابت والعلاقات بين بعض المقادير

	سى SI (م. ك. ث)	CGS (س. ج. ث) وخارج النظام
كتلة السكون للبروتون m_p	(٠,٠٠٠٠٣±١,٦٧٢٥٢)×١٠$^{-٢٧}$ كيلو جرام	(٠,٠٠٠٠٣±١,٦٧٢٥٢)×١٠$^{-٢٤}$جرام
كتلة السكون للنيوترون m_n	(٠,٠٠٠٠٣±١,٦٧٤٨٢)×١٠$^{-٢٧}$ كيلو جرام	(٠,٠٠٠٠٣±١,٦٧٤٨٢)×١٠$^{-٢٤}$جرام
كتلة وحدة الأوزان الذرية والجزيئية	(٠,٠٠٠٠٢±١,٦٦٠٤٣)×١٠$^{-٢٧}$ كيلوجرام	(٠,٠٠٠٠٢±١,٦٦٠٤٣)×١٠$^{-٢٤}$ جرام
نصف قطر المدار الأول فى ذرة الايدروجين (المسافة بين مركز النواة ومركز الالكترون) r_1	(٠,٠٠٠٠٢±٥,٢٩١٦٧)×١٠$^{-١١}$ متر	(٠,٠٠٠٠٢±٥,٢٩١٦٧)×١٠$^{-٩}$ سم
نصف قطر الالكترون r_e	(٠,٠٠٠٠٤±٢,٨١٧٧٧)×١٠$^{-١٥}$ متر	(٠,٠٠٠٠٤±٢,٨١٧٧٧)×١٠$^{-١٣}$ سم
سرعة الضوء فى الخلاء c	(٠,٠٠٠٠٠١±٢,٩٩٧٩٢٥)×٨١٠ متر / ثانية	(٠,٠٠٠٠٠١±٢,٩٩٧٩٢٥)×١٠١٠سم/ثا
$R \ln x$	$\log x$ × (٠,٠٠٠٨٢±١٩,١٤٤٤٧) جول / درجة . مول	$\log x$ × (٠,٠٠٠٨٢±١٩,١٤٤٤٧)×٧١٠ ارج/ درجة . مول

تابع الملحق ١ : القيم العددية للثوابت والعلاقات بين بعض المقادير

	سى SI (م. ك. ث)	CGS (س. ج. ث) وخارج النظام
		(٠,٠٠٣٥±٨٢,٠٥٥٦) سم³جوى / درجة . مول
ثابت بولتزمان $k = \frac{R}{N_A}$	(٠,٠٠٠٠٦±١,٣٨٠٥٤)×١٠$^{-٢٣}$جول/درجة	(٠,٠٠٠٠٠٦ ± ١,٣٨٠٥٤) × ١٠$^{-١٦}$ ارج / درجة
١ الكترون فلط للجزىء	(٠,٥±٩٦٤٨٧,٠) جول / مول	(٠,١ ± ٢٣٠٦٠,٩) سعر / مول
ثابت بلانك h	(٠,٠٠٠١٦±٦,٦٢٥٥٩)×١٠$^{-٣٤}$ جول . ثانية	(٠,٠٠٠١٦ ± ٦,٦٢٥٥٩) × ١٠$^{-٢٧}$× ارج . ثانية
شحنة الالكترون e	(٠,٠٠٠٠٢±١,٦٠٢١٠)×١٠$^{-١٩}$ كولون	(٠,٠٠٠٠٢ ± ١,٦٠٢١٠) × ١٠$^{-٢٠}$× وحدة كهربائية مغنطيسية (e.m.u.) ؛ (٠,٠٠٠٠٧±٤,٨٠٢٩٨)× ١٠$^{-١٠}$×١٠ وحدة كهربائية استاتية (e.s.u.)
عدد فارادى F	(٠,٥±٩٦٤٨٧,٠)×١٠^{٣} كولون/مكافئ كيلوجرامى	(٠,٥±٩٦٤٨٧,٠) كولون/مكافىء جرامى
كتلة السكون للالكترون m_e	(٠,٠٠٠١٣±٩,١٠٩٠٨)×١٠$^{-٣١}$ كيلو جرام	(٠,٠٠٠١٣±٩,١٠٩٠٨)×١٠$^{-٢٨}$ جرام

تابع الملحق ١ : القيم العددية للثوابت والعلاقات بين بعض المقادير

	سى SI (م. ك. ث)	CCS (س. ج. ث) وخارج النظام
من أجل ٢٥° م = ٢٩٨,١٥°ك		(٠,٠٠٠١٩±٤,٥٧٥٦٣)× log x سعر كيميائى حرارى / درجة . مول
$RT \ln x$	(٠,٠٠٠٢٤ ± ٥,٧٠٧٩٢) × log x كيلوجول/مول	(٠,٠٠٠٢٤±٥,٧٠٧٩٢)× log x ×١٠^{١٠} ارج/مول
		(٠,٠٠٠٠٠٦ ± ١,٣٦٤٢٢) × log x كيلو سعر كيميائى حرارى / مول

ملاحظة : إن جميع المقادير المرتبطة بسلم الأوزان الذرية منسوبة هنا إلى سلم موحد يعتمد على $^{12}C=12$ (انظر البند ١٣) . الجول والأمبير والفلط عبارة عن مقادير مطلقة أما السعر فهو كيميائى حرارى cal_{th} . يقصد بالمول الجزىء الجرامى (gram-mole) . هناك اختلاف بين بعض المقادير يصل إلى ٢×١٠$^{-٥}$. والسبب فى ذلك هو استخدام معطيات من مصادر مختلفة . ولاتتعدى هذه الاختلافات الخطأ المبين فى الملحق .

الملحق ٢ : العلاقة بين مختلف وحدات الطاقة

وحدة القياس	جول / مول	سعر / مول	سم^3.جوى / مول	الكترون فلط للجزئ
جول / مول	١	٠,٢٣٩٠٠٥٧	٩,٨٦٩٢٣	$١٠\times١,٠٣٦٤٠٩^{-٥}$
سعر كيميائى حرارى / مول	٤,١٨٤٠٠	١	$١٠\times٤,١٢٩٢٩$	$١٠\times٤,٣٣٦٣٤^{-٥}$
سم^3.جو / مول	٠,١٠١٣٢٥٠	$١٠\times٢,٤٢١٧٣^{-٢}$	١	$١٠\times١,٠٥٠١٤١^{-٦}$
كيلوواط ساعة / مول	$٦١٠\times٣,٦٠٠٠٠$	$٥١٠\times٨,٦٠٤٢١$	$٧١٠\times٣,٥٥٢٩٢$	٣٧,٣١٠٧
الكترون فلط / للجزىء	٩٦٤٨٧,٠	٢٣٠٦٠,٩	$٥١٠\times٩,٥٢٢٥٢$	١
سم$^{-١}$ / للجزىء	١١,٩٦٢٥٨	٢,٨٥٩١٢	١١٨,٠٦١٤	$١٠\times١,٢٣٩٨١٢^{-٤}$

ملاحظة : ١ جول (مطلق) = ١×١٠^{٧} ارج ، ١ كيلو جول (مطلق) = ١×١٠^{١٠} ارج ، السعر الدولى الحرارى التكنيكى (المتبع فى الجداول الدولية لبخار الماء) ١ سعر = ٤,١٨٦٨ جول (بالتعريف) ، السعر عند الدرجة ١٥°م، $١cal_{15^\circ C}$ = (٤,١٨٥٦ ± ٠,٠٠٠٢) جول، ميجا الكترون فلط (1 MeV) = ١×٦١٠ الكترون فلط .

الملحق ٣ : الخواص الثرموديناميكية الاساسية لبعض المركبات العضوية فى الشروط القياسية

ΔH_{comb} – حرارة الاحتراق حتى H_2O (liq) و CO_2 (g) تحت ضغط ثابت ٠ أما الرموز الاخرى فكما هى واردة فى الملحق ٤

المادة		الحالة	ΔH_{comb}	ΔH°_{298}	ΔG°_{298}	S°_{298}	$C_{p,298}$
الصيغة	الاسم						
CH_4	الميثان	g	٢١٢,٧٩٨–	١٧,٨٨٩–	١٢,١٤٠–	٤٤,٥٠	٨,٥٣٦
C_2H_6	الإثان	g	٣٧٢,٨٢٠–	٢٠,٢٣٦–	٧,٨٦٠–	٥٤,٨٥	١٢,٥٨٥
C_6H_{14}	n – الهكسان	liq	٩٩٥,٠١–	٤٧,٥٢–	١,٠٤–	٧٠,٧٦	٤٥,٢
C_2H_4	الإثيلين	g	٣٣٧,٢٣٤–	١٢,٤٩٦+	١٦,٢٨٢+	٥٢,٤٥	١٠,٤١
C_2H_2	الاسيتيلين	g	٣١٠,٦٢٠–	٥٤,١٩٤+	٥٠,٠٠٠+	٤٧,٩٩٧	١٠,٤٩٩
C_6H_6	البنزول	g	٧٨٩,٠٨–	١٩,٨٢+	٣٠,٨٥+	٦٤,٤٥٧	-١٩,٥٤
C_6H_6	– s –	liq	٧٨٠,٩٨–	١١,٧٢+	٢٩,٦٧+	٤١,٤١١	٣٢,٣
CH_3OH	الكحول الميثيلى	liq	١٧٣,٦٥–	٥٧,٠٢–	٣٩,٧٣–	٣٠,٣	١٩,٥
C_2H_5OH	الكحول الاثيلى	liq	٣٢٦,٦٦–	٦٦,٣٥٦–	٤١,٧٧–	٣٨,٤	٢٦,٦٤
CH_3COOH	حامض الخليك	liq	٢٠٨,٣–	١١٦,٤–	٩٣,٨–	٣٨,٢	٢٩,٥

الملحق ٤ :

الخواص الثرموديناميكية الأساسية لبعض المواد اللاعضوية في الشروط القياسية

ΔH°_{298} – انثالبيا التشكل ،

ΔG°_{298} – طاقة جيبس للتشكل ، S°_{298} – الأنتروبيا ،

$C_{p,298}$ السعة الحرارية تحت ضغط ثابت ،

تقدر ΔH و ΔG بالكيلو سعر / جزيء جرامي . وتقدر S و C_p بالسعر / درجة · جزيء جرامي . حذف الدليل « f » .

يرمز إلى الحالات التجمعية بالأحرف التالية : g – غاز و liq – سائل و crys – بلورة ، كما يشار في بعض الحالات إلى التحورات في الشكل (modification).

المادة	الحالة	ΔH°_{298}	ΔG°_{298}	S°_{298}	$C_{p,298}$
C	الماس	+٠,٤٥٣٣	+٠,٦٩٣٠	٠,٥٦٨	١,٤٦١٥
H_2O	liq	–٦٨,٣١٥	–٥٦,٧٠٣	١٦,٧٥	١٧,٩٩٧
D_2O	liq	–٧٠,٤١١	–٥٨,١٩٢	١٨,١٤	٢٠,١٥
H_2O	g	–٥٧,٧٩٦	–٥٤,٦٣٨	٤٥,١٠٦	٨,٠٢٥
D_2O	g	–٥٩,٥٦١	–٥٦,٠٦٠	٤٧,٣٨١	٨,٢٠٧
CO	g	–٢٦,٤١٦	–٣٢,٧٨٠	٤٧,٢١٩	٦,٩٥٩
CO_2	g	–٩٤,٠٥١	–٩٤,٢٥٥	٥١,٠٦	٨,٨٧
NO	g	+٢١,٥٧	+٢١,٦٩	٥٠,٣٤٧	٧,١٣٣
NO_2	g	+٧,٩٣	+١٢,٢٦	٥٧,٣٥	٨,٨٩
SO_2	g	–٧٠,٩٥	–٧١,٧٥	٥٩,٣	٩,٥٣
SO_3	g	–٩٤,٦٠	–٨٨,٧	٦١,٣٤	١٢,١١
SiO_2	α –كوارتز	–٢١٧,٧٢	–٢٠٤,٧٥	١٠,٠٠	١٠,٦٢

الخواص الثرموديناميكية الاساسية لبعض المواد اللاعضوية في الشروط القياسية

المادة	الحالة	ΔH°_{298}	ΔG°_{298}	S°_{298}	$C_{p,298}$
TiO_2	روتيل	–٢٢٥,٥٠	–٢١٢,٢٨	١٢,٠١	١٣,٢٠
MgO	crys	–١٤٣,٧٠	–١٣٥,٩٨	٦,٤٤	٨,٨٨
Al_2O_3	α –الكورندوم	–٤٠٠,٥	–٣٧٨,٢	١٢,١٧	١٨,٨٩
HCl	g	–٢٢,٠٦٢	–٢٢,٧٧٤	٤٤,٦٤٦	٦,٩٦
H_2SO_4	liq	–١٩٤,٥	–١٦٤,٩	٣٧,٥٠	٣٣,٢٠
NH_3	g	–١١,٠٢	–٣,٩٤	٤٥,٩٧	٨,٣٨
NaCl	crys	–٩٨,٢٦	–٩١,٧٩	١٧,٢٤	١٢,٠٧
KCl	crys	–١٠٤,٣٧	–٩٧,٧٠	١٩,٧٣	١٢,٢٦
NaBr	crys	–٨٦,٣٨	–٨٣,٤٨	٢٠,٧٥	١٢,٢٩
KBr	crys	–٩٣,٧٣	–٩٠,٥٣	٢٢,٩١	١٢,٤٥
$MgCl_2$	crys	–١٥٣,٣٥	–١٤١,٥٢	٢١,٤٢٢	١٧,٠٦
$Mg(OH)_2$	crys	–٢٢١,٠	–١٩٩,٣	١٥,١	١٨,٤١
Na_2CO_3	crys	–٢٧٠,٢٦	–٢٥٠,٥٠	٣٣,١٧	٢٦,٥٣
K_2CO_3	crys	–٢٧٤,٩	–٢٥٤,٤	٣٧,١٧	٢٧,٣٥
$MgCO_3$	crys	–٢٦٦,٠٠	–٢٤٦,٠٢	١٥,٧	١٨,٠٧
$MgSiO_3$	crys	–٣٧٠,١١	–٣٤٩,٣٣	١٦,١٩	١٩,٥٥
$MgTiO_3$	crys	–٣٧٥,٥٠	–٣٥٤,٣٧	١٧,٨٠	٢١,٩٢
Mg_2SiO_4	crys	–٥٢٠,٢٤	–٤٩١,٧٢	٢٢,٧٣	٢٨,٢٤
$MgTiO_4$	crys	–٥١٧,٠٠	–٤٨٩,١٣	٢٧,٥٢	٣٠,٧٦
$MgAl_2O_4$	crys	–٥٥١,٢٠	–٥٢١,٣٦	١٩,٢٧	٢٧,٧٧
$MgSO_4$	crys	–٣٠١,٥٧	–٢٧٤,٢٦	٢١,٨٤	٢٣,٠٢

الملحق ٥ : العلاقة بين السعة الحرارية المتساوية الضغط ودرجة الحرارة عند بعض المواد .

المعاملات ماخوذة من المعادلة $C_p = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_{-2}T^{-2}$ [**تقدر** C_p **بالسعر/(درجة . مول)**]

تصلح المعادلات فى المجال الواقع بين الدرجة ٢٨٩°ك والدرجة المبينة فى الجدول

المادة	الحالة	a_0	a_1	a_2	a_{-2}	الحد الأعلى لدرجة الحرارة °ك	الدقة ٪
Al	crys	٤,٩٤	$-١٠^{٣}\times٢,٩٦$	—	—	٩٣١,٧	٠,٥
Al_2O_3	crys	٢٧,٤٣	$-١٠^{٣}\times٣,٠٦$	—	$-١٠^{٥}\times٨,٤٧$	١٨٠٠	٠,٥
C	جرافيت	٤,١٠	$-١٠^{٣}\times١,٠٢$	—	$-١٠^{٥}\times٢,١٠$	٢٣٠٠	٢,٥
CH_4	g	٣,٤٢٢	$-١٠^{٣}\times١٧,٨٤٥$	$-١٠^{٦}\times٤,١٦٥$	—	١٥٠٠	—
C_2H_6	g	٢,١٩٥	$-١٠^{٣}\times٣٨,٢٨٢$	$-١٠^{٦}\times١١,٠٠١$	—	١٥٠٠	—
CO	g	٦,٣٤٢٤	$-١٠^{٣}\times١,٨٣٦٣$	$-١٠^{٦}\times٠,٢٨٠١$	—	١٥٠٠	—
CO_2	g	٦,٣٩٦	$-١٠^{٣}\times١٠,١٠٠$	$-١٠^{٦}\times٣,٤٠٥$	—	١٥٠٠	—
CaO	crys	١١,٦٧	$-١٠^{٣}\times١,٠٨$	—	$-١٠^{٥}\times١,٥٦$	١٨٠٠	١
$CaSiO_3$	فولاستونيت	٢٦,٦٤	$-١٠^{٣}\times٣,٦٠$	—	$-١٠^{٥}\times٦,٥٢$	١٤٥٠	٠,٥
Cl_2	g	٧,٥٧٥٥	$-١٠^{٣}\times٢,٤٢٤٤$	$-١٠^{٦}\times٠,٩٦٦٠$	—	١٥٠٠	١,١٣
Fe	α	٣,٣٧	$-١٠^{٣}\times٧,١٠$	—	$+١٠^{٥}\times٠,٤٣$	١٠٣٣	١

تابع الملحق ٥ :

المادة	الحالة	a_0	a_1	a_2	a_{-2}	الحد الأعلى لدرجة الحرارة، °ك	الدقة ٪
H_2	g	٦,٩٤٦٩	$-١٠^{٣}\times٠,١٩٩٩$	$+١٠^{٦}\times٠,٤٨٠٨$	—	١٥٠٠	٠,٥
HCl	g	٦,٧٣١٩	$-١٠^{٣}\times٠,٤٣٢٦$	$+١٠^{٦}\times٠,٣٦٩٧$	—	١٥٠٠	١
H_2O	g	٧,٢١٩	$-١٠^{٣}\times٢,٣٧٤$	$+١٠^{٦}\times٠,٢٦٧$	—	١٥٠٠	—
H_2S	g	٦,٣٨٥	$-١٠^{٣}\times٥,٧٠٤$	$+١٠^{٦}\times١,٢١٠$	—	١٨٠٠	—
$MgCO_4$	crys	١٨,٦٢	$-١٠^{٣}\times١٣,٨٠$	—	$-١٠^{٥}\times٤,١٦$	٧٥٠	٠,٥
$MgTiO_3$	crys	٢٨,٢٩	$-١٠^{٣}\times٣,٢٨$	—	$-١٠^{٥}\times٦,٥٣$	١٨٠٠	٠,٥
N_2	g	٦,٥٢٤	$-١٠^{٣}\times١,٢٥٠$	$-١٠^{٦}\times٠,٠٠١$	—	١٥٠٠	—
NH_3	g	٦,١٨٩	$-١٠^{٣}\times٧,٨٨٧$	$-١٠^{٦}\times٠,٧٢٨$	—	١٠٠٠	٠,٦٥
NaCl	crys	١٠,٩٨	$-١٠^{٣}\times٣,٩٠$	—	—	١٠٧٣	١
O_2	g	٦,١٤٨	$-١٠^{٣}\times٣,١٠٢$	$-١٠^{٦}\times٠,٠٩٢٣$	—	١٥٠٠	—
SO_2	g	١١,٨٩٥	$-١٠^{٣}\times١,٠٨٩$	—	$-١٠^{٥}\times٢,٦٤٢$	١٨٠٠	—
SO_3	g	٦,٠٧٧	$-١٠^{٣}\times٢٣,٥٣٧$	$-١٠^{٦}\times٩,٦٨٧$	—	١٥٠٠	—
الغازات وحيدة الذرة		٤,٩٦٩	—	—	—	٣٠٠٠	٠,١

الملحق ٦ : المكونات العالية الدرجة للانثالبيا $H^\circ_T - H^\circ_{298}$ (كيلو سعر / مول) والانتروبيا $S^\circ_T - S^\circ_{298}$ [سعر / (درجة · مول)] في الحالات القياسية عند الدرجات ٥٠٠ و ١٠٠٠ و ١٥٠٠° ك*

المادة وحالتها	$H^\circ_T - H^\circ_{298}$			$S^\circ_T - S^\circ_{298}$		
	٥٠٠	١٠٠٠	١٥٠٠	٥٠٠	١٠٠٠	١٥٠٠
g H_2 **	١,٤١١	٤,٩٤٨	٨,٦٧٨	٣,٦١٢	٨,٥٠٧	١١,٥٢٦
g O_2 **	١,٤٥٤	٥,٤٢٧	٩,٧٠٦	٣,٧١٥	٩,١٨٦	١٢,٦٥٠
g Cl_2 **	١,٦٩٩	٦,١١٩	١٠,٦٤٦	٤,٣٣٩	١٠,٤٥٤	١٤,١٢٤
C جرافيت **	٠,٥٦٩	٢,٨٢٤	٥,٥٥٢	١,٤٢٥	٤,٤٨٥	٦,٦٩١
g H_2O	١,٦٥٦	٦,٢٢٣	١١,٥٤٠	٤,٢٣٢	١٠,٥٠٦	١٤,٧٩٨
g D_2O	١,٧٢١	٦,٦٨١	١٢,٥٢٩	٤,٣٩٢	١١,١٨٨	١٥,٩١١
g CO	١,٤١٧	٥,١٨٣	٩,٢٨٥	٣,٦٢٧	٨,٨١٥	١٢,١٣٤
g CO_2	١,٩٨٥	٧,٩٨١	١٤,٧٤٧	٥,٠٤٤	١٣,٢٦٢	١٨,٧٣٥
g NO	١,٤٥٠	٥,٣١٠	٩,٥٠٠	٣,٧١	٩,٠٣	١٢,٤٢
g NO_2	١,٩٤٥	٧,٧٧٥	١٤,٢٥٠	٤,٩٥	١٢,٩٥	١٨,١٩
g SO_2	٢,٠٩٤	٨,٢٢٩	١٤,٩٢١	٥,٣٣	١٣,٧١	١٩,١٧
g SO_3	٢,٧٩٠	١٩,٣١٩	٢٠,٦٨٧	٧,٠٨	١٨,٧٨	٢٦,٣٧
SiO_2 كوارتز ***	٢,٥٦	١٠,٩٢	١٩,٣٦	٦,٤٨	١٧,٩٢	٢٤,٧٥
TiO_2 روتيل	٣,١٠	١١,٦٥	٢٠,٦٦	٧,٩١	١٩,٧٠	٢٧,٠٠
crys MgO	٢,٠٣٠	٧,٨٦٧	١٤,١٣٠	٥,١٦	١٣,٢٠	١٨,٢٧
$a\text{-}Al_2O_3$ كورندوم	٤,٥٧٧	١٨,٦٤٤	٣٤,٠٠٤	٤٣,٣٣٥	٣٠,٩٠٤	١١,٥٧٨
g HCl	١,٤١٠	٥,٠٣٠	٨,٩٦٥	٣,٦١	٨,٦٠	١١,٧٩
crys Na_2CO_3	٦,٠٥٦	—	—	١٥,٣٤	—	—
crys K_2CO_3	٦,١٦٤	٢٥,٨٩٠	—	١٥,٦٥	٤٢,٥٤	—
crys $MgSiO_3$	٤,٤٨	١٧,٩٧	٣٢,٩٤	١١,٣٧	٢٩,٨٧	٤٢,٠٠
crys $MgTiO_3$	٥,١٣	١٩,٨٠	٣٥,٦٦	١٣,٠٥	٣٣,٢٥	٤٦,١٠
crys Mg_2SiO_4	٦,٥٢	٢٦,١٣	٤٧,٩٥	١٦,٦٣	٤٣,٤٨	٦١,١٢
crys Mg_2TiO_4	٦,٩٩	٢٧,٤٣	٥٠,٧٦	١٧,٧٤	٤٥,٨٦	٦٤,٧٢
crys $MgAl_2O_4$	٦,٦١٩	٢٦,٤١١	٤٨,٥١٥	١٦,٧٧	٤٤,٠١	٦١,٨٦

تابع الملحق ٦ :

المادة وحالتها	$H^\circ_T - H^\circ_{298}$			$S^\circ_T - S^\circ_{298}$		
	٥٠٠	١٠٠٠	١٥٠٠	٥٠٠	١٠٠٠	١٥٠٠
crys $MgSO_4$	٥,٢٦٢	٢١,٦٢١	—	١٣,٣٦	٣٥,٧٣	—
g CH_4	١,٩٦٠	٩,١٢٥	١٨,٦٧٩	٤,٩٦٣	١٤,٦٥١	٢٢,٣٥٠
g C_2H_4	٢,٥٩٣	١٢,٤٤٤	٢٤,٥٨١	٦,٥٤	١٩,٦٢	٢٩,٥٧
g C_2H_3	٢,٤١٨	٩,٨٥٢	١٨,٤٥٣	٦,١٤	١٦,٣١	٢٣,٣٣
g CH_3OH	٢,٤٨	١١,٥٧	—	٦,٢٧	١٨,٥٨	—
g C_2H_5OH	٣,٩١	١٨,٣٨	—	٩,٨٠	٢٩,٤٦	—

* تعبر القيم الواردة في الجدول عن تغير كل مقدار مع تغير درجة الحرارة . وغالباً ما تكون دقتها الحقيقية أقل من الدقة التي توافق عدد الأرقام المبينة بعد الفاصلة . أما التضارب بين المعطيات التي حصل عليها بحاثة مختلفون فيتعدى في كثير من الأحيان حدود الرقم الاخير .

** تساوى قيم S°_{298} [سعر / (درجة · مول)] ٣١,٢٠٨ من أجل H_2 (g) و٤٩,٠٠٤ من أجل O_2 (g) و٥٣,٢٨٩ عند Cl_2(g) و ١,٣٥٩ عند الجرافيت .

*** ينتقل الكوارتز عند الدرجة ٨٤٨°ك من الشكل — α إلى الشكل — β وتساوى كل من ΔH° و ΔS° الانتقال ٠,٢٩ كيلو سعر / مول و ٠,٣٤ سعر / (درجة . مول) بالترتيب .

(أ)

الابتعاث الالكترونى الحرارى ١٧٥
أبراج تكرير التقطير ٤٣٥
- لوحية ٤٣٤
أثر الاسترخاء ٥٥٧
- تنداال ٧٣٣
الأثر الحرارى للتفاعلات الكيميائية ٢٤٨
- - للسلاسل الجلفانية ٥٩٨، ٥٩٩
- - لعطية البلمرة ٧٦٢
- - للعطية ٢٣٣
أثر طومسون - جول ٣٠٤
- اللاتماثل ٥٥٧
الأثر اللغى ٢٨٥
أثر الهجرة الكهربائية ٥٥٦
- الهجرة الكيميائية ٥٥٧
الاحتكاك الداخلى ٢٢٣
الاحتمال الثرمودينامكى ٢٨٤
اختبار متانة المادة ٧٩٩
الاختزال الكاثودى ٦٠٨
أدلة نظائرية ٧٤١
ازاحة الشبكة البلورية ١٨٦
ازالة عسرة الماء ٥٠٣
أزموزية كهربائية ٧٣٠
اسالة الغازات ١٣٦
الاستخلاص من المحاليل ٤٥٣
استرخاء ٥٥٧، ٧٨٧
استقطاب ٨٩، ٦٠٩، ٦٢١
استقطاب الكترونى ٩٠
- الايونات ٧١
- الجزيئات ٩٠
- ذرات الايدروجين فى المجال الكهربائى ٩٠
استقطاب ذرى ٩٠
- كيميائى ٦٠٩
- مركز ٦٠٩
- مشوه ٩٠
- موجه ٩٠
أشباه الموصلات ١٧، ١٨٧، ٦٧٩
اشعاعات نووية ٧٤٩
أشعة رونتجن ٧٤٩
أعداد الحمل الايونى ٥٤٦، ٥٤٨
اكتينيدات ٤٢
الأكسدة الأنودية ٥١٢، ٦٢٦
آلات التبريد ٣٠٤
التحام او اندماج ٧٣٦
ألتراسكروسكوب ٧٣٤
الفة كيميائية ٣٥٢
الكترود اكسدة واختزال ٥٨٥
- اكسيجينى ٥٨٠، ٥٨٩
- انتيمونى ٥٩٠
- ايدروجينى ٥٨٦
- بروميد ٥٨٩
- زجاجى ٥٩٠
- غازى ٥٨٥
- كالوميلى ٥٨٨، ٥٨٩
- كلوريد ٥٨٥ .
- كوينهيدرونى ٥٩٠
- ملتن ٥٨٦
- طفى ٥٩٢
الكترودات أكسدة واختزال ٥٨٥، ٥٩٥
الكتروليت ٥١٥
- ضعيف ٥٢٤
- قوى ٥٢٤، ٥٣١
الكترون - فلط ٣٠

اماهة ٤١٢، ٥١٩، ٥٢٢، ٥٢٣
الامتزاز ٤٩٠
- التبادلى ٥٠٣
- السالب ٤٩٠
- على الفحم الفعال ٤٩٩
- القطبى ٥٠٢
الامتزاز الكيميائى ٥٠١
امتزاز المادة المذابة ٤٩٨
امتزاز المذيب ٤٩٨
الامتزاز من المحاليل ٤٩٨، ٤٩٩
- الموجب ٤٩٠
امتصاص السائل للغاز ٤٣٩
اناء ديوار ٢٤٧
انتروبيا ٢٦٩، ٢٧٨، ٢٧٩، ٢٨٨
- البلمرة ٧٦٢
- حركة الالكترونات ٢٨٥
- الحركة الاستزازية ٢٨٥
- الحركة الدورانية ٢٨٥
الانتروبيا عند تشكيل سطح جديد ٤٨٢
- عند الصفر المطلق ٣٦٩
- كدالة حالة ٢٧٩
انتشار ٦٩٩
- فى الحمل الغروانية ٦٩٩
- وتساوى التراكيز ٦٦٥
انتفاخ ٧١٩
انثاليبا ٢٣١، ٢٤٢، ٢٦٢
أنجستروم ٤٠
الانسياب اللزج ٨٠٣
انصهار ١١٢
انقلاب سكر القصب ٦٣٨
أنود ٥١٦
- كمؤكسد ٦٠٢
أنودة ٦٢٦
أنيونات ٥١٦
أنيونيت ٥٠٤
اوزموز ٤٠٨
الأوزان الذرية ٢٠
ابدرات ٤١٢، ٥١٨
- بلورية ١٨١
ايدروجين ثقيل ٥١
ايدروصولات ٦٩٢
ايدروفوبية ٦٩٣
ايدروفيلية ٦٩٣
ايروصولات ٦٩٢
- ضبابية ٦٩٢
ايسوثرم الامتزاز ٤٩٥
- - من المحاليل ٤٩٨
- امتزاز النشادر بالفحم ٤٩٦
ايسومرات دورة ٨٩
الايسومرية ٦٢
الايونات المعاكسة ٧٠٦
ايونيت ٥٠٣

(ب)

البنتزة ٧١٠، ٧١٧
بخار مشبع ١٣٧
برج تكرير التقطير ٤٣٥
برموثيت ٥٠٣
بروتون ٥٢، ٥٦
بروتيوم ٥١
بلازما ١٥٠
البلاستيك (اللدائن) ٢٠٤
البلتنة ٥٨٦
بلمرة ٧٦١
- آلية ٧٦٤
- أنيونية ٧٦٤
- الايسوبيوتيلين ٧٦٦
- ايونية ٧٦٤
- شقية (جذرية) ٧٦٤
- فراغية ٧٦٧
- كاثيونية ٧٦٤
- متدرجة ٧٦٤
بلورات ايونية ١٦٥، ١٨٨
- الغازات الخاملة ٢٧٩
البلورانيات ٦٨٨
بلورة الحرافيت . بنية ١٦٩،

بلورة جزيئية ١٧٩
- حقيقية ١٨٤
- ذات ابطة اسهاسية ١٦٨
- ذات شبكة ايونية ١٥٩
- الفلزات ١٦٠
- الكالسيت ، بنية ١٦٦
- كلوريد السزيوم، بنية ١٦٦
- كلوريد الصوديوم، بنية ١٦٥
- الكوارتز ، بنية ٢٠٣
- الماس ، بنية ١٦٨
- مختلطة ١٧٨، ٤٦٥، ٤٦٦
بلورية متعددة ١٨٥
بناء المادة ١٥
بناء النواة الهنزبنية ٨٨
بنزول الديوتريوم ٥١
بنية الايونات السليكاتية ١٧٠
البنية البلورية للجليد ١٨٠، ١٨١
- - للفلزات ١٦١، ١٧٨
بنية التخثر ٧٢٢
بوزازون ٣١٦
بوزيترون ٥٨
بولى اثيلين ٧٦٣
بوليسترين ٧٦٨، ٧٩٢
بوليمر ٧٦١
- آتاكتيكى ٧٦٨
- ايسوتاكتيكى ٧٦٨
- خطى ٧٧٠
- ذو سلاسل لاستجانسة ٧٧١
- سيندبوتاكتيكى ٧٦٧
- منتظم فراغيا ٧٦٧، ٧٦٩
بولى فورمالدهيد ٧٧١
بويز ٢٢٣

(ت)

التأثير المتبادل التشتتى ١٠٧
التأثير المتبادل الحثى ١٠٦
التأثير المتبادل الموجه ١٠٦
التأثير النظائرى ٥٠، ٧٤٧
التآصل ١٥٣
تآكل جوى ٦١٩
- حمضى ٦٢٧
- سائلى ٦١٩
- الفلزات ٦٢٢
- كيميائى كهربائى ٦١٨
تأين الجزيئات ٧٥٤
التبادل النظائرى ٧٤٤
التبادل الايونى ٥٠٠، ٥٠٣
تباين الخواص ١٥٥
تبخر ١١٢، ٢١٦، ٢١٧، ٣٣٢
التبلور من المحاليل ٤٥٦
تجمد ١١٢، ٥٣٠ -
تجمع ٩٨، ١٠١، ٢٠٩
- السوائل ٢٠٩، ٢١٢
- الايونات ٥٣٣
التحطيم ٧٦٢، ٧٧٣
التحليل بأشعة رونتجن ٤٦
- الاشعاعى ٧٥٣
- بالطريقة الاستقطابية ٦١١
- بالكهرباء ٥١٥، ٦٠٢
- الحرارى ٤٧٢
- الكروماتوغرافى ٥٠٤
- - الامتزازى ٥٠٤
- الكيميائى البلورى ١٥٨
- الكيميائى الفيزيائى ٣٩٩
تحورات البلورات ١٥٤
تحول الصول الى هلام ٧٢٢
تحول متعدد الأشكال ١١٢
تحوير البوليمرات الطبيعية ٧٦١
تخثر ٦٨٧، ٦٩٥، ٧٠٥
- خفى ٧١٢
- الصولات الليوفوبية ٧١٢
- مرئى ٧١٢
التخلخية ٧٢٠
تداوب ٤١٢، ٥١٩، ٥٢٢، ٥٢٤
- جسيمات الصولات الليوفوبية ٧١٠
تردد الاهتزازات الكهربائية المغنطيسية ٢٧

تراكيز تخثر الالكتروليتات ٧١٤
ترسيب ٦٩٥، ٧٠١
التركيب الذرى ٢٠
- النظائرى ٤٨، ٥٠
تريتون ٥٢
تريمرات ٧٦١
تشابه الخواص ١٠٢
تشتت كهربائى ٧٢٤، ٧٢٥
تشكل البخار ١١٢، ٢١٩
تشكل مراكز التبلور ٤٨٨
تشوه البوليمر ٧٩٠، ٧٩٥
- الجسم ٧٧٧
التشوه المالى المرونة ٧٧٧
- العكوس واللاعكوس ٧٧٧
- اللدن ٧٧٧
- المتبقى ٧٧٧، ٧٩٧
- المرن ٧٧٧، ٧٧٨
التصعد ١١٢
تصلب ١١٢
تصميد الاسمنت ٥١٠
تصوير الكترونى ١٥٧
- بأشعة اكس ١٥٧
- نيوترونى ١٥٧
تعددية الأشكال ١١١، ١٥٣
تعيين الـ PH بالطريقة الجهدية ٦٠٠
تغطية أنودية ٦٢٦
تفاعل بسيط ٦٣٥
- التبادل النظائرى ٧٤٤
تفاعل ثانوى ٦٤٣
- حفزى ذاتى ٦٧٠
- حفزى ضوئى ٦٨٣
- رئيسى ٦٤٣
- عكوس ٦٤٦
- كيميائى ضوئى ٦٨٢
- مشارع ذاتيا ٦٧٠
- من الدرجة الأولى ٦٣٧
- - الثانية ٦٤٠
تفاعل من الدرجة الصفرية ٦٣٦
- نووى حرارى ١٣
تفاعلات اشعاعية ٧٥٦
- ذات سلاسلا متفرعة ٦٦٢
- متتابعة ٦٤٣
- مترافقة ٦٤٢
تفاعلات متسلسلة ٦٥٧
- متماثلة ٣٨٧
- متوازية ٦٤٢
- معقدة ٦٤٢
تفكك الأطوار المتكاثفة ٣٦٤
- الالكتروليتات الضعيفة ٥٢٥
- الكتروليتى ٥١٦
- - للماء ٥١٩
- جزيئات الالكتروليت ٥٢٠
تقطير
- أزيوتروبى ٤٣٦
- استخلاصى ٤٣٦
- مجزأ ٤٣٤
تقلبات ٢٧٤
التمويم ٤٩٣
تكاثف ١١٢، ٢١٧
- شعرى ٤٩٦
- الغازات ١٣٦
- كيميائى للمادة ٧٢٦
- متعدد ٧٦١
التكافؤ ٦١
تكافؤ الايون المخثر ٧١٣
تكتل ٧٢٣
تكرير التقطير ٤٣٤
تماسك ١٠٥
التمثيل الضوئى ٦٨٢
التعدد الأدياباتى للغاز ٢٣٨
تنشيط التفاعلات ٦٥٧
تهجين الرابطة ٦٥، ٧٥
توازن ترسيبى ٧٠١، ٧٠٣
- تفاعل التبادل النظائرى ٧٤٦
- حقيقى ٢٩٣

توازن ديناميكي ٢٩٢
- سائل - بخار ٤٢٥
- شبه مستقر ٢٩٥
- طوري ٣١٩، ٤٤٣
- كيميائي ٢٩٣، ٣١٩، ٣٤٣
- - في التفاعلات اللاستجانسة ٣٦٢
- مستقر ٢٩١، ٣٤٣
- يوتكتي ٤٥٩
توتر سطحي ٤٧٩
- - عند الاجسام الصلبة ٤٨٢
توجيه الخواص ١٥٦
توجيه سطحي ٤٩٢
تيكسوتروبيا ٧٢٢

(ث)

الثبات الحركي للجمل الغروانية ٦٩٥
ثرموستات ٢٤٧
ثلاثي الايدرول ٢١٢
ثنائي الايدرول ٢١٢
ثنائي القطب ٩٢
ثنائي قطب مستحث ١٠٦
ثابت بلانك ٢٤
- بولتزمان ١٠٦، ١٢٢
- التجمد ٤٠٥
- التفكك ٥٢٥، ٥٢٦
- توازن التبادل النظائري ٧٤٦، ٧٤٧
- توازن التفاعلات ٣٤٥، ٣٧٤، ٦٤٧
- توازن التفاعل اللاستحانس ٣٦٣
- ريدبرج ٢٨
- سرعة التفاعل ٦٣٣
- الغازات العام ١٠، ١١٤، ١١٥، ١٢٨
- الغليان ٤٠٧
- معادلة فان - ديرفالس ١٣٨

(ج)

جاتا - برشا ٧٦٨
الحداء الايوني للماء ٥٤٢
جداء الذوبان ٥٣٩، ٥٤٠
جزيئات فعالة ٦٥١
- قطبية ٩٣
- - في السائل ٢٠٨
جزء ثنائي الذرة ١٣٠، ١٣١
جزء جرامي ٢٠
جزء متعدد الذرات ١٣٣
جزيئية التفاعلات ٦٣٤، ٦٣٦
الجل ٦٩١، ٧١٨، ٧٢١
الجلتنة ٧١٨
جليد ١٨٠، ٣٣٠
جمعية السعة الحرارية الجزيئية ١٩٩
جملة ٢٢٨
- أحادية التغير ٣٢٦
- أحادية الطور ٣٢٥
- أحادية المكون ٣٢٦
- أزيوتروبية غير متجانسة ٤٣٨
- ثلاثية التغير ٣٢٦
- ثلاثية الطور ٣٢٥
- ثلاثية المكون ٣٢٦
- ثنائية التغير ٣٢٦
- ثنائية الطور ٣٢٥
- ثنائية المكون ٣٢٦
- عديمة التغير ٣٢٦
- غروانية ٦٨٩، ٦٩٤، ٧٢٣
- فضة + ذهب ٤٦٦
- قصدير + رصاص ٤٥٩
- الماء - الأنيلين ٤٤٦
- الماء - نترات الفضة ٤٦١
- الماء - النيكوتين ٤٤٧
- متجانسة ٢٢٨
- متعددة التشتت ٧٠٣
- متعددة التغير ٣٢٦
- متغايرة (لامتجانسة) ٢٢٩
- متكاثفة ٤٤٣
- مشتتة ٦٨٨
- معزولة ٢٢٩
- معقدة ٤٦٨
- مغنسيوم + قصدير ٤٦٤

جهاز طرد مركزي فائق السرعة ٧٠٥
جهد الكترودي ٥٧٦، ٥٧٧
- الالكترود القياسي ٥٧٩
- انتشاري ٥٧١، ٥٩٣، ٥٩٤
- الانفصال ٦١٣
الجهد الايسوهاري النوعي للسطح ٤٧٩
جهد التأين ٣٠، ٤٢، ٧٥٤
- تشكل الكون ٣٧٥
- التفكك ٦١١
- تلامسي ٥٧١
جهد الذوبان ٦١٣
جهد - زيتا ٧٠٩، ٧١٣
جهد الشحنه الصفرية ٥٨٢
- كيميائي ٣٤٠
الجهود الثرمودينامكية ٢٨٧
جول ١٢٧

(ح)

حالة البلازما ١٥٠
الحالة التجمعية ١١١
حالة التوازن ٢٩٢، ٣٢٣
- - بين الجليد والمحلول ٣٢١
- حرجة ١٣٧
- زجاجية ٧٧٤، ٧٩٢
- شبه مستقرة ٢٩٤، ٤٨٦
- عالية المرونة ٧٧٤، ٧٧٩
الحالة الغازية ٧، ١١٣
- الغروية للمادة ١٦
حالة قياسية ٢٣٤، ٢٥٠
- كاوتشوكية ٧٧٤
- لزجة (لدنة) ٧٧٤، ٨٠٠
- الماء ثنائية الطور ٣٢٩
الحالة المتكاثفة ١١٢
حالة مرنة - صلبة ٧٧٤
- مناظرة ١٤٥
حائل طاقي ٨٨، ٦٥١
حبيبة ٧٠٦
حجم حرج ١٣٧
- مختزل ١٤٥
حد المتانة ٧٩٨
حرارة الاحتراق ٢٣٤، ٢٤٩
- الاماهة ٥٢٣
- اماهة الايونات ٥٢٤
- الانتقال الطوري ٣٣٢
- الانصهار ١١٢، ١٩٦، ٢٣٤
- انصهار البلورات ١٩٤
- - البوليمرات ٧٨٥
- - الفلزات ١٩٧
- - المواد اللاعضوية ١٩٥
- التبخر ١١٢، ٢٢٠، ٣٣٣، ٣٣٤
- التحول المتعدد الأشكال ١١٢
- التشكل ٢٣٤، ٢٤٩
- تشكل البخار ١١٢، ٢٢٠
- التشكل الذرية ٢٤٩
- التصعد ١١٢
- تنشيط تفاعلات البلمرة ٧٦٢
- العطلية ٢٣٤
- كامنة ٢٣٤
الحرارة المختزلة ٢٧٨
الحركة البراونية ٦٩٧، ٦٩٨
حركية الايونات ٥٥٥
- التفاعلات المتجانسة ١٤
- التفاعلات الكيميائية ٦٢٩
- العمليات اللاستجانسة ٦٦٣
- كيميائية ١٠، ١٦
حزم من الجزيئات الضخمة ٧٨٧
الحفز ٦٧٠
- الذاتي ٦٧٠
- السالب ٦٧٠
- اللاستحانس ١٤، ٥٠٩، ٦٧٢، ٦٧٦، ٦٨١
- - الغازي ٥٠١
- المتجانس ٦٧٢
- الموجب ٦٧٠
حمود الالكترونات ٤٥

27—743

(خ)

خط الجمود ٤٥٨
- السيولة ٤٥٨
الخليط المائى التجمدى ٤٦٢
خلية جلفانية ٥٦٧، ٥٩٠
- - دقيقة ٦١٩
- - دون الدقيقة ٦١٩
- - عكوسة ٥٧٢، ٥٧٣
خلية باكهور ٥٦٩
خمود الفلزات ٦٢٤
الخواص التشوهية ٧٧٧
الخواص الجمعية ١٩٩

(د)

درجة الانصهار ١٥٥
- البلمرة ٧٦٢
- تبلور المحاليل المخففة ٤٠٣
- التجمد ٤٠٤
- التجمع ٢٠٩
- التحطيم ٧٧٣
- التزجج ٧٧٤، ٧٧٥، ٧٩٢
- التشتت ٦٨٩
- التفكك ٣٦٤، ٥٢٧
- التلين ٧٧٤
- حرارة حرجة ١٣٧، ٤٨١
- - مختزلة ١٤٥
- - مطلقة ١٢٣، ٢٧٧
- - مئوية ٢٧٨
- الحرية ٣٣٥
- - الثرموديناميكية ٣٣٥
- ظيان الماء ٢٧٨
- الظيان المطلق ١٣٩
- قياسية ٣٧٥
- الهشوشة ٧٩٧
- يوتكتية ٤٥٨
الدليل الايدروجينى ٥٤٣، ٥٤٤، ٥٤٥
دوال الحالة ٢٢٩
الدوال المميزة ٢٨٧، ٢٩٨
- - للغاز المثالى ٣٠٣
دورة ٢٣٠
ديباى ٩٣
ديلزة ٧٣١
- كهربائية ٧٣٢
دير ٧٦١
الديوترون ٥٢
الديوتريوم ٥١، ٧٤٢

(ذ)

ذرة الكترونوفيلية ٨٣
- الايدروجين ٤٧
- جرامية ٢٠
ذرات ساخنة ٧٥٧
- الغازات الخاملة ٦٦
- موسومة ٧٤١
ذوبان ١٠
- الالكتروليتات ٥١٩
ذوبانية السوائل ٤٤٥
- الغازات ٤٤٠، ٤٤١
- كاملة ٤٤٥
- متبادلة محدودة ٤٣٧
- محدودة ٤٤٥

(ر)

رابطة اسهامية ١٣، ٦٣، ٧١
- - فى البلورات ١٦٠، ١٦٨
- ايدروجينية ١٠٠، ١٠١
- - داخل الجزئ ١٠٢
- ايسونية ٦٣، ٦٤، ٦٦
- - فى البلورات ١٥٩
- بى ٧٦
- بين الايون وثنائى القطب ٩٩
- بين ثنائيات الاقطاب ٩٩
- بين الجزيئات ١٥٨، ١٦١
- تكافؤية كهربائية ٦٣
- ثنائية ٨٠
- ثلاثية ٧٤

رابطة ثنائية ٧٤
- سيغما ٧٦
- فلزية ١٥٨، ١٧٧
- قطبية ٦٥، ٩٤
- لاقطبية ٦٥
الراتينجات ذات التبادل الايونى ٥٠٤، ٧٣٣
الراديوكيميا ٧٤٩
رغوة ٦٩٢
رنين بارامغنطيسى الكترونى ١١٠
رنين مغنطيسى نووى ١١٠

(ز)

الزحف ٧٩٣، ٧٩٥
زمن ارتخاء البوليمرات ٧٨٨، ٧٨٩
- - الغلاف الايونى ٥٥٦
زمن نصف التفكك ٦٣٩
الزوالية ٣٠٤
الزوايا التكافؤية ٨٥
زوج الكترونى ٤٣
الزيوليتات ٥٠٣

(س)

سبائك ١٧٨
سرعة الانتشار ٧٠٠
- التفاعلات الكيميائية ٦٢٩
- حركة الجزيئات فى الغازات ١٢٣
السطح الفاصل بين الاطوار ٥٦٦، ٢٢٩
سعر ١٢٧
السعة الحرارية ١٢٦
- الجزيئية ١٢٧
- - الحقيقية ١٢٦
- - الذرية ١٢٧
- - المتساوية الحجم ١٢٧
- - - الضغط ١٢٨
- - النوعية ١٢٧
- - للبلورات ١٩٨
السعة الحرارية للجزلة ١٢٦
- - للغازات ١٢٦
سلسلة الأكسدة والاختزال ٥٩٥
- البوليمر ٧٦٤، ٧٧١
- جلفانية ٥٦٩
- - مركزة ٥٩٣
- الجهود ٥٧٩
- سليكاتية ١٧٠
- طبقية ٢٨
- عكوسة ٥٧٢
- لاعكوسة ٥٧٢
- ليوتروبية ٧١٦
سوائل ٢٠٧
- تجمعية ٢٠٩
- ذوابة تماما ٤٤٥
- غير ذوابة تماما ٤٤٥
- مشبعة ١٣٧، ٢١٧
السليكات ١٧٠
سليكاجل ٤٩٥
السيمة ٧٧٤، ٧٧٥

(ش)

الشبكة البلورية الجزيئية ١٦١
- - الفراغية ١٥٨
- - - للسليكات ١٧٢
- - المكعبة ١٦٥
شبكة متمركزة السطوح ١٦٤
شبكة مسدسة الشكل ١٦٤
شحنة الايون المختزل ٧١٥
شرط الترددات ٢٤
الشغل الأعظم ٢٣٦، ٢٨٣، ٢٨٧، ٣٠٠، ٣٠٣
- - للتمدد المتساوى الدرجة للغاز المثالى ٣٠٣
- - للخلية الجلفانية ٥٧٣
- - لعطية متساوية الدرجة ٢٨٨، ٢٨٩
- - فى عمليات عكوسة ٢٨٣
- - المفيد ٢٨٨، ٢٨٩، ٣٠٦، ٥٧٣

شغل آلات التبريد ٢٧٠
- التبخر ٢٢٠
- التمدد الأدياباتي للغاز ٢٣٨
- - الايسوثاري للغاز ٢٣٧
- التمدد المتساوي الحرارة
للغاز ٢٣٨، ٣٠٣
- خروج الالكترون ١٧٥، ٥٦٤
- الخلية الجلفانية ٥٧٣
- فصل الايونات ٥٢١
شوائب الادخال ١٨٥، ١٩١
- الاستبدال ١٨٥، ١٩١
- مانحة ١٩٠
- متقبلة ١٩٠

(ص)

صابون اوليوفيلي ٧٣٧
- ايدروفيلي ٧٣٧
الصفر المطلق ٧
صهر الفلزات تحت التفريغ ٤٣٩
- منطقي ١٩٢، ٦٦٢
صولات ليوفوبية ٧٠٥
صيغة كيميائية ٢٠

(ض)

الضغط ٢٧٢، ٣٠٨، ٣٠٩
- الاوزموزي ٤٠٧، ٦٩٨
- - للمحاليل المخففة ٤٠٧
- - لمحلول الالكتروليت ٥٢٨
ضغط البخار المشبع ٢١٥، ٤١٣
- - - فوق سطح مستو ٤٨٥
- - - فوق قطرات صغيرة ٣٣٦،
٣٣٧
- - - في الجمل ٤١٧
- التفكك ٣٦٥
الضغط الجزئي ١١٨، ٣٤٩
- - للبخار المشبع ٣٢٠
- الحرج ١٣٧
- الداخلي ١٤٠
ضغط الغاز ١١٣

الضيائية الرونتجينية ٧٥٨

(ط)

طاقة ٢٣١
- الاماهة ٥٢٣
- التأثير التشتتي ١٠٧، ١٠٨
- - المتبادل الحثي ١٠٦، ١٠٨
- - - الموجه ١٠٦، ١٠٨
- التنشيط ٦٤٧
- تنشيط الانسياب اللزج ٨٠٣
- جيبس ٢٨٨، ٣٤٩
- داخلية ٢٣١، ٢٤٠، ٢٤١، ٢٦٢
- - للغاز المثالي ٣٠٠
الطاقة الذرية لتشكل الجزيئات ١٠٢
طاقة الروابط ١٠٢
- فصل ذرة الايدروجين ٨٣
- مرتبطة ٢٩٧
- هلمهولتز ٢٨٨
طبخ الكاوتشوك ٧٧٣
طبقة انتشارية ٥٦٥، ٦٦٥، ٧٠٨
- رقيقة ٥١٠
- كثيفة ٥٦٦
- كهربائية ثنائية ٥٦٥
الطبيعة الحركية للحرارة ٦ - ٧
الطرد المركزي ٧٠٥
طريقة الأدلة النظائرية ٧٤١
- بوجندورف ٥٩١
- التفاعلات المتماثلة ٣٨٧
- التوافقية الخطية للمدارات
الذرية ٧٨
- الذرات الموسومة ٧٧
- المخططات التكافؤية ٧٧
- المدارات الجزيئية ٧٨
- نرنست ٣٧٩، ٣٨٣
طرق قياس الموصلية ٥٥٨
طلاءات أنودية وكاتودية ٦٢٥
- بالفلزات ٦٢٥
- واقية ٦٢٤

طيف الايدروجين ٢٣، ٢٧
- ذرة الايدروجين ٢٩
- مجموعة باشن ٢٩
- - بالمر ٢٨
- - ليمان ٢٨

(ظ)

الظواهر السطحية ١٦، ٤٧٧
- - في الجمل الوحيدة
المكون ٤٨٢

(ع)

عامل السعة ٢٣٥، ٢٦٧
- الشدة ٢٣٥، ٢٦٧
- فراغي ٨٥
عتبة التخثر ٧١٣
عدد الاصطدامات الفعالة ٦٥٠
- افوجادرو ٢٠
- التنسيق ١٦٧
- درجات الحرية ٣٢٥
- فارادي ٥٥٥، ٦٠٤، ٦٠٦
العدد الكتلي ٥٦
العدد الكمي الرئيسي
والثانوي ٣٥-٣٦
- - لعزم اللف الذاتي ٣٦
- - المغنطيسي ٣٦، ٣٧
عدد التكونات المستقلة ٣٢٢
عدم تشبع ٧٦
عزم ثنائي القطب ٩٢
العلاج بالاشعاع ٧٥٧
علاقة طومسون (كلفين) ٤٨٥
علم الطواهر الطيفية الاشعاعية ١٠٩
علم القياسات الاستقطابية ٦١١
عملية ادياباتية ٢٣٠
- ايسوبارية ٢٣٠، ٢٣٧
- ايسوترنية ٢٣٠، ٢٣٧
- تلقائية (اختيارية) ٣٤٢
العملية الثرموديناميكية ٢٣٠
عملية سالبة ٢٦٦
عملية طاردة (ناشرة) للحرارة ٢٣٢
- عكوسة ٢٣٠
- لاعكوسة ٢٣٠، ٢٨٠
- لامستجانسة ٦٦٣
- ماصة للحرارة ٢٣٢
- متساوية الحجم ٢٣٠
- مغلقة (دائرية) ٢٣٠
- موجبة ٢٦٦
عناصر ما وراء اليورانيوم ٥٤، ٥٥
عوامل الاستحلاب ٧٣٦، ٧٣٧
العيار ٣٩٧
العيارية ٣٩٧
عيوب شوتكي ١٨٥
- فرينكل ١٨٥

(غ)

غاز الكتروني ١٦١، ١٧٤
غاز مثالي ١١٣
غازات حقيقية ١١٣
غروانيات ٦٨٧
- ليوفوبية ٦٩٤
- ليوفيلية ٦٩٤
- واقية ٧٢٩
غلاف الاماهة ٩٩
الغلاف الايوني ٥٣٢، ٥٥٦، ٧٣٠
الغليان ١٣٩، ٢١٩، ٢٢٠، ٤٨١
- المطلق ١٣٩

(ف)

الفاطية ٣٠٤، ٤٢١
فاطية الالكتروليتات ٥٣٤
- ايونات الايدروجين ٥٤٤
الفاطية الثرمودينامكية ٤٢١
فاطية الحفاز ٦٧٥
- الغاز ٣٠٧
فجوات ١٨٩
فحم منشط ٤٩٤
فرازة بالانتشار الغشائي ٧٣١،
٧٣٢، ٧٣٣

فرضية التحلل الالكتروليتى ٥١٦
فرضية ديبيروبل ٤٥
فرط التبريد ٦٦٨
فرط التشبع ٤٨٧، ٦٦٧
فرط الجهد ٦١١
فرق الجهد ٥٦٣
- - الانتشارى ٥٧١
- - التلاسى ٥٦٤، ٥٧١
- - فى الخلية الجلفانية ٥٦٩
فلزات ١٧٤
- نارية ٤٨٣

(ق)

القابلية على الاستقطاب ٩٠، ٩٢
- - - عند الايونات ٧١
القابلية على التشوه ٧٧٨
قاعدة الأطوار ٣٢٢، ٣٢٥
- الانزياح ٤٣٤
- تروتون ٢٢١
- الجمع والسعة الحرارية الجزيئية ٢٦٠
- الرافعة أو الذراع ٤٣١، ٤٣٣، ٤٥٢
- "الشبيه يذيب الشبيه" ٤٤٨
- شولتسى - جاردى ٧١٣
- فانت هوف ٦٥٧
- القطر المستقيم ٤٤٧
- القوة الايونية ٥٣٦
قانون أفوقادرو ١١٤
- أوستفالد ٥٥٧
- بقاء الطاقة ٢٣٩
- التكافؤ ٢٣٩
- توازن الأطوار ٣٢٢
- التوزع ٤٤٩
قانون توزيع الجزيئات حسب السرعات ١٢٥
القانون الثالث فى الثرمودينامكا ٣٦٩
القانون الثانى فى الثرمودينامكا ٢٦٥
قانون جمع الموصلية الكهربائية ٥٥٥
- الحالات المناظرة ١٤٥
- دالتون ١١٨
- دولنغ وبتى ١٩٨
- راؤول ٤٠٢
- الغاز المثالى ١١٣
- فاراداى ٨، ٦٠٤
- فعل الكتل ١٠، ٣٤٣، ٦٣٣
- كولراوش ٥٥٥
- كولون ٥٢٠
- كونوفالوف ٤٢٦
- كيرشوف ٢٥٧
- ماكسويل ١٢٥
- هنرى ٤٣٩
- هيس ٢٤٤
قدرة الوقود الحرارية ٢٥٣
قطبية الجزيئات ٩٢
- الرابطة ٧٤، ٩٣
قفزة الجهد ٥٦٦
القنبلة الكالوريمترية ٢٥٤
قوة التأين للمحلول ٥٣٦
قوة دافعة كهربائية ٥٦٣، ٥٦٤
- - - للخلية الجلفانية ٥٧١، ٥٧٦
- - - عادية ٥٧٤
القوى بين الجزيئات ١٠٨
قوى فان درفالس ١٠٨

(ك)

كاثود ٥١٦
- كمختزل ٦٠٢
كاثيون ٥١٦
كاثيونيت ٥٠٣
الكالوريمتر ٢٤٧
كاوتشوك طبيعى ٧٦٨
كثافة الكترونية ٤٧
- التيار ٦٠٩
- الجليد ١٨١
- السوائل ٢١٠
الكروماتوغرافيا ٥٠٥
الكروماتوغرافيا الامتزازية ٥٠٦
- ذات التبادل الايونى ٥٠٨
- السائلة التوزعية ٥٠٦
كسور جزيئية ١٢٠، ٣٩٦
الكم العنصرى للتأثير ٢٤، ٢٥
كمات الطاقة ٢٥
كهرسلبية العنصر ٦٤
كيلوسعر ١٢٧
الكيمياء الاشعاعية ٧٤٩
- الحرارية ٨، ٢٤٤
- الكهربائية ١٦

(ل)

لانثانيدات ٤٢
لدونة ٧٧٨
- الجسم الصلب ٧٧٧
لزوجة ٢٢٣
- بعض السوائل ٢٢٤
- البوليمرات ٨٠٣
- الجل الغروانية ٧٢٢
اللزوجة الصدمية ٨٠٠

(م)

الماز ٤٩٤، ٥٠٤، ٥٠٥
مانح الحرارة ٢٧٦
الماء الثقيل ٥١
ماء مفرط التبريد ٢١١
مبادر ٧٦٤
- الهلمرة الشقية (الجذرية) ٧٦٥
المبادرة بالأكسدة والاختزال ٧٦٥
مبدأ الاستثناء (قاعدة المنع) ٣٦
- باولى ٣٦
- برتلو ٣٥٢، ٣٥٦
- بقاء المادة ٥
- الترتيب الأكثر تراصا ١٦٣
- جيبس - كورى ٤٨٣
- عدم بلوغ الصفر المطلق ٣٦٨
- لوشاتوليه ٣٠٨
متذاويات ٤١٢، ٥٢٤
متطايقات ٨٨، ٨٩
متقبل الالكترونات ٦٥
- الحرارة ٢٧٦
مثبتات الصولات الليوفوبية ٧٢٩
مثبطات التآكل ٦٢٧
- العطلية ٧٦٧
مثلث جيبس ٤٥٠
- روزبوم ٤٥٠
مثيرات ٦٧٦
مجسم ثمانى ١٨٣
محاليل ازيوتروبية ٤٢٦، ٤٣٢
- الالكتروليتات ٥١٥
- حقيقية ٦٨٨
- سائلة ٣٩٨
- صلبة ١٧٨، ٤٦٥، ٤٦٦
- الغاز فى السوائل ٤٣٩
- غروانية ٦٨٨، ٦٩٢
- اللاالكتروليتات ١٤
- لامائية ٥٢٤، ٥٦٠
- متساوية الضغط الاوزموزى ٤١٩
- مثالية ٤١٦
- مخففة ٤٠٠
- منظمة ٥٤٥
المحتوى الحرارى ٢٣١
المحرك الأزلى من النوع الأول ٢٤٠، ٦١٢
- - من النوع الثانى ٢٧٥
محسسات ٦٨٥
مخطط التبخر ٤٠٠
- الحالة ٣٢٧
- حالة جملة ثلاثية ٤٧١
- - - ثنائية ٤٥٧
- - - فضة - ذهب ٤٦٦
- - - قصدير - رصاص ٤٥٩
- - - الماء - نترات الفضة ٤٦١
- - - مغنسيوم - قصدير ٤٦٤
- حالة الماء ٣٢٨
- ذوبانية الماء - أنيلين ٤٤٦

مخطط ذوبانية الماء - نيكوتين ٤٤٨
- الصهر ٤٥٧
- طوري ٣٢٧ ، ٤٥٧
مركبات فلزية ١٧٨
مركبات قطبية ٦٣
مركبات متماثلة ٣٨٧
المرونة ٧٧٩
- الاضطرارية ٧٩٧
مرونة التفكك ٣٦٤
- الجسم الصلب ٧٧٧
مستحلب ٦٩٢
- الزيت في الماء ٧٣٦
- الماء في الزيت ٧٣٦
- الماء في الكاوتشوك ٧٣٩
مستحلبانيات ٦٩٢
مستخلص ٤٥٣
مستغيات رابطة ٤٤٧ ، ٥٣٠
مستويات الطاقة في ذرة الايدروجين ٢٩
مسلمة بلانك ٣٧٠
- بور ٢٣
مضاعفات ٦٧٨
مطاحن غروانية ٧٢٤
مطاط ٧٧٣
معادلة أرينيوس ٦٤٨
- ايسوترم التفاعل الكيميائي ٣٥٠ ، ٣٥١
- باتشينسكي ٢٢٣
- التخفيف ٥٥٧
- تساوي الحجم للتفاعل الكيميائي ٣٥٨
- تساوي الضغط للتفاعل الكيميائي ٣٥٨
معادلة جيبس ٤٩٠
- جيبس - هلمهولتز ٣٠٠
- حالة الغازات الحقيقية ١٤٠
- حالة الغازات المثالية ١١٤ ، ١٢٠
- فانت هوف ٣٥١
معادلة فان دير فالس ١٤٠
- فريندليخ ٤٩٧
- كلابيرون - كلوزيوس ٣٣٢
- كيستياكوفسكي ٢٢١
- لانجمير ٤٩٧
- مندليليف - كلابيرون ١١٤
- نرنست ٥٧٩
- نرنست - تومرين ٥٧٩
معامل الانتشار ٧٠١
- تروتون ٢٢١
- تساوي الضغط الاوزموزي ٥٢٨
- التمدد الحراري للبوليمرات ٧٩٣
- التوزع ٤٤٩ ، ٤٥٤
- ثرمودينامكي للكفاية ٢٧٦
- حراري للقوة الدافعة الكهربائية ٥٩٩
- الزوالية ٣٠٦
- الفاعلية ٣٠٦ ، ٥٢١ ، ٥٣٥ ، ٥٣٦
- المرونة ٧٨٠
- الطولية ٨٧٢
- العالية ٧٧٩
- بونج ٧٨٠ ، ٧٨٢
المعايرة البوتنشيومترية ٦٠٠
- الكوندكتومترية ٥٥٩
معلق ٦٩٢
معلقانيات ٦٩٢
المقادير الذرية ٢٣٤
مناخل جزيئية ١٧٤ ، ٥٠٣
منحنى الاستقطاب ٦١١
- البخار ٤٢٧
منحنى تبريد الماء ٤٧٣
- التطبق ٤٤٧
- السائل ٤٢٧
منطقة البخار ٤٢٨
- تكافؤ ١٩٢
- السائل ٤٢٧
- سنوجة ١٩٢
- الموصلية ١٩٣
منظمات العملية ٧٦٧
مواد ايدروفوبية ٤٩٣
- ايدروفيلية ٤٩٣
- حشو ٧٧٣
- فعالة سطحيا ٤٩٠
- نصف نفوذية ٤٠٧
موانح الالكترونات ٦٥
موانع الاستقطاب ٦١٠
موصلات الكترونية ٥١٥
- ايونية ٥١٥
موصلية أشباه الموصلات ١٨٧
- الكترونية ١٨٨ ، ١٨٩
- ايونية ١٨٨
- فجوية ١٨٩
الموصلية الكهربائية للمحاليل ٥٥٠
مول (جزيء جرامي) ٢٠
مولالية ٣٩٧
مولية ٣٩٧
مؤينات مشعة ٧٤٤

(ن)

نزع الاستقطاب ٦١٠ ، ٦٢١
نزع التصعد ١١٢
نزع الماء من الايدروجلات ٧١٩
نزع المعادن من الماء ٥٠٤
نشادر الديوتريوم ٥١
نصف القطر الذري للفلزات ١٧٦
نظائر ٤٨
- الايدروجين ٥٠
- العناصر الطبيعية ٤٩
- مشعة ٥٢ ، ٧٤٣
نظرية بوتليروف في بناء المركبات العضوية ٦٣
- التشوه في الحفز ٦٧٧
- التضاعف ٦٧٧
- التفكك الالكتروليتي ١١
النظرية الجزيئية الذرية ١١
النظرية الحرارية ٣٦٧
النظرية الحركية للغازات ١٢١
- لمرونة الكاوتشوك ٧٨٠
نظرية الكم للذرات ٣٤ ، ٣٥
- لذرة الايدروجين ٣٥
النظرية الكمية للضوء ٤٤
- الكيميائية الالكترونية ٦٧٩
- المغنطيسية الكهربائية للضوء ٤٤٠١١
نظرية المناطق ١٩٢
- نرنست ٣٦٨
نقطة ثلاثية ٣٣٠
نواة الذرة ٢٢ ، ٥٦ ، ٦٠
- الجسيم الغروي ٧٠٦
نيوترونات ١٣٠٥٦
- ساخنة ٧٥٨

(هـ)

الهجرة الكهربائية ٧٠٩ ، ٧٢٩
- الكيميائية ٧٢٩
هشوشة ٧٩٧ ، ٨٠٠
الهلام ٦٩١ ، ٧١٨

(و)

الواقي ٦٢٧
وحدة انتروبية ٢٨٠
وحدة كهربائية ساكنة ٩٣
الوزن الجزيئي ٢٠
- الوسطي للمحلول ٣٩٨
وسط مشتت ٦٨٩
الوضع ترانس ٨٨
الوضع سيس ٨٨

(ن)

بوتكتيك ٤٥٩
- ثلاثي ٤٧٠ ، ٧٢٠
- سائل ٤٥٩
- صلب ٤٥٩

المحتويات

الباب التاسع : المحاليل

بند ١٠٨ — مقدمة . طرق التعبير عن تركيب المحاليل ٣٩٥
بند ١٠٩ — المحاليل السائلة ٣٩٨
بند ١١٠ — المحاليل المخففة . انخفاض ضغط البخار المشبع للمذيب ٤٠٠
بند ١١١ — درجة تبلور المحاليل المخففة ٤٠٣
بند ١١٢ — درجة غليان المحاليل المخففة ٤٠٦
بند ١١٣ — الضغط الأوزموزى فى المحاليل المخففة ٤٠٧
بند ١١٤ — المحاليل المركزة ٤١١
بند ١١٥ — ضغط البخار المشبع فى أبسط الجمل المثالية ٤١٣
بند ١١٦ — ضغط البخار المشبع فى الجمل المختلفة ٤١٧
بند ١١٧ — الفاعلية ومعامل الفاعلية ٤٢١
بند ١١٨ — تركيب بخار المحاليل ٤٢٤
بند ١١٩ — درجة غليان المحاليل ٤٢٧
بند ١٢٠ — تقطير الخلائط الثنائية ٤٢٨
بند ١٢١ — قاعدة الرافعة أو الذراع ٤٣١
بند ١٢٢ — تكرير التقطير ٤٣٤
بند ١٢٣ — ضغط البخار المشبع فى جمل التى تتمتع مكوناتها بذوبانية متبادلة محدودة ٤٣٧
بند ١٢٤ — محاليل الغازات فى السوائل ٤٣٩

الباب العاشر : التوازنات الطورية فى الجمل المتكافئة

بند ١٢٥ — مقدمة ٤٤٣
بند ١٢٦ — الذوبانية المتبادلة بين السوائل ٤٤٥
بند ١٢٧ — المكون الثالث فى جملة سائلة ثنائية الطبقة. قانون التوزع ٤٤٨
بند ١٢٨ — التمثيل البيانى لتركيب الجمل الثلاثية ٤٥٠
بند ١٢٩ — التوازنات الايسوثرمية فى جملة سائلة ثلاثية ٤٥٢
بند ١٣٠ — الاستخلاص من المحاليل ٤٥٣
بند ١٣١ — التبلور من المحاليل . مخططات الحالة فى الجمل البسيطة ذات اليوتكتيك ٤٥٦
بند ١٣٢ — الجمل التى تشكل مكوناتها مركبات كيميائية ٤٦٣
بند ١٣٣ — الجمل التى تشكل مكوناتها ، مهما كانت كياتها . بلورات مختلطة (محاليل صلبة) ٤٦٥
بند ١٣٤ — الجمل المعقدة . الجملة SiO_2-Cao ٤٦٨
بند ١٣٥ — الجمل الثلاثية ٤٦٩
بند ١٣٦ — التحليل الحرارى ٤٧٢

الباب الحادى عشر : الظواهر السطحية

بند ١٣٧ — مقدمة ٤٧٧
بند ١٣٨ — التوتر السطحى ٤٧٩
بند ١٣٩ — ثرموديناميكا الظواهر السطحية فى الجمل وحيدة المكون ٤٨٢

بند ١٤٠ — تأثير تغير قيمة السطح على التوازنات الكيميائية ٤٨٣

بند ١٤١ — ضغط البخار المشبع فوق القطرات الصغيرة جدا ٤٨٤

بند ١٤٢ — تأثير درجة التشتت على الذوبانية ٤٨٥

بند ١٤٣ — الحالات شبه المستقرة ونشوء أطوار جديدة ٤٨٦

بند ١٤٤ — الخواص السطحية للمحاليل ٤٨٩

بند ١٤٥ — الامتزاز على سطح الأجسام الصلبة ٤٩٣

بند ١٤٦ — ايسوثرم الأمتزاز . التكاثف الشعرى ٤٩٥

بند ١٤٧ — الامتزاز من المحاليل ٤٩٨

بند ١٤٨ — علاقة الامتزاز بدرجة الحرارة ونوع الغاز ٤٩٩

بند ١٤٩ — طبيعة الظواهر الأمتزازية. التبادل الأيونى ٥٠٠

بند ١٥٠ — التحليل الكروماتوغرافى ٥٠٤

بند ١٥١ — التطبيق العملى للامتزاز ٥٠٩

بند ١٥٢ — الطبقات الرقيقة السطحية على الأجسام الصلبة ٥١٠

الباب الثانى عشر : محاليل الالكتروليتات

بند ١٥٣ — مقدمة ٥١٥

بند ١٥٤ — فرضية التحلل الالكتروليتى ٥١٦

بند ١٥٥ — تأين الالكتروليتات أثناء الذوبان . أسباب التفكك الكهربائى ٥١٩

بند ١٥٦ — إماهة وتذاوب الأيونات فى المحلول ٥٢٢

بند ١٥٧ — الالكتروليتات القوية والضعيفة . خواص محاليل الالكتروليتات الضعيفة ٥٢٤

بند ١٥٨ — الالكتروليتات القوية ٥٣١

بند ١٥٩ — الخواص الثرموديناميكية لمحاليل الالكتروليتات ٥٣٤

بند ١٦٠ — الخواص الكيميائية لمحاليل الالكتروليتات ٥٣٧

بند ١٦١ — جداء الذوبان ٥٣٩

بند ١٦٢ — التفكك الالكتروليتى للماء ٥٤١

بند ١٦٣ — تركيز ايونات الأيدروجين ٥٤٤

بند ١٦٤ — المحاليل المنظمة ٥٤٥

بند ١٦٥ — سرعات حركة الأيونات . أعداد الحمل الأيونى ٥٤٦

بند ١٦٦ — الموصلية الكهربائية للمحاليل . الموصلية الكهربائية النوعية ٥٥٠

بند ١٦٧ — الموصلية الكهربائية المكافئة ٥٥١

بند ١٦٨ — الموصلية الكهربائية للالكتروليتات القوية ٥٥٦

بند ١٦٩ — الموصلية الكهربائية للالكتروليتات الضعيفة ٥٥٧

بند ١٧٠ — تطبيق طرق قياس الموصلية ٥٥٨

الباب الثالث عشر : العمليات الالكترودية والقوى الدافعة الكهربائية

بند ١٧١ — مقدمة ٥٦٣

بند ١٧٢ — القوى الدافعة الكهربائية ٥٦٤

بند ١٧٣ — الخلايا الجلفانية ٥٦٧

بند ١٧٤ — السلاسل العكوسة واللاعكوسة ٥٧٢

بند ١٧٥ — الجهود الالكترودية والقوة الدافعة الكهربائية للخلايا الجلفانية ٥٧٦

بند ١٧٦ — الالكترود الأيدروجينى ٥٨٦

بند ١٧٧ — الالكترود الكالوميلى ٥٨٨

بند ١٧٨ — قياس القوى الدافعة الكهربائية . الخلية العادية ٥٩١

بند ١٧٩ ــ السلاسل المركزة والجهود الانتشارية ٥٩٣
بند ١٨٠ ــ الكتروادات وسلاسل الأكسدة والاختزال ٥٩٥
بند ١٨١ ــ العلاقة القوة الدافعة الكهربائية للخلايا الجلفانية ودرجة الحرارة ٥٩٨
بند ١٨٢ ــ تعيين الـ pH بقياس فرق الجهد والمعايرة بفرق الجهد بالطريقة أو القياسات البوتنشيومترية للا pH والمعايرة البوتنشيومترية ٦٠٠
بند ١٨٣ ــ العمليات الكيميائية أثناء التحليل بالكهرباء ٦٠٢
بند ١٨٤ ــ القوانين الكمية للتحليل بالكهرباء ٦٠٤
بند ١٨٥ ــ التطبيقات العملية للتحليل بالكهرباء ٦٠٧
بند ١٨٦ ــ الاستقطاب ٦٠٩
بند ١٨٧ ــ جهد التفكك وفرط الجهد ٦١١
بند ١٨٨ ــ التآكل الكيميائى الكهربائى عند الفلزات ٦١٨
بند ١٨٩ ــ طرق حماية الفلزات من التآكل ٦٢٤

الباب الرابع عشر : كينتيكا التفاعلات الكيميائية ٠ العمليات الكيميائية الضـــوئية

بند ١٩٠ ــ مقدمة ٦٢٩
بند ١٩١ ــ علاقة سرعة التفاعل بتركيز المواد المتفاعلة ٦٣٠
بند ١٩٢ ــ التصنيف الحركى للتفاعلات الكيميائية ٦٣٣
بند ١٩٣ ــ درجة التفاعل ٦٣٦
بند ١٩٤ ــ التفاعلات من الدرجة الأولى ٦٣٧
بند ١٩٥ ــ التفاعلات من الدرجة الثانية ٦٤٠
بند ١٩٦ ــ التفاعلات المعقدة ٦٤٢
بند ١٩٧ ــ التفاعلات العكوسة ٦٤٦
بند ١٩٨ ــ تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعلات . طاقة التنشيط ٦٤٧
بند ١٩٩ ــ حسابات ثوابت سرعات التفاعلات وطاقة التنشيط ٦٥٣
بند ٢٠٠ ــ التفاعلات المتسلسلة ٦٥٧
بند ٢٠١ ــ كينتيكا العمليات اللامتجانسة ٦٦٣
بند ٢٠٢ ــ نشوء الأطوار الجديدة ٦٦٦
بند ٢٠٣ ــ الحفز . مفاهيم أساسية ٦٧٠
بند ٢٠٤ ــ الحفز المتجانس ٦٧٣
بند ٢٠٥ ــ الحفز اللامتجانس ٦٧٤
بند ٢٠٦ ــ علم الحفز اللامتجانس ٦٧٦
بند ٢٠٧ ــ الحفز اللامتجانس فى الصناعة ٦٨١
بند ٢٠٨ ــ التفاعلات الكيميائية الضوئية ٦٨٢

الباب الخامس عشر : الحالة الغروانية

بند ٢٠٩ ــ مقدمة ٦٨٧
بند ٢١٠ ــ الأنواع المختلفة للجمل الغروانية ٦٩٠
بند ٢١١ ــ ليوفيلية وليوفوبية الغروانيات ٦٩٢
بند ٢١٢ ــ ثبات الجمل الغروانية ٦٩٤
بند ٢١٣ ــ الحركة البراونية ٦٩٧
بند ٢١٤ ــ الضغط الأوزموزى ٦٩٨
بند ٢١٥ ــ الانتشار فى الجمل الغروانية ٦٩٩
بند ٢١٦ ــ التوازن الترسيبى ٧٠١
بند ٢١٧ ــ الصولات الليوفوبية ٧٠٥
بند ٢١٨ ــ أسباب ظهور الشحنات على الجسيمات الغروانية ٧١٠
بند ٢١٩ ــ تخثر الصولات الليوفوبية ٧١٢
بند ٢٢٠ ــ البيترة ٧١٧
بند ٢٢١ ــ الهلامات والجلات ٧١٨
بند ٢٢٢ ــ تحضير الجمل الغروانية . طرق التشتت ٧٢٣

بند ٢٢٣ ـ طرق التكاثف ٧٢٥
بند ٢٢٤ ـ الهجرة الكهربائية ٧٢٩
بند ٢٢٥ ـ الديلزة (الفرز الغشائى) ٧٣١
بند ٢٢٦ ـ الخواص الضوئية للجمل الغروانية ٧٣٣
بند ٢٢٧ ـ الخواص العامة للمستحلبات ٧٣٥

الباب السادس عشر : طريقة الذرات الموسومة والتأثير الكيميائى للاشعاعات

بند ٢٢٨ ـ طريقة الذرات الموسومة ٧٤١
بند ٢٢٩ ـ تفاعلات التبادل النظائرى ٧٤٤
بند ٢٣٠ ـ التأثير الكيميائى لأشعة رونتجن والاشعاعات النووية ٧٤٩

الباب السابع عشر : البوليمرات والمواد البلاستيكية

بند ٢٣١ ـ تحضير البوليمرات ٧٦١
بند ٢٣٢ ـ البناء الداخلى والخواص الكيميائية الفيزيائية للبوليمرات ٧٦٩
بند ٢٣٣ ـ الحالات الفيزيائية الثلاث للبوليمرات الخطية ٧٧٤
بند ٢٣٤ ـ الحالة العالية المرونة ٧٧٩
بند ٢٣٥ ـ توجيه وتبلورية البوليمرات ٧٨٤
بند ٢٣٦ ـ ظواهر الاسترخاء فى البوليمرات ٧٨٧
بند ٢٣٧ ـ الحالة الزجاجية للبوليمرات ٧٩٢
بند ٢٣٨ ـ الحالة اللدنة للبوليمرات ٨٠٠
بند ٢٣٩ ـ الخاتمة ٨٠٤

ملحقات ٨٠٦
دليل الموضوعات ٨١٨