В.А. КИРЕЕВ

КРАТКИЙ КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
I

Издательство «Химия» Москва

ف. كيريسيف

الكيمياء الفيزيائية

بجزءين

الكتاب الأول

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 « ميـر » :
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 « ميـر »
١٩٧٩

مقـــدمة

بند ١ – نشوء الكيمياء الفيزيائية . م . لومونوسوف : يعود نشوء الكيمياء الفيزيائية إلى منتصف القرن الثامن عشر . فلقد أدت المعلومات التى تجمعت حتى تلك الفترة فى فرعى الفيزياء والكيمياء إلى فصل الكيمياء الفيزيائية كمادة علمية مستقلة ، كما ساعدت على تطورها فيما بعد . ولقد وضع العالم الروسى العظيم ميخائيل لومونوسوف (١٧١١ – ١٧٦٥) أول كتاب جامعى فى العالم فى الكيمياء الفيزيائية .

إن تعريف الكيمياء كعلم يدرس صفات الأجسام وتغيراتها ، والذى وضعه لومونوسوف (١٧٤١) يختلف مبدئياً عن التعاريف ، التى كانت متبعة فى ذلك الوقت ، والتى تنص على أن الكيمياء علم يدرس خواص الأجسام . وهنا أيضاً أكد لومونوسوف ، كما هو الحال عند دراسته للمسائل الأخرى ، على أهمية التغير أى حركة المادة .

وإلى جانب هذا أشار لومونوسوف لدى دراسته لعمليات الحركة إلى « أن أية حركة فى الطبيعة لا يمكن أن تحدث بدون مادة » (١٧٤٤) .

إن الخدمة الجلى التى قدمها لومونوسوف للعلم هى فى أنه أول من برهن كميا على القانون الأساسى للتحولات الكيميائية ألا وهو قانون بقاء كتلة للمادة . فلقد أثبت بتجاربه على التوهج الحرارى للفلزات فى أوعية ملحومة ، صحة الفكرة المادية حول عدم فناء المادة . وبهذا يكون لومونوسوف قد اقترب فى ذلك الوقت من التعريف المعمم لمبدأ بقاء المادة والحركة ، هذا المبدأ الذى تم البرهان عليه حالياً من جميع النواحى والذى يعتبر

الآن القانون العام للطبيعة . وكان لومونوسوف قد صاغ هذا القانون لأول مرة عام ١٧٤٨ فى رسالته الموجهة إلى ل. أويلر ثم نشره عام ١٧٥٦ : « يتلخص مغزى كل التحولات التى تحدث فى الطبيعة فى أن النقص الذى يطرأ على جسم ما تقابله زيادة مماثلة فى جسم آخر. فمثلا إذا نقصت المادة قليلا فى مكان ما، فستزداد بنفس المقدار فى مكان آخر . وينطبق هذا القانون الطبيعى العام على قوانين الحركة أيضاً : فالجسم ، الذى يحرك بقوته جسما آخر ، يفقد من هذه القوة بقدر ما يعطى للجسم الآخر ، الذى يكتسب الحركة منه » .

وبقاء المسادة وعدم فنائها وكذلك الحركات والقوى أوردها لومونوسوف كلا على حدة كأمثلة فقط ، ولكن تعبيره عن « جميع التغيرات التى تحدث فى الطبيعة » يشمل كل أشكال الطاقة . ولا تنقص من شمول النتيجة المذكورة الحقيقة القائلة بأن أشكال الطاقة ، التى كانت معروفة فى ذلك الوقت ، أقل مما هى الآن . إذ يسرى هذا القانون أيضاً على الأشكال الأخرى للطاقة ، التى تم اكتشافها فيما بعد .

كانت الأفكار المادية عند لومونوسوف هى التى تحدد مواقفه الأساسية . إذ كان ينطلق فى أعماله من المفاهيم الذرية ، فبدلا من أن يعتمد هنا على المفهوم السابق للذرة ، كأصغر جسيم ينتهى عنده تقسيم المادة ، أعطى لأول مرة لمفهوم الذرة معنى كيميائياً ، أى أنه اعتبر الذرة جسيما يتمتع بخواص كيميائية معينة .

طور لومونوسوف هذه الأفكار فيما بعد ، وأدخل مفهوم الجزيئات مبيناً الاختلاف الواضح بين الجزيئات والذرات (ولقد سماها بالجسيمات والعناصر على التوالى)* .

إن المفاهيم الذرية عند لومونوسوف أدت به إلى استنتاج الطبيعة الحركية للحرارة . فبدلا من المفهوم المثالى الذى كان سائداً فى ذلك الحين حول وجود مادة حرارية خاصة بين لومونوسوف فى اطروحته « تأملات

* م. ف. لومونوسوف ، عناصر الكيمياء الرياضية ، ١٧٤١ ، مجموعة المؤلفات الكاملة ، المجلد الأول ، موسكو ، ١٩٥١ .

حول سبب الحرارة والبرودة » أن الحرارة تنتشر من جراء الحركة الدورانية للجسيمات .

إن فكرة الطبيعة الحركية للحرارة ساعدت بدورها لومونوسوف على أن يؤكد حتمية وجود « الدرجة الكبرى والأخيرة للبرودة » (أى الحد الأدنى لانخفاض درجة الحرارة والذى نسميه الآن بالصفر المطلق) التى تتوقف عندها كلياً الحركة الدورانية للجسيمات . كما استند إلى هذه الفكرة ليثبت عدم إمكانية انتقال الحرارة تلقائياً من جسم أكثر برودة إلى آخر أكثر حرارة . وهذا ما يعتبر فى الوقت الحاضر أحد المبادىء التى يعتمد عليها القانون الثانى فى الثرموديناميك .

والاتجاه الآخر لأعمال لومونوسوف هو دراسة طبيعة الحالة الغازية وهنا أيضاً أدت المفاهيم الذرية إلى نتائج هامة جداً . فالصورة التى رسمها لومونوسوف عن الحالة المشوشة للذرات فى الهواء قريبة جداً من الصورة المأخوذ بها فى الفيزياء الحديثة . ولقد أثبت أيضاً عند دراسته لخواص الهواء أن قانون بويل لا ينطبق عليه فى الضغوط العالية .

كان لومونوسوف يحرص دائماً على تطبيق طريقة البحث الكمية ، فقد كان يعرف طبيعة تجاربه بالعبارة التالية : « القياس والوزن والتناسب » كما أدرج الموازين ضمن اللوازم الشائعة فى المختبر الكيميائى واستعمل على نطاق واسع طريقة الوزن .

ومن بين الأعمال الهامة التى قام بها لومونوسوف فى ميدان الكيمياء الفيزيائية تجدر الإشارة أيضاً إلى أبحاثه فى المحاليل . فقد درس انتشار وامتصاص الحرارة أثناء تكون المحاليل . وأجرى دراسة حول النوبانية وارتباطها بدرجة الحرارة ، كما بحث ظاهرة التبلور وغيرها . وهو أول من أثبت أن ازدياد تركيز المحلول يسبب انخفاض نقطة تجمده .

بند ٢ ــ الاتجاهات الأساسية لتطور الكيمياء الفيزيائية . ظهر فى نهاية القرن الثامن عشر عدد من الأبحاث التى ساهمت نتائجها مساهمة كبيرة

فى تطور الكيمياء الفيزيائية فيما بعد . فقد أجرى كل من لافوازيه ولابلاس (١٧٨٠) دراسة تجريبية حول السعات الحرارية والآثار الحرارية للتفاعلات. وفى عام ١٧٨٩ تم التفكك الالكتر وليتى للماء . وسرعان ما تلت ذلك اكتشافات جلفانى (١٧٨٩) وفولطا (١٨٠٠) المعروفة . ونشر برتوليه (١٨٠١) نتائج دراسته للألفة الكيميائية (chemical affinity) حيث أدخل مفهوم التوازن الكيميائى وأثبت بصورة نوعية أهمية تركيز المواد المتفاعلة .

وفى النصف الأول من القرن التاسع عشر انتشرت المفاهيم الذرية انتشاراً واسعاً فى الكيمياء ، ويعود الفضل فى ذلك بصورة رئيسية إلى أعمال دالتون وجى – لوساك وافوجادرو . وفى نفس الوقت أدت نتائج أبحاث دبنى وفارادى وبرزيليوس إلى اكتشاف دور القوى الكهربائية فى تكوين المركبات الكيميائية . هذا وقد تم فى وقت لاحق إيجاد القوانين الكمية للتحليل الكهربائى والتى تدعى قوانين فارادى (١٨٣٠) .

يعود تطور الكيمياء الحرارية إلى تلك الفترة نفسها . ويعتبر غ. هيس (١٨٠٢ – ١٨٥٠) الأستاذ فى معهد التعدين ببطرسبورج أحد مؤسسى هذا الفرع من فروع الكيمياء . وكان بنتيجة أبحاثه التجريبية الواسعة أن نشر فى عام ١٨٤٠ القانون الأساسى فى الكيمياء الحرارية (الذى سمى فيما بعد باسمه) . ويعتبر هذا القانون أحد الموضوعات التى تؤلف بمجموعها القانون الأول فى الترموديناميكا المطبق على العمليات الكيميائية والذى اكتشف فيما بعد .

وبعد لومونوسوف تابع ن. بيكيتوف (١٨٢٦–١٩١١)من جديد تدريس مقرر الكيمياء الفيزيائية . إذ بدأ فى عام ١٨٦٠ بالقاء محاضرات فى جامعة خاركوف حول « العلاقة بين الظواهر الفيزيائية والكيميائية » ، ثم قام اعتباراً من عام ١٨٦٥ بتدريس المقرر ، الذى أطلق عليه اسم الفيزيا – كيمياء . ومنذ ذلك الحين بدأ مقرر الكيمياء الفيزيائية يدخل تدريجياً كمادة تدريس مستقلة ضمن مناهج التعليم فى المعاهد الدراسية العليا .

أثبت ن. بيكيتوف بجلاء (١٨٦٥) أهمية العلاقة بين اتجاه العملية الكيميائية وتركيز المواد المتفاعلة حيث برهن بتجارب ناجحة وشاملة على قانون فعل الكتلة الذى تم التعبير عنه فيما بعد بشكل رياضى . كما درس أيضاً القدرة الاختزالية لبعض الفلزات بالنسبة إلى البعض الآخر . وهو أول من اكتشف القدرة الاختزالية العالية عند فلزى الالومنيوم والمغنسيوم .

وكان لأعمال الكسندر بوتليروف (١٨٢٨ – ١٨٨٦) دور كبير فى تكوين المفاهيم الصحيحة حول طبيعة التكافؤ الكيميائى ، والبناء الكيميائى للمادة . وهو الذى أوجد نظرية البناء الكيميائى (١٨٦١) ، التى اعتمد عليها تطور الكيمياء العضوية الحديثة . وتسمح هذه النظرية بتعيين التأثير المتبادل بين الذرات الموجودة فى الجزىء بما فى ذلك الذرات التى لا ترتبط مباشرة ببعضها البعض بل عن طريق ذرات أخرى .

ساهمت أعمال دمترى مندييليف (١٨٣٤ – ١٩٠٧) مساهمة كبرى فى تطوير الكيمياء الفيزيائية بوجه خاص وعلم الكيمياء ككل بوجه عام . ويحتل مركز الصدارة فى أعماله اكتشافه للقانون الدورى العظيم (١٨٦٩) الذى أثبت لأول مرة وحدة طبيعة العناصر الكيميائية المختلفة . وأعطى إمكانية التنبؤ عن خواص بعض العناصر ومركباتها باستخدام المعطيات التجريبية لخواص البعض الآخر منها ومركباتها أيضاً . ولقد احتلت جميع العناصر ، التى اكتشفت فيما بعد ، مكانها فى الجدول الدورى دون حدوث أية تغييرات مبدئية فى هذا الأخير .

إن القانون الدورى ، بإثباته التغير الطبيعى لخواص العناصر عند ازدياد أوزانها الذرية ، قد وضع حداً لسيطرة الطريقة التجريبية البحتة فى دراسة الخواص الكيميائية لمختلف العناصر ومركباتها . وهو لا يزال بشكل حتى الوقت الحاضر الأساس الراسخ لتصنيف الخواص المختلفة للعناصر الكيميائية ومركباتها .

يدل القانون الدورى على أن الصفة النوعية لكل عنصر كيميائى ترتبط بقيمة وزنه الذرى . فازدياد هذا الوزن يؤدى إلى حدوث تغير نوعى أى إلى

الانتقال من عنصر إلى آخر . ولا يتم هذا الانتقال بصورة سلسة بل على شكل قفزات ، الأمر الذى أكده مندبلييف مراراً . وهنا تظهر الطبيعة الديالكتيكية للعلاقة بين خواص العناصر الكيميائية وأوزانها الذرية .

أعار مندبلييف اهتماماً كبيراً لدراسة المحاليل . فقد بين أن عملية الذوبان ليست ظاهرة فيزيائية صرفة بل يمكن أن تلعب فيها التفاعلات الكيميائية دوراً هاماً بحيث أن هاتين الناحيتين مرتبطتان فيما بينهما ارتباطاً وثيقاً .

ومن بين أعمال مندبلييف الأخرى فى فروع الكيمياء الفيزيائية تجدر الإشارة إلى أبحاثه فى مرونة الغازات وادخال ثابت الغازات العام فى معادلة حالة الغاز المثالى ، وكذلك دراسة التمدد الحرارى للسوائل وتوترها السطحى عند درجات حرارة مختلفة . ولقد أثبتت أعمال مندبلييف — الأخيرة منها بوجه خاص — وجود درجة حرارة الغليان المطلق للسوائل (درجة الحرارة الحرجة) .

وفى النصف الثانى من القرن التاسع عشر تم وضع المبادىء التى تعتمد عليه دراسة سرعة التفاعلات الكيميائية — الكينتيكا الكيميائية — كما أجريت دراسات حول التوازنات فى الأنظمة الكيميائية . وبعد أعمال بيكيتوف المشار إليها أعلاه سرعان ما اكتشف العالمان السويديان جولدبرج وفاجى قانوناً يعبر كمياً عن علاقة سرعة التفاعل بتركيز المواد المتفاعلة ، ويتضمن النسبة بين تراكيز المواد المشتركة فى التفاعل أثناء التوازن . وسمى هذا القانون بقانون فعل الكتلة .

أدت الدراسة المنتظمة لسرعات التفاعلات الكيميائية إلى تطوير الكينتيكا الكيميائية فيما بعد .

فقد وضع فانت هوف التعبير الرياضى للقوانين الحركية . وأجرى ن . مينشوتكين (١٨٨٧) دراسة منتظمة حول حركية التفاعلات الكيميائية فى المحاليل مبيناً دور المذيب فى هذا المجال . كما درس س.أرينيوس (١٨٨٩) تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية .

يعود الدور البارز فى تطوير النظرية الثرموديناميكية للتوازنات ، وخاصة التوازنات فى التفاعلات الكيميائية (المتجانسة منها واللامتجانسة) ، إلى أعمال ف. جيبس (١٨٧٣ — ١٨٧٨) ولوشاتيليه . فقد اكتشف هذا الأخير عام١٨٨٥المبدأ العام لانزياح التوازنات لدى تغير الظروف الخارجية . كما ساهمت أعمال فانت هوف فى تطوير النظرية الثرموديناميكية للتوازنات الكيميائية ، فهو الذى وضع النظرية الكمية للمحاليل المخففة (١٨٨٦) .

وكان من نتيجة اكتشاف ارينيوس(١٨٨٧) لنظرية التفكك الالكتروليتى أن تم وضع الأساس النظرى لدراسة خواص محاليل الالكتروليتات .

وفى النصف الثانى من القرن التاسع عشر تم الاعتراف بوجه عام بالنظرية الذرية الجزيئية . فقد كان الرأى السائد فى ذلك الوقت أن عدم انقسام الذرة هو الركيزة الأساسية لهذه النظرية .

وفى أواخر القرن التاسع عشر وبداية القرن العشرين ظهرت عدة اكتشافات فى ميدان بناء المادة كانت ذات أهمية مبدئية كبرى ، وأدت إلى الاعتراف بقضية تعقيد الذرة . ونذكر منها : اكتشاف الالكترون من قبل بيرين (١٨٩٥) وطومسون (١٨٩٧) وظهور النظرية المغنطيسية الكهربائية للضوء التى وضعها مكسويل ؛ واكتشاف بلانك (١٩٠٠) لطبيعة الضوء الكمية . وبيز ب. ليبيديف (١٨٩٩) تجريبياً وجود الضغط الضوئى كما أجرى دراسة كمية عليه . أما اكتشاف ظاهرة الفاعلية الإشعاعية ودراستها من قبل ب. كيورى وم. سكلودوفسكايا — كيورى (ابتداء من عام ١٨٩٨) فقد أكدت بوجه خاص أن ذرات بعض العناصر تستطيع التحول إلى ذرات عناصر أخرى .

إذن فبحلول القرن العشرين تحددت الاتجاهات الأساسية للكيمياء الفيزيائية كعلم يبحث بناء المادة ، وخواصها فى الحالات التجمعية المختلفة ، والثرموديناميكا الكيميائية ، التى تتضمن الكيمياء الحرارية ودراسة التوازنات والمحاليل بما فى ذلك المحاليل الغروية ، كما تدخل حركية التفاعلات الكيميائية والكيمياء الكهربائية ضمن نطاق هذا العلم .

تطورت الكيمياء الفيزيائية فى القرن العشرين بشكل أسرع . ويعود ذلك إلى الأسباب الرئيسية التالية :

١ — الاستفادة من المنجزات ، التى حققتها الكيمياء الفيزيائية فى القرن التاسع عشر وتطور هذه المنجزات فيما بعد .

٢ — استخدام الاكتشافات الحديدة فى الفيزياء والنظريات الفيزيائية الجديدة لاسيما نظرية الكم والميكانيكا الاحصائية ونظرية بناء الذرة وميكانيكا الكم وغيرها .

٣ — التطور اللاحق لطرق البحث التجريبية ، وعلى الأخص طرق دراسة مختلف أنواع الأطياف وطرق الحصول على الفراغ العميق والضغوط العالية ودرجات الحرارة المنخفضة والعالية جداً ، وكذلك استخدام علم الالكترونيات وهندسة اللاسلكى والأتمتة والآلات الحاسبة وتطور طرق التحليل بطيف الكتلة واستخدام التحولات النووية (طريقة الذرات الموسومة وإثارة التفاعلات الكيميائية عن طريق تعريضها لأشعة ذات فاعلية إشعاعية وغيرها) واستعمال أنواع جديدة من المواد (كالمواد البوليمرية وأشباه الموصلات) فى الأبحاث المعملية .

٤ — تطبيق طرق البحث الفيزيائية الكيميائية فى مجالات العلم والتكنيك المتاخمة ، الأمر الذى أدى ، من جهة ، إلى ازدياد الارتباط الوثيق للكيمياء الفيزيائية بالصناعة كما ساعد على تطور عدد من فروع هذا العلم من جهة أخرى .

تطورت دراسة بناء المادة ، ولاسيما بناء الذرات والجزيئات ، تطوراً سريعاً فى هذه الفترة . وأول نجاح بارز فى هذا المضمار هو النظرية النووية للذرة التى اقترحها رذرفورد (١٩١١) . وسرعان ما تطورت هذه النظرية إلى النظرية الكمية الأولى للذرة الأيدروجين التى أوجدها بور (١٩١٣) .

ولقد أتاحت دراسة الأطياف ، بالاعتماد على الجدول الدورى لمندليييف ،

تعيين بناء الطبقات الالكترونية لذرات مختلف العناصر ، كما ساهمت ، زيادة على ذلك ، فى توضيح الأسس الفيزيائية للقانون الدورى نفسه .

أدت دراسة العمليات الإشعاعية إلى اكتشاف ظاهرة النظائر (سودى ، ١٩٠٩) ، ثم برهن آستون (١٩٢٠) على أن للعناصر غير المشعة نظائر أيضاً .

كان تحقيق التفاعل النووى (رذرفورد ١٩١٩) اصطناعياً ولأول مرة ، نقطة البداية لطريقة جديدة فى دراسة النواة الذرية . فاكتشاف النيوترونات (شادويك ١٩٣٢) أدى إلى ظهور النظرية البروتونية النيوترونية للنوى الذرية التى اقترحها فى أول الأمر كل من د. ايفانينكو وى . جابون (١٩٣٢) ثم أكدها فى نفس العام هيزنبرج . وسرعان ما اكتشف فريدريك وايرين جوليو — كيورى (١٩٣٤) ظاهرة الفاعلية الإشعاعية الاصطناعية . وفى عام ١٩٣٨ حقق العالمان هان وشتراسمان انشطار النواة الذرية لليورانيوم ، كما اكتشف ك . بترجاك وج . فليروف فى عام ١٩٤٠ ظاهرة الانشطار التلقائى للنوى الذرية . وفى الأربعينات تم تحقيق التفاعل النووى المتسلسل (فيرمى) ، ثم اكتشف بعد ذلك بوقت قصير نوع جديد من التحولات النووية ألا وهو التفاعلات النووية الحرارية . هذا وقد أتاح تطور الفيزياء النووية اللاحق إمكانية الاستفادة من الطاقة النووية ، وأصبحت هذه الظواهر تستخدم فيما بعد فى الأبحاث الكيميائية والبيولوجية . وتدرس فى الوقت الحاضر مسألة تحقيق التفاعلات النووية الحرارية التى يمكن التحكم بها .

كانت الأبحاث حول طبيعة الرابطة الكيميائية وبناء الجزيئات تتطور جنباً إلى جنب مع دراسة بناء الذرة . ففى بداية العشرينات تم وضع أسس النظرية الالكترونية للرابطة الكيميائية (لويس وكوسيل وبورن) . أما نظرية **الرابطة الاسهامية (المشتركة)** ، فقد طورها العالمان جيتلر ولوندون (١٩٢٧) بالاستناد إلى ميكانيكا الكم . وتطورت فى ذلك الحين الدراسة حول البنية القطبية للجزيئات ونظرية التأثير المتبادل بين الجزيئات أيضاً .

وأصبح من السهل إجراء دراسة تجريبية حول البنية الداخلية للبلورات

والأجسام الصلبة اللابلورية وذلك بفضل استخدام أشعة اكس (أشعة رونتجن X-rays) فى هذا المجال (طريقة وولف – بريج ١٩١٢) .

وفى مجال الثرموديناميكا الكيميائية أصبح بالإمكان لأول مرة حساب التوازنات الكيميائية بالاعتماد على المعطيات الحرارية ، فى حين ساعد تطور الثرموديناميكا الاحصائية على حساب هذه التوازنات انطلاقاً من المعطيات المتعلقة ببناء الجزيئات .

وتعتبر أعمال ن . كورناكوف حجر الأساس فى تطوير التحليل الفيزيائى الكيميائى الذى يدرس العلاقة بين خواص الجمل الفيزيائية الكيميائية وتركيبها .

ووضع م. فريفكى لدى دراسته لمحاليل اللاالكتروليتات (non-electrolytes) أسس ثرموديناميكا عمليات تبخر المحاليل كما اتضحت فيما بعد قوانين هامة فى مجال ذوبانية اللا الكتروليتات (هيلدبراند) .

ولقد أوجد ديباى وهيوكل نظرية محاليل الالكتروليتات القوية حيث تطبق هذه النظرية على المحاليل المنخفضة .

إن اكتشاف دور التأثير المتبادل بين الايونات والمذيب ودراسة بناء الطبقة الثنائية ساعدا على فهم طبيعة العمليات الالكترودية بصورة أعمق (ا . فرومكين) .

اعتمد تطور حركية التفاعلات الكيميائية المتجانسة على الدراسة المعمقة لميكانزم التأثير المتبادل بين المواد المتفاعلة . ولقد احتلت نظرية التفاعلات المتسلسلة مكانة كبرى . فباعمال ن . شيلوف (١٩٠٤) تم وضع أسس هذه النظرية ثم تطورت فيما بعد بفضل أبحاث ن. سيميونوف وهينشل وود .

وفى ميدان الحفز اللامتجانس تجمعت حصيلة كبيرة من المعطيات التجريبية بحيث تم وضع الأسس لنظرية الحفز .

وأخيراً تجدر الإشارة عند دراسة تطور الكيمياء الفيزيائية إلى أن معرفة بعض الظواهر اعتمدت فى البداية على النظريات الفيزيائية الصرفة التى تعكس

تأثير العوامل الفيزيائية فقط ، ولكن ظهر فيما بعد أنه من الضرورى أخذ تأثير القوانين والخصائص الكيميائية بعين الاعتبار أيضاً . وكمثال على ذلك نخص بالذكر تطور كل من نظرية التفكك الالكتروليتى ونظرية حركية التفاعلات الكيميائية المتجانسة ونظرية محاليل اللاالكتروليتات وغيرها .

بند ٣ – موضوع الكيمياء الفيزيائية وأهميتها : تعتبر الكيمياء الفيزيائية فى الوقت الحاضر مادة علمية مستقلة تعتمد على طرق البحث الخاصة بها . وهى تلعب دوراً هاماً جداً بالنسبة لعدد من المواد العلمية المتاخمة سواء النظرية منها أو التطبيقية .

تقوم الكيمياء الفيزيائية بصورة عامة بدراسة مجموعتين من المسائل :

(١) دراسة خواص وبناء مختلف المواد (والجسيمات ، التى تتألف منها هذه المواد ، أى الجزيئات والذرات والأيونات) وذلك تبعاً لتركيبها وبنائها الكيميائيين وللظروف التى توجد فيها .

(٢) دراسة التفاعلات الكيميائية والأشكال الأخرى من التأثير المتبادل بين المواد أو الجسيمات (كالاتجاه والسرعة والميكانزم الجزيئى والبارامترات الثرموديناميكية للعملية) وذلك تبعاً لتركيبها الكيميائى وبنائها ، وللظروف التى تحدث فيها العملية ، وللمؤثرات الخارجية كالمؤثرات الكهربائية والضوئية وغيرها .

يقسم عادة مقرر الكيمياء الفيزيائية إلى عدة أقسام أساسية تعبر عن إتجاه هذا العلم وتحدد موضوعه .

بناء المادة : يشمل هذا القسم بناء الذرات والجزيئات ودراسة حالات التجمع للمادة . وبالرغم من أن دراسة بناء الذرة من اختصاص علم الفيزياء إلا أن ادخالها فى منهاج الكيمياء الفيزيائية أمر ضرورى لتفسير المسائل المتعلقة بتكون الجزيئات من الذرات وبطبيعة الرابطة الكيميائية والبنية الداخلية للجزيئات .

وتتطرق دراسة حالات التجمع إلى علاقة بناء وأهم خواص المواد الموجودة فى الحالات الغازية والبلورية والسائلة بتركيب هذه المواد .

الثرموديناميكا الكيميائية : يبحث هذا القسم من الكيمياء الفيزيائية فى العلاقات الأساسية الناتجة عن القانون الأول للثرموديناميكا ، إذ تسمح هذه العلاقات بحساب كمية الحرارة المنتشرة أو الممتصة وبتحديد كيفية تأثير تغير الظروف الخارجية على هذه الكمية . وتتعين بالاعتماد على القانون الثانى فى الثرموديناميكا إمكانية جريان العملية تلقائياً فى الاتجاه المطلوب وكذلك ظروف ووضع التوازن ثم انزياحه تحت تأثير تغير الظروف الخارجية .

دراسة المحاليل: يبحث هذا القسم فى طبيعة المحاليل وبنيتها الداخلية وأهم خواصها . كما يدرس العلاقة بين خواص المحاليل وتركيز المكونات وطبيعتها الكيميائية ، ويتطرق أيضاً إلى قضايا الذوبانية .

الكيمياء الكهربائية : تبحث بعض النقاط المميزة فى خواص محاليل الالكتروليتات ، والموصلية الكهربائية للمحاليل ، وعمليات التحليل بالكهرباء ، كما تدرس عمل الخلايا الجلفانية والتحات الكيميائى الكهربائى للفلزات .

الحركية الكيميائية : تدرس سرعة التفاعلات الكيميائية والميكانزم الجزيئى لها سواء فى الطور المتجانس أو اللامتجانس . كما يتضمن هذا القسم ظواهر الحفز (catalysis) أيضاً .

هذا وقد خصص قسم مستقل لدراسة الحالة الغروية للمواد وقسم آخر لدراسة الظواهر السطحية .

إن هذا التقسيم هو دائماً شرطى بعض الشىء ، ذلك لأن العملية الحقيقية تكون عادة مرتبطة بعدة ظواهر . إذ لا يمكن فهم أية ظاهرة فى الطبيعة عندما تؤخذ فى حالة معزولة وبدون الارتباط بالظواهر المحيطة بها . وعلى العكس ، فان أية ظاهرة يمكن فهمها والبرهنة عليها عندما ينظر إليها من خلال ارتباطها الوثيق بالظواهر المحيطة .

ونتنقل الآن إلى توضيح أهمية الكيمياء الفيزيائية . فهذا العلم يغنى معارفنا عن العالم المحيط بنا ، كما أن نتائجه ذات أهمية بالنسبة لجميع العلوم . وتزداد أهمية طرق البحث الفيزيائية الكيميائية فى البيولوجيا والجيولوجيا وعند دراسة الظواهر الجوية . وعلاوة على ذلك ، فان الكيمياء الفيزيائية تساعد على حل العديد من المشاكل والقضايا الصناعية الهامة ، كما تلعب دورا كبيرا فى تطوير الطرق الصناعية لمختلف ميادين الميتالورجيا والصناعة الغذائية وعدد من فروع التكنيك الحديثة وفى دراسة الظواهر الطبيعية أيضا .

ومن ناحية أخرى فان التطبيق العملى يفرض شروطه على الكيمياء الفيزيائية ، فهو يختبر تجريبيا نتائجها النظرية ، ويغنى محتواها كما يساعد على تطوير هذا العلم باطراد . وهناك العديد من أقسام الكيمياء الفيزيائية التطبيقية الذى ينفصل مع الزمن إلى فروع مستقلة فى علم التكنيك ، مثال ذلك نظرية العمليات الميتالورجية ودراسة التحات فى الفلزات وغيرها . وتبحث الكيمياء الفيزيائية للبوليمرات والمواد المصنعة على أساسها (كالمواد البلاستيكية والكاوتشوك والمطاط والخيوط الاصطناعية وما شابهها) فى البناء الداخلى والخواص الفيزيائية الكيميائية لهذه المواد ، كما تدرس أيضا كيمياء وفيزياء عمليات الحصول عليها (عمليات البلمرة والتكاثف المتعدد) .

ويزداد الدور الذى تلعبه الكيمياء الفيزيائية فى دراسة أشباه الموصلات وتكنولوجيتها . كما أن أتمتة الصناعات الكيميائية تعتمد إلى حد كبير على استخدام مختلف القوانين التى تنبع من الخواص الفيزيائية الكيميائية للمواد .

إن الالمام بالكيمياء الفيزيائية يفتح الطريق أمام المهندس والباحث لفهم ميكانزم العمليات الكيميائية ، ومن ثم التحكم بها عن معرفة ، وعلى وجه الخصوص فان هذا يمكن المهندس من اختيار الشروط الأكثر ملاءمة لإجراء العمليات الصناعية .

الباب الأول

بناء الذرة

بند ٤ – مدخل : إن المفهوم الذى اعتبر الذرات أصغر جسيمات لا تقبل التجزئة وتتألف منها جميع المواد ظهر لأول مرة فى القرن الخامس قبل الميلاد وذلك فى أعمال الفلاسفة اليونانيين القدماء أمثال لبوكيبوس وديموقريطس ثم ابيقور وغيرهم . ولقد كان هذا المفهوم افتراضيا بحتا ولم يستند إلى معطيات تجريبية . وفيما بعد حلت محله ولفترة طويلة دراسة أريسطوطالس حول العناصر والتى ظهرت فى ذلك العصر تقريبا .

ولم تبدأ دراسة الذرات الا فى القرن السادس عشر حيث تحدث جوردانو برونو عن ذلك جهارا . ثم بدأ بعد ذلك فى القرن السابع عشر اعداد هذه الدراسة كفرضية علمية وذلك من قبل ديكارت وجاسيندى ونيوتن وغيرهم من العلماء .

وكما هو معلوم لدينا الآن فان ميخائيل لومونوسوف ألمح فى اعماله إلى أن الذرة ليست أصغر جسيم فحسب بل هى عبارة عن جسيم يتمتع بخواص كيميائية معينة (بالنسبة للعنصر المعنى) . وهو أول من أشار إلى التباين بين الذرات والجزيئات ، وأعتبر الجزيئات أصغر جسيمات فى المادة تتمتع بنفس التركيب الموجود عند المادة ككل.وكان لومونوسوف يعتقد بأن جزيئات المادة الواحدة متساوية ، وتتألف من عدد واحد من الذرات المناظرة المرتبطة مع بعضها بصورة متشابهة .

وفى نهاية القرن الثامن عشر وبداية القرن التاسع عشر تمكن العلماء

من تعيين الكميات الوزنية النسبية التى ترتبط بموجبها مختلف العناصر ، وبنتيجة ذلك ، تم وضع مفهوم المكافىء الكيميائى وتعيين الأوزان النسبية للذرات مختلف العناصر . ولقد ساهمت أعمال دالتون مساهمة كبرى فى تطوير هذه المفاهيم ، إذ ساعدت على التعبير عن التركيب الكمى للمواد بواسطة تركيبها الذرى وصيغها الكيميائية . وفى بداية القرن التاسع عشر تم الاعتراف بالمفاهيم الذرية على نطاق واسع . الا أن قضية وجود الجزيئات لم تحظ باعتراف شامل ، بالرغم من أعمال افوجادرو (١٨١٠) وأمبير (١٨١٤) فى هذا المجال ، إلا فى عام ١٨٦٠ حيث اتخذ المؤتمر الدولى للكيميائيين آنئذ قرارا ، بناء على التقرير الذى قدمه كانيزارو ، يقضى بالتفريق بين مفهومى الذرة والجزىء.

وفى الفترة الأولى لتطور النظرية الذرية الجزيئية كانت النقاط الأساسية لهذه النظرية متقاربة من حيث الجوهر مع الآراء التى سبق وطرحها لومونوسوف فى هذا المجال .

وكان من نتائج التطور المطرد للنظرية الذرية الجزيئية أن أدخلت فى الكيمياء مفاهيم هامة جدا هى الأوزان الذرية والجزيئية والذرات الجرامية والجزيئات الجرامية أوما يسمى اختصاراً بالمول* . كما أثبت أن عدد الذرات فى الذرة الجرامية للعنصر (وما يقابله من عدد الجزيئات فى الجزىء الجرامى الواحد للمادة) واحد بالنسبة لجميع العناصر (ولجميع المواد أيضا) . وهوعبارة عن ثابت عام .

إن هذا العدد واحد من الثوابت الرئيسية فى الكيمياء والفيزياء . وقد تم تعيينه بطرق مختلفة لا ترتبط الواحدة بالأخرى ، ويسمى عدد افوجادرو ، ويرمز له عادة بالرمز N_A . ومن المرجح أن قيمته هى** :

$$N_A = 6.02252 \times 10^{23}$$

* غالباً ما يستخدم التعبير « مول » فى المراجع التكنيكية للدلالة على الكيلوجرام – مول .

** سنعتبر من الآن فصاعداً ، وعندما لا يتطلب الأمر دقة كبيرة ، أن قيمة هذا العدد هى : $N_A = 6.02 \times 10^{23}$.

ومن السهل ، استنادا إلى عدد افوجادرو ، أن نحسب الكتلة الوسطية لجزىء أية مادة ولذرة أى عنصر . فمثلا ، تساوى كتلة جزىء جرامى واحد من الأكسيجين ٣١,٩٩٩٤جم ،اذن فالكتلة الوسطية للجزىء الواحد ستساوى $\frac{٣١,٩٩٩٤}{٦,٠٢٢٥ \times ١٠^{٢٣}}$ جم أى $٥,٣١٣٣ \times ١٠^{-٢٣}$ جرام ، بينما تساوى كتلة ذرة واحدة منه $٢,٦٥٦٦ \times ١٠^{-٢٣}$ جم. وبهذه الطريقة يمكن تعيين أن الكتلة الوسطية لذرة الهيدروجين تساوى $١,٦٧٣٧ \times ١٠^{-٢٤}$ جرام .

وبنتيجة اكتشاف القوانين الكمية للتحليل بالكهرباء ودراسة مسألة مرور التيار الكهربائى عبر الغازات المخلخلة تم التأكد من أن الذرات ليست فى الحقيقة جسيمات غير قابلة للتجزئة ، بل أنها تحتوى على الكترونات* وبالتالى توجد فيها جسيمات تحمل شحنة موجبة .

وفى مطلع القرن العشرين ، ولدى دراسة مجموعة جديدة من الظواهر وهى ظواهر الفاعلية الإشعاعية ، اكتشف أن بامكان بعض الذرات أن تطلق جسيمات أبسط ، وأن ذرات بعض العناصر تستطيع التحول تلقائيا إلى ذرات عناصر أخرى . وهذا ما حمل العلماء على الاعتراف بأن فكرة الذرة كجسيم لا يقبل التجزئة كانت خاطئة .

وأدت الحقائق الجديدة إلى إعادة النظر فى العديد من المفاهيم الأولية للنظرية الذرية الجزيئية. فلقد تبين أن المفاهيم غير الصحيحة هى ، على وجه الخصوص ، تلك التى تعتبر الذرة جسيما عنصريا وأن جميع ذرات العنصر الواحد

* تطلق تسمية الالكترون على جسيم عنصرى يحمل شحنة كهربائية سالبة تساوى $٤,٨٠٢٩٨ \times ١٠^{-١٠}$ وحدة كهربائية ساكنة ($١,٦٠٢١٠ \times ١٠^{-٢٠}$ وحدة مغنطيسية كهربائية). وتبلغ كتلته (فى حالة السكون) $٩,١٠٩١ \times ١٠^{-٢٨}$ جرام . أى انها أقل بـ ١٨٣٧ مرة من كتلة ذرة الا يدروجين . أما نصف قطره ، فيمكن اعتباره مساويا $٢,٨ \times ١٠^{-١٣}$ سم ، أى أقل من نصف قطر الذرات بحوالى ١٠٠٠٠٠ مرة .

متشابهة تماما . ونحن نعلم بأن هذه الذرات قد تختلف إلى حد ما بالكتلة وبعدد من الخواص الأخرى . ومن المعلوم أيضاً أن أية ذرة يمكن أن توجد فى لحظات زمنية مختلفة على مسافات مختلفة وبالتالى فانها قد تتمتع بخواص مختلفة . وينطبق هذا القول كله على الجزيئات أيضاً .

بند ٥ – النموذج النووى للذرة : تكونت المعلومات الاولية ، التى كانت فى حوزة العلم ، حول تركيب وبناء الذرات بنتيجة دراسة ظواهر الفاعلية الإشعاعية والتفريغ الكهربائى فى الغازات والتحليل بالكهرباء وبعض الظواهر الأخرى. فقد وجد أن الالكترونات تدخل فى تركيب ذرات جميع العناصر وطالما أن الذرات تعتبر محايدة فى الحالة العادية ، لذا يجب أن تحتوى أيضاً على جسيمات ما ذات شحنة موجبة .

ولقد ظهر بنتيجة الدراسة الدقيقة لعمليات مرور الجسيمات – α خلال مواد مختلفة ، أن الذرات تتمتع ببنية مخرمة جداً حيث نرى أن الحجم الكلى لجميع الجسيمات المكونة لهذه الذرة لا يشكل سوى قسم ضئيل جداً (يتراوح تقريباً من 10^{-12} إلى 10^{-15}) من حجم الذرة نفسها . ففى هذه الحالة تكون الشحنات السالبة موزعة على شكل الكترونات فى أنحاء مختلفة من الذرة ، بينما توجد جميع الشحنات الموجبة فى مركز الذرة ، أى فى النواة الذرية التى تتمركز فيها أيضاً كتلة الذرة بأكملها عملياً (نظراً لان كتلة الالكترونات ضئيلة جداً) . ولقد تبين أن مقدار شحنة النواة واحد بالنسبة لجميع ذرات العنصر . وعندما يعبر عن هذا المقدار بوحدات مساوية لشحنة الالكترون فانه يساوى رقم ترتيب (أو ما يسمى بالعدد الذرى) هذا العنصر فى الجدول الدورى. ومن الواضح أن عدد الالكترونات فى ذرة موجودة فى حالة تعادل يجب أن يساوى هذا الرقم (أو العدد) أيضاً .

اقترح رذرفورد عام ١٩١١ النموذج النووى للذرة وذلك استناداً إلى تعميم عدد من المعطيات التجريبية . وتصور الذرة فى هذا النموذج على أنها مؤلفة من نواة مشحونة إيجاباً والكترونات تدور حول النواة فى مدارات مختلفة .

هذا وقد أكد التطور اللاحق لمفهومنا حول بناء الذرة صحة الأفكار الأساسية التى بنيت عليها النظرية النووية للذرة .

بند ٦ – ذرة الايدروجين : وضع بور أول نظرية كمية للذرة ، وذلك استناداً إلى ذرة الأيدروجين ، التى تعتبر أبسط الذرات . ففى عام ١٩١٣ نشر نتائج الحساب النظرى لنموذج ذرة الأيدروجين ، وأكدت المعطيات التجريبية لطيف الأيدروجين صحة هذه النتائج تماماً . وقد استندت هذه النظرية إلى بعض الفرضيات (المسلمات) ، التى تتفق نتائجها جيداً مع معطيات التجربة . وفيما بعد ، تم إثبات هذه المسلمات عن طريق ميكانيكا الكم ، ولكن بتفسير يختلف قليلا عما وردت عليه أصلا . هذا ويمكن تلخيص هذه المسلمات فيما يلى :

١ – لا يستطيع الالكترون الدوران فى أى مدار ممكن بل يدور فى مدارات ذات أنصاف أقطار معينة توافق القيم الممكنة لطاقة الذرة .

٢ – عندما يدور الالكترون فى هذه المدارات فانه لا يصدر طاقة ، وبالتالى تكون الذرة فى حالة ساكنة (أى لا تتغير مع الزمن) . أما إصدار أو امتصاص الطاقة من قبل الذرة فيحدث فقط عند انتقال الالكترون من مدار إلى آخر .

وطالما أن النواة تجذب الالكترون ، لذا فان انتقاله إلى مدار ذى نصف قطر أصغر يرافقه انطلاق كمية ما من الطاقة . أما الانتقال إلى مدار ذى نصف قطر أكبر ، فلا يحدث إلا عندما تمتص الذرة كمية مناظرة من الطاقة .

٣ – إن الطاقة التى تنطلق أو تمتص عند انتقال الالكترون من مدار إلى آخر تساوى الفرق بين كمية الطاقة ، التى كان يملكها الالكترون فى الحالة البدائية ، وكمية الطاقة ، التى يملكها فى الحالة النهائية .

ولا يحدث إطلاق أو امتصاص الطاقة أثناء انتقال الالكترونات إلا على شكل اهتزازات مغنطيسية كهربائية وحيدة الطول الموجى (monochromatic)

أى اهتزازات مغنطيسية كهربائية تتمتع بطول موجة λ خاص بالمدارات المعنية .

إن تردد الاهتزازات * الكهرومغنطيسية ν للالكترونات ، التى تمتصها أو تصدرها الذرات أثناء هذه الانتقالات متناسب مع تغير طاقة ΔE الذرة علماً بأن معامل التناسب هو ثابت عام ويعتبر أحد الثوابت الأساسية فى الفيزياء الحديثة . وقد أطلق عليه اسم الكم (quantum) العنصرى للتأثير (أو ثابت بلانك) ويرمز له بـ h ويساوى $٦,٦٢٥٦ \times ١٠^{-٢٧}$ ارج . ثانية .

لنرمز بـ E_1 و E_2 إلى طاقة الالكترون قبل الانتقال المدروس وبعده وبـ ΔE إلى الفرق بينهما . وعندئذ يمكن التعبير عن فرضية كون الاهتزازات وحيدة الطول الموجى بالمساواة

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu \qquad (I.1)$$

التى تدعى بشرط التر ددات .

فبتعيين تغير الطاقة عندما ينتقل الالكترون بهذا الشكل أو ذاك ، يمكن حساب ترددات وأطوال موجات الاهتزازات المغنطيسية الكهربائية ، التى تستطيع ذرة الايدروجين إصدارها أو امتصاصها . ولقد أدت الحسابات التى أجريت على هذا النحو إلى ظهور تطابق كامل بين القيم المحسوبة لأطوال الأمواج والقيم المناظرة لوضع الخطوط فى طيف الأيدروجين . كما أصبح بالإمكان حساب بناء ذرة الأيدروجين كميا .

ولقد تبين أن الفرضيات المشار إليها حول العلاقة بين وضع الخطوط فى الطيف وتغير طاقة الذرات صحيحة ليس فقط بالنسبة إلى ذرة الأيدروجين بل ولذرات جميع العناصر الأخرى وبالنسبة إلى كل الجزيئات .

* تردد الاهتزازات (أى عدد الاهتزازات فى ثانية واحدة) $\nu = c/\lambda$ حيث c سرعة الضوء فى الفراغ وتساوى ٣×١٠^{١٠} سم / ثا (أو بصورة أدق $٢,٩٩٧٩٢٥ \times ١٠^{١٠}$ سم/ثا) .

وفى الوقت الحاضر تستخدم هذه الفرضيات على نطاق واسع جداً ، ذلك لأن عمليات امتصاص وإصدار الضوء هى التى تمكننا بالذات من الحكم على حالة الذرات والجزيئات فى المادة المدروسة ، وعلى العمليات التى تحدث فيها .

بند ٧ — نظرية الكم للذرة الايدروجين : وضع بور النظرية الكمية للذرة الايدروجين استناداً إلى مفاهيم نظرية الكم .

فى عام ١٩٠٠ قام بلانك عند دراسته لبعض خصائص الأطياف بادخال فرضية تنص على أن إصدار الاهتزازات المغنطيسية الكهربائية لايتم باستمرار بل على دفعات لا تقل عن حد معين ε . وتتناسب هذه الكميات الصغرى من الطاقة ε ، والمسماة بكمات الطاقة ، مع تردد الاهتزازات الصادرة $\varepsilon = h\nu$ حيث h الكم العنصرى للتأثير (البند ٦) .

ولقد جرى بنجاح ، وخلال فترة قصيرة ، تطبيق المفاهيم الكمية فى كثير من ميادين الفيزياء . ونشير على وجه الخصوص إلى أن ظاهرة التأثير الكهربائى الضوئى (photo-electric effect) ، التى درسها ا. ستوليتوف (١٨٨٨) ، والظاهرة المعاكسة لها وهى إصدار الاهتزازات المغنطيسية الكهربائية أثناء قنلة الفازات بالالكترونات تتوضحان جيداً استناداً إلى المفاهيم الكمية. وهذا ما أكده أ. اينشتين (١٩٠٥) .

تتمتع مختلف عمليات ظهور وامتصاص الاهتزازات المغنطيسية الكهربائية بطبيعة كمية ، أى أن إصدار أو امتصاص الطاقة فى هذه العمليات لايتم إلا على جرعات كاملة (كمات) تتناسب مع تردد الاهتزازات . ولقد كان تطبيق المفاهيم الكمية حول طبيعة الإصدار فى نظرية الذرة مثمراً للغاية . فقد فرض بور أنه لا يوجد بين ذلك العدد الضخم من المدارات الممكنة ، التى تدور فيها الالكترونات ، سوى بضع مدارات توافق الحالة الساكنة للذرة . وبعد أن اعتبر أن الالكترون فى ذرة الأيدروجين يدور فى مدارات دائرية قال بأن المدارات الثابتة بينها هى تلك التى يساوى عزم كمية حركة الالكترون فيها عدداً صحيحاً من الكمية $h/2\pi$ أى

$$m_e ur = nh/2\pi \qquad (I.2)$$

حيث m_e – كتلة الالكترون و u سرعة الالكترون ، r – نصف قطر المدار (المسافة بين مركزى النواة والالكترون) ، n – عدد صحيح ما (صغير عادة ويدعى العدد الكمى) ، h – الكم العنصرى للتأثير .

وبفرض أن الالكترون يبقى على هذا المدار من جراء كون قوة جذبه الكهربائى الساكن من قبل النواة مساوية إلى قوة الطرد المركزى الناتجة عن دورانه ، نحصل على :

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{m_e u^2}{r} \qquad (I.3)$$

حيث e – شحنة كل من الالكترون والنواة .

ومن العلاقتين (1.2) و (1.3) يمكن تعيين أنصاف أقطار المدارات الثابتة :

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e e^2} \qquad (I.4)$$

وينتج من هنا أن نصف قطر أقرب مدار إلى النواة ، أى عندما $n = 1$ ، يساوى :

$$r_1 = 0.529 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

أما أنصاف أقطار المدارات التالية فهى على الترتيب : $r_2 = 4r_1$ و $r_3 = 9r_1$ و $r_4 = 16r_1$ ... أى أن أنصاف أقطار المدارات المتتابعة تكون على شكل مربعات لسلسلة من الأعداد الصحيحة ، $r_1 : r_2 : r_3 : \ldots = (1)^2 : (2)^2 : (3)^2 \ldots$

وإذا فرضنا أن طاقة الوضع للالكترون الموجود فى اللانهاية مساوية الصفر لحصلنا من أجل طاقة الوضع للالكترون الموجود على مسافة r من النواة على العلاقة التالية :

$$E_p = -\frac{e^2}{r} = -\frac{4\pi^2 m_e e^4}{n^2 h^2} \qquad (I.5)$$

وباستخدام العلاقة (1.3) نحصل على الطاقة الحركية :

$$E_k = \frac{m_e u^2}{2} = \frac{e^2}{2r} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{n^2 h^2} \qquad (I.6)$$

وعندئذ تساوى الطاقة الكلية E للذرة فى الحالة الساكنة n :

$$E_n = E_p + E_k = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{n^2 h^2} \qquad (I.7)$$

ويتعين تغير طاقة الذرة عندما ينتقل الالكترون من مدار ما يوافق $n = b$ إلى مدار آخر يوافق $n = a$ بالعلاقة :

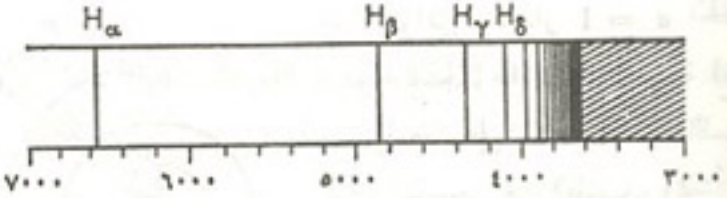
$$E_b - E_a = h\nu = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2}\left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2}\right) \qquad (I.8)$$

حيث $h\nu$ كم الطاقة المعبر عن تردد الاهتزازات المغنطيسية الكهربائية الصادرة أثناء هذا الانتقال .

وسيساوى تردد الاهتزازات المغنطيسية الكهربائية

$$\nu = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^3}\left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2}\right) \qquad (I.9)$$

وكما هو معلوم، فان أطياف العناصر الموجودة فى الحالة الذرية ذات بنية خطية ، أى أنها تتألف من خطوط مستقلة .



الشكل (١) احدى سلاسل طيف الايدروجين .

وفى القرن الماضى أمكن تجريبيا إثبات بعض الخصائص فى توضع الخطوط فى الأطياف، وذلك بالنسبة إلى أبسط الحالات. فلقد وجد بالنسبة للايدروجين خاصة أن خطوط طيفه تتجمع فى مجموعات يمثل الشكل ١

إحداها . ومن الممكن التعبير عن ترددات الاهتزازات فى كل مجموعة من هذه المجموعات بعلاقة بسيطة نسبيا

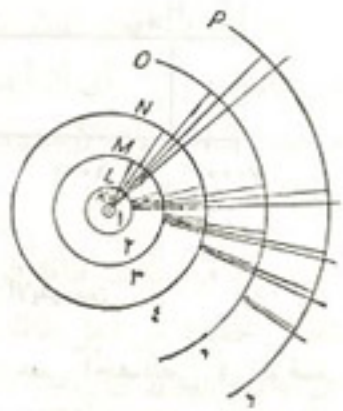
$$\nu = R\left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2}\right) \qquad (I.10)$$

حيث ν – تردد الاهتزازات و R – ثابت تجريبى يدعى ثابت ريدبرج (Rydberg's constant) و a و b – أعداد صحيحة تبدأ من الواحد علما بأن العدد a يأخذ قيمة ثابتة بالنسبة لخطوط كل مجموعة .

وإذا أبدلنا الثوابت الموجودة فى العلاقة (I.9) بقيم عددية وأجرينا الحسابات الموافقة لوجدنا أن القيمة الحاصلة تتفق تماما مع القيمة العددية لثابت ريدبرج الموجود فى العلاقة (I.10) والمعين حسب المعطيات الطيفية.

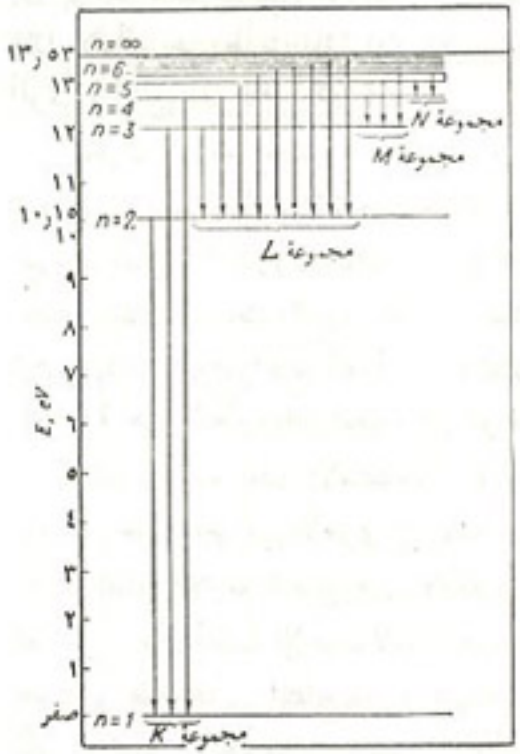
وهكذا نرى أن ترددات الاهتزازات المغنطيسية الكهربائية ، التى يمكن أن تصدرها ذرة الايدروجين ، والمحسوبة من العلاقة (I.9) الناتجة بطريقة نظرية بحتة ، تتفق تماما مع الترددات المعلومة من المعطيات التجريبية .

وقد مكن ذلك من تفسير منشأ خطوط طيف الايدروجين المختلفة . فمثلا يوافق المقدار $a = 1$ الخطوط المكونة للمجموعة K (او مجموعة ليمان) والمتوضعة على الأغلب فى القسم ما فوق البنفسجى من الطيف. وتنشأ هذه الخطوط من جراء انتقال الالكترون من أوضاعه الأصلية المختلفة إلى المدار الاول. وتشكل جميع الخطوط المناظرة للمقدار $a = 2$ المجموعة L (أو مجموعة بالمر) المتوضعة فى مجال القسم المرئى من



الشكل (٢) مخطط المدارات الالكترونية فى ذرة الايدروجين وتشكل السلاسل الطيفية.

الطيف. وتظهر هذه الخطوط من جراء انتقال الالكترونات إلى المدار الثانى. أما المقدار $a = 3$ فيوافق خطوط الطيف التى تشكل المجموعة M (أو مجموعة باشن). وتنشأ خطوط هذه المجموعة لدى انتقال الالكترون من مدارات مختلفة بعيدة إلى المدار الثالث . ويمثل الشكل ٢ المدارات الالكترونية للذرة وتشكل المجموعات الطيفية. وعلى الشكل ٣ يعبر عن هذه العمليات نفسها بتغير مستويات الطاقة فى الذرة والتى توافق هذا الوضع للالكترون أو ذاك . إذ يوجد فى الشكل لكل مجموعة عدد محدود من الانتقالات وذلك من بين جميع الانتقالات الممكنة .



الشكل (٣) مستويات الطاقة فى ذرة الايدروجين وطيف هذه الذرة .

بند ٨ – طاقة ارتباط الالكترونات فى الذرات. الطبقات الالكترونية :

تدعى كمية الطاقة اللازمة لفصل الالكترون عن الذرة بطاقة ارتباط هذا الالكترون فى الذره

ومن السهل التأكد ، لدى مناقشة الخواص الكيميائية للعناصر ، من أن بعض الالكترونات يستطيع الانفصال عن الذرة بسهولة أكبر بكثير من غيرها . وهذا يبرهن على أن بعض الالكترونات يدور على مسافة من النواة أكبر منها عندالالكترونات الأخرى . فمثلا تتحول ذرتا الصوديوم والبوتاسيوم (المجموعة الأولى من الجدول الدورى) بسهولة نسبيا إلى أيونات ذات

شحنة موجبة واحدة ، أى أن كلا منها يفقد الكترونا واحدا . وفى الوقت الحاضر يمكن فصل الكترونين أو أكثر عنها حيث تتحول الذرات عندئذ إلى أيونات ذات شحنتين موجبتين أو ثلاث شحنات وهلم جرا . الا أن ذلك لايتأتى عن طريق المؤثرات الكيميائية بل باستخدام وسائل أخرى أقوى (تحتاج إلى طاقة أكبر) .

تتحول ذرات المغنسيوم والكالسيوم (المجموعة الثانية من الجدول الدورى) بسهولة إلى أيونات موجبة ثنائية الشحنة ، أى أنها تفقد الكترونين غير أن فصل الالكترون الثالث منها ، وكذلك الالكترونات التى تليه ، يتطلب إنفاق كميات كبيرة جدا من الطاقة ، ولا يتم أثناء التفاعلات الكيميائية . ومن الواضح أن أكثر الالكترونات سهولة على الانفصال من الذرة هى الالكترونات البعيدة عن النواة .

ولقد تأكدت هذه الاستنتاجات فيما بعد من خلال المعطيات التى توفرت حول الخواص الأخرى للذرات . إذ تم وضع طرق تعين تجريبيا كمية الطاقة اللازمة لفصل هذا الالكترون أو ذاك من ذرات مختلف العناصر ، وفى أغلب الاحيان لاتعين هذه الطرق طاقة ارتباط الالكترون نفسها بل طاقة التأين المتتابع للذرة عندما ينفصل عنها فى البداية الالكترون الأول (اسهل الالكترونات انفصالا) فالثانى فالثالث . . وهكذا . ويعبر عادة عن طاقات التأين المتتابع بالجهود المؤينة (جهود التأين ionization potentials) أى الجهود التى ينبغى بذلها كى ينفصل عن الذرة تباعا الالكترون الأول والثانى والثالث .. الخ . وتساوى الطاقة المصروفة على هذه العملية حاصل ضرب الجهد بقيمة الشحنة . وطالما أن شحنة الالكترون واحدة دائما لذا تتناسب جهود التأين مع طاقة التأين . وعند التعبير عن طاقة التأين بالالكترون – فلط* فان هذه الطاقة تساوى عدديا

* يعرف الالكترون – فلط (1eV) بانه كمية الطاقة التى ينبغى صرفها كى ينتقل الجسيم ذوالشحنة المساوية لشحنة الالكترون من موضع الى آخر فى المجال الكهربائى بحيث يكون فرق الجهد فى الموضعين مساويا فلطا واحدا . ولمقارنته مع الوحدات الأخرى نقول بأن واحد الكترون–فلط لكل ذرة يوافق ٩٦٠٦٠ر٢٣ سعر للذرة الجرامية . اذن ، فطالما أن جهد التأين الأول للصوديوم يساوى ١٤ر٥ فلط ، لذا يجب صرف ٥ر١١٨ كيلو سعر كى تتحول ذرة جرامية واحدة من الصوديوم من حالة الذرات المحايدة الى ايونات ذات شحنة موجبة واحدة .

الجدول ١

جهود التأين المتتابعة (بالفلط) لذرات العناصر الخفيفة *

العناصر		الجهد				
رقم الترتيب	الرمز	الجهد الاول	الجهد الثانى	الجهد الثالث	الجهد الرابع	الجهد الخامس
١	H	١٣,٥٩٥				
٢	He	٢٤,٥٨٠	٥٤,٤٠٣			
٣	Li	٥,٣٩٠	٧٥,٦١٩	١٢٢,٤١٩		
٤	Be	٩,٣٢٠	١٨,٢٠٦	١٥٣,٨٥٠	٢١٧,٦٥٧	
٥	B	٨,٢٩٦	٢٥,١٤٩	٣٧,٩٢٠	٢٥٩,٢٩٨	٣٤٠,١٢٧
٦	C	١١,٢٦٤	٢٤,٣٧٦	٤٧,٨٦٤	٦٤,٤٧٦	٣٩١,٩٨٦
٧	N	١٤,٥٤	٢٩,٦٠٥	٤٧,٤٢٦	٧٧,٤٥٠	٩٧,٨٦٣
٨	O	١٣,٦١٤	٣٥,١٤٦	٥٤,٩٣٤	٧٧,٣٩٤	١١٣,٨٧٣
٩	F	١٧,٤١٨	٣٤,٩٨	٦٢,٦٤٦	٨٧,٢٣	١١٤,٢١٤
١٠	Ne	٢١,٥٥٩	٤١,٠٧	٦٤	٩٧,١٦	١٢٦,٤
١١	Na	٥,١٣٨	٤٧,٢٩	٧١,٦٥	٩٨,٨٨	١٣٨,٦٠
١٢	Mg	٧,٦٤٤	١٥,٠٣	٨٠,١٢	١٠٩,٢٩	١٤١,٢٣
١٣	Al	٥,٩٨٤	١٨,٨٢٣	٢٨,٤٤	١١٩,٩٦	١٥٣,٧٧
١٤	Si	٨,١٤٩	١٦,٣٤	٣٣,٤٦	٤٥,١٣	١٦٦,٧٣
١٥	P	١٠,٥٥	١٩,٦٥	٣٠,١٥٦	٥١,٣٥٤	٦٥,٠٠٧
١٦	S	١٠,٣٥٧	٢٣,٤	٣٥,٠	٤٧,٢٩	٧٢,٥
١٧	Cl	١٣,٠١	٢٣,٨	٣٩,٩٠	٥٣,٥	٦٧,٨٠
١٨	Ar	١٥,٧٥٥	٢٧,٦٢	٤٠,٩٠	٥٩,٧٩	٧٥,٠
١٩	K	٤,٣٣٩	٣١,٨١	٤٦	٦٠,٩٠	—
٢٠	Ca	٦,١١١	١١,٨٧	٥١,٢١	٦٧	٨٤,٣٩

* إن الجهود العليا ابتداء من الجهد السادس ليست داخلة فى الجدول . وهناك خط فى الجهد الخامس للبوتاسيوم يدل على عدم توفر معطيات تجريبية حول ذلك .

جهد التأين المعبر عنه بالفلطات (تعتبر شحنة الالكترون مساوية الواحد) . وعلى هذا فان جهود التأين المتتابعة (الجهد الأول والثانى والثالث ...الخ) تعبر عن كمية الطاقة اللازمة لفصل الالكترون الاول ثم الثانى فالثالث ... الخ ، بالترتيب ، علما بأن الذرة تتحول عندئذ إلى أيون موجب يحمل على التوالى شحنة واحدة أو شحنتين أو ثلاث شحنات . . . الخ .

إن جهد التأين الأول هو وحده الذى يوافق طاقة ارتباط الالكترون المناظر فى الذرة . أما الجهود الأخرى ، فستكون دائما أكبر من طاقة ارتباط الالكترونات الموافقة ذلك لأن طاقة الارتباط تتعين بكمية الطاقة اللازمة لفصل الالكترون عن الذرة المتعادلة فى حين يتعين جهد التأين (باستثناء الجهد الاول) بكمية الطاقة اللازمة لفصل هذا الالكترون من الايون الموجب . هذا ونورد فى الجدول ١ قيم جهود التأين المتتابعة وذلك لمختلف الالكترونات العائدة لأخف الذرات .

ومن السهل استخدام جهود التأين (أو طاقات الارتباط) للتعبير عن بناء ذرات مختلف العناصر .

ومن الواضح أن أصغر جهد فى كل عنصر هو جهد التأين الأول وذلك لأن الالكترون الثانى لاينفصل عن الذرة المتعادلة بل عن الايون ذى الشحنة الموجبة . الأمر الذى يتطلب تحقيقه صرف كمية اكبر من الطاقة . ولهذا فان كل جهد تأين لاحق سيكون دائما أكبر من الجهود السابقة . إلا أنه إلى جانب هذا الارتفاع التدريجى فى الجهود يمكن بسهولة أن نلاحظ أيضاً وجود زيادات حادة على شكل قفزات وهذا ما يحدث مثلا لدى الانتقال من الجهد الأول إلى الثانى فى الليثيوم أو الصوديوم ، وعند الانتقال من الجهد الثانى إلى الثالث فى البيرليوم أو المغنسيوم . ولقد أشير إلى هذه القفزات فى الجدول ١ بخطوط سوداء عريضة رأسية .

وإذا تتبعنا كيف تتغير قيم جهود التأين عندما تتعقد الذرة تدريجيا ، أى عند الانتقال من العناصر الأولى فى الجدول الدورى إلى العناصر التى

2—742

تليها لرأينا أن الزيادة القفزية فى الجهد تظهر لأول مرة عند الليثيوم ثم تظهر هذه القفزة فيما بعد عند جميع عناصر الجدول الدورى وذلك عندما تنفصل الالكترونات التى تلى الزوج الالكترونى الأول . وهذا يدل على أن الزوج الالكترونى الاول فى ذرات هذه العناصر يكون أقرب إلى النواة من الالكترونات التى تليه . وفى الجدول ١ فصلت جهود التأين المناظرة لانفصال الالكترونات حتى الزوج الالكترونى الأول عن الجهود الأخرى بخطوط عريضة رأسية .

تظهر عند الصوديوم قفزة مشابهة ثانية فى قيم الجهد . وتستمر هذه القفزة فيما بعد عند جميع العناصر وذلك أثناء انفصال الالكترونات التى تلى الالكترونات العشرة الأوائل . وهى مفصولة فى الجدول ١ بخطوط عريضة . أما القفزة الثالثة المماثلة فتظهر عند البوتاسيوم .

ويدل هذا كله على أن الالكترونات فى الذرة تتوضع وكأنها على شكل طبقات ، فكلما ازداد تعقيد الذرة تكونت طبقات الكترونية جديدة. ويرمز إلى هذه الطبقات (سنطلق عليها هذه التسمية شرطيا) بالأحرف (K، L، M، N، O، P) أو بالأرقام حسب ترتيبها (الطبقة الأولى والثانية والثالثة ...) . وهى تعبر عن مستويات الطاقة المناظرة .

إن ظهور طبقات جديدة يبدأ فى ذرات عناصر الفئة الرئيسية من المجموعة الأولى فى الجدول الدورى (الايدروجين والليثيوم والصوديوم والبوتاسيوم والروبيديوم والسيزيوم والفرنسيوم). فالالكترون الوحيد الموجود فى الطبقة الخارجية لهذه الذرات يكون دائما ضعيف الارتباط بالذرة . ونرى عند الانتقال إلى العناصر التى تلى العناصر السابقة (العناصر الرئيسية فى المجموعة الثانية : البيرليوم والمغنسيوم والكالسيوم والسترونشيوم والباريوم والراديوم) أن الالكترون الثانى ، الذى يظهر على الطبقة الخارجية يثبت هذه الطبقة كثيرا ، وبالتالى تزداد قوة ارتباط هذين الالكترونين بالذرة . أما اكتمال بناء الطبقة الخارجية اللاحق ، فيؤدى (مع أن هذا لا يجرى دائما بسلاسة) إلى ازدياد ثباتها حيث يحصل على قيمة

عظمى فى ذرات الغازات الخاملة ، التى تحتوى جميعها ، باستثناء الهليوم ، على ثمانية الكترونات فى طبقتها الخارجية . وهذا يوافق البنية الأكثر ثباتا ، ويسبب خمولا كيميائيا نسبيا عند هذه العناصر .

بند ٩ — نظرية الكم للذرات : لقد بينت صحة نتائج الحساب النظرى لطيوف ذرة الايدروجين أن المفاهيم الأساسية لنظرية الكم تعكس بصورة صحيحة العمليات الجارية فى ذرة الايدروجين . ومن الطبيعى التوقع بأن هذه المفاهيم يمكن تطبيقها على ذرات العناصر الاخرى بصورة ما أكثر تعقيدا. وبالفعل فان الطبقات الالكترونية (مستويات الطاقة) K ، L ، M ، N ، ... تعبر عن المدارات الموافقة (مستويات الطاقة أيضا) K ، L ، M ، N ، ... فى ذرة الايدروجين .

إن انتقال الالكترونات من طبقات قريبة من النواة إلى طبقات أبعد يتطلب أيضا صرف طاقة معينة ، ولا يمكن أن يحدث ذلك إلا عندما تمتص الذرة اهتزازات مغنطيسية كهربائية ذات ترددات مناظرة. أما الانتقال المعاكس ، فيتم عند اصدار اهتزازات مغنطيسية كهربائية ذات نفس الترددات . ومن الطبيعى أن يكون جذب النواة للالكترونات فى ذرات العناصر الأخرى أقوى (نظرا لأن شحنة النواة أكبر) ، وبالتالى فان الانتقال بين مستويات كالمستويات السابقة مرتبط بتغير أكبر فى الطاقة أى بتردد أكبر للاهتزازات . ولقد تأكد هذا كله من خلال المعطيات الطيفية المناظرة . غير أنه ظهر إلى جانب هذا عدد من الحالات الهامة التى زادت الأمر تعقيدا .

فلقد تبين أن الحسابات الكمية وفق نظرية بور بالنسبة إلى الذرات الأكثر تعقيدا وحتى بالنسبة إلى ذرة الهليوم لا تتطابق مع المعطيات التجريبية بمثل تطابقها فى حالة ذرة الايدروجين والمجموعات الأخرى المشابهة لها . وعلاوة على ذلك ، فان نظرية بور ، التى تصف جيدا وضع الخطوط فى طيف ذرة الايدروجين لم تستطع أن تفسر سبب التباين فى شدتها ، وأن توضح بعض الخصائص الأخرى للأطياف .

ولقد ظهر عدم كفاية نظرية بور فى تناقضاتها المنطقية ، التى أدت ، مثلا ، إلى اعتبار الضوء ذا طبيعة موجية عند تفسير بعض الظواهر واعتباره ذا طبيعة جسيمية لدى تفسيرها لظواهر أخرى .

تعتبر ميكانيكا الكم للذرة المرحلة التالية فى تطور فيزياء الذرة . فهى تستند إلى الاعتراف بأن الجسيمات الذرية تتمتع فى آن واحد بخواص موجية وجسيمية (أنظر البند ١١) . ولقد مكنت ميكانيكا الكم من ايجاد نظرية أعمق للعمليات الجارية فى الذرات كما برهنت على مسلمات بور ، وأشارت إلى الحدود ، التى يقف عندها تطبيق هذه المسلمات .

تدخل دراسة أسس ميكانيكا الكم فى اختصاص علم الفيزياء . وسنقتصر فى دراستنا هنا على بعض الاستنتاجات ، التى يطرحها هذا الفرع والمتعلقة ببناء ذرات مختلف العناصر .

غالبا ما تتألف الخطوط الطيفية . الموافقة لانتقال الالكترون من مستوى إلى آخر ، من عدة خطوط منفصلة وقريبة من بعضها البعض . وهذا يدل على وجود اختلاف فى طاقة ارتباط بعض الكترونات مستوى الطاقة المعنى. ولهذا السبب توزع الكترونات الطبقة الواحدة على طبقات فرعية يرمز لها بالأحرف s ، p ، d ، f . ولقد أدى وجود مثل هذا التباين فى طاقة الارتباط إلى إدخال عدد كمى ثان فى نظرية بور يعكس الاختلاف فى طاقة ارتباط الالكترونات التى تنتمى إلى طبقات فرعية مختلفة فى الطبقة الرئيسية . ويرمز لهذا العدد الكمى الثانوى بالحرف l . واستنادا إلى ميكانيكا الكم يستطيع هذا العدد أن يأخذ جميع القيم الصحيحة من الصفر حتى $(n-1)$ حيث ترمز n إلى العدد الكمى الرئيسى * . اذن ، فى الطبقة الرئيسية الرابعة $(n=4)$ تتفق الكترونات الطبقات الفرعية s ، p ، d ، f مع الأعداد

---

* اعتبرت نظرية بور اختلاف الطبقات الفرعية للالكترونات فى الطبقة الرئيسية ناجما من أن الالكترونات تستطيع الدوران ليس فقط فى مدارات دائرية بل وفى مدارات اهليلجية أيضا ذات تباعدات مركزية مختلفة . ويجب أن يعبر العدد الكمى الثانوى عن هذا التباعد المركزى .

الكمية الثانوية 0 ، 1 ، 2 ، 3 على التوالى . ونرى الأمر نفسه فى الطبقات الرئيسية الأخرى إذ أن العدد الكمى الثانوى مرتبط بالطبقة الفرعية المناظرة . ويكون عندئذ عدد الطبقات الفرعية فى كل طبقة رئيسية مساويا إلى العدد الكمى الرئيسى لهذه الأخيرة . ولقد أدى تطور المعلومات حول أطياف الذرات فيما بعد إلى ضرورة إدخال عددين كميين آخرين يعبران عن الفرق فى حالات الالكترونات فى الذرات ، ويعبر العدد الكمى الثالث عن وضع مدار الالكترون فى الذرة . ويدعى عادة العدد الكمى المغنطيسى ويرمز له بـ m . وبامكان هذا العدد أن يأخذ جميع القيم الصحيحة من l + حتى l − بما فيها الصفر . وعلى هذا الأساس ، فان عدد القيم الممكنة للعدد الكمى المغنطيسى m فى أية طبقة فرعية يساوى $2l + 1$. فمثلا عندما $l = 3$ تكون للعدد الكمى المغنطيسى سبع قيم هى :

$$3 + ،\ 2 + ،\ 1 + ،\ 0 ،\ 1 - ،\ 2 - ،\ 3 -$$

يعبر العدد الكمى الرابع أى اللف (العدد الكمى لعزم اللف الذاتى spin) عن حالة الالكترون فى الذرة أيضا . ولتوضيح فكرة لف الالكترون بصورة مبسطة نقول أن الالكترون يدور حول محوره بالاضافة إلى دورانه حول النواة ، ويخلق هذا الدوران مجالا مغنطيسيا مناظرا يعطى الالكترون عزما مغنطيسيا وآخر ميكانيكيا . ويعبر عن هذا الأخير بقيمة تدعى اللف . هذا ويأخذ لف الالكترون قيمتين فقط هما $\frac{1}{2} +$ و $\frac{1}{2} -$.

لقد لعب استخدام أحد المفاهيم العامة فى ميكانيكا الكم ، والذى يدعى بمبدأ الاستثناء (قاعدة «المنع») أو مبدأ باولى دورا كبيرا عند تحديد الخاصة الكمية للالكترونات فى الذرات . ويصاغ هذا المفهوم للتعبير عن الالكترونات الموجودة فى الذرات كما يلى :

لا يمكن أن تحوى الذرة الواحدة الكترونين يتمتعان بنفس القيم لمجموعة أعداد الكم الأربعة

* يعبر عنها بالوحدات $h/2\pi$ ويرمز لها غالبا بـ $\hbar$.

وهذا يعنى أن أى الكترونين موجودين فى ذرة واحدة يجب أن يختلفا على الأقل بقيمة أحد اعداد الكم الأربعة . وينتج من هذا أنه قد توجد فى الذرة الكترونات يتمتع كل اثنان منها بقيم متساوية للأعداد الكمية n ، l ، m أى $n_A = n_B$ و $l_A = l_B$ و $m_A = m_B$ (يدل الحرفان A و B على أن الأعداد الكمية تعود إلى هذا الالكترون أو ذاك) ، ولكنها يجب أن يختلفا عندئذ بقيمة اللف . وطالما أن اللف لا يأخذ سوى القيمتين $\frac{1}{2} +$ و $\frac{1}{2} -$ لذا فلا يجوز أن تحتوى الذرة على أكثر من الكترونين يتمتعان بقيم متساوية للاعداد الكمية n ، l ، m .

واذا تابعنا المناقشة على هذا المنوال مع العلم بأن القيم التى يمكن أن يأخذها العدد الكمى المغنطيسى m بالنسبة للعدد الكمى الثانوى l هى $(2l+1)$ فقط لوجدنا بأن عدد الالكترونات فى أية طبقة فرعية ذات عدد كمى ثانوى l لا يمكن أن يتجاوز $2(2l + 1)$ الكترونا (أدخل الرقم 2 هنا نظرا لأن كل قيمة من m تقابلها قيمتان للف) . إذن فى أية طبقة رئيسية ، لا يمكن وجود أكثر من الكترونين فى الطبقة الفرعية s (أى عندما $l = 0$) وستة الكترونات فى الطبقة الفرعية p (أى عندما $l = 1$) وعشرة الكترونات فى الطبقة الفرعية d وأربعة عشر الكترونا فى الطبقة الفرعية f .

ومن هنا نستطيع تعيين العدد الأقصى z للالكترونات الذى يمكن أن يوجد فى أية طبقة رئيسية n تتمتع بعدد كمى رئيسى n . اذ يتم ذلك بجمع الأعداد القصوى للالكترونات الموجودة فى كل طبقة فرعية من الطبقة الرئيسية :

$$z = \sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l+1) = 2[1 + 3 + 5 + \dots + (2n-1)] \qquad (I.11)$$

ومن هنا نجد :

$$z = 2n^2 \qquad (I.12)$$

ونورد فيما يلى القيم التى يمكن أن يأخذها العددان الكميان l و m عندما $n = 1, 2, 3, 4$:

n	l	m
١	صفر	صفر
٢	صفر	صفر
	١	−١ ، صفر ، +١
٣	صفر	صفر
	١	−١ ، صفر ، +١
	٢	−٢ ، −١ ، صفر ، + ١ ، +٢
٤	صفر	صفر
	١	− ١ ، صفر ، + ١
	٢	− ٢ ، − ١ ، صفر ، + ١ ، + ٢
	٣	−٣ ، −٢ ، −١ ، صفر ، +١ ، +٢ ، +٣

ونجدر الإشارة مرة أخرى إلى أن كل تركيب للقيم n ، l ، m توافقه قيمتان للف هما $s = +\frac{1}{2}$ و $-\frac{1}{2}$.

بند ١٠ – بناء الذرات . تصنيف ديمترى مندلييف الدورى للعناصر:
وضع ديمترى مندلييف القانون الدورى عام ١٨٦٩ . ففى ذلك الوقت كانت الذرة لا تزال تعتبر جسيما لا يقبل التجزئة ولم تكتشف بعد أسباب وجود ظاهرة الدورية فى خواص العناصر .

وكان من نتيجة الدراسة الدقيقة والتحليل العميق للأمور أن أستطاع د . مندلييف اكتشاف واحد من أكثر قوانين الطبيعة شمولا . ولقد كان إتقانه فى صحة اكتشافه كبيرا لدرجة أنه وضع خواص بعض العناصر ، التى لم تكن معروفة فى ذلك الوقت ، وصحح الأوزان الذرية ، التى تم تعيينها بصورة خاطئة .

ولقد أدى تطور الدراسة حول بناء الذرات (فى أعمال موزلى

وروجديستفينسكى وزومرفيلد وبور وغيرهم) إلى البرهنة على أن رقم ترتيب العنصر فى التصنيف الدورى يساوى شحنة نواة ذرات هذا العنصر ، كما اكتشف أيضا سبب الدورية فى خواص العناصر وتوضح نشوء الفصائل الثانوية فى التصنيف الدورى وكذلك الخواص المميزة التى تتمتع بها العناصر الأرضية النادرة وغيرها .

إن العدد الأقصى z للالكترونات ، التى توجد فى طبقة رئيسية ما يساوى ضعف مربع العدد n لهذه الطبقة (أى عددها الكمى الرئيسى) :

$$z = 2n^2 \qquad (I.12)$$

اذن فعدد الالكترونات فى الطبقات الرئيسية الأولى والثانية والثالثة والرابعة هو على الترتيب : ٢ ، ٨ ، ١٨ ، ٣٢ (لا يصادف عمليا فى أية طبقة رئيسية من طبقات ذرات العناصر المعروفة عدد من الالكترونات أكبر من هذا العدد الأخير) . ففى كل طبقة رئيسية يكون دائما الالكترونان الموجودان فى طبقتها الفرعية الأولى (الالكترونات – s) أشد ارتباطا بالذرة من الالكترونات الاخرى . كما أن الالكترونات الستة الموجودة فى الطبقة الفرعية الثانية (الالكترونات – p) أكثر ارتباطا إلى حد ما من الكترونات الطبقات الفرعية التالية .

وللدلالة على الالكترونات اصطلح أن يرمز الى الطبقة الفرعية بالحرف s أو p أو d أو f ، وأن يوضع رقم قبل هذا الحرف يرمز إلى الطبقة الرئيسية . أما عدد الالكترونات الموجودة فى طبقة فرعية ما ، فيدل عليه عدد يوضع فى الزاوية اليمنى العليا الحرف الدال على هذه الطبقة . فمثلا تعنى $3d^{10}$ أنه يوجد فى الطبقة الفرعية d التابعة للطبقة الرئيسية الثالثة ١٠ الكترونات .

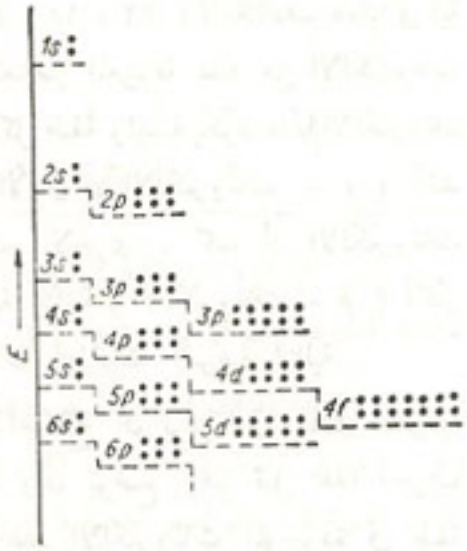
وإذا استخدمنا الاصطلاح المشار إليه أعلاه أمكن كتابة بنية الطبقات الالكترونية لذرات أى عنصر بصيغ مختصرة من الشكل التالى :

Li $1s^2\ 2s^1$

Cl $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$

تمتلىء الطبقة الرئيسية الأولى (الالكترونات — 1s) فى ذرات الايدروجين والهليوم على التوالى وتبقى محتفظة بالكترونين فى ذرات جميع العناصر الأخرى (انظرجدول التصنيف الدورى للعناصر فى نهاية الكتاب) .

ومن الطبيعى أنه كلما ازدادت شحنة النواة اشتد جذبها لهذه الالكترونات التى تقترب إليها أكثر فأكثر بحيث يتطلب فصلها عندئذ صرف كمية كبيرة من الطاقة . فى ذرة الهليوم مثلا تدور الالكترونات على مسافة من النواة تبلغ وسطيا 0.30Å* وتساوى طاقة ارتباطها مع النواة 24.5 eV بينما نرى فى ذرة الكربون مثلا أن هذه المسافة تبلغ 0.15 A أما طاقة الارتباط فتصل إلى 15000 eV تقريبا .



الشكل (٤) طاقة روابط الالكترونات فى مختلف الطبقات الفرعية .

تظهر الطبقة الرئيسية الثانية (الالكترونات — 2s و — 2p) فى ذرات كل من الليثيوم والعناصر التى تليه . وتمتلىء هذه الطبقة تدريجيا بالالكترونات التى يصل عددها عند النيون إلى ثمانية الكترونات . وهذا هو العدد الأقصى للالكترونات الذى يمكن أن تستوعبه هذه الطبقة . وتبقى الطبقة الرئيسية الثانية محتفظة بثمانية الكترونات فى ذرات العناصر التالية ، ولكن كلما أزدادت شحنة النواة اشتد ارتباط هذه الالكترونات بها .

أما بالنسبة للطبقة الرئيسية الثالثة والطبقات التى تأتى بعدها ، فتتعقد عملية امتلائها بالالكترونات نظرا لأنه عندما يرتفع عدد الطبقات الفرعية

* إن كل 1Å (أنجستروم واحد) يساوى ١ × ١٠⁻⁸ سم أى ١٠⁻١٠ م . ويتفق وحدة الطول هذه مع أبعاد الذرات .

(s، p، d، f) فى الطبقة الرئيسية . فان الاختلاف فى طاقة ارتباط الالكترونات الموجودة فيها يزداد أيضا .

تظهر هذه العلاقات على الشكل ٤ الذى يوضح طاقات ارتباط الالكترونات فى الطبقات الفرعية المختلفة (عند امتلاء الطبقة الفرعية كليا) . ويظهر أن الاختلاف فى طاقة ارتباط الالكترونات العائدة لطبقتين فرعيتين متجاورتين فى طبقة رئيسية واحدة هو على العموم أقل من الاختلاف فى طاقة ارتباط الالكترونات الموجودة فى طبقات فرعية تحمل نفس الاسم ولكنها عائدة إلى طبقتين رئيسيتين . ومن ناحية أخرى ، فان طاقة ارتباط الالكترونات فى الطبقات الفرعية الأولى من طبقة رئيسية ما قد تكون أكبر من طاقة الالكترونات الواقعة فى الطبقات الفرعية الأخيرة من الطبقة الرئيسية السابقة. وهكذا نرى أن الزوج الالكترونى الأول فى الطبقة الرئيسية الرابعة (الالكترونات 4s) يتمتع بطاقة ارتباط أكبر نوعا ما منها عند الكترونات الطبقة الفرعية الأخيرة فى الطبقة الرئيسية الثالثة (الالكترونات 3d) . وعلى هذا فان الالكترون التاسع عشر فى ذرة البوتاسيوم والالكترون العشرين فى ذرة الكالسيوم لا يبدآن بملء الطبقة الفرعية 3d بل يحتلان الوضع 4s نظرا لأن هذا الوضع يوافق طاقة أكبر لارتباطها فى الذرة . إذن يختل فى هذه الحالة التسلسل الذى تتبعه الالكترونات لتشكيل الطبقات الرئيسية فى الذرة . فبعد أن تمتلىء الطبقة الفرعية s الاكثر ملاءمة من حيث الطاقة ، والعائدة إلى الطبقة الرئيسية الرابعة ، تقوم الالكترونات التالية فى ذرات السكانديوم والتيتانيوم والفاناديوم والكروم والمنجنيز والحديد والكوبلت والنيكل والنحاس بانهاء بناء الطبقة الرئيسية الثالثة .

وتتكرر الحالة نفسها عند امتلاء الطبقات الرئيسية التالية . وهذا يعتبر السبب الفيزيائى لتشكل الفصائل الثانوية فى التصنيف الدورى للعناصر .

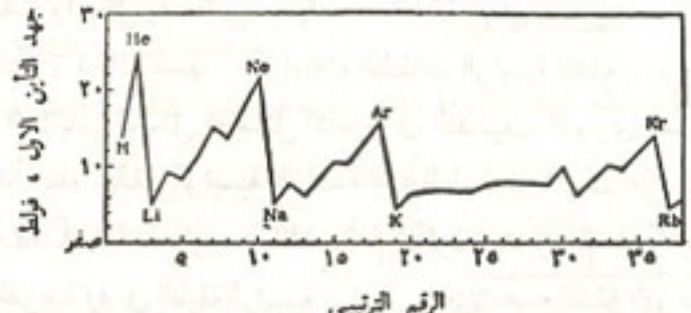
يبدأ بناء الطبقة الرئيسية السادسة عند السيزيوم بالرغم من أن الطبقة الفرعية 5d فى الطبقة الرئيسية الخامسة لم تتكون بعد بل ولم يبدأ أيضا بناء الطبقة الفرعية 4f فى الطبقة الرئيسية الرابعة . فامتلاء هذه الطبقة الفرعية الواقعة فى عمق الذرة يحدث فقط عند العناصر ابتداء من Ce (Z=58) حتى

Lu (Z=71) التى تؤلف فصيلة العناصر الأرضية النادرة أو اللانثانيدات. وتكون الطبقتان الرئيسيتان الخارجيتان فى ذرات هذه العناصر متساويتين من حيث البنية ، ولكن هذه الذرات تختلف بدرجة اكتمال الطبقة الرئيسية الداخلية (الطبقة الرابعة) . وقلما تختلف هذه العناصر مع بعضها من حيث الخواص الكيميائية ذلك لأن هذه الخواص تتحدد بوجه عام ببنية الطبقات الالكترونية الخارجية . وتصادف مثل هذه الحالة مرة أخرى فى الدور السابع من التصنيف الدورى . ويحدث اكتمال الطبقة الفرعية f العائدة للطبقة الرئيسية الخامسة عند العناصر التى تلى الأكتنيوم والمسماة بالأكتنيدات.

أما السبب الرئيسى فى أن الخواص الكيميائية وغيرها تتكرر دوريا وبصورة متساوية عند العناصر ، فيعود إلى أن عملية بناء طبقات الكترونية جديدة (خارجية) تتكرر دوريا فى سلسلة العناصر المرتبة حسب ازدياد أوزانها الذرية (أو بمعنى أدق ، حسب مقدار شحنة نواها الذرية) .

تتألف كل فصيلة فرعية فى التصنيف الدورى دائما من العناصر التى تحتوى الطبقات الالكترونية الخارجية فى ذراتها على عدد متساو من الالكترونات .

تختلف هذه الذرات اختلافاً منتظما وغير كبير فى طاقة ارتباط الالكترونات الخارجية مع النوى . فمثلا ، تحتوى ذرات جميع الغازات الخاملة ، باستثناء الهليوم ، على ثمانية الكترونات فى الطبقة الرئيسية



الشكل (٥) الجهود الأولية لتأين بعض العناصر .

الخارجية وتتمتع دائما بقيم عالية لجهد التأين الأول (شكل ٥) . أما ذرات جميع الفلزات القلوية فتحوى الكترونا واحدا فى الطبقة الرئيسية الخارجية لذا تتمتع بأقل جهد ممكن .

تتعين الخواص الكيميائية للذرة ، قبل كل شىء ، بعدد الالكترونات فى الطبقة الرئيسية الخارجية ، وبطاقة ارتباط هذه الالكترونات بالذرة .

وإذا نظرنا إلى البنى المبينة أعلاه للطبقات الالكترونية الرئيسية والطبقات الفرعية ، لوجدنا بسهولة أن كلا منها يحتوى فى الحالة المشبعة على عدد زوجى من الالكترونات . وطبيعى أن هذا ليس من قبيل الصدفة بل يعود إلى التأثير المثبت الذى يسببه ازدواج الالكترونات. ولكن إذا استعرضنا الأمور بشكل أوسع لوجدنا أن قضية الأزواج لا تظهر بنفس الدرجة عند المجموعات المختلفة من الالكترونات. فالالكترونات s تظهر ميلا أقوى بكثير نحو تشكيل الأزواج الالكترونية (قارن مثلا جهود التأين الأولى لعناصر المجموعات الأولى والثانية والثالثة فى التصنيف الدورى والواردة فى الجدول ١) . ونرى فى نفس الوقت أن الكترونات p تشكل عادة الطبقة الفرعية p ، حيث تكون فى أول الأمر على شكل الكترونات فردية . ولا تؤلف أزواجا الكترونية الا عندما تزول الامكانيات الملائمة لتشكل الالكترونات الفردية . هذا وتلعب هذه الأزواج الالكترونية دورا كبيرا سواء فى بنى الذرات أو فى عمليات تشكيل الرابطة بين الذرات أى فى تشكيل الجزيئات .

بند ١١ – الجسيمات والامواج: لقد أتاحت نظرية بور ، التى تعرفنا على مواضيعها الأساسية فى البندين ٦و٧، امكانية تعيين وضع الخطوط فى طيف ذرة الايدروجين (وبعض المجموعات الذرية البسيطة الأخرى) . ولكنها لم تستطع ، كما بينا آنفا، تعليل عدد من الظواهر الأخرى كالتباين فى شدة هذه الخطوط مثلا. وظهر أيضا أنها لا تكفى لتفسير بناء الذرات الأكثر تعقيدا من ذرة الايدروجين ، ولم تتمكن بوجه عام من تفسير الرابطة بين

الذرات فى الجزيئات، أى طبيعة الرابطة الكيميائية ، علما بأن هذا يعتبر قضية هامة بالنسبة للكيمياء .

وفيما بعد تطورت نظرية الذرة اعتمادا على ميكانيكا الكم أو الموجات (أنظر البند ٩) . وبالرغم من أن دراسة ميكانيكا الكم من اختصاص مادة الفيزياء إلا أنه يجب التعرض هنا إلى موضوعة أساسية فيها تعبر عن العلاقة بين الطبيعتين الموجية والجسيمية للظواهر .

تم اكتشاف الطابع الثنائى – الموجى والجسيمى – للظواهر عند الضوء أول الأمر . فنظرية الضوء الكهربائية المغنطيسية ، باعتبارها أن الضوء مؤلف من اهتزازات (موجات) كهربائية مغنطيسية ، وباستخدامها لمفهومى طول الموجة وتردد الاهتزازات استطاعت بنجاح أن تعلل مختلف الظواهر المتعلقة بمرور الضوء عبر المواد، كانكسار الضوء ، والحيود (diffraction) ، والتداخل (interference) وغيرها . إلا أنها لم تتمكن من تفسير ظاهرتى امتصاص وانبعاث الضوء .

اعتمدت نظرية الضوء الكمية على مفهوم الكم الضوئى (light quantum). ويتمتع هذا الكم بخواص الجسيم ، الذى أطلق عليه اسم الفوتون (photon) . ولقد خلت هذه النظرية من مفهومى الموجة والاهتزازات ، كما عللت بنجاح قضية انبعاث و امتصاص الضوء ، ولكنها لم تتمكن من تفسير الظواهر المتعلقة بمرور الضوء عبر المواد . وبقى هذا الوضع سائداً فى الفيزياء حتى العشرينات من هذا القرن .

واستناداً إلى الحقائق التجريبية الجديدة واستنتاجات الفيزياء النظرية اقترح ل. ديبرويل (١٩٢٤) فرضية تنص على أن الضوء يتمتع بطبيعة ثنائية : موجية وجسيمية ، وأن إحداهما تسود فى هذه الظواهر أو تلك . أما العلاقة بين القيم الأساسية ، التى تعبر عن هاتين الناحيتين فتعطيها المعادلة $E = h\nu$ التى تربط بين طاقة E الكم الضوئى (الفوتون) وتردد الاهتزازات ν . إن هذه الطبيعة الثنائية لا تنطبق على الضوء فحسب بل وعلى جميع

الجسيمات الدقيقة كالالكترون والبروتون وغيرها . كما ترتبط طاقة جميع هذه الجسيمات بتردد الموجات الخاصة بها بالعلاقة ذاتها $E = h\nu$. وبعد مرور عدة سنوات اكتشفت ظاهرة حيود الالكترونات حيث تطابقت كلياً نتائج الدراسة الكمية لهذه الظاهرة مع استنتاجات فرضية ديبرويل . ثم تبع ذلك اكتشاف ظاهرة حيود البروتونات والجسيمات الأخرى أيضاً .

طبقت مفاهيم ميكانيكا الموجات بنجاح فى دراسة مختلف الظواهر . فقد ظهر مثلا أن ثبات مدارات معينة فى الذرة مرتبط بكون طول موجة الالكترون يتوضع عليها عدداً صحيحاً من المرات .

وعلى أية حال ، فقد أدى التطور المطرد لميكانيكا الكم إلى الامتناع عن دراسة كل من الجسم والموجة المتعلقة به بصورة منفصلة . إذ يعتبر فى الوقت الحاضر أن الالكترون مثلا يتمتع بخواص موجية وجسيمية فى آن واحد . وتعود الخواص الجسيمية إلى أن الالكترون يتصرف كجسيم وكوحدة متكاملة . أما خواصه الموجية فمردها إلى أن حركة الالكترون متوافقة مع حالة كل الجملة التى ينتمى إليها.

تظهر الخواص الموجية للالكترون فى ظاهرة حيود الالكترونات . ولقد كانت هذه الظاهرة معروفة جيداً بالنسبة للأشعة الضوئية وأشعة إكس وغيرها من الاهتزازات الكهربائية المغنطيسية . ويتوقف حيود هذه الأشعة على طبيعتها الموجية . ولهذا فان قضية حيود الالكترونات تؤكد تمتع هذه الأخيرة بخواص موجية . ولقد تحقق دافيسن وجيرمر (١٩٢٧) عملياً من وجود الظاهرة التى شرحها ديبرويل (١٩٢٤) نظريا . كما درسها لأول مرة فى الاتحاد السوفيتى وفى العام نفسه العالم ب. تارتاكوفسكى .

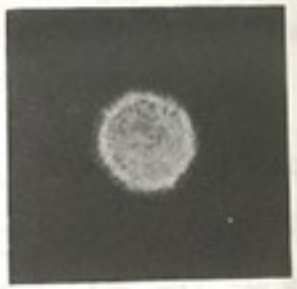
لا تتيح ميكانيكا الكم فى الوقت الحاضر إمكانية تفسير هذه الازدواجية فى طبيعة الظواهر المدروسة ، وذلك لأن طبيعة الجسيمات العنصرية وجوهر خواصها كالشحنة واللف المغزلى وغيرها لا تزال غامضة حتى الآن . ولهذا فان طرق ميكانيكا الكم تحمل إلى حد كبير طابعاً شكلياً . غير أن الاستنتاجات التى نتوصل إليها عن هذا الطريق تمكننا من حل العديد من المسائل التى لا تحل

فى الوقت الحاضر بطرق أخرى . فبواسطة ميكانيكا الكم يمكن وصف حالة الالكترون فى الذرة وتعيين كثافة الغمامة الالكترونية فى نقاط مختلفة فيها . هذا وإن النجاح الذى حققه استخدام طرق ميكانيكا الكم فى حل عدد من المشاكل الهامة فى الكيمياء أدى فى الوقت الحاضر إلى ظهور فرع جديد فى الكيمياء هو كيمياء الكم .

بند ١٢ — **حركة الالكترونات فى الذرات** : افترض بالنسبة لذرة الايدروجين أن الالكترونات تدور فى مدارات دائرية . ولقد تبين أن هذه الفرضية ليست كافية بوجه عام . فلدى دراسة البنية الأكثر دقة للأطياف تم التوصل إلى استنتاج ينص على أنه توجد بالإضافة إلى المدارات الدائرية مدارات اهليلجية أيضاً ذات تباعد مركزى مختلف . وقد تعقدت هذه الصورة كثيراً فيما بعد لذا فقد اتفق فى الوقت الحاضر على ألا يتعرض فى ميكانيكا الكم لدراسة حركة الالكترون فى مدار معين بل لدراسة احتمال وجوده فى هذه النقطة أو تلك . وانطلاقاً من هذا نجد أن الاحتمال الأكبر هو وجود الالكترون فى نقاط تنحرف قليلا عن المدار المعنى . ولكن هناك أوضاعاً ممكنة أخرى ، وإن كانت أقل احتمالا ، توافق انحرافات أكبر . وبالنظر إلى أن سرعة دوران الالكترونات فى الذرات كبيرة جداً (من مرتبة 10^{10} — 10^{13} دورة/ثانية) فانه ليست لدينا فى الوقت الحاضر الوسائل التى تسمح بتحديد وضع الالكترون فى لحظة ما من الزمن* . إلا أنه يمكن تعيين التركيز الوسطى للالكترونات بدلالة الزمن وعلى مسافة ما من النواة . ويتم ذلك بواسطة الاهتزازات الكهربائية المغنطيسية ذات التردد العالى وباستخدام طريقة التحليل بأشعة رونتجن . ولقد مكنت هذه الطريقة من توضيح توزع الالكترونات فى ذرات بعض العنصر ، وفى حالات مختلفة . هذا ويمكن أن تتم دراسة توزع الالكترونات فى الذرة من الناحية

* وبعبارة أدق ، فان ميكانيكا الكم تدرس فقط احتمال وجود الالكترون فى نقطة معينة عند انفصاله من الذرة ، وبدون أن ينسب اليه وضع فى نقطة معينة من الفراغ الكائن فى الذرة (انظر كتاب الفيزياء) . وسنكتفى نحن بهذا الشرح المبسط .

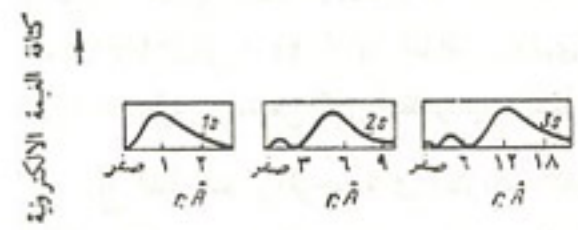
النظرية استناداً إلى ميكانيكا الكم . إذ يعبر كمياً عن حالة الالكترون فى الذرة باحتمال وجوده على مسافة معينة من النواة . ويحدد هذا الاحتمال ما يسمى بالدالة الموجية (أنظر كتاب الفيزياء) .



الشكل (٦) توزع كثافة الغمامة الالكترونية فى ذرة الايدروجين .

يوضح الشكل ٦ إلى حد معلوم احتمال وجود الالكترون فى نقاط مختلفة من الفراغ ، وذلك عندما تكون ذرة الايدروجين فى حالتها العادية وفى حالة الاحتمال غير المتساوى المبين أعلاه أتفق على القول بأن هناك اختلافا فى كثافة الغمامة الالكترونية (أو اختلافا فى الكثافة الالكترونية) .

تتمتع الغمامات الالكترونية للالكترونات s فى كل طبقة رئيسية بتناظر كروى ، فى حين تكون غمامات الأزواج الالكترونية للالكترونات p ذات أشكال متماثلة توافق مجسم دوران وذات مقطع على شكل الرقم 8 . وعندئذ تكون اتجاهات المحاور الكبيرة لغمامات الأزواج الثلاثة من الالكترونات p متعامدة فيما بينها . وعندما تتمتع الغيمة الالكترونية بتماثل كروى ، فانه يمكن التعبير عن توزع الكثافة بصورة أبسط ، أى كتابع للمسافة عن النواة . ويمثل الشكل ٧ هذه التابعية من أجل الالكترونات — 1s و 2s و 3s .



الشكل (٧) توزع كثافة الغمامة الالكترونية للالكترونات 1s و2s و3s على طول نصف القطر (انحناف نصف قطر المدار الأول فى ذرة الايدروجين $a_0 = 0.529 Å$ كوحدة للقياس على محور السينات).

يفقد تعبير «مدار الالكترون» معناه الفيزيائى السابق . وهو يستعمل حاليا بصورة شرطية بحتة للدلالة على الدالة الموجية للالكترون . وغالبا ما يستعمل الآن لهذا الغرض فى المراجع العلمية اصطلاح آخر يختلف نوعا ما عن التعبير السابق ويدعى الفلك (orbital) .

بند ١٣ ــ النظائر : تطلق تسمية النظائر (isotopes) على الذرات التى تتمتع بشحنة متساوية فى النواة ، ولكنها تختلف بالكتلة. ويكون بناء الطبقة الالكترونية الرئيسية فى هذه الذرات واحدا . وهى ــ أى هذه الذرات ــ تخص عنصرا كيميائياً واحدا فى التصنيف الدورى .

اكتشفت هذه الظاهرة عام ١٩٠٩ لدى دراسة العناصر الطبيعية المشعة . وبعد مرور فترة طويلة تأكد وجودها (أستون ١٩٢٠) عند المركبات الطبيعية للعناصر غير المشعة ، وذلك بنتيجة وضع طريقة تسمح بتعيين كتل الأشكال المختلفة للذرات (طريقة طيف الكتلة) . ومع تطور الفيزياء النووية اصبح بالامكان الحصول اصطناعيا على نظائر جديدة لمختلف العناصر . ولكل عنصر فى الوقت الحاضر عدة نظائر معروفة ، يصادف قسم منها فى الطبيعة ، أما القسم الآخر الأقل ثباتا ، فيمكن الحصول عليه بطريقة اصطناعية ، وهو يخضع لتحولات بسرعة مختلفة .

تدل دراسة المركبات الطبيعية لمختلف العناصر على أن النظائر الثابتة موجودة عند أغلبية عناصر التصنيف الدورى . فمثلا ، لم تكتشف أبداً ذرات من الكلور توافق كتلتها الوزن الذرى لهذا العنصر ، والبالغ ٣٥,٤٦ ، بل ثبت أن الكلور فى جميع مركباته يتألف من ذرات تبلغ كتلتها ٣٤,٩٨٠ (تعادل كميتها النسبية ٧٥,٤ ٪) وذرات أخرى ذات كتلة قدرها ٣٦,٩٧٧ (تشكل ٢٤,٦ ٪) . أما الوزن الذرى للكلور ٣٥,٤٦ فيعبر عن القيمة الوسطية الناتجة من كتل النظائر وفقا لنسبها المئوية .

يبلغ عدد النظائر الموجودة فى الظروف الطبيعية والعائدة لجميع عناصر التصنيف الدورى ٢٨٠ . ونورد فى الجدول ٢ معطيات حول نظائر بعض العناصر وتركيبها النظائرى أى النسبة المئوية لمختلف النظائر فى المركبات الطبيعية لهذا العنصر .

ونرى من الجدول ٢ أن عدد النظائر ونسبها المئوية قد تختلف كثيراً من عنصر إلى آخر .

الجدول ٢

النظائر الطبيعية لمختلف العناصر

العنصر	رقم التسلسل فى الجدول الدورى	العدد الكتلى	النسبة الذرية ، ٪	العنصر	رقم التسلسل فى الجدول الدورى	العدد الكتلى	النسبة الذرية ، ٪
H	١	١	٩٩,٩٨٤٤	Sn	٥٠	١١٢	٠,٩٠
		٢	٠,٠١٥٦			١١٤	٠,٦١
		٣	10^{-10} ــ 10^{-13}			١١٥	٠,٣٥
C	٦	١٢	٩٨,٨٩٢			١١٦	١٤,٠٧
		١٣	١,١٠٨			١١٧	٧,٥٤
O	٨	١٦	٩٩,٧٥٧٥			١١٨	٢٣,٩٨
		١٧	٠,٠٣٩٢			١١٩	٨,٦٢
		١٨	٠,٢٠٣٣			١٢٠	٣٣,٠٣
Cl	١٧	٣٥	٧٥,٤			١٢٢	٤,٧٨
		٣٧	٢٤,٦			١٢٤	٦,١١
K	١٩	٣٩	٩٣,٠٨	Pb	٨٢	٢٠٢	< ٠,٠٠٠٤
		٤٠	٠,٠١١٩			٢٠٤	١,٣٧
		٤١	٦,٩١			٢٠٦	٢٥,١٥
In	٤٩	١١٣	٤,٢٣			٢٠٧	٢١,١١
		١١٥	٩٥,٧٧			٢٠٨	٥٢,٣٨
				U	٩٢	٢٣٤	٠,٠٠٥٤٨١
						٢٣٥	٠,٧١٤
						٢٣٨	٩٩,٢٨

يتميز التركيب النظائرى للعناصر فى مركباتها الطبيعية بثبات كبير . فحتى وقت قريب لم يكتشف أى تباين عند مقارنة التركيب النظائرى لعنصر ما فى مختلف مركباته الطبيعية ومكامنه المختلفة ، وكذلك الأمر بالنسبة للتركيب النظائرى لهذا العنصر الموجود فى النيازك . غير أن ازدياد دقة القياس فى الوقت الحاضر أثبت بشكل قاطع فى بعض الحالات وجود اختلافات ضئيلة جدا ولكنها قابلة للقياس . فالنظير O^{18} مثلا يوجد فى أكسجين كربونات الكالسيوم والسليكات بكمية أكبر بقليل منها فى أكسجين مياه المحيطات كما أن النظير C^{13} يوجد فى كربون كربونات الكالسيوم بكمية أكبر منها فى كربون CO_2* الموجود فى الهواء . وطالما أن الفروق فى كمية النظائر قليلة جدا لذا فإن التغيرات المشار إليها فى التركيب النظائرى تؤثر على الوزن الذرى تأثيرا ضعيفا . ولايتجاوز الاختلاف الممكن للوزن الذرى عن الوزن المتفق عليه (فى وحدات الأوزان الذرية) ± ٠,٠٠٠١ بالنسبة للأكسيجين و ± ٠,٠٠٠٠٥ فى حالة الكربون و± ٠,٠٠٠٠١ فى حالة الايدروجين . أما أكبر اختلاف فهو عند السليكون ± ٠,٠٠١ والبورون ± ٠,٠٠٣ والكبريت ± ٠,٠٠٣ ولذلك ، فإنه عندما تستعمل هذه الاخيرة فى أعمال تتطلب دقة كبيرة يجب أن يؤخذ بعين الاعتبار منشأ المادة المستعملة .

إن جميع الفروق فى نسبة النظائر تعود إلى أن خواص الذرات لا ترتبط بشحنة النواة فحسب ، بل وترتبط إلى حد قليل بكتلتها أيضا . ولهذا يمكن القول على وجه التدقيق أنه يجب دائما أن توجد بين جميع نظائر العنصر بعض الفروق فى الخواص وإن كانت ضعيفة جدا (التأثير النظائرى) .

بند ١٤ ــ نظائر الايدروجين : من بين الأمثلة الخاصة بظاهرة وجود النظائر سندرس بالتفصيل نظائر الايدروجين .

---

* يستفاد من تعيين الاختلاف فى كمية نظير الكربون المشع ذى الكتلة ١٤ (والبوتاسيوم ذى الكتلة ٤٠) فى تقدير عمر الصخور (والمواد الاثرية) .

للايدروجين ثلاثة نظائر اثنان منها ثابتان والثالث مشع . والنظيران الثابتان هما النظير الخفيف (ذو الكتلة ١) الموجود فى مركبات الايدروجين الطبيعية بنسبة قدرها ٩٩,٩٨٤٤ ٪ والنظير الثقيل (ذو الكتلة ٢) الذى يدعى بالايدروجين الثقيل ، وتبلغ نسبته ٠,٠١٥٦ ٪ فقط . ولقد أطلق عليه اسم خاص هو الديوتريوم (deuterium) رمزه الكيميائى D . ويدعى أحيانا الايدروجين الخفيف بالبروتيوم (protium) . والنظير الثالث نظير مشع من النوع ــ β تبلغ فترة عمره النصف (half-life period) $\tau = 12.346$ عاما ، وهو يتكون فى الظروف الطبيعية تحت تأثير الأشعة الكونية ، ويصادف فى الماء بكميات ضئيلة جداً (حوالى ١٠^-١٦ ــ ١٠^-١٣ ٪) . وهو يحضر اصطناعيا ويستعمل أثناء العمل بالذرات الموسومة ، وفى التفاعلات النووية الحرارية . ولقد أطلق عليه أسم التريتيوم (tritium) ومنح الرمز T .

تبلغ كتلة النظير الثقيل للايدروجين ضعف كتلة الخفيف فى حين أن الاختلاف النسبى فى كتلة نظائر جميع العناصر ، ماعدا الخفيفة جدا ، ليس كبيرا . وهذا يسبب تباينا كبيرا نسبيا فى خواص نظائر الايدروجين ويسهل عملية فصلها . أما التأثير الناجم عن اختلاف النظائر فيما بينها ، فيظهر بصورة أقوى فى الخواص الفيزيائية ، الا أنه يسبب أيضاً بعض الفروق فى الخواص الكيميائية ، إذ نرى ، مثلا ، أن جزيئات الماء الحاوية على النظير الخفيف تتفكك أثناء التحليل بالكهرباء بسهولة نوعا ما ، أما الجزيئات الحاوية على النظير الثقيل ، فتتجمع تدريجيا فى الوعاء الالكتروليتى وهذا يتيح إمكانية فصل نظائر الايدروجين كليا عندما تجرى العملية عدة مرات .

إن التخليقات التى أجريت بوجود الديوتريوم مكنت من الحصول بشكل نقى على مركباته المناظرة («الماء الثقيل» D_2O ونشادر الديوتريوم ND_3 وبنزول الديوتريوم C_6D_6 وغيرها) ومن ثم دراسة هذه المركبات . ولقد ظهر اختلاف بين خواص هذه المركبات وخواص مركبات النظير الخفيف المناظرة .

وبالرغم من أن هذا الاختلاف ضئيل إلا أنه واضح تماما . فالماء الثقيل مثلا ذو كثافة قدرها ١,١٠ (أى أنها أكبر بقليل من كثافة الماء العادى) . وتبلغ درجة غليانه تحت الضغط الجوى ١٠١,٤٢° م ودرجة تجمده + ٣,٨٢° م ، أى أن هاتين الدرجتين أعلى بقليل مما هى عليه عند الماء العادى .

ولقد تمت تجريبيا دراسة الفروق فى الخواص الكيميائية لمركبات نظائر الايدروجين .

وبالنظر إلى الدور الخاص الذى تلعبه نوى ذرات الايدروجين فى التفاعلات النووية فقد أطلقت على هذه النوى أسماء مختلفة ، كما هو الحال بالنسبة للنظائر نفسها . فاسم البروتون (الرمز p) يطلق الآن على نواة نظير الايدروجين الخفيف فقط ، أى على الجسيم ذى الكتلة ١ والشحنة ١ . أما نواة ذرة الايدروجين الثقيل ، أى الجسيم ذو الكتلة ٢ والشحنة ١ ، فتدعى الديوترون (deuteron والرمز d) . واخيراً تدعى نواة التريتيوم بالتريتون (الرمز t) .

بند ١٥ – النظائر المشعة : تصادف النظائر غير الثابتة ، أى النظائر التى تتمتع بقدرة على التفكك تلقائيا (النظائر المشعة) ، فى المركبات الطبيعية لبعض العناصر . إذ نرى مثلا أن جميع النظائر المعروفة لدى بعض العناصر الثقيلة (Ra ، Th ، U وغيرها) عبارة عن نظائر مشعة وتتفكك بسرعة مختلفة . وفى المركبات الطبيعية لبعض العناصر الأخرى (Sm، Rb، K) توجد الى جانب النظائر الثابتة كميات قليلة نسبيا من نظائر ليست ثابتة تماما ولكنها ذات عمر طويل عادة .

اكتشف فريدريك وايرين جوليو كيورى عام ١٩٣٤ ظاهرة الفاعلية الاشعاعية الاصطناعية . وتم الحصول بعدئذ على عدد كبير جدا من النظائر الجديدة ، التى تبين أنها كلها عبارة عن نظائر مشعة . وبفضل هذا . فقد ارتفع فى الوقت الحاضر عدد النظائر المعروفة عند مختلف العناصر ارتفاعا هائلا . فإذا كان مجموع النظائر الموجودة

الجدول ٣

النظائر المعروفة لبعض العناصر
(وضعت نجمة الى جانب النظائر الموجودة فى المركبات الطبيعية)

العنصر	الرمز	Z	الاعداد الكتلية للنظائر
C		٦	١٠، ١١، *١٢، *١٣، ١٤، ١٥،
Na		١١	٢٠، ٢١، ٢٢، *٢٣، ٢٤، ٢٥،
Fe		٢٦	٥٢، *٥٣، *٥٤، *٥٥، *٥٦، *٥٧، *٥٨، ٥٩، ٦٠،
Sr		٣٨	٨١، ٨٢، ٨٣، *٨٤، ٨٥، *٨٦، ٨٧، *٨٨، ٨٩، ٩٠، ٩١، ٩٢، ٩٣، ٩٤، ٩٥، ٩٧،
Tc		٤٣	٩٢، ٩٣، ٩٤، ٩٥، ٩٦، ٩٧، ٩٨، ٩٩، ١٠٠، ١٠١، ١٠٢، ١٠٥، ١٠٧،
Sn		٥٠	١٠٨، ١١١، ١١٢، *١١٣، ١١٤، *١١٥، ١١٦، *١١٧، *١١٨، *١١٩، ١٢٠، *١٢١، *١٢٢، *١٢٣،
I		٥٣	١٢٠، ١٢١، ١٢٢، ١٢٣، *١٢٤، ١٢٥، ١٢٦، *١٢٧، ١٢٨، ١٢٩، ١٣٠، ١٣١، ١٣٢، ١٣٣، ١٣٤، ١٣٥،
Xe		٥٤	١٢١، ١٢٢، ١٢٣، *١٢٤، ١٢٥، *١٢٦، ١٢٧، *١٢٨، *١٢٩، *١٣٠، *١٣١، *١٣٢، *١٣٣، *١٣٤، ١٣٥، ١٣٦، ١٣٧، ١٣٨، ١٣٩،
Pb		٨٢	١٩٨، ١٩٩، ٢٠٠، ٢٠١، ٢٠٢، *٢٠٣، ٢٠٤، *٢٠٥، ٢٠٦، *٢٠٧، *٢٠٨، ٢٠٩، ٢١٠، ٢١١، ٢١٢، ٢١٤،
Th		٩٠	٢٢٤، ٢٢٥، ٢٢٦، ٢٢٧، ٢٢٨، ٢٢٩، ٢٣٠، ٢٣١، *٢٣٢، ٢٣٣، ٢٣٤، ٢٣٥،
U		٩٢	٢٢٧، ٢٢٨، ٢٢٩، ٢٣٠، ٢٣١، ٢٣٢، ٢٣٣، *٢٣٤، *٢٣٥، ٢٣٦، *٢٣٧، *٢٣٨، ٢٣٩، ٢٤٠،
Pu		٩٤	٢٣٧، ٢٣٨، ٢٣٩، ٢٤٠، ٢٤١، ٢٤٢، ٢٤٣، ٢٤٤،
Cm		٩٦	٢٣٨، ٢٣٩، ٢٤٠، ٢٤١، ٢٤٢، ٢٤٣، ٢٤٤، ٢٤٥، ٢٤٦، ٢٤٧،
Cf		٩٨	٢٤٤، ٢٤٦، ٢٤٧، ٢٤٨، ٢٤٩، ٢٥٠، ٢٥١، ٢٥٢، ٢٥٣،

فى المركبات الطبيعية يبلغ ٢٨٠ نظيرا من مختلف العناصر فإن هذا العدد قد ارتفع حتى ١٤٠٠ بنتيجة ظهور النظائر المحضرة اصطناعيا ولا يزال يرتفع عاما بعد عام نظرا لتحضير نظائر جديدة أخرى .

ونورد فى الجدول ٣ النظائر المعروفة حاليا عند بعض العناصر .

ولقد حضرت بوجه خاص نظائر مختلفة لذرات تساوى شحنة النـــواة فيهـــا ٤٣ ، ٦١ ، ٨٥ ، ٨٧ . وتعود هذه النظائر إلى عناصر لا توجد فى الظروف الطبيعية ، كما تبين أنها كلها عبارة عن نظائر مشعة . أما العناصر المناظرة لها فقد أطلقت عليها الأسماء التالية : ٤٣ — التكنيتيوم (Tc) و ٦١ — البروميثيوم (Pm) و ٨٥ — الاستاتين (At) و ٨٧ — الفرنسيوم (Fr) . وتتفق خواصها الكيميائية مع أوضاعها فى التصنيف الدورى * .

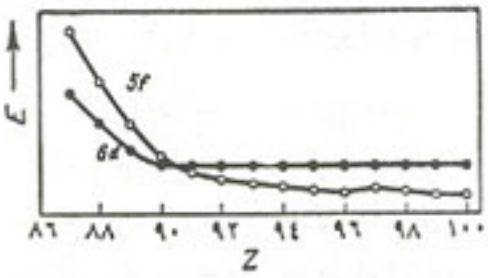
وتم الحصول أيضا على نظائر مختلفة لذرات تفوق شحنة النواة فيها ٩٢ . كما أطلق على العناصر الجديدة المناظرة لهذه النظائر ، والتى حضرت اصطناعيا اسم عناصر ماوراء اليورانيوم (transuranium elements) .

كان من نتيجة دراسة عناصر ما وراء اليورانيوم أن ثبت أنها تشكل مع اليورانيوم وكذلك (بدرجة أقل نوعا ما) البروتكتينيوم والثوريوم والاكتنيوم سلسلة من العناصر المتشابهة فى خواصها الكيميائية كتشابه العناصر الأرضية النادرة فيما بينها . وأطلق على هذه العناصر اسم الاكتينيدات (actinides) اشتقاقا من الاكتنيوم — العنصر الأول فى هذه السلسلة . ويشير تشابه خواصها الكيميائية إلى أنه فى الطبقات الالكترونية الرئيسية لذرات هذه العناصر يجرى امتلاء الطبقة

* من الواضح أن مفهوم الوزن الذرى الوسطى (الذى يوافق نسبة مئوية معينة لمختلف النظائر) لا يمكن تطبيقه على العناصر التى لا توجد فى الظروف الطبيعية . فى الجداول الكيميائية يستخدم للتعبير عن هذه العناصر ، عوضا عن الوزن الذرى ، العدد الكتلى للنظائر ، التى تتمتع بأكبر فترة نصف العمر (من النظائر المعروفة فى ذلك الوقت) .

الفرعية f من الطبقة الرئيسية الخامسة مثلما تمتلىء الطبقة الفرعية f من الطبقة الرئيسية الرابعة فى ذرات العناصر الأرضية النادرة (اللانثانيدات).

إن الفرق فى طاقة ارتباط الكترونات الطبقتين الفرعيتين $5f$ و $6d$ فى ذرات هذه العناصر قليل جدا وخاصة فى العنصرين Th و Pa . ويبين الشكل ٨ القيم النسبية للطاقة اللازمة لفصل الالكترون الأسهل انفصالا فى ذرات عناصر هذه المجموعات الفرعية .



الشكل (٨) مستويات الطاقة عند المستويات الفرعية $5f$ و $6d$ للالكترونات فى ذرات عناصر ما وراء اليورانيوم .

وقلما تختلف طاقات ارتباط هذه الالكترونات فى ذرة العنصر . ولهذا فقد يتغير توزع الالكترونات بين الطبقات الفرعية عند بعض العناصر الموجودة فى حالات تكافؤية مختلفة وفى الظروف المتباينة التى يوجد فيها المركب .

تتمتع ايونات الاكتينيدات بحجم أكبر بقليل منه عند أيونات اللانثانيدات المناظرة لها . ولهذا فإن طاقة ارتباط الالكترونات $5f$ فى الاكتينيدات أقل منها عند الالكترونات $4f$ فى اللانثانيدات . وينتج من ذلك أن انتقال الاكتينيدات إلى حالة ذات درجة أكسدة أكبر يكون أسهل من انتقال اللانثانيدات .

وأخيرا يتناقص بسرعة ثبات النوى الذرية لعناصر ما وراء اليورانيوم كلما ازداد رقم ترتيب العنصر فى التصنيف الدورى .

بند ١٦ — حول تركيب النوى الذرية وطاقة تشكلها : أدت دراسة ظاهرة الفاعلية الاشعاعية فى أول الامر إلى الافتراض بأن نوى مختلف

الذرات مبنية من البروتونات والالكترونات . ولقد بقيت هذه الفرضية سائدة ومتعارفاً عليها لفترة طويلة . غير أن الدراسة اللاحقة للتفاعلات النووية واكتشاف النيوترونات من قبل شادويك ثم ظهور إمكانية فصل النيوترونات من النـــوى الذرية (ما عـــدا البروتون) أدت جميعها إلى التخلى عن هذه الفرضية التى كانت مقبولة سابقا . فقد قدم وبرهن كل من د . ايفانينكو و ى . جابون (١٩٣٢) وهيزنبرج (فى العام نفسه) على فرضية مفادها أن النوى الذرية مؤلفة من البروتونات والنيوترونات ، واقترحوا نظرية بروتونية نيوترونية للنوى الذرية .

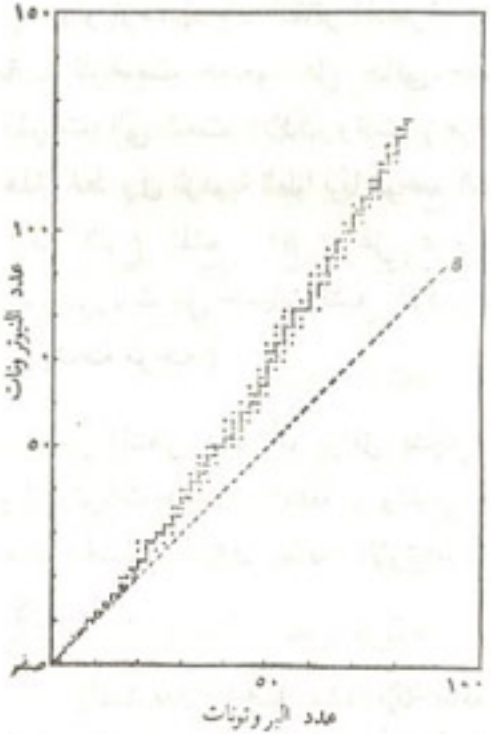
يطلق اسم النيوترون على جسيم ذى كتلة مساوية تقريباً لكتلة البروتون ولكنه بدون شحنة . وتكون النيوترونات غير ثابتة فى الحالة الحرة أى خارج النواة ، وهى فى هذه الحالة عبارة عن جسيمات مشعة من النوع β ، تبلغ فترة عمر النصف عندها ١٢,٨ دقيقة .

واستناداً إلى النظرية البروتونية النيوترونية للنوى الذرية ، فإن عدد البروتونات فى النواة يساوى شحنة النواة Z (عند التعبير عنها بوحدات شحنة الالكترون) ، أما مجموع البروتونات والنيوترونات فيساوى العدد الكتلى A ، أى كتلة الذرة معبراً عنها بوحدات الأوزان الذرية ، ومقربة إلى الأعداد صحيحة . إذن يساوى عدد النيوترونات $A - Z$. ينتج من هنا بوجه خاص أن جميع نظائر عنصر ما تختلف فيما بينها بعدد النيوترونات الموجودة فى النواة فقط بينما يكون عدد البروتونات فيها واحداً . ويطلق على هذين النوعين من الجسيمات التى تتألف منها نواة الذرات (أى البروتونات والنيوترونات) اصطلاح عام هو النوكليونات أو النويات (nucleons) .

وفيما بعد (١٩٤٢) أثبتت هذه النظرية تجريبياً فى أعمال ا. ب. جدانوف حيث استخدم حادثة التفكك الكامل للنوى الذرية ، والذى يظهر أحياناً تحت تأثير الأشعة الكونية ثم عين عدد البروتونات الناتجة من هذا التفكك (أجريت هذه الحسابات على نوى ذرات الفضة والبروم) .

إن معلوماتنا حول التركيب النظائرى لمختلف العناصر ، وكذلك دراسة

التفاعلات النووية ، والفاعلية الإشعاعية الاصطناعية تؤدى جميعها إلى الاستنتاج بأن عدد النيوترونات $(A-Z)$ فى النوى الذرية الثابتة يتناسب تناسباً طبيعياً مع عدد البروتونات Z . و تمثل على الشكل ٩ جميع النظائر الثابتة ، وكذلك النظائر التى تتمتع بفاعلية إشعاعية ضعيفة من النوع α .



الشكل (٩) النسبة بين عدد النيوترونات والبروتونات فى سلاسل الذرات والنظائر الثابتة والنظائر التى تتمتع بفاعلية اشعاعية – α ضعيفة .

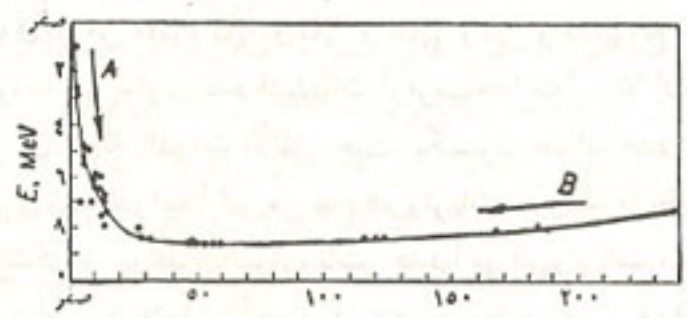
برمز المستقيم B – صفر إلى الذرات التى تحوى عدداً واحداً من البروتونات والنيوترونات . ويظهر أن كتلة الذرات الثابتة عند العناصر الخفيفة (التى لا يتجاوز وزنها الذرى ٤٢) أكبر عدديا بمرتين تقريبا من شحنة النواة ، وذلك فى كل من $^{4}_{2}He$ و $^{12}_{6}C$ و $^{16}_{8}O$ و $^{35}_{17}Cl$ و $^{32}_{16}S$ و $^{40}_{20}Ca$ الخ . أى أن عدد البروتونات فيها يساوى عدد النيوترونات أو قريب جدا منه* . الا أن هذا التناسب يتغير فى حالة الذرات الأثقل حيث يكـــون عندئذ عدد النيوترونات فى نوى هذه الذرات أكبر من عدد البروتونات . وهذا ما يظهر بوضوح على الشكل ٩ . وتتفوق النيوترونات عددياً على البروتونات ، على الأخص عند عناصر السلاسل الأخيرة فى التصنيف الدورى . فنواة $^{238}_{92}U$ ، مثلا ، تحتوى على ٩٢ بروتونا و ١٤٦ نيوترونا ، أى أن عدد النيوترونات فيها أكبر من عدد البروتونات بـــ ١,٦ مرة تقريباً .

* يدل الرقم العلوى على العدد الكتلى للذرة ، فى حين يرمز الرقم السفلى الى شحنة النواة .

ولو أردنا إدخال النظائر المحضرة اصطناعياً (المشعة) فى الشكل ٩ ، لتوضعت جميعها على جانبى خط النظائر الثابتة حيث تتوضع الذرات التى تبعث الالكترونات (من النوع المشع $\beta-$) على يسار هذا الخط وفى الزاوية العليا بينما تتوضع الذرات التى تبعث البوزيترونات (من النوع المشع $\beta+$) على يمينه وفى الزاوية السفلى (يطلق اسم البوزيترونات على جسيمات تشبه الالكترون ولكنها لا تتمتع بشحنة سالبة بل بشحنة موجبة) .

من المنتظر دائما أن يرافق تشكل أية نواة ذرية من النيوترونات والبروتونات انطلاق الطاقة . وتدعى طاقة تشكل النوى الذرية من هذه الجسيمات ΔE_t بطاقة الارتباط الكاملة أو ، باختصار ، طاقة الارتباط .

وكما يدل الحساب ، فإن طاقة الارتباط الكاملة عند العناصر الوسطى فى التصنيف الدورى ، التى يتراوح عددها الذرى من ٣٠ الى ٨٠ ، تتناسب تقريباً مع كتلة النواة وتبلغ 8.0-8.7MeV* لوحدة الكتلة (طاقة الارتباط النوعية) . ولا يبقى هذا التناسب قائما عند العناصر التى تتمتع



الشكل (١٠) طاقة الطاقة النوعية الرابطة بالعدد الكتلى .

* ميجا الكترون فلط (MeV) يساوى 10^6eV أى مليون الكترون فلط .

بوزن ذرى أكبر ، كما تنخفض عندئذ طاقة الارتباط النوعية حتى 7.5MeV لوحدة الكتلة . هذا ويمثل الشكل ١٠ بصورة مبسطة العلاقة بين طاقة الارتباط النوعية للنوى الذرية $\Delta E_t/A$ والعدد الكتلى A . ولقد أهمل هنا التأثير الناجم عن الاختلاف فى قيمة شحنة النواة .

غالبا ما يجرى الحديث فى الوقت الحاضر حول الحصول على الطاقة من جراء تفكك الذرة (أو بمعنى أدق النواة الذرية) . إن التعبير على هذا النحو قد يخلق أفكاراً خاطئة .

والحقيقة أن تفكك أية نواة ذرية الى نيوترونات وبروتونات يتطلب صرف طاقة بكميات كبيرة جدا لأن تشكل النواة من هذه الجسيمات يرافقه دائما انطلاق الطاقة .

وتكون كمية الطاقة المنطلقة (محسوبة لوحدة الكتلة) أكبر مايمكن (فى التفاعلات النووية الحرارية مثلا) فى تخليقات النوى الذرية ، التى توافق طاقة الارتباط النوعية فيها النهاية الصغرى للمنحنى (شكل ١٠) ، أى فى العمليات الموافقة للانتقال باتجاه السهم A (شكل ١٠).

وبما أن طاقة تشكل النوى الثقيلة (بالحساب إلى وحدة الكتلة) أقل من طاقة تشكل النوى الوسطى ، لـذا فإن تجزئة النوى الذرية للعناصر الثقيلة إلى نوى وسطى يجب أن يرافقها انطلاق كمية من الطاقة تساوى هذا الفرق أى حوالى 0.9-0.8MeV لوحدة الكتلة (انظر الشكل ١٠) . وهذا ما يستخدم فى عمليات انشطار نواة ذرة اليورانيوم (الانتقال على الشكل ١٠ باتجاه السهم B) .

إن القوانين المذكورة أعلاه سواء ما يتعلق منها بتركيب النوى الذرية أو بطاقة تشكل هذه النوى ، تعود جميعها إلى خصائص التأثير المتبادل بين النوكليونات داخل النواة . ومن المتفق عليه فى الوقت الحاضر أن التأثير المتبادل الشديد بين البروتونات والنيوترونات يلعب دورا هاما فى نشوء القوى داخـل النوى . فالقوى المؤثرة فى

هذه الحالة تظهر على مسافات قدرها ١٠-١٢ سم وتتضاءل بسرعة كبيرة جدا كلما ازدادت هذه المسافات (التناسب هنا عكسى ومن درجة أكبر من الثانية). وإلى جانب هذا التأثير المتبادل هناك تأثيرآخر ناجم عن تدافع البروتونات فيما بينها داخل النواة ، ويعبر قانون كولون عن هذا التدافع ، الذى يتضاءل ببطء كلما ازدادت المسافة بين البروتونات . وبنتيجة ذلك تضعف فى النوى الأثقل (نظرا لحجمها الكبير) قوى التجاذب المتبادل بين الجسيمات التى تتألف منها هذه النوى بينما يظهر التدافع المتبادل بين البروتونات بصورة أشد نسبيا* . وتزداد طاقة تشكل هذه النوى من النيوترونات والبروتونات حيث أن هذا التزايد لن يكون متناسبا طرديا مع الكتلة بل بنسبة أقل ، وهذا ما يجعل النوى الثقيلة أقل ثباتا . ولذلك فإن وجود الفائض المشار إليه أعلاه من النيوترونات يلعب دورا كبيرا فى النوى الثقيلة نظرا لانه يزيد المسافة الوسطية بين البروتونات ويضعف تدافعها المتبادل .

يؤدى التجاذب المتبادل بين النوكليونات فى النواة إلى حصولها على بعض الظروف الخاصة عندما توجد فى الطبقة السطحية من النواة ، وذلك على غرار الجزيئات الموجودة فى الطبقة السطحية من السائل . وهذا ما يسبب ظهور نوع من التوتر السطحى فى النواة . وتبعا لذلك فإن تشوهات النواة الناجمة عن إزدياد سطحها تتطلب صرف طاقة معينة . أما أكثر الحالات ثباتا فهى الحالة التى تتمتع فيها النواة بأصغر سطح ممكن .

* يتناسب نصف قطر r النوى مع الجذر التكعيبى لكتلها ، أى أن كثافتها ثابتة تقريبا . وفى عدد من الحالات تتحقق جيدا العلاقة : $r = 1.48\ A^{1/3} \times 10^{-13}$ cm حيث A العدد الكتلى .

الباب الثانى

بناء الجزيئات وطبيعة الرابطة الكيميائية

بند ١٧ — مقدمة : تدخل قضايا الرابطة الكيميائية المشكل الجزيئات من الذرات وكذلك بناء الذرات نفسها ضمن القضايا الهامة فى الكيمياء وهى تجذب الاهتمام نحوها منذ أمد بعيد . إلا أنه كان من المتعذر فى الماضى فهم هذه القضايا فهما صحيحا ، طالما لم تكتشف بعد البنية المعقدة للذرة : ولأن الذرات كانت تعتبر غير قابلة للتجزئة . ولقد تجمعت خلال القرن الماضى معلومات تجريبية قيمة ، وأجريت تعميمات هامة جدا لم يتوضح معناها الفيزيائى إلا فى الوقت الحاضر. ونخص بالذكر منها بالدرجة الأولى إيجاد مفهوم المكافئ الكيميائى (chemical equivalent) والنظر إلى مفهوم التكافؤ (valency) كصفة عددية شكلية تعبر عن قدرة ذرات عنصر معين على الاتحاد مع هذا العدد أو ذاك من ذرات عنصر آخر .

وكان من نتيجة دراسة عمليات التحليل بالكهرباء (فى النصف الأول من القرن الماضى) أن قدم اقتراح حول الطبيعة الكهربائية للقوى التكافؤية (قدمه العالم برزيليوس) وثبت وجود اختلاف بالإشارة فى قيمة التكافؤ . وكان من الطبيعى ، حسب سلوك العناصر أثناء التحليل بالكهرباء ، أن تعطى العناصر المنطلقة على الأنود (كالأكسيجين أو الكلور) شحنة سالبة فى المركب وبالتالى تكافؤ سالب . وعلى العكس فقد أعطيت للعناصر المنطلقة على الكاثود (كالايدروجين والفلزات) شحنة موجبة وتكافؤ موجب . ولقد حاول برزيليوس بكل جهده أن يعمم هذه الأفكار على جميع المركبات . إلا أن هذا الأسلوب لم ينطبق

فى أغلب الأحيان على المركبات العضوية . فبدلا من نظرية التكافؤ الثنائية هذه ، تم الاعتماد فى الكيمياء العضوية على نظرية التكافؤ الموحدة ، التى تستند إلى فكرة التكافؤات الثابتة الخاصة بالعناصر الأساسية فى الكيمياء العضوية وهى الكربون (٤) والايدروجين (١) والاكسجين (٢) وغيرها مع عدم ذكر الاختلاف فى الإشارة . ولقد سمح بالنسبة للنتروجين فقط أن توضع له قيمتان ممكنتان للتكافؤ (٣ او ٥) . ونذكر بنوع خاص أنه فى نهاية الخمسينات من القرن التاسع عشر كانت الفكرة السائدة فى أعمال كيكوليه وكولبيه وكوبر هى أن الكربون رباعى التكافؤ عادة وأن بإمكان ذراته الاتحاد فيما بينها مكونة سلاسل . وفى نهاية الخمسينات وبداية الستينات من نفس القرن وضع ا. بوتليروف النظرية البنيوية ، التى ساعدت على تطور الكيمياء العضوية بسرعة فيما بعد . فقد علل ظاهرة الايسومرية (isomerism) ولم يكتف بذكر أهمية عدد وشكل الذرات المكونة للجزئ بل أكد أيضا على أهمية الإرتباط فيما بينها .

رفض ا. بوتليروف ، رفضا قاطعا الزعم القائل باستحالة معرفة البناء الداخلى لجسيمات المادة ، وبين أن جزيئات المركبات العضوية ليست مجرد اتحاد بين ذرات تغير وضعها النسبى باستمرار بل أن جزيئات كل نوع معين عبارة عن ائتلاف من ذرات ذات وضع نسبى معين (تقارن معين للروابط المشتركة) . وأشار أيضا إلى أن الجزيئات التى تختلف بوضع الذرات النسبى يجب أن تختلف نوعا ما فى خواصها ، وأن تشكل مواد مختلفة (الايسومرات) ، ومن الممكن أن توضع لكل مركب عضوى صيغة منطقية واحدة (لا أكثر) بحيث أن هذه الصيغة لن تعبر عن نوع وعدد الذرات الموجودة فى الجزئ فحسب بل وتعكس أيضا أوضاعها النسبية (الترابط المشترك) . وهنا ألمح ا. بوتليروف إلى وجود تأثير متبادل بين الذرات المرتبطة مباشرة مع بعضها وكذلك بين الذرات المرتبطة عن طريق ذرات وسطية .

ولقد جرى تطور لاحق على نظرية بوتليروف فى بناء المركبات العضوية ، وذلك فى أعمال ف . ماركوفنيكوف بالدرجة الاولى .

وفى ذلك الوقت لم يتيسر فهم ميكانزم العمليات الكيميائية وتشكل الجزيئات من الذرات . ومع تطور دراسة بناء الذرة أصبح بالإمكان التوصل إلى مفاهيم أكثر دقة حول عمليات اتحاد الذرات فى الجزيئات وعن بنية الجزيئات نفسها .

وحتى فى نهاية القرن التاسع عشر اتضح بجلاء وجود نوعين على الأقل للرابطة الكيميائية يوافقها نوعان من المركبات الكيميائية ، وثبت أيضا أن الذرات المكونة للجزيئات فى مركبات أحد هذين النوعين تتمتع بشحنات ذات إشارات مختلفة فى حين أن الذرات فى مركبات النوع الثانى غير مشحونة . ودعيت المركبات الأولى بالمركبات القطبية اللامتجانسة (heteropolar compounds) والثانية بالمركبات القطبية المتجانسة (homopolar compounds) . وفى الوقت الحاضر تدعى الرابطة الموافقة لمركبات النوع الأول بالرابطة الأيونية (أو الرابطة التكافؤية الكهربائية) ، أما الرابطة الموافقة لمركبات النوع الثانى فتدعى بالرابطة الاسهامية (co-valent bond). وعلى أية حال ، فان التسمية هنا وكذلك الحدود التى تفصل هذين المفهومين لم تتوضح بعد بصورة كاملة (هناك أنواع أخرى للروابط بين الذرات ، انظر البندين ٢٤و٢٥) .

تتشكل الرابطة الكيميائية فى أغلب الحالات من جراء إعادة ترتيب الالكترونات الموجودة فى الذرات ذات التأثير المتبادل . وأهم الاشكال التى تتم بموجبها إعادة الترتيب هذه هى : ١) انتقال الكترون أو أكثر من ذرة إلى أخرى ، ٢) انزياح الالكترونات باتجاه إحدى الذرات علما بأنه تتكون فى أغلب الحالات أزواج الكترونية تخص الذرات ذات التأثير المتبادل وتربطها مع بعضها البعض . وفى هذه العمليات يعود الدور الرئيسى إلى المتانة النسبية لروابط الالكترونات مع الذرات المختلفة ، وإلى قدرة هذه الاخيرة على ضم الكترونات جديدة .

بند ١٨ ــ تشكل الرابطة الكيميائية : لتعيين نتيجة إعادة الترتيب الممكن للالكترونات من المهم جدا مقارنة الذرات ذات التأثير المتبادل وذلك من حيث قدرتها على ضم ومنح الالكترونات . ويدعى المقدار المعبر كميا عن هذه القدرة لذرة موجودة فى تركيب جزىء ثابت بالسالبية الكهربائية أو الكهرسلبيـة (electro-negativity) للعنصر ، وعندما يوجد اختلاف كبير فى السالبية الكهربائية للعناصر فإن الرابطة بين ذراتها تحمل طابعا إيونيا ، وفى حال عدم وجود اختلاف تكون الرابطة لاقطبية . وبين هاتين الحالتين تكون الرابطة قطبية . وأكثر العناصر كهرسلبية الفلور يليه الأكسيجين ... الخ . وأقلها كهرسلبية السيزيوم والروبيديوم .

تتشكل الرابطة الايونية العادية على النحو التالى : تعطى إحدى الذرات ذات التأثير المتبادل الذرة الاخرى (أو الذرات الاخرى) الكترونا واحدا أو أكثر . وبنتيجة ذلك تتحول الذرات إلى إيونات . وبما أن شحنات هذه الايونات مختلفة بالإشارة ، لذا فإنها تنجذب الواحد نحو الآخر ويتشكل عندئذ الجزىء (أو البلورة) .

تتكون الرابطة الإسهامية عن طريق مساهمة كل ذرة من الذرتين اللتين تتبادلان التأثير ، بالكترون واحد (أو أكثر) حيث يتكون عندئذ زوج الكترونى (أو أزواج الكترونية) مشترك بين كلتا الذرتين . وهذا الزوج هو الذى يشكل الرابطة بينها .

لا تتكون الرابطة الايونية بشكل واضح إلا بين ذرات العناصر ، التى تختلف كثيرا فى كهرسلبيتها ، فى حين تتكون الرابطة الاسهامية اللاقطبية عندما تنتمى الذرتان إلى عنصرين متساويين أو متقاربين فى كهرسلبيتها وفى الحالات الاخرى يكـون الزوج الالكترونى الذى يربـط الذرتين مشتركا بينها ولكن بنسبة غير متساوية . فهو يظهر وكأنه منزاح بهذه النسبة أو تلك إلى احدى الذرتين . وبتعبير أدق فان هذا الزوج الالكترونى سيتبع احدى الذرتين أكثر من الاخرى بالمعدل من حيث الزمن ، أى أنه سيوجد بالقرب منها فترة أكبر . وتعتبر هذه الرابطة عندئذ قطبية .

وعندما تتكون الرابطة الايونية فإن الالكترون الذى تضمه الذرة يشكل عادة زوجا الكترونيا مع الالكترون الفردى فى هذه الذرة . ولهذا يمكن القول بأن :

الرابطة الكيميائية تتم غالبا بظهور الزوج الالكترونى . وتبعا للنسبة بين كهرسلبية العنصرين ، فإن هذا الزوج إما أن ينتمى كليا إلى احد العنصرين (الرابطة الأيونية) ، أو ينتمى إليهما بنسبة متساوية (الرابطة اللاقطبية) ، أو أن يوجد فى حالة وسطية (الرابطة القطبية) .

عندما تشكل ذرة ما رابطة من أى نوع كان فانه من الأسهل لهذه الذرة أن تقدم لتشكيل الرابطة المذكورة الالكترونات الأضعف ارتباطا بها . وتبعا لذلك فإن تشكيل الرابطة بواسطة الالكترونات p يرافقه عادة، وفى حالة تساوى الظروف الأخرى ، انطلاق كمية من الطاقة أكبر منها عند تشكيل رابطة مماثلة من الالكترونات s العائدة لنفس مستوى الطاقة .

وعندما تشترك فى تشكيل الروابط التكافؤية الالكترونات s والالكترونات p ، فإن الفرق بينها يزول وتتفاعل جميعها بصورة متساوية . ويحدث عندئذ مايسمى بتهجين (hybridization) الروابط . إذ نرى مثلا أن جميع الروابط الثلاث B—Cl فى BCl_3 متساوية ولها طاقة تشكل واحدة مع أنه تشترك فى تشكلها الالكترونات s والالكترونات p* من ذرة البورون .

تستطيع الذرات الحرة ، عند اتحادها ، أن تشكل جزيئا ثابتا عندما يرافق هذه العملية انطلاق كمية من الطاقة . فانطلاق الطاقة هذا هو الذى يجعل الجزىء المتشكل ثابتا ذلك لأن تفككه يتطلب إنفاق طاقة من

* تدعى الجسيمات ، التى تعطى الالكترونات عند اشتراكها فى هذه العملية بموانح (donors) الالكترونات . أما الجسيمات التى تأخذ هذه الالكترونات فتدعى متقبلات (acceptors) الالكترونات .

الخارج ، ولهذا فان أكثر أنواع الروابط بين الذرات ثباتاً هى الرابطة ، التى يرافق تشكلها انطلاق كمية أكبر من الطاقة .

بند ١٩ ــ الرابطة الأيونية : تتكون الرابطة الأيونية بصورة مثالية عندما يتفاعل العنصر الأكثر كهرسلبية وهو الفلور مع العناصر ذات الكهرسلبية الدنيا وهى السيزيوم أوالروبيديوم أوالبوتاسيوم . ولكننا سندرس الرابطة الأيونية فى مثال المركب NaCl المعروف جيدا طالما أن الرابطة فيه هى أيونية بحتة تقريبا . تحتوى ذرة الصوديوم على الكترون واحد يرتبط ارتباطا ضعيفاً فيها ، وعلى العكس من ذلك ، فإن الكلور لا يتمسك بالكتروناته بقوة كبيرة فحسب بل ويتمتع بألفة عالية نحوالالكترون أيضاً . وبتعبير آخر فإن كهرسلبية الكلور أكبر بكثير منها عند الصوديوم . فعندما يتفاعلان فيما بينها ينتقل الكترون واحد من ذرة الصوديوم إلى ذرة الكلور ويتكون عندئذ الأيونان Na^+وCl^- . وبما أن كلا من هذين الأيونين ذو شحنة معاكسة لشحنة الآخر من حيث الإشارة لذا يمكن أن يتجاذبا ويكونا جزىء NaCl .

ماهو عدد الألكترونات الذى يمكن فى تفاعل مماثل أن تعطيه أو تأخذه ذرة عنصر ما ؟ تتلخص النتيجة الاكثر احتمالا لهذا التفاعل فى حصول الذرة على عدد كاف من الالكترونات كى تتشكل بنية ثابتة للطبقة الرئيسية الالكترونية ، وتعتبر بنية الطبقات الرئيسية فى ذرات الغازات الخاملة مثالا على البنية المطلوبة .وبالفعل فإن الخمول الكيميائى عند هذه العناصر يعود الى أن ذراتها فى الحالة الحرة تتمتع ببنية للطبقات الالكترونية الرئيسية أكثر ثباتا من أية بنية أخرى قد تتكون لدى تفاعلها مع ذرات أخرى .

وتبعا لذلك ، وحيث أن عدد الالكترونات فى ذرات جميع عناصر الفئة الرئيسية فى المجموعة الاولى من التصنيف الدورى يزيد الكترونا واحدا عما هو عليه فى ذرات الغازات الخاملة ، لذا فإن الذرات المذكورة تساهم فى تشكيل الرابطة بالكترون واحد ، بينما تساهم ذرات عناصر الفئة الرئيسية فى المجموعتين الثانية والثالثة بالكترونين وبثلاثة الكترونات على التوالى ، متحولة عندئذ إلى أيونات موجبة . وعلى العكس ، فإن ذرات عناصر

الفئتين الرئيسيتين فى المجموعتين السابعة والسادسة ينقصها على التوالى الكترون واحد أو الكترونان حتى تصل إلى بنية الطبقات الالكترونية الخاصة بذرات الغازات الخاملة . لذا فانها ستسعى دائما إلى تكملة طبقتها الالكترونية الخارجية بضمها الكترونات جديدة حيث تتحول عندئذ إلى أيونات ذات شحنة سالبة . إلا أن الكلام هنا لايعنى ضرورة انتقال الالكترون انتقالا كليا . فالقيمة الفعالة لشحنة الايونات المتكونة الموجبة والسالبة هى غالبا أقل من عدد الالكترونات التى تقدمها الذرة أو تحصل عليها أثناء تشكيل الروابط .

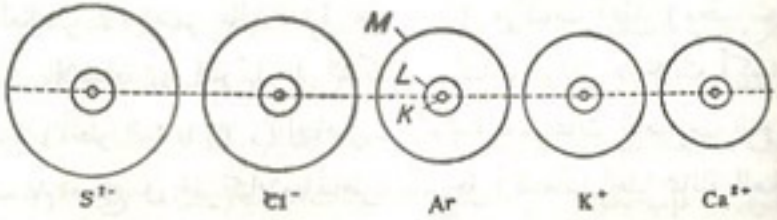
وخلافا للافكار المعمول بها آنفا ، فإن المعطيات التجريبية تؤدى فى الوقت الحاضر إلى الاستنتاج بأن التشكل الثابت للطبقة الالكترونية لا يتم أثناء ضم الالكترون ضما كاملا (الرابطة الايونية الحقيقية) فحسب بل ويحدث أيضاً عند ربطه عن طريق تشكيل رابطة قطبية مناظرة . وتتكون الرابطة الأيونية الحقيقية بين الفلزات القلوية والهالوجينات (وبصورة رئيسية بين العناصر التى تختلف كثيرا فى كهرسلبيتها) . وعند الانتقال إلى المجموعات الوسطى فى التصنيف الدورى يقل هذا الاختلاف تدريجيا .

إن فصل أى الكترون ، حتى الالكترون الضعيف الارتباط نسبياً ، من الذرة المحايدة (ذرة الصوديوم مثلا) يتطلب صرف كمية من الطاقة أكبر من الكمية التى قد تنطلق عند ضمه إلى ذرة أخرى (كذرة الكلور مثلا). ففى هذه الحالة ، يتحقق الأثر الطاقى العام الملائم للعملية (وبالتالى ثبات جزىء NaCl المتكون) من جراء انطلاق كمية اضافية من الطاقة ناجمة عن التجاذب الكهربائى الساكن بين الأيونات المتكونة ذات الشحنات المختلفة بالإشارة . وكما تدل جهود التأين المناظرة ، فإن الفصل الكامل للالكترونين الثانى والثالث يتطلب صرف كمية كبيرة جدا من الطاقة بحيث ليس بالإمكان تحقيقه فى التفاعلات الكيميائية العادية . وبالتالى يتعذر طاقيا تشكل الايونات السالبة ذات الشحنة العالية . أما ضم الالكترون الثانى كليا فلا يرافقه انطلاق الطاقة حتى ولو جرى من قبل ذرة الاكسيجين بل يحتاج تحقيقه إلى كمية من الطاقة . ويؤدى كل ذلك فى مثل هذه الظروف

إلى انخفاض درجة اعطاء الالكترونات ، وبالتالى إلى اضعاف الطبيعة الأيونية للرابطة . وعلى هذا ، فإن أكثر الروابط ثباتا فى الاكسيجين مثلا هى الروابط التى لا تضم فيها ذرته الالكترونين ضما كليا بل تستخدمهما لتشكيل الرابطة القطبية المناظرة . وعلى مايبدو ، فإن شحنة ايون الاكسيجين الفعالة فى مختلف المركبات لاتتجاوز الواحد (أى أنها لا تتعدى شحنة الالكترون) . هذا وتعتبر قيمة شحنة الايون الفعالة من القيم التى تعبر كميا عن درجة أيونية الرابطة . وفى الوقت الحاضر تتطور بشكل فعال الأبحاث الرامية إلى تعيين قيمة الشحنة الفعالة للايونات فى مختلف المركبات وذلك بالاعتماد على طرق تجريبية متنوعة . وسنكتفى هنا بذكر أبسط مثال على ذلك . فى جزىء NaCl الموجود فى الحالة البخارية تساوى المسافة بين الأيونات 2.51×10^{-8} cm = 2.51 Å . فلو كانت شحنة كل ايون مساوية بالقيمة المطلقة لشحنة الالكترون (4.803×10^{-10} esu = e) (وحدة كهربائية ساكنة) لكان من المفروض أن يساوى عزم ثنائى القطب (dipole moment) للجزىء (أنظر البند ٢٤) $\mu = 12.04\ D$. غير أن المعطيات التجريبية تشير إلى أن $\mu = 10\ D$ فى حالة NaCl . وهذا يدعو إلى الاعتقاد بأن الشحنة الفعالة للايونات فى هذه الحالة لا تعادل سوى ٠,٨ من شحنة الالكترون .

وفى الحالة الغازية من المرجح ألا توجد فى جزيئات المركبات المؤلفة من عنصرين ايونات قد تبلغ شحنتها الفعالة $2e$. الا أن الطاقة المتحررة أثناء الاماهة فى الهاليل المائية والايدرات البلورية تسهل عملية التأين ، وتساعد على ظهور ايونات ذات شحنة أكبر مثل $[Ca(H_2O)_n]^{2+}$ و $[Al(H_2O)_n]^{3+}$ و $[Fe(H_2O)_n]^{3+}$.

وإذا اعتبرنا أن جميع الالكترونات التى تشترك فى تشكيل الرابطة بين الأيونات الموجبة والأيون السالب تعود إلى هذا الأخير ، وصرفنا النظر عن القضية المتعلقة بدرجة ايونية الرابطة ، أمكن تمثيل بنى الطبقات الالكترونية لذرة الأرجون والايونات الموجبة للبوتاسيوم والكالسيوم



الشكل (١١) مخطط الطبقات الالكترونية فى ذرة الارجون وفى ايونات الكالسيوم والبوتاسيوم والكلور والكبريت .

والأيونات السالبة للكلور والكبريت (شكل ١١ ، أ) . وتبين مقارنة هذه البنى وجود تشابه واضح بينها . فهى تحتوى جميعا على عدد واحد (١٨) من الالكترونات المتوزعة بصورة متساوية على الطبقات الرئيسية الأولى والثانية والثالثة K و L و M (٢ ، ٨ ، ٨ الكترونات) . وهذه الذرات والايونات تختلف أساسا فى شحنة النواة . فعند الانتقال من الكبريت إلى الكالسيوم ينجم عن هذا الاختلاف ازدياد جذب النواة للالكترونات كلما ازدادت شحنة الأولى ، الأمر الذى يسبب نقصان أبعاد الأيون وارتفاع قساوة طبقاته الالكترونية .

وبصورة مماثلة تتمتع الأيونات F^- و Na^+ و Mg^{2+} بطبقات الكترونية تشبه من حيث البنية طبقات ذرة النيون* .

درسنا حتى الآن خواص عناصر الفئات الرئيسية فى التصنيف الدورى. أما عناصر الفئات الثانوية ٣ ــ ٨ ، فتحتفظ بفلزيتها نظرا لوجود الكترونات ضعيفة الارتباط فى ذراتها . وهذا الضعف ناجم عن أن امتلاء الطبقة الفرعية d الحادث فيها لايسبب زيادة كبيرة فى طاقة ارتباط الالكترونات .

وليس من الضرورى فى هذا الكتاب أن ندرس المسائل الأكثر تعقيداً والمتعلقة بالحصول على مركبات كيميائية مختلفة من العناصر d . بل تكفى الإشارة إلى

* إن الثبات الكبير الذى تتمتع به جميع هذه البنى يتأكد بوجه خاص بأن ذرات العناصر المذكورة توجد فى المركبات الطبيعية على الأغلب فى حالة أيونات لها نفس البنية المبينة للطبقات الالكترونية (NaCl ، KCl ، $CaCO_3$ ، $MgCl_2$ ، سليكات الفلزات المناظرة وغيرها) .

أن العناصر d تظهر غالبا قدرة على تشكيل مركبات أعقد (معقدات)، وذلك بالإضافة إلى قدرتها على تشكيل مركبات توافق درجات أكسدتها العادية (أنظر البند ٢٠) . فالعناصر d العائدة لمجموعات التصنيف الدورى ٣ ــ ٧ تصبح فى المركبات المناظرة لدرجة أكسدتها العليا مماثلة للعناصر المناظرة فى الفئات الرئيسية .

وتجدر الاشارة إلى أن الدور الذى تلعبه الذرات فى تشكيل الرابطة الايونية يكون متباينا من حيث المبدأ . فإحداها تعطى الالكترونات والأخرى تأخذها ، أى أن الأولى تنتقل إلى حالة أيون موجب والثانية إلى حالة أيون سالب . ويتفق ذلك مع التكافؤ الموجب والسالب للعناصر الموافقة فى المركب المعنى . وبهذه الصورة يتضح المعنى الفيزيائى لهذه المفاهيم التى أدخلت فى أول الأمر بشكل تجريبى بحت . ومن المميز أن العناصر الداخلة فى تركيب مركب ذى رابطة أيونية بحتة توجد فى جميع حالات هذا المركب على شكل أيونات وليس على شكل ذرات محايدة . فكلوريد الصوديوم مثلا يتألف من أيونات الصوديوم وأيونات الكلور سواء كان فى بلورات ملح الطعام أو فى حالة مصهورة أو فى محلول مائى أو فى محاليل مذيبات أخرى. وفى الحالة البخارية يحتوى كل جزىء من الجزيئات التى يتألف منها NaCl على ايون من الصوديوم وأيون من الكلور .

تم اقتراح الخطوط الرئيسية للافكار المعروضة هنا حول تشكل الرابطة الايونية من قبل كوسيل فى عام ١٩١٦ (دون أن يأخذ بعين الاعتبار الضعف الذى من الممكن أن يطرأ على الطابع الأيونى للرابطة) ثم تطورت هذه الأفكار فى أعمال بورن .

لا يجوز اعتبار الايونات فى الجزيئات وكأنها مجموعات قاسية لا تقبل التغير . فالالكترونات والنواة الذرية تنتقل بعض الشئ فى اتجاهين متعاكسين تحت تأثير مجال كهربائى خارجى . إذن فالايونات ، كالذرات المحايدة ، والجزيئات ، قد تتعرض للتشوه (تغير فى الشكل) . ويكون حدوث هذا التشوه أكثر سهولة فى الطبقات الالكترونية الخارجية نظرا لأن

الكتروناتها أضعف ارتباطا مع النواة الذرية . تدعى الظاهرة الموضحة أعلاه باستقطاب الأيونات . ويعبر عن قدرة الأيون على الاستقطاب بمقدار يدعى بقابلية الاستقطاب عند الأيون . وتزداد هذه القابلية كلما قل ارتباط الالكترونات بالذرة. لذا فإنها تكون أكبر ما يمكن عند الايونات السالبة (Cl^- ، Br^- ، O^{2-} وغيرها) وأصغر ما يمكن عند الايونات الموجبة (Na^+ ، K^+ ، Ca^{2+} وغيرها). وهذا ما نراه بسهولة لدى مقارنة المخططات الالكترونية المعروضة على الشكل ١١. وتجدر الاشارة إلى أن استقطاب الأيون قد يحدث ليس فقط من جراء مجال مطبق من الخارج بل وتسببه أيضا الأيونات المجاورة التى تؤثر على هذا الأيون بمجالاتها الكهربائية . هذا وإن الحركة المستمرة للايونات تجعل هذه التأثيرات المتبادلة سريعة التغير مع الزمن .

بند ٢٠ ــ الرابطة الاسهامية . الرابطة المانحة المتقبلة : إن طبيعة الرابطة الاسهامية (أو الذرية) أعقد بكثير من طبيعة الرابطة الايونية . وتتلخص الصفة المميزة لها فى أنها تنشأ عن الكترونات تقدمها الذرتان المترابطتان . ولا يمكن دراستها من الناحية النظرية إلا بالاعتماد على طرق ميكانيكا الكم . وسنكتفى هنا بإجراء دراسة وصفية عليها .

ومع أن نشوء الرابطة الاسهامية يتم عادة بزوج الكترونى إلا أنه تعرف حالات خاصة ونادرة تتكون فيها هذه الرابطة عن طريق الكترون واحد أو ثلاثة الكترونات. وتظهر الحالة الأولى مثلا فى أيون جزىء الهيدروجين H_2^+ الذى يظهر فى التحليل الطيفى . وهو مدروس بصورة جيدة نسبيا فى الوقت الحاضر . يتمتع هذا الأيون بطاقة ارتباط قدرها ٦٠ كيلو سعر / مول ، وتساوى المسافة بين النواتين فيه 1.06A° . ولا يوجد فى هذا الجسيم سوى الكترون واحد ، ومع ذلك فإنه يشكل رابطة بين البروتونات .

يعود الدور الأساسى فى تشكيل الرابطة الاسهامية إلى أنه عندما يقع كل الكترون من الالكترونات المشتركة فى تشكيل الرابطة خلال فترات زمنية معينة فى الفراغ الكائن بين نواتى الذرتين المترابطتين فإنه ينجذب من

قبلها كما يجذبها إليه حيث يربطها فى جملة واحدة . وبالرغم من أن هذا ليس هو العامل الوحيد ، الذى يتوقف عليه نشوء الرابطة بين الذرات ، الا أنه يلعب دورا هاما فى تشكل الرابطة الاسهامية .

سنتعرض فيما يلى لأهم السمات والخصائص ، التى تتمتع بها الرابطة الإسهامية فى الحالة العامة . وكما هو متبع عادة أثناء شرح الرابطة الإسهامية فإننا سنعتبر أن صيغة هذا العنصر ترمز إلى نواة ذرته وإلى جميع الطبقات الالكترونية ما عدا الطبقة الخارجية . أما عدد الالكترونات فى الطبقة الخارجية ، فسنرمز إليه بعدد مناظر من النقاط ، التى توضع حول الصيغة المذكورة كما هو الحال فى الأمثلة التالية :

$$Li\cdot \quad :\dot{C}: \quad :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}\cdot$$

إن عدد الالكترونات التى يمكن أن يقدمها عنصر ما لتشكل روابط مع ذرات أخرى ، وبالتالى تكافؤ هذا العنصر ، يتحددان بالمبدأ القائل بأن الطبقة الألكترونية الخارجية تكون ثابتة أكثر ما يمكن عندما تتمتع ببنية مؤلفة من ثمانية الكترونات (الثمانية الالكترونية electron octet). أما الطبقة الأولى (عند الأيدروجين) فتكون ثابتة عندما تحتوى على الكترونين فقط . وعندئذ يجب اعتبار أن الأزواج الالكترونية ، التى تربط الذرتين ، تنتمى إلى كلتيهما على حد سواء . وهذا ما يدل عليه جزىء الفلور الممثل على النحو التالى :

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:$$

تصادف الرابطة الإسهامية على نطاق واسع فى المركبات العضوية . كمثال على ذلك ندرج فيما يلى صيغ بعض الجزيئات الحاوية على رابطة اسهامية :

الكحول الأثيلى	ميثيل فلوريد	الايثان	الميثان	الهيدروجين
H H	H	H H	H	H
H:C:C:O:H	H:C:F:	H:C:C:H	H:C:H	H:H
H H	H	H H	H	

ومع ذلك يجب الانتباه إلى أن جزيئات المركبات الثلاثة الأولى فقط لا تحتوى على روابط قطبية . أما جزيئات المركبين الأخيرين ، فتحوى روابط اسهامية قطبية (يشير السهم إلى اتجاه انزياح الالكترونات) :

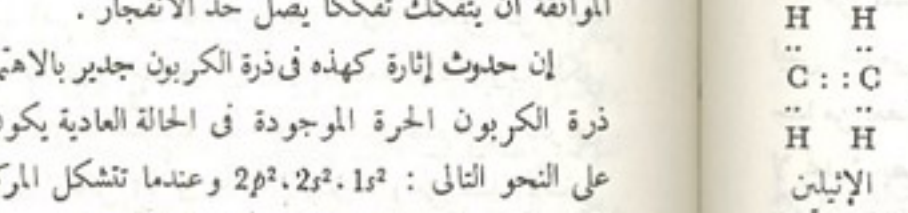
$$C \rightarrow Cl \qquad C \rightarrow O \qquad O \leftarrow H$$

تعتبر الرابطة الإسهامية قطبية فى الحالات التى يختلف فيها العنصران ، اللذان تنتمى اليهما الذرتان المترابطتان ، اختلافا ملحوظا فى كهرسلبيتهما . إلا أن هذا الاختلاف لا يبلغ الدرجة التى تصبح عندها الرابطة أيونية بحتة .

من الممكن أن تختلف درجة قطبية الرابطة . إلا أن الانتقال هنا ليس مستمرا كما قد يبدو لأول وهلة . فكل مركبين ولو كانا قريبين جدا من بعضهما ، يختلفان فى قطبية الرابطة بمقدار محدد أى أن هذه الانتقالات لا تحدث بصورة سلسة بل على شكل قفزات . وفى الرابطة القطبية لا تقع الطبقة الالكترونية ، التى تربط الزوج الالكترونى ، فى وضع متناظر بالنسبة إلى الذرتين المترابطتين ، كما هو الحال عند الرابطة اللاقطبية ، ولا تتركز كليا عند إحدى هاتين الذرتين كما هو الحال عند الرابطة الايونية. ولكن عندما تربط هذه الطبقة الذرتين فإنها تشكل كثافة أكبر عند إحدهما أى أنها تنزاح بهذه الدرجة أو تلك إلى إحدى الذرتين . فى جزىء HCl مثلا يكون الزوج الالكترونى منزاحا بدرجة أكبر نحو ذرة الكلور ، التى تكتسب من جراء ذلك شحنة سالبة ، فى حين تحصل ذرة الايدروجين على شحنة موجبة . وعندما يتكون جزىء HCl فإن هذا التوزع اللامتناظر للزوج الالكترونى فيه يؤدى إلى انطلاق كمية من الطاقة أكبر مما لو كان توزع هذا الزوج متناظرا أو منزاحا كليا نحو الكلور . وعلى هذا الاساس يتكون مثل هذا الجزىء الذى يعود ثباته الكبير إلى الاسباب المذكورة أعلاه . إن أهم خاصة للرابطة القطبية هى درجة عدم التناظر فى وضع الزوج الالكترونى . وتتحدد هذه الدرجة قبل كل شىء بالفرق فى كهرسلبية العناصر . فكلما ازداد هذا الفرق كان وضع الطبقة الالكترونية أقل تناظرا ، وازدادت قطبية الرابطة المؤلفة

منها . ونرى بسهولة أن قطبية الرابطة بين ذرتين من عنصرين معينين ترتبط بحالة التكافؤ أيضا . فهى ، مثلا ، ليست واحدة عند مختلف أكاسيد الكبريت (SO_2 ، SO_3 وغيرها). كما أن قطبية الرابطة بين ذرتين معينتين تتعلق إلى درجة معلومة بنوعية الذرات الأخرى المرتبطة بها . ويعود ذلك إلى تأثير الذرات الأخرى الموجودة فى الجزىء على هاتين الذرتين .

تنشأ الرابطة الثنائية عن زوجين الكترونيين ، بينما تتكون الرابطة الثلاثية من ثلاثة أزواج . ونورد أدناه بنى بعض الجزيئات الحاوية على روابط ثنائية أو ثلاثية :



النتروجين الأسيتيلين الأسيتون الإثيلين

ومن الواضح أن شرطة التكافؤ الواردة بين الرموز الكلاسيكية فى الكيمياء العضوية تعبر عن الزوج الألكترونى للرابطة الإسهامية .

توضحت أهمية الدور الذى تلعبه الأزواج الالكترونية والثمانيات فى تشكل الرابطة الإسهامية بين الذرات لأول مرة فى أعمال لويس عام ١٩١٦. كما فسر كل من جيتلر ولندن (١٩٢٧) ميكانزم هذه الرابطة بالاعتماد على طرق ميكانيكا الكم .

إن الالكترونات الفردية (unpaired electrons) فى الذرة هى وحدها القادرة على تشكيل الرابطة الإسهامية . ولهذا فان تشكل المركبات ذات التكافؤات العليا يحتاج فى أغلب الاحيان إلى إثارة طاقية للذرة حيث ينتقل عندئذ الالكترون إلى طبقة فرعية أعلى . فمثلا عندما تكون ذرة الكلور الحرة فى حالتها العادية ، فانها تحتوى على الالكترونات التالية : $1s^2$ ، $2s^2$ ، $2p^6$ ، $3s^2$ ، $3p^5$. اذن يوجد فى ذرة الكلور غير المثارة الكترون فردى واحد يستطيع تشكيل رابطة تكافؤية واحدة فقط . أما مركبات الكلور ذات التكافؤات الاعلى (ذات درجات الأكسدة الأعلى) فتتكون من جراء الاثارة الطاقية للذرة ، التى يرافقها انتقال قسم من الكترونات

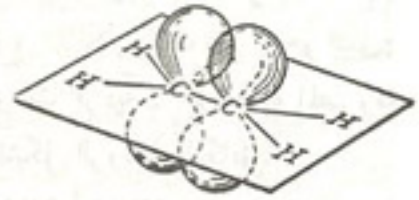
إلى الطبقة الفرعية $3d$. فتشكل مركبات الكلور خماسى التكافؤ مثلا يمكن تفسيره بأنه ناجم عن انتقال الكترونين من الطبقة الفرعية $3p$ إلى الطبقة الفرعية $3d$ مما يترتب عنه ظهور ٥ الكترونات فردية فى الذرة . وإذا احتاج الأمر إلى إثارة غير كبيرة فإنه يمكن تحقيقها برفع درجة الحرارة أو بتأثير مؤكسد قوى أو بطرق أخرى . هذا وإن الطاقة التى استهلكتها عملية الإثارة يمكن تعويضها عند تشكيل الرابطة . فإذا لم تعوض هذه الطاقة كليا فإن ذلك ينعكس على المتانة الكيميائية للمركب . وكما هو معروف ، فان العديد من مركبات الكلور خماسى وسباعى التكافؤ يستطيع فى الظروف الموافقة أن يتفكك تفككا يصل حد الانفجار .

إن حدوث إثارة كهذه فى ذرة الكربون جدير بالاهتمام بصورة خاصة . ففى ذرة الكربون الحرة الموجودة فى الحالة العادية يكون ترتيب الالكترونات على النحو التالى : $1s^2 . 2s^2 . 2p^2$ وعندما تتشكل المركبات التى يكون فيها الكربون رباعى التكافؤ ينتقل أحد الالكترونين من الطبقة الفرعية $2s$ إلى الطبقة الفرعية $2p$ ويصبح عندئذ توزع الالكترونات على النحو التالى: $1s^2$ ، $2s^1$ ، $2p^3$ وتظهر أربعة الكترونات فردية . أما الطاقة المصروفة على انتقال كهذا فيمكن تعويضها أثناء تشكل الروابط التكافؤية .

عندما لا توجد روابط مضاعفة (ثنائية أو ثلاثية) فى ذرة الكربون المعنية، فان كلا من هذه الالكترونات الأربعة التكافؤية ($2s^1 . 2p^3$) يشكل زوجا الكترونيا مع الكترون الذرة المترابطة ، كما أن جميع الالكترونات الأربعة تصبح متساوية فى عدد من الخواص (كطاقة الارتباط والمسافات بين الذرات وغيرها) وذلك من جراء تهجين الروابط (البند ١٨) . وتدعى هذه الروابط بالروابط σ (الروابط سيجما) . وعندما تكون البديلات فى ذرة الكربون متساوية فإن الروابط σ فى هذه الذرة تشكل فى الفراغ رباعى السطوح حيث تبلغ الزاوية بينها $109°28'$.

تتغير حالة الذرة الكربونية تغيرا ملموسا عند تشكيل الروابط المضاعفة ، كما تختلف فى حالة الروابط الثنائية والثلاثية . ومن المعلوم أن تشكل الروابط المضاعفة يرافقه انطلاق كمية كبيرة من الطاقة ، كما توجد ذرات الكربون

المرتبطة برابطة مضاعفة على مسافة أقرب . وتشترك فى تشكيل هذه الروابط الالكترونات الأسهل قدرة على الاستقطاب أى الالكترونات الأضعف ارتباطا فى الجزىء . وبإمكان الجزىء أن يضم إلى الرابطة المضاعفة ذرات أخرى حيث يظهر عندئذ ما اتفق على تسميته بعدم التشبع . (non-saturation) . واذا اعتمدنا على ميكانيكا الكم واستخدمنا بعض الفرضيات نستطيع أن نبين أن زوجا الكترونيا واحدا يشكل الرابطة σ فى هذه الحالة أيضا . أما الالكترونات الأخرى ، فتكون أضعف ارتباطا وتستقطب بسهولة ، وهى تدعى بالالكترونات π كما يطلق على الروابط المتشكلة منها اسم الروابط π (الروابط — بى). تتكون كل رابطة π من زوج واحد من الالكترونات π . وتأخذ الغمامة الالكترونية لكل الكترون π الشكل 8 وتكون عمودية على الخط الذى يجمع بين الذرتين المترابطتين . وهذا ما يبينه الشكل ١٢ فى حالة الاثيلين . وعلى هذا الأساس يعتبر أن الرابطة الثنائية بين الذرات الكربونية مكونة من رابطة σ واحدة ورابطة π واحدة فى حين أن الرابطة الثلاثية مكونة من رابطة σ واحدة ورابطتين π (ناشئتين عن زوجين من الالكترونات π) .

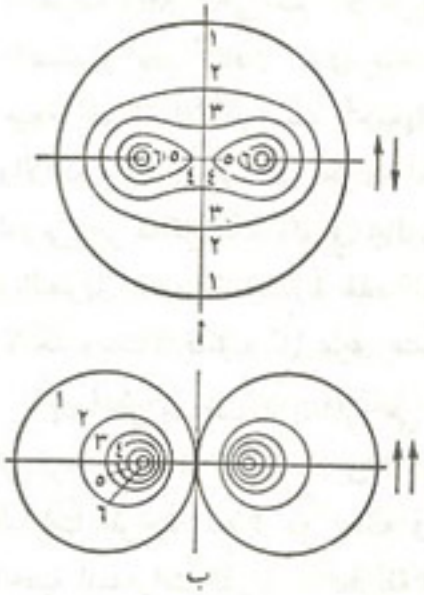


الشكل (١٢) وضع الغمامات الالكترونية للالكترونات — π فى جزىء الاثيلين .

تستخدم مثل هذه التصورات لتوضيح طبيعة الروابط المضاعفة بين ذرات العناصر الأخرى وخاصة بين ذرات مختلفة كما هو الحال مثلا فى المجموعة الكربونيلية >C=O . ولكن تستطيع عندئذ الكترونات الرابطة π ، باعتبارها أسهل قدرة على الاستقطاب ، أن تنزاح بدرجة أو أخرى إلى إحدى الذرتين ، الأمر الذى ينجم عنه استقطاب الرابطة .

انتشرت نظرية الروابط المضاعفة ، التى تتطور استنادا إلى فكرة الروابط σ والروابط π ، انتشارا واسعا فى الوقت الحاضر ، إلا أنها لا تعتبر النظرية الممكنة الوحيدة فى هذا المجال .

تتطور النظرية الكمية للرابطة الكيميائية حاليا بالاعتماد على استنتاجات وطرق ميكانيكا الكم . كما أن نظرية الرابطة الإسهامية ، التى اقترحها جيتلر ولندن (١٩٢٧) لوصف جزىء الايدروجين فى أول الأمر قد جرى تعميمها أثناء تطورها المطرد على حالات أخرى للرابطة الاسهامية . وتصف هذه النظرية الرابطة الإسهامية بدراستها لحالة الكترونات الزوج الالكترونى اعتمادا على معادلة الدالة الموجية لشرودينجر . وقد أطلق على هذه الدراسة اسم طريقة المخططات التكافؤية (VB) أوطريقة الأزواج الالكترونية المتوضعة . ويمكن أن نبين أنه عند تشكيل الرابطة بواسطة الالكترونات σ ينبغى أن تتمتع الالكترونات المكونة لهذه الرابطة بلفين مختلفين بالإشارة (وهذا يتفق مع مبدأ باولى) . فى هذه الحالة يدور الكلام حول لفوف مضادة التوازى (anti-parallel). أما فى الحالة المعاكسة (أى عند وجود لفات متوازية) فلا تتشكل الرابطة .



ب

الشكل (١٣) توزع كثافة الغمامة الالكترونية فى جزىء الايدروجين عندما تكون لفوف الالكترونات متعاكسة (أ) وتوزعها فى ذرتين متقاربتين من الايدروجين عندما تكون لفوف الالكترونات متوازية (ب). تدل الأرقام على كثافة الغمامة الالكترونية مقدرة بوحدات شرطية .

إذن فعند دراسة الرابطة بين ذرتى الايدروجين فى الجزىء H_2 يمكن أن نشير إلى أنه لدى اقتراب ذرتين من الايدروجين تتمتعان بلفين مضادى التوازى فإن الكثافة الالكترونية تصبح أكبر فى الفراغ الكائن

بين نواتى الذرتين (شكل ١٣، أ) مما يؤدى إلى اقترابهما أكثر فأكثر وتشكل الجزىء H_2 . ويرافق ذلك انطلاق كمية كبيرة من الطاقة (١٠٢ كيلوسعر / مول) تجعل الجملة مستقرة .

عندما تقترب ذرتا ايدروجين تتمتعان بلفين متوازيين الواحدة نحو الأخرى فإن الكثافة الالكترونية فى الفراغ الكائن بين نواتى الذرتين تتضاءل (شكل ١٣، ب) الأمر الذى يؤدى إلى تغلب قوى التدافع بين الذرتين على قوى التجاذب بينهما كما يحول دون اتحادهما فى جزىء .

إن هذه الطريقة فى دراسة الرابطة بين الذرتين المذكورتين لا تستخدم من أجل الجزيئات ثنائية الذرة فحسب بل ولدراسة الروابط الإسهامية فى الجزيئات المتعددة الذرات أيضا . وفى هذه الحالة يوافق كل رابطة بسيطة زوج الكترونى واحد .

وإلى جانب هذه الطريقة تستعمل حاليا طريقة المدارات الجزيئية (الطريقة MO) التى تعتبر أعم طريقة تشمل الروابط الإسهامية والايونية والمنسقة (أنظر أدناه) . وفى هذه الطريقة يعتبر تشكل الرابطة الكيميائية نتيجة لحركة الالكترونات بأجمعها فى مجال تأثير جميع النوى الذرية والالكترونات الموجودة فى الجزىء المعنى . وبعبارة أدق ، فإن الطريقة MO تدرس حركة كل الكترون فى مجال تأثير جميع النوى وجميع الالكترونات. وبالنظر إلى الصعوبة الكبيرة لهذه المهمة فان الدراسة تقتصر عمليا على الالكترونات التكافؤية كما يجرى عندئذ إدخال فرضيات مختلفة للتبسيط .

إن أكثر الفرضيات إنتشارا هى الفرضية التى تقول بأن الدالة الموجية التى ترمز إلى حالة الالكترون فى الرابطة يمكن اعتبارها كجملة خطية من الدالات الموجية المعبرة عن حالته فى الذرات الموافقة (طريقة التوافقية الخطية للمدارات الذرية — الطريقة LCAO) . وبوجه عام فقد يشترك فى تشكيل الرابطة ليس فقط الكترونان بل يمكن أن تساهم الالكترونات الأخرى أيضا فى طاقة تشكل الرابطة حيث تؤثر بذلك على ثبات الجزىء .

وكما هو الحال فى طريقة المخططات التكافؤية ، فإنه تؤخذ هنا بعين

الاعتبار أيضاً أهمية التوازى أو التوازى المضاد للفى الكترونى الزوج المعنى . وتكون طاقة المدار الجزيئى ، الذى تشكل بواسطة الكترونات ذات لفوف مضادة التوازى أقل من طاقة المدارات المناظرة فى الذرات . ويرافق تشكيل هذا المدار من المدارات الذرية المناظرة انطلاق كمية من الطاقة . ويدعى مثل هذا المدار بالمدار الرابط . وتكون طاقة ارتباط الالكترون العائد لهذا المدار فى الجزىء أعلى من طاقة ارتباطه فى الذرة . فمثلا يساوى جهد التأين عند ذرة الايدروجين 13.5V فى حين يبلغ 15V عند الجزىء H_2 .

تدعى المدارات الجزيئية ، التى يرافق تشكلها من المدارات الذرية امتصاص الطاقة وليس انطلاقها ، بالمدارات ضد الرابطة (antibonding) وتنتمى إليها المدارات الجزيئية الحاوية على الكترونات تتمتع بلفوف متوازية . أما المدارات الجزيئية ، التى لايرافق تشكلها من المدارات الذرية انطلاق وامتصاص الطاقة ، فتدعى بالمدارات غير الرابطة (non-bonding) .

عند دراسة القضايا التى تعتمد على طريقة MO نكتفى للتبسيط بوصف الروابط الالكترونية بين الذرتين المدروستين فقط أى بالاستناد إلى المحاور ثنائية المركز وذلك كما كان متعارفا عليه سابقا فى الكيمياء وكما هو متبع فى طريقة المخططات التكافؤية (الازواج الالكترونية المتمركزة) . ولكن هذا لايعتبر إطلاقا الحل الممكن الوحيد بالنسبة للجزيئات المتعددة الذرات . ففى حالات خاصة يمكن أن تدرس المحاور التى تشمل ثلاث ذرات أو أكثر . ونرى فى حالات أخرى أن الطريقة MO عند وصفها لحالة الالكترون فى مجال تأثير جميع النوى الذرية والالكترونات الموجودة فى الجزىء تلجأ ، على الأقل فى بعض الأشكال ، التى تطبق فيها ، إلى فكرة عدم تمركز الالكترون المعمول بها فى النظريات الذرية المشابهة .

تؤدى الطريقة MO إلى نتيجة مفادها أنه ليس من الضرورى عند تهجين المدارات أن تكون جميع خواص الالكترونات المكونة لهذه المدارات متساوية. وهذا ينطبق بوجه خاص على جهد التأين . وعلى هذا الأساس يمكن تفسير

سبب وجود الجهدين الأولين للتأين عند جزىء الميثان واللذين يختلفان اختلافاً ملموسا فيما بينهما (13.2V و 22.4V) .

تكمن مزايا الطريقة MO فى أنها لا تستطيع دراسة الروابط على انفراد فحسب بل وبإمكانها دراسة الجزىء ككل . وتظهر هذه المزايا بصورة بارزة عند دراسة الجزيئات الأكثر تعقيداً (فى المركبات العضوية والمعقدات) التى لا يتعرض لها هذا الكتاب .

تتكون الروابط الإسهامية أيضاً بواسطة زوج الكترونى يقدمه أحد الجسيمين (ذرات أو أيونات أو جزيئات) اللذين يتبادلان التأثير. وتدعى مثل هذه الروابط بالروابط التناسقية أو الروابط المانحة المتقبلة*. ويسمى الجسيم الذى يقدم الزوج الالكترونى بالمانح ، أما الجسيم الآخر الذى يشترك فى تشكيل الرابطة فيدعى بالمتقبل . ويمكن أن يقوم بدور المانح كل جسيم يملك فى طبقته الخارجية زوجا الكترونيا لايشترك فى تشكيل رابطة مع جسيم آخر (زوج الكترونى حر) . وفى أغلب الأحيان تكون هذه الموانح عبارة عن جزيئات تحتوى على الذرات N ، O ، F ، Cl المرتبطة فيها مع ذرات عناصر أخرى. ويقوم بدور المتقبل جسيم ذو مستويات الكترونية شاغرة (غير مملوءة) . وغالبا ما تقوم بهذه المهمة ذرات الفلزات الانتقالية التى تكون فيها الطبقات الفرعية d غير مملوءة .

وتتضح فى الوقت الحاضر مساهمة الروابط المانحة المتقبلة فى تشكيل بعض الجزيئات العادية البسيطة أيضاً . فى جزىء SF_6 مثلا تستطيع ذرات الكبريت ، وهى تملك ٦ روابط ، أن تستقبل الأزواج الالكترونية الحرة عند ذرات الفلور ، مستخدمة لهذا الغرض المدارات الفارغة المتبقية فى الطبقة الفرعية $3d$.

تستخدم فكرة الروابط المانحة المتقبلة من أجل تعليل بعض النقاط المميزة فى خواص الجزيئات Cl_2 . فمن المعلوم أن طاقة ارتباط

* عند التعمق فى دراسة مختلف أشكال الرابطة الكيميائية يعتبر أحيانا أن مفهوم الرابطة التناسقية والرابطة المانحة المتقبلة لا يتطابقان كليا . ونحن فى هذا الكتاب لن نأخذ هذا الاختلاف بعين الاعتبار .

الذرات فى الجزىء Cl_2 (٥٧,٢ كيلوسعر/ مول) أكبر منها فى الجزىء F_2 (٣٧,٠ كيلو سعر /مول) . وحيث أن ظهور الرابطة فى كلتا الحالتين لايتم إلا بالزوج الالكترونى المتكون لدى مساهمة كل ذرة بالكترون واحد، لذا فإن الاختلاف المذكور فى طاقة الارتباط بين الذرات يصعب فهمه ، مع العلم بأنه كان من الأحرى لنا أن نتوقع فى هذه الحالة وجود علاقة معاكسة .

تساعد فكرة الروابط المانحة المتقبلة على تفسير هذه العلاقات على النحو التالى : إن مايميز ذرة الكلور عن ذرة الفلور هو احتواؤها على مدارات حرة فى الطبقة الفرعية $3d$. وتعطى هذه المدارات ذرات الكلور قدرة على تقبل الأزواج الالكترونية الحرة . وفى الجزىء Cl_2 تتكون بين ذرتى الكلور ، بالإضافة إلى الرابطة الإسهامية العادية ، رابطتان من النوع المانح والمتقبل للالكترونات . وتقوم ذرة الكلور الأولى بدور المانح فى إحدى الرابطتين ، بينما تلعب الذرة الثانية نفس الدور فى الرابطة الأخرى (إن ترقيم الذرتين هنا اختيارى طبعا)*. ومن الممكن أن نمثل الجزىء Cl_2 بالشكل $Cl \rightleftarrows Cl$.

وقد تتشكل الروابط المانحة المتقبلة بين جزيئات لا تحتوى على الكترونات فردية ، وتكون فيها جميع الذرات مشبعة تكافؤيا . ومثل هذه الروابط منتشر على نطاق واسع فى المعقدات وهيدرات الأملاح البلورية وغيرها . وعند اتحاد NH_3 مع BF_3 يتكون $NH_3 \cdot BF_3$ وذلك بفضل وجود المدارات الحرة فى ذرة البورون والأزواج الالكترونية الحرة فى ذرة النتروجين . وقد تبلغ متانة هذه الروابط متانة الروابط الإسهامية العادية . وغالبا ما تلعب القضية التالية دورا فى هذه الحالة ، وهى أنه عندما تتشكل رابطة مانحة متقبلة بين جسيمين محايدين فإن أحدهما (المانح) يصبح مشحونا بشحنة موجبة ، فى حين يصبح الجسيم الآخر (المتقبل) مشحونا بشحنة سالبة . وهذا يؤدى إلى تجاذب كهربائى ساكن بينهما .

* التمييز بين هاتين الرابطتين يطلق أحيانا على الرابطة ، التى تقوم فيها الذرة المقصودة بدور المانح ، اسم الرابطة المانحة .

تلعب الروابط المانحة المتقبلة دورا هاما أثناء تشكيل المعقدات . فالأيونات المعقدة للفلزات الانتقالية $[Fe(CNS)_6]^{3-}$ ، $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ تتكون غالبا على طريق استخدام الأزواج الالكترونية الحرة العائدة للذرات الموجودة فى المرتبطات (ligands) $(CNS)^-$ ، NH_3 ، H_2O وكذلك المدارات الحرة فى الطبقة الفرعية d العائدة للأيون المركزى (Fe^{3+} ، Ni^{2+} ، Cu^{2+}) .

وتقوم التفاعلات من النوع $[Cu(H_2O)_4]^{2+} \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$ على أن جزيئات المرتبطة البديلة (NH_3) تكون فى الظروف المعطاة عبارة عن موانح للازواج الالكترونية أفضل من جزيئات المرتبطة التى تم استبدالها (H_2O) .

بند ٢١ – التأثير المتبادل بين الذرات: ظهرت لأول مرة فى أعمال ا. بوتليروف إشارة إلى أن خواص الذرات الداخلة فى تركيب جزىء لمركب ما تختلف عن خواصها وهى فى الحالة الحرة . وهذا يعنى أن الذرات تؤثر بصورة متبادلة الواحدة على الأخرى حيث تغير خواص بعضها البعض . ولقد تطورت هذه الاستنتاجات فى أعمال ف. ماركوفنيكوف الذى بين أن التأثير المتبادل لا تقوم به الذرات المرتبطة مباشرة فحسب بل والذرات المرتبطة بواسطة ذرات أخرى . إلا أن التأثير المتبادل بين الذرات فى الحالة الأخيرة يزداد ضعفا كلما كثر عدد الذرات الوسطية الواقعة بينها . وفى الوقت الحاضر ، أصبحت علاقة حالة الذرة وخواصها بطبيعة الذرات المرتبطة بها من الأمور البديهية وذلك انطلاقا من مفاهيم نظرية التكافؤ الالكترونية . فحالة ذرة الكلور وخواصها ليست واحدة فى جزيئات كلوريد الايدروجين أو كلوريد الصوديوم أو الكلوروفورم .

وبدورها ، تتعلق طاقة الارتباط بين أية ذرتين بنوع وطبيعة الذرات المرتبطة بها مباشرة أو عن طريق ذرات أخرى .

ويمكن ، إلى حد معلوم ، أن تتضح هذه العلاقة من قيم الطاقة اللازمة

لفصل ذرة الأيدروجين من الشقوق الأيدروكربونية المختلفة (الجدول ٤) . ولقد تم الحصول على هذه القيم استنادا إلى دراسة حركية (كينتيكا) تفاعلات التفكك الحرارى للايدروكربونات المناظرة . وقد تختلف الطاقة اختلافا شديدا بالنسبة لكل نوع من أنواع الروابط هذه ، وذلك تبعا لنوع الشق (حتى ولو اقتصر الأمر على الشقوق الأيدروكربونية فقط) .

الجدول ٤

القيم المحتملة لطاقة فصل (كيلو سعر / مول) ذرة الايدروجين فى الايدروكربونات المختلفة

الشق الذى ترتبط معه ذرة الأيدروجين	طاقة فصل ذرة الأيدروجين	الشق الذى ترتبط معه ذرة الأيدروجين	طاقة فصل ذرة الأيدروجين
CH_3-	١٠٢	$CH_2=CH-CH_2-$	٧٧
CH_3CH_2-	٩٧	$CH\equiv C-$	١٢١
$(CH_3)_2CH-$	٨٩	C_6H_5-	١٠٢
$(CH_3)_3C-$	٨٩	$C_6H_5CH_2-$	٧٧,٥
n - C_3H_7-	٩٥	o - $CH_3C_6H_4CH_2-$	٧٥
n - C_4H_9-	٩٤	m - $CH_3C_6H_4CH_2-$	٧٧
$CH_2=CH-$	١٠٢	p - $CH_3C_6H_4CH_2-$	٧٦

إن طبيعة الرابطة بين ذرتين قد تتبدل أيضاً تحت تأثير الذرات الأخرى المرتبطة بها. إذ نرى مثلا أن الرابطة C — C غير قطبية فى الايدروكربونات المشبعة فى حين تتمتع بقطبية قليلة فى الجزىء H_3C-CCl_3 وينجم ذلك عن أن ذرات الكلور تجذبها إلى حد ما الأزواج الألكترونية التى تربطها بالذرة الكربونية تجعل هذه الأخيرة أكثر الكترونوفيلية (أى قادرة على جذب

الالكترونات بصورة أقوى) ، ولهذا فإن ذرة الكربون تجذب نحوها إلى حد ما الزوج الالكترونى الذى يربطها بذرة الكربون الأخرى . وطبيعى أن هذا يؤثر أيضاً على الرابطة C—H فى المجموعة الميثيلية ولكن بصورة أضعف بكثير . وتكون هذه التأثيرات متبادلة دوما . إذ تؤدى فى حالتنا هذه إلى انخفاض قطبية كل رابطة من الروابط C—Cl تحت تأثير ذرتى الكلور الأخريين المرتبطتين بالذرة الكربونية نفسها ذلك لأن جذب كل من الزوج الألكترونى الثانى والثالث يتطلب صرف كمية أكبر من الطاقة .

تظهر صورة مماثلة فى جزيئات مثل $CHCl_3$ ، C_6HCl_3 ، فبالرغم من أن الرابطة C—H فى هذه الجزيئات هى بحد ذاتها غير قطبية تقريباً وذلك من جراء الطابع الالكترونوفيلى للمجموعات CCl_3 وC_6Cl_3 ، إلا أنها تصبح هنا قطبية لدرجة أن ذرة الأيدروجين تتصرف وكأنها مرتبطة بذرة لعنصر شديد الكهرسلبية .

بند ٢٢ — اتجاه الروابط : لاتظهر عادة أية مشكلة من هذا النوع فى حالة الروابط الأيونية الصرفة ذلك لأن الأيونات التى تملك طبقة الكترونية تشبه الطبقة الموجودة عند ذرة الغاز الخامل ، تخلق حول نفسها مجالا كهربائياً متساويا فى كل الاتجاهات ، أى أنها تتمتع بتناظر كروى .

ولكن عندما توجد فى الجزىء أيونات مشحونة من نفس النوع ، فإن التدافع المتبادل بينها سيؤدى إلى توضعها فى الفراغ بشكل مناسب وقانونى . فى جزىء من النوع MR_2 مؤلف من ثلاثة أيونات سيكون من الأفضل للايونين المتساويين فى الشحنة أن يقعا على خط مستقيم واحد مع الايون المركزى وعلى جانبى هذا الأيون . ولكن عندما تكون درجة ايونية الرابطة غير كافية فإن تأثير توجيه الروابط الإسهامية سيغير وضع الأيونات فى الجزىء . ولهذا السبب نرى مثلا أن جزيئات الهاليدات الثنائية لفلزات فصيلة البريليوم يمكن أن تتمتع ببناء غير خطى .

وفى حالة الروابط الإسهامية الناشئة عن التأثير المتبادل بين الالكترونات s فى كلتا الذرتين تكون جميع اتجاهات الرابطة متساوية أيضا نظرا للتناظر

الكروى عند الغمامة الالكترونية العائدة للالكترونات s . غير أن الالكترونات p (والالكترونات d أيضاً) تشكل روابط يكون توجيهها المتبادل فى الفراغ قانونياً .

تتمتع الغمامات الالكترونية للازواج الثلاثة من الالكترونات p فى الذرة بشكل ممطوط كثيرا ويأخذ مقطعه الشكل 8 . وكما أشرنا فى البند١٢ ، فإن المحاور الكبيرة لهذه الأشكال تتوجه فى الفراغ بحيث تتعامد فيما بينها . لذا فعندما تشكل الذرة المعنية بواسطة الالكترونات p روابط بسيطة مع ذرتين أو ثلاث ذرات أخرى ، فإن اتجاهات الروابط فى الفراغ يجب أن تقع تحت زاوية قدرها ٩٠° . بيد أن العوامل الأخرى المؤثرة على التوضع المتبادل بين الذرات غالبا ما تحرف هذه الزاوية نوعا ما عن قيمتها المذكورة . وأهم هذه العوامل هو قطبية الروابط والعامل الفراغى هذا وإن الذرات المرتبطة مع الذرة المدروسة بروابط قطبية والتى تتمتع بشحنة متساوية بالإشارة تتدافع الواحدة عن الأخرى الأمر الذى تتغير من جرائه الزاوية بين اتجاه الروابط بهذه الدرجة او تلك . ويتلخص تأثير العامل الفراغى مثلا فى أنه عندما يكون حجم الذرة المركزية صغيرا وحجم الذرات المنضمة إليها كبيرا فإن هذه الأخيرة لاتستطيع أخذ مكانها فى الفراغ دون أن تغير الوضع الطبيعى للزاوية بين الروابط ، ويؤدى ذلك إلى ازدياد الزاوية التكافؤية بعض الشىء .

ندرج فى الجدول ٥ الزوايا التكافؤية التى تم الحصول عليها تجريبياً بالنسبة لبعض المركبات التى تنتمى الذرة المركزية فيها إلى عنصر يوجد فى حالة ثنائية أو ثلاثية التكافؤ (ذرات الاكسجين أو الكبريت أو النتروجين) . وبإمكان هذه المعطيات أن توضح ما أتينا على ذكره أعلاه . فى حالة كبريتيد الأيدروجين ، الذى تكون فيه الروابط H—S ضعيفة القطبية جداً ، تساوى الزاوية بين اتجاهات الروابط (α) ٣٣′ ٩٢° . وبالنظر إلى قطبية الرابطة H—O الكبيرة ، فإن هذه الزاوية (α) تزداد فى حالة الماء حتى ١٠٥° ، وذلك تحت تأثير التدافع المتبادل بين ذرات الايدروجين ذات الشحنة الموجبة .

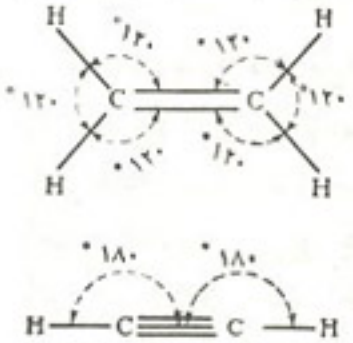
الجدول ٥

المسافات بين النوى d (بالانجستروم) والزوايا التكافؤية α فى جزيئات مركبات العناصر ثنائية وثلاثية التكافؤ

الجزىء	الشكل الهندسى للجزىء	d	α
Cl_2O	شكل زاوى	Cl-O ١,٧٠	Cl-O-Cl ١١٠٫٨°
Cl_2S	» »	S-Cl ٢,٠٠	Cl-S-Cl ١٠٣°
H_2O	» »	H-O ١,٠١٣	H-O-H ١٠٤°–١٠٦°
		H-H ١,٥٣	
H_2S	» »	H-S ٢,٠٥	H-S-H ٩٢٫٣٣°
NH_3	شكل هرمى	N-H ١,٠١	H-N-H ١٠٩°
		H-H ١,٦١	
SO_2	شكل زاوى	S-O ١,٤٣	O-S-O ١٢٠°
SO_3	شكل مستو	S-O ١,٤٣	O-S-O ١٢٠°
		O-O ٢,٤٨	
CO_2	شكل خطى	C-O ١,١٣	O-C-O ١٨٠°
CS_2	» »	C-S ١,٥٦	S-C-S ١٨٠°
CF_4	رباعى سطوح صحيح	C-F ١,٣٦	F-C-F ١٠٩٫٣°
CCl_4	» »	C-C ١,٧٦	Cl-C-Cl ١٠٩٫٣°
$CH_3-CH_2-CH_3$	» »	C-C ١,٥٤	C-C-C ١١١٫٥°
CH_3-CCl_3	» »	C-Cl ١,٧٦	Cl-C-Cl ١١٠°

ويظهر مرة أخرى عند وجود روابط غير قطبية فى العناصر رباعية التكافؤ توزع متساو لجميع الالكترونات التكافؤية . وتتوضع الروابط فى هذه الحالة بحيث تتجه من مركز رباعى سطوح صحيح * إلى رؤوسه وتساوى زاوية رباعى السطوح ١٠٩٫٢٨° . ومن الممكن هنا أيضاً أن تنحرف الزاوية التكافؤية إلى حد ما عن قيمتها السابقة وذلك تحت تأثير العوامل المشار إليها أعلاه .

إن كل ما جرى ذكره ينطبق على الروابط البسيطة فقط . أما فى المركبات ، التى يشكل الكربون فيها رابطة ثنائية ورابطتين بسيطتين ، كما هو الحال فى الأثيلين ، فاننا نشاهد ، فى حال علم وجود أية مؤثرات تجعل الأمر أكثر تعقيداً ، أن جميع الروابط الثلاثة تقع فى مستو واحد حيث تبلغ الزاوية بين كل رابطتين ١٢٠° (شكل ١٤) . وعندما يشكل الكربون رابطة ثلاثية وأخرى بسيطة أو رابطتين ثنائيتين ، فإن الزاوية بين الروابط تساوى ١٨٠°. وهذا يعنى أن الرابطتين المذكورتين والذرات الثلاثة تقع جميعاً على خط مستقيم واحد ، الأمر الذى نشاهده مثلا عند الجزيئين O=C=O و S=C=S (أنظر الجدول ٥) أو عند الجزىء H-C≡C-H (أنظر الشكل ١٤). يتعين وضع الذرات فى الجزيئات المتعددة الذرات ، وخاصة فى المركبات العضوية ، بنفس المعايير أو النسب السابقة . ففى السلسلة الكربونية المفتوحة العائدة لايدروكربون أليفاتى ما ، والتى تشكل الهيكل الأساسى للجزىء كله ، لاتقع ذرات الكربون على خط مستقيم واحد بل على خط متعرج وذلك طبقا للزاوية الكائنة بين اتجاهات الروابط التكافؤية . أما فى السلاسل الأيدروكربونية الأطول فقد يلتف هذا الخط المتعرج حول خط مستقيم ما . إلا أنه عند دراسة الشكل الفراغى لهذه الجزيئات

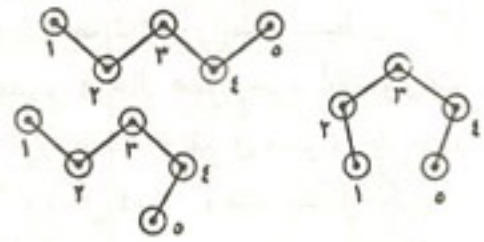


الشكل (١٤) اتجاه الروابط التكافؤية فى جزيئات الاثيلين والاسيتيلين .

* رباعى السطوح الصحيح عبارة عن هرم ثلاثى الأوجه . وتكون أوجهه الجانبية الثلاثة وقاعدته على شكل مثلثات متساوية الاضلاع . وهو ممثل على الشكل ٣٩ .

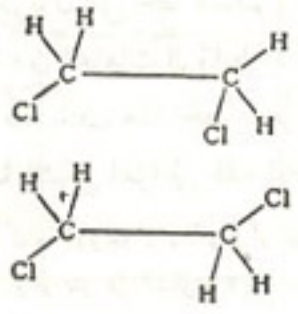
ينبغى الأخذ بعين الاعتبار أن قسما من الجزىء فيها يستطيع ، بهذه الدرجة أو تلك ، أن يدور بالنسبة للقسم الآخر حول خط أية رابطة بسيطة (وليست رابطة مضاعفة) .

إن النواة البنزينية فى المركبات العطرية ذات بنية مستوية وهى عبارة عن سداسى منتظم تبلغ الزاوية بين كل زوج من الروابط التكافؤية فيه ١٢٠°.



الشكل (١٥) بعض الأوضاع الممكنة للذرات الكربون فى جزىء n – بنتان .

يمكن أن يدور قسم من الجزىء بالنسبة للقسم الآخر (شكل ١٥) حول خطوط الروابط الإسهامية البسيطة فى الجزيئات المتعددة الذرات. وينجم هذا الدوران عن الحركة الحرارية للجزيئات ، وهو فى أغلب الأحيان لايكون حرا بل يتعرض لبعض المضايقات الناجمة إما عن التأثير المتبادل بين أقسام الجزىء التى تحمل شحنات ، أو عن أسباب أخرى لم تتوضح بعد . ولقد اتفق على القول بأنه يحدث فى هذه الحالات كبح للدوران، وأن هناك حائلا طاقيا ما يكبح هذا الدوران. فمثلا تعادل قيمة الحائل الطاقى عند ١ ، ٢ – ثنائى كلور إيثان حوالى ٥ كيلو سعر . ويمكن أن نتصور حالتين مميزتين وسطيتين لجزىء ثنائى كلور إيثان عندما يدور قسم منه حول الآخر : فالوضع الأول



الشكل (١٦) الأوضاع الفسية المختلفة للذرات فى جزىء ثنائى كلور ايثان :
أ – الوضع سيس ،
ب – الوضع ترانس.

(شكل ١٦ ، أ) يرمز إلى الحالة التى تكون فيها ذرات الكلور أقرب ما يمكن من بعضها البعض (الشكل – سيس). أما الوضع الثانى المعاكس (شكل ١٦ ،ب) ، فينشأ عندما تكون هذه الذرات أبعد ما يمكن عن بعضها البعض (الشكل – ترانس) .

وبالنظر الى قطبية الرابطة C-Cl فإن ذرات الكلور تتدافع فيما بينها مما يجعل الشكل – سيس أقل ثباتا وأقل احتمالا من الشكل – ترانس . ولكى يمر الجزىء أثناء دورانه عبر الوضع – سيس يجب أن يتغلب على الحائل الطاقى . ولهذا السبب يصبح الدوران غير منتظم ويقضى الجزىء عندئذ فى الوضع – ترانس فترة أطول منها فى الوضع – سيس . ويسوى هذا الاختلاف تدريجيا كلما ارتفعت درجة الحرارة . هذا وتؤكد التجربة صحة ذلك كما تسمح بإقرار وجود الحالات الوسطية .

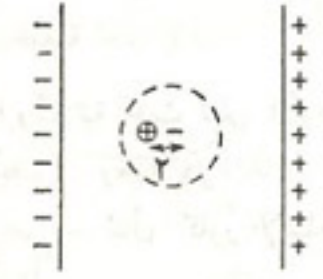
وعند وجود حوائل طاقية تفصل الأوضاع المختلفة للذرات فى الفراغ يتعذر الانتقال بين هذه الأوضاع . وتطلق تسمية المتطابقات (conformations) على الأوضاع الفراغية المختلفة للذرات فى الجزىء ، وتنشأ هذه الأوضاع أثناء الدوران حول رابطة احادية ، وتستطيع البقاء فترات زمنية معينة (أى أنها توافق قيما صغرى معينة للطاقة) . وفى الوقت الحاضر تم تعيين أطياف المتطابقات المستقلة فى حالات عديدة . إلا أن فصل مثل هذه « الايسومرات الدوارة» يكاد يصعب تحقيقه حتى ولو كانت الحوائل الطاقية غير عالية (وربما يتيسر ذلك فى مجال درجات الحرارة المنخفضة جدا) .

لا يحدث الدوران حول الروابط الثنائية والثلاثية حيث تعبر الأوضاع المختلفة للذرات عن أيسومرات مختلفة أيضا . وهذا هو الحال مثلا عند سيس – ثنائى كلور الايثيلين وترانس – ثنائى كلور الإيثيلين .

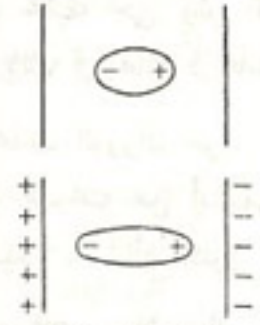
بند ٢٣ – **الاستقطاب** : اذا وضعت مادة ما فى مجال كهربائى خارجى فإن ذرات أو جزيئات أو أيونات هذه المادة تتعرض تحت تأثير هذا

المجال لتغيرات من هذا النوع أو ذاك تنضوى جميعها تحت تسمية مشتركة هى الاستقطاب . وهنا تدخل أيضا مسألة انزياح الالكترونات بالنسبة لنواة الذرة (الاستقطاب الالكترونى P_e) والانزياح النسبى للذرات نفسها التى تشكل الجزىء (الاستقطاب الذرى P_a) وكذلك توجيه الجزيئات القطبية فى الفراغ حسب اتجاه المجال (الاستقطاب الموجه P_o) . ويجتمع كل من الاستقطاب الالكترونى والذرى تحت إسم الاستقطاب المشوه ($P_d = P_e + P_a$) نظرا لأنهما يسببان تشوه الجزىء . أما المقدار ، المعبر عن قدرة الجزيئات أو الذرات أو الايونات ذات النوع المعين على القيام بمثل هذا التشوه ، والمنسوب إلى وحدة جهد المجال الخارجى ، فيدعى بالقابلية على الاستقطاب.

يحدث الاستقطاب الألكترونى فى أية ذرة أو أيون أو جزىء تحت تأثير المجال الكهربائى . وكما هو واضح على الشكل ١٧ ، فإن الألكترون ، حتى ولو كان فى أبسط ذرة ، كذرة الايدروجين مثلا ، يتعرض تحت تأثير مجال كهربائى خارجى لانزياح موافق ويدور حول المركز الواقع على مسافة معينة l من نواة الذرة . ويسبب انزياح الالكترون هذا استقطاب الذرة ، وهو يزداد كلما ازداد جهد المجال الكهربائى الخارجى . وبصورة مماثلة يحدث انزياح الالكترونات فى الذرات الأكثر تعقيداً . وقد تكون هنا درجة انزياح الالكترونات المختلفة فى الذرة غير متساوية بوجه عام بحيث أن الالكترونات الاضعف ارتباطاً بالذرة سيكون انزياحها أكبر .



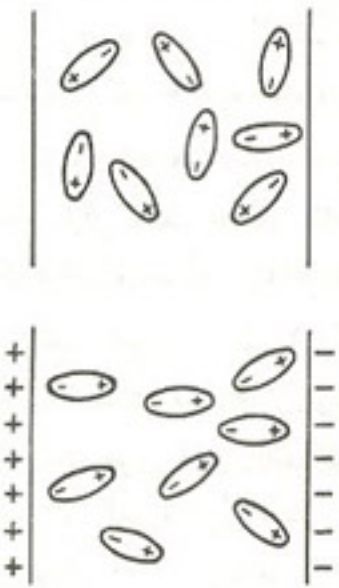
الشكل (١٧) استقطاب ذرة الايدروجين فى مجال كهربائى ثابت .



الشكل (١٨) الاستقطاب الذرى للجزيئات فى مجال كهربائى ثابت .

يمكن أن يحدث الاستقطاب الذرى فى الجزيئات أو الأيونات المعقدة فقط . ومن الأسهل دراسته فى مثال جزىء قطبى ما . وكما هو واضح على الشكل ١٨ ، فإن ذرات مثل هذا الجزىء التى تتمتع بشحنة مختلفة بالإشارة تتعرض تحت تأثير مجال كهربائى خارجى لانزياح فى اتجاهات متعاكسة . وهذا ما يسمى بالاستقطاب الذرى . فى المثال المذكور أعلاه يسبب تأثير المجال ازدياد قطبية الجزىء . أما فى الجزيئات الاكثر تعقيدا فقد يؤدى هذا الأثر إلى خفض القطبية أو إثارة (حث) القطبية فى الجزيئات غير القطبية .

لايحدث الاستقطاب الموجه للجزيئات إلا فى المواد التى تكون جزيئاتها قطبية . وهو يتلخص فى أن مثل هذه الجزيئات تسعى تحت تأثير المجال الكهربائى إلى التوضع فى الفراغ كما هو واضح على الشكل ١٩ . وتؤدى الحركة الحرارية للجزيئات إلى توضع هذه الأخيرة بدون ترتيب فى الفراغ . ولهذا فإن الاستقطاب الموجه يتناقص دوما بارتفاع درجة الحرارة ، وذلك خلافا لنوعى الاستقطاب المشوه اللذين لا يرتبطان بدرجة الحرارة. ومن الواضح أن الاستقطاب الموجه سيزداد كلما اشتدت قطبية الجزىء.



الشكل (١٩) الاستقطاب الموجه فى مجال كهربائى ثابت.

إن الجزيئات مثلها مثل الذرات والأيونات قد تتعرض لتأثيرات مماثلة ليس فقط عند تطبيق مجال كهربائى خارجى على المادة بل وعندما تتبادل التأثير فيما بينها أيضا . فمثلا عندما يتفاعل أيونان مع بعضهما يحدث دائما لهما تشوه ما ناجم عن المجالات الكهربائية التى تحدثهـا شحنات أيون آخر . ولهذا السبب فإن جزيئات المـاء عندما تتفاعل مع

الأيون الموجود فى المحلول ، والذى يخلق حول نفسه مجالا كهربائيا شديدا، فانها لاتتوجه بالقرب من الأيون ، تحت تأثير هذا المجال ، وحسب اتجاهه، فحسب بل وتتعرض للتشوه أيضا نظرا لأن احدى نهايتيها تنجذب من قبل الايون بينما تتباعد النهاية الأخرى عنه . وعندئذ تزداد قطبية هذه الجزيئات وتصبح قادرة على الارتباط ارتباطا أوثق مع الجزيئات القطبية الأخرى وخاصة مع جزيئات الماء الأخرى . وفى جزيء الكلوروفورم أيضا تتمتع ذرات الكلور بشحنة من نفس النوع (سالبة) وتتدافع فيما بينها بحيث يغير ذلك إلى حد ما من وضعها حول الذرة الكربونية . إلى جانب هذه التأثيرات التى تستغرق فترة معينة ، هناك دور لا بأس به تلعبه تلك التأثيرات اللحظية التى تتبادلها الجزيئات أو الذرات أو الأيونات عند تصادمها الذى يحدث أثناء الحركة الحرارية العادية .

وفى جميع هذه التأثيرات يزداد الأثر الاستقطابى للايون كلما ازدادت شحنته وقل نصف قطره . فقابلية الاستقطاب هى أكبر عند الأيونات التى تكون الكترونانها أقل ارتباطا بالنواة .

تحتل التغيرات التى تطرأ على حالة الجزيئات والذرات والايونات مكانا خاصا فى هذا المجال . وهى تنجم عن المجالات الكهربائية المتغيرة التى تنشأ لدى مرور اهتزازات كهربائية مغنطيسية عبر المادة . وسنتوقف هنا عند تأثير الضوء المرئى فقط . إن تردد اهتزازات هذا الضوء كبير جدا (حوالى 10^{15} ترددات فى الثانية) . ولهذا فإن الاستقطاب الذرى والاستقطاب الموجه لايظهران فى هذه الحالة نظرا لأن الذرات لا تستطيع الاهتزاز بهذه السرعة . أما الالكترونات باعتبارها جسيمات تتمتع بكتلة أصغر بكثير من كتلة الذرات فإنها تتأثر باهتزازات الضوء المرئى . هذا وإن التباين فى سرعة مرور الضوء فى أوساط مختلفة ، والذى يعبر عنه بمعامل الانكسار للمادة ، مرتبط ارتباطا مباشرا بهذه الظاهرة .

بند ٢٤ — عزم ثنائى القطب والبنية القطبية للجزيئات : يمكن أن تتوزع الشحنات الكهربائية توزعا غير منتظم بين الذرات فى الجزيء . فقد تتمركز

الشحنات الموجبة فى قسم من الجزيء بينما تسيطر الشحنات السالبة فى القسم الآخر . إن مثل هذه القطبية تنعكس على العديد من خواص الجزيئات .

تطلق تسمية ثنائى القطب (dipole) على مجموعة مؤلفة من شحنتين كهربائيتين $+e$ و $-e$ متساويتين بالقيمة ومتعاكستين بالإشارة وتبعدان عن بعضهما مسافة قدرها h . أما ناتج ضرب قيمة الشحنة e بالمسافة بين الشحنتين فيسمى بعزم ثنائى القطب ويرمز له عادة بـ $\mu = eh$.

يعبر عادة عن قيمة عزم ثنائى القطب للجزيئات بوحدات كهربائية ساكنة مضروبة بالسنتيمتر $\text{dyne}^{1/2}.\text{cm}^2$. وتساوى شحنة الالكترون الواحد $٤,٨٠٢٩٨ \times ١٠^{-١٠}$ وحدة كهربائية ساكنة ، كما تبلغ المسافة بين نوى الذرات المتجاورة فى الجزيء $1 \div 4\text{Å}$ أى أنها بحدود 10^{-8} cm . ينتج من ذلك أن التعبير عن عزم ثنائى القطب للجزيئات بهذه الوحدات يعطى قيما من المرتبة $١٠^{-١٨}$. لذا يعبر عنه أحيانا بوحدة أصغر ١٨١٠ مرة من الوحدة السابقة ، أى أنها تساوى 10^{-18}e.s.u.cm ، وتسمى بالديباى debye (ويرمز لها بـ D) .

ولقد تم تجريبيا فى الوقت الحاضر تعيين عزوم ثنائيات الأقطاب لعدد كبير من المواد المختلفة ، وتسمح المعطيات الناتجة بتكوين صورة عامة حول البنية القطبية للجزيئات .

وبوجه عام ، يجب التمييز بين قطبية الجزيء ككل وقطبية الروابط الموجودة فيه كل على حدة . وينطبق هذان المفهومان فى حالة الجزيئات ثنائية الذرات . وبتحليل المعطيات التجريبية المتوفرة لدينا ، يمكن التأكيد على أن الجزيئات ثنائية الذرات المؤلفة من ذرتين متساويتين لا تكون قطبية لأن الزوج الالكترونى الذى يربطهما يقع فى وضع متناظر بالنسبة لهما ، ويكون فيها $\mu = 0$. أما الجزيئات ثنائية الذرات المؤلفة من ذرتين مختلفتين فتعتبر فى أغلب الحالات جزيئات قطبية بهذه الدرجة أو تلك . وعلى العموم تزداد قطبية الرابطة كلما ازداد الفرق فى كهرسلبية العناصر وبالتالى كلما

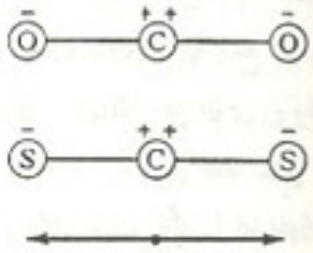
أصبح توزع الزوج الالكتروني الرابط بين هذه الذرات أقل تناظرا . ويجب أن تأخذ القطبية أكبر قيمة لها عندما تكون الرابطة أيونية بحته وفى حال تساوى الظروف الأخرى . وعلى كل حال نستطيع القول بأنه لاتوجد علاقة بسيطة بين عدم التناظر فى توزع الزوج الالكتروني وعزم ثنائى القطب ذلك لأن عدم التناظر هذا يعتمد فقط على مقدار شحنة الذرات فى الجزىء فى حين يتعلق عزم ثنائى القطب ، بالاضافة لذلك ، بالمسافة بين هذه الذرات .

تتوقف القطبية فى الجزيئات المتعددة الذرات على قطبية كل رابطة من الروابط فيها وبالوضع النسبي لهذه الروابط فى الجزىء . ومن الواضح أنه عندما لايحتوى الجزىء المتعدد الذرة على روابط قطبية ، فإن هذا الجزىء ككل لن يكون قطبيا . وفى حال وجود رابطة قطبية واحدة ، فإن قطبية هذه الرابطة هى التى تعين قطبية الجزىء بأكمله . وعندما توجد رابطتان قطبيتان أو أكثر فان قطبية الجزىء تتوقف أيضا على الوضع النسبي لهذه الروابط . وبما أن عزم ثنائى القطب عبارة عن قيمة مرتبطة باتجاه معين لذا فإن عملية جمع العزوم ثنائية الاقطاب للروابط من أجل تعيين عزم ثنائى القطب للجزىء كله يجب أن تتم حسب قواعد جمع الكميات الموجهة (vectors). وستتوقف النتيجة على التناظر فى وضع هذه الروابط فى الجزىء فقد يكافىء بعض العزوم البعض الآخر وحتى أنه قد يحدث تكافؤ بين هذه العزوم كلها . ويساوى عزم ثنائى القطب عند الجزيئات المبنية بشكل متناظر تماما الصفر حتى ولو كانت الروابط الموجودة فيها قطبية .

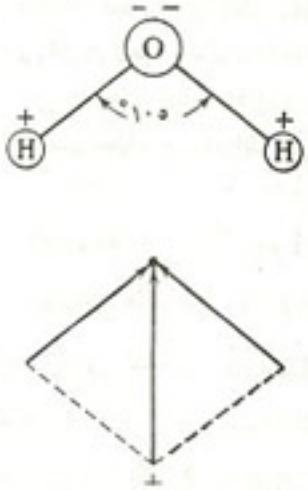
سنستعرض كمثال على ذلك الجزيئات CO_2 و CS_2 . تقع الرابطتان الثنائيتان للذرة الكربونية على خط مستقيم واحد كما أن بعد كل ذرة من الذرتين المتشابهتين عن الذرة الكربونية واحد* ،أى أن لهذه الجزيئات بناء متناظر تماما (شكل ٢٠) . وعلى هذا ، فبالرغم من أن كلا من الرابطتين C=O و C=S تتمتع ببعض القطبية إلا أن الجزىء ككل لن يكون قطبيا

* يمثل الشكلان ٢٠ و٢١ الوضع النسبى فقط للنوى الذرية عند العناصر ، ولكنهما لا يعبران عن نسب المسافات بين النوى وعن حجوم الذرات أيضا .

نظرا لتكافؤ عزوم ثنائى القطبين للروابط تكافؤا كاملا فيما بينها . ولقد أمكن بطريقة تجريبية تعيين قيمة عزم ثنائى القطب لهاتين المادتين ، إذ تبين أنه يساوى الصفر $\mu = 0$ الأمر الذى يؤيد هذه التوقعات ويؤكد تماما تناظر بنية هذين الجزيئين . إن تكافؤ عزوم ثنائى القطبين للروابط منتشر على نطاق واسع بين الايدروكربونات . فالرابطة C—H ذات قطبية ضعيفة جدا ويساوى عزم ثنائى القطب فيها حوالى $0{,}4 \times 10^{-18}$ ، كما تتمتع المجموعة الميثيلية كلها بنفس العزم السابق ، وهذا نرى فى جميع الايدروكربونات المشبعة أن هذه العزوم تكافىء بعضها البعض مهما كان بناء جزيئات هذه الايدروكربونات .



الشكل (٢٠) بنية جزيئات CO_2 و CS_2. تظهر فى الاسفل محصلة المتجهين

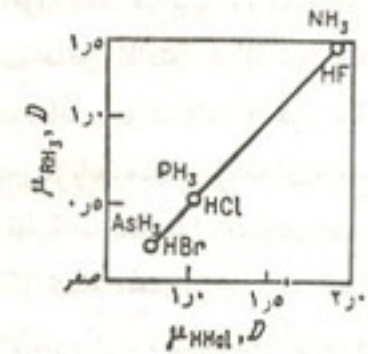


الشكل (٢١) البنية القطبية لجزىء الماء H_2O. تظهر فى الأسفل محصلة المتجهين .

عندما يكون بناء الجزىء غير متناظر فإنه لن يحدث تكافؤ بين عزوم الروابط الموجودة فيه . إذ نرى مثلا أن الجزىء H_2O ذو بنية غير خطية (شكل ٢١) كما أن الرابطة H—O فيه شديدة القطبية . ولهذا السبب ، فإن عزم ثنائى القطب للجزىء H_2O كله ذو قيمة عالية . هذا وينطبق كل ما ذكرناه فى حالة H_2O على الجزىء NH_3 .

تسمى الجزيئات والروابط التى تتمتع بتوزع غير متناظر للشحنات الكهربائية بالجزيئات والروابط القطبية . أما عزم ثنائى القطب فى الجزيئات القطبية فلا يساوى الصفر .

ترتبط عزوم ثنائيات الأقطاب لجزيئات المركبات اللاعضوية المتشابهة من حيث التركيب ارتباطا قانونيا بوضع العناصر المناظرة فى التصنيف الدورى. ويمثل الشكل ٢٢ العلاقة المتبادلة بين عزوم ثنائيات الأقطاب للجزيئات NH_3 وPH_3 وAsH_3 والجزيئات HF و HCl و HBr . وسندرس بالتفصيل البنية القطبية لجزيئات الماء .

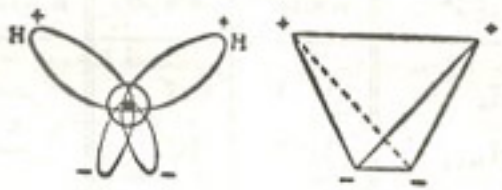


الشكل (٢٢) العلاقة بين عزوم ثنائيات الأقطاب للجزيئات NH_3 وPH_3 وAsH_3 وعزوم ثنائيات الأقطاب لجزيئات هالوجينات الايدروجين (حسب معطيات م . كارابتيانتس)

تساوى المسافة بين نوى ذرات الايدروجين والاكسيجين فى جزيئات الماء الموجودة فى حالة حرة (وغير مثارة) 0.9568 Å كما تبلغ الزاوية بين اتجاهات الروابط ١٠٥°٠٣' ، ومن هنا فان المسافة بين نوى ذرات الايدروجين تساوى 1.54 Å . أما فى حالات الماء الأخرى فقد تتغير إلى حد ما هذه البارامترات المتعلقة بجزيئاته وذلك تحت تأثير تفاعلها مع الجزيئات أو الأيونات المجاورة . إذ نرى فى بلورات الجليد مثلا أن الزاوية المذكورة بين اتجاهات الروابط تقترب من زاوية رباعى السطوح ١٠٩°٢٨' أما المسافات بين نوى ذرات الايدروجين والاكسيجين فتزداد حتى 0.99 Å . وفى حالات الماء الأخرى تحدث للجزيئات تشوهات مختلفة وخاصة تحت تأثير المجال الكهربائى الناشىء عن الأيونات (الموجودة فى المحلول المائى وفى الطبقة السطحية لبلورات الجسم الصلب الذى يلامس الماء) . وبالنظر إلى حركة الجسيمات الحرارية فان هذه التأثيرات لا تبقى ثابتة مع الزمن بل تتغير دوما من حيث الشدة والإشارة . وقد تتغير قطبية جزيئات الماء تغيراً ملموسا تحت تأثير مجال كهربائى خارجى (تخلقه الأيونات المجاورة مثلا) إذ تزداد خاصة من جراء ذلك . كما يحدث استقطاب إضافى للجزيئات .

6—742

إن توزع الالكترونات (بناء الغمامة الالكترونية) فى جزيئات الماء يمكن تصوره كما هو موضح على الشكل ٢٣ . فجزىء الماء مؤلف من ثلاث نوى



شكل (٢٣) بناء جزىء الماء

ذرية وعشرة الكترونات . ويقع الزوج الالكترونى الأول (الالكترونات 1s) لذرة الاكسيجين (ممثل بدائرة على الشكل) على مسافة قريبة من نواة هذه الذرة . أما الازواج الأربعة الأخرى، فتشكل غمامات الكترونية ممتدة باتجاه رؤوس رباعى السطوح الاربعة . ويرتبط اثنان من هذه الازواج بنواتى الذرتين الايدروجينيتين حيث تسبغ على راسى رباعى السطوح المناظرين شحنة موجبة . أما الزوجان الآخران ، فيشكلان على الرأسين الباقين شحنة سالبة . ويمكن أن نقبل ، على الأقل من أجل جزيئات الماء الموجودة فى بلورات الجليد ، أن المسافة بين كل رأس من رؤوس رباعى السطوح ونواة ذرة الأكسيجين واحدة وتبلغ 0.99 A°، وأن رباعى السطوح هذا يمكن اعتباره كرباعى سطوح منتظم .

إن قطبية جزيئات الماء العالية هى من الاسباب التى تجعل الماء شديد الفعالية أثناء العديد من التفاعلات الكيميائية . وتعود إليها أيضاً قيمة التفكك الالكتروليتى للاملاح والحموض والقواعد فى الماء كما وترتبط بها ذوبانية الالكتروليتات فى الماء ، وندرج فى الجدول ٦ قيم عزوم ثنائيات الاقطاب لبعض المواد . إذ نرى فى الايدروكربونات الحاوية على رابطة ثنائية أو بالأحرى رابطة ثلاثية أنه من الممكن عدم حدوث تكافؤ كامل بين عزوم ثنائيات الأقطاب للروابط وبالتالى فقد يكون عزم ثنائى القطب لهذه الجزيئات صغيراً .

الجدول ٦

عزوم ثنائيات الاقطاب ($dyne^{1/2} \cdot cm^2$) لبعض الجزيئات

الجزىء	$\mu \times 10^{18}$	الجزىء	$\mu \times 10^{18}$	الجزىء	$\mu \times 10^{18}$
Cl_2	صفر	CsI	١٠,٢	C_2H_6	صفر
I_2	صفر	HCl	١,٠٣	C_nH_{2n+2}	صفر
N_2	صفر	H_2O	١,٨٤	$CHCl_3$	١,٠٢
CO_2	صفر	SCl_2	٠,٦	CH_3OH	١,٦٨
CS_2	صفر	SO_2	١,٦٠	CH_3COOH	١,٧٣
CCl_4	صفر	As_6Cl_3	٢,١	C_6H_6	صفر
SF_6	صفر	NH_3	١,٤٦	$C_6H_5CH_3$	٠,٣٧

تؤثر البنية القطبية للجزيئات على العديد من الخواص . إذ نرى على وجه الخصوص مثلا أن وجود ثنائى القطب فى الجزىء يؤدى إلى جعل الأوضاع المعينة لأحد الجزيئات بالنسبة للجزىء الآخر أكثر ثباتا بالمقارنة مع الأوضاع الأخرى ، الامر الذى لانشاهده عند الجزيئات اللاقطبية . وعندما يقع طرف الجزىء ذو الشحنة الموجبة بالقرب من الطرف ذى الشحنة السالبة والعائد لجزىء آخر ، فإن التجاذب المتبادل بين الجزيئين يشتد بنتيجة التأثير الاستاتى الكهربائى . وتتكون بين الجزيئات مايسمى بالرابطة بين ثنائيات الأقطاب . وتكون التأثيرات الناجمة عن هذا الوضع شديدة إلى درجة كافية بحيث تؤدى فى حالة المواد الشديدة القطبية إلى نشوء رابطة مشتركة بين الجزيئات أى أنها تؤدى إلى ضمها (تجمعها association) وكأنها على شكل معقدات .

وكمثال آخر على تأثير البنية القطبية للجزيئات على خواص المادة يمكن أن نذكر ظاهرة التفكك الالكتروليتى المعروفة جيداً. وهنا أيضاً يلعب التأثير المتبادل بين جزيئات المذيب (وخاصة الماء) القطبية وجزيئات الألكتروليتات الشديدة القطبية دورا لابأس به .

وبدرجة أقوى ، تحدث تأثيرات متبادلة مماثلة بين الأيونات والجزيئات القطبية (**الرابطة بين الأيون وثنائى القطب**) . **كما أن العديد من خواص** محاليل الالكتروليتات يتوقف كليا على هذا التأثير المتبادل بين جزيئات المذيب والأيونات الموجودة فى المحلول . وبالنتيجة تتجمع جزيئات المذيب قرب الايون وتشكل حوله مايشبه الغلاف ، الذى يسمى بوجه عام بغلاف التذاوب أو غلاف الاماهة فى الحالة الخاصة بالمحاليل المائية (البند ١٥٦) . وتلعب مثل هذه التأثيرات المتبادلة دورا فى تشكيل الايدرات البلورية لمختلف الأملاح أو المركبات الأخرى . كما أن الاستقطاب المتبادل بين الجسيمات يلعب دورا كبيراً فى هذه العمليات .

بند ٢٥ ــ أيون الايدروجين والرابطة الايدروجينية : إن تطور معارفنا حول بناء وخواص الجزيئات أدى الى اكتشاف نوع خاص آخر للرابطة سواء بين الذرات التابعة لجزيئات مختلفة أو بين ذرات الجزئ ، الواحد . وهذه هى الرابطة عن طريق ذرة الايدروجين .

سنتعرض مقدما لبعض الخواص المميزة التى يتصف بها ايون الايدروجين الموجب H^+ . تتمتع ذرة الايدروجين بخاصة تميزه عن جميع الذرات الاخرى وهى أنه عندما يعطى الكترونه يصبح على شكل نواة بدون الكترونات ، أى على شكل جسيم قطره أصغر بآلاف المرات من قطر الذرات الاخرى. وعلاوة على ذلك فانه بالنظر إلى عدم وجود الكترونات عند الايون H^+ فان هذا الاخير لايتعرض لدفع من قبل الطبقة الالكترونية العائدة لذرة أو أيون آخر ، بل على العكس **فان هذه الطبقة تجذبه إليها . ويسمح له ذلك بالاقتراب أكثر فأكثر** من الذرات الاخرى والدخول فى تفاعل مع الكتروناتها (حتى أنه قد يدخل فى طبقتها الالكترونية) . ولهذا لايبقى أيون الايدروجين H^+ ، فى السوائل ، على شكل جسيم بل يرتبط غالبا مع جزيئات مواد أخرى. فهو يرتبط فى الماء بالجزيئات H_2O مكونا الايون H_3O^+ الذى يسمى بأيون الايدرونيوم (hydronium ion) كما يرتبط مع جزىء النشادر مكونا الايون NH_4^+ الذى يدعى أيون الامونيوم و . . الخ .

ننتقل الآن إلى قضية الرابطة الايدروجينية. إن هذه القدرة على الانضمام عند ذرة الايدروجين قد لاتكون على درجة واحدة فى مختلف مركباته. فهى تكون أشد ما يمكن عندما يعطى الكترونه كلية أى أن هذا يحدث أولاعندما توجد ذرة الايدروجين فى حالة أيون موجب H^+ وعندما ترتبط بذرة عنصر من العناصر الأشد كهرسلبية وبالدرجة الأولى مع ذرات الفلور والأكسيجين وبدرجة أقل مع ذرات الكلور والنتروجين. وبالمقابل، فان هذه القدرة عند ذرة الايدروجين لن تظهر أبداً فى حالة الرابطة اللاقطبية أو الضعيفة القطبية (مع الكربون أو السليكون أو غيرها) ولاسيما عند ارتباطه بعناصر أقل كهرسلبية كالفلزات (ايدريدات الفلزات).

تتشكل الرابطة الايدروجينية وكأن هناك تكافؤاً ثانيا (ثانويا) عند الذرة الايدروجينية تظهره بالنسبة للذرات السالبة جدا (فى الحالة المدروسة) وذلك عندما يربطها تكافؤها الاساسى مع ذرة سالبة جداً أيضاً فى الجزىء المعنى.

وفى الحالات التى تكون فيها هذه القدرة كبيرة جداً تستطيع ذرة الايدروجين أن تتفاعل مع الكترونات ذرة أخرى تفاعلا شديداً يؤدى إلى تشكل رابطة متينة جداً بين الذرتين (تزيد طاقة ارتباطها عن ٥ — ٧ كيلو سعر / مول). وقد تظهر هذه الرابطة بوضوح فى الاطياف. الا أنها مع ذلك أضعف بكثير من الرابطة الكيميائية العادية (التى تعادل طاقتها حوالى ٣٠—١٠٠ كيلو سعر /مول). وتنشأ الرابطة الايدروجينية من جراء التأثير المتبادل بين ثنائيى القطب فى رابطتين قطبيتين جدا وتنتميان إلى جزيئين مختلفين (أو إلى جزىء واحد)، وهى تشتد كثيراً بسبب الاستقطاب المتبادل بين الروابط والناجم عن خصائص ذرة الايدروجين المذكورة أعلاه. ومن ناحية أخرى فان تشوه الجزيئات، الذى يسببه تشوه الرابطة الايدروجينية، يساعد فى الحالات الموافقة على تشكيل روابط من النوع المانح والمتقبل للالكترونات.

تكون هذه القدرة عند ذرة الايدروجين المرتبطة بذرات الفلور أو الاكسيجين فى أعلى درجاتها الممكنة. وبنتيجة ذلك تتمتع جزيئات فلوريد الايدروجين والماء بقدرة واضحة جداً على الارتباط بجزيئات

أخرى مكونة بذلك جسيمات أكثر تعقيداً هى المعقدات (يمكن أن تنسب إليها بعض الايدرات البلورية). وبالاضافة لذلك تظهر تجمعات كثيرة من جزيئات فلوريد الايدروجين أو الماء وهى فى حالتها النقية أيضا. إذ تعود ظاهرة التجمع فى هذه الحالات إلى الرابطة الايدروجينية بالذات.*

وفى محاليل الالكتروليتات المائية تخضع جزيئات الماء المتفاعلة مع الايونات لاستقطاب إضافى ناجم عن تأثير هذه الايونات عليها. وبنتيجة ذلك تزداد قدرة هذه الجزيئات على تشكيل روابط ايدروجينية مع جسيمات أخرى وخاصة مع جزيئات أخرى من الماء.

إن القدرة على الارتباط بجزيئات أخرى تحفظها بدرجة أقل ذرة الايدروجين المرتبطة بذرات النتروجين أو الكلور. وعلى أية حال. فقد رأينا فى البند ٢٠ أن درجة قطبية الرابطة لاتتعلق بنوع الذرة التى ترتبط بها مباشرة الذرة المعنية فحسب بل وتتعلق أيضا بنوع الذرات المرتبطة بالذرة الاولى بواسطة تكافؤات أخرى. وهكذا نرى أن ذرة الايدروجين المرتبطة بالاكسجين أو النتروجين تصبح أكثر قدرة على تشكيل رابطة ايدروجينية عندما تكون ذرات الأكسجين أو النتروجين مرتبطة بواسطة تكافؤها الآخر بعنصر أكثر كهرسلبية. وحتى أن ذرة الايدروجين المرتبطة بالكربون يمكن أن تملك القدرة على تشكيل رابطة أيدروجينية عندما تشبع تكافؤات الكربون الاخرى بذرات شديدة الكهرسلبية أو بمجموعات ذرية مناظرة (كالكلوروفورم وخماسى كلور ايثان مثلا). وفى الختام نشير إلى أن الرابطة الايدروجينية هى ظاهرة طبيعية عند كل الحالات التجمعية للمادة. فهى لاتتكون بين الجزيئات المتشابهة فحسب بل وبين الجزيئات المختلفة

* تلعب قدرة جزيئات الماء على تفاعلات الضم دورا هاما عند تفاعل الماء مع مواد كثيرة. ولقد شاهدنا ذلك أثناء دراسة أنواع الروابط المختلفة، كالروابط المانحة والمتقبلة للالكترونات، والروابط بين الايونات وثنائيات الأقطاب، والروابط بين ثنائيات الأقطاب. ونشاهده هنا عند دراسة الرابطة الايدروجينية. إن جميع هذه الانواع مرتبطة فيما بينها كما أننا قد تصادف غالبا أشكالا وسطية بين الاشكال المألوفة، التى يظهر فيها هذه الروابط، وخاصة عندما يكون نسب الرابطة المدروسة إلى هذا النوع أو ذاك شرطيا أصلا.

أيضا . وقد تتشكل أيضا بين أقسام مختلفة فى الجزىء الواحد (الرابطة الايدروجينية داخل الجزىء) . وأكثر الروابط الايدروجينية انتشاراً هى الرابطة بين الجزيئات الحاوية على مجموعات ايدروكسيلية OH .

بند ٢٦ ـــ الطاقة الذرية لتشكل الجزيئات وطاقة الروابط: تعرف طاقة التشكل الذرية بأنها كمية الطاقة المنطلقة عندما يتشكل من الذرات الحرة للعناصر مول واحد من المادة المعنية .

فمن أجل الجزيئات ثنائية الذرة تساوى طاقة التشكل الذرية عدديا طاقة الرابطة بين الذرتين . وهكذا فان طاقة الرابطة HBr يجب أن تساوى عدديا كمية الطاقة المنطلقة أثناء التفاعل $H + Br = HBr$.

نرى بسهولة أن كمية الطاقة هذه تختلف عن كمية الطاقة المنطلقة عند تشكل HBr من الايدروجين الغازى والبروم السائل حيث يكون كل منهما فى حالته الطبيعية ، أى على شكل جزىء ثنائى الذرة ، وحسب التفاعل التالى :

$$\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Br_2 = HBr$$

وتساوى كمية الطاقة المنطلقة فى هذا التفاعل ٨,٧ كيلوسعر/ مول . فلتعيين طاقة التشكل الذرية ينبغى أن نضيف إلى ٨,٧ كيلوسعر/مول كمية الطاقة المصروفة على تبخير البروم (٣,٧ كيلو سعر لكل ٢ / ١ مول Br_2) وعلى تفكك جزيئات الايدروجين الثنائية الذرة إلى ذرات حرة (٥٢,١ كيلو سعر لكل ٢ / ١ مول H_2) وتفكك جزيئات البروم ثنائية الذرة (٢٣ كيلو سعر لكل ٢ / ١ مول Br_2). وبالنتيجة يمكن تعيين أن هذه الطاقة تساوى :

$E_{H-Br} = 8.7 + 3.7 + 52.1 + 23.0 = 87.5$ (كيلوسعر/مول)

يعطى تعيين هذه الطاقة من المعطيات الطيفية مباشرة القيمة التالية : $E_{H-Br} = 86.7$ (كيلو سعر / مول) .

وتكون هذه الطريقة أكثر تعقيدا فى حالة الجزيئات المتعددة الذرات. وبوجه عام تتعلق طاقة الرابطة بين ذرتين معينتين بتضاعف الرابطة وبطريقة إشباع التكافؤات الاخرى لهذه الذرات أى بنوع الذرات أو المجموعات

الذرية المرتبطة بها . فكلما ازداد تضاعف الرابطة ـ أى انتقالها من الرابطة الأحادية إلى الثنائية فالثلاثية ـ ازدادت دائما وبشكل قوى طاقة الرابطة . وفى حالة الرابطة ذات التضاعف المعين ، فان الاختلافات الضئيلة فى طرق إشباع التكافؤات الأخرى لهذه الذرات تؤثر تأثيراً ضعيفاً على الطاقة المدروسة للرابطة . وبما أن عدد أنواع الروابط فى المركبات العضوية قليل نسبياً (بالمقارنة مع العدد الضخم للمركبات العضوية المعروفة) لذا فان طاقات الرابطة بين ذرتين معينتين موجودتين فى المركبات بحالة تكافؤية واحدة تختلف فى حدود قليلة نسبياً . وهذا مايسمح غالبا بتعيين القيم الناقصة بطريقة تجريبية .

إن الحساب الذى يأخذ بعين الاعتبار الفرق فى طاقات الرابطة عند ذرات الكربون الأولية والثانوية والثالثية (ف . تاتفسكى ١٩٥٣) يعطى نتائج أكثر دقة . بينما نحصل على نتائج أقل دقة عند إهمال التأثير الناجم عن الاختلاف فى إشباع التكافؤات الاخرى لهذا الزوج من الذرات أى عندما نفترض أن طاقة الرابطة بينهما ثابتة . ويتيح ذلك إمكانية تعيين بعض القيم الوسطية لطاقة الرابطة بين ذرتين من هذا النوع مثل C—C و C—H و C=C و C—O وغيرها . وباستخدام القيم الوسطية لطاقات الروابط (الجدول ٧) يمكن أن نعين تقريبياً طاقة التشكل (E_m) لجزيئات نوع معين من الذرات كقيمة جمعية (additive) وذلك عن طريق جمع القيم الوسيطة لطاقات الروابط (E_b) الموجودة فى الجزىء :

$$E_m = \Sigma (n_i E_{bi}) \qquad (II.1)$$

حيث n_i عدد روابط النوع المعين فى الجزىء .

وبالطبع ، فان هذا الطريق لايمكن أن يؤدى إلى نتائج دقيقة . إذ أنه يعطى قيما واحدة من أجل جميع الايدروكربونات الايسومرية فى حين تدل التجربة على أن الفرق فى طاقات تشكلها قد يبلغ عدة كيلو سعر للمول الواحد . ولكننا نرى مثلا أن طاقة الروابط المناظرة هى واحدة عمليا عند

مختلف أفراد السلسلة المتجانسة الواحدة التى تتمتع ببناء متشابه باستثناء الأفراد الاولى من السلسة .

الجدول ٧

القيم الوسطية لطاقات (E_b) بعض الروابط (كيلو سعر/مول)

الرابطة	E_b	الجزىء	الرابطة	E_b	الجزىء
C—H	٩٨,٢	—	Li—Li	٢٦,١	Li_2
C—Cl	٧٨	—	Na—Na	١٨,٣	Na_2
C—C	٨٤,٩	—	K—K	١٢,٧	K_2
C=C	١٤٥	—	Li—H	٥٦,٩	LiH
C≡C	١٩٨	—	Na—H	٤٨	NaH
O—H	١٠٩,٤	—	K—H	٤٢,٨	KH
H—H	١٠٤,٢	H_2	Se—Cl	٥٨,٠	$SeCl_2$
H—Cl	١٠٣,١	HCl	Li—Cl	١١٣,٤	LiCl
H—Br	٨٧,٦	HBr	Na—Cl	٩٨,٥	NaCl
H—I	٧١,٣	HI	K—Cl	١٠١,٨	KCl
Cl—Cl	٥٧,٩	Cl_2	Sn—Cl	٧٧,٥	$SnCl_4$
Br—Br	٤٦,١	Br_2	As—F	١١٥,٧	AsF_3
Br—Cl	٥٢,٢	BrCl	As—F	٩٢,٤	AsF_5
I—Br	٤٢,٥	IBr			

إن التباين فى طاقة وطبيعة الروابط بين ذرتين فى جزيئات مختلف المركبات اللاعضوية أكبر بكثير منه فى جزيئات المركبات العضوية ، ذلك لأن طرق إشباع التكافؤات الأخرى للذرات يمكن أن تكون أكثر تنوعا هنا زد على ذلك أن دقة التعيين بوجه عام أقل منها عند المركبات العضوية . وفى أحيانٍ كثيرة تختلف المعطيات ، التى يقدمها الباحثون ، بعدة كيلو سعر .

غير أن القيم التى يحصل عليها بطرق متشابهة من أجل مواد قريبة من بعضها كالتركيبات المختلفة لنظائر الايدروجين مثلا ، تتمتع بدقة نسبية عالية إلى حد كاف .

وأخيراً يجب الأخذ بعين الاعتبار أن طاقة الرابطة بين الذرات فى الجزىء تختلف عن طاقة الرابطة بين الذرات نفسها عند انفصالها المتتابع . وهكذا فان طاقة الرابطة بين ذرة الأكسجين وكل ذرة من ذرتى الايدروجين فى جزىء الماء واحدة ، ولكنها أقل بقليل من طاقة الرابطة O—H فى الايدروكسيل* .

بند ٢٧ — التجاذب المتبادل بين الجزيئات : إن التجاذب المتبادل بين الجزيئات (ظاهرة التماسك cohesion) ذو طبيعة معقدة . ولقد أدى أكتشاف البنية القطبية للجزيئات (البند ٢٤) إلى إثبات امكانية التجاذب المتبادل بين الجزيئات القطبية وذلك من جراء التأثير الاستاتى الكهربائى بين أجزاء تحمل شحنات مختلفة بالاشارة وتعود لجزيئين . واقترح كل من ن . شيلوف وكيزوم لأول مرة تعليلا للقوى الجزيئية ، وذلك بالاستناد إلى التأثير المتبادل بين ثنائيات الأقطاب .

وضع ديباى نظرية التأثير المتبادل بين الجزيئات القطبية ثم تطورت هذه النظرية فى أعمال ب . ايلين وف . تاراسوف . فالتوجيه المتعاكس المتبادل بين الجزيئات ، والذى يؤدى إلى حدوث تجاذب بينها ، يناظر الحالة الأكثر ثباتا . لذا فإن مثل هذه التراكيب هى السائدة بين الجزيئات بحيث يتغلب التجاذب على الدفع . ويمكن البرهان على أن طاقة التأثير المتبادل بين ثنائيى أقطاب تتناسب طرديا مع جداء عزميهما وعكسيا مع مكعب

* الايدروكسيل جسيم غير ثابت . فى الظروف العادية لا تجوز أبدا مقارنته من هذه الناحية مع جزيئات الماء . إلا أنه بارتفاع درجة الحرارة يتناقص ثبات جزيئات الماء بصورة أقوى منها عند الايدروكسيل . فى مجال درجات الحرارة الواقع حول الدرجة 3500°K ، يصبح تركيز جزيئات الايدروكسيل فى الخليط المتوازن المؤلف من جزيئات الماء ونواتج تفككها الحرارى أكبر من تركيز جزيئات الماء نفسه ، الأمر الذى يتفق مع قيمة أدنى لطاقة رابطة الأيدروجين فيها .

المسافة بينهما . وتساوى هذه الطاقة عند درجات الحرارة المنخفضة :

$$E_{or} = -\frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} \qquad \text{(II.2)}$$

ويجب الأخذ بعين الاعتبار أن الحركة الحرارية عند درجات حرارة أعلى تسبب انخفاضا ملموسا فى إمكانية التوجيه المعين للجزيئات . فإذا أدخلنا هذه الظاهرة بالحسبان نصل إلى المعادلة التالية :

$$E_{or} = -\frac{2}{3}\left(\frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}\right)^2 \frac{1}{kT} \qquad \text{(II.3)}$$

حيث k ثابت بولتزمان ، ويساوى ثابت الغازات العام R مقسوما على عدد أفوجادرو N_A .

إذن تتناقص طاقة التأثير المتبادل بين الجزيئات كلما ارتفعت درجة الحرارة .

إن هذا النوع من التأثير المتبادل بين الجزيئات (القطبية فقط) ، والذى يؤدى إلى حدوث تجاذب فيما بينها ، يدعى بالتأثير المتبادل الموجه .

وبإمكان جزيئات أغلب المواد أن تستقطب بسهولة نسبيا تحت تأثير الجزيئات أو الايونات المجاورة ولاسيما فى لحظات اقترابها من بعضها البعض. أما التأثير المتبادل بين ثنائيات الاقطاب المستحثة والتى تظهر عندئذ فيؤدى إلى تجاذب متبادل بين الجزيئات يشبه التأثير المتبادل بين ثنائيات الأقطاب الثابتة ولكنه أضعف منه . ويدعى مثل هذا التأثير المتبادل بالتأثير الحثى . واستنادا إلى أعمال ديباى (١٩٢٠) فإن طاقة التأثير المتبادل الحثى لا تتعلق بدرجة الحرارة ، وتتعين بعزم ثنائى القطب للجزيئات μ وبقابليتها على الاستقطاب α :

$$E_{ind} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6} \qquad \text{(II.4)}$$

وكما بين لوندون (١٩٣٠) بالاعتماد على ميكانيكا الكم ، فإن ثنائيات الأقطاب اللحظية ، التى تنشأ فى الذرات والجزيئات أثناء دوران الالكترونات

تسبب أيضا تجاذبا متبادلا بين الجزيئات . وتؤدى اهتزازات الذرات فى الجزيئات وكذلك التصادمات المتبادلة بين الجزيئات إلى اقترابها من بعضها البعض بصورة متكررة . أما الدوران السريع للالكترونات فى الذرات (والجزيئات) فى هذه الظروف ، فيحدث فيها هيجانا يتغير بسرعة (أى أنه ذو دور قصير) . ويتم دوران الالكترونات فى الذرات بتردد أكبر بكثير من اهتزازات الذرات فى الجزىء (وبالتالى فهو أكبر من تردد التصادمات بين الجزيئات نفسها) . ولهذا فان اقتراب الذرات يؤثر على حركة الالكترونات فيها . إذ تجرى هذه الحركة فى كلتا الذرتين بصورة إيقاعية لأن هذا يوافق الاحتياطى الأقل لطاقة المجموعة ، ويسبب حدوث تجاذب متبادل بين الجزيئات . ويسمى هذا التأثير المتبادل بالتأثير التشتتى (dispersion) . (يعود السبب فى هذه التسمية إلى أن النظرية الكمية للتأثير المتبادل مرتبطة ارتباطا وثيقا بنظرية تشتت الضوء). ولا تتوقف طاقة التأثير التشتتى E_{disp} على درجة الحرارة . وهى تتناسب عكسيا مع المسافة بين الجزيئات مرفوعة إلى القوة السادسة .

وفى أبسط أنواع التأثير المتبادل ، وهو التأثير المتبادل بين جزيئين متساويين كرويين فى الغازات ، يكون لدينا :

$$E_{disp} = -\frac{3}{4}\frac{\alpha^2}{r^6} I_0 \qquad \text{(II.5)}$$

حيث α قابلية الاستقطاب ، I_0 مقدار مرتبط بجهد التأين .

يحدث التأثير التشتتى بين جزيئات جميع المواد سواء كانت متساوية أو مختلفة ، قطبية أو غير قطبية . وهو يعين بصورة كاملة تقريبا التجاذب المتبادل بين جزيئات المواد غير القطبية والضعيفة القابلية على الاستقطاب . وتوجد فى الجدول ٨ مقارنة بين قيم هذه الأنواع الثلاثة لطاقة التأثير الجزيئى عند بعض المواد .

يتضح مما ذكر أعلاه أن المواد القطبية يجب أن تتمتع بتجاذب أقوى بين الجزيئات وبدرجات غليان أعلى وحرارة تبخر أكبر منها عند المواد

غير القطبية والحاوية على جزيئات ضعيفة القابلية على الاستقطاب . ويعود السبب فى ذلك إلى أن قطبية الجزيئات تسبب تجاذبا إضافيا بين الجزيئات .

وعندما تصبح الجزيئات قريبة جدا من بعضها ، فإنه إلى جانب قوى التجاذب المتبادل تبدأ بالتأثير أيضا قوى التدافع المتبادل الناجمة عن التدافع المتبادل بين الالكترونات وعن عوامل أخرى أيضا . ولا تبدأ هذه القوى بالتأثير الا عندما تصبح الجزيئات قريبة من بعضها ، وهى تزداد بسرعة كبيرة كلما تضاءلت المسافة بين الجزيئات بحيث تصبح هى القوى السائدة عند مسافات قليلة جدا . وتطلق على قوى التجاذب والتدافع المشترك بين الجزيئات تسمية مشتركة هى القوى بين الجزيئات أو قوى فان ــ در ــ فالس نسبة إلى العالم فان ــ در ــ فالس الذى كان أول من درس تأثيرها وأدخله فى معادلة حالة الغازات الحقيقية (البند ٣٨) .

الجدول ٨

مقارنة بين قيم مختلف طاقات التجاذب المتبادل بين الجزيئات

(فى وحدات شرطية)

الجزىء	عزم ثنائى القطب	طاقة التأثير المتبادل الموجه	طاقة التأثير المتبادل الحثى	طاقة التأثير المتبادل التشتتى
H_2	٠	٠	٠	١١,٣
Ar	٠	٠	٠	٥٧
N_2	٠	٠	٠	٦٢
CH_4	٠	٠	٠	١١٧
Cl_2	٠	٠	٠	٤٦١
CO	٠,١٢	٠,٠٠٣٤	٠,٠٥٧	٦٧
HCl	١,٠٣	١٨,٦	٥,٤	١٠٥
NH_3	١,٤٦	٨٤	١٠	٩٣
H_2O	١,٨٤	١٩٠	١٠	٤٧

بند ٢٨ ــ طرق الدراسة التجريبية لبناء الجزيئات : إن أسهل طريقة لتعيين البارامترات الطاقية لمختلف العمليات التى تحدث فى الجزيئات هى الطريقة المستندة إلى دراسة أطياف هذه الجزيئات . فكل خط من خطوط الطيف يوافق دائما تغيراً معيناً لحالة الجزىء ويعبر كميا عن التغير الذى يطرأ عندئذ على طاقة الجزىء . وتكون هذه العمليات فى الذرات الحرة عبارة فقط عن انتقالات الالكترونات ، أما فى الجزيئات فتشتمل ، بالإضافة إلى ذلك ، على تغيرات طاقة اهتزاز الذرات أو المجموعات الذرية المكونة للجزىء المعنى وتغيرات طاقة دوران الجزىء بأكمله أو دوران قسم منه بالنسبة للقسم الآخر . إن الآثار الطاقية لهذه العمليات متنوعة جدا وتعود الى مجالات مختلفة من الطيف ابتداء من مجال ما بعد البنفسجى والمجال المرئى حتى المجال دون الاحمر ومجال الأمواج الدقيقة أى حتى مجال الترددات الاشعاعية (علم الظواهر الطيفية الاشعاعيــة radio spectroscopy) . وطالما أن التغيرات المختلفة لحالة الجزىء قد تحدث فى آن واحد وتكون متوضعة الواحد على الآخر ، فإن كل هذا يؤدى إلى تعقد الأطياف الجزيئية . وبعد أن تعلم العلماء كيف يدرسون ويحللون هذه الأطياف تم الحصول على معطيات قيمة جدا ومتنوعة تعبر كميا عن العمليات المختلفة ، التى تحدث فى جزيئات المادة المعنية ، وعن العديد من خصائص بنائها الداخلى .

تتعين المسافات بين الذرات فى احزيئات ، بوجه عام ، اعتمادا على طرق التصوير الالكترونى والنيوترونى . أما توزع الكثافة الالكترونية فيتعين إما بطريقة التصوير بأشعة أكس أو فى أغلب الأحيان بواسطة طريقة الرنين البارامغنطيسى الالكترونى .

ان دراسة انكسار الضوء ، وتعيين عزم ثنائى القطب ، والاستقطاب والأنفاذية المغنطيسية تعطى أيضا معلومات قيمة عن الخواص الموافقة لمجزيئات . وفى الآونة الاخيرة حدث تطور سريع للطرق ، التى تقوم على الدراسة الدقيقة للخواص المغنطيسية للمواد فى ظروف خاصة وذلك أثناء العمل فى المجال الموجى الدقيق للترددات الإشعاعية .

الرنين البارامغنطيسى الالكترونى (EPR) : اكتشفه ى . زافويسكى (١٩٤٤) . ويعتمد على السلوك الخاص، الذى تسلكه فى المجال المغنطيسى الالكترونات الفردية التى تتمتع بعزم مغنطيسى . فى هذه الظروف يمكن أن تحدث انتقالات الكترونية تنتمى طاقتها الى مجال الأمواج الدقيقة فى الأطياف . وتطبق طريقة EPR على نطاق واسع ولا سيما من أجل اكتشاف ودراسة بناء وتركيز الشقوق الحرة ، التى تنشأ فى مختلف الجمل الكيميائية أثناء سير التفاعلات الكيميائية ، وفى عمليات البلمرة ، والعمليات البيولوجية ، التى تجرى تحت تأثير الإشعاع مثلا ، وعند الحفز بالانزيمات . وحساسية هذه الطريقة عالية جدا . ويسمح تحليل البنية فوق الدقيقة (superfine structure) لطيف EPR بتعيين بناء الشقوق وتغير تركيزها عندما تبلغ كميتها حوالى ١٠$^{-٩}$ مول / لتر .

تطبق طريقة الرنين المغنطيسى النووى (NMR) على نطاق واسع خاصة من أجل تعيين بناء بعض أنواع الجزيئات العضوية . وتقوم هذه الطريقة على الاستفادة من التباين فى الخواص المغنطيسية للنوى الذرية . فمثلا، يساوى لف النواة فى الفرتين C^{12} و O^{16} الصفر وهو يساوى النصف فى الذرات N^{15} و H^{1} و C^{13}، أما فى الذرتين N^{14} و H^{2} فيساوى الوحدة* . وتتيح طريقة NMR امكانية تعيين بناء جزيئات بعض المركبات العضوية ، وسهولة حركة الجسيمات فى البلورات فى ظروف مختلفة . وتطبق على نطاق اوسع فأوسع عند دراسة حركية وميكانزم التفاعلات الكيميائية ، وحالة المواد فى المحاليل وعمليات التبادل البروتونى بين الجزيئات فى المحاليل ، كما وتستخدم من أجل تحليل الخلائط المعقدة لنواتج التفاعلات ولأغراض أخرى .

* ان لف أى جسيم عنصرى أو نواة ذرية ، كلف الالكترون (انظر الصفحة ٣٦) يرمز الى العزم الميكانيكى الخاص لكمية حركة هذا الجسيم أو هذه النواة (انظر كتاب الفيزياء) .

الباب الثالث

الغازات

بند ٢٩ – مقدمة . الحالات التجمعية للمواد : تستطيع كل مادة، فى أغلب الحالات ، أن تتواجد تبعا للظروف الخارجية (درجة الحرارة والضغط) فى الحالات الغازية والسائلة والصلبة ، أى فى هذه الحالة التجمعية أو تلك . إلا أن الحالات التجمعية الثلاث لا تتحقق جميعها عند بعض المواد . اذ نرى مثلا أنه من المتعذر عمليا الحصول تحت ضغوط ممكنة على كربونات الكالسيوم فى الحالتين السائلة والغازية ، والسبب فى ذلك هو أنها تتفكك أثناء التسخين إلى أكسيد الكالسيوم وثانى أكسيد الكربون قبل أن تنصهر أو تتبخر ، كما أن أكسيد الكالسيوم غير طيار عمليا . ومن ناحية أخرى، فهناك ظروف معينة يمكن أن تتواجد عندها المادة فى آن واحد فى حالتين أو حتى فى ثلاث حالات . فالماء مثلا يكون عند الدرجة ٠,٠١٠°م وتحت ضغط قدره ٤٫٥٧٩مم زئبق فى توازن ثابت فى الحالات الثلاث : الجليد والماء السائل وبخار الماء .

يأخذ كل مركب كيميائى أو مادة بسيطة شكلا واحدا فى الحالة الغازية وآخر فى الحالة السائلة (بغض النظر عن البلورات السائلة). أما فى الحالة الصلبة ، فقد تظهر المادة الواحدة فى شكلين أو ثلاثة أشكال أو أكثر (التحور أو تغير الشكل modification) حيث تختلف هذه الأشكال فى البناء الداخلى والخواص . ويطلق على ظاهرة وجود عدة أشكال للمركب المدروس أو المادة البسيطة اسم تعددية الاشكال (polymorphism) . ويتعلق الثبات النسبى لهذا الشكل أو ذاك بدرجة الحرارة والضغط .

إن انتقال المادة من الحالة السائلة إلى الغازية يسمى بتشكل البخار، وفى الحالة الخاصة ، عندما يحدث تشكل البخار عن سطح السائل فقط تدعى العملية عندئذ التبخر . ولقد اتفق على تسمية الانتقال من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية بالتصعد . أما عمليتا الانتقال المعاكستان فتسمى احداهما بالإسالة عندما يتحول الغاز إلى حالة سائلة والاخرى بنزع التصعد عندما يتحول الغاز إلى الحالة الصلبة . وفى كلتا الحالتين تدعى العمليتان أيضا تكاثف البخار . (ووفقا لذلك يطلق غالبا على الحالتين الصلبة والسائلة اصطلاح مشترك هو الحالات المتكاثفة) . ويعرف الانصهار بأنه انتقال المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة ، بينما تسمى العملية المعاكسة بالتصلب (أو التجمد فى حال حدوثها عند درجة حرارة غير عالية) . ويسمى الانتقال من شكل إلى آخر فى الحالة الصلبة بالتحول المتعدد الأشكال أو بالانتقال فقط .

يرافق كل هذه العمليات انطلاق أو امتصاص حرارة (حرارة تشكل البخار أو التبخر وحرارات التصعد والانصهار والتحول المتعدد الأشكال وغيرها) . وتكون الحالة أوالشكل الأكثر ثباتا بين حالتين أو شكلين للمادة عند درجة حرارة أكبر (وتحت ضغط واحد) هى تلك الحالة أوذلك الشكل الذى يرافق الانتقال إليه امتصاص الحرارة . وعلى العكس ، فعند درجة حرارة أخفض يصبح الشكل أكثر ثباتا عندما يرافق الانتقال إليه انطلاق الحرارة . ويصحب الانصهار والتبخر دائما امتصاص حرارة ، لذا تكون الحالة السائلة عند درجات حرارة عالية أكثر ثباتا من الحالة الصلبة ، كما تكون الحالة الغازية أكثر ثباتا من السائلة (تحت ضغط واحد) .

وكما هو معلوم ، فإن الغاز يتألف من جزيئات تتنقل فى الحيز الموجودة فيه بسرعة كبيرة وعلى خط مستقيم من تصادم إلى آخر. وقد تحدث هذه التصادمات إما مع جزيئات الغاز الأخرى أومع جدران

الوعاء الذى يوجد الغاز فيه . وتنتج من اصطدامات الجزيئات بالجدران قوة تؤثر باستمرار على هذه الجدران . وتعبر قيمة هذه القوة ، المنسوبة الى وحدة السطح ، عن ضغط الغاز . وبالرغم من أن حجوم الجزيئات نفسها ضئيلة جدا ، إلا أن قيمة هذا الضغط تدل على أن عدد اصطدامات الجزيئات بالجدار كبير جدا وأن الجزيئات تتحرك بسرعات كبيرة .

إن حجم الفراغ الذى تشغله جزيئات الغاز فى الظروف العادية ضئيل جدا بالمقارنة مع الحجم الذى يشغله الغاز . ويتأكد ذلك ،على وجه الخصوص ، أثناء تكاثف الغاز الى سائل ،حيث نرى أن حجمه ينخفض بآلاف المرات . وطبيعى أن هذا الانخفاض ليس ناجما عن تغير حجم الجزيئات نفسها بل يعود إلى تضاؤل الفراغ الحر بينها .

أدت دراسة الحالة الغازية إلى وضع مفهوم عن الغاز المثالى . ويقصد بهذا الاصطلاح الغاز الذى تتفق خواصه اتفاقا تاما مع بعض القوانين (الواردة أدناه) التى تنطوى تحت اسم عام هو قوانين الغاز المثالى* . وخلافا للغاز المثالى ، فإن هذه القوانين لا تنطبق جيدا على الغازات الحقيقة إلا عندما توجد هذه الأخيرة تحت ضغط منخفض إلى حد كاف أو على الأقل تحت ضغط غير مرتفع جدا . أما العاملان الرئيسيان اللذان يسببان انحراف خواص الغازات الحقيقية عن خواص الغاز المثالى ، فهما التجاذب المتبادل بين جزيئات الغاز وتمتع الغازات الحقيقية بحجم خاص بها . ولا يؤخذ هذان العاملان بعين الاعتبار لدى استخراج قوانين الغاز المثالى .

يشتد التجاذب المتبادل بين الجزيئات كلما قلت المسافة بينها. وعندئذ تزداد أيضا نسبة الفراغ الذى تشغله الجزيئات نفسها . إذن فانخفاض حجم

---

* عندما ندرس مختلف الغازات الحقيقية الموجودة فى ظروف تنطبق فيها قوانين الغاز المثالى على هذه الغازات ، فإننا سنتكلم فى حالة الجمع عن الغازات المثالية .

الكمية المعنية من الغاز (الناجم عن ارتفاع الضغط أو انخفاض درجة الحرارة) سينحرف كل غاز حقيقي أكثر فأكثر عن خواص الغاز المثالي. وبالمقابل، عندما ينخفض الضغط إلى حد كاف، أو عندما ترتفع درجة الحرارة، فإن أي غاز حقيقي يمكن أن يصل إلى حالة تطبق فيها قوانين الغازات المثالية عليه بدرجة معلومة من الدقة. وعلى هذا الأساس، لا يوجد غاز تطبق عليه قوانين الغازات المثالية في جميع الظروف، إلا أن هذا المفهوم يوافق تلك الحالة البسيطة جدا، والتي يقترب منها أي غاز عند انخفاض الضغط أو ارتفاع درجة الحرارة.

بند ٣٠ – معادلة حالة الغازات المثالية : تعرف معادلة الحالة بأنها العلاقة التي تجمع بين الضغط والحجم ودرجة الحرارة (p و v و T). ومن الممكن استنتاج معادلة الحالة للغاز المثالي عن طريق جمع قانوني بويل–ماريوط وجي لوساك مع أخذ قانون أفوجادرو* بعين الاعتبار. وبالنتيجة نحصل على المعادلة :

$$\boxed{pv = nRT} \qquad \text{(III.1)}$$

التي تعتبر معادلة حالة الغاز المثالي وتسمى أيضا بمعادلة مندلييف – كلابيرون. وترمز فيها n إلى عدد مولات الغاز، أما R فعبارة عن معامل ثابت ينتمي إلى مول واحد من الغاز، ولا يتعلق بنوع الغاز ولا بظروف وجوده (طبعا في الحدود التي تطبق فيها قوانين الغازات المثالية) بل يتعلق فقط بوحدات القياس. ويسمى هذا المعامل بثابت الغازات العام.

وإذا نسبنا المعادلة (III.1) إلى مول واحد ($n = 1$) ورمزنا لحجم هذه الكمية من الغاز (الحجم الجزيئي الجرامي) بـ V حصلنا على :

$$\boxed{pV = RT} \qquad \text{(III.2)}$$

* نذكر بأن قانون أفوجادرو ينص على أنه يوجد عدد متساو من الجزيئات في حجوم متساوية للغازات المختلفة يقع عند درجة حرارة واحدة وتحت ضغط واحد.

وتمكننا المعادلتان (III.1) و (III.2) من حساب أي مقدار فيهما عندما تكون المقادير الأخرى معلومة.

وبالفعل، فإن الثابت R هو ثابت غازي عام وذلك لأنه لا يتعلق بأية عوامل. وتتعين قيمته العددية بسهولة من المعادلة (III.1) عندما يعرف الحجم الذي تشغله كمية معينة من غاز ما عند درجة حرارة وضغط معلومين (طبعا في حدود الظروف التي تنطبق فيها قوانين الغازات المثالية).

تتوقف قيمة R العددية على الوحدات، التي سنعبر فيها عن المقادير الأخرى. لنفرض أن الغاز يوجد تحت ضغط قدره ١ ضغط جوي = ٧٦٠ مم زئبق وعند درجة حرارة قدرها صفر مئوية. في هذه الظروف يحتل مول واحد من الغاز حجما يبلغ ٢٢٤١٣,٦ سم ٣. وينتج من هنا أن :

$$R = \frac{pV}{T} = \frac{1 \times 22413.6}{1 \times 273.150} = 82.0556 \text{ cm}^3 \text{ atm/(deg·mole)} \qquad \text{(III.3)}$$

يدل الناتج الواقع في البسط على الطاقة أو الشغل. لذا يمكن التعبير عنه بأية وحدات تستخدم من أجل قياس الطاقة. وفي الحسابات الفيزيائية الكيميائية غالبا ما تستخدم الكالوري (سعر) لهذا الغرض، وذلك نظرا لأنه يعبر في أحيان كثيرة بهذه الوحدات بالذات عن الآثار الطاقية المختلفة للتفاعلات الكيميائية وغيرها من العمليات :

$$R = 1.9872 \simeq 1.987 \text{ cal/(deg·mole)} \qquad \text{(III.4)}$$

ينبغي عند إجراء جميع الحسابات أن تراعى مسألة توافق القيمة المستخدمة لثابت الغازات مع الوحدات التابعة للقيم الأخرى وأن يؤخذ ذلك بعين الاعتبار عند تعيين الوحدات بالنسبة لنتيجة الحساب المطلوبة. هذا وتوجد في الملحق ١ قيم R المعبر عنها بوحدات قياسية أخرى.

أما في الحسابات التقريبية فيمكن أخذ القيمتين المقربتين لثابت الغازات وهما ٠,٠٨٢١ لتر. جوي / (درجة. مول) أو ٢,٠ سعر / (درجة. مول).

ومن السهل إيجاد العلاقة بين ثابت الغازات وشغل تمدد الغازات المثالية . ويتم ذلك بأن تكتب المعادلة (III.2) من أجل درجة الحرارة T ثم تكتب مرة أخرى من أجل درجة الحرارة $T+1$ ، على أن يكون الضغط واحدا فى الحالتين . فإذا طرحنا المعادلة الأولى من الثانية ورمزنا بـ ΔV إلى تغير الحجم نحصل على $R = p\Delta V$. وهذا يعنى أن ثابت الغازات العام R يساوى شغل تمدد مول واحد من غاز مثالى عندما ترتفع درجة حرارته درجة مئوية واحدة تحت ضغط ثابت .

بند ٣١ ــ حسابات خواص الغازات المثالية : تطبق العلاقات المذكورة تطبيقا واسعا فى حسابات مختلف خواص الغازات . وتتلخص القضية فى أنه ينبغى اختيار الشكل الأنسب للمعادلة ووضع المقادير المعلومة فيه ومن ثم تعيين القيمة المطلوبة. ولكن من المفيد هنا أن تؤخذ بعين الاعتبار بعض الطرق البسيطة التى تقلل من احتمال الوقوع فى أخطاء . واستنادا إلى العلاقات المذكورة يحل عدد من المسائل الحسابية المختلفة التى يمكن تقسيمها إلى فئتين :

تنسب إلى الفئة الأولى الحالات التى يمكن فيها بالاعتماد على معادلة الحالة تعيين قيمة حد واحد من الحدود الداخلة فى هذه المعادلة وذلك باستخدام القيم المعروفة للحدود الأخرى . لنفرض مثلا أنه يطلب تعيين الحجم الذى تشغله ٥,٠ مولات من الغاز عند الدرجة ٢٥° م وتحت ضغط قدره ٧٢٠ مم زئبق . فعند حل هذه المسألة يمكن استخدام قيمة الضغط المعبر عنها إما بدلالة ملمترات من عمود الزئبق أو بدلالة الضغوط الجوية وهذا ما يعمل به فى أغلب الحالات . وسنختار هنا الطريق الأخير حيث نحصل عندئذ من المعادلة (III.1) على :

$$v = \frac{nRT}{p} = \frac{5.0 \times 0.0821 \times 298 \times 760}{720} = 129\ 1$$

هذا وتحل المسائل الأخرى على نفس المنوال وبالاعتماد على هذه المعادلة.

عندما تكون كمية الغاز مقدرة بالجرامات ومساوية g جراما ، فإن عدد المولات يتعين بالمساواة :

$$n = \frac{g}{M}$$

حيث M كتلة مول واحد وتساوى عدديا الوزن الجزيئى .

وإذا أبدلنا n بهذه العلاقة فى المعادلة (III.1) نحصل على :

$$pv = \frac{g}{M} RT \qquad \text{(III. 5)}$$

إن أية قيمة من القيم الداخلة فى هذه المعادلة يمكن تعيينها عندما تكون القيم الأخرى معلومة .

وبالإمكان تعيين الوزن الجزيئى للغاز من المعادلة (III.5) وذلك عندما تكون قيمة كل من g و p و v و T معلومة . وقد لعب ذلك دورا كبيرا عندما تجمعت لأول مرة معطيات تجريبية حول الأوزان الجزيئية وعند دراسة تفكك الغازات .

يمكن أن تنسب إلى الفئة الثانية الحالات التى نحتاج فيها إلى تعيين قيمة ما من القيم الداخلة فى المعادلة (III.1) أو (III.2) وذلك عند تغير معطى للمتحولات (أو المتغيرات variables) الأخرى .

وبوجه عام ، يكون من الأنسب عند حل مثل هذه المسائل أن تشكل مساواة لا تحوى ثابت الغازات وتربط مباشرة بين القيم المعلومة والمجهولة فى الحالتين على النحو التالى :

$$\frac{p_1 v_1}{n_1 T_1} = \frac{p_2 v_2}{n_2 T_2} \qquad \text{(III.6)}$$

حيث يرمز الرقمان 1 و 2 إلى الحالتين المعلومة والمجهولة على التوالى . وعند ثبات M تتحول المعادلة (III.5) إلى مساواة مماثلة :

$$\frac{p_1 v_1}{g_1 T_1} = \frac{p_2 v_2}{g_2 T_2} \qquad \text{(III.7)}$$

وإذا حافظ كل من درجة الحرارة أو الضغط أو الحجم أو كمية الغاز الوزنية على قيمة ثابتة حسب شروط المسألة فانها تختصر من المعادلة . فى حال ثبات كل من كمية الغاز ($g_1 = g_2$) ودرجة الحرارة ($T_1 = T_2$) تنتج من المعادلتين (III.6) و (III.7) المعادلة التالية :

$$p_1 v_1 = p_2 v_2$$

مثال ١ : كم يساوى الضغط فى وعاء حجمه ١٠٠ لتر عندما يوجد فيه ٣٠٠ جرام من الاكسجين فى الدرجة ٢٦,٨٥°م ؟

الحل : باستخدام المعادلة (III.5) والتعبير عن p بدلالة المقادير الأخرى نجد :

$$p = \frac{gRT}{vM} = \frac{300 \times 82.06 \times 300}{100 \times 32} = 2.308 \text{ atm}$$

مثال ٢ : احسب فى الظروف العادية* حجم الغاز الذى يساوى ٢٠ لترا فى الدرجة ١٢٦,٨٥°م وتحت ضغط قدره ٢ ضغط جوى ؟

الحل : اذا طبقنا المعادلة (III.7) معتبرين أن كمية الغاز ثابتة ($g_1 = g_2$) وعبرنا عن الحجم المطلوب بدلالة المقادير الأخرى نجد :

$$v_2 = \frac{p_1 v_1 T_2}{T_1 p_2} = \frac{2 \times 20 \times 273.15}{400 \times 1} = 27.315 \simeq 27.3 \text{ l}$$

بند ٣٢ ــ الضغوط الجزئية فى خلائط الغازات المثالية : تتمتع مختلف الغازات فى الظروف العادية بقدرة على الامتزاج كليا مهما كانت كمياتها النسبية. فى الحدود التى تطبق فيها قوانين الغازات المثالية يتعين الضغط الكلى للخليط المتكون بقانون دالتون:

* يقصد بهذا التعبير تعيين الحجم الذى من المفروض ان تشغله هذه الكمية من الغاز فى الدرجة صفر مئوية وتحت ضغط قدره ٧٦٠ مم زئبق (١ ضغط جوى) .

إن الضغط الكلى لخليط من الغازات يوجد فى حجم معين يساوى مجموع تلك الضغوط المستقلة التى يحدثها كل غاز على حده فيما لو شغل وحده الحجم الذى يشغله خليط الغازات كله .

سنسمى الغازات التى يتكون منها الخليط بمركبات الخليط . أما ضغوطها المستقلة المشار إليها أعلاه ، فتساوى فى حالة الغازات المثالية تلك الضغوط الجزئية التى تتمتع بها فى الخليط نفسه . وعلى هذا فإن الضغط الكلى p لخليط من الغازات يساوى مجموع الضغوط الجزئية لمركباته ($p_1, p_2, p_3, \ldots$) :

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots \qquad \text{(III.8)}$$

ويمكن توضيح ذلك بالمثال التالى : لدينا ثلاثة أوعية حجم كل منها لتر واحد . ويحتوى الوعاء الأول على الايدروجين بضغط قدره ١٠٠ ملم زئبق ويحتوى الثانى على الاكسيجين بضغط قدره ٦٠٠ ملم ، كما ويوجد النتروجين فى الوعاء الثالث تحت ضغط يبلغ ٩٠٠ ملم . فإذا جمعنا الغازات الثلاثة فى وعاء واحد حجمه لتر واحد أيضا فإن الضغط الكلى فيه يصبح مساوياً عندئذ :

$$p = (100 + 600 + 900) = 1600 \text{ mm Hg}$$

أما الضغط الجزئى لكل مركب من المركبات فى الخليط ، فيساوى ضغطه الخاص عندما كان موجودا فى وعائه على انفراد .

ليكن لدينا خليط غازى يحوى n_1 ، n_2 ، n_3 ... مولا من مركبات مختلفة ولنرمز إلى العدد الكلى للمولات فى الخليط بـ

$$n = n_1 + n_2 + n_3 \ldots$$

فإذا شغل الخليط فى درجة حرارة T حجماً قدره V ينتج مما سبق أن العلاقات التالية ، التى تعين الضغوط المستقله للمركبات فى الحالة النقية يجب أن تكون صحيحة من أجل الضغوط الجزئية p_1 ، p_2 ، p_3 ، ...

لهذه المركبات فى الخليط :

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= \frac{n_1 RT}{v} \\ p_2 &= \frac{n_2 RT}{v} \\ p_3 &= \frac{n_3 RT}{v} \\ &\text{وهلم جرا} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III.9)}$$

وبما أن الضغط الكلى p يساوى مجموع الضغوط الجزئية ، لذا يكون :

$$p = (n_1 + n_2 + n_3 + \ldots)\ \frac{RT}{v} = \frac{nRT}{v} \qquad \text{(III.10)}$$

ينتج من هنا أن :

معادلة حالة الغاز المثالى تطبق على كل مركب من مركبات الخليط وعلى الخليط بأكمله مثلما تطبق على الغازات وهى فى حالة مستقلة .

وبعد تقسيم المعادلة (III.9) على المعادلة (III.10) واختصار المقادير المتساوية ينتج

$$p_1 = \frac{n_1}{n}.p \qquad p_2 = \frac{n_2}{n}.p \qquad p_3 = \frac{n_3}{n}.p \qquad \text{(III.11)}$$

إن النسب بين عدد مولات كل مركب والعدد الكلى لمولات الخليط n_1/n ، n_2/n ، n_3/n ، ... تسمى بالكسور الجزيئية* . وانطلاقا من هذه المقادير يمكن أن تصاغ المعادلة (III.11) على النحو التالى :

إن الضغط الجزئى لأى مركب من مركبات خليط غازى يساوى ناتج الضغط الكلى بالكسر الجزيئى لهذا المركب فى الخليط . وينطبق ذلك كله على خلائط الغازات المثالية فقط .

* تستخدم الكسور الجزيئية على نطاق واسع فى الكيمياء . ولا يستعان بها عند دراسة الخلائط الغازية فحسب بل وتطبق أيضا لدى دراسة الخلائط السائلة والمحاليل والمجموعات الأخرى .

مثال : يحتوى الهواء الجاف على أهم الأجزاء المركبة له بالكميات التالية (مقدرة بالنسبة المئوية الحجمية) :

النتروجين	٧٨,٠٣
الأكسيجين	٢٠,٩٩
الأرجون	٠,٩٣٣
ثانى أكسيد الكربون	٠,٠٣

أحسب الضغوط الجزئية لهذه الغازات عندما يساوى الضغط الجوى ٧٤٠ مم زئبق .

الحل : فى حالة الغازات المثالية يتطابق الكسر الجزيئى مع النسبة الحجمية. فباستخدام المساواة (III.9) وبفرض أن $n = 1$ (أى بإجراء الحساب على مول واحد من الهواء) نجد :

$$p_{N_2} = 0.7803 \times 740 = 577.4 \quad \text{mm Hg}$$
$$p_{O_2} = 0.2099 \times 740 = 155.3 \quad \text{mm Hg}$$
$$p_{Ar} = 0.0093 \times 740 = 6.90 \quad \text{mm Hg}$$
$$p_{CO_2} = 0.0003 \times 740 = 0.222 \quad \text{mm Hg}$$

بند ٣٣ ــ النظرية الحركية للغازات : تم وضع أسس النظرية الحركية للغازات فى أعمال م . لومونوسوف ود . برنولى فى القرن الثامن عشر وفى أعمال ماكسويل وبولتزمان فى القرن التاسع عشر .

تعتمد النظرية الحركية الاساسية للغازات على الأفكار التى أشرنا إليها فى بداية هذا الباب ، ألا وهى :

١ ــ الأفكار حول الحركة المشوشة المستمرة لجزيئات الغاز التى تتصادم مع بعضها وتصطدم بجدار الوعاء ،

٢ ــ الأفكار عن أن حجوم الجزيئات نفسها ضئيلة جدا بالمقارنة مع المسافة بين هذه الجزيئات ،

٣ ــ فكرة عدم وجود أى تجاذب يذكر بين الجزيئات .

وإذا درسنا حركة الجزيئات وطبقنا عليها قوانين الميكانيكا نستطيع بعد الاعتماد على بعض الفرضيات المبسطة ، الحصول على عدد من العلاقات الهامة .

تدل النظرية الحركية للغازات المثالية على أن :

$$p = \frac{Nm\overline{u^2}}{3} \qquad \text{(III.12)}$$

حيث p — ضغط الغاز ، N — عدد جزيئات الغاز فى ١ سم^3 ، m — كتلة جزىء واحد ، $\overline{u^2}$ — مربع السرعة المتوسطة للجزيئات الذى يتعين بالعلاقة

$$\overline{u^2} = \frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_N^2}{N} \qquad \text{(III.13)}$$

حيث u_1 ، u_2 ، u_3 ، . . . ، u_N سرعة كل جزىء . فإذا ضربنا طرفى المساواة (III.12) بالحجم الجزيئى للغاز V المعبر عنه بالسم^3 ورمزنا إلى عدد الجزيئات فى مول واحد (عدد افوجادرو) بـ $N_A = NV$ أمكن الحصول على ما يلى :

$$\boxed{pV = \tfrac{1}{3} N_A m\overline{u^2}} \qquad \text{(III.14)}$$

إن هذه المعادلة هى المعادلة الأساسية للنظرية الحركية للغازات .

وبإبدال الناتج pV فى المعادلة (III.14) بالقيمة RT المساوية له وبعد أن نفرز فى الطرف الثانى من المعادلة الناتج $m\overline{u^2}/2$ الذى يعبر عن الطاقة الحركية المتوسطة للحركة الانتقالية للجزيئات نحصل على :

$$RT = \frac{2}{3} N_A \frac{m\overline{u^2}}{2} \qquad \text{(III.15)}$$

وإذا رمزنا إلى الطاقة الحركية المتوسطة للحركة الانتقالية للجزيئات بـ $\epsilon = m\overline{u^2}/2$ استطعنا أن نكتب هذه المعادلة بشكل آخر :

$$\epsilon = \frac{3}{2} \cdot \frac{RT}{N_A} = \frac{3}{2} kT \qquad \text{(III.16)}$$

حيث يسمى الثابت $k = R/N_A$ بثابت بولتزمان .

تدل المعادلة (III.16) على أن درجة الحرارة المطلقة للغاز المثالى هى مقياس الطاقة الحركية لجزيئاته وتتناسب تناسبا طردياً مع هذه الطاقة .

عند مزج غازين تتمتع جزيئاتها بطاقة حركية مختلفة ، فان هذه الأخيرة يجب أن تتساوى من جراء التصادمات المتبادلة بين الجزيئات .

وعندما يمزج غازان يتمتعان بدرجة حرارة واحدة ، فإن هذه الدرجة لن تتغير وبالتالى لن تتغير الطاقة الحركية لجزيئاتها . وهذا يعنى أن جزيئات الغازات الواقعة فى درجة حرارة واحدة تتمتع بطاقة حركية متساوية . إن جميع الغازات الموجودة فى درجات حرارة وضغوط متساوية يجب أن تتمتع بحجم جزيئى واحد وذلك فى الظروف التى تنطبق فيها قوانين الغازات المثالية عليها . فى الظروف العادية ، أى عند الدرجة صفر مئوية ، والضغط ٧٦٠ مم زئبق ، يساوى حجم مول واحد من غاز مثالى ٢٢,٤١٤٠ لتر . وتتغير هذه القيمة عند درجات حرارة أو ضغوط أخرى ، إلا أن المساواة بين الحجوم الجزيئية لغازات مختلفة تبقى قائمة فى الظروف الجديدة المتساوية. **إن الانحرافات عن الحجم الجزيئى للغاز المثالى فى الظروف العادية لاتتجاوز** تقريباً ٠,١ ٪ بالنسبة للغازات الصعبة التسيل (H_2 ، He ، N_2 ، CO ، O_2 وغيرها) ، وهى لاتبلغ ١٪ عند أغلبية الغازات الأخرى . وهذا يسمح بتطبيق قوانين الغازات المثالية عليها وذلك فى الحسابات العملية التى لا تحتاج إلى دقة عالية .

بيد أن العديد من الغازات يظهر حتى فى هذه الظروف انحرافات أكبر ، لذا فإن اعتبارها كغازات مثالية يتوقف على الدقة المطلوبة للنتائج ، وعلى الظروف التى توجد فيها هذه الغازات .

بند ٣٤ — سرعة حركة الجزيئات فى الغازات : يمكن تعيين مربع السرعة المتوسطة للجزيئات باستخدام المعادلة (III.15) . ولهذا الغرض نعوض عن الناتج $N_A m$ (وهو ناتج عدد الجزيئات الموجودة فى مول واحد بكتلة كل جزىء m) الموجود فيها بقيمة الوزن الجزيئى M المساوية

له عدديا . وعندئذ يعطى حل المعادلة (III.15) بالنسبة إلى $\bar{u}$ مايلى:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \qquad \text{(III.17)}$$

تمكننا هذه العلاقة ، فى حال معرفة الوزن الجزيئى للغاز ، من تعيين مربع السرعة المتوسطة للجزيئات عند درجة حرارة معينة . وهى تدل على أن السرعات التربيعية المتوسطة لجزيئات كل غاز تتناسب تناسباً طرديا مع الجذر التربيعى لدرجة الحرارة المطلقة ، بينما نرى من أجل غازات مختلفة تتمتع بدرجة حرارة واحدة أن هذه السرعات تتناسب تناسباً عكسياً مع الجذر التربيعى لأوزان الغازات الجزيئية . وهذا يعنى أنه كلما صغرت كتلة الجزيئات ازدادت سرعتها .

عندما يراد تعيين القيمة المطلقة للسرعة من المعادلة (III.17) ، يجب الانتباه إلى أن R مقدرة فيها بالارجات ، وبالتالى فهى تساوى عدديا ٨,٣١٤٣ × ١٠^{٧} . وطبقا لهذا تكون السرعة فى حالة الاكسيجين عند الدرجة صفر مئوية كما يلى :

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3\times 8.3143\times 10^{7}\times 273.15}{32}} = 46142 \text{ cm/sec} = 416 \text{ m/sec}$$

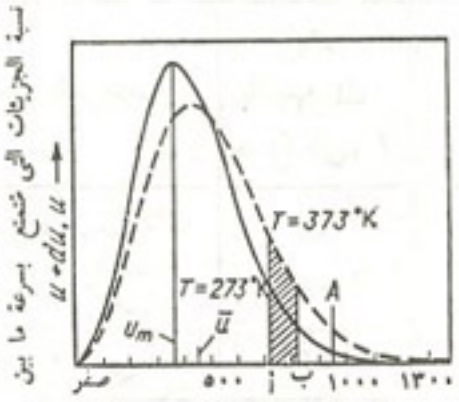
فرضنا فى أول الأمر عند إيجاد المعادلة الأساسية للنظرية الحركية أن جزيئات الغاز المختلفة قد لا تتمتع بسرعة واحدة ، ثم بسطنا التوجة فيما بعد بإدخال مفهوم مربع السرعة المتوسطة . فيا ترى كيف تجرى الأمور فى الواقع ؟

من السهل أن نثبت أن أى جزىء من جزيئات الغاز لايستطيع المحافظة دائما على سرعة ثابتة ، فعند كل تصادم بين جزيئين يعاد توزيع الطاقة الحركية بينهما بأشكال مختلفة ، وتبعاً لظروف التصادم ، بحيث أن مجموع هذه الطاقات هو الذى يبقى ثابتاً فقط .

وبالنتيجة ، إذا تصورنا أن سرعات جميع جزيئات الغاز كانت واحدة فى لحظة ما من الزمن فمن الطبيعى الا تدوم مثل هذه الحالة حتى ولو لبرهة واحدة.

وبالنظر إلى تردد التصادمات الكبير جداً وفوضويتها الكاملة فإنه لمن المفروض أن يتم رأسا توزع للطاقة بين الجزيئات يكون هو التوزع الأكثر احتمالا ويمكن تعيينه باستخدام نظرية الاحتمال .

يمكن أولا بالاعتماد على نظرية الاحتمال أن نستنتج قانون توزيع الجزيئات حسب السرعات (قانون ماكسويل) . ويسمح هذا القانون بتعيين نسبة عدد الجزيئات التى تتمتع فى الظروف المعنية بسرعة توافق تماما السرعة المتوسطة كما يعين أيضا نسبة الجزيئات التى تختلف سرعاتها عن هذه السرعة بمقدار معلوم . ويعبر عن هذا القانون رياضياً بعلاقة معقدة . وسنكتفى هنا بتحليل التعبير البيانى لهذه العلاقة فقط . فإذ عبرنا عن عدد الجزيئات dN التى تتراوح سرعاتها بين u و $u + du$ ، بنسبها إلى العدد الكلى من الجزيئات N. فإن العلاقة بين المقدار $\frac{dN}{N\,du}$ والسرعة تمثل بالمنحنيات البيانية الموجودة على شكل ٢٤ .



الشكل (٢٤) توزع الجزيئات حسب السرعة .

ولهذه المنحنيات نهاية عظمى واضحة كما أنها أشد امتدادا باتجاه السرعات الكبيرة . وتسمى السرعة u_m التى توافق النهاية العظمى للمنحنى بالسرعة الأكثر احتمالا . وهى لا تنطبق مع السرعات المتوسطة نظرا لعدم تناظر المنحنى .

يتوقف منحنى توزع السرعات لغاز معين على درجة الحرارة فقط. فعند ارتفاع درجة الحرارة تزداد سرعات الجزيئات ، الأمر الذى يؤدى إلى انزياح منحنى التوزع نحو اليمين ، وفى الوقت نفسه ينخفض ارتفاع النهاية العظمى للمنحنى كما هو واضح من الشكل ٢٤ الذى يمثل منحنيين لدرجتين من الحرارة .

تم التأكد تجريبيا من هذا القانون بطرق مختلفة ومستقلة عن بعضها البعض حيث أثبتت جميعها صحته كليا . وللتوضيح ندرج فى الجدول ٩ توزع جزيئات النتروجين حسب السرع عند درجة حرارة الغرفة . ونرى على الشكل ٢٤ أن المساحة الواقعة تحت المنحنى فى مجال السرعات المرتفعة ، وعلى يمين محور ما للسينات ($u=A$ مثلا) ، والمحصورة بين المنحنى ومحور السينات ، ترمز إلى نسبة الجزيئات التى تتمتع بسرعة تفوق السرعة A . ونرى بسهولة أنه كلما ارتفعت درجة الحرارة (لدى الانتقال من الدرجة ٢٧٣ إلى الدرجة ٣٧٣° ك مثلا) ازدادت هذه النسبة بسرعة ، الأمر الذى يلعب دورا هاما فى عمليات التبخر و كينتيكا التفاعلات الكيميائية وغيرها .

الجدول ٩

توزيع جزيئات النتروجين حسب السرعات (متر/ثانية)

عند درجة حرارة الغرفة

مجال السرعات	عدد الجزيئات بالنسبة إلى العدد الكلى، ٪	مجال السرعات	عدد الجزيئات بالنسبة إلى العدد الكلى، ٪
من الصفر حتى ١٠٠	١	من ٥٠٠ حتى ٧٠٠	٢٤
من ١٠٠ حتى ٣٠٠	٢٥	من ٧٠٠ حتى ٩٠٠	٧
من ٣٠٠ حتى ٥٠٠	٤٢	أكثر من ٩٠٠	١

بند ٣٥ ــ السعة الحرارية للغازات : تعرف السعة الحرارية للمجموعة بأنها النسبة بين كمية الحرارة التى تكتسبها المجموعة وارتفاع درجة الحرارة الناجم عن ذلك . وسنحدد هذا التعريف بشرط إضافى وهو أن العملية تقتصر على ارتفاع أو انخفاض درجة الحرارة ولا تتضمن التفاعلات الكيمائية وانتقالات المواد من حالة تجمعية إلى أخرى وعمليات الذوبان وما شابهها . أما السعة الحرارية التى توافق تغيرا لامتناهيا فى الصغر فى درجة حرارة الجملة فتدعى السعة الحرارية الحقيقية .

عندما تنسب السعة الحرارية إلى جرام واحد من المادة تدعى السعة الحرارية النوعية ويرمز لها بـ c ، وعندما تنسب إلى ذرة جرامية واحدة تدعى السعة الحرارية الذرية ، وتسمى بالسعة الحرارية الجزيئية فى حالة نسبها إلى مول واحد ويرمز إليها عندئذ بالرمز C . وسنتعرض فقط للسعات الحرارية الذرية والجزيئية نظرا لأن جميع القوانين بالنسبة لها أبسط بكثير منها فى حالة السعة الحرارية النوعية . ومن الواضح أن السعة الحرارية الجزيئية تساوى $C = Mc$ بينما تساوى السعة الحرارية الذرية $C = Ac$ (حيث M كتلة مول واحد وتساوى الوزن الجزيئى ، و A كتلة ذرة جرامية واحدة وتساوى الوزن الذرى) .

يعبر عادة عن كمية الحرارة بالسعر أو الجول وكذلك بالكيلو سعر أو الكيلوجول على التوالى . وفى الوقت الحاضر يعتبر الجول الوحدة الأساسية للطاقة بينما يؤخذ السعر كوحدة مساعدة تتعين بالنسبة إلى الجول . ويستخدم عندئذ نوعان من السعر يختلفان بعض الشىء . فى الحسابات الكيميائية يستعمل غالبا السعر الكيميائى الحرارى الذى يساوى ٤,١٨٤٠ جول (سنستخدم هذا النوع من السعر فقط فى كتابنا هذا) . أما فى الحسابات التكنيكية الحرارية ، فيستعمل السعر المحدد سابقا فى الجداول العالمية لبخار الماء، وهو يساوى ٤,١٨٦٨ جول. ومع ذلك، تستعمل أحيانا، وبنوع خاص فى الفيزياء ، السعر القديم « المنسوب إلى خمس عشرة درجة مئوية » والذى يساوى ٤,١٨٥٦ جول . هذا ويساوى الكيلو سعر (kcal) ألف سعر أى أن $1\ \text{kcal} = 1000\ \text{cal}$.

يفرق بين عدة أنواع من السعات الحرارية وذلك تبعا للظروف التى يتم فيها التسخين . وسنتعرض هنا لأهم نوعين بينها . فعندما لا يتغير حجم المادة أثناء التسخين تدعى السعة الحرارية C_v عندئذ السعة الحرارية المتساوية الحجم isochoric (أو تسمى أيضا بالسعة الحرارية عند حجم ثابت) . فى هذه الحالة تصرف كل الحرارة التى تكتسبها المادة على زيادة طاقتها الداخلية ذلك لأنه لن يتم شغل خارجى عندما لا يتغير حجم

المادة أثناء التسخين . أما السعة الحرارية C_p التى يحصل عليها الجسم عندما يسخن تحت ضغط ثابت فتسمى بالسعة الحرارية المتساوية الضغط أو الايسوبارية (isobaric) أو تدعى أيضاً السعة الحرارية تحت ضغط ثابت) . فبالإضافة إلى صرف الحرارة على زيادة الطاقة الداخلية للمادة يجرى أيضاً فى ظروف التسخين هذه شغل ضد الضغط الخارجى الناجم عن تمدد المادة أثناء ارتفاع درجة الحرارة . ويتطلب هذا الشغل صرف كمية إضافية من الحرارة ، لذا تكون السعة الحرارية الايسوبارية دائما أكبر من السعة الحرارية عند حجم ثابت .

ومن الصعب أن يبقى حجم كل من السوائل والأجسام الصلبة ثابتا عند تغير درجة الحرارة . ولهذا فإنه ليس من الضرورى غالبا تعيين القيمة C_v لهذه المواد . أما الغازات، فبالامكان تسخينها (وتبريدها) فى ظروف مختلفة خاصة عند بقاء حجمها أو ضغطها ثابتا . ومن السهل تعيين العلاقة بين C_p و C_v من أجل الغازات المثالية . وبالفعل يعبر الفرق $C_p - C_v = A$ عن الشغل الذى يقوم به الغاز ضد الضغط الخارجى وذلك عندما ترتفع درجة حرارته درجة مئوية واحدة تحت ضغط ثابت . وكما رأينا آنفا (البند ٣٠) فإن هذا الشغل يساوى ثابت الغازات R وبالتالى :

$$C_p - C_v = R = 1.987 \text{ cal/(deg.mole)} \qquad \text{(III.18)}$$

وهذا يعنى أن الفرق بين السعة الحرارية الجزيئية تحت ضغط ثابت والسعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت يساوى فى حالة الغاز المثالى ثابت الغازات R .

لندرس الآن كيفية استهلاك الحرارة عند تسخين الغاز . فإذا جرى التسخين مع بقاء الحجم ثابتا فإن الحرارة الممتصة كلها تصرف على زيادة الطاقة الداخلية للغاز .

إن قوى التجاذب المتبادل بين جزيئات الغاز المثالى تساوى الصفر، كما أن هذه القوى بين جزيئات الغازات الحقيقية ضعيفة جدا فى الظروف العادية.

وعلى هذا يمكن اعتبار أن الحرارة كلها تصرف على زيادة طاقات الجزيئات نفسها أى على زيادة طاقة كل من الحركة الانتقالية والدورانية للجزىء ككل وطاقة الحركة الاهتزازية للذرات والمجموعات الذرية الموجودة فى هذا الجزىء . تضاف إلى ذلك عند درجات حرارة عالية جدا الحرارة المصروفة على انتقال الالكترونات إلى مستويات طاقية أعلى وحتى انفصالها عن الذرة . إلا أنه باقتصارنا الدراسة هنا على مجال درجات الحرارة العادية نستطيع عدم أخذ هذه الحرارة بعين الاعتبار .

نبدأ بدراسة أبسط حالة ألا وهى حالة الغاز الوحيد الذرة . فهنا تصرف الحرارة كلها على تعجيل الحركة الانتقالية للجزيئات فقط ، ذلك لأنه فى الجزيئات أحادية الذرات لا تحدث أية حركة اهتزازية داخل الجزىء . ويمكن دائما اعتبار مثل هذه الجزيئات كجزيئات كروية الشكل وبالتالى يمكن إهمال حركتها الدورانية نظرا لأن دورانها لا يؤثر على انتقال الطاقة أثناء التصادمات . تتعين الطاقة المتوسطة للحركة الانتقالية عند جزىء واحد من غاز مثالى بالمعادلة (III.16) . ومن الواضح أن الطاقة الموافقة لمول واحد (N_A جزىء) تساوى :

$$E = 3/2\ RT \qquad \text{(III.19)}$$

ويساوى تغير E عند ارتفاع درجة الحرارة من T حتى $T + 1$:

$$\Delta E = 3/2\ R \qquad \text{(III.20)}$$

إن كمية الطاقة هذه تساوى السعة الحرارية عند حجم ثابت C_v ، أى أن :

$$C_v = 3/2\ R = 2.98 \text{ cal/(deg.mole)} \qquad \text{(III.21)}$$

ينتج من ذلك أن C_v الغاز المثالى أحادى الذرة تساوى تقريبا ٣ سعر/(درجة . مول) ولا تعتمد على درجة حرارة الغاز ونوعه . وبمعرفة أن $C_p - C_v = R$ نجد من أجل السعة الحرارية تحت ضغط ثابت أن

$$C_p = 3/2\ R + R = 5/2\ R = 4.97 \text{ cal/(deg.mole)} \qquad \text{(III.22)}$$

الجدول ١٠

السعات الحرارية (C_v و C_p) [سعر / درجة · مول]
لبعض الغازات عند الدرجة ١٠°م

الغاز	C_p	C_v	$C_p - C_v$	$\frac{C_p}{C_v}$	الغاز	C_p	C_v	$C_p - C_v$	$\frac{C_p}{C_v}$
He	٤,٩٩	٣,٠٠	١,٩٩	١,٦٦	Cl_2	٨,١٤	٦,٠٠	٢,١٤	١,٣٦
H_2	٦,٨٢	٤,٨٣	١,٩٩	١,٤١	CO_2	٨,٧٥	٦,٧١	٢,٠٤	١,٣٠
CO	٦,٩٣	٤,٩٣	٢,٠٠	١,٤٠	SO_2	٩,٧٠	٧,٥٢	٢,١٨	١,٢٩
N_2	٦,٩٣	٤,٩٤	١,٩٩	١,٤٠	C_2H_2	٩,٩٦	٧,٩١	٢,٠٥	١,٢٦
HCl	٧,٠٧	٥,٠١	٢,٠٦	١,٤١	C_6H_6	٢٥,٤	٢٣,١	٢,٣	١,١٠

هذا وتؤكد المعطيات التجريبية المدرجة فى الجدول ١٠ صحة هذه النتيجة .

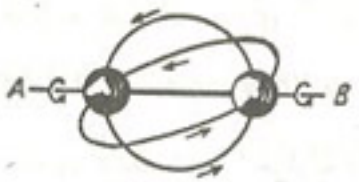
وأحيانا نحتاج الى معرفة النسبة بين السعتين الحراريتين $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$. فى حالة غاز مثالى أحادى الذرة تساوى هذه النسبة مايلى :

$$\gamma = \frac{5}{2} R : \frac{3}{2} R = 1.67 \qquad \text{(III.23)}$$

أما فى الغازات ذات الجزيئات ثنائية الذرات ، فيمكن أن يحدث ، إلى جانب تغير طاقة الحركة الانتقالية للجزيئات ، تغير فى طاقة حركتها الدورانية ، وفى طاقة الحركة الاهتزازية للذرات والمجموعات الذرية الموجودة فيها .

وبما أن الحركة الاهتزازية فى الجزيئات ثنائية الذرات لا تزداد بشكل ملموس إلا عند درجات حرارة عالية نسبيا ، لذا فاننا ، من أجل التبسيط ، لن نأخذها هنا بعين الاعتبار وسنكتفى بتوضيح أهمية الحركة الدورانية .

من الطبيعى أن نلجأ عند دراسة هذه المسألة بطرق النظرية الحركية إلى تعقيد الفكرة حول الجزيئات بعض الشىء ، وأن نعتبر أن هذه الجزيئات ليس لها حجم فحسب بل وأنها لا تتمتع دائما بشكل كروى. ويمكن أن تفكك الحركة الانتقالية للجزىء إلى ثلاثة مكونات مستقلة حسب ثلاثة محاور احداثية . كما يمكن أيضا بوجه عام أن تفكك الحركة الدورانية للجزيئات متعددة الذرات إلى ثلاثة مركبات مستقلة للدوران حول ثلاثة محاور إحداثية أساسية . وتستخدم النظرية الحركية عندئذ مفهوم عدد درجات الحرية للجزىء ، أى عدد المكونات المستقلة لهذا النوع من الحركة .



الشكل (٢٥) دوران الجزىء ثنائى الذرة .

وفى حالة الجزيئات ثنائية الذرات لا يحتاج أحد اتجاهات الدوران حول المحور ، الذى يصل بين مركزى الذرتين (المحور AB ، الشكل ٢٥) إلى انفاق كمية من الطاقة ولا يؤثر على انتقال الطاقة أثناء التصادمات . ولهذا فان الحركة الدورانية فى الجزيئات ثنائية الذرات تتمتع بدرجتى حرية فقط . وهذا يوافق الدوران حول محورين متعامدين مع المحور AB .

وبالنظر إلى العدد الكبير من التصادمات ، فان الطاقة الداخلية للجزيئات تتوزع بسهولة بين مختلف أشكال الحركة . وتدل النظرية الحركية على أن الفوضوية الكاملة للتصادمات تؤدى إلى توزع الطاقة الداخلية للجزيئات بالتساوى وسطيا بين جميع درجات حريتها . كما أن الطاقة التى يحصل عليها الجزىء على شكل حرارة عند تسخين الجسم يجب أن تتوزع بالتساوى أيضا بين جميع درجات الحرية . إذن فالسعة الحرارية عند حجم ثابت للغاز يجب أن تتوقف ، قبل كل شىء ، على عدد درجات حرية جزيئاته .

وصلنا أعلاه إلى استنتاج ينص على أن طاقة الحركة الانتقالية لجزيئات مول واحد من الغاز تساوى $E = \frac{3}{2} RT$ (المعادلة III.19) ، وبالتالى فان السعة الحرارية عند حجم ثابت للغازات ، التى تتمتع جزيئاتها بحركة

انتقالية فقط تساوى $C_v = \frac{3}{2}R$. وبمعرفة أن الحركة الانتقالية تتمتع بثلاث درجات حرية يسهل الوصول إلى نتيجة مفادها أن الطاقة الموافقة لدرجة حرية واحدة تساوى $\frac{1}{2}RT$ ، وأن ذلك الجزء من السعة الحرارية الموافق لدرجة حرية واحدة يعادل $\frac{1}{2}R$.

تتمتع الجزيئات ثنائية الذرات ، إلى جانب درجات الحرية الثلاث الخاصة بالحركة الانتقالية ، بدرجتى حرية للحركة الدورانية ، وعندما يبلغ مجموع درجات الحرية عند الجزيئات خمس درجات ، فان السعة الحرارية يجب أن تساوى :

$$C_v = \frac{5}{2}\ R = 4.97 \text{ cal/(deg.mole)} \qquad \text{(III.24)}$$

وتساوى عندئذ السعة الحرارية الايسوبارية :

$$C_p = C_v + R = \frac{7}{2}\ R = 6.95 \text{ cal/(deg.mole)} \qquad \text{(III.25)}$$

وتعادل النسبة بينهما :

$$\gamma = \frac{6.95}{4.97} = 1.40 \qquad \text{(III.26)}$$

يتضح من الجدول ١٠ أن المعطيات التجريبية العائدة إلى درجات حرارة الغرفة تتفق جيدا مع هذه النتائج . إلا أنه عادة ما تظهر علاقة بسيطة بين السعة الحرارية ودرجة الحرارة . على وجه الخصوص ، تصبح هذه العلاقة كبيرة عند درجات حرارة منخفضة جدا (قريبة من الصفر المطلق) أو ، على العكس ، عند درجات عالية جدا ، وتبدأ قيمة السعة الحرارية عندئذ بالانحراف بصورة مستمرة عن القيم المذكورة. ويعود سبب هذه الانحرافات فى مجال درجات الحرارة المنخفضة إلى أن الحركة الدورانية للجزيئات تخمد فى هذا المجال ويزول تأثيرها، بينما تنجم هذه الانحرافات فى مجال درجات الحرارة المرتفعة عن نمو الاهتزازات داخل الجزيئات وعن ظهور الانتقالات الالكترونية وعن بعض الأسباب الاخرى . فى حالة N_2 مثلا تزداد قيمة C_p من ٧ سعر / (درجة . مول) عند الدرجة ٣٠٠°ك إلى

٧,٨ فى الدرجة ١٠٠°ك وإلى ٩,١ سعر / (درجة . مول) عند الدرجة ٥٠٠٠°ك.

إن الغازات ذات الجزيئات المتعددة الذرات والشكل اللاخطى تتمتع بدرجة حرية ثالثة للحركة الدورانية . ويجب أن يؤدى ذلك إلى ازدياد السعتين الحراريتين حتى القيمة التالية :

$$\left.\begin{aligned} C_v &= \frac{6}{2}\ R = 3R \\ C_p &= \frac{8}{2}\ R = 4R \\ \gamma &= \frac{4}{3} = 1.33 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III.27)}$$

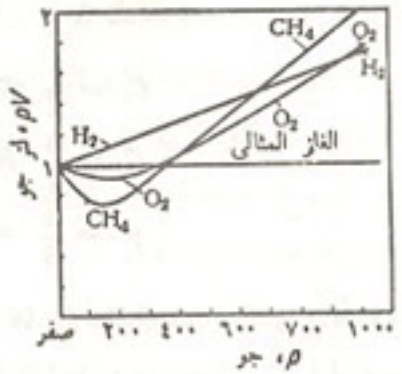
وإلى جانب هذا ، يزداد كثيرا فى هذه الحالة الدور ، الذى لم نأخذه سابقا بعين الاعتبار ، والخاص بالدوران الداخلى (دوران قسم من الجزىء بالنسبة إلى الأقسام الاخرى) والحركات الاهتزازية داخل الجزىء التى لا تخضع لمثل هذا الحساب البسيط . إذ لا ينطبق عليها قانون التوزع المتساوى للطاقة بين درجات الحرية ، كما أن ارتفاع درجة الحرارة يمكن الا يزيد من شدة الاهتزازات فحسب ، بل ويؤدى أيضا إلى ظهورها عند عدد أكبر من الروابط .

تدل المعطيات المدرجة فى الجدول ١٠ على أن قيم السعات الحرارية للغازات ذات الجزيئات المتعددة الذرات أكبر من قيمها المعينة فى المعادلات (III.27) .

بند ٣٦ ــ الغازات الحقيقية : لا تنطبق قوانين الغازات المثالية تماما على الغازات الحقيقية . ولكن ، كما أشرنا فى بند ٢٩ ، فانه بخفض الضغط إلى حد كاف يمكن تحويل كل غاز عند أية درجة حرارة معلومة إلى حالة تصبح فيها الانحرافات عن خواص الغازات المثالية أصغر ما يمكن .

وقد درس م . لومونوسوف انحرافات خواص الغازات الحقيقية (الهواء) عن الخواص المحسوبة وفق قانون بويل . كما أجرى كل من رينيو ومنديلييف دراسات تجريبية واسعة حول هذه المسألة ، تميزت جميعها بدقة عالية . وقد تنبأ منديلييف بأن الانحرافات عن قانون بويل

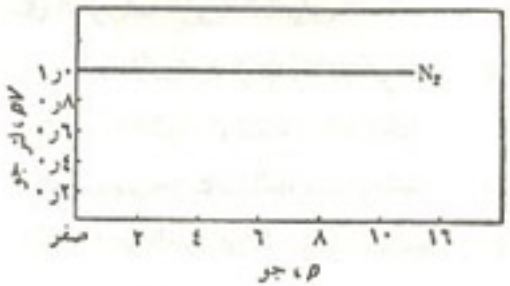
قد لا تختلف من حيث القيمة فحسب بل وبالاشارة أيضا (بالاتجاه) وذلك تبعا للظروف التى يوجد فيها الغاز . وأضاف بان الغاز يجب أن يتبع بدقة هذا القانون عند حد الانتقال بين هذين المجالين .



الشكل (٢٦) خطوط تساوى درجة الحرارة (ضمن المحورين الاحداثيين $\rho v - \rho$) لبعض الغازات تحت ضغوط عالية (عند $t = 0°C$)

عند ارتفاع الضغط وانخفاض درجة الحرارة يزداد تركيز جزيئات الغاز وتقل المسافات بينها ، الامر الذى يزيد من شدة انحراف خواص هذا الغاز عن خواص الغاز المثالى . ويمثل الشكل ٢٦ مقارنة بين قيم ρv لبعض الغازات وللغاز المثالى فى مجال الضغوط العالية . وتعطى المنحنيات، التى يعود كل منها إلى درجة حرارة ثابتة، قيم ρv عند ضغوط مختلفة . وحيث أن $\rho v = nRT$ فى حالة الغاز المثالى ، لذا فإن العلاقة بين ρv و ρ من أجل هذا الغاز وعند أية درجة حرارة ثابتة يجب أن تمثل بخط مستقيم مواز لمحور الضغط . ومن المميز أنه إلى جانب خطوط تساوى درجة الحرارة (isotherm) التى ترتفع بوتيرة واحدة عند جميع الضغوط توجد (وهذا ما أشار إليه لأول مرة د . مندليبيف) خطوط مماثلة أخرى تمر بنهاية صغرى وتوجد عليها نقطة ينطبق فيها الشرط $\rho v = \text{const}$. ويفسر الطابع العام لهذه العلاقة بأنه عندما يضغط الغاز تقترب جزيئاته من بعضها البعض ويشتد التجاذب المتبادل بينها مما ينجم عنه انخفاض حجم الغاز أى أن الناتج ρv يتناقص عندئذ . ولكن عندما يزداد كثيرا اقتراب الجزيئات من بعضها البعض، فإن الحجم الخاص بها (الذى لا يتعلق بالضغط) يبدأ بالظهور عندئذ . وكلما ارتفع الضغط الخارجى فيما بعد انخفض حجم الغاز بدرجة أقل منها عند الغاز المثالى أى أن الجداء ρv يزداد عندئذ .

وفى مجال الضغوط المنخفضة يجب أن تحتوى جميع خطوط تساوى درجة الحرارة على قسم أفقى (لا يظهر دائما عندما يكون مقياس الشكل صغيراً) . وهذا ينتج من قانون بويل – ماريوط ($\rho v = \text{const}$) .



الشكل (٢٧) خط تساوى درجة الحرارة (ضمن المحورين الاحداثيين $\rho v - \rho$) للنتروجين تحت ضغوط منخفضة .

يمثل الرسم البيانى المماثل على الشكل ٢٧ سلوك النتروجين فى مجال الضغوط المنخفضة (عند الدرجة صفر مئوية) . وتؤكد المعطيات التجريبية أن قوانين الغازات المثالية تنطبق جيداً فى هذا المجال على العديد من الغازات الحقيقية (كالنتروجين والايدروجين والاكسجين وأكسيد الكربون وغيرها) .

وإذا درسنا معطيات تجريبية أوسع وتعود إلى غازات مختلفة وجدنا أن التباين فى درجات انحرافها عن خواص الغاز المثالى عند ظروف خارجية واحدة تقريباً يظهر على النحو التالى : تعبر قوانين الغازات المثالية أفضل تعبير عن سلوك تلك الغازات التى تعتبر أصعب الغازات تسيلا مثل الايدروجين والهليوم والنيون . كما تصف جيداً سلوك بعض الغازات فى الظروف العادية وتحت ضغوط غير عالية جداً وهذه الغازات هى النتروجين والاكسجين والأرجون وأكسيد الكربون والميثان التى تكون درجات غليانها قريبة من درجة غليان الهواء السائل .

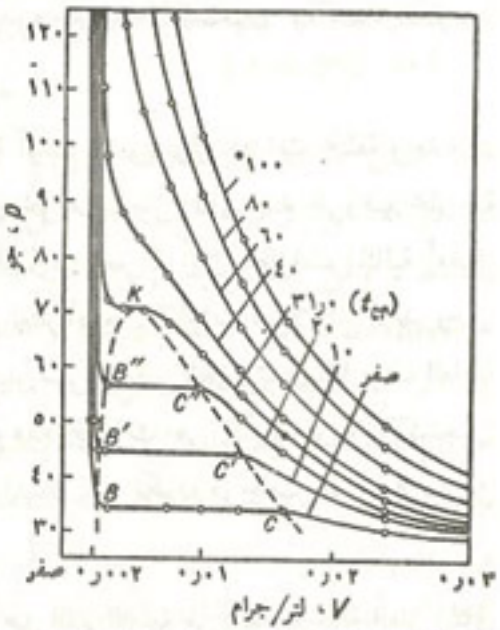
إن انحرافات الكمية ρV عن القيم الناتجة من معادلة حالة الغاز المثالى لا تتجاوز ٥٪ عند جميع غازات هاتين المجموعتين حتى ولو ارتفع الضغط إلى ٥٠ ضغطاً جويا . وبالمقابل فإن الكمية المذكورة تظهر انحرافات موافقة تصل إلى ٢ – ٣ ٪ عند الضغط الحوى العادى وذلك من أجل الغازات

السهلة التكاثف مثل ثانى أكسيد الكربون وثانى أكسيد الكبريت والكلور وميثيل كلوريد وغيرها . وعلى هذا فإن تطبيق قوانين الغازات المثالية عليها فى الحالات التى تتطلب النتائج فيها دقة أكبر أو غير مسموح به حتى فى الظروف الجوية العادية .

أما الأسباب الرئيسية للانحرافات المذكورة فهى التجاذب المتبادل بين جزيئات الغاز . وتتمتع هذه الجزيئات بحجم خاص بها . يسبب التجاذب المتبادل بين جزيئات الغازات الواقعة تحت ضغط خارجى ثابت انخفاض الحجم الذى يشغله الغاز أى أنه يؤثر كضغط إضافى ما مطبق على الغاز .

هذا وإن وجود حجم خاص بالجزيئات يقلل من الفراغ الحر بين هذه الأخيرة .

بند ٣٧ — إسالة الغازات : إن ارتفاع الضغط ارتفاعا كبيراً قد يؤدى إلى تكاثف الغاز إلى سائل . ويمثل الشكل ٢٨ عدداً من خطوط تساوى درجة الحرارة لثانى أكسيد الكربون CO_2. ولقد حصل أماجا على هذه الخطوط تجريبياً . ويدل خط تساوى درجة الحرارة صفر مئوية على أنه عندما يسيل ثانى أكسيد الكربون الغازى ابتداء من ضغوط منخفضة ، فإن انخفاض الحجم يرافقه فى أول الأمر ارتفاع مناظر فى الضغط ، وعندما تصل قيمة كل من الضغط والحجم إلى القيمة المناظرة للنقطة C فان الانضغاط اللاحق لن يغير من الضغط



الشكل (٢٨) خطوط تساوى درجة الحرارة لـ CO_2 (ضمن المحورين الاحداثيين V و p) حسب المعطيات التجريبية .

الذى يبقى ثابتا إلى أن يبلغ الحجم القيمة المناظرة للنقطة B . وبعد ذلك فان انخفاض الحجم حتى ولو كان ضئيلا جداً يتطلب ضغطاً كبيراً جداً. ويتمتع خطا تساوى درجتى الحرارة ١٠ و ٢٠°م بنفس الطبيعة مع فارق واحد وهو إن الجزئين الافقيين فى كل منهما $B'C'$ و $B''C''$ المناظرين لانخفاض الحجم عند ثبات الضغط يصبحان أقصر فاقصر كلما ارتفعت درجة الحرارة حتى يتحولان فى نهاية الأمر إلى نقطة K عند الدرجة ٣١°م ، ثم يختفيان تماما فوق هذه الدرجة .

ولقد دلت دراسة العملية على أنه عندما يبلغ حجم الغاز المضغوط عند درجة حرارة ثابتة (الصفر مئوية) القيمة المناظرة للنقطة C فإن هذا الغاز يبدأ بالتكاثف . وبعد ذلك يؤدى الانخفاض المتواصل فى الحجم إلى نقصان كمية الغاز وازدياد كمية السائل علما بأن عملية التكاثف تستمر تحت ضغط ثابت حتى يصل الحجم إلى القيمة المناظرة للنقطة B . وعندئذ يكون الغاز كله قد تكاثف وتحول إلى سائل. أما خفض الحجم بعد ذلك ، أى انضغاط السائل ، فيتطلب ارتفاعا فى الضغط أكبر بكثير نظراً لأن قابلية التمسيل عند السوائل ضعيفة . ويطلق على الغاز فى الحالات المناظرة للنقط C، C'، C'' اسم البخار المشبع كما يسمى أحيانا السائل الموجود فى الحالات المناظرة للنقط B، B'، B'' بالسائل المشبع . أما المجال المحدد بهذه النقط (أنظر المنحنى المنقط) فيوافق وجود ثانى أكسيد الكربون السائل والغازى فى آن واحد.

يوجه اهتمام خاص نحو النقطة K التى تعبر عن الحالة الحرجة . فهى تقع على خط تساوى درجة الحرارة الذى لا يحدث فوقه تحول الغاز إلى سائل مهما كان الضغط المستخدم ، وبعبارة أدق ، لا تحدث تجزئة ثانى أكسيد الكربون إلى طبقتين إحداهما سائلة والأخرى غازية. ولقد سميت درجة الحرارة هذه بدرجة الحرارة الحرجة $t_{ح}$ او $T_{ح}$ وسمى كل من الضغط والحجم المناظرين لها بالضغط الحرج $p_{ح}$ والحجم الحرج $V_{ح}$. أما النقطة K نفسها فتدعى النقطة الحرجة . وفى الوقت الحاضر تم تعيين هذه المقادير بالنسبة لعدد كبير من المركبات الكيميائية المختلفة والمواد البسيطة . وندرج فى الجدول ١١ البارامترات الحرجة لبعض المواد .

الجدول ١١

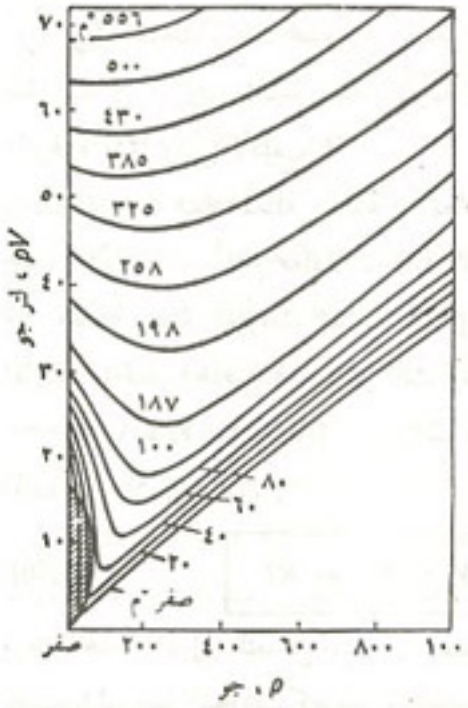
البارامترات الحرجة V_{cr} ، p_{cr} ، t_{cr} والثابتان a و b فى معادلة فان ـ دير ـ فالس ودرجة التجمد t_f ودرجة الغليان t_b عند ضغط قدره ٧٦٠مم زئبق

المادة	t_{cr} °C	p_{cr} جو	$\frac{V_{cr}}{\text{سم}^3/\text{مول}}$	$\frac{RT_{cr}}{p_{cr}V_{cr}}$	a جو . سم^6/مول^2	b سم^3/مول	t_f °C	t_b °C
He	٢٦٧,٩—	٢,٢٦	٥٧,٨	٣,٣١	٠,٠٣٥ × ٦١٠	٢٣,٩	٢٧١,٤—	٢٦٨,٩٤—
H_2	٢٣٩,٩—	١٢,٨٠	٦٥,٠	٣,٢٨	٠,٢٤٥ × ٦١٠	٢٦,٧	٢٥٩,٢٠—	٢٥٢,٧٧—
N_2	١٤٧,٠—	٣٣,٥٤	٩٠,١	٣,٤٣	١,٣٥ × ٦١٠	٣٨,٦	٢١٠,٠١—	١٩٥,٨٢—
CO	١٤٠ —	٣٤,٥	٩٣,١	٣,٤٠	١,٤٦ × ٦١٠	٣٩,٦	٢٠٥,٠٦—	١٩١,٥٠—
O_2	١١٨,٤—	٥٠,١	٧٨	٣,٢٨	١,٣٧ × ٦١٠	٣١,٩	٢١٨,٧٦—	١٨٢,٩٧—
CH_4	٨٢,١—	٤٥,٨	٩٩,٠	٣,٤٦	٢,٢٦ × ٦١٠	٤٢,٨	١٨٢,٤٩—	١٦١,٥٨—
CO_2	٣١,٠	٧٢,٩	٩٤,٠	٣,٦٤	٣,٦١ × ٦١٠	٤٢,٨	٥٦,١٦—	٧٨,٤٨—*
C_2H_6	٣٢,٢٧	٤٨,٢٠	١٤٨	٣,٥١	٥,٥٠ × ٦١٠	٦٥,٠	١٨٢,٨١—	٨٨,٦٣—
NH_3	١٣٢,٣	١١١,٣	٧٢,٥	٤,١١	٤,٢٠ × ٦١٠	٣٧,٤	٧٧,٧٦—	٣٣,٤٣—
Cl_2	١٤٤,٠	٧٦,١	١٢٤	٣,٦٣	٦,٥٠ × ٦١٠	٥٦,٢	١٠١,٠٠—	٣٤,٠٦—
SO_2	١٥٧,٥	٧٧,٨	١٢٢	٣,٧٣	٦,٧٧ × ٦١٠	٥٦,٨	٧٥,٤٨—	١٠,٠٢—
SO_3	٢١٨,٢	٨٣,٨	١٢٦	٣,٨٢	٨,١٨ × ٦١٠	٦٠,١	٦٢,٢	٤٣,٣
$n\text{-}C_6H_{14}$	٢٣٤,٧	٢٩,٩٤	٣٦٨	٣,٧٨	٢٤,٥ × ٦١٠	١٧٤,٠	٩٥,٣٢٠—	٦٨,٧٤٠
C_6H_6	٢٨٩,٥	٤٨,٦	٢٦٠	٣,٦٥	١٨,٥ × ٦١٠	١١٨,٥	٥,٥٣٣	٨٠,٠٩٩
H_2O	٣٧٤,٢	٢١٨,١	٥٦	٤,٣٤	٥,٤٥ × ٦١٠ × ٠,٥	٣٠,٤	٠,٠	١٠٠,٠٠
$HgCl_2$	٦٩٩	١١٣,٧	١٤٠	٢,١	—	—	٢٨٠,٥	٣٠١,٨
$BiCl_3$	٩٠٥	١١٨,١	٢٦١	٣,٤٦	—	—	٢٣٣,٥	٤٣٨

* درجة التصعد عند الضغط ٧٦٠ مم زئبق .

لقد أكد د . منديليف لأول مرة (١٨٦٠) وجود درجة الحرارة الحرجة وذلك بنتيجة دراسته لبعض خواص السوائل مثل تغير التوتر السطحى للسوائل بتغير درجة الحرارة (البند ١٣٨) . ولقد أطلق عليها اسم درجة الغليان المطلق للسوائل وأشار إلى أن المادة لا يمكن أن توجد فى الحالة السائلة فوق هذه الدرجة . وتوصل ت . ايندريوس (١٨٦٩) إلى نتيجة مماثلة عند دراسة خواص انضغاطية الغازات والأبخرة (ثانى أكسيد الكربون ودراسة أقل تفصيلا لخواص النشادر وكلوريد الايدروجين وثانى كبريتيد الكربون وغيرها) .

وفى الرسم البيانى $pV=f(p)$ توافق عملية الاسالة الأقسام الرأسية من خطوط تساوى درجة الحرارة حيث تتناقص فيها pV مع بقاء قيمة p ثابتة . ويمثل الشكل ٢٩ هذا الرسم البيانى فى حالة ثانى أكسيد الكربون. وتعبر المنطقة المخططة عن الاسالة. أما أقسام خطى تساوى درجة الحرارة صفر و٢٠°م الواقعة على يمين الاقسام الرأسية فتوافق انضغاط السائل وليس الغاز .



الشكل (٢٩) خطوط تساوى درجة الحرارة لـ CO_2 (ضمن المحورين الاحداثيين pV — p) .

تطبق عملية إسالة الغازات على نطاق واسع فى الصناعة . فالنشادر والكلور (وبعض الغازات الأخرى) غالبا ما تحفظ وتنقل فى اسطوانات وصهاريج فولاذية وهى فى حالة مسالة . ويستخدم ثانى أكسيد الكربون

على هذا الشكل أيضا لأغراض متعددة . ويستفاد من اسالة الهواء فى تجزئته إلى مكوناته وبصورة رئيسية فى فصل النتروجين . ويطبق الهواء السائل فى العمل المخبرى وذلك من أجل الحصول على درجات حرارة منخفضة حتى الدرجة — ١٨٠°م . ويتيح الايدروجين السائل امكانية خفض درجة الحرارة حتى الدرجة ١٥ — ٢٠° ك ويسمح الهليوم السائل بخفضها حتى ٢ر٤° ك كما تنخفض حتى ٨ر٠°ك عند الغليان فى الفراغ* .

بند ٣٨ — **معادلة حالة الغازات الحقيقية** : تنحرف خواص الغازات الحقيقية انحرافا قانونيا عن خواص الغازات المثالية . ولهذا السبب كان من الضرورى إيجاد معادلة جديدة للحالة تجمع بين القيم p ، V ، T وتسمح عن طريق استخدام عدد محدود من المعطيات التجريبية بحساب بعض خواص الغازات فى ظروف مختلفة وذلك دون اللجوء إلى القياسات المباشرة غير المتوفرة دائما والتى تكلف غاليا .

ولدراسة هذه المسألة سنستعين بمعادلة فان — دير — فالس المدروسة جيدا والتى تعتبر أقدم معادلات حالة الغازات الحقيقية .تنتج هذه المعادلة من معادلة حالة الغازات المثالية بعد إدخال تعديلات عليها تأخذ بعين الاعتبار الحجم الخاص لهذه الجزيئات والتجاذب المتبادل بينها .

تكتب عادة معادلة فان — دير — فالس المنسوبة إلى مول واحد من المادة على الشكل التالى :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \qquad \text{(III.28)}$$

يرمز الحد a/V^2 إلى التعديل ، الذى يتضمن التجاذب المتبادل بين الجزيئات حيث يؤثر هذا التجاذب كضغط ما $K = a/V^2$ يضغط الغاز . ويسمى بالضغط الداخلى ويعتبر بأنه يتناسب تناسبا عكسيا مع مربع الحجم .

* يمكن بلوغ درجات حرارة أخفض عند استعمال املاح ذات متأثرية بارامغنطيسية عالية وموضوعة فى مجال مغنطيسى. و عندما يزال المجال المغنطيسى تبرد هذه الاملاح من جراء فقدها للمغنطيسية . فبهذه الطريقة تم فى عام ١٩٥٠ بلوغ الدرجة ٠٫٠٠١٤° ك . وفى الوقت الحاضر يمكن بلوغ درجة حرارة أقل من ٠٫٠٠٠٠١° ك وذلك باستخدام الخواص المغنطيسية النووى الذرية .

يعبر المقدار a عن المقدرة على التجاذب المتبادل التى تتصف بها جزيئات المادة . ويرمز المقدار b إلى التعديل ، الذى يأخذ بعين الاعتبار الحجم الخاص للجزيئات والتدافع المتبادل بينها عندما توجد على مسافات صغيرة . وهو يساوى تقريبا أربعة أضعاف حجم الجزيئات المحسوب من نصف قطرها الغازى الحركى .

وبناء على المغزى من استنتاج المعادلة ، فان المقدارين a و b يجب ألا يتعلقا بدرجة الحرارة أو الضغط . ولهذا يعتبران ثابتين . ولكن بالنظر إلى عدم دقة المعادلة نفسها فان هذين المقدارين يتغيران وذلك حسبما تدل المعطيات التجريبية علما بأن a تتغير بدرجة أكبر كلما تغيرت درجة الحرارة ، بينما تتغير b كلما تغير الحجم .

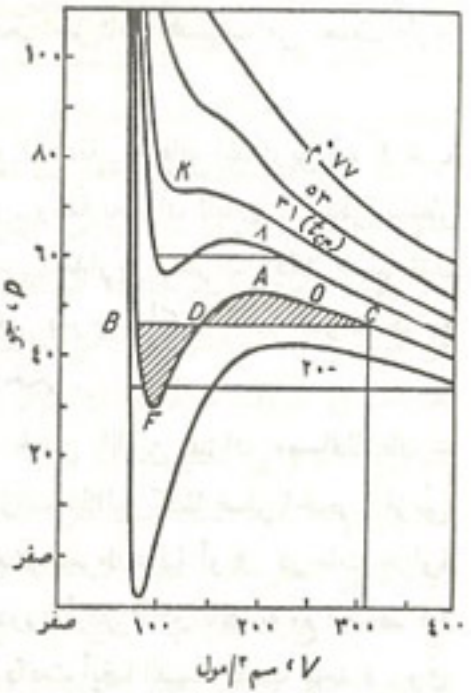
تزداد القيمة النسبية لهذين الحدين اللذين يميزان معادلة فان — دير — فالس عن معادلة حالة الغازات المثالية كلما صغر الحجم الجزيئى للغاز . فعند الحجوم الصغيرة أى تحت ضغوط عالية أو فى درجات حرارة منخفضة يزداد الحد a/V^2 ويلعب دورا أكبر فأكبر بالمقارنة مع الضغط p ، وفى الوقت نفسه كلما انخفضت V ازدادت أيضا القيمة النسبية للحد b . وفى الحالة المعاكسة ، أى عندما تكون الحجوم كبيرة (عند ضغوط منخفضة و درجات حرارة عالية) يصبح الحد a/V^2 صغيرا ، كما يلعب الحد b دورا ضئيلا نسبيا نظرا لقيمة V الكبيرة . وفى النهاية عندما تكون الحجوم كبيرة جدا فان هذين الحدين يفقدان معناهما وتتحول عندئذ المعادلة المذكورة إلى معادلة حالة الغاز المثالى .

إذا فككنا الأقواس فى الطرف الأيسر من المعادلة (III.28) ورتبنا جميع حدوده حسب درجات V أمكن وضع المعادلة عل الشكل التالى :

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0 \qquad \text{(III.28a)}$$

لهذه المعادلة ثلاثة جذور نظراً لكونها معادلة من الدرجة الثالثة بالنسبة لـ V ، وقد يكون جذران منهم تخيليين ، وذلك استنادا إلى نظرية المعادلات التكعيبية.

تظهر على الشكل ٣٠ نتائج الحساب لخطوط تساوى درجات الحرارة عند ثانى أكسيد الكربون وذلك فى مجال درجات الحرارة والضغوط التى توجد المعطيات التجريبية الخاصة بها على الشكل ٢٨ . ويكون التوافق جيداً بوجه عام، إلا أن خطوط تساوى درجة الحرارة المحسوبة تأخذشكل S فى المناطق التى تكون فيها خطوط تساوى درجة الحرارة التجريبية مستقيمة . وهنا بالذات ، وفى هذا القسم من المنحنى فقط تعطى المعادلة (III.28a) عند حلها بالنسبة إلى V ثلاث قيم مادية للحجم . أما فى الأقسام الأخرى فنحصل على قيمتين تخيليتين . ويمكن البرهان على أن المستقيمات الأفقية المناظرة لعملية الاسالة تتوضع بحيث تكون المساحتان المخططتان على الشكل ٣٠



الشكل (٣٠) خطوط تساوى درجة الحرارة (ضمن المحورين الاحداثيين pV) لـ CO_2 محسوبة من معادلة فان – دير – فالس .

والمحددتان بالعروتين العليا والسفلى من المنحنى ذى الشكل – S متساويين (المساحة DAC تساوى المساحة BFD) .

وعلاوة على معادلة فان – دير – فالس اقترحت أشكال أخرى لمعادلة حالة الغازات الحقيقية . والبعض من هذه المعادلات يعبر تعبيرا أفضل عن علاقة V بدرجة الحرارة والضغط الا أنه يحوى عددا كبيرا من الثوابت الخاصة التى يصعب اجراء الحساب استنادا اليها . وبالاضافة لذلك ، فان المعنى الفيزيائى لهذه الثوابت والعلاقة بين بعضها البعض ليست

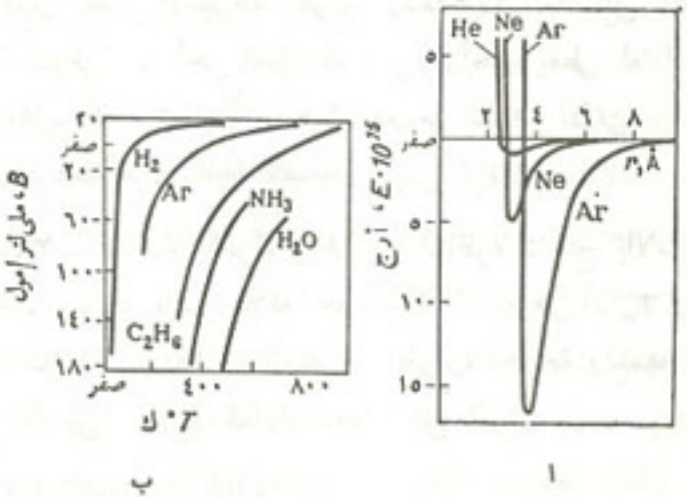
دائما واضحة وضوحا كافيا . وفى الوقت الحاضر تستعمل معادلة الحالة التالية فى أكثر الاحيان ولاسيما أثناء الدراسات النظرية :

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \ldots \qquad \text{(III.29)}$$

حيث ...;B,C,D – معاملات خاصة (أى أنها تختلف حسب نوع الغازات) تتعلق بدرجة الحرارة وتسمى بالمعاملات من القوة الثانية والثالثة والرابعة وهكذا.

وعندمايكون $B=C=D=\ldots=0$ تتحول هذه المعادلة الى معادلة حالة الغاز المثالى. ويمكن البرهان بطرق الفيزياء الإحصائية على أن الحد الثانى فى الطرف الأيمن من المعادلة (III.29) يعبر عن التأثير المتبادل بين جزيئين وأن الحد الثالث يعبر عن التأثير المتبادل بين ثلاثة جزيئات وهكذا.

يمثل الشكل ٣١ ، أعلاقة طاقة التأثير المتبادل بين ذرتين بالمسافة بينهما وذلك من أجل الهليوم والنيون والارجون .



الشكل (٣١) علاقة طاقة التأثير المتبادل بين ذرتين بالمسافة بينهما (أ) وعلاقة معامل القوة الثانى لبعض الغازات بدرجة الحرارة (ب) .

وفى مجال الضغوط المنخفضة حيث نكتفى باعتبار التأثيرات المتبادلة الزوجية ، فإن المعادلة (III.29) تأخذ الشكل التالى :

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} \qquad \text{(III.29a)}$$

وتسمى هذه المعادلة بمعادلة ذات معامل من القوة الثانية . وهى تربط المقدار B المعبر عن التأثير المتبادل بين جزيئات الغاز بالعلاقة بين الحجم وضغط هذا الغاز عند درجات حرارة مختلفة . ويمثل الشكل ٣١، ب العلاقة بين معامل القوة الثانية لبعض الغازات ودرجة الحرارة .

يمكن أن تأخذ المعادلة (III.29a) شكلا مناظرا لمعادلة فان – دير – فالس إذا اعتبرنا أن $B = b - \frac{a}{RT}$ وأن $V \gg b$ عندئذ .

يتم الحساب النظرى لمعاملات القوة بالاستناد الى طرق الفيزياء الاحصائية مع الاستفادة أحيانا من نتائج ميكانيكا الكم . ولكن الحساب معقد فى جميع الحالات باستثناء الحساب من أجل الغازات التى تتمتع بجزيئات بسيطة نسبيا . ولهذا غالبا ما تستخدم المعادلة (III.29a) بعد أن يعين المعامل B بطريقة تجريبية وذلك بالاعتماد على المعطيات التجريبية المتوفرة من أجل الغاز المدروس. وأحيانا يعطى لمعادلة الحالة ذات معاملات القوة شكل آخر حيث يعبر عن الطرف الايمن من المعادلة (III.29) بسلسلة قوى تابعة للضغط وليس لـ $1/V$.

بند ٣٩ – المعادلة المختزلة والحالات المناظرة : تنتج بالاستناد الى معادلة فان – دير – فالس علاقة جديدة هامة . لنفرض أن T_α، p_α، V_α ترمز ، كما ذكر سابقا ، الى درجة الحرارة الحرجة والضغط الحرج والحجم الجزيئى الحرج للمادة المعطاة على التوالى .

وباعتبار العلاقات التالية

$$\left.\begin{aligned} \frac{T}{T_\alpha} &= \tau \\ \frac{p}{p_\alpha} &= \pi \\ \frac{V}{V_\alpha} &= \phi \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III.30)}$$

يمكن البرهان على أن :

$$\left(\pi + \frac{3}{\phi^2}\right)(3\phi - 1) = 8\tau \qquad \text{(III.31)}$$

يسمى المقدار τ بدرجة الحرارة المختزلة (reduced temperature) والمقدار π بالضغط المختزل و ϕ بالحجم المختزل أما المعادلة (III.31) فتدعى معادلة فان – دير – فالس المختزلة . ولا تحتوى هذه المعادلة على أية ثوابت خاصة فى شكل واضح . وهى عامة من أجل جميع المواد . وهذا يعنى أنه بموجب هذه المعادلة يجب أن تتمتع جميع المواد بحجم مختزل واحد وذلك عند درجات حرارة مختزلة واحدة وضغوط مختزلة واحدة . ومن هنا ينتج مفهوم هام جدا هو مفهوم الحالات المناظرة .

تعرف الحالات المناظرة عند أية مادتين A و B بأنها الحالات التى يتحقق فيها الشرط التالى: $\tau_A = \tau_B$ و $\pi_A = \pi_B$ و $\phi_A = \phi_B$. وهذا ينطبق ليس فقط على مادتين بل وعلى عدد أكبر من المواد . أما النتيجة المذكورة أعلاه، فتنص على أنه عند تساوى قيمتى بارامترين من هذه البارامترات سيتمتع البارامتر الثالث بقيمة واحدة أيضا عند المادتين . وتسمى هذه النتيجة بقانون الحالات المناظرة . ويؤدى هذا القانون الأخير إلى إستنتاج مفاده أن العلاقات بين خواص عديدة أخرى للمواد المدروسة يجب أن تكون بسيطة جدا فى الحالات المناظرة .

إن قانون الحالات المناظرة ليس دقيقاً نظراً لأن المعادلة الأصلية للحالة (III.28) معادلة تقريبية . ولكن تبين أن فكرة الحالات المناظرة هامة جداً . وتدل المعطيات التجريبية على أن هذا القانون ينطبق بدقة أكبر عند مقارنة مواد قريبة من بعضها البعض من حيث التركيب والبناء وحجم الجزىء. ولمثل هذه المواد الموجودة فى الحالات المناظرة عدد من الخواص المرتبطة فيما بينها بعلاقات بسيطة . ونذكر منها على وجه الخصوص الانضغاطية ومعامل التمدد ومعامل اللزوجة ومعامل الانكسار والعديد من الخواص الاخرى .

إن قانون الحالات المناظرة يتيح لنا فى حالات عديدة ، ودون اللجوء إلى التجربة ، إمكانية تعيين الخاصة التى تهمنا عند مادة ما بدقة معينة وذلك عندما تكون هذه الخاصة معروفة عند مواد أخرى قريبة من المادة المدروسة . وتطبق مثل هذه الطريقة فى استخدام التشابه فى خواص المواد القريبة من بعضها فى فروع أخرى من الكيمياء الفيزيائية أيضا .

يمكن الحصول على المعادلة المختزلة وقانون الحالات المناظرة الناتج منها ليس فقط من معادلة فان — دير — فالس بل ومن أية معادلة حالة أخرى لاتحتوى على أكثر من ثابتين خاصين .

بند ٤٠ — خواص الغازات أثناء التخلخل (rarefaction) العالى وتحت ضغوط عالية : تستخدم الغازات وهى فى حالة مخلخلة جداً على نطاق واسع سواء فى الأبحاث أو فى الصناعة . وتسمح المضخات الحديثة ببلوغ درجة من التخلخل يتناقص عندها الضغط المتبقى للغاز حتى 10^{-10} مم زئبق . وفى حالة التخلخل الشديد تنطبق قوانين الغازات المثالية جيداً على الغازات ، إلا أن بعض خواص هذه الاخيرة تتعرض عندئذ لتغيرات جوهرية .

يتناسب طول المسار الحر للجزيئات تناسباً عكسيا مع ضغط الغاز . وطبيعى أن يزداد هذا الطول كلما تخلخل الغاز . فهو يبلغ مثلا ١ سم عند ضغط قدره ٠٫٠٠٩ مم زئبق وعدة كيلومترات عند تخلخل عال (تفريغ مرتفع) . فى هذه الظروف يصبح متوسط طول المسار أكبر بكثير من أبعاد الاناء ، وبالتالى فإن التصادمات بين جزيئات الغاز تحدث نادرا نسبياً ، وإن كل جزىء ينتقل من جدار فى الاناء إلى آخر دون أن يصطدم فى أكثر الاحيان بجزيئات أخرى . وبالنتيجة تتغير تغيراً ملموسا بعض الخواص مثل اللزوجة والانتشار والموصلية الحرارية التى تتوقف أساسا على التصادمات بين الجزيئات . هذا ويستفاد عمليا فى الثرموسات واوانى ديوار المعملية والصناعية من الانخفاض

الشديد جدا الذى يطرأ على الموصلية الحرارية للغازات أثناء التخلخل العالى . أما العزل الحرارى فيتحقق فيها بصورة رئيسية نظراً لأن لهذه الاوانى جدارين ينشأ بينهما فراغ عال .

ومع تطور الصناعة بدئ باستخدام عمليات فيها تجرى تحت ضغوط عالية تقدر بعشرات ومئات وحتى آلاف الضغوط الجوية . وفى جوف الأرض تكون الغازات (وخاصة الغاز الطبيعى) الموجودة على عمق مناظر تحت ضغط عال يقدر بمئات الضغوط الجوية . وتستخدم فى الظروف المعملية ضغوط تصل إلى مئات الآلاف من الضغوط الجوية . ومن المعلوم أن العديد من خواص المواد يتعرض فى هذه الظروف لتغيرات جوهرية .

إن حجم الغاز تحت ضغط ١٠٠٠ جوى أقل بـ ٥٠٠ مرة تقريباً من حجمه تحت الضغط الجوى العادى وعند درجة الحرارة نفسها (بينما تكون الكثافة أكبر بـ ٥٠٠ مرة) . وعلى هذا ، فإن الغاز فى هذه الظروف يكون من حيث الكثافة أقرب بكثير إلى السائل منه إلى الغازات التى توجد فى الظروف العادية .

تصبح المسافات المتوسطة بين الجزيئات متساوية مع الابعاد الخاصة بالجزيئات وبالتالى يصبح الغاز شبيها بالسائل من حيث الخواص المختلفة .

وقد يرافق خلط الغازات الواقعة تحت ضغط مرتفع انطلاق أو امتصاص كمية كبيرة من الحرارة .

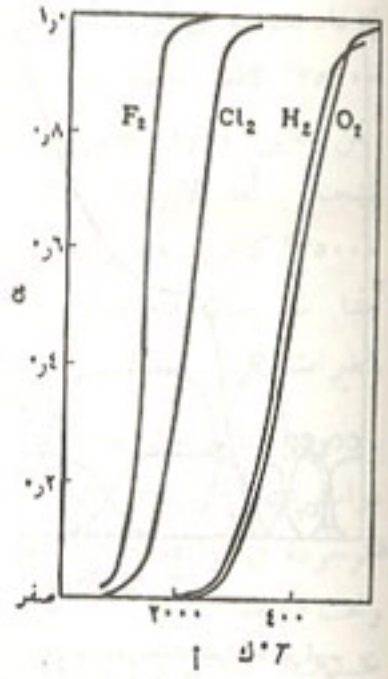
تتصف جميع الغازات الواقعة تحت ضغوط عادية بقدرة على الامتزاج باية كميات نسبية ، ولكن حتى مثل هذه الخاصة لن تكون عامة تحت ضغوط عالية . ومن ناحية أخرى ، فإن بخار الماء عند ضغوط ودرجات حرارة مرتفعة يذيب بكميات ملموسة العديد من المواد وخاصة الأملاح وثانى أكسيد السليكون .

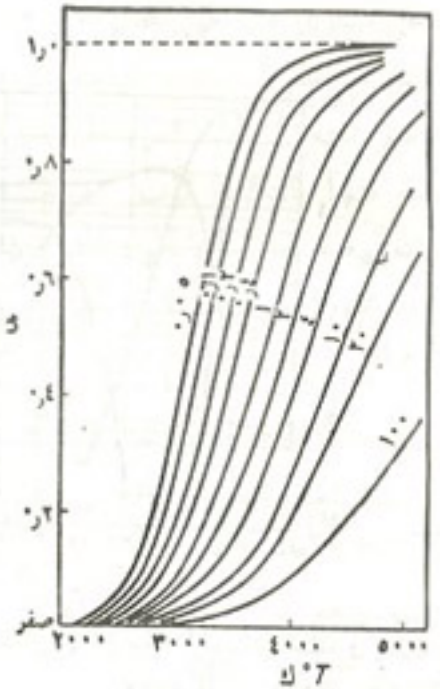
بند ٤١ — الغازات عند درجات الحرارة العالية : يسبب ارتفاع درجة الحرارة قبل كل شىء اشتداد جميع أشكال الحركة الحرارية للجسيمات .

فعند درجات الحرارة العالية تصبح طاقة الحركة الحرارية للجسيمات متعادلة مع طاقة الرابطة الكيميائية فى الجزيئات ، وطاقة اثارة مستويات الكترونية جديدة ومع طاقة ارتباط الالكترونات فى الذرات والجزيئات . ولهذا تتكون فى الغاز عند درجات الحرارة العالية جسيمات مثارة وتظهر فيه نواتج تفكك الجزيئات اما على شكل ذرات حرة أو مجموعات غير مشبعة تكافؤيا (شقوق) يمكن أن تتواجد فى توازن مع الجزيئات الأصلية . وباعتبار أن هذه الجسيمات فعالة جداً لذا فقد تتفاعل مع بعضها أو مع جسيمات أخرى مشكلة مجموعات جديدة . وينطبق هذا على نواتج التأين أيضاً . وإلى جانب ذلك ، فقد تحتوى الغازات عند درجات الحرارة العالية على أبخرة المواد التى لا تتبخر عمليا فى درجات الحرارة العادية كما وتوجد فيها أيضاً الجسيمات المتكونة أثناء التفكك الحرارى لهذه المواد . وبالنتيجة تحتوى الغازات فى درجات الحرارة العالية (وأثناء الحالة التوازنية للجملة) على أنواع جديدة من الجسيمات غير مألوفة غالباً. وتتجاوب هذه الانواع مع الحالات التكافؤية ، التى لا تتصف بها العناصر ، أو غير المعروفة بالنسبة لها فى درجات الحرارة العادية. وهذه الجسيمات إما أن تكون أبسط من الجسيمات المناظرة لها عند درجات الحرارة العادية (مثل HO ، SiO ، SO) أو ، على العكس ، أعقد منها C_3 ، C_5 ، Na_2 ، Ge_8 ، Mg_2 ، $Na(OH)Cl$ ، Ba_2O_3 ، Mo_3O_{10} وغيرها) .

وسنكتفى بدراسة الحالة الاكثر نموذجية وهى الحالة التى يؤدى ارتفاع درجة حرارة الغاز فيها تحت ضغط ثابت إلى حدوث واشتداد عمليات تفكك جزيئات الغاز إلى جسيمات أبسط . فنرى مثلا أن الجزيئات ثنائية الذرة F_2 وCl_2 وH_2 وO_2 وغيرها تتفكك تدريجيا إلى ذرات حرة كلما ارتفعت درجة الحرارة (التفكك الحرارى للجزيئات) .

وتتفكك أولا الجزيئات التى تكون طاقة الارتباط بين الذرات فيها غير كبيرة نسبياً (F_2 ، Cl_2) . أما تفكك الجزيئات الحاوية على رابطة أمتن (H_2، O_2) فيبدأ عند درجات حرارة أعلى (الشكل ٣٢ ، ا). كما أن ارتفاع الضغط عند درجة الحرارة المعينة يخفض درجة التفكك. ويبين الشكل

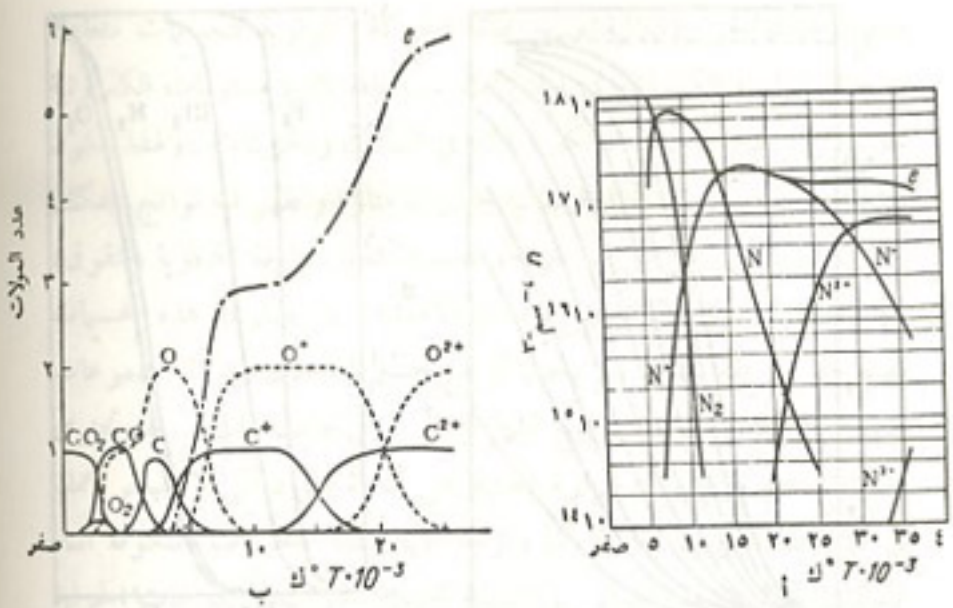




الشكل (٣٢) تأثير درجة الحرارة على درجة تفكك (α) الجزيئات ثنائية الذرة من الفلور والكلور والايدروجين والاكسجين إلى ذرات حرة (أ) وتأثير كل من الضغط ودرجة الحرارة على درجة تفكك (α) الايدروجين تحت ضغوط تتراوح من ٠٫٠٠٥ إلى ١٠٠ جوى (ب) .

(٣٢،ب) التاثير الذى يحدثه تغير الضغط من ٠٫٠٥ حتى ١٠٠ ضغط جوى على درجة تفكك الايدروجين وذلك فى مجال درجات الحرارة الواقع بين ٢٠٠٠ و٥٠٠٠° كالفن . وتتفكك أساساً الجزيئات المعقدة عند المركبات إلى جزيئات أبسط توافق غالبا التكافؤ الادنى لهذا العنصر . وهكذا ترى عند درجات حرارة عالية نوعا ما (حتى ١٠٠٠ ــ ٣٠٠٠° كالفن) كيف أن CO يصبح تدريجيا أكثر ثباتاً من CO_2 ، و AlCl أكثر ثباتا من $AlCl_3$ وهكذا . كما تصبح تدريجياً الهاليدات الأحادية للفلزات الارضية القلوية (مثل CaCl) أكثر ثباتا من الهاليدات الثنائية المألوفة ($CaCl_2$) . ويصبح SO أكثر ثباتا من SO_2 وبالتالى أكثر ثباتاً من SO_3.

يحدث فى مجال درجات الحرارة العليا انفصال الالكترونات الضعيفة الارتباط بالذرة (التأين الحرارى للذرات) . وعند ارتفاع



الشكل (٣٣) عدد الجسيمات المختلفة فى بلازما النتروجين عند درجات حرارة تتراوح من ٥٠٠٠ إلى ٣٥٠٠٠°ك وتحت الضغط الجوى العادى (أ) وعدد هذه الجسيمات فى نواتج التفكك الحرارى لـ CO_2 تحت ضغط قدره ١٠^-٤ جوى (ب) .

درجة الحرارة اللاحق تتأين ذرات وجزيئات أخرى حيث ينفصل تدريجيا من الذرة الالكترون الثانى ثم الثالث . وينتقل الغاز فى درجات الحرارة العليا إلى حالة البلازما ، حيث توجد فيه فى حالة متوازنة كل من الجزيئات والذرات المحايدة والايونات ذات الشحنات الموجبة والالكترونات الحرة . وتوجد على الشكل ٣٣ ، أ نسبة هذه الجسيمات فى بلازما النتروجين النقى وعند درجات حرارة مختلفة . ولقد حسبت هذه النسبة بالاستناد إلى طرق الثرموديناميكا الاحصائية . فابتداء من الدرجة ٥٠٠٠° كالفن تتناقص بسرعة نسبة جزيئات N_2 وبالتالى تزداد نسبة ذرات النتروجين الحرة . وتتضاءل تدريجيا نسبة هذه الذرات الأخيرة اعتبارا من حوالى ١٠٠٠٠° كالفن وذلك من جراء التأين الذى يحدث لذرات النتروجين عند درجات الحرارة هذه . أما نسبة أيونات النتروجين ، التى تحمل شحنة واحدة

فتزداد بسرعة فى أول الأمر ثم تحافظ على مستوى عال حتى المجال ٢٠٠٠٠ـ ٢٥٠٠٠° كالفن حيث تبدأ بالهبوط تدريجيا نظرا لاشتداد المرحلة الثانية من التأين ، وفى نفس الوقت ترتفع نسبة ايونات النتروجين ثنائية الشحنة . أما الايونات ثلاثية الشحنة فتبدأ بالتكون قرب الدرجة ٣٥٠٠٠° كالفن . هذا وان الصورة المعروضة هنا قد لاتكون بعد دقيقة جدا من حيث التفاصيل ولكنها تعبر تعبيرا صحيحا عن الطابع العام للتغيرات التى تحدث فى حالات مماثلة .

ومن الطبيعى أن تتعقد هذه النسب فى حالة المواد ، التى تحوى جزيئاتها ذرات مختلفة . ويمثل الشكل ٣٣ ، ب كمية مختلف أنواع الجسيمات الموجودة فى نواتج التفكك الحرارى لـ CO_2 عند درجات حرارة مختلفة وتحت الضغط $p = 10^{-4}$ جوى . ويعبر عن كميتها بعدد المولات لجسيمات كل نوع والناتجة من مول واحد من CO_2 . ولقد أجرى الحساب فى هذه الحالة حتى الدرجة ٢٤٠٠٠° كالفن وهو يتضمن المرحلتين الأولى والثانية لتأين ذرات الكربون والاكسيجين . ويدل الشكل ٣٣ ، ب على أنه عند ارتفاع درجة الحرارة تتفكك جزيئات CO_2 إلى CO و O_2 فى أول الأمر ثم تتفكك جزيئات O_2 إلى ذرات حرة . وبحلول الدرجة ٣٠٠٠° كالفن وتحت الضغط المذكور لن تبقى فى الجملة المتوازنة أية جزيئات من CO_2 و O_2 بل تتألف عندئذ هذه الجملة بأكملها عمليا من الجزيئات CO وذرات الاكسيجين . وابتداء من الدرجة ٤٠٠٠° كالفن تقريبا يحدث تفكك جزيئات CO . ويؤدى ارتفاع درجة الحرارة اللاحق إلى فصل الكترون واحد فى البداية من ذرات الكربون ثم من ذرات الاكسيجين ، كما ينفصل الكترون آخر عند ارتفاع درجة الحرارة أكثر فأكثر . أما تشكل البلازما فى هذه الجملة فيبدأ تحت الضغط المذكور أعلاه اعتبارا من الدرجة ٥٠٠٠° كالفن. هذا وإن عمليات التأين الحرارى للذرات وعمليات التفكك الحرارى للجزيئات عبارة عن عمليات ثرموديناميكية عكوسة . إذ يمكن من أجلها

تعين الأثر الحرارى للعملية وثابت التوازن وكذلك العلاقة بين هذين الثابتين ودرجة الحرارة وغير ذلك .

يتعلق وضع التوازن فى عمليات التفكك الحرارى من النوع المدروس أعلاه (عندما يؤدى التفكك إلى ازدياد عدد الجسيمات) بالضغط . كما أن ارتفاع الضغط يخفض دائما درجة التفكك فى هذه العمليات . إذ نرى مثلا أن جميع المنحنيات الموجودة على الشكل ٣٣ ، ب ستنزاح فى حالة الضغط الجوى العادى باتجاه درجات الحرارة الأكثر ارتفاعا .

يمكن بلوغ حالة البلازما بسهولة عند المواد التى تتمتع ذراتها أو جزيئاتها بجهود تأين أخفض ما يمكن . فنرى مثلا أن التأين عند أغلبية الفلزات القلوية يصبح واضحا بين الدرجتين ٢٥٠٠ و ٣٠٠٠° م . وفى الوقت الحاضر تلعب البلازما دورا هاما فى بعض عمليات الصناعة الحديثة مثل المحركات الصاروخية القوية وفى عمليات تحويل طاقة الجسم المسخن إلى طاقة كهربائية (فى المولدات الايدروديناميةالمغنطيسية) وفى المصابيح البلازمية التى تمكن من الحصول على درجة حرارة ١٤٠٠٠ — ١٦٠٠٠° مطلقة . أما البلازما العالية الحرارة فتستخدم فى العمليات النووية الحرارية .

الباب الرابع

البلورات والأجسام الصلبة غير المتبلورة

بند ٤٢ — مقدمة: إن المواد الموجودة فى الحالة البلورية مدروسة أكثر من مختلف أنواع المواد الصلبة الأخرى . وتسمى المواد الصلبة التى لا تتمتع ببنية بلورية بالمواد غير المتبلورة . وفى كثير من الأحيان تكون الأشكال البلورية وغير المتبلورة مجرد حالات مختلفة لنفس المادة . وكمثال على ذلك نذكر الكوارتز ومختلف الأشكال غير المتبلورة لثانى أكسيد السليكون . وغالبا ما يمكن تحقيق الانتقال من الشكل غير المتبلور إلى الشكل البلورى (وهو دائما أكثر ثباتا) عن طريق إبقاء المادة فترة طويلة فى درجة حرارة عالية أو بطرق أخرى .

ومع ذلك فقد أشرنا سابقا فى البند ٢٩ إلى أن المادة الواحدة تستطيع غالبا التواجد فى عدة أشكال بلورية مختلفة تدعى التحورات . وتسمى الظاهرة نفسها بخاصية تعددية الأشكال ، وكمثال عليها نذكر الماس والجرافيت اللذين يعتبران شكلين بلوريين مختلفين للكربون . أما الكوارتز والتريديميت والكريستوباليت ، فليست سوى أشكال بلورية مختلفة لثانى أكسيد السليكون .

يجب التمييز بين تعددية الأشكال وظاهرة التآصل (allotropy) ، وتعرف هذه الأخيرة بأنها قدرة العنصر على الوجود بشكل مواد بسيطة مختلفة . ولا تتطابق حدود هذين المفهومين. إذ تنسب إلى التآصل التحورات البلورية المختلفة للعنصر ، حيث ينطبق فى هذه الحالة مع تعددية الأشكال ، كما تنسب إليه أيضا الجزيئات التى تختلف بالبناء وبعدد الذرات فيها (الاوزون O_3 والاكسيجين العادى O_2 مثلا) . ومن ناحية

أخرى تشمل تعددية الأشكال ظاهرة التباين فى الأشكال البلورية ليس فقط عند المواد البسيطة بل وعند المركبات الكيميائية أيضا .

ومن المفيد التأكيد على أن خواص المواد فى الحالة البلورية تتعلق ليس فقط بتركيبها وبالظروف التى توجد فيها ، كما هو الأمر فى حالة الغازات والسوائل ، بل وتتعلق أيضا ببنائها الداخلى . فمن المعلوم جيدا أنه بالرغم من أن تركيب الماس والجرافيت واحد تماما إلا أنهما يختلفان بالخواص اختلافا كبيرا . فالماس مثلا أقسى من جميع المواد الطبيعية الأخرى (ولنتذكر حفر الآبار بالاعتماد على الماس) . وبالمقابل فإن الجرافيت لين جدا ويستعمل من أجل تشحيم السطوح المعدنية التى تحتك ببعضها البعض وفى صناعة الأقلام وغيرها .

إن تسمية التحورات الشكلية المختلفة ليست موحدة بعد كما يجب . فالعديد منها معروف منذ القديم ويحمل أسماء متنوعة أطلقت عليه فى السابق كالماس والجرافيت والكوارتز والكريستوباليت والتريديميت . وفى حالات أخرى تأتى التسمية من الاسم المناظر للبنية البلورية كالكبريت المعينى والكبريت أحادى الميل . أما الأشكال التى اكتشفت فيما بعد فلم تطلق عليها تسميات خاصة بل رمز إليها فى أكثر الأحيان بالأحرف الأولى من الأبجدية اليونانية (α ، β ، γ ، δ ، ...) أو بأرقام رومانية (I ، II ، III ، ...) هذا مع العلم بأنه تستخدم مجموعات مختلفة من هذه الرموز . فوفقا لإحدى هذه المجموعات يرمز الرقم I إلى ذلك الشكل الذى يكون ثابتا عند أعلى درجة حرارة ، أى الشكل الذى يتكون أثناء التبلور من الحالة السائلة . وتستعمل الرموز II ، III ، IV ، ... على التوالى من أجل الأشكال ، التى ينتقل إليها الشكل I عند انخفاض درجة الحرارة . وبصورة مماثلة يسمى الشكل ذو درجة الحرارة الأعلى بالشكل α أما الأشكال الأخرى ذات درجات الحرارة الأكثر انخفاضا فتسمى على التوالى بالأشكال β و γ و δ . وحسب المجموعة الأخرى من الرموز المستعملة بصورة رئيسية فى علم دراسة الفلزات

وعلم دراسة المعادن فإن تسمية الشكل α تطلق على الشكل الثابت فى درجة حرارة الغرفة . أما الرموز β ، γ ، δ فتضاف إلى الأشكال التى ينتقل إليها الشكل α عندما ترتفع درجة الحرارة تدريجيا . وفى هذه المجموعة يرمز إلى الأشكال التى تكون ثابتة عند درجات حرارة أقل من درجة حرارة الغرفة بالأرقام I ، II ، III ، IV ... وذلك ابتداء من الشكل الذى ينتقل إليه الشكل α عند انخفاض درجة الحرارة .

إن الدلائل الخارجية الخاصة بالمواد البلورية هى درجة حرارة انتقالها إلى الحالة السائلة (درجة الانصهار) والشكل الهندسى المحدد لبلورات هذا النوع أو ذاك . وتعتبر درجة الانصهار تحت ضغط ثابت ثابتا خاصا بكل شكل بلورى من أشكال المادة النقية . إلا أنه ليس بوسع جميع الاشكال الانتقال مباشرة إلى الحالة السائلة ، وعلاوة على ذلك يعرف عدد كبير من المواد التى لا يمكن عمليا تسخينها حتى نقطة الانصهار نظرا لأنها قد تتفكك عند درجات حرارة أقل من درجة الانصهار .

تتصف كل مادة فى الحالة البلورية – أو بعبارة أدق كل شكل من أشكال هذه المادة – بشكل هندسى معين للبلورات . فملح الطعام مثلا يتبلور بصورة طبيعية على شكل مكعبات . وتكون الميكا بلورات ذات بناء صفائحى واضح جدا . ولكن الشكل الخارجى للبلورات قد يتعرض أحيانا فى عملية التبلور للتشوهات ، وهذا ما سنوضحه فيما بعد .

بند ٤٣ – معلومات أساسية حول الحالة البلورية للمواد : إن الدليلين الخارجيين للحالة البلورية والمذكورين أعلاه – درجة حرارة الانتقال إلى الحالة السائلة والشكل الهندسى الخارجى المعين – لا يصلحان دائما للتعبير عن البنية البلورية . أما الدليل الأعم فهو ظاهرة تباين الخواص (anisotropy) التى تتصف بها البلورات . وتتلخص هذه الظاهرة

فى أن بعض خواص البلورة (كالموصلية الحرارية مثلا) لا تكون متساوية فى جميع الاتجاهات فيها. ويطلق على هذه الظاهرة اسم آخر هو توجيه الخواص. ويعتبر توجيه الخواص عند البلورات العلامة المميزة لها ذلك لأن الغازات وأغلبية السوائل لا تتصف بهذه الظاهرة فى الظروف العادية .

وبالفعل ، عندما ندرس خاصة ما من خواص الغاز أو السائل فإننا لا نحتاج عادة إلى تعيين الاتجاه الذى قيست ، أو يجب أن تقاس فيه هذه الخاصة . فالموصلية الحرارية أو معامل الانكسار للماء واحد فى جميع الاتجاهات . أما فى البلورات فهناك خواص كثيرة تظهر متباينة عندما تقاس فى اتجاهات مختلفة . ونذكر من بين هذه الخواص معامل الانكسار والموصلية الحرارية والموصلية الكهربائية والمتانة الميكانيكية وسرعة نمو البلورات وسرعة ذوبانها وغيرها . ومن المعلوم أن الميكا مثلا تتجزأ بسهولة إلى صفائح وذلك حسب مستويات موازية لسطحها الرئيسى ، أما تجزئتها إلى أقسام فى اتجاهات متعامدة أو مائلة عن هذا السطح ، فتحتاج إلى صرف جهود أكبر كثيراً .

ومن السهل إثبات أن توجيه خواص البلورات لا يتوقف على الشكل الهندسى للبلورة . فالكرة المنحوتة من الميكا مثلا تبقى محافظة على التباين فى الخواص بالرغم من التناظر الكامل فى شكلها . وبالمقابل ، فمهما كان شكل الجسم المتعدد السطوح الذى يمكن صبه من الزجاج العادى فإن هذا الأخير لن يكتسب من جراء ذلك توجيها فى الخواص . هذا وإن الشكل الهندسى وكذلك التباين فى خواص البلورات يعتبران نتيجة لخاصية البناء الداخلى للبلورات . فالجسيمات التى تتألف منها البلورة (الجزيئات أو الذرات أو الايونات) ليست موزعة فى الفراغ بلا نظام بل بصورة قانونية . ولقد تم التأكد تجريبيا من انتظام توزع الجسيمات بنتيجة وضع طريقة التحليل بأشعة أكس ، حيث أصبح بالإمكان بعد عام ١٩١١ تعيين المسافة بين الجسيمات فى البلورات اعتمادا على المعطيات التجريبية .

إن مرتبة أطوال أمواج أشعة أكس كمرتبة المسافة بين الذرات أو الايونات فى البلورات أو الجزيئات (١٠-٨ سم) . ولهذا فإنه عند حيود أشعة أكس على سطوح البلورة قد تظهر بعض الخصائص لتمركز هذه الجسيمات فى البلورة . وتسمح دراسة هذه الظاهرة بتعيين المسافة بين الجسيمات فى البلورات .

إن طريقة حيود الالكترونات (التصوير الالكترونى) قريبة من هذه الطريقة (التصوير بأشعة أكس) . وتدل ميكانيكا الموجات على أنه عندما تؤثر حزمة الكترونية على سطح البلورة فإن الآثار الحيودية الظاهرة عندئذ هى نفسها عند التأثير بأشعة أكس. ولقد أدى تعيين بنية البلورات والجزيئات بطريقة حيود الالكترونات إلى نتائج تتفق تماما مع النتائج التى تم الحصول عليها بواسطة التصوير بأشعة أكس . وفى السنوات الأخيرة بدأ استعمال النيوترونات لهذا الغرض أيضا (التصوير النيوترونى) . ولقد مكن ذلك من تعيين وضع ذرة الايدروجين ، الأمر الذى لم يكن من الممكن تحقيقه بطريقتى التصوير الالكترونى والتصوير بأشعة أكس .

ولقد ساعد استخدام الطرق المذكورة على دراسة البنية الداخلية لعدد كبير من البلورات المختلفة وعلى تعيين نظام توضع الجسيمات الخاصة بها .

بند ٤٤ — البنية الداخلية للبلورات : تتوضع الجسيمات التى تتكون منها البلورة (الذرات أو الايونات أو الجزيئات) بشكل نظامى فيها وهذا ما أكدته الدراسات المذكورة أعلاه . وقد تختلف طبيعة هذا النظام حسب نوع البلورات ، إلا أنها واحدة دائما عند كل نوع منها .

إن كلوريد الصوديوم واحد من أبسط الأمثلة على هذا النظام فبلوراته مبنية من أيونات الصوديوم وأيونات الكلور . وتتوضع هذه الأيونات بالتناوب على شكل صفوف صحيحة تتجمع فى شبكة مستوية تقع فى رؤوسها هذه الايونات وهى مرتبة حسب نظام الشطرنج (انظر الشكل ٣٥) . وتكون هذه المستويات فى الفراغ متوازية الواحد مع الآخر

(ومتزاحة بمقدار حلقة واحدة) . وهذا يؤدى إلى تشكيل الشبكة البلورية الفراغية . وقد يكون توضع الجسيمات فى الفراغ فى حالات أخرى مختلفا وليس بهذه البساطة الموجودة عند كلوريد الصوديوم . ويؤدى ذلك إلى شكل هندسى للبلورات نفسها أكثر تعقيدا .

تصنف البلورات حسب دلائل مختلفة . ويتبع فى علم البلورات التصنيف حسب النظام الهندسى لتوضع الجسيمات فى الفراغ . ولقد وضع عالم البلورات الشهيرى . فيودوروف (١٩١٠) تصنيفا عاما للشبكات البلورية الفراغية العائدة لجميع الشبكات الممكنة وعددها ٢٣٠. ووضع بذلك الأساس للتحليل الكيميائى البلورى أى تعيين المادة حسب الشكل الخارجى لبلوراتها .

وفى مادة الكيمياء الفيزيائية يكون من الأنسب حاليا أن يؤخذ التصنيف ، الذى يعتمد على التباين فى طبيعة الرابطة بين الجسيمات التى تتكون منها البلورة .

إن الجسيمات المكونة للبلورة والمتوضعة بانتظام فى الفراغ يمكن أن تكون إما أيونات (مختلفة الشحنة كما فى NaCl أو متساوية الشحنة كما فى الفلزات) أو ذرات متعادلة (من عنصر واحد كما هو الحال فى الماس أو من عناصر مختلفة كما فى SiC) أو جزيئات كاملة كما هو الحال فى بلورات الجليد أو البنزول . ويمقتضى ذلك فإن الروابط بين جسيمات البلورة أكثر تنوعا بطبيعتها من الروابط التى تعرفنا عليها لدى دراستنا لبناء الجزيئات. وبالإضافة إلى الرابطتين الايونية والاسهامية توجد فى البلورات رابطة فلزية وأخرى بين الجزيئات . وغالبا ما تظهر فى البلورات إلى جانب هذه الأشكال الأساسية للروابط روابط ايدروجينية وروابط ايونية ثنائية الأقطاب .

وعلى أية حال ، فمن الصعب تعيين البلورات تعييناً دقيقاً حسب طبيعة الروابط وذلك لأنه تصادف فى البلورات إلى جانب أشكال الروابط

المألوفة روابط انتقالية بينها كما أن طبيعة مختلف الروابط فى البلورات المؤلفة من ثلاثة عناصر أو أكثر قد لا تكون متساوية فى البلورة الواحدة .

بند ٤٥ – أنواع الروابط بين الجسيمات فى البلورات : سنتعرف فى البداية إلى الأنواع الرئيسية للروابط (الروابط الايونية والإسهامية والفلزية والروابط بين الجزيئات) وذلك فى أشكالها المألوفة . هذا وإن القسم الأكبر من النتائج التى توصلنا إليها عند دراسة مسألة بناء الجزيئات وطبيعة الروابط فيها يمكن أن ينطبق على طبيعة الروابط فى البلورات ولاسيما بالنسبة إلى الروابط الايونية والاسهامية .

تتكون الروابط الايونية بين الجسيمات فى بلورات تلك المركبات التى يغلب الطابع الايونى على الروابط فى جزيئاتها . وينطبق هذا الكلام بالدرجة الاولى على الأملاح اللاعضوية مثال ذلك KF ، KCl ، NaCl غيرها . وقد تكون الايونات بسيطة (I^- ، Br^- ، Cl^-) أو معقدة (NO_3^- ، ClO_3^- ، ClO_4^-) . هذا وتتجاذب الايونات أو تتدافع فيما بينها تبعاً لاشارة الشحنة . وحيث أن كل أيون محاط فى البلورة بايونات ذات شحنة معاكسة لذا فإن التجاذب يغلب على التدافع . وهذا مايسبب الرابطة المشتركة للجسيمات فى البلورة . وفى البلورات يكون كل أيون محاطاً بعدد ما (ستة عند NaCl) من الأيونات التى تتمتع بشحنة معاكسة . وهو يتفاعل معها بدرجة واحدة ، لذا فليست هناك أفضلية فى تفاعل هذا الأيون مع أيون معين من الأيونات ذات الشحنة المعاكسة . وينتج من ذلك أن الفكرة المألوفة حول الجزيئات والتى إعتمدنا عليها عند دراسة الغازات يجب أن يطرأ عليها تغيير هنا . فى البلورة الايونية يمكن إعتبار البلورة كلها جزيئاً ضخماً واحداً .

إن قوى الترابط المتبادل فى البلورات الايونية كبيرة جدا ولهذا فإن البلورات ذات الشبكة الايونية تتمتع بدرجات حرارة انصهار عالية نسبيا وبتطايرية ضعيفة .

تتكون الرابطة الاسهامية (المشتركة) بين الجسيمات فى بلورات بعض المواد البسيطة (كالماس والجرافيت) أو فى بلورات المركبات المؤلفة من عنصرين متقاربين من حيث الكهربائية السالبة [الكربورندوم (SiC) وبعض الكربيدات الاخرى والنيتريدات وغيرها] .

وفى البلورات التى تتكون بواسطة الروابط الإسهامية تكون الجسيمات المكونة لها ، والمتوضعة بانتظام فى الفراغ ، عبارة عن ذرات محايدة مرتبطة مع بعضها برابطة إسهامية . ويعتبر الماس مثالا كلاسيكياً على هذه البلورات . اذ ترتبط فيه كل ذرة كربون بأربع ذرات كربونية أخرى . وتكون الذرات شبكة فراغية متصلة علماً بأن الرابطة بينها هى رابطة غير قطبية . وتشبه بلورات الماس من حيث طبيعة الرابطة بلورات الكربورندوم وذلك بالرغم من ظهور بعض القطبية عند الرابطة فى البلورات الأخيرة .

يمكن تعميم مفهوم الجزىء على البلورة بأكملها وذلك فى حالة البلورات ذات الرابطة الاسهامية الصرفة . ولكنه خلافاً للنوع السابق من البلورات تظهر هنا قضية إشباع التكافؤات وتوجيه الروابط فى إتجاهات معينة بدقة (إتجاه الروابط) . وهذا العامل الأخير يؤدى عادة إلى توضع الجسيمات بصورة أقل تراصا منها فى البلورات الأيونية والفلزية . ولكن الرابطة الاسهامية متينة جداً ويحتاج قطعها إلى صرف كميات كبيرة من الطاقة . ولهذا السبب تتمتع عادة مثل هذه البلورات بقساوة كبيرة جداً وبدرجات إنصهار عالية جداً وبتطايرية ضعيفة . كما أن العديد منها لايستطيع الانتقال إلى الحالة السائلة أو الغازية نظراً لأنه يتفكك عند درجات حرارة عالية .

إن طبيعة الرابطة بين الجسيمات فى بلورات الفلزات النموذجية يحددها قبل كل شىء كون أن الفلزات هى تلك العناصر (وليس غيرها) التى توجد فى ذراتها إلكترونات ضعيفة الارتباط . وهذا ما يعين

بالذات الصفة الفلزية . إذ أن جميع الخواص ، التى تتصف بها الفلزات تعود إلى وجود هذه الالكترونات وتنتقل الالكترونات الضعيفة الارتباط من ذرة إلى أخرى فى البلورة بسهولة نوعاً ما . وبالنتيجة فإن الجسيمات المرتبطة بمكان معين فى الشبكة ليست ذرات محايدة بل أيونات موجبة تتكون من ذرات الفلز بعد أن تفقد هذه الذرات الالكترونية الضعيفة الارتباط . وهذه الالكترونات بارتباطها تارة مع ذرة وتارة مع ذرة أخرى وبدورانها حول نواة هذه الذرة أو تلك تنتقل تدريجياً من ذرة إلى أخرى محققة بذلك رابطة بين هذه الذرات . ولقد سميت هذه الرابطة بالرابطة الفلزية بينما تسمى الالكترونات المكونة لها بالغاز الالكترونى نظراً لكونها سهلة الحركة جداً .

تختلف الرابطة الفلزية اختلافا ملموسا عن الرابطتين الأيونية والإسهامية وعن الرابطة بين الجزيئات . وهى تعود بطبيعتها إلى التأثير المتبادل بين أيونات الفلز والالكترونات المنتقلة من أيون إلى آخر . وبهذا الصدد تقترب الرابطة الفلزية من الرابطة الإسهامية ولكنها تختلف عن هذه الأخيرة فى كونها لا تتمتع بتوجيه ولا بقابلية على الإشباع حيث تتقارب من هذه الناحية مع الرابطة الأيونية .

غالبا ما تكون الرابطة الفلزية متينة جدا . وهذا هو السبب فى تمتع أغلبية المعادن بقساوة عالية وبدرجتى انصهار وغليان عاليتين وبتطايرية ضعيفة (البندان ٥٠ و٥٦) .

تتكون الروابط بين الجزيئات والشبكات البلورية الجزيئية المناظرة لها فى بلورات تلك المركبات التى تكون الروابط فى جزيئاتها إسهامية . وتتمتع الرابطة الإسهامية بخاصة الإشباع وهى تشبع بالروابط الكائنة بين الذرات فى الجزيئات نفسها . ولهذا فإن الجزيئات ككل لا تتجاذب الواحد نحو الآخر إلا بقوى التجاذب بين الجزيئات الأضعف نسبيا (قوى فان — دير — فالس ، البند ٢٧) .

إذن فبالرغم من أن القوى التى تربط الذرات فى الجزيئات كبيرة إلا أن الرابطة بين الجزيئات ضعيفة نسبيا . وتبنى البلورة من جزيئات كاملة تتوضع بانتظام فى الفراغ .

تتحطم الروابط بين الجزيئات أثناء التسخين بسهولة أكبر بكثير من تحطيم الروابط بين الذرات فى الجزيئات وعلى الأقل فى الجزيئات غير المعقدة جدا . ولهذا تتمتع المواد ذات الشبكات الجزيئية بدرجات إنصهار منخفضة نسبيا وبتطايرية كبيرة . وأبسط هذه المواد ، وهى مثلا O_2 ، N_2 ، CH_4 وغيرها ، تتمتع بدرجات إنصهار وغليان أكثر انخفاضا من درجة حرارة الغرفة ، وتوجد فى الظروف العادية فى الحالة الغازية أو السائلة . ومن بين المواد المعقدة تتمتع ، قبل كل شىء ، المركبات العضوية مثل البنزول والنفثالين وغيرها ببلورات تحتوى على روابط بين الجزيئات .

والى جانب البلورات المناظرة للأشكال العادية لهذه الانواع الاربعة للرابطة توجد ، كما أشرنا سابقا ، بلورات توافق أشكالا انتقالية ومختلطة للرابطة . فالاشكال الانتقالية للرابطة والتى تقع بين الرابطتين الايونية والاسهامية وبين الرابطتين الايونية والجزيئية تظهر مثلا فى البلورات المؤلفة من عنصرين بشرط أن الفرق فى الكهربائية السالبة لهذين الاخيرين غير كاف لتشكيل الرابطة الايونية ولكنه يكفى لتأمين قطبية عالية . وفى البلورات تكون غالبا الشحنة الفعالة للايون أقل من قيمتها الشكلية وأقل من درجة أكسدة العنصر . وحتى فى بلورات NaCl تكون الشحنة الفعالة للايونات أقل نوعا ما من شحنة الالكترون . وعندما تكبر القيمة الشكلية لشحنة الايون يشتد انخفاض درجة تأين الرابطة . وهكذا فإن شحنة ذرات (ايونات) الكروم فى المركبات $CrSO_4 \cdot 7H_2O$ و $Cr(NO_3)_3$ و K_2CrO_4 تساوى على التوالى $1.9e$ و $1.3e$ و $0.3e$ أى أنها تتناقص كلما ارتفعت الدرجة الشكلية لأكسدة الكروم وتزداد عندئذ بالمقابل المكونة الاسهامية

للرابطة . هذا وتصادف الأشكال الانتقالية بين الرابطتين الفلزية والاسهامية (أو الجزيئية) فى بعض المواد البسيطة (As ، Se*) .

وغالبا ما يظهر فى البلورات المؤلفة من ثلاثة عناصر مختلفة أو أكثر أن الرابطة بين مجموعتين من الذرات تختلف بطبيعتها عن الرابطة بين الذرات داخل المجموعتين . وهكذا توجد فى أملاح الأحماض الحاوية على أنيون معقد ($KClO_3$ ، $NaNO_3$) رابطة أيونية بين كاتيون الفلز وأنيون الحامض ولكن الرابطة بين الذرات داخل الأيون (NO_3^-، ClO_3^-) تكون على الاغلب قطبية ضعيفة .

أما فى بلورات الاملاح الحاوية على ماء متبلور ، فتصادف فى آن واحد رابطة ايونية بين كاتيون وانيون الملح وروابط قطبية داخل جزيئات الماء ، علما بأن هذه الاخيرة ترتبط مع الايونات برابطة ايونية ثنائية القطب .

بعد هذا العرض لأنواع الروابط المختلفة فى البلورات يمكن أن نشير الى أن أكثر الاشكال انتشارا فى المواد البسيطة هو الشكل الفلزى للرابطة ، وقد يصادف فيها أيضا شكل اسهامى (الماس) وشكل جزيئى (Cl_2 ، N_2) وغيرها . ولكن من الواضح أن الرابطة الايونية لا يمكن أن تتكون فى هذه الحالة . ومن المهم جدا أن نوضح الشكل الخارجى وخصائص البناء الداخلى عند بلورات كل نوع . ويعتبر مبدأ الترتيب الاكثر تراصا واحدا من أهم الاستنتاجات فى هذا المجال .

بند ٤٦ – مبدأ الترتيب الأكثر تراصاً : يمكن أن يصاغ هذا المبدأ على النحو التالى :

إن البنية الأكثر ثباتا ، وبالتالى الاكثر إحتمالا ، هى ، بوجه عام البنية التى توافق الترتيب الاكثر تراصا للايونات أو الذرات أو الجزيئات

* إن جميع هذه الانتقالات لا تحدث بالطبع بصورة سلسة . إذ يوجد دائما اختلاف نهائى فى هذه الناحية بالذات بين أية مادتين مهما كانتا قريبتين من بعضهما البعض ، أى أن الانتقال من مادة إلى اخرى يتم على شكل قفزات .

فى البلورة ، أى الترتيب الذى يبقى فيه أقل حجم ممكن من الفراغ الحر الكائن بين هذه الجسيمات .

سندرس أبسط حالة . لنفرض أن البلورة تتألف من جسيمات من نوع واحد فقط ، ولنفرض أيضا أن مجال القوة ، الناشىء عن هذه الجسيمات والذى يتعين بتفاعلها مع بعضها ، يتمتع بتناظر كروى . فى مثل هذه الحالة نستطيع أن نعتبر الجسيمات على شكل كرات . وتدل الحسابات النظرية على أن الترتيب الأكثر تراصا لكرات من حجم واحد يمكن أن يتحقق على الخصوص بطريقتين (شكل ٣٤). فحسب الطريقة الأولى تقع الجسيمات فى شبكة مكعبة شديدة التراص (وتسمى بالشبكة المتمركزة السطوح) بينما تقع وفق الطريقة الثانية فى شبكة سداسية متراصة جدا . وتكون نسبة امتلاء الحجم واحدة (٧٤٪) فى هاتين الطريقتين . ولقد دلت دراسة البلورات الفلزية من ناحيتها على أن القسم الاكبر منها ينتمى إلى أحد هذين النوعين من البنى .



ب أ

الشكل (٣٤) الوضع الأكثر تراصا لكرات من بعد واحد (أ) متمركز السطوح ، (ب) مسدس الشكل .

وعندما تختلف أبعاد الأيونات اختلافا أشد مما سبق فإن البنى الأكثر ملاءمة عندئذ هى بنى من نوع آخر . فمثلا يتصف كلوريد الصوديوم ببنية الشبكة المكعبة المتمركزة السطوح والممثلة على الشكل ٣٥ . وإذا كانت نسبة عدد أيونات (أو ذرات) العناصر المكونة للمركب لاتساوى ١:١ بل أعقد من ذلك ، أو إذا احتوى المركب على عدد من الأيونات المختلفة

يزيد عن ايونين فإنه من الواضح عندئذ أن البنى الموافقة لترتيب أكثر تراصا تصبح أكثر تعقيدا وتنوعا . وبالاضافة لذلك فان حجوم الايونات ليست ثابتة تماما نظرا لأن الفعل الاستقطابى والمشوه للايونات المجاورة قد يؤثر بعض الشىء على حجم الأيونات أيضا . ويؤدى كل هذا إلى تنوع البنى البلورية التى نلاحظها فى بلورات مختلف المواد .



الشكل (٣٥) بنية بلورة كلوريد الصوديوم .

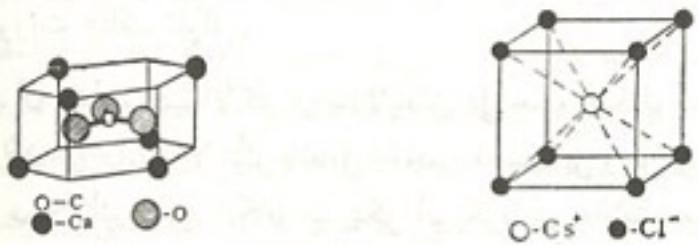
بيد أن مبدأ الترتيب الأكثر تراصا لاينطبق على جميع أشكال البلورات وذلك لأن بنية البلورة لا تتأثر بالعامل الحجمى فحسب بل وبعوامل أخرى أيضا . فمثلا تأثير توجيه التكافؤات يمكن أن يكون فى حالات معينة أشد من تأثير العامل الحجمى * .

بند ٤٧ – البلورات الأيونية : سندرس فى أول الأمر المركبات المؤلفة من عنصرين يتمتعان بصيغة من النوع AB . فى حالة هذه المركبات الايونية يكون شكل الشبكة الأكثر انتشارا هو الشكل المعروف بالنسبة إلى NaCl والذى يسمى بالشبكة المكعبة المتمركزة السطوح . كما أن جميع هاليدات الفلزات القلوية تقريبا والقسم الأكبر من أكاسيد وكبريتيدات وسانيدات وتيلوريدات الفلزات القلوية الأرضية يتبلور فى الظروف العادية متحولا إلى شبكة من هذا النوع . وتوجد شبكة أخرى قريبة من هذه الشبكة وهى الشبكة المكعبة المتمركزة الجسم . وهى ممثلة على الشكل ٣٦ ، وغالبا ما تسمى ببنية كلوريد السيزيوم . فى بلورات CsCl تقع ايونات السيزيوم فى مركز كل مكعب توجد فى رؤوسه أيونات الكلور ، وعلى

* يمكن بوجه عام أن تتم المقارنة بين درجة ثبات مختلف الأشكال البلورية لعنصر أو مركب ما بالاستناد على الطريقة الثرموديناميكية فقط .

العكس ، فإن أيونات الكلور تبدو واقعة فى مراكز المكعبات التى توجد فى رؤوسها ايونات السيزيوم .

ومن بين البلورات الأكثر تعقيدا سندرس الكالسيت $CaCO_3$ فقط (شكل ٣٧) . وتعتبر الايونات CO_3^{2-} الوحدة البنيوية لهذه البلورة ، وهى محاطة بستة أيونات من الكالسيوم . أما البنية الداخلية للأيون CO_3^{2-} نفسه فتوافق مثلثا مستويا متساوى الأضلاع توجد الذرة الكربونية فى مركزه وتقع الذرات الأكسيجينية فى رؤوسه .



الشكل (٣٦) بنية بلورة كلوريد السيزيوم. الشكل (٣٧) بنية بلورة الكالسيت ($CaCO_3$).

الجدول ١٢

المسافات بين الذرات (Å) فى البلورات التى تتمتع ببنية من نوع بنية الكالسيت

المادة	المسافات بين ذرات الكربون والاكسيجين أو بين ذرات النتروجين والاكسيجين	المسافات بين ذرات الكربون والفلز أو بين ذرات النتروجين والفلز	المسافات بين ذرات الاكسيجين والفلز
$CaCO_3$	١,٢٤	٣,٢١	٢,٣٧
$CdCO_3$	١,٢٣	—	٢,٣١
$FeCO_3$	١,٢٧	٣,٠١	٢,١٨
$MnCO_3$	١,٢٧	٣,٠٠	٢,١٤
$LiNO_3$	١,٢٥	—	٢,١٥
$NaNO_3$	١,٢٧	٣,٢٥	٢,٤٠

نورد فى الجدول ١٢ المسافات بين الذرات فى بلورات بعض الأملاح التى تتمتع ببنية الكالسيت . وتجدر الإشارة إلى أن المسافات بين ذرات الفلز والكربون (أو النتروجين) تتغير عند مختلف الأملاح تغيرا ملحوظا، بينما تكون المسافات بين ذرات الأكسيجين والكربون (أو النتروجين) متساوية عمليا . ويلعب ايون الكربونات (أو النيترات) بأكمله دور الوحدة البنيوية فى هذه البلورات . وتكون الروابط إسهامية داخل هذا الأيون المعقد .

يستخدم مفهوم عدد التنسيق (co-ordination number) على نطاق واسع فى كيمياء البلورات . وهو يعبر عن عدد الذرات التى تتفاعل مباشرة مع الذرة المعنية . ويمكن البرهان على أن عدد التنسيق يزداد بوجه عام كلما قل التباين فى حجوم الأيونات (أو الذرات). وعندما تكون حجوم الأيونات متساوية فإن عدد التنسيق قد يبلغ ١٢ ، وهذا هو الحال عند الفلزات التى تتبلور فى شبكة مكعبة متراصة جدا أو فى شبكة سداسية متراصة أيضا . ومن بين البنى الموجودة عند المركبات من النوع AB توافق شبكة CsCl المكعبة المتمركزة الجسم الترتيب الأكثر تراصا ، ويبلغ عدد التنسيق العائد لها ٨ ، ثم تلى ذلك شبكة NaCl المكعبة المتمركزة السطح حيث يبلغ عدد التنسيق فيها ٦ ، وتأتى بعدها بنى السفاليريت والورتسيت ذات عدد التنسيق البالغ ٤ . أما بلورات مركبات العناصر ثنائية وثلاثية التكافؤ فلم نتعرض لها سابقا إلا أنها تتمتع أحيانا بشبكة الجرافيت التى يساوى عدد التنسيق عندها ٣ .

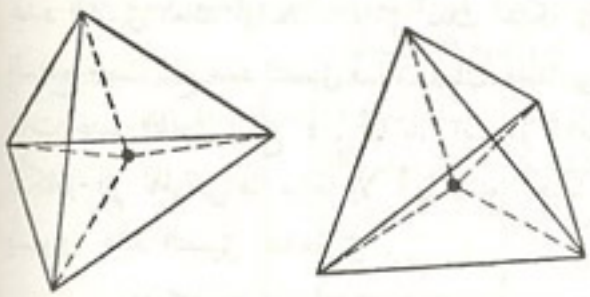
ومن الممكن حساب أن النسبة بين نصف قطر الأنيون r_a ونصف قطر الكاتيون r_c لا يجب أن تتجاوز ١,٣٦٧ وذلك من أجل الشبكة ذات عدد التنسيق ٨ الخاص بالشبكة CsCl . وينتج من ذلك أنه فى حالة بلورات من هذا النوع يجب أن يكون $r_a : r_c \leqslant 1.367$. وعندما يساوى عدد التنسيق ٦ ، أى فى حالة الشبكة NaCl ، تكون هذه النسبة $r_a : r_c \leqslant 2.42$. هذا ويكون من أجل عدد التنسيق ٤ : $r_a : r_c \leqslant 4.45$ ومن أجل عدد التنسيق ٣ (شبكة الجرافيت) $r_a : r_c \leqslant 6.46$.

ولكن البلورات لا تتمتع دائما ببنية توافق عدد التنسيق الأقصى وذلك لأن النسبة بين نصفى القطرين ليست العامل الوحيد الذى تتوقف عليه قيمة عدد التنسيق . إذ نذكر على الخصوص أن القابلية الاستقطابية للأيونات تؤثر أيضا تأثيرا ملموسا على التفاعل بين الجسيمات فى البلورة وعلى طبيعة الرابطة الموجودة بينها .

بند ٤٨ – البلورات ذات الرابطة الإسهامية : تتكون الرابطة الإسهامية بشكلها الحقيقى أثناء التفاعل بين ذرتين متساويتين . ويعتبر الماس مثالا خاصا على البلورات التى تملك رابطة من هذا النوع . إذ ترتبط فيه كل ذرة كربونية (شكل ٣٨) بأربع ذرات كربونية أخرى تتجه من مركز رباعى السطوح المنتظم إلى رؤوسه أى أن الزاوية بين الروابط هى ١٠٩°٢٨ (شكل ٣٩) . وهذه هى بالذات الزاوية بين اتجاهات تكافؤات الذرة الكربونية . إذن فجميع ذرات بلورة الماس مرتبطة ببعضها بروابط إسهامية متوجهة فى الفراغ اتجاها منتظما .



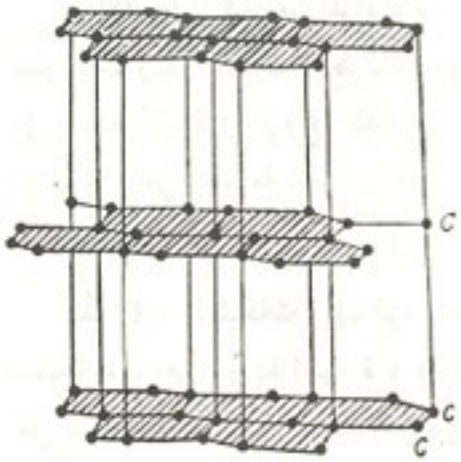
الشكل (٣٨) بنية بلورة الماس .



الشكل (٣٩) رباعى سطوح منتظم .

تساوى المسافة بين الذرات فى بلورة الماس ١,٥٤ Å . وهذه المسافة هى نفسها فى الرابطة البسيطة بين ذرات الكربون فى المركبات العضوية. وعلى ما يبدو فإن طاقة كل رابطة فى الماس قريبة من طاقة الرابطة البسيطة بين الذرات الكربونية فى المركبات العضوية . وهذه الطاقة كبيرة جدا ، وهى السبب فى القساوة العالية جدا والمعروفة جيدا عند الماس وفى قابليته

الضئيلة جدا على التطاير . هذا وإن المقاومة العالية ، التى تبديها الذرات الكربونية ضد تشوه الزوايا بين الروابط التكافؤية تساعد كثيرا على ظهور القساوة العالية . ويعود السبب فى أن ترتيب الذرات فى الماس بعيد عن الترتيب الأكثر تراصا إلى هذه المقاومة أيضا .



الشكل (٤٠) بنية بلورة الجرافيت .

يتمتع الشكل البلورى الآخر للكربون ، وهو الجرافيت ، بشبكة ممثلة على الشكل ٤٠ . وتتوضع ذرات الكربون فيها على شكل طبقات حيث تتمركز فى كل منها فى رؤوس مسدس منتظم وعلى مسافة من بعضها البعض تبلغ ١,٤٢ Å، أى على نفس المسافة الكائنة فى جزيئات البنزول . وتساوى المسافة بين الطبقات ٣,٤٠ Å . كما أن التأثير المتبادل بين ذرات الطبقات المجاورة ضعيف نسبيا . وهذا هو السبب فى الليونة المعروفة جيدا عند الجرافيت . ويشبه هذا التأثير المتبادل المشتت من حيث الطبيعة التأثير المتبادل العادى بين الجزيئات . هذا وإن المسافة الكبيرة وكذلك الرابطة الضعيفة بين طبقات بلورة الجرافيت تجعل من الممكن فى ظروف معاومة أن تدخل ذرات العناصر الأخرى (البوتاسيوم والأكسيجين) أو حتى مجموعات ذرية كاملة وجزيئات (H_2O) بين هذه الطبقات حيث تبعدها عن بعضها البعض .

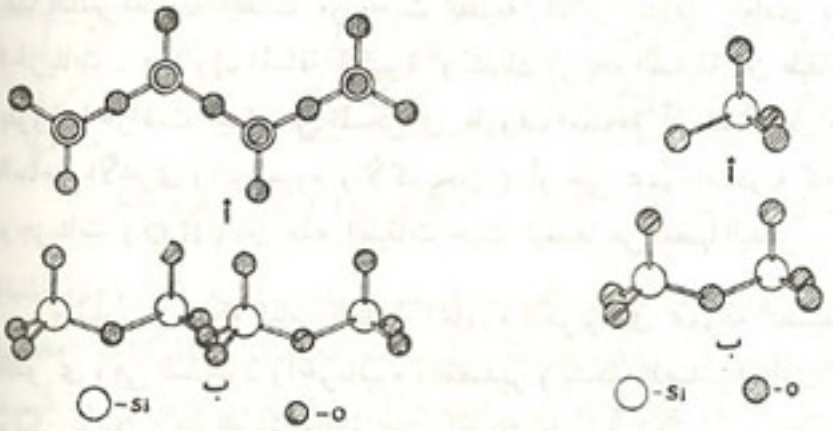
وتتبلور فى شبكة الماس العناصر المجاورة للكربون فى مجموعة التصنيف الدورى وهى السليكون والجرمانيوم والقصدير (بشكل القصدير الرمادى). ولكن عندما تزداد الصفة الفلزية تتغير بالتوافق طبيعة الرابطة .

غالبا ما تصادف الرابطة الإسهامية فى بلورات المركبات أيضا .

فالكربورندوم SiC مثلا يتألف من ذرات الكربون والسليكون التى تكون شبكة رباعية السطوح ، وهى مرتبطة ببعضها برابطة إسهامية ، أو بتعبير أدق ، برابطة قطبية ضعيفة (نظرا لأن الخاصية الكهربائية السالبة للكربون أكبر بعض الشىء منها عند السايكون) .

وهناك عدد كبير من المواد ذات الشبكة البلورية الذرية ولا سيما بعض النيتريدات والفوسفيدات والكربيدات والسليسيدات والبوريدات قد حصلت على مكانة كبيرة فى فروع مختلفة من الصناعة وذلك بفضل الخواص التى تتمتع بها وهى المقاومة الحرارية وصعوبة الانصهار والقساوة العالية (عند درجات حرارة مرتفعة أيضا) أو غيرها من الخواص الهامة .

بند ٤٩ ــ السليكات : إن الروابط Si—O التى تلعب دورا رئيسيا فى السليكات ، هى روابط اسهامية ، ولكن قطبيتها مع ذلك كبيرة . وترتبط كل ذرة سليكون بأربع ذرات أكسيجين سواء فى SiO_2 أو فى السليكات . وتتمركز ذرات الأكسيجين المرتبطة بذرة السليكون حول هذا الأخير وفى رؤوس رباعى سطوح حيث تستخدم تكافؤها الثانى على الأغلب إما لتشكيل رابطة مع ذرة أخرى من السليكون أو لتشكيل رابطة مع ذرة الفلز . وفى الحالة الأخيرة تنتقل ذرات الأكسيجين إلى حالة ايونات سالبة احادية الشحنة.



الشكل (٤١) بنية الايونات السليكاتية : أ ــ SiO_4^{4-} ؛ ب ــ $Si_2O_7^{6-}$.

الشكل (٤٢) سلسلة سليكاتية أحادية : أ ــ على مسقط ؛ ب ــ فى الفراغ .

وتمثل على الشكل ٤١* بنى الايونين SiO_4^{4-} و $Si_2O_7^{6-}$.

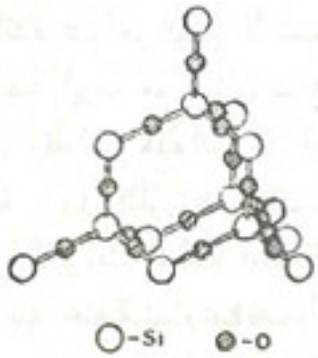
ومن صفات السليكات جمع هذه الانيونات فى مجموعات أكثر تعقيدا وعن طريق تشكيل جسر أكسيجينى يربط بين ذرات السليكون كما هو مبين على الشكل ٤٢ . فى هذه الحالة تربط ذرتا الاكسيجين كل ذرة سليكون بذرتين أخريين من السليكون ، وهناك ذرتان أخريان من الأكسيجين عند كل ذرة من السليكون ترتبطان برابطة ايونية مع كاثيونات الفلز وتسبغان على الانيون كله الشحنة المناظرة. وقد تبلغ هذه السلاسل أبعادا كبيرة ويجب النظر إليها كأنيونات ضخمة . وفى البلورات تكون هذه السلاسل متوازية مع بعضها البعض وتحتل الايونات الموجبة أمكنة بينها حيث تشكل بأجمعها بلورة ايونية ذات بنية خاصة . وتصادف أيضا مجموعات حلقية تحتوى على ثلاث أوست ذرات من السليكون مرتبطة ، كما فى الحالات الأخرى ، عن طريق الذرات الاكسيجينية . ولكن قد ترتبط ذرة السليكون أحيانا عن طريق الذرات الاكسيجينية مع ثلاث ذرات أخرى من السايكون . وأبسط نتيجة لهذه الحالة هى ظهور سلاسل ثنائية (شكل ٤٣) كما هو الحال عند بعض المعادن الليفية كالاسبستوس مثلا . وتكون السلاسل فيها متوازية أيضا وترتبط مع بعضها بايونات موجبة تقع بين السلاسل ، ويظهر أن القوى الأيونية أضعف من قوى الروابط الاسهامية داخل كل سلسلة . ولهذا فإن المؤثرات الميكانيكية الخارجية ، التى لاتكفى لتحطيم السلاسل نفسها يمكن أن تجزئ المادة إلى ألياف .



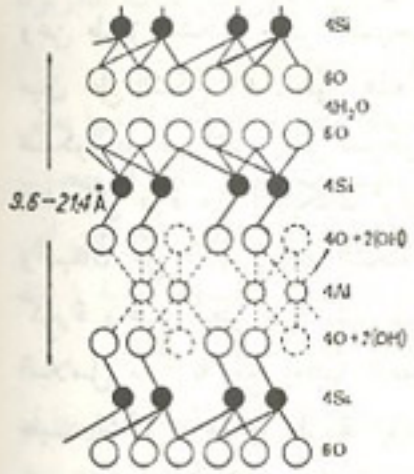
الشكل (٤٣) سلسلة سليكاتية ثنائية (على مسقط).

* لكى تظهر جميع الجسيمات على الأشكال ٤١ ــ ٤٤ ، جعلت حجوم ذرات الأكسيجين أقل مما ينبغى .

وفى الحالات الأكثر تعقيدا تتكون بنتيجة ارتباط المجموعات السليكاتية شبكات مستوية أو شبكات فراغية تشكل هيكل البلورة (شكل ٤٤) .



الشكل (٤٤) الشبكة الفراغية للسليكات.



الشكل (٤٥) البنية الطبقية للطين (بلورة المونتموريلونيت) .

تتكون الشبكات المستوية فى الميكا وفى بعض المعادن الموجودة فى أنواع الطين (الكاولينيت kaolinite والمونتموريلونيت montmorillonite) وهى تنجم عن ظاهرة الترقق lamination التى تتصف بها هذه المواد (شكل ٤٥).

وفى الشبكات الفراغية يستعمل قسم من ذرات السليكون جميع تكافؤاته الأربعة لتشكيل روابط مع أربع ذرات من الاكسيجين ترتبط مع ذرات أخرى من السليكون . وهنا أيضا تلعب ذرات الأكسيجين هذه دور جسر بين ذرات السليكون بحيث تكون جميعها الهيكل الأساسى للبلورة. ومن السهل النظر إلى البنى السليكاتية المعقدة كجمل مبنية من رباعيات السطوح SiO_4 المرتبطة مع بعضها برؤوس مشتركة (ذرات مشتركة من الأكسيجين) وعلى هذا النحو أو ذاك .

تدخل فى تركيب السليكات الطبيعية ، بالإضافة إلى السليكون والأكسيجين ، عناصر أخرى مختلفة . ويلعب الالومنيوم الدور الهام بينها

وذلك لأنه يدخل فى تركيب السليكات الأكثر انتشارا . ويمكن أن يوجد الالومنيوم فى السليكات على شكلين . فهو يوجد فى البعض منها بحالة كاثيون (سليكات الالومنيوم) بينما يدخل فى تركيب الانيون فى البعض الآخر (ألومنيوم سليكات) . وتحل ذرات الالومنيوم فى الحالة الاخيرة (الأكثر انتشارا) محل ذرات السليكون فى رباعيات السطوح SiO_4^{4-} . وعندئذ يصبح عدد التكافؤات السالبة الحرة لرباعى السطوح خمسة AlO_4^{5-} نظرا لأن عدد الالكترونات التكافؤية عند ذرة الالومنيوم أقل منه عند ذرة السليكون . وعند إبدال السليكون بالالومنيوم تزداد الشحنة السالبة للأنيون المعقد فى كل رباعى سطوح بمقدار يساوى الواحد ، الأمر الذى يؤدى إلى ازدياد الشحنة الكلية للكاثيونات أيضا. ويمكن ملاحظة ذلك عند مقارنة تركيب كل من الكوارتز Si_4O_8 والأليبيت مثلا $Na[AlSi_3O_8]$ ، حيث أدى إبدال ذرة واحدة من السليكون بالالومنيوم إلى إدخال كمية مكافئة من الكاثيون .

تشكل الشبكات الفراغية الهيكل الأساسى للبلورة فى معظم السليكات المعقدة .

تؤدى جميع هذه الخصائص فى بنية البلورات السليكاتية إلى القول بأنه على الرغم من وجود الايونات فيها إلا أن بنية البلورة ، بخلاف البلورات الايونية العادية ، تتعين هنا بالهيكل السليكاتى أو الالوموسليكاتى الذى تكون الروابط فيه إسهامية على الأغلب . وهذا ما يفسر درجات انصهار السليكات العالية وعدم تطايريتها ، كما يؤدى إلى ظهور القدرة عند بعض السليكات على استبدال ايونات بعض الفلزات بايونات البعض الآخر بسهولة . وهكذا فإن بعض الزيوليتات (zeolites) أو السليكات المخضرة اصطناعيا عند تفاعلها مع محاليل الأملاح المائية تستطيع أن تستبدل جزئيا الكاثيونات الموجودة فيها بكاثيونات موجودة فى المحلول .أما الشرط الأساسى الذى يجب أن يتوفر عندئذ فهو ضرورة عدم اختلاف حجوم هذه الايونات اختلافا كبيرا . وهكذا نرى أن ايونات الصوديوم Na^+ (نصف قطرها

1.05Å) تستبدل بسهولة بايونات الكالسيوم Ca^{2+} (يبلغ نصف قطرها 0.95Å) بنسبة ٢ : ١ علما بأن تعادلية البلورة ككل تبقى على حالها بدون تغيير. هذا وتستخدم الزيوليتات الاصطناعية كمازات أيضا (المناخل أو المصافى الجزيئية).

بند ٥٠ ــ الفلزات : إن الجسيمات التى تكون الشبكة فى البلورات الفلزية هى الايونات الموجبة المرتبطة مع بعضها بالكترونات تشكل الغاز الالكترونى . فسهولة الحركة عند هذه الالكترونات هى التى تسبغ على الفلزات جميع الخواص التى تتصف بها ، أى الخواص المشتركة عند جميع الفلزات ، والتى نعين بها الصفة الفلزية للمادة ، ومن بينها الخواص الفيزيائية كالموصلية الكهربائية العالية والموصلية الحرارية واللدونة والبريق المعدنى والخواص الكيميائية مثل الطابع القاعدى لأكاسيدها الدنيا وغيرها .

وكلما ازداد عدد الالكترونات الضعيفة الارتباط فى ذرات العنصر وضعف ارتباطها بالذرات ظهرت بشكل أوضح الخواص الفلزية عند هذا العنصر (وبالطبع تؤثر على الخواص المختلفة عوامل أخرى متنوعة أيضا) .

ويمكن تبيان هذا على أسهل وجه فى مثال الموصلية الكهربائية . ففى الفلزات ينتقل التيار الكهربائى عن طريق حركة الالكترونات التى تكون الغاز الالكترونى . وفى حال عدم وجود مجال كهربائى خارجى ، فإن جميع اتجاهات التنقل تكون واحدة بالنسبة لكل الكترون من هذه الالكترونات . أما عند وجود مجال كهربائى خارجى ، كأن يطبق مثلا فرق فى الجهود عند نهايتى سلك معدنى ، فان أحد اتجاهات الحركة ــ إلى الالكترود الموجب (الى الانود) ــ يصبح هو الغالب الى حد ما . فحركة الالكترونات فى هذا الاتجاه هى التى تؤمن انتقال الكهرباء . ونرى بسهولة أنه كلما ازداد تركيز هذه الالكترونات

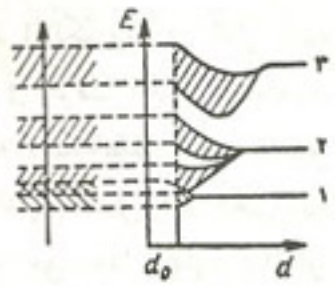
الضعيفة الارتباط وكلما ضعف ارتباطها بالذرات ازدادت الموصلية الكهربائية للفلز .

يعبر إلى حد معلوم عن درجة ارتباط الالكترون فى الفلز بقيمة شغل خروج الالكترون ، التى تتعين تجريبيا فى الوقت الحاضر (الجدول ١٣) . ويعرف شغل خروج الالكترون بأنه كمية الطاقة اللازمة لفصل الالكترون من الفلز . وهو يتعين بالطاقة الدنيا للاهتزازات الكهربائية المغنطيسية القادرة على فصل الالكترونات من هذا الفلز (التأثير الكهربائى الضوئى) أو بقياس درجة الحرارة التى يبدأ عندها فصل الالكترونات تلقائيا من قبل الفلز (الابتعاث emission الالكترونى الحرارى) . غير أن شغل خروج الالكترون المقاس بهذه الطريقة يعبر عن كمية الطاقة اللازمة لفصل الالكترون من سطح الفلز ، وهذه الكمية لا تساوى طاقة ارتباط الالكترون داخل الفلز . ولا يساوى شغل خروج الالكترون جهد تأين الذرات الحرة بل أقل منه بـ ٢ ــ ٥ الكترون ــ فلط (وهذا ناجم بوجه خاص عن الطاقة الحركية التى يتمتع بها الالكترون فى الفلز) .

تعتبر ميكانيكا الكم للأجسام الصلبة حركة الالكترونات التكافؤية فى البلورة كحركتها فى المجال الدورى للشبكة البلورية . وعلى هذا الأساس تم وضع نظرية الفلزات وأشباه الموصلات والعوازل الكهربائية (dielectrics) . ولقد سميت هذه النظرية بنظرية المناطق ، وهى توضح طبيعة الكثير من الظواهر الهامة والقوانين فى خواص الأجسام الصلبة.

وعندما تتشكل البلورة الفلزية من الذرات الحرة فإن اقتراب هذه الذرات يؤدى إلى اشتداد التأثير المتبادل بينها . وعندئذ تنزاح المستويات الطاقية للالكترونات التكافؤية وتتفكك وتتوسع كما تترصص جزئيا حيث تكون بدلا من المستويات المتقطعة قطاعات من المستويات الطاقية (المناطق الطاقية) .

ويبين الشكل ٤٦ تكوين المناطق الطاقية فى البلورة من المستويات الطاقية للذرات الحرة وذلك عندما تنخفض المسافة بين الذرات d .



الشكل (٤٦) تشكل مناطق طاقية فى البلورات الفلزية من مستويات الكترونية ذرية (d – المسافة بين الذرات، d_0 – المسافة بين الذرات فى البلورة) . تظهر على اليمين مستويات طاقة الذرات الحرة وعلى اليسار مستويات طاقة البلورة .

إن تغير الحالة هذا لا يمس عمليا الكترونات الطبقات الالكترونية الداخلية . ولهذا فإن الالكترونات المذكورة تشكل بالاشتراك مع نواة الذرة الايون الموجب لهذا العنصر الذى يشترك فى بنية البلورة الفلزية كوحدة كاملة .

الجدول ١٣

نصف القطر الذرى r (Å) لبعض الفلزات *

وشغل خروج الالكترون E (eV)

الفلز	r	E	الفلز	r	E	الفلز	r	E
Li	١,٥٥	٢,٣٦	W	١,٤٠	٤,٥٥	Ag	١,٤٤	٤,٧٣
Na	١,٨٩	٢,٣٣	Mn	١,٣٠	٣,٧٦	Zn	١,٣٩	٤,٢٥
K	٢,٣٦	٢,٢٦	Fe	١,٢٦	٤,٧٦	Cd	١,٥٦	٤,٠٨
Be	١,١٣	٣,٩٢	Ni	١,٢٤	٥,٠	Hg	١,٦٠	٤,٥٣
Mg	١,٦٠	٣,٦٩	Pt	١,٣٨	٦,٣٠	Al	١,٤٣	٤,٢٥
Ba	٢,٢١	٢,٥٥	Cu	١,٢٨	٤,٢٩	Pb	١,٧٥	٤,١٥
Cr	١,٢٧	٣,٧٢						

* حسب معطيات ج. بوكى .

11—742

تتصف الفلزات بقدرة على تمرير التيار الكهربائى بصورة جيدة عن طريق انتقال الالكترونات وتظهر هذه القدرة فى حالة الفروق العادية (غير الكبيرة جداً) للجهود . وتكون هذه القدرة ممكنة عندما لا يحتاج انتقال الالكترونات إلى التغلب على حوائل طاقية كبيرة . ولا يتحقق ذلك إلا عندما ينتقل الالكترون فى حدود منطقة معينة واحدة . وهذا الانتقال ممكن عندما توجد فى المنطقة المذكورة مستويات شاغرة أى عندما يكون عدد الالكترونات فيها أقل من العدد الذى يسمح به مبدأ باولى (البند ٩) . وهذه المناطق الممتلئة جزئياً هى التى تشكل فى الفلزات مناطق الموصلية ، أما المناطق التى لاتحتوى على مستويات شاغرة (مناطق تكافؤية) فلا تشترك فى هذه العملية . (عند بحث خواص أشباه الموصلات فى البند ٥٥ يمكن الإطلاع على إمكانية إنتقال الالكترونات إلى مناطق فارغة أعلى) .

تتبلور الغالبية العظمى من الفلزات فى البنى الأكثر تراصاً كالبنية المكعبة المتراصة جداً (المتمركزة السطوح) والبنية السداسية المتراصة ، كما تتبلور أحياناً فى البنية المكعبة المتمركزة الجسم . وندرج فى الجدول ١٤ البنى البلورية التى تتصف بها بعض الفلزات .

تزداد متانة الرابطة الفلزية بوجه عام كلما ازداد عدد الذرات التى ترتبط معها مباشرة الذرة المعنية ، أى كلما ازداد عدد التنسيق . وبالفعل فإن أعداد التنسيق فى البنى الخاصة بالفلزات كبيرة عادة . ففى الشبكة المتمركزة الجسم توجد بالإضافة إلى الذرات الثمانى التى ترتبط مباشرة بالذرة المعنية ست ذرات أخرى تقع على مسافات قريبة جداً من هذه الذرة . ولهذا فان عدد التنسيق لهذه البنية يمكن اعتباره مساوياً ١٤ . ومن المحتمل أن هذا هو السبب فى الانتشار النسبى لهذه البنية فى البلورات الفلزية (١٥ فلزاً) وذلك لأن الروابط الثمانى القوية والروابط الست الضعيفة يمكن أن تعطى بمجموعها ربحا فى الطاقة يعوض التأثير السلبى الذى يحدثه الازدياد غير الكبير فى المسافات المتوسطة بين الذرات .

ومن ناحية أخرى ، فإن عدم توجه الرابطة الالكترونية هو الذى يسبغ على الفلزات لدونتها المعروفة ، أى القدرة على تغيير شكلها تحت تأثير مؤثرات ميكانيكية مختلفة ، ودون المس بسلامة الجسم .

الجدول ١٤

البنى البلورية لبعض الفلزات

البنية المكعبة المتراصة جدا (المتمركزة السطوح)	البنية السداسية الشديدة التراص	البنية المكعبة المتمركزة الجسم	البنية المكعبة المتراصة جدا (المتمركزة السطوح)	البنية السداسية الشديدة التراص	البنية المكعبة المتمركزة الجسم
Cu	Ce	Li	β—Co	Y	α—W
Ag	Mg	Na	Ni	Hf	α—Fe
Au	Zn	K	Rh	Cr	δ—Fe
Al	Cd	V	Pd	α—Co	Rb
Pb	Tl	Ta	Ir	Ru	Cs
Th	Ti	α—Cr	Pt	Os	Ba
γ—Fe	α—Zr	Mo		La	Nb

بند ٥١ ــ السبائك : تتألف عادة السبائك المعدنية من بلورات مكونات مختلفة حيث أن كل نوع من البلورات يحوى فى الغالب مكونا واحدا فقط من المكونات . إلا أنه يظهر فى حالات كثيرة أن بلورات النوع الواحد قد تحتوى ليس فقط على مكون واحد بل على مكونين مثلا من مكونات السبيكة . وهذا يحدث فى تلك الحالات التى تتفاعل فيها المكونات كيميائيا مع بعضها مكونة مركبات فلزية ، أو فى الحالات التى تتمتع فيها المكونات بقدرة على الذوبان ليس فقط فى الحالة السائلة بل وفى الحالة البلورية أيضا حيث تشكل عندئذ ما يسمى بالمحاليل الصلبة (أو البلورات المختلطة) . فى الحالة الأخيرة تدخل ذرات أحد الفلزين فى شبكة الفلز الآخر أو أنها تحل محل ذراته حيث تتشكل عندئذ محاليل الإدخال الصلبة أو محاليل الاستبدال الصلبة على التوالى .

تتكون محاليل الادخال الصلبة من جراء أن ذرات العنصر المذاب تدخل وتتمركز فى الأماكن الفارغة فى شبكة الفلز المذيب . ومن الواضح أن حجم ذرات العنصر المذاب يجب ألا يكون كبيرا . وهو لا يشكل عادة ٠,٦٣ من حجم ذرة الفلز المذيب . وقد تحدث عندئذ بعض التشوهات فى شبكة هذا الأخير . ويتكون هذا النوع من المحاليل الصلبة فى أغلب الأحيان من عناصر الفصائل الثانوية فى التصنيف الدورى التى تذيب الايدروجين والنتروجين والكربون .

تتكون محاليل الاستبدال الصلبة عن طريق الاستبدال الجزئى لذرات الفلز ــ المذيب بذرات الفلز المذاب . ولكى تحدث هذه العملية بدون ظهور توترات عالية فى الذرة يجب ألا تختلف حجوم الذرات اختلافا كبيرا فيما بينها . ويجب أن تكون العناصر قريبة من حيث الخواص الكيميائية ، والأفضل من ذلك أن تكون من فصيلة واحدة فى التصنيف الدورى . وتعرف أيضا بعض القيود الأخرى . هذا وبالإمكان الاطلاع أيضا على المحاليل الصلبة فى البندين ١٣١ و١٣٣ .

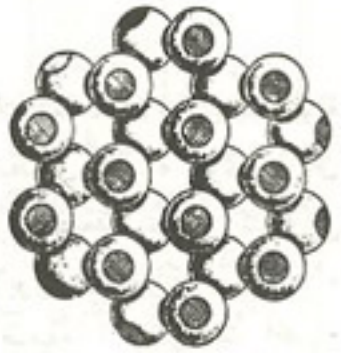
بند ٥٢ ــ البلورات الجزيئية . الجليد : عندما تكون الجسيمات المكونة للبلورة عبارة عن جزيئات كاملة فانها ترتبط فى البلورة بقوى ما بين الجزيئات (البند ٢٧) . وطالما أن هذه القوى أضعف بمرات كثيرة من القوى التى تربط الجسيمات فى البلورات الايونية أو الذرية أو الفلزية ، لذا فإن البلورات الجزيئية تتمتع بقساوة ضعيفة ، وبدرجات انصهار منخفضة ، وبتطايرية كبيرة .

إن أبسط هذه البلورات من حيث البنية هى بلورات الغازات الخاملة. وبالرغم من أن الشبكة تتكون فى هذه الحالة من ذرات الغاز الخامل إلا أنها تنتمى من حيث طبيعة الروابط إلى الشبكات الجزيئية وليس إلى الشبكات الذرية . ويعود السبب فى ذلك إلى أن القوى التكافؤية لا تلعب أى دور فى تشكيل هذه البلورات . وبما أن ذرات هذه الغازات تتمتع

بشكل كروى وبتناظر كروى للتأثير المتبادل لذا فإنها تشكل أثناء التبلور الشبكة الأكثر ملاءمة فى هذه الحالة من الناحية الطاقية وهى الشبكة المكعبة المتمركزة السطوح التى تتمتع بالترتيب الأكثر تراصا للذرات .

تكون عادة المواد ذات الجزيئات ثنائية الذرات بلورات أكثر تعقيدا من حيث البنية . وتتعقد بوجه خاص جميع العلاقات عند المواد ذات الجزيئات المتعددة الذرات حيث لا تتبلور فى بنى بسيطة تعود إلى الجملة المكعبة سوى الجزيئات الأكثر تناظرا والبسيطة نسبيا مثل CH_4 و CBr_4 وغيرها .

تلعب الروابط الايدروجينية الناشئة بين جزيئات الماء دورا كبيرا فى بنية الجليد . وتكون كل ذرة أكسيجين محاطة بأربع ذرات أخرى تتمركز على شكل رباعى سطوح ومرتبطة مع الذرة الأولى عن طريق ذرة الايدروجين. وتقع ذرتان من ذرات الايدروجين الأربع بالقرب من الذرة الأكسيجينية المذكورة حيث تكون جزىء الماء . أما ذرتا الايدروجين الباقيتان ، فترتبطان مع ذرة الأكسيجين هذه برابطة ايدروجينية وتدخلان فى تركيب جزيئات الماء الأخرى . وتساوى المسافة بين نواتى ذرتين من الاكسيجين تنتميان إلى جزيئين متجاورين ٢,٧٦ Å . هذا ويمثل الشكل ٤٧ وضع الجزيئات فى طبقتين متجاورتين .



الشكل (٤٧) بنية الجليد .

ومن المهم أن وضعا كهذا بعيد جدا عن الترتيب الأكثر تراصا للجزيئات. فإذا رتبنا فى الحالة الأخيرة كرات نصف قطرها ١,٣٨ Å فان الحجم الجزيئى قد يساوى عندئذ ٩ ملیلترات ، فى حين يساوى فى الحقيقة ١٩,٦ ملیلتر أى أنه أكبر بمرتين . وهذا يحدث نظرا لأنه عندما ترتب الجزيئات فى بنية أكثر تراصا فانها لن تحافظ على توجيهها المتبادل ، الذى يوافق التوزع

رباعى السطوح للروابط الأربع لذرة الاكسيجين ، والذى ينبغى توفره لظهور الرابطة الايدروجينية . ويتطلب تشويه الزوايا التكافؤية صرف كمية كبيرة من الطاقة . ويفسر كل ذلك البنية الهشة للجليد والحقيقة التى تنص على أن كثافة الجليد أقل من كثافة الماء السائل .

بند ٥٣ ــ الأيدرات البلورية للأملاح : يمكن أن تدخل فى تركيب البلورات الايونية بعض الجزيئات الخاملة ذات الحجم الصغير والتى تتمتع بقطبية عالية أو بقدرة على تشكيل رابطة ايدروجينية أو رابطة من النوع المانح والمتقبل للالكترونات. وينطبق هذا بصورة رئيسية على جزيئات الماء وبدرجة أقل على جزيئات النشادر . وسنتوقف هنا عند الايدرات البلورية الأملاح فقط .

تختلف الايدرات البلورية الأملاح بكمية ماء التبلور ، وبطبيعة الرابطة بين جزيئات الماء والجسيمات الأخرى التى تتكون منها البلورة . وتصادف أحيانا كثيرة ايدرات بلورية تحوى عددا زوجيا من جزيئات الماء وعلى الأغلب ٢ ، ٦ ، ٤ . وغالبا ما يشكل المركب الواحد عدة ايدرات بلورية تختلف بكمية الماء الموجودة فيها . وعندئذ تكون الايدرات البلورية الحاوية على أكبر كمية من الماء ثابتة عند درجات حرارة أكثر انخفاضا نسبيا ، وتصبح غير ثابتة كلما ارتفعت درجة الحرارة ثم تتفكك مكونة ناتجا أقل تميها وهكذا يشكل $CaCl_2$ أربع ايدرات بلورية . وتكون الايدرات السداسية $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ، الأكثر غنى بالماء بينها ، ثابتة حتى الدرجة ٣٠,١°م، فهى تنصهر عند هذه الدرجة فى ماء التبلور الموجود فيها . وتكون الايدرات الرباعية $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ ثابتة ابتداء من هذه الدرجة وحتى الدرجة ٤٥,١°م ، أما الايدرات الثنائية $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ، فتكون ثابتة بين هذه الدرجة والدرجة ١٧٥,٥°م . وتكون الايدرات الاحادية $CaCl_2 \cdot H_2O$ ثابتة فوق هذه الدرجة . ولا تتخلص الأيدرات الأحادية من الماء كليا إلا فوق الدرجة ٢٥٠°م حيث تتعرض عندئذ لتحلل ايدرولى جزئى يتكون من جرائه كل من CaO و HCl .

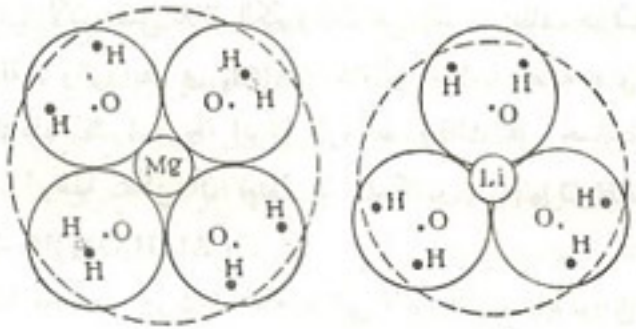
يمكن أن تكون درجة ارتباط الماء في الايدرات البلورية كبيرة جدا . ويرافق دائما تشكل الايدرات البلورية من ملح لامائي والماء السائل انطلاق حرارة. فعند تشكل $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ مثلا تنطلق ٢٢,١ كيلوسعر لكل مول واحد من الملح ، وتنطلق ١٨,٦٧ كيلوسعر عند تشكل $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. أما تشكل كل من $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ و $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ فيرافقه على التوالي انطلاق ٦,١٦ و ٢,٠٤ كيلوسعر لكل مول واحد من الملح . وعندما تتكون الايدرات البلورية من ملح لامائي وبخار الماء فإن كمية الحرارة المنطلقة تزداد بمقدار يعادل حرارة تكاثف بخار الماء إذ تبلغ هذه الحرارة في الدرجة ٢٥°م ١٩ر٥ و ١٠ كيلوسعر / مول .

تدل دراسة البنية الداخلية لهذه البلورات على أن طبيعة الرابطة بين جزيئات الماء والايونات قد تكون مختلفة (حتى بالنسبة لجزيئات الماء الداخلة في تركيب الايدرات البلورية) . وتستطيع جزيئات الماء الارتباط سواء بالكاثيونات أو بالانيونات . ويوسعها أيضا الدخول في الفراغات الموجودة بين الايونات أو طبقاتها في شبكة البلورة حيث تتفاعل في آن واحد مع ايونين أو ثلاثة .

وعندما تتفاعل جزيئات الماء مع الكاثيونات ، فإنها تتوجه نحوها عن طريق ذراتها الاكسيجينية . ويشتد التفاعل من جراء الأثر الاستقطابي الذي يحدثه الكاثيون على جزيئات الماء . ويساعد على ذلك حجم الكاثيون الصغير وشحنته الأكبر (Mg^{2+} و Al^{3+}) .

تتكون الرابطة مع الايونات في أكثر الأحيان بواسطة الرابطة من نوع المانح والمتقبل أو بنتيجة التفاعل الايوني ثنائي القطب ، ويساعد على تشكل الرابطة حجم الكاثيون الصغير وشحنته الكبيرة ، مثل Al^{3+} ، وما يرتبط بذلك من قدرة أكبر على الاستقطاب . وعندما يكون حجم الانيون كبيرا فان عدد التنسيق يرتفع بازدياد الحجم الكلي للكاليون (مع جزيئات الماء المرتبطة به) ، كما يزداد عندئذ ثبات هذه البنية .

توجد على الشكل ٤٨ نماذج الأيونات الممهة (hydrated) لليثيوم والمغنسيوم $Li^+ \cdot 4H_2O$ و $Mg^{2+} \cdot 6H_2O$. ويحيط بأيون الليثيوم Li^+



ب أ

الشكل (٤٨) الوضع النسبي لايونات الفلز وجزيئات الماء في ايدرات الكاثيونات (أ) $Li^+ \cdot 4H_2O$ و (ب) $Mg^{2+} \cdot 6H_2O$ ، حسب برنال . لم يظهر في الحالة الأولى جزيء الماء الواقع أمام ايون الليثيوم (في المستوى الواقع امام الشكل) وفي الحالة الثانية لم يظهر على الشكل جزيئان من الماء أحدهما أمام ايون المغنسيوم والآخر وراءه .

أربعة جزيئات من الماء تقع في رؤوس رباعي سطوح منتظم يشغل مركزه أيون الليثيوم . ويكون أيون المغنسيوم Mg^{2+} محاطا بستة جزيئات من الماء تتمركز في رؤوس مجسم ثماني* (octahedron) .

وعندما تتفاعل ذرات الاكسيجين الموجودة في جزيئات الماء مع كاثيونات البلورات الايونية أو مع الذرات المجايدة فانها تستطيع تشكيل رابطة من نوع المانح والمتقبل اللالكترونات حيث تلعب هذه الذرات عندئذ دور المانح للالكترونات وذلك على حساب أزواجها الالكترونية الخاصة . ويساعد على ذلك الاثر الاستقطابي الذي يحدثه الكاتيون على جزيئات الماء وذلك عند تفاعل ذرات الأكسيجين مع الكاثيونات .

وغالبا ما يظهر تأثير مماثل للماء على الملح ، إذ أن اماهة الملح يرافقها اشتداد قطبية الرابطة فيه . ونرى مثلا أن $AlCl_3$ اللامائي لا يحوي ايونات

* المجسم الثماني المتساوي السطوح هو مجسم ذو ثمانية سطوح تكون جميعها عبارة عن مثلثات متساوية الاضلاع . ويمكن الحصول عليه بوضع قاعدة هرم رباعي السطوح على قاعدة هرم آخر من نفس النوع بشرط أن تكون جميع السطوح الجانبية لهذين الهرمين عبارة عن مثلثات متساوية الاضلاع .

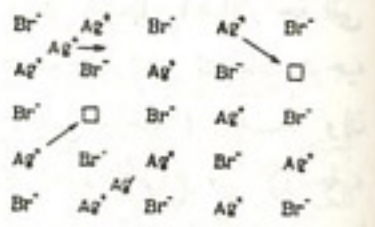
Al^{3+} نظرا لأن فصل ثلاثة الكترونات عن الذرة يتطلب صرف كمية كبيرة من الطاقة . والروابط فى $AlCl_3$ اللامائى اسهامية قطبية ، ولكن ، عند اماهته تزداد كثيرا درجة ايونية الروابط وذلك على حساب طاقة عملية الاماهة . ولهذا يمكن أن نعتبر أن المركب $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ يحوى الايونات $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

غالبا ما تأخذ جزيئات الماء ، التى لاترتبط بأى ايون من الايونات ، مكانا لها فى الفراغ الكائن بين الايونات أو بين طبقات الايونات ، ثم تثبت هناك من جراء التأثير المتبادل الاستقطابى . ويسهل عادة فصل جزيئات الماء هذه من البلورة إما كليا أو جزئيا . وفى بعض المعادن (فى الزيوليتات مثلا) لاتوافق كمية هذه الجزيئات النسب القياسية البسيطة كما أنها لاتعتبر ثابتة . وعلى أية حال فإن هذه المركبات لاتعتبر ايدرات بلورية .

وتجدر الاشارة بنوع خاص إلى الايدرات البلورية للأملاح التى تزيد فيها كمية ماء التبلور عن كمية الملح نفسه . فهى جميعا ثابتة عند درجات حرارة غير عالية فقط . وينتمى إليها مثلا $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (ثابت حتى ٣٢,٣٨°م) أو $Al_2(SO_4)_3 \cdot 27H_2O$ (ثابت حتى الدرجة ٩,٥°م) . وتسمى هذه الايدرات البلورية بالايدرات التكتونية . وفى المثال الأخير تتمتع البلورات ببنية الجليد ، كما أن الايونين Al^{3+} و SO_4^{2-} الداخلين فى شبكة هذه البلورات يرفعان إضافيا من قطبية جزيئات الماء المتفاعلة معها . وبالنتيجة يشتد تأثير الجزيئات الأخيرة على جزيئات الماء التالية وهكذا . وبوجه عام فإن هذا يثبت بنية الجليد للدرجة أنها لاتتحطم من جراء الحركة الحرارية عند الدرجة صفر مئوية بل عند الدرجة ٩,٥°م مئوية فقط .

بند ٥٤ ــ البلورات الحقيقية : إن البنية الداخلية للبلورات لا تتجاوب تماما فى جميع البلورات الحقيقية مع ما ذكرناه أعلاه . فالكلام السابق يعود إلى تلك الحالة النادرة ، التى لا تسبب فيها ظروف تشكل البلورة أية تشوهات فى البنية . وفى أكثر الأحيان يتم تشكل البلورة فى ظروف تنجم عنها انحرافات معينة فى شكلها الخارجى أو قد تؤدى إلى عيوب فى بنيتها الداخلية أو انحرافات مختلفة فى تركيبها الكيميائى وغير ذلك .

يمثل الشكلان ٤٩ و٥٠ أبسط أنواع العيوب التى تطرأ على بنية البلورة . وتسمى الأنواع الأولى منها بعيوب فرينكل ، وهى تتلخص فى أن بعض الأيونات تنتقل من عقد الشبكة البلورية إلى أوضاع أخرى ، وتبقى أماكنها الأصلية فارغة فى تلك اللحظة ثم تشغلها ايونات أخرى . أما الأنواع الثانية من هذه العيوب ، فتسمى بعيوب شوتكى ، وهى تتلخص فى وجود أماكن فارغة فى عقد مختلفة من الشبكة .



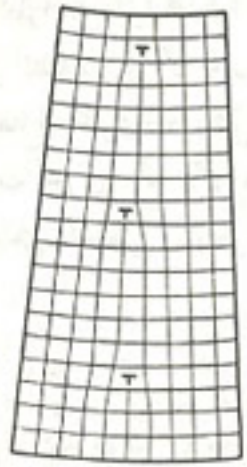
الشكل (٤٩) مخطط يمثل عيوب الشبكة البلورية لـ AgBr كما أورده يا . فرينكل .



الشكل (٥٠) مخطط يمثل عيوب الشبكة البلورية لـ NaCl كما أورده شوتكى .

وهناك عيوب من طبيعة أخرى تظهر من جراء وجود ذرات (أو أيونات) غريبة إما فى عقد الشبكة حيث تحل محل ذرة (أو أيون) المادة الأصلية (شوائب الاستبدال) ، أو فى الفراغات الكائنة بين هذه العقد (شوائب الادخال) .

إن المواد المستخدمة عمليا ، وحتى التى تتمتع ببناء بلورى صرف ، تكون فى أغلب الحالات ، إما على شكل مساحيق بلورية دقيقة أو على شكل مجموعات مؤلفة من عدد كبير من البلورات الدقيقة (البلورية المتعددة) المتساوية أو المختلفة من حيث التركيب والمرتبطة فى جسم صلب واحد ، كما هو الحال مثلا فى السبائك المعدنية وفى القسم الأكبر من الصخور . وعندئذ تفصل بين بلورات المواد الأصلية طبقة رقيقة محتوية على شوائب مختلفة . وغالبا ما يتمتع سطح البلورة ببنية كالفسيفساء أى أنه يتألف من أقسام مستقلة (قطاعات) مختلفة الاتجاه نوعا ما أو تفصل بينها الشقوق .



الشكل (٥١) مخطط إزاحة الشبكة البلورية .

وهناك بعض الانحرافات القانونية عن البناء الصحيح للبلورة تنشأ إما فى عملية تكوين البلورة أو بنتيجة المؤثرات الميكانيكية اللاحقة أو عن أسباب أخرى . وتسمى هذه الانحرافات بازاحة (dislocation) البلورات . وتعرف أنواع مختلفة لإزاحة البلورات . ويمثل الشكل ٥١ الإزاحة التى تنشأ عند التحام بلورتين تتمتعان بتوجيه متقارب (وليس واحدا) . هذا وإن طبيعة وتركيز هذه الأنواع من الإزاحة ، وكذلك التخلص منها ، أو ظهور أنواع جديدة منها ، قد تؤثر جميعها تأثيرا قويا على خواص البلورات ولا سيما على متانتها الميكانيكية .

بيد أن العديد من خواص الجسم ، كالمتانة الميكانيكية مثلا ، يمكن أن تتعلق بطبيعة الرابطة بين البلورات المستقلة أكثر من تعلقها بخواص البلورات نفسها . وهكذا فان الاختلاف الشديد فى متانة كل من الطباشير والحجر الجيرى والرخام يعود إلى الاختلاف فى بنية الصخر نفسه .

تتألف أغلب المواد المستخدمة عمليا ليس فقط من نوع واحد من البلورات بل من نوعين أو ثلاثة أو أكثر . (تستخدم الفلزات بصورة رئيسية على شكل سبائك ، والسبائك كقاعدة عامة تحوى نوعين أو عدة أنواع من البلورات . ويتألف الجرانيت من بلورات الكوارتز والميكا والفلسبار (feldspar) أما القوى التى تربط هذه البلورات فى جسم صلب واحد ، فلا تعود دائما إلى التأثير المتبادل والمباشر بين الجسيمات السطحية لهذه البلورات . ويمكن أن تتعلق أيضا خواص الجسم الميكانيكية وغيرها بخواص الطبقات الرقيقة الواقعة بين البلورات وبتماسكها بسطح البلورات . وغالبا ما تتمركز فى هذه الطبقات الشوائب المختلفة الأمر الذى يفسر

التأثير الشديد الذى تحدثه الشوائب القليلة على خواص المادة الميكانيكية وغيرها . وقد تكون هذه الطبقات فى حالة زجاجية (vitreous state) وليس فى حالة بلورية . وتلعب هذه البنى المذكورة دورا هاما فى المواد الخزفية .

وكان من نتيجة دراسة العلاقة بين خواص مختلف المواد وتركيبها وبنيتها أن ظهرت إمكانية إيجاد أنواع جديدة من المواد التى تتمتع بمجموعة جديدة من الخواص .

وهناك عدد من المواد الجديدة المصنوعة من الخزف المعدنى الفلزى يستعمل الآن فى مجالات هامة : فالقاطعات الخزفية المصنوعة من الميكروليت الكورندومى تستعمل أثناء القطع السريع للمعادن وتستعمل المواد الاسمنتية الزجاجية كمواد حاكة ، أما أشباه الموصلات الخزفية فتستخدم فى صناعة الراديو . والسيتالات نوع جديد وهام جدا من المواد ، وهى مواد بلورية زجاجية تحضر من صهارة الزجاج فى ظروف يجرى التحكم بها بدقة ، وتتمتع بمتانة ميكانيكية مرتفعة وبخواص هامة أخرى .

بند ٥٥ ــ أشباه الموصلات : تطلق هذه التسمية على المواد، التى تحتل من حيث الموصلية الكهربائية مكانا وسطا بين الفلزات والعوازل . وهى تستعمل فى فروع متنوعة من الصناعة كمقومات وترانزستورات وخلايا حرارية وضوئية ولأغراض أخرى . وفى الأربعينات والخمسينات تم الحصول على عدد كبير من أشباه الموصلات التى تتمتع بمجموعة هامة من الخواص . ولقد درست فى الوقت نفسه خواصها وطبيعة بنائها الداخلى مما أدى إلى ظهور فرع جديد هام فى الفيزياء الحديثة .

وفى السنوات الأخيرة بدأت كيمياء أشباه الموصلات بالتطور أيضا . ويشمل هذا التطور بنوع خاص وضع طرق جديدة لتحضير وتحليل مواد مستقلة ذات درجة نقاوة عالية جدا وبنية بلورية صحيحة . وهذا أمر ضرورى من أجل الحصول على بعض أشباه الموصلات ذات الخواص

المعاومة مسبقا . وبالإضافة لذلك فقد ظهر بجلاء خلال السنوات الأخيرة أن البنية الداخلية الخاصة بأشباه الموصلات تعين أيضا الخواص الكيميائية لبعض المركبات ولاسيما خواص بعض الحوافز المستخدمة فى تفاعلات الأكسدة والاختزال .

يمكن أن تتمتع بخواص أشباه الموصلات المواد البلورية أو بعض أنواع الزجاج على حد سواء . وقد تتألف البلورات شبه الموصلة من جسيمات مرتبطة برابطة إسهامية (الجرمانيوم والسليكون والكربورندوم وغيرها) أى أنها تتمتع بشبكة بلورية ذرية . وفى الوقت الحاضر يتركز اهتمام كبير حول هذه المجموعة من المواد شبه الموصلة . إلا أنه بإمكان العديد من البلورات ذات الشبكة الايونية أو الجزيئية (المواد اللاعضوية والعضوية) أن تتمتع بخواص شبه موصلة فى ظروف معينة .

إن موصلية (conductivity) البلورات الايونية ليست كبيرة بوجه عام . ففى هذه الحالة يمكن أن يمر التيار الكهربائى فيها عن طريق انتقال الايونات والالكترونات ، إلا أن الخواص شبه الموصلة تتوقف على الموصلية الالكترونية فقط . تتغير القيمة المطلقة لكل من الموصلية الأيونية والالكترونية وكذلك النسبة بينهما تغيرا ملموسا وذلك تبعا للمادة وشكلها البلورى وللدرجة الحرارة أيضا . فنرى مثلا فى حالة شكل كبريتيد الفضة β-Ag_2S أن نسبة الموصلية الالكترونية تزداد كلما ارتفعت درجة الحرارة حتى تصل ٢٠ ٪ عند نقطة الانتقال إلى α-Ag_2S الذى يتمتع بموصلية الكترونية فقط . ونرى عكس ذلك فى يوديد النحاس CuI حيث أن الشكل γ-CuI يتمتع عند درجات حرارة غير عالية بموصلية الكترونية تنضم إليها ابتداء من الدرجة ٢٥٠° م موصلية أيونية ، ثم تأخذ الموصلية فوق الدرجة ٤٠٠° م طابعا أيونيا كاملا تبقى على حالها عند الشكلين β-CuI و α-CuI المتكونين فى درجات حرارة عالية .

وليس من الضرورى فى كتاب موجز كهذا أن ندرس هذه العلاقات دراسة أكثر تفصيلا ، إلا أنه ينبغى توضيح خصائص آلية الموصلية

الالكترونية فى أشباه الموصلات حيث أنها تختلف اختلافا جوهريا عن آلية الموصلية فى الفلزات . والاختلاف فى الموصلية بين الفلزات وأشباه الموصلات ليس اختلافا كميا فقط . فبالرغم من أن التيار فى كلتا الحالتين ينتقل من جراء حركة الالكترونات إلا أن هذه الالكترونات فى الفلزات هى الكترونات الغاز الالكترونى التى لا ترتبط بذرات معينة فى الشبكة البلورية فى حين أن هذه الالكترونات فى أشباه الموصلات عبارة عن الكترونات انفصلت عن الذرات أو الجزيئات التى تكون الشبكة البلورية . كما أن عدد الالكترونات القادرة على نقل التيار فى الفلزات أكبر بآلاف وملايين المرات منه عند أشباه الموصلات . وفى الفلزات يؤدى انخفاض درجة الحرارة إلى زيادة الموصلية نظرا لضعف اهتزازات الذرات المكونة للشبكة . وعندما تنخفض درجة الحرارة انخفاضا كافيا (بالقرب من الصفر المطلق) فإن الموصلية تزداد كثيرا عند بعض الفلزات . أما فى أشباه الموصلات ، فإن انخفاض درجة الحرارة يقلل عادة من عدد الكترونات الموصلية وبالتالى تخفض الموصلية الالكترونية التى تصبح صغيرة جدا عند درجة حرارة منخفضة إلى حد كاف .

تقسم أشباه الموصلات حسب طبيعة الموصلية الالكترونية إلى نوعين يرمز إليهما بالنوع — p (من الكلمة positiv موجب) والنوع n (من الكلمة negativ سالب) . وبالإمكان توضيح التباين بين هذين النوعين بصورة مبسطة استنادا إلى أن انفصال الالكترون عن الذرة (أو الجزىء) فى بلورة شبه الموصل يخلق مكانا شاغرا (أو فجوة كما يقال) بالنسبة للالكترون . ويمكن أن يشغل هذا المكان الكترون ينتقل من ذرة أخرى ، ثم ينتقل الكترون إلى الذرة الأخيرة من الذرة الثالثة وهكذا . وفى حالة عدم وجود مجال كهربائى خارجى فإن جميع اتجاهات هذه التنقلات للالكترونات متساوية ، ولكن عندما يطبق فرق فى الجهود فان أحد الاتجاهات يصبح الاتجاه الغالب ومن ثم تنتقل الفجوة وسطيا فى اتجاه المجال وذلك بنفس الطريقة التى ينتقل بها الالكترون تحت تأثير مجال كهذا ولكن باتجاه معاكس (الموصلية الفجوية).

تلعب الشوائب الموجودة فى المادة الأساسية ، حتى ولو كانت نسبتها ضئيلة جدا ، دورا هاما فى آلية الموصلية عند أشباه الموصلات . فإذا كانت الطبيعة الكيميائية للشوائب وتوضع هذه الأخيرة فى البلورة يسمحان بأن تنفصل من ذرات الشوائب بنتيجة الحركة الحرارية بعض الالكترونات التكافؤية (الشوائب المانحة) فإنه يتكون عندئذ شبه موصل من النوع — n يحوى الكترونات حرة ويتمتع بآلية موصلية الكترونية . وعندما يكون بوسع الشوائب ضم الالكترونات المنفصلة بنتيجة الحركة الحرارية عن ذرات (أو جزيئات) الشبكة البلورية ، حيث تحول هذه الذرات إلى ايونات موجبة (تسمى مثل هذه الشوائب بالشوائب المتقبلة) ، فانه يتكون عندئذ شبه موصل من النوع p يتمتع بمكان شاغر من أجل الالكترون. أوكما يقال عنه أيضا بأنه شبه موصل ذو آلية موصلية فجوية . وتكون الموصلية على الأغلب من النوع n فى كل من أشباه الموصلات التالية : TiO_2 ، V_2O_5 ، WO_3 ، CsS ، Ag_2S . ZnO ، CdO ، Hg_2S ، HgS ، $CdSe$ ، CdS ، Al_2O_3 . أما أشباه الموصلات Cu_2O ، Ag_2O ، Cu_2S ، Sb_2S_3 ، Te ، Se ، Hg_2O ، MnO ، CoO ، NiO ، SnO ، فتتمتع بموصلية من النوع p. ويمكن أن نسبغ على بعض أشباه الموصلات نوع الموصلية الذى نريده (كأن نستخدم مثلا شوائب مختلفة بالتركيب). وينتمى إلى هذه الفئة من أشباه الموصلات كل من Si ، Ge ، PbS ، $PbSe$ ، $PbTe$ ، SiC ، Fe_2S ، وغيرها . فى الجرمانيوم مثلا توجد شوائب من عناصر المجموعة الخامسة فى التصنيف الدورى (الانتيمون والزرنيخ) ، ويكون فى هذه العناصر الكترون تكافؤى واحد يزيد عن عدد الالكترونات فى الجرمانيوم ، وتسمى هذه العناصر بالشوائب المانحة ، وهى التى تعطى الجرمانيوم خواص شبه موصل من النوع n . أما الشوائب التى هى عبارة عن عناصر المجموعة الثالثة (الاندبوم والجاليوم) فتحوى عددا من الالكترونات التكافؤية أقل بالكترون واحد من عدد الالكترونات عند الجرمانيوم ، وهى التى تسبب الموصلية الفجوية عند هذا الأخير كما تسبغ عليه خواص شبه موصل من

النوع p . ولقد حازت أشباه الموصلات التى تحوى الشوائب على مكانة كبرى فى الوقت الحاضر .

وقد يختلف وضع ذرات الشائبة فى البلورة . ففى بعض الحالات تحل مثل هذه الذرة (أو الأيون) محل ذرة (أو أيون) المادة الرئيسية الموجودة فى إحدى عقد الشبكة (شوائب الاستبدال) وفى حالات أخرى تتوضع ذرات (أو أيونات) الشائبة بين عقد الشبكة (شوائب الادخال) . وتدخل أيضا ضمن عداد الشوائب ذرات أو أيونات أحد العناصر الموجودة فى المركب المعنى بكمية تفيض عن كميتها القياسية . وتجدر الإشارة إلى أن الطاقة اللازمة لفصل الالكترون عن ذرات الشوائب فى البلورة (فى وسط ذى ثابت عازل — dielectric constant — كبير) هى غالبا أقل بعشرات المرات من جهد تأين هذه الذرات فى الحالة الحرة . وللتعبير عن أشباه الموصلات يستخدم أيضا المقدار E الذى يرمز إلى شغل خروج الالكترون (البند ٥٠) .

وعند التعمق فى دراسة أشباه الموصلات يمكن أن نبين كيف أن نوع الموصلية وقيمتها ، وكذلك العديد من خواص أشباه الموصلات الأخرى تتعلق جميعا بنوع ذرات الشوائب وتكافؤاتها وبطبيعة توضعها فى البلورة . فاذا علمنا كيفية تأثير الشوائب على خواص أشباه الموصلات أمكن تحضير أشباه موصلات تتمتع بجملة خواص معلومة مسبقا ، ويتم ذلك بأن تنقى أشباه الموصلات من الشوائب تنقية جيدة فى أول الأمر ثم تضاف إليها الشوائب الضرورية بكميات معينة . وهنا يجب أن تكون التنقية الأولية عالية جدا . ففى حالة السايكون أو الجرمانيوم مثلا يجب أن تخفض نسبة الشوائب حتى 10^{-7} — 10^{-9} ٪ . ولقد أصبح بالإمكان تحقيق مثل هذه الدرجة من النقاوة بفضل اكتشاف طرق جديدة للتنقية نذكر منها طريقة التبلور المتكرر من الصهارة والذى يتم عن طريق صهر البلورة بصورة متتابعة ثم سحب البلورة الأحادية الجديدة من الصهارة

(شكل ٥٢) وطريقة الصهر المنطقى (صفحة ٤٦٠).

وإلى جانب نزع الشوائب تلعب قضية ازالة الازاحات الموجودة دورا هاما أيضا .

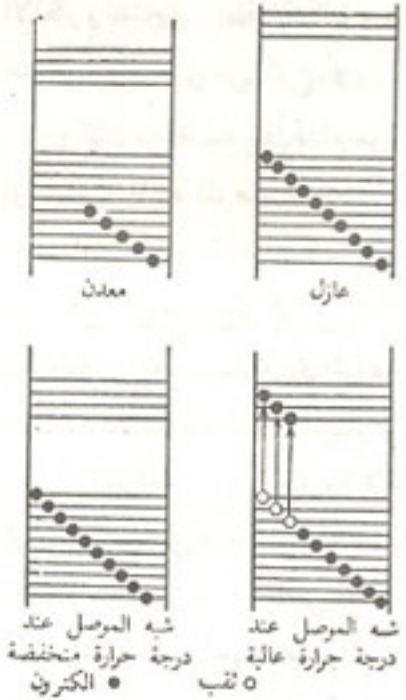
تدل نظرية المناطق (البند ٥٠) على أن العوازل وأشباه الموصلات ، بخلاف الفلزات ، لا تحتوى على مناطق طاقية مملوءة جزئيا . فى العوازل وأشباه الموصلات (فى حال عدم وجود إثارة حرارية أو أية إثارة أخرى) تكون المناطق التى تلى المناطق التكافؤية (المملوءة) مناطق فارغة ، أى أنها لا تحتوى على الكترونات. ولا تنشأ الموصلية فيها إلا بنتيجة الانتقال الحرفى للالكترونات من المنطقة التكافؤية إلى أقرب منطقة فارغة اليها . وتتعلق إمكانية واحتمال حدوث مثل هذا الانتقال قبل كل شىء بمدى ارتفاع هذه المنطقة (حسب المستوى الطاقى) عن المنطقة التكافؤية أى بكمية الطاقة اللازم صرفها على هذا الانتقال . ويسمى البعد الطاقى بين هاتين المنطقتين بالمنطقة الممنوعة وذلك لأن الالكترونات لا يمكن أن تتواجد فى هذه المنطقة . أما كمية الطاقة اللازمة من أجل الانتقال المذكور ، فتسمى عادة بعرض المنطقة الممنوعة ويعبر عنها بالالكترون — فلط .



الشكل (٥٢) بلورة السليكون الاحادية والتى تم الحصول عليها باستخراجها من الصهارة .

إن عرض المنطقة الممنوعة كبير فى العوازل إذ يبلغ عدة الكترون — فلط (شكل ٥٣) ، بينما يكون صغيرا فى اشباه الموصلات (أقل من ١ الكترون — فلط) . ويعتبر شبه الموصل عازلا عند درجة حرارة منخفضة إلى حد كاف (فى حال غياب تأثير الضوء) إلا أنه أثناء التسخين وابتداء

من درجة حرارة معينة يصبح انتقال الالكترونات المذكور أمرا ممكنا ويكتسب الجسم عندئذ موصلية معينة تزداد كلما ارتفعت درجة الحرارة. (يمكن أن ينجم عن تأثير الضوء مفعول مماثل) . هذا وان انتقال الالكترون من المنطقة التكافؤية إلى منطقة الموصلية يعنى من الناحية الفيزيائية أن الالكترون يتوقف عن كونه مرتبطا بذرة معينة ويصبح قادرا على التنقل فى حجم البلورة . وبالإضافة لذلك يرتبط انتقال عدد ما من الالكترونات من المنطقة التكافؤية إلى منطقة الموصلية بظهور موصلية فجوية فى المنطقة التكافؤية.



الشكل (٥٣) المناطق الطاقية فى الفلز والعازل وشبه الموصل .

ويمكن أن تتحقق الموصلية بأن تدخل فى شبه الموصل شوائب تقع مستوياتها الطاقية بين المنطقة التكافؤية ومنطقة الموصلية (أى فى المنطقة الممنوعة) . فى حالة الشائبة المانحة (شكل ٥٤) تعطى ذرات هذه الشائبة ، الالكترونات إلى المنطقة الفارغة حيث تجعلها منطقة موصلية ، ويتكون عندئذ شبه موصل من النوع n . ونرى فى حالة الشائبة المتقبلة أن ذراتها تحصل على



الشكل (٥٤) المناطق الطاقية فى أشباه الموصلات الشائبية من النوعين n و p .

الالكترونات من المنطقة التكافؤية، وهذا ما يعطيها موصلية فجوية، ويتكون عندئذ شبه موصل من النوع p .

وكان من نتيجة استخدام مركبات كيميائية تتمتع بخواص شبه موصلة إلى جانب أشباه الموصلات الأساسية أن ازدادت كثيرا فى الوقت الحاضر مجموعة المواد شبه الموصلة . ونذكر من هذه المركبات ، قبل كل شيء ، المركبات المتكونة من بعض عناصر المجموعتين الثالثة والخامسة فى التصنيف الدورى مثل GaAs ، GaP ، InAs أو PbS ، PbSe ، PbTe ، SnTe وكذلك بعض المركبات الأكثر تعقيدا مثل فريتات (ferrites) بعض الفلزات ، $NiO.Fe_2O_3$ ، $MgO.Fe_2O_3$. هذا وتتيح مجموعة الخواص شبه الموصلة المتنوعة جدا عند مواد مختلفة إمكانية اختيار المادة ذات مجموعة الخواص الأكثر ملاءمة لهذا المجال العملى أو ذاك .

وإلى جانب أشباه الموصلات اللاعضوية ، يزداد الاهتمام فى الآونة الاخيرة حول المواد العضوية ذات الخواص شبه الموصلة . وتنتمى الى هذه المواد بالدرجة الأولى البوليمرات التى تحتوى سلاسل جزيئاتها الضخمة على عدد من الروابط π الاقترانية ، مثال ذلك :

$$\left[-\underset{\underset{R}{|}}{C} = CH - \right]_x \quad \text{أو} \quad \left[-\underset{\underset{R}{|}}{C} = N - \right]_x$$

حيث R شق موافق أو ذرة ايدروجين .

وتنتمى إليها أيضا السلاسل من نوع البوليفنيلين

$$[- \langle = \rangle -]_n$$

أو مشتقاته .

بند ٥٦ – درجات حرارة وحرارات إنصهار البلورات : ترتبط درجة انصهار بلورات ماد ةمعينة بالضغط الخارجى ، وبوجود الشوائب ، كما أنها تتعلق أيضا بدرجة التشتت وذلك من أجل المساحيق العالية التشتت . وسندرس هذه العلاقات فيما بعد ، أما هنا فسنقتصر دراستنا على درجات انصهار المواد النقية تحت الضغط الجوى العادى فقط . وتسمى درجة الانصهار

تحت الضغط الجوى العادى بنقطة الانصهار ، كما يطلق عليها اسم آخر هو درجة (أو نقطة) تصلب المادة ، وتدعى أيضا درجة (نقطة) التجمد عندما تتمتع المواد بدرجة انصهار منخفضة (أقل من ١٥ –٢٠°م) .

الجدول ١٥

نقاط الانصهار t (°C) وحرارات الانصهار الذرية L
(كيلو سعر / مول) لبعض المواد اللاعضوية

المادة	t	L	المادة	t	L
NaOH	٣١٩,١	١,٥٢	H_2	–٢٥٩,١٩٣	٠,٠٢٨
KOH	٤٠٠	٢,٢٤	N_2	–٢١٠,٠	٠,١٧٢
AgCl	٤٥٥	٣,٠٨	HCl	–١١٤,٢٤	٠,٤٧٦
NaCl	٨٠١	٦,٨٥	Cl_2	–١٠١,٣	١,٥٣١
$FeTiO_3$	١٣٦٧	٢١,٦٧	NH_3	–٧٧,٧٦	١,٣٥١
$MgSiO_3$	١٥٢٥	١٤,٧	HNO_3	–٤١,٦	٠,٥٠٣
Mg_2SiO_4	١٨٨٥	٢٠,٦	Br_2	–٧,٢٥	٢,٥٢٧
Al_2O_3	٢٠٤٢	٢٨,٣	H_2O	صفر	١,٤٣٦٣
Be_3N_2	٢٢٠٢	٣٠,٩	H_2SO_4	١٠,٣١	٢,٥٦٠
MgO	٢٨٢٥	١٨,٥	$AgNO_3$	٢١٠	٢,٧٦

تتمتع البلورات الجزيئية بأخفض نقطة انصهار وذلك لأن الرابطة بين الجسيمات المكونة للشبكة فيها هى أضعف الروابط (الجدول ١٥) . وقلما تصادف بين البلورات ، التى تعتمد بنية شبكاتها على الرابطة الايونية أو الاسهامية ، بلورات تنصهر تحت الدرجة ٣٠٠°م (باستثناء حالات انصهار الايدرات البلورية لبعض الأملاح فى ماء تبلورها) ، وبالمقابل فليست هناك تقريبا بلورات جزيئية تزيد نقطة انصهارها عن الدرجة ٣٠٠°م.

ونذكر من بين الظواهر القانونية أن نقطة انصهار البلورات الجزيئية للمواد غير القطبية ترتفع بوجه عام كلما ازداد حجم الجزيء وإن كان هذا الارتفاع ليس دائما ارتفاعا مستمرا . وترتفع نقطة الانصهار كلما ازدادت قطبية الجزيئات ولا سيما عند تشكل الرابطة الايدروجينية في البلورات . هذا وتتمتع البلورات الايونية المؤلفة من ايونات ثنائية الشحنة بنقطة انصهار أعلى منها عند البلورات المؤلفة من ايونات أحادية الشحنة .

وكما يظهر من معطيات الجدول ١٦ ، فإن نقاط انصهار الفلزات تختلف اختلافا كبيرا . فبغض النظر عن الزئبق والجاليوم نرى أن نقاط الانصهار الاكثر انخفاضا هي عند الفلزات القلوية وذلك لأن ذرات هذه الفلزات تقدم لتشكيل الرابطة الكترونا واحدا فقط . ويتمتع قسم كبير من الفلزات بنقاط انصهار أعلى من ٨٠٠°م (لايوجد في الجدول ١٦ سوى قسم منها فقط) .

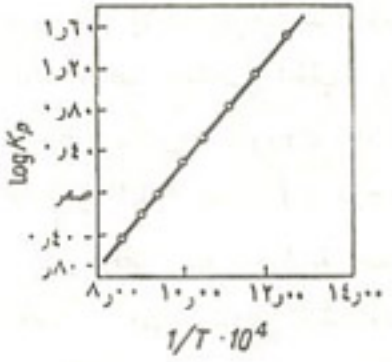
تتمتع بعض المجموعات من البلورات ذات الشبكة الذرية بدرجات انصهار عالية جدا . وينتمي إلى هذه المجموعات العديد من كربيدات وسيليسيدات ونيتريدات وبوريدات الفلزات. ويحدث انصهار البلورات عند تلك الدرجة التي تصبح فيها الحركة الحرارية للجسيمات قادرة بهذه الدرجة أو تلك على التغلب على التجاذب المتبادل بين هذه الجسيمات ؛ ويدور الكلام هنا حول الحركة الاهتزازية للجسيمات التي تشكل الشبكة البلورية وعن التجاذب المتبادل بين هذه الجسيمات .

تعرف حرارة الانصهار بأنها كمية الطاقة اللازمة لصهر المادة عند درجة حرارة ثابتة . وتنسب إلى مول واحد من المادة . وبالرغم من عدم وجود إرتباط بسيط بين حرارات الانصهار ودرجات الانصهار ، إلا أن حرارات الانصهار تزداد بوجه عام كلما ارتفعت درجات الانصهار . وهذا ينطبق بوجه خاص على المواد القريبة من بعضها من حيث فصيلة المركّب وطبيعة الرابطة .

الجدول ١٦

نقاط الانصهار t (°C) وحرارات الانصهار الجزيئة L
(كيلو سعر / جرام ـ ذرة) لبعض الفلزات

الفلز	t	L	الفلز	t	L	الفلز	t	L
Hg	−٣٣,٨٦	٠,٥٥	Ra	٧٠٠	٢.٢٥	Ti	١٦٦٧	٤.١
Cs	٢٨,٦	٠,٥٢	Ba	٧١٠	١,٨٣	Th	١٦٩٥	٤,٥
Ga	٢٩,٧	١,٣٣٥	Ca	٨٤٩	٢.٠٧٠	Pt	١٧٧٠	٤.٧
K	٦٣,٢٠	٠,٥٥٦	Ag	٩٦١	٢,٨٥٥	Cr	١٩٠٣	٤.١
Na	٩٧,٨٣	٠,٦٢٢	Au	١٠٦٣	٢,٩٥٥	V	١٩١٧	٥,٠٥
Li	١٨٠.٥٤	٠,٧١٧١	Cu	١٠٨٤	٣,١٢	Rh	١٩٦٦	٥,١٥
Sn	٢٣١,٩	١,٦٩	U	١١٣٢	٣,٠٩	Ru	٢٤٢٧	٦.٢١
Tl	٣٠٤	٠,٩٧٥	Mn	١٢٤٤	٣,٥٠	Nb	٢٤٦٧	٦,٣٠
Pb	٣٢٧,١	١,١٤	Be	١٢٨٣	٣,٥٠	Mo	٢٦١٧	٦,٦
Zn	٤١٩,٥	١,٧٦٥	Ni	١٤٥٢	٤,٢١	Os	٣٠٢٧	٧.٥٩
Pu	٦٣٨	٠,٦٩٣	Co	١٤٩٥	٤,١٠	Re	٣١٨٠	٧,٩
Mg	٦٤٩	٢,١٤	Fe	١٥٣٦	٣,٣٠	W	٣٣٧٧	٨,٤
Al	٦٥٩	٢,٦١٠	Pd	١٥٥٠	٤,٢٠			



الشكل (٥٥) العلاقة بين درجات الانصهار وحرارات الانصهار عند الهالوجينات والايدروجين (حسب معطيات م. كارابيتيانتس) .

وغالباً مايظهر عند هذه المواد (شكل ٥٥) تناسب تقريبي بين حرارة الانصهار ودرجة الانصهار (عند التعبير عن هذه الأخيرة بدرجات مطلقة ـ °K) .

وكلما ازدادت طاقة التجاذب المتبادل ارتفعت بوجه عام درجة الانصهار . ولكن لاتوجد بين هاتين القيمتين علاقة بسيطة نظرا لأنه قد تؤثر هنا عوامل أخرى خاصة عندما لاتقتصر المقارنة على المواد القريبة من حيث التركيب . ويمكن التغلب على التجاذب بين الجزيئات فى البلورات ذات الشبكة الجزيئية بواسطة الحركة الحرارية عند درجات حرارة معتدلة . كما ويحتاج التغلب على التجاذب الكولونى بين الجسيمات فى البلورات الايونية إلى درجة حرارة أعلى . وعند انصهار البلورات ذات الشبكة الذرية يجب أن تتغلب الحركة الحرارية على قوى الروابط الكيميائية التكافؤية التى تختلف متانتها اختلافا كبيرا عند مواد متنوعة . ومن الطبيعى أن تتمتع البلورات ذات الروابط الاسهامية المتينة بأعلى درجات الانصهار.

بند ٥٧ ــ السعة الحرارية للبلورات : تم فى بداية القرن الماضى وضع قاعدة تجريبية (قانون دولنغ وبتى) تنص على أن :

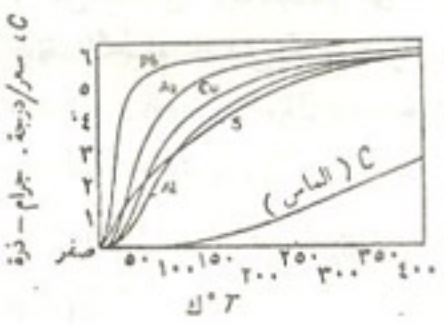
السعة الحرارية الايسوبارية الذرية C_p عند درجة حرارة الغرفة ودرجات أعلى واحدة بالنسبة لمختلف المواد البسيطة الموجودة فى الحالة البلورية وهى تساوى تقريبا ٦,٣ سعر / (درجة . جرام ــ ذرة) .

وبالرغم من أن العديد من العناصر يحقق تقريبيا القاعدة المذكورة حيث تتراوح سعاتها الحرارية بين ٦,١ و٦,٨ سعر / (درجة . جرام ــ ذرة) ، إلا أنه يعرف عدد غير قليل من الانحرافات الكبيرة عن هذه القاعدة عند العناصر الخفيفة ولاسيما اللافلزات . فمثلا تساوى السعة الحرارية الذرية للبورون ٢,٦٥ وللبريليوم ٣,٩٣ وللسليكون ٤,٧٨ وللماس ١,٤٦ سعر / (درجة . جرام ــ ذرة) .

وتحافظ السعة الحرارية عند حجم ثابت C_v على قيمة ثابتة بصورة أفضل فهى تساوى عند العديد من العناصر التى يزيد عدد ترتيبها عن ١٩ مايلى :

$$C_v = 3R = 5.9 \pm 0.09 \text{ cal / (deg.g—atom)} \qquad \text{(IV.1)}$$

وغالبا ماتنحرف السعة الحرارية عند حجم ثابت انحرافا قويا عن هذه القيمة وذلك عند العناصر الخفيفة وخاصة اللافلزات .



الشكل (٥٦) علاقة السعات الحرارية لبعض المواد البلورية بدرجة الحرارة .

تصبح طبيعة الانحرافات المذكورة أكثر وضوحا إذا قارنا قيم السعات الحرارية لمواد مختلفة عند درجات حرارة متنوعة ، وهذا ما يمثله الشكل ٥٦ . فالسعة الحرارية لجميع المواد تتضاءل كثيرا فى مجال درجات الحرارة المنخفضة جدا وتصبح مساوية الصفر عند الدرجة $T = 0°K$. أما العناصر التى لا تختلف سعتها الحرارية C_p عند درجات حرارة الغرفة إلا قليلا عن القيمة ٦,٣ فإن الانخفاض الكبير فى قيمة هذه السعة يحدث عند درجات حرارة أقل بكثير من درجة حرارة الغرفة . ويلاحظ بالنسبة لمواد أخرى أن الانخفاض فى السعة الحرارية يحدث عند درجات حرارة أعلى ، اذ تبلغ السعة الحرارية للماس مثلا القيمة ٥,١٦ سعر / (درجة . جرام ــ ذرة) قرب الدرجة ١٢٠٠°م فقط .

يجب ذكر علاقة تقريبية يستفاد منها أحيانا أثناء الحسابات غير الدقيقة . وتنص هذه العلاقة على أن :

السعة الحرارية الجزيئية للمواد المعقدة فى الحالة البلورية تساوى مجموع السعات الحرارية الذرية للعناصر الداخلة فيها ، أى أنها قيمة جمعية .

فلو فرضنا أن جزىء المادة مؤلف من n ذرة، لأمكن باستخدام المعادلة (IV.1) التعبير عن هذه العلاقة بالمعادلة :

$$C_v = 5.9n \qquad \text{(IV.2)}$$

لانستطيع مباشرة قياس السعة الحرارية للأجسام الصلبة مع بقاء الحجم ثابتا ، ولهذا نضطر فى حالات كثيرة أن نحسب C_v من قيم C_p، أو على العكس، فاننا نضطر الى حساب C_p من القيم النظرية لـ C_v . وفى حالة الأجسام الصلبة يكون الفرق $C_p - C_v$ قليلا، وهو عادة أقل من ٠,٥ n سعر / (درجة . مول) ، حيث n عدد الذرات فى الجزىء محسوبا من الصيغة الاجمالية .

ويمكن عمليا تعيين C_p من العلاقة :

$$C_p = 6.2n \qquad \text{(IV.3)}$$

وعندما تجرى الحسابات من أجل العناصر التى تختلف سعاتها الحرارية كثيرا عن القيمة ٦,٢ . فإنه من الأفضل استخدام القيم التالية للسعة الحرارية الايسوبارية :

العنصر	S	P	F	O	Si	B	H	C
C_p ، سعر (درجة.جرام–ذرة)	٥,٤	٥,٤	٥,٠	٤,٠	٣,٨	٢,٧	٢,٣	١,٨

فمثلا يكون حساب C_p [سعر / (درجة.مول)] من أجل $CaCO_3$ على النحو التالى :

Ca	٦,٢
C	١,٨
3O	١٢
$CaCO_3$	٢٠,٠

فى حين تساوى القيمة التجريبية عند الدرجة ٢٥° م C_p = ١٩,٦ . ومع ذلك ، فان الاختلافات تكون غالبا أكبر من ذلك بكثير ، وتبلغ ١٠–١٢ ٪ .

وعند درجات الحرارة المنخفضة جداً ، والتى أصبح بالامكان

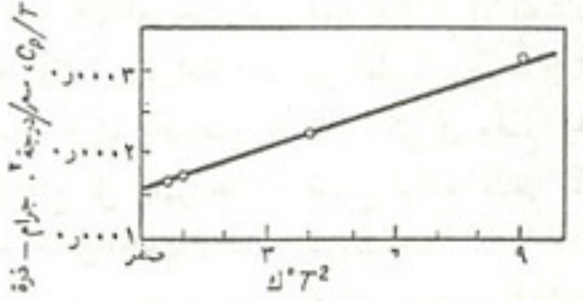
الوصول إليها فى الوقت الحاضر (أنظر الحاشية على الصفحة ١٤٠) فإن القسم المكون للسعة الحرارية C_p الناجم عن طاقة اهتزاز الذرات والايونات المكونة للشبكة البلورية يصبح صغيراً جداً ولا يتجاوز فى أغلب الأحيان ١٠$^{-2}$ – ١٠$^{-3}$ سعر / (درجة.جرام – ذرة) . فى هذه الظروف يظهر فى البلورات النازية القسم الآخر المكون السعة الحرارية والذى يتوقف على حركة الالكترونات . وبالإمكان تعيين هذين القسمين كل على حدة وذلك نظرا لاختلاف ارتباط كل منهما بدرجة الحرارة اختلافا كبيرا . فالقسم الأول $C_{p.lat}$ يزداد كلما ارتفعت درجة الحرارة ويتناسب تناسبا طرديا مع الدرجة الثالثة لدرجة الحرارة ، أما القسم الثانى $C_{p.el}$ (باستثناء الموصلات العالية فى مجال الموصلية فوق العالية) ، فيتناسب مع الدرجة الأولى لدرجة الحرارة . وطبقا لذلك ، يمكن أن نكتب علاقة السعة الحرارية الكلية بدرجة الحرارة على النحو التالى :

$$C_p = C_{p.lat} + C_{p.el} = \beta T^3 + \gamma T \qquad \text{(IV.4)}$$

ومنها

$$\frac{C_p}{T} = \beta T^2 + \gamma \qquad \text{(IV.5)}$$

ينتج من ذلك أنه يجب أن يمثل هذه العلاقة على الرسم البيانى الدال على $C_p/T = f(T^2)$ خط مستقيم (شكل ٥٧) . وتعين زاوية ميل هذا المستقيم بالمعامل β ، بينما يقطع امتداده محور الاحداثيات الرأسية فى النقطة $C_p/T = \gamma$.



الشكل (٥٧) العلاقة $C_p/T = f(T^2)$ من أجل الزنك عند درجات حرارة منخفضة (فى حالة مجردة من فرط الموصلية) .

تسرى على الفلزات ذات الموصلية فوق العالية علاقات أكثر تعقيدا . والموصلية فوق العالية صفة تظهر عند بعض الفلزات (Al ، Ga ، Pb ، Sn وغيرها) فى مجال درجات الحرارة القريبة من $T = 0°\ K$. هذا وإن الموصلية فوق العالية فى مجال درجات الحرارة المنخفضة جدا لا تقتصر على الفلزات بشكلها الحر بل وتتمتع بها أيضا السبائك والمركبات الكيميائية المختلفة مثل VB_2 ، VN ، GeTe ، $SrTiO_3$ علما بأن درجة الحرارة الحرجة للموصلية فوق العالية عند بعض المواد (V_3Si و Nb_3Sn) أعلى منها عند الفلزات الحرة (١٨° مطلقة عند Nb_3Sn مثلا) .

بند ٥٨ ــ الحالة الزجاجية : تختلف المواد الواقعة فى الحالة الزجاجية عن البلورات ، قبل كل شىء ، بتشابه الخواص isotropy (أى فقدان التوجيه للخواص) وبالقدرة على الانتقال التدريجى إلى الحالة السائلة . وتعتبر الحالة الزجاجية أقل ثباتا من الحالة البلورية كما أنها تملك دائما احتياطيا فائضا من الطاقة الداخلية . ولهذا السبب يمكن أن يحدث انتقال تلقائى من الحالة الزجاجية إلى الحالة البلورية فقط (وليس العكس) ويرافق هذا الانتقال دائما انطلاق الحرارة ولو بكمية قليلة .

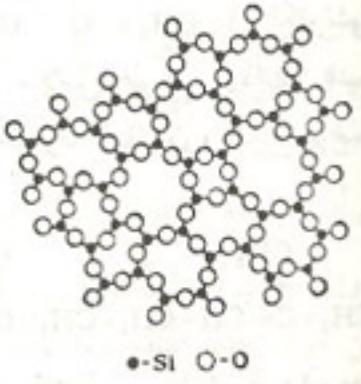
ولقد كان من الأمور المتعارف عليها حتى وقت قريب أن الزجاج جملة تتوضع جسيماتها بصورة غير منتظمة كما هو الحال عند السوائل فى حالة فرط التبريد ، والتى ارتفعت لزوجتها من جراء انخفاض درجة الحرارة إلى درجة أنها أصبحت تعيق عملية التبلور . إلا أنه تيسر عن طريق التحليل بأشعة أكس ودراسة الخواص الطيفية وغيرها إثبات أن هذه المفاهيم صحيحة جزئيا وأن عدم الانتظار الكلى فى وضع الجزيئات ليس من طبيعة الزجاج بل يظهر غالبا بوضوح توضع منتظم لهذه الجسيمات فى أقسام صغيرة من الحجم (النظام القريب) .

لقد طرح ا. ليبيديف (١٩٢١) لأول مرة المبادىء الأساسية للمفاهيم الحديثة حول البناء الداخلى لأنواع الزجاج . إذ توصل بنتيجة دراسة

عمليات تلدين وتسقية الزجاج إلى استنتاج ينص على وجود تشكلات بلورية دقيقة فى بنية الزجاج السليكونى. ولقد أكدت الدراسات التى أجريت بعد ذلك صحة هذا الاستنتاج كما أدت إلى تطور هذه النظرية فيما بعد . وكان من نتيجة دراسة مختلف خواص أنواع الزجاج أن تبين أن هذه التشكلات البلورية الدقيقة (وتسمى بالكريستاليتات) هى فعلا من صفات الحالة الزجاجية .

والكريستاليتات ليست مجرد بلورات صغيرة جدا فقط . فهى تتمتع فى الداخل بشبكة بلورية عادية نسبيا . وتوافق هذه الشبكة عادة بنية المادة المعنية فى الحالة البلورية (مثال ذلك ، رباعيات سطوح SiO_2 فى الزجاج الكوارتزى وبلورات الكوارتز) ولكن كلما اقتربنا من السطح ازداد تشوه البنية البلورية وتكون عندئذ الطبقات بين الكريستاليتات ذات بناء غير متبلور .

تطورت النظرية الكريستاليتية لبناء الزجاج فى أعمال ى . جريبنشيكوف و ك. يفستروبيف حيث برهنا بطرق مختلفة على « اللاتجانس الدقيق » فى بنية الزجاج .



الشكل (٥٨) بنية الزجاج الكوارتزى .



الشكل (٥٩) بنية بلورة الكوارتز .

وهناك نظرية أخرى تقول بأن العناصر البنيوية فى الزجاج لاتتوضع بانتظام كما هو الحال بالنسبة لمثيلاتها فى البلورات المناظرة ، وهذا ما يؤكده الشكلان

٥٨و ٥٩ فى حالة الزجاج الكوارتزى والكوارتز (وبالطبع يجب النظر إلى هذين الشكلين باعتبارهما شبكة فراغية وليست شبكة مستوية) . هذا ويتمتع كل من الزجاج B_2O_3 و Al_2O_3 ببنية مماثلة .

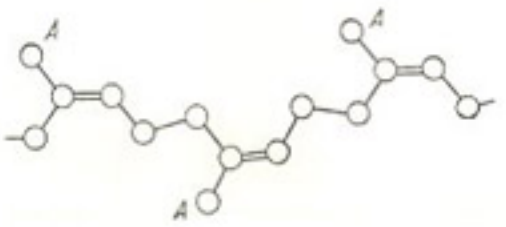
وتتمركز كاثيونات الفلز فى أنواع الزجاج السليكاتى بين رباعيات السطوح SiO_4 (التى تملك شحنات سالبة مناظرة) دون أن تخرق بوجه عام بنية الهيكل نفسه .

بند ٥٩ ــ المركبات ذات الجزيئات الضخمة . اللدائن : تسمى المركبات ، التى تتألف جزيئاتها من عدة الاف أوعشرات الآلاف من الذرات ، بالمركبات ذات الجزيئات الضخمة . وتوجد هذه المركبات فى المواد الطبيعية (كالسليولوز والنشا وغيرهما) كما وتحضر اصطناعيا (الكاوتشوك الاصطناعى مثلا) .

تنتج جزيئات القسم الأكبر من هذه المواد من عدد كبير من جزيئات أبسط ومتساوية (بالنسبة للمادة الواحدة) ، وترتبط هذه الجزيئات الأخيرة بالتتابع مع بعضها البعض عن طريق روابط كيميائية . فترى مثلا أن جزيئات الايسوبرن $CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - CH = CH_2$ فى الكاوتشوك الايسوبرنى ترتبط مع بعضها مكونة سلاسل طويلة وذلك بنتيجة الايسومرية وتحرر الروابط عند ذرتى الكربون النهائيتين وهذا ما يوضحه الشكل ٦٠

$$-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-$$

إن المرونة (elasticity) ، التى تتصف بها فى ظروف معينة أغلبية المواد المذكورة مرتبطة بليونة هذه السلاسل . وقد يؤثر تغير درجة الحرارة ، وبالتالى تغير شدة الحركة الحرارية (عند بعض حلقات السلسلة) تأثيرا شديدا على الروابط بين السلاسل . فعند انخفاض درجة الحرارة تشتد الروابط بين السلاسل ، وهذا تتضاءل اللدونة (plasticity) وتزداد صلادة المادة . وقد تنتقل المادة عند ارتفاع درجة الحرارة إلى الحالة عالية المرونة (الكاوتشوكية) .



الشكل (٦٠) الهيكل الكربونى لسلسلة الكاوتشوك الايسوبرنى (A – مجموعات ميثيلية).

يتألف العديد من المركبات ذات الجزيئات الضخمة بصورة رئيسية من جزيئات خطية . ولكن المركبات الأخرى مثل الراتينجات الفنول ــ فورمالدهيدية ذات بنية ثلاثية فراغية .

تدل الدراسات بأشعة أكس على أن جزيئات المواد الضخمة تتوضع بانتظام معين . وهذه التشكيلات ذات الطابع البلورى تشمل عادة بعض الحلقات فى السلاسل المختلفة ولا تنتشر على قطاعات كبيرة علما بأن ارتفاع درجة الحرارة يؤدى الى انتقال هذه التشكيلات إلى الحالة غير المتبلورة .

تطلق الآن تسمية اللدائن على المواد المؤلفة أساسا من مركبات ذات جزيئات ضخمة والتى تتمتع (فى هذه الحالة أو تلك) بلدونة تزول جزئيا أو كليا فى ظروف أخرى . وهذا يسمح فى الظروف ، التى تكون فيها المادة لدنة إلى حد كاف ، بأن تحضر منها سلع ذات أشكال ضرورية ، وعلى أن تستخدم بعد ذلك كمواد صلبة مرنة فى ظروف أخرى .

وإلى جانب المركبات ذات الجزيئات الضخمة ، تدخل فى تركيب اللدائن مواد حشو مختلفة ، ومادنات ، وأصباغ ، وما شابه ذلك ، علما بأن خواص المادة قد تختلف اختلافا كبيرا حسب نوع وكمية هذه المواد .

هذا وقد خصص الباب السابع عشر (باب إضافى) لإجراء دراسة أكثر تفصيلا حول خصائص البناء الداخلى وخواص المركبات ذات الجزيئات الضخمة .

الباب الخامس

السوائل

بند ٦٠ ـ الحالة السائلة : لم توضع حتى الوقت الحاضر نظرية عامة للحالة السائلة ، ولا تعرف الآن عن البناء الداخلى للسوائل سوى خطوط رئيسية جدا . ولهذا فمن غير الممكن بعد حساب مختلف خواص السوائل والتنبؤ عنها ، بينما يمكن فى حالات كثيرة تحقيق ذلك من أجل الغازات والبلورات وذلك بالاعتماد على نظريات حالة المواد الغازية والبلورية .

ويعود السبب فى ذلك إلى أن البناء الداخلى للسوائل أعقد بكثير من البناء الداخلى للغازات والبلورات ، إذ تتمتع السوائل ، قبل كل شىء ، بكثافة أكبر بعدة مرات من كثافة الغازات . كما أن المسافات بين الجزيئات فى السوائل صغيرة جدا لدرجة أن خواص هذه الأخيرة تعتمد اعتمادا كبيرا على الحجم الخاص بالجزيئات وعلى التجاذب المتبادل بينها ، فى حين أن تأثير هذين العاملين عند الغازات ضئيل فى الظروف العادية . وعندما تكون المسافات بين الجزيئات صغيرة فإن الشكل الهندسى لهذه الجزيئات وخواصها القطبية تلعب دورا أيضا . ولا تتعلق خواص السوائل القطبية بالتأثير المتبادل بين جزىء وآخر فحسب بل وترتبط أيضا بالتأثير المتبادل بين أقسام مستقلة من جزيئات مختلفة .

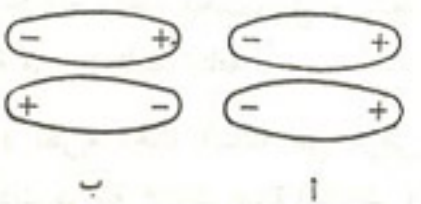
اعتمدت المحاولات الأولى لإيجاد نظرية الحالة السائلة على فرض تشابه بينها وبين الحالة الغازية . ولقد أدت دراسة عمليات إسالة الغازات ، وكذلك اكتشاف درجة الحرارة الحرجة إلى إظهار إمكانية الانتقال المستمر من إحدى هاتين الحالتين إلى الحالة الأخرى .

ومن هنا تم التوصل إلى نتيجة تقضى بالسماح بأن تعمم على السوائل القوانين الأساسية الخاصة بالحالة الغازية ولا سيما معادلة حالة الغازات الحقيقية .

حاول فان – دير – فالس أن يطبق معادلته على السوائل (III.28) . غير أن هذه المعادلة لا تنطبق على السوائل ولو أنها تعبر بصورة مقبولة عن بعض العلاقات الخاصة بالنسبة إلى السوائل . وكانت هناك محاولات متعددة تهدف إلى استخراج أشكال أخرى لمعادلة حالة السوائل ، وتعتمد على نفس الأفكار القائلة بوجود تشابه بين الحالتين السائلة والغازية ، إلا أن جميعها لم يأت بنتائج إيجابية نظرا لأنها لم تعكس الصعوبات الواردة أثناء التأثير المتبادل بين الجزيئات فى السوائل .

تم الحصول على معطيات جديدة عن البناء الداخلى للسوائل فى وقت لاحق وذلك بنتيجة دراسة البنية النطيية للجزيئات ، واستخدام طرق التحليل بأشعة أكس ، ودراسة سرعة انتشار صوت ما بعد السمعيات ، وتعيين الانضغاطية الادياباتية للسوائل ، ودراسة مختلف أنواع الأطياف وغيرها .

وعندما تكون جزيئات السائل قطبية ، فإنه يظهر بالإضافة إلى التجاذب المتبادل بينها ، والذى تتصف به الجزيئات غير القطبية أيضا ، تأثير متبادل بين أجزاء مختلفة من الجزيئات تحمل شحنة كهربائية . وهذا يجعل الأوضاع المختلفة للجزيئات غير متساوية . وهكذا فإن الوضع المناظر للتدافع المتبادل بين نهايتى الجزيئات (شكل ٦١ ، أ) يصبح غير ثابت . وبتعبير أدق ، فإنه عندما تتمتع الجزيئات بقطبية كبيرة نوعا ما فان هذا الوضع لا يمكن أن يظهر من جراء التدافع المتبادل بين الجزيئات التى



الشكل (٦١) وضع الجزيئات القطبية فى السائل :
أ – وضع غير ثابت (تدافع) ،
ب – وضع ثابت (تجاذب).

تقترب بموجبه من بعضها البعض . وبالمقابل ، فإن الوضع الذى يوافق اشتداد التجاذب المتبادل بين الجزيئات (شكل ٦١ ، ب) يكون هو السائد عندئذ وسيدوم فترة أطول . وهو يعبر عن ارتباط أقوى بين الجزيئات ، كما يرافق تشكله انطلاق كمية ما من الطاقة . وهذا المعقد المؤلف من الجزيئات القطبية لا يقتصر على جزيئين فقط بل يشمل عددا أكبر منها .

وإذا كان التجاذب المتبادل بين الجزيئات غير كبير نسبيا فان المعقدات المتكونة تتفكك من جديد تحت تأثير الحركة الحرارية لجزيئات أخرى . وقد لا يحدث تفكك المعقدات عندما يكون التجاذب المتبادل كبيرا ، وسيحتوى السائل فى هذه الحالة على معقدات مماثلة تتألف من عدد مختلف من الجزيئات . وبما أن ارتفاع درجة الحرارة يزيد من شدة الحركة الحرارية ، لذا فإنه يجب أن يمهد السبيل لتفكك أكبر عند المعقدات .

ولقد أطلق على ظاهرة تشكل هذه المعقدات اسم التجمع (الاتحاد association) . وينتمى إلى السوائل التجمعية كل من الماء والاسيتون والكحولات والنشادر السائل وغيرها . وتكون درجة التجمع مختلفة . وهناك العديد من الخواص التى تختلف بها السوائل الشديدة التجمع اختلافا واضحا عن السوائل العادية . ويسبب التجمع ازدياد حرارة التبخر وانخفاض تطايرية السائل وبالتالى فإنه يحدث تغيرات فى الخواص الأخرى .

وبالرغم من أن ظاهرة التجمع قد أثبتت فى نهاية القرن الماضى إلا أن أسبابها الفيزيائية بقيت غير واضحة حتى السنوات العشرينات من هذا القرن حيث تم اكتشاف أحد أسباب التجمع وذلك بفضل دراسة البنية القطبية للجزيئات .

ومع ذلك ، فإن فعلا متبادلا ثنائى القطب واحدا عند درجات حرارة معتدلة لا يكفى لحدوث درجة تجمع عالية كتلك التى تظهر مثلا بين

جزيئات الماء والنشادر وغيرهما من السوائل الشديدة التجمع . فالسبب الرئيسى للتجمع فى هذه الحالات هو تشكل رابطة ايدروجينية (البند ٢٥) بين الجزيئات .

وكان من نتيجة استخدام التحليل بأشعة أكس فى أعمال ف. دانيلوف وغيره أن تأكد وجود نظام معين لوضع الجسيمات فى السوائل عند درجة حرارة الغرفة . ولقد ثبت وجود هذه الظاهرة فى الزجاج عند درجات حرارة عالية (أ. ليبيديف ، ١٩٢١) وفى الماء والبنزول والزئبق وغيرها من السوائل (التى تنتمى إلى فصائل مختلفة من المواد) عند درجة حرارة الغرفة . وهناك بحوث أخرى تؤكد هذه الدرجة أو تلك من التنظيم فى وضع الجسيمات ولا سيما عند درجات حرارة غير بعيدة كثيرا عن درجة تصلبها (أ. جوليك وغيره) . وفى الفترة الأخيرة دفع كل ذلك إلى الاعتراف بأن البناء الداخلى للسوائل فى مثل هذه الظروف أقرب إلى بناء البلورات منه إلى بناء الغازات وأن اختلافه الأساسى عن بناء البلورات يتلخص فى أن نظام التوضع يشمل عناصر من الحجم أقل بكثير منها فى البلورات (ويسمى بالنظام القريب) .

تعرف كثافة السائل (ككثافة أى جسم آخر) بأنها كتلة وحدة حجمه عند درجة الحرارة المعينة. ونحن نعلم بأن المسافات المتوسطة بين الجزيئات فى السوائل أقل بكثير منها فى الغازات (وهى أقل بعشر مرات أو أكثر عند السوائل العادية فى شروط الغرفة). ولهذا فإن كثافة السائل أكبر بمئات وآلاف المرات من كثافة الغاز وبالتالى فإن الحجم الجزيئى الجرامى أقل (وقد يختلف اختلافا شديدا بالنسبة لسوائل مختلفة). وتختلف السوائل عن البلورات من حيث الكثافة اختلافا قليلا نسبيا . هذا وندرج فى الجدول ١٧ كثافات بعض السوائل .

تنخفض كثافة السوائل ، كقاعدة عامة ، بارتفاع درجة الحرارة. ولقد وجد د . مندليليف أن العلاقة بين كثافة السائل ودرجة الحرارة يعبر عنها عادة بمعادلة خطية من الشكل التالى :

$$d_t = d_0 (1 - kt)$$

الجدول ١٧

كثافة (جرام/مليلتر) بعض السوائل عند درجات حرارة مختلفة

المادة	الكثافة		
	عند الدرجة صفر مئوية	عند الدرجة ٢٠°م	عند الدرجة ١٠٠°م
C_2H_5OH	٠,٨٠٦٢٥	٠,٧٨٩٤	٠,٧١٥٧
C_6H_6	٠,٩٠٠٠٦	٠,٨٧٩٠	٠,٧٩٢٧
H_2O	٠,٩٩٩٨٦٨	٠,٩٩٨٢٣٠	٠,٩٥٨٣٨
CCl_4	١,٦٣٢٥٥	١,٥٩٣٩	١,٤٣٤٣
$SnCl_4$	٢,٢٧٨٧٥	٢,٢٢٦٢	٢,٠١٨٦
Hg	١٣,٥٩٥٥	١٣,٥٤٦١	١٣,٣٥١٦

الجدول ١٨

كثافة الماء (جرام/مليلتر) عند درجات الحرارة المنخفضة (°م)

درجة الحرارة	الكثافة	درجة الحرارة	الكثافة (للماء المفرط التبريد)
٤	١,٠٠٠٠٠٠	— ١	٠,٩٩٩٧٩
٣	٠,٩٩٩٩٩٢	— ٢	٠,٩٩٩٧٠
٢	٠,٩٩٩٩٦٨	— ٣	٠,٩٩٩٥٨
١	٠,٩٩٩٩٢٧	— ٤	٠,٩٩٩٤٥
صفر	٠,٩٩٩٨٦٨	— ١٠	٠,٩٩٨١٥

حيث d_t الكثافة عند الدرجة t مئوية و d_0 الكثافة عند الدرجة صفر مئوية و k معامل التمدد الحرارى للسائل .

ولا تنطبق هذه العلاقة على الماء عند درجات حرارة أقل من الدرجة

٤°م وذلك لأن كثافته فى هذه الظروف (الجدول ١٨) تتناقص أثناء انخفاض درجة الحرارة وليس عند ارتفاعها .

بند ٦١ — الماء : يعتبر الماء بلا شك أهم مركب كيميائى بالنسبة للإنسان . ولقد كرست أبحاث أساسية لدراسة مختلف خواصه ومزايا بنائه الداخلى . ويتفوق الماء على مواد أخرى من حيث التعمق فى دراسة بعض خواصه . ويكفى أن نذكر على الأقل بأن الماء بالذات هو المادة الأولى التى تم بالقياس اليها تعريف الجرام والسعر وتعيين سلم درجات الحرارة وغيرها .

ولكن بالرغم من كل هذا ، فإن العديد من المزايا لبناء الماء وخواصه الأساسية لايزال غير واضح حتى الآن . وتكتشف من وقت لآخر خواص جديدة للماء لم تكن معروفة سابقا ، ولايمكن تفسيرها بالاعتماد على المفاهيم السابقة للبناء الداخلى للماء .

وفى نهاية القرن الماضى أدى وجود بعض الشذوذ فى خواص الماء إلى اكتشاف ظاهرة التجمع التى يتصف بها الماء فى الحالة السائلة وتكونت تدريجيا أفكار حول وجود جسيمات ثنائية $(H_2O)_2$ وثلاثية و(H_2O) وجسيمات أكثر تعقيدا فى الماء السائل وذلك بالإضافة إلى الجزيئات العادية (ولقد سميت هذه الجسيمات على التوالى بثنائى الايدرول وثلاثى الايدرول .. الخ) .

وفى السنوات العشرينات تم بالاعتماد على نظرية البنية القطبية للجزيئات وضع أبسط الافكار حول تجمع الجزيئات فى الماء السائل نتيجة للتأثير المتبادل بين ثنائيات الأقطاب . ولكن هذه الافكار لم تكن كافية لوضع نظرية تتفق مع المعطيات التجريبية . وفى الثلاثينات أثبت كل من برنال وفاولر بالاستناد إلى معطيات التحليل بأشعة أكس أن الجزيئات فى الماء السائل متوضعة بانتظام معين . ففى درجات الحرارة العادية والمرتفعة يكون هذا التوضع قريبا من بنية الكوارتز ، بينما

يتمتع الماء فى درجات الحرارة الأكثر انخفاضا (أقل من الدرجة ٤°م) ببنية أقل تراصا وشبيهة ببنية الجليد العادى (أو التريديميت ، وهو أحد الأشكال البلورية لثانى أكسيد السليكون التى تتمتع بدرجة حرارة انصهار عالية) .

وبالرغم من أن بعض مبادئ نظرية برنال وفاولر قد أعيد النظر فيها أثناء التطور اللاحق لطرق البحث التجريبية الا أن النتائج الأساسية المتعلقة بالتوافق المعلوم بين البنى ، التى تنشأ عن الجزيئات المرتبطة ببعضها البعض فى الماء السائل وفى الجليد ، قد تأكدت فى الدراسات التى أجريت فيما بعد . وبعد ذلك وضع عدد من البحاثة نظريات مختلفة للحالة السائلة للماء وذلك على ضوء النتائج التى تم التوصل إليها بواسطة الطرق التجريبية الجديدة ، إلا أنها لا تتفق تماما مع جملة المعطيات التجريبية عن خواص الماء . ويمكن القول بأنه توجد فى الماء السائل فى توازن دينامى تشكيلات من جزيئات مرتبطة على شكل رباعى السطوح وجزيئات حرة جزئيا أو كليا .

يرافق انصهار الجليد امتصاص كمية من الحرارة قدرها ١,٤٣٦ كيلو سعر / مول عند الدرجة صفر مئوية . ويصرف القسم الأكبر من هذه الحرارة على التفكك الجزئى للروابط الايدروجينية بين جزيئات الماء فى بلورات الجليد . وينجم عن انصهار الجليد انخفاض فى الحجم (الجليد أخف من الماء ويطوف عليه) وذلك خلافا لانصهار أغلبية المواد الأخرى . ويبلغ هذا الانخفاض فى الحجم ١٠٪ أى أنه كبير جدا . ويدل هذا كله على أن توضع جزيئات الماء فى بلورات الجليد أقل تراصا من توضعها فى الماء السائل* . ويعنى ازدياد حجم الماء أثناء التجمد أن درجة تجمد الماء يجب أن تخفض نوعا ما كلما ارتفع الضغط . فهى تنخفض حتى الدرجة — ١°م عند ضغط يبلغ حوالى ١٣٠ جوى .

---

* إذا حدث تجمد الماء فى حجم مغلق لايمكن أن يزداد ازديادا محسوساً ، وإذا شغل الماء وهو فى الحالة السائلة كل هذا الحجم ، فان تجمد الماء يسبب ارتفاعا كبيراً فى الضغط ، وذلك نظرا لانضغاطية الماء والجليد الضعيفة جداً .

إن السعة الحرارية للماء السائل أكبر بمرتين تقريبا من السعة الحرارية للجليد ، وهى تساوى عند الدرجة صفر مئوية ١٨,١٦ و ٩,١١ سعر / درجة مول على التوالى . ولا يلاحظ مثل هذا التباين الكبير فى السعة الحرارية عند مواد أخرى. ويتلخص سبب ذلك فى أن الطاقة أثناء ارتفاع درجة حرارة الماء السائل لاتصرف على اشتداد الحركة الحرارية للجسيمات فحسب ، بل وتصرف أيضا على التفكك المذكور أعلاه للروابط بين الجزيئات . وهذا ما يفسر أيضا الكثافة العظمى للماء عند الدرجة ٤°م (أو بالأحرى عند الدرجة ٣,٩٨°م) . وتصبح هذه القضية واضحة إذا أخذنا بعين الاعتبار أنه كلما ارتفعت درجة الحرارة نقص عدد الجزيئات المرتبطة مع بعضها بروابط ايدروجينية .

تستمر بخطى حثيثة فى الوقت الحاضر دراسة البناء الداخلى للماء وخواصه حيث تستخدم لهذا الغرض طرق تجريبية جديدة ، ويتيح ذلك إمكانية توسيع معلوماتنا بصورة تدريجية والتعمق فى فهم البناء الداخلى للماء . وفى نفس الوقت ، تتوضح علاقات وظواهر جديدة لايمكن تفسيرها دائما على ضوء المعلومات التى تم التوصل إليها بل يحتاج فهمها إلى دراسة متواصلة وأكثر عمقا . فمثلا اكتشف منذ وقت قريب أن بعض خواص الماء تتغير تحت تأثير المجال المغنطيسى وغيره* .

ويمكن الاعتقاد بأن جزيئات الماء تسعى من جراء القطبية الشديدة إلى التوجه حسب اتجاه المجال المغنطيسى . وهذا يؤثر نوعا ما على البنية التى يتصف بها الماء خارج المجال المغنطيسى ، كما يفكك الروابط التى كانت موجودة بين الجزيئات . أما استخدام مجال متغير ذى تردد مناظر فيجب أن يؤدى فى هذه الحالة إلى خفض الدرجة المتوسطة لترابط جزيئات الماء حيث يرفع بذلك من فعاليته الكيميائية وقدرته على الخروج من المادة أثناء التجفيف مثلا .

* حازت معالجة الماء بالمجال المغنطيسى على تطبيق عملى ، فمثلا ، عندما يمرر الماء المحصص لتغذية المراجل عبر مجال مغنطيسى فانه ينسى بذلك الإقلال من تشكل القشاء (scale).

ومن المحتمل جدا أن تكون الآثار المذكورة مرتبطة إلى حد كبير بوجود الأملاح المنحلة ، وبالتالى فإنها ترتبط بتأثيرات متباهلة أكثر تعقيدا . ولهذا فلا داعى هنا لدراستها بالتفصيل . ومع ذلك يمكن أن نتعرض لنتيجة هامة جدا من نتائج هذه الظواهر .

إن الآثار المذكورة لا تزول فجأة بعد انقطاع تأثير المجال المغنطيسى فالماء يبقى فترة من الوقت (كبيرة) محتفظا بالخواص المتغيرة (وبالتالى يحتفظ ببنائه الجديد) ولا ينتقل إلى حالته الطبيعية إلا تدريجيا . ويدل ذلك على أن هذه العمليات ذات طبيعية استرخائية (relaxation) ويعود ذلك ، على ما يبدو ، إلى أن إعادة تنظيم الوضع النسبى للجزيئات يتطلب تفككا جزئيا للروابط الايدروجينية بين الجزيئات الأمر الذى يكبح العملية ، ويبقى هذا الأثر سارى المفعول بهذه الدرجة أو تلك خلال عدة دقائق أوساعات. وتتأثر كثيرا بعض العمليات البيولوجية من جراء التباين فى البناء الداخلى للماء . إذ يبدو أن اختلاف الخواص البيولوجية لماء الذوبان (أى الماء الذى ينتج من ذوبان الثلج) يبقى قائما إلى حد ما خلال عدة عشرات من الساعات .

وربما كان الطابع الاسترخائى لتغير بعض خواص الماء هو أحد الأسباب المؤدية إلى اختلاف المعطيات عند البحاثة . وبالطبع فإن الاستنتاجات الواردة هنا حول الطابع الاسترخائى لبعض عمليات تغير البناء الداخلى للماء يجب ألا تنسب إلى الماء وحده بل يمكن أن تنطبق بهذه الدرجة أو تلك على سوائل أخرى أيضا .

بند ٦٢ – ضغط البخار المشبع للسوائل : سندرس المخطط التالى المبسط لعملية التبخر. لنتصور سائلا يقع فى إناء مفتوح (شكل ٦٢،أ) وتوجد جزيئاته فى حركة مستمرة. ويمكن الاعتبار ، بتقريب أولى ،



الشكل (٦٢) مخطط تبخر السائل :
أ – فى وعاء مفتوح ،
ب – فى وعاء مغلق .

أن كل جزىء من الجزيئات الواقعة فى الطبقات الداخلية للسائل يتحرك بدون نظام فى جميع الاتجاهات ، وذلك لأن هذا الجزىء يتعرض من جانب الجزيئات المحيطة به لجذب متساو فى جميع الاتجاهات .

وخلافا لذلك ، فان الجزيئات الواقعة فى الطبقة السطحية للسائل تتعرض لجذب من قبل الجزيئات الواقعة فى طبقات السائل الداخلية ، أكبر من جذب جزيئات الهواء لها (حتى ولو كان ذلك بسبب التركيز الأقل جدا لجزيئات الهواء) . وعندما تتحرك الجزيئات من السائل باتجاه الهواء فإن سرعتها تتضاءل نظرا لأن طاقتها الحركية تصرف عندئذ على التغلب على قوى الجذب من قبل الجزيئات الواقعة فى طبقات السائل الداخلية .

إن كمية الطاقة اللازمة للتغلب كليا على هذه القوى ، أى الضرورية لفصل الجزىء من السائل عند درجات حرارة الغرفة ، أكبر بعدة مرات (٥ — ١٥ مرة) من الطاقة الحركية المتوسطة ، التى تتمتع بها الجزيئات فى هذه الظروف . ولهذا فإن الغالبية العظمى من الجزيئات لا تستطيع التغلب على هذه القوى ، أما الجزيئات التى تتمتع فى تلك اللحظة بطاقة أكبر بكثير من الطاقة المتوسطة عند درجة الحرارة المعنية (أنظر البند ٣٤) ، فهى وحدها القادرة على الخروج من السائل . ولا تشكل هذه الجزيئات دائما سوى قسما صغيراً من العدد الكلى للجزيئات . (وإلا لتبخر السائل فورا ولكانت المادة فى الظروف المذكورة فى الحالة الغازية وليس فى الحالة السائلة).

يرافق التبريد عملية التبخر وذلك لأن الجزيئات تصل إلى الهواء بعد أن تفقد القسم الأكبر من الطاقة الحركية لحركتها الانتقالية ، كما أن السائل سيبرد أيضا بفقده للجزيئات الأكثر « سخونة » ولهذا ينبغى للمحافظة على درجة الحرارة البدائية أن تأخذ الجملة حرارة من الخارج . فى الظروف الطبيعية تعوض تدريجيا الطاقة المفقودة أثناء تبخر السائل عن طريق امتصاص الحرارة من الوسط المحيط . وبالنتيجة ، إذا وجد السائل فى إناء مفتوح فإن هذه العملية تؤدى فى النهاية إلى تبخر السائل بأكمله .

وعندما يوجد السائل فى إناء مغلق (أنظر الشكل ٦٢ ، ب) فإن

الجزيئات المتبخرة لا تستطيع الخروج منه وبالتالى تتجمع تدريجيا فى الطبقة الغازية . وللتبسيط نبحث الحالة التى يكون فيها الإناء خاليا من الهواء أو أية مادة غريبة أخرى ، أى عندما يحدث التبخر فى الخلاء . فعندما تنتقل جزيئات البخار فى حجم الطبقة البخارية فإنها تصطدم بجدران الوعاء أو بسطح السائل. فى الحالة الأخيرة يمكن أن يبتلعها السائل أى تحدث عملية معاكسة للتبخر ألا وهى عملية تكاثف البخار إلى سائل . ويزداد عدد الجزيئات التى يمتصها السائل خلال فترة زمنية معينة وعند تساوى الظروف الأخرى كلما ازدادت الجزيئات الموجودة فى وحدة حجم البخار . ويكون التكاثف قليلا فى المرحلة الأولى من التبخر نظرا لأن تركيز البخار صغير عندئذ . ولكن كلما ارتفع تركيز البخار ازداد عدد الجزيئات المتكاثفة أيضا . وبالنتيجة تزداد تدريجيا سرعة عملية التكاثف بحيث تصبح فى النهاية مساوية لسرعة التبخر . وتجرى العمليتان بعد ذلك بسرعة واحدة وتتحقق حالة التوازن .

يسمى البخار الموجود فى توازن مع السائل بالبخار المشبع ، أما السائل المتوازن مع بخاره ، فيدعى أحيانا السائل المشبع . ويوافق حالة التوازن تركيز للبخار معين من أجل درجة الحرارة المعطاة . ويسمى ضغط البخار الموجود فى حالة توازن مع السائل (أو مع الجسم الصلب) بضغط البخار المشبع* .

ونرى بسهولة أن هذا المقدار لا يتعلق بكمية السائل المأخوذ وكمية البخار ولا يتعلق أيضا بوجود وتركيز الهواء أو أى غاز آخر خامل بالنسبة إلى البخار المذكور . وبالرغم من أننا أجرينا المحاكمة السابقة مفترضين للتبسيط أن التبخر يحدث فى حالة عدم وجود الهواء وغيره من المواد الغريبة إلا أن النتائج التى حصلنا عليها لن تتغير جوهريا فيما لو درسنا التبخر فى الهواء أو فى غاز آخر خامل بالنسبة إلى البخار المذكور** . فى هذه الحالة يكون

* كان ضغط البخار المشبع يسمى فى الماضى بمرونة البخار المشبع .

** إن تأثير كل من طبيعة الغاز وتركيزه على قيمة ضغط التوازن لا يتم إلا أثناء التبخر إلى غاز يقع تحت ضغط كبير جداً .

الضغط الجزئى لبخار السائل أثناء التوازن مساويا لضغط بخاره المشبع عند درجة حرارة معينة .

وإلى جانب درجة الحرارة فإن شكل (انحناء) سطح السائل ووجود شحنة كهربائية عليه يؤثران أيضا على ضغط البخار المشبع . وسندرس فى البند ١٤١ تأثير انحناء السطح بينما سنعتبر الآن أن سطح السائل مستو ولا يتمتع بشحنة بالنسبة إلى الوسط المحيط .

فى هذه الشروط يكون ضغط البخار المشبع لمادة ما عند درجة حرارة ثابتة عبارة عن قيمة ثابتة وخاصة بتلك المادة .

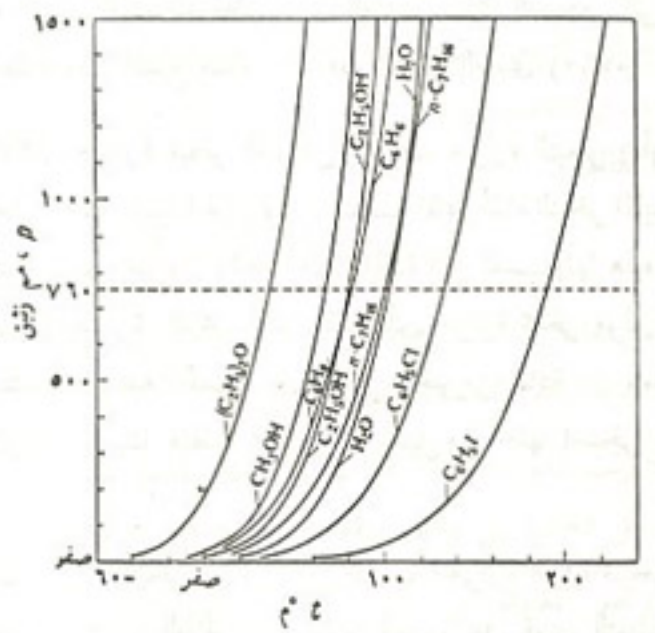
يمكن قياس ضغط البخار المشبع بجميع وحدات الضغط (ملم زئبق ، جوى وغيرهما) .

وعندما لايلامس البخار السائل ولكنه يتمتع بضغط يساوى الضغط الذى يجب أن يتمتع به أثناء التوازن مع السائل وعند درجة الحرارة نفسها فإن هذا البخار يعتبر بخارا مشبعا أيضا .

لنبحث الآن العلاقة بين ضغط البخار المشبع ودرجة الحرارة . فبالرغم من بساطة مخطط عمليه التبخر الذى تحدثنا عنه آنفا الا أنه يسمح فى صورة نوعية بالتنبؤ عن مدى تأثير تغير درجة الحرارة على ضغط البخار المشبع. فعند ارتفاع درجة الحرارة تزداد الطاقة الحركية للجزيئات ، وبالتالى فإن عددا كبيرا من الجزيئات سيملك الطاقة الكافية للانتقال إلى بخار، اضف إلى ذلك أنه بالنظر إلى التمدد الذى يطرأ على السائل عندئذ فإن التجاذب المتبادل بين الجزيئات سيضعف وستخفض حرارة التبخر . وبما أن هذين العاملين يؤثران فى اتجاه واحد لذا فإن عدد الجزيئات المنفصلة من السائل فى ثانية واحدة يجب أن يزداد كثيرا أثناء ارتفاع درجة الحرارة وبالتالى فإن توازن البخار مع السائل لن يتم إلا عند تراكيز أكبر للبخار . إذن فبارتفاع درجة الحرارة يجب أن يزداد ضغط البخار المشبع . وتؤكد التجربة صحة هذا الاستنتاج .

يزداد دائما ضغط البخار المشبع كلما ارتفعت درجة الحرارة .

وتوجد على الشكل ٦٣ منحنيات تبين العلاقة بين ضغط البخار المشبع ودرجة الحرارة وذلك من أجل بعض المواد الواقعة فى الحالة السائلة . ومع تساوى الطابع العام لمنحنيات مختلف المواد ، فإن أكثر المنحنيات تقاربا من بعضها البعض هى التى تعود إلى مواد من فصيلة واحدة (إلى الايدروكربونات مثلا) .



الشكل (٦٣) علاقة ضغط البخار المشبع لبعض السوائل بدرجة الحرارة .

تطلق تسمية تشكل البخار بوجه عام على انتقال المادة من الحالة السائلة إلى الحالة البخارية . ويفرق بين شكلين لهذه العملية هما : التبخر، وهو عندما يحدث تشكل البخار عن السطح الحر للسائل ، والغليان ، أى عندما يحدث تشكل البخار ليس فقط عن السطح بل ومن داخل السائل عن طريق تشكل فقاعات البخار فى حجم السائل كله ثم انطلاقها إلى الجو . وفى الوقت الذى يحدث فيه تبخر السائل بهذه السرعة أو تلك عند جميع درجات الحرارة ، نرى أن الغليان لايتم إلا عند درجة حرارة يكون عندها ضغط البخار المشبع مساويا للضغط الخارجى (أو أعلى منه نوعا ما) .

إن منحنيات ضغط البخار (أنظر الشكل ٦٣) لا تعبر عن العلاقة بين ضغط البخار المشبع ودرجة الحرارة فحسب ، بل وتعبر أيضا عن ارتباط درجة الغليان بالضغط الخارجي . فارتفاع الضغط يرفع دائما درجة الغليان . وعلى العكس ، فإن السوائل تغلى عند درجة حرارة أكثر انخفاضا عندما تقع تحت ضغط منخفض. ويطلق اسم درجة الغليان العادية ، أو نقطة الغليان ، على درجة الغليان تحت الضغط الجوى العادى ، أى الدرجة التى يصبح عندها ضغط البخار المشبع مساويا الضغط الجوى العادى (٧٦٠مم زئبق) .

بند ٦٣ ــ حرارة تبخر السوائل: تعرف حرارة التبخر (أو حرارة تشكل البخار) بأنها كمية الحرارة التى تمتصها المادة أثناء التبخر الايسوثرمى للسائل المتوازن مع بخاره . وتبعا لكمية المادة التى تنسب إليها هذه الحرارة فإنه يفرق بين حرارة التبخر الجزيئية ، أى حرارة تبخر مول واحد ، وحرارة التبخر النوعية المنسوبة إلى جرام واحد من المادة . وسنستعمل حرارات التبخر الجزيئية فقط ، ذلك لأنه يسهل من أجلها استخراج القوانين الاساسية .

تتألف حرارة التبخر ، أو بتعبير أدق ، الحرارة الكلية لتبخر السائل من مكونين : ١ ــ الطاقة التى تبذل للتغلب على قوى التجاذب بين الجزيئات فى السائل (بما فيها التجمع) ، وتدعى الحرارة الداخلية للتبخر ، و٢ــ الطاقة التى تصرف للتغلب على الضغط الخارجى عند انطلاق البخار ، وتدعى الحرارة الخارجية (أو الشغل) للتبخر وهى تساوى $p\Delta v$. وتكون الحرارة الخارجية دائما أقل بكثير من الحرارة الداخلية . ومن الآن فصاعدا سندرس حرارة التبخر الكلية فقــط ، وسندعوها اختصارا حرارة التبخر .

يتضح من دراسة عملية التبخر أن جزيئات السوائل التى تتمتع بحرارة تبخر كبيرة تضطر أثناء التبخر إلى التغلب على حائل طاقى كبير . ولهذا فإن عملية تبخر هذه السوائل تتعسر ، كما يجب أن تتمتع هذه السوائل

بضغط أقل للبخار المشبع ومن ثم بنقطة غليان أعلى . ولكن هناك إلى جانب حرارة التبخر عوامل أخرى تؤثر على عملية التبخر أيضا .

وعند مقارنة حرارات التبخر لسوائل مختلفة فإن أبسط العلاقات تظهر من أجل حرارات التبخر عند درجات الحرارة المناظرة . هذا وتطبق قاعدة تروتون على نطاق واسع وهى بسيطة جدا من حيث المضمون :

إن حرارة التبخر الجزيئية L_b لسوائل مختلفة عند درجات الغليان وتحت الضغط الجوى تتناسب تناسبا طرديا مع درجات غليانها T_b المعبر عنها بدرجات مطلقة :

$$\frac{L_b}{T_b} = K_b \quad \text{أ} \quad L_b = K_b T_b \qquad (V.1)$$

ويسمى معامل التناسب K_b بمعامل تروتون ، وهو يساوى من أجل غالبية السوائل العادية (غير التجمعية) حوالى ٢١ ــ ٢٢ .

ولقد بينت الدراسات الأكثر دقة أن هذا المعامل ليس ثابتا تماما فى حالة السوائل العادية بل يتعلق بنقطة غليان السائل (الجدول ١٩) .

هذا وتعبر المعادلة التى اقترحها ف . كيستياكوفسكى تعبيرا جيدا عن هذه العلاقة وذلك ضمن نطاق واسع من درجات الحرارة :

$$\frac{L_b}{RT_b} = \ln 82.07\, T_b \qquad (V.2)$$

حيث يجب التعبير عن L و RT بوحدات متساوية .

وفى حالة السوائل التجمعية تكون قيم K_b دائما أكبر من القيم ، التى تتعين بالاستناد إلى قاعدة تروتون أو حسب المعادلة (V.2) .

ويعود ذلك ، على ما يبدو ، إلى أن تفكك المعقدات الجزيئية الموجودة فى هذه السوائل يتطلب كمية إضافية من الطاقة .

تتعلق حرارة تبخر سائل معين بدرجة الحرارة . فبارتفاع درجة الحرارة

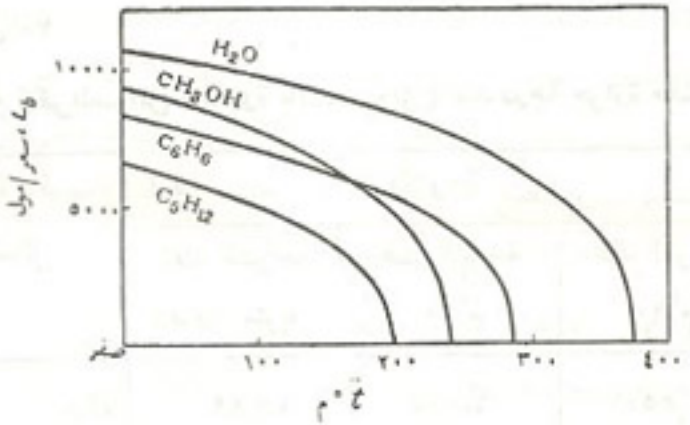
الجدول ١٩

حرارات التبخر L_b (سعر /مول) ودرجات الغليان

الطبيعية T_b (°K) لبعض السوائل

المادة	L_b	T_b	$K_b = \frac{L_b}{T_b}$	
			حسب المعادلة (V.1)	حسب المعادلة (V.2)
He	٢٠	٤,٣	٤,٧	١١,٧
H_2	٢١٨	٢٠	١٠,٩	١٤,٧
N_2	١٣٣٦	٧٧	١٧,٤	١٧,٤
O_2	١٦٢٩	٩٠	١٨,١	١٧,٧
$(C_2H_5)_2O$	٦٥٨٠	٣٠٨	٢١ ٤	٢٠,١
HNO_3	٧٢٥٠	٣٥٩	٢٠,٢	٢٠,٤
C_6H_6	٧٣٥٣	٣٥٣	٢٠,٩	٢٠,٣
Hg	١٤٢٠٠	٦٣٠	٢٢,٥	٢١,٦
السوائل الشديدة التجمع				
NH_3	٥٤٦٠	٢٤٠	٢٢,٨	١٩,٦
C_2H_5OH	٩٥٨٠	٣٥٢	٢٧,٢	٢٠,٤
H_2O	٩٧١٦	٣٧٣	٢٦,٠	٢٠,٥

تتناقص حرارة التبخر نظرا لأن التباين فى حالتى السائل والبخار المتوازن معه يتضاءل كلما اقتربنا من النقطة الحرجة . ويظهر على الشكل ٦٤ الطابع العام لهذه العلاقة . فى مجال الضغوط المنخفضة للبخار يكون انخفاض حرارة التبخر مع تغير درجة الحرارة بطيئا نسبيا . ولكن كلما ارتفع الضغط ازدادت سرعة انخفاضها بحيث تصبح مساوية الصفر عند درجة الحرارة الحرجة .



الشكل (٦٤) علاقة حرارة تبخر السوائل بدرجة الحرارة .

بند ٦٤ – لزوجة السوائل: يمكن للتبسيط أن نعرف لزوجة السوائل بأنها مقاومة السائل للانتقال الذى تقوم به طبقة منه إلى طبقة أخرى .

وبعبارة أخرى فإن لزوجة السائل ترمز إلى الاحتكاك (friction) الداخلى الناشىء عند انتقال طبقة من هذا السائل بالنسبة لطبقة أخرى ولهذا غالبا ما تسمى اللزوجة بالاحتكاك الداخلى .

ويعبر كميا عن اللزوجة بالقوة (على وحدة سطح التلامس بين طبقتين) التى تكفى للمحافظة على سرعة معينة لانتقال طبقة من السائل بالنسبة لطبقة أخرى . ويرمز إليها بالبويز (poise) (1P = 1g/cm.sec) أو بوحدات مشتقة منه كالسنتيبويز والميكروبويز .

ولقد وجد أ. باتشينسكى علاقة بسيطة بين اللزوجة η والحجم النوعى v للسائل

$$\eta = \frac{c}{v - \omega} \qquad (V.3)$$

حيث c و ω ثابتان مستقلان لايرتبطان بدرجة الحرارة والضغط . والثابت الثانى منها عبارة عن حجم ما ، وهو ، حسب مدلول المعادلة ، قريب من الثابت b فى معادلة فان – دير – فالس (III.28) . إذن فالقيمة $v - \omega$

الجدول ٢٠

لزوجة بعض السوائل (مقدرة بالسنتيبويز) عند درجة حرارة مختلفة (°م)

السائل	اللزوجة		
	عند الدرجة صفر مئوية	عند الدرجة ٢٠°م	عند الدرجة ٥٠°م
H_2O	١,٧٨٩	١,٠٠٥	٠,٥٥٠
$(CH_3)_2CO$	٠,٣٩٥	٠,٣٢٢	٠,٢٤٦
C_6H_6	٠,٩١	٠,٦٥	٠,٤٣٦
C_2H_5OH	١,٧٨	١,١٩	٠,٧٠١
H_2SO_4	—	٢٧	١٠,٥
$C_3H_8O_3$ (الجليسرين)	١٢١٠٠	١٤٩٩	—

ترمز إلى « الحجم الحر » للسائل . وواضح أن اللزوجة تتناسب تناسباً عكسياً مع هذه القيمة . وبعبارة أدق ، فإن الحجم الحر للسائل يتغير أثناء تغير درجة الحرارة والضغط ، وهذا يؤثر بصورة رئيسية على لزوجة السائل . فمثلا ، كلما ارتفعت درجة الحرارة ازداد حجم السائل وبالتالى ازدادت القيمة $v-\omega$ وعندئذ تنخفض اللزوجة حسب المعادلة (V.3) . وهذا يحدث نظراً لأنه عند ارتفاع درجة الحرارة تزداد المسافات المتوسطة بين الجزيئات ويضعف التجاذب المتبادل بينها . (ويرافق ذلك فى السوائل التجمعية انخفاض درجة التجمع أيضاً) . هذا ويبين الجدول ٢٠ انخفاض اللزوجة أثناء ارتفاع درجة الحرارة .

لنكتب المعادلة (V.3) بالشكل التالى :

$$\frac{1}{\eta} = \frac{v-\omega}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon} v - \frac{\omega}{\epsilon} \qquad (V.4)$$

وتدل هذه المعادلة على أن مقلوب اللزوجة $1/\eta$ المسمى بالسيوبة (fluidity) هو دالة خطية للحجم . وعلى هذا الأساس عندما نضع على محورى الاحداثيات قيمتى السيوبة والحجم ، فإن العلاقة بينهما يجب أن تظهر على شكل خط مستقيم . وبالطبع سيختلف وضع هذا الخط بالنسبة للسوائل المختلفة ، كما ستختلف من أجلها قيم الثابتين ϵ و ω .

وفى مجال الضغوط غير العالية ، تتفق المعادلة (V.4) جيداً مع المعطيات التجريبية . وينتج من هذه المعادلة أن السيوبة تزداد كلما ارتفعت درجة الحرارة .

تلعب دراسة لزوجة السوائل دورا كبيراً فى حل العديد من المشاكل الصناعية الهامة . إذ نرى مثلا أن كمية الطاقة اللازمة لخلط السائل أو مروره عبر الأنابيب ترتبط ارتباطاً مباشراً بلزوجة السائل .

الباب السادس

القانون الأول فى الثرموديناميكا

٦٥ – موضوع الثرموديناميكا الكيميائية : الثرموديناميكا علم يدرس :
١ – انتقالات الطاقة من شكل إلى آخر ومن قسم من أقسام الجملة إلى آخر ؛
٢ – الآثار الطاقية التى ترافق مختلف العمليات الفيزيائية أو الكيميائية وعلاقة هذه الآثار بشروط سير العمليات ؛ ٣ – امكانية واتجاه وحدود الجريان التلقائى (أى بدون القيام بشغل من الخارج) للعمليات نفسها فى الشروط المدروسة . وتعتمد الثرموديناميكا على قانونين أساسيين يسميان أيضاً بالمبدأين الأول والثانى للثرموديناميكا .

يعود ظهور الثرموديناميكا كعلم مستقل إلى منتصف القرن الماضى علما بأن بعض القوانين ، التى تلعب فيه دوراً كبيراً ، مثل قانون هيس ومبدأ كارنو ، قد تم اكتشافها قبل ذلك بكثير .

كانت الثرموديناميكا فى الفترة الأولى من تطورها تدرس العلاقة بين الحرارة والشغل الميكانيكى فقط . ولقد ظهرت هذه المسألة بالنظر إلى اختراع الآلات البخارية وانتشارها على نطاق واسع . ولم تتعرض الثرموديناميكا فى أول الأمر إلى أنواع الطاقة الأخرى .

وبعد أن اكتشفت ودرست كل من الطاقة الكهربائية والشعاعية والكيميائية وغيرها بدأت دراسة أنواع الطاقة هذه تدخل تدريجياً ضمن المواضيع التى تتعرض لها الثرموديناميكا . كما اتسع أيضاً مجال التطبيق العملى لطرق البحث الثرموديناميكية . ولم تعد قوانين الثرموديناميكا مقتصرة على دراسة الآلة البخارية وعمليات تحول الطاقة الميكانيكية إلى حرارة بل تعدتها

إلى دراسة الآلات الكهربائية وآلات التبريد والضواغط (compressors) والمحركات ذات الاحتراق الداخلي والمحركات النفاثة . كما أن الخلايا الجلفانية وعمليات التحليل بالكهرباء والتفاعلات الكيميائية المختلفة والظواهر الجوية وكذلك بعض العمليات التي تجرى في الأجسام الحيوانية والنباتية والعديد من العمليات الأخرى لا تدرس من ناحية توازنها الطاقي فحسب بل ومن حيث إمكانية وإتجاه وحدود الجريان التلقائي للعملية في الظروف المعطاة . وتدرس هذه العمليات أيضاً بهدف وضع شروط التوازن وتعيين الكمية العظمى من الشغل المفيد الذي يمكن الحصول عليه لدى إجراء العملية المدروسة في هذه الظروف أو تلك ، أو على العكس ، تعيين الكمية الصغرى من الشغل التي ينبغي صرفها كي تتحقق العملية المطلوبة في ظروف معلومة .

إن هذا التطور الذي طرأ على الاتجاهات التطبيقية المختلفة في الثرموديناميكا أدى تدريجياً إلى فصلها إلى فصول مستقلة تدخل ضمنها الثرموديناميكا الكيميائية .

إن موضوع الثرموديناميكا الكيميائية هو الدراسة الثرموديناميكية للظواهر التي تعود إلى فرع الكيمياء ولاسيما الكيمياء الفيزيائية .

وتدرس الثرموديناميكا الكيميائية أيضاً علاقة مختلف الخواص الثرموديناميكية للمواد سواء بتركيبها الكيميائي وبنائها أو بظروف وجود المادة وخاصة درجة الحرارة والضغط . وهي تبحث أيضاً تغير هذه الخواص أثناء العمليات الفيزيائية والكيميائية .

بند ٦٦ — المفاهيم والمقادير الأساسية : يجب أن نحدد بدقة بعض المفاهيم والاصطلاحات والمقادير المستخدمة في الثرموديناميكا وذلك لأن عدم تطبيقها بدقة كافية قد يؤدي إلى نتائج خاطئة .

تعرف الجملة (system) بأنها الجسم أو مجموعة الأجسام المرتبطة ببعضها ، والمعزولة خيالياً عن الوسط المحيط . وتكون الجملة متجانسة (homogeneous) عندما لا توجد فيها سطوح تفصل أجزاء الجملة

المختلفة في الخواص عن بعضها البعض . أما الجمل التي توجد داخلها سطوح فصل كهذه ، فتسمى بالجمل المتغايرة (heterogeneous) .

يرمز تعبير الطور إلى مجموعة الأجزاء المتجانسة من الجملة والمتساوية في التركيب وفي جميع الخواص الكيميائية والفيزيائية (التي لا تتعلق بكمية المادة) والمفصولة عن أجزاء الجملة الأخرى بسطح ما (سطح فصل) . ففي الجملة المؤلفة من الماء السائل والجليد يوجد طوران هما الماء السائل والجليد (بغض النظر عن وجود هذا الأخير كقطعة واحدة أو عدة قطع) . وتسمى الأطوار المؤلفة من مادة واحدة مستقلة كيميائياً بالأطوار البسيطة (وتسمى أيضاً بالأطوار النقية) . أما الأطوار الحاوية على مادتين مختلفتين أو أكثر فتدعى بالأطوار المختلطة . فأية جملة متجانسة هي عبارة عن طور واحد ، في حين أن الجمل المتغايرة تحوي طورين على الأقل .

وتسمى الجملة ، المحرومة من إمكانية التبادل بالمادة أو الطاقة مع الوسط المحيط ، والتي تتمتع بحجم ثابت ، بالجملة المعزولة . ويعود الشرط الأخير إلى أن تغير الحجم مرتبط دائما بحدوث شغل (ما عدا الحالة التي يكون فيها $p = 0$) .

إن الدوال الثرموديناميكية ، التي تتوقف قيمها على حالة الجملة فقط ، تسمى بدوال الحالة . فتغير هذه الدوال في عملية ما يتعلق فقط بالحالتين الابتدائية والنهائية للجملة ، ولايتعلق بالطريق المسلوك . ويكون من أجلها $\Delta x = x_2 - x_1$ حيث ترمز x_1 إلى قيمة البارامتر المقصود في بداية العملية وx_2 قيمته في النهاية. فمثلا ان تغير الطاقة الداخلية ΔU للجملة أثناء انتقالها من الحالة ١ إلى الحالة ٢ يتعين دائماً بالمساواة :

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

ولا يتعلق تغير دالة الحالة ، على الخصوص، بكون أن الطريق الذي سلكته الجملة أثناء هذا الانتقال عكوس (reversible) أو لاعكوس (irreversible) .

وتسمى العملية ، التى تخرج بموجبها الجملة الثرموديناميكية من حالة ابتدائية ما وتتعرض لعدد من التغيرات ثم تعود بهذا الطريق أو ذاك إلى حالتها الأصلية بالعملية المغلقة (الدورية) أو الدورة . ومن الواضح أن تغير أية دالة للحالة يساوى الصفر فى العملية الدورية .

ليست جميع القيم الثرموديناميكية دوال للحالة . فكما سنرى فى المستقبل (البند ٦٨) ، فان كمية الحرارة Q التى تطلقها ، أو تمتصها الجملة ، وكذلك كمية الشغل W ، الذى تقوم به الجملة ، أو الذى يقوم به الوسط الخارجى على الجملة لا تتعلقان بالحالتين الابتدائية والنهائية للجملة فحسب بل وتتعلقان أيضاً بكيفية حدوث الانتقال من حالة إلى أخرى . وسنرمز إلى كميات الحرارة والشغل المتناهية فى الصغر بالرمزين δQ و δW على التوالى (يفضل فى هذه الحالات عدم استعمال إشارة التفاضل d) .

تسمى العمليات الجارية عند درجة حرارة ثابتة بالعمليات المتساوية الحرارة أوالايسوثرمية (isothermal). وتسمى العمليات الجارية تحت ضغط ثابت بالعمليات المتساوية الضغط أو الايسوبارية (isobaric). أما العمليات الجارية بحجم ثابت فتسمى بالعمليات المتساوية الحجم (isochoric) . ويطلق اسم العملية الاديباتية (adiabatic) على العملية التى لا تتلقى ولا تعطى الجملة فيها حرارة علماً بأن الجملة قد تكون مرتبطة مع الوسط المحيط بشغل تقوم به أو منجز عليها .

تعرف العملية الثرموديناميكية العكوس بأنها عملية تسمح بعودة الجملة إلى حالتها الأصلية دون أن تبقى فى الوسط المحيط تغيرات ما . وتعتبر العملية فى الحالة المعاكسة عملية لا عكوس . وتجدر الإشارة إلى أن هذه العكوسية أو اللاعكوسية للعملية لا تتفق من حيث المدلول الثرموديناميكى مع مفهوم عكوسية أو لاعكوسية التفاعلات الكيميائية المستخدم فى الكيمياء حيث يطلق تعبير «العكوس» فى أكثر الأحيان على جميع التفاعلات التى تجرى فى الاتجاهين المباشر والعكسى حتى ولو كانت عودة الجملة إلى حالتها الأصلية

مرتبطة بهذه التغيرات أو تلك فى الوسط المحيط .

وهناك ، كما هو معلوم ، أنواع مختلفة للطاقة حيث أن كل نوع منها يعبر عن الشكل الموافق لحركة المادة .

إن الطاقة الداخلية U للجملة المدروسة هى مقدار من المقادير الهامة فى الثرموديناميكا الكيميائية ، وتعتبر بارامتراً للحالة . وتتعين بدقة ثرموديناميكيا بالاعتماد على القانون الأول (انظر البند ٦٨) . ومن الناحية الفيزيائية ، فان هذا الاصطلاح برمز إلى مقدار يعبر عن الاحتياطى العام لطاقة الجملة بما فى ذلك طاقة الحركتين الانتقالية والدورانية للجزيئات ، وطاقة الحركة الاهتزازية للذرات والمجموعات الذرية المكونة للجزيئات وطاقة دوران الالكترونات فى الذرات ، والطاقة الموجودة فى نوى الذرات ، وأنواع أخرى من الطاقة وعلى ألا تؤخذ بعين الاعتبار الطاقة الحركية للجسم ككل وطاقة وضعه . ولا يمكن فى الوقت الحاضر تعيين القيمة المطلقة للطاقة الداخلية لجملة ما ، إلا أنه يمكن فى أكثر الأحيان قياس تغير الطاقة ΔU الحادث فى هذه العملية أو تلك . ويظهر أن هذا يكفى لاستعمال المفهوم المذكور بنجاح فى الثرموديناميكا . ويعتبر المقدار ΔU موجباً عندما تزداد فى العملية المدروسة الطاقة الداخلية للجملة .

تتعلق الطاقة الداخلية ، على ما يبدو ، سواء بنوع وكمية المادة المدروسة أو بالظروف التى توجد فيها . فى حال توفر ظروف واحدة للمادة تتناسب كمية الطاقة الداخلية تناسباً طردياً مع كمية المادة .

وهناك دالة ثرموديناميكية أخرى تستعمل على نطاق واسع وتدعى الانثالبيا (enthalpy) H . وهى تتعين بالعلاقة البسيطة

$$H = U + pv \qquad \text{(VI.1)}$$

حيث p الضغط و v حجم الجملة المدروسة .

يطلق على الانثالبيا اسم آخر هو المحتوى الحرارى ، إلا أن هذه

التسمية قد تخلق انطباعاً بأن الانثالبيا تعبر عن « كمية الحرارة فى الجسم » ، أما تعريفها حسب المعادلة (VI.1) فيدل بوضوح على أن الأمر ليس كذلك . والانثالبيا ، كالطاقة الداخلية ، دالة للحالة أيضاً .

ومن الأفضل أن يستخدم مقدار تغير الطاقة الداخلية عند دراسة العمليات الجارية بحجم ثابت بينما تكون الانثالبيا هامة لدى دراسة العمليات الايسوبارية .

بيد أن الفرق بينهما كبير خصوصاً من أجل الجمل الحاوية على مواد فى الحالة الغازية وذلك لأن pV قريبة من RT فى حالة الغازات الواقعة تحت ضغوط غير عالية ، أى أنها من نفس مرتبة الطاقة الحركية للحركة الانتقالية (البند ٣٣) . ويكون الفرق بين U و H غير كبير نسبيا فى الحالات المتكاثفة ، وهو لا يتجاوز عادة ٥٪ بالنسبة للمواد الواقعة فى الحالة البلورية فى الظروف الطبيعية . (يمكن أن نجد فى البند ٧٣ مقارنة أكثر وضوحا بين القيمتين U و H) .

يمكن أن تنتقل الطاقة من قسم إلى آخر فى الجملة إما على شكل حرارة أو على شكل شغل .

والحرارة ، كما ذكرنا سابقا ، ليست دالة للحالة . وتتعلق كمية الحرارة ، التى تطلقها أو تمتصها الجملة عندما تنتقل من الحالة ١ إلى الحالة ٢ بالطريق المتبع أثناء الانتقال . إذ نرى مثلا أن التمدد المتساوى الحرارة للغازات المثالية لا يرافقه انطلاق أو امتصاص حرارة عندما تجرى العملية دون أن يقوم الغاز بشغل . أما فى الحالة المعاكسة ، فيرافق العملية امتصاص حرارة .

تدعى العمليات التى يصحبها انطلاق حرارة بالعمليات الاكسوثرمية أو الطاردة للحرارة (exothermic). أما العمليات التى يرافقها امتصاص حرارة فتسمى بالعمليات الاندوثرمية أو الماصة للحرارة (endothermic).

ويعبر كميا عن الحرارة بوحدات الطاقة كما يمكن أن تنسب إلى أية كمية من المادة .

تكون دائما الحرارة التى تطلقها الجملة والحرارة التى تمتصها من إشارتين مختلفتين . ولقد اتفق فى الثرموديناميكا على اعتبار الحرارة q التى تمتصها الجملة فى العملية ، موجبة واعتبار الحرارة التى تطلقها الجملة ، سالبة .

فحسب نظام الاشارات هذا • يعرف الاثر الحرارى للعملية بأنه عبارة عن مجموع الحرارة الممتصة وكل الشغل الذى يقوم به الوسط المحيط على الجملة باستثناء شغل الضغط الخارجى . وواضح أنه يجب التعبير عن هذه المقادير بوحدات متساوية .

وسنتعرض فى هذا الكتاب إلى الآثار الحرارية الخاصة فقط بالعمليات الجارية عند درجة حرارة ثابتة وعند حجم أو ضغط ثابت .

ويمكن البرهان على أن الأثر الحرارى للعمليات المتساوية الحرارة والحجم يساوى تغير الطاقة الداخلية للجملة $\Delta U = U_2 - U_1$ ، وهو يساوى تغير انثالبيا الجملة $\Delta H = H_2 - H_1$ بالنسبة للعمليات المتساوية الحرارة والضغط .

وسنركز دراستنا فى الغالب على العمليات المتساوية الحرارة والضغط .

وتدل هاتان العلاقتان على أن الاثر الحرارى فى العمليات المتساوية الحجم والعمليات المتساوية الضغط لا يتعلق عند ثبات درجة الحرارة بطريق الانتقال بل يتعين فقط بحالتى الجملة الابتدائية والنهائية .

• غالبا ما يستخدم فى الكيمياء والثرموديناميكا الكيميائية نظام آخر للاشارات يدعى النظام الكيميائى الحرارى . فحسب هذا النظام تكون الحرارة التى تطلقها الجملة أثناء العملية موجبة. ولقد اتفقنا فى هذه الحالات أن نميز q بخط يوضع فوقها ، وعلى هذا فان $q = -\bar{q}$. عندئذ تعطى عادة الإشارة المعاكسة للأثر الحرارى . وعند استخدام المعطيات الموجودة فى المراجع يجب الانتباه إلى نظام الاشارات المتبع فى كل حالة .

وفى كثير من الأحيان تسمى الآثار الحرارية للعمليات بحرارة العملية فقط (حرارة التشكل ، حرارة الاحتراق، حرارة التبخر وما شابهها) .

ويطلق اسم حرارة الانصهار والتبخر والتصعد والتحول المتعدد الأشكال وغيره من العمليات على الحرارة الممتصة أثناء العمليات الايسوثرمية والعكوسة لكل من الانصهار والتبخر والتصعد والتحول المتعدد الأشكال وكذلك فى عمليات الذوبان وهلم جرا (كان يطلق عليها سابقا اسم الحرارات الكامنة latent heats) .

يمكن التعبير عن المقادير الطاقية (الطاقة الداخلية والانثالبيا والآثار الحرارية وحرارات التشكل والانصهار والتبخر وغيرها) بأية وحدات للطاقة . إذ يعبر عنها فى أكثر الاحيان بالسعر (البند ٣٥) كما تنسب عادة إلى مول واحد من المادة (المقادير الجزيئية) أو ذرة جرامية واحدة من العنصر (المقادير الذرية) أو إلى كمية المادة الواردة فى التفاعل .

إن القيم المطلقة للعديد من الدوال الثرموديناميكية (الطاقة الداخلية والانثالبيا وغيرها) لأية مادة ليست معروفة فى الوقت الحاضر ولكن تغيرات هذه الدوال أثناء انتقال المادة من حالة الى أخرى يمكن تعيينها فى أغلب الأحيان . وهذا يسمح بتعيين قيمة الدالة المدروسة فى الحالة التى تهمنا وذلك بالمقارنة مع قيمتها فى حالة أخرى . فبمقارنة قيم الدالة من أجل حالات مختلفة لمادة معينة نستطيع دراسة الفرق بينها وبين القيمة العائدة إلى حالة معينة واحدة (الحالة القياسية). فمثلا تتم مقارنة خواص المكونات فى محاليل ذات تركيز مختلف مع خواصها فى الحالة النقية وعند نفس الدرجة من الحرارة ، كما تجرى غالبا مقارنة خواص الغازات غير المثالية مع خواصها فى حالة الغاز المثالى عند نفس الدرجة وتحت نفس الضغط (أو تحت ضغط قدره ١ جوى) .

إن الشغل شكل من أشكال انتقال الطاقة من الجملة التى تقوم به إلى الجملة المطبق عليها. وعندئذ تنخفض الطاقة الداخلية للجملة التى تقوم

بالشغل فى حين أن طاقة الجملة التى تخضع للتأثير تزداد بمقدار يوافق الشغل المنجز (إذا لم يحدث انتقال الحرارة فى نفس الوقت) . وسنعبر عن الشغل بالسعر أو الكيلو سعر وسنعتبره موجبا إذا قامت به الجملة تجاه الوسط المحيط أو جملة أخرى .

يتحدد أى نوع من أنواع الشغل بمقدارين هما عامل الشدة وعامل السعة .. فعندما يبقى عامل الشدة فى العملية ثابتا فإن الشغل يساوى عندئذ حاصل ضرب عامل الشدة فى تغير عامل السعة . فمثلا ، يساوى الشغل الميكانيكى العادى فى هذه الحالة حاصل ضرب القوة المطبقة فى المسافة ، ويساوى الشغل ضد القوى الكهربائية حاصل ضرب فرق الجهود فى كمية الكهرباء ، ويساوى الشغل ضد قوة الجاذبية الأرضية حاصل ضرب القوة mg (حيث m كتلة الجسم و g تسارع قوة الثقالة) فى ارتفاع الجسم ، ويساوى شغل التمدد ضد الضغط الخارجى حاصل ضرب الضغط p فى تغير الحجم Δv . فعامل الشدة فى هذه الأمثلة هو القوة المطبقة وفرق الجهود وقوة الثقالة والضغط ، بينما ترمز كل من المسافة وكمية الكهرباء والارتفاع وتغير الحجم إلى تغير عامل السعة .

وحسب المفهوم الثرموديناميكى ، يكون الشغل ، الذى تقوم به الجملة ، موجبا دائما ضد القوى الخارجية . ومن بين أنواع الشغل المختلفة يحتل الشغل ضد الضغط الخارجى مكانة خاصة فى الثرموديناميكا . ولهذا سندرس بالاعتماد عليه كيفية ارتباط الشغل بعاملى الشدة والسعة فى حالة أعم وهى عندما لا نحافظ عامل الشدة على قيمة ثابتة طيلة العملية .

بند ٦٧ — شغل تمدد الغازات المثالية : يمكن أن يتحقق شغل ما W أثناء تمدد الغاز . وتبعا لظروف وشكل سير العملية ، فان كمية الشغل هذه قد تتراوح من الصفر حتى قيمة نهائية معينة ، وذلك عند تغير الحجم من v_1 إلى v_2 مثلا . وعندما يتمدد الغاز فى الفراغ فانه لن يتعرض لأية مقاومة وبالتالى لن يقوم بأى شغل ($W=0$) . وكلما

ازدادت المقاومة التى يتعرض لها الغاز أثناء التمدد ازداد الشغل الذى يقوم به هذا الغاز .

يقوم الغاز بأكبر كمية من الشغل عندما يكون الضغط الخارجى طيلة العملية أقل من ضغط الغاز بمقدار ضئيل جدا ، أى عندما تكون العملية عكوسة .

وسنرمز فى المستقبل إلى هذه الكمية من الشغل بالرمز W_m ، وسندعوها بالشغل الأعظم .

لندرس التمدد العكوس الذى يقوم به الغاز فى اسطوانة ذات مقطع ثابت s . ولنرمز بـ p إلى الضغط الخارجى الذى يجب أن تتغلب عليه الحملة وبـ dh إلى الانتقال المتناهى فى الصغر للحاجز المتحرك (المكبس) . ولنفرض أن المكبس يتحرك بدون احتكاك . فبمعرفة أن القوة التى ينتقل تحت تأثيرها المكبس تساوى ps يمكن اعتبار الشغل المنجز بأنه ناتج هذه القوة بالمسافة :

$$\delta W_m = ps\, dh$$

وبما أن $s\, dh$ تساوى تغير الحجم dv لذا فان :

$$\delta W_m = p\, dv \qquad \text{(VI. 2)}$$

ومن أجل التغير النهائى للحجم من v_1 إلى v_2 :

$$W_m = \int_{v_1}^{v_2} p\, dv \qquad \text{(VI. 3)}$$

وعند تمدد الغاز ، أى عندما $v_2 > v_1$ ، يكون الشغل موجبا ضد الضغط الخارجى . وتعين المعادلتان (VI. 2) و (VI. 3) الكمية العظمى من الشغل الذى يقوم به الغاز أثناء التمدد من v_1 حتى v_2 . وفى العملية العكسية ـ انضغاط الغاز ـ ينبغى انجاز شغل من الخارج . إذ أن

الكمية الصغرى من الشغل اللازم للانضغاط تساوى كميته المعينة بالمعادلتين (VI. 2) و (VI. 3) ولكنها ، طبعا ، مختلفة بالاشارة ، نظرا لأن $v_2 < v_1$.

ولحل المعادلة (VI. 3) يجب أن نعرف علاقة الضغط بالحجم . وسنكتفى بتطبيق هذه المعادلة على الغاز المثالى فقط ، وسندرس أربعة أنواع هامة من العمليات الموافقة وهى : العملية المتساوية الضغط والعملية المتساوية الحرارة والعملية الادياباتية والعملية المتساوية الحجم .

يوافق العملية الايسوبارية شرط ثبات الضغط . فى هذه الحالة يعطى تكامل المعادلة (VI. 3) العلاقة :

$$W_m = p(v_2 - v_1) \qquad \text{(VI. 4)}$$

أى أن شغل التمدد الايسوبارى للغاز يساوى حاصل ضرب الضغط فى زيادة الحجم. وفى الرسم البيانى (شكل ٦٥) المعبر عن علاقة الضغط بالحجم (المخطط $p-v$) ترمز مساحة المستطيل V_1EFV_2 إلى هـذا الشغل . وإذا اعتبرنا تمدد مول واحد من الغاز ، واستخدمنا المعادلة $pV = RT$ ثم بدلنا pV_1 بـ RT_1 و pV_2 بـ RT_2 أمكننا أن نكتب :

$$W_m = R\,(T_2 - T_1) \qquad \text{(VI.5)}$$

يوافق العملية المتساوية الحرارة شرط ثبات درجة الحرارة . فاذا درسنا تمدد مول واحد من الغـاز وبدلنا $p = \frac{RT}{V}$ فى المعادلة (VI. 3) حصلنا على العلاقة :

$$W_m = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \int_{V_1}^{V_2} d \ln V$$

وتتكامل هذه العلاقة بسهولة حيث نحصل بنتيجة التكامل على :

$$W_m = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{(VI. 6)}$$

وتمثل العملية المتساوية الحرارة بيانيا (شكل ٦٥) بالمنحنى CD وترمز المساحة $V_1EF'V_2$ إلى الشغل المنجز فيها .

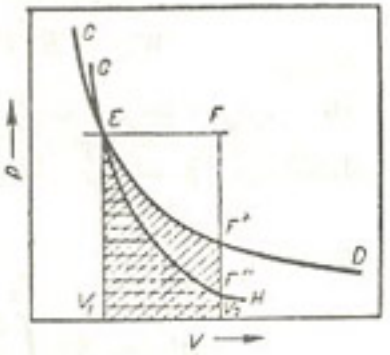
وبمعرفة أن الضغط عند درجة حرارة ثابتة يتناسب تناسبا عكسيا مع الحجم ($\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}$) يمكن إعطاء المعادلة الناتجة على الشكل التالى :

$$W_m = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \qquad \text{(VI. 7)}$$

يحدث التمدد الادياباتى للغاز عند تغير درجة الحرارة والضغط فى آن واحد . ويوافق هذا التمدد الشرط $q = 0$. وطالما أن الغاز لا يحصل على حرارة من الخارج ، لذا فان شغل التمدد يتم على حساب الطاقة الداخلية ، ويبرد الغاز عندئذ . وتتعلق الطاقة الداخلية للغاز المثالى بدرجة الحرارة فقط . اذن تساوى ΔU ناتج السعة الحرارية للغاز C_v بتغير درجة الحرارة . ومن هنا ينتج أن انخفاض درجة الحرارة أثناء التمدد الادياباتى للغاز يرتبط مع الشغل ، الذى يقوم به الغاز ، بالعلاقة :

$$W_m = C_v (T_1 - T_2) \qquad \text{(VI. 8)}$$

حيث C_v السعة الحرارية للغاز .



الشكل (٦٥) شغل تمدد الغاز المثالى .

وتمثل العملية الادياباتية بيانيا (شكل ٦٥) بالمنحنى GH . وترمز المساحة $V_1EF''V_2$ إلى الشغل المنجز فيها .

توافق العملية المتساوية الحجم شرط ثبات الحجم . وتؤدى المعادلة (VI. 4) إلى نتيجة منطقية وهى أن $W = 0$.

بند ٦٨ — القانون الأول فى الثرموديناميكا : يرتبط القانون الأول فى الثرموديناميكا ارتباطا مباشرا بقانون بقاء الطاقة الذى يقر تكافؤ أشكالها

المختلفة . ويحدد القانون الأول الرابطة بين كمية الحرارة المكتسبة ، أو المنطلقة أثناء العملية ، وكمية الشغل المنجز أو المكتسب ، وتغير الطاقة الداخلية للجملة .

ويلعب عدد من النتائج ، التى تنأتى من القانون الأول ، دورا كبيرا فى الكيمياء الفيزيائية وفى حل المشاكل الصناعية المختلفة . فيمكن أن تجرى بواسطة هذا القانون حسابات التوازن الطاقى ، وخاصة التوازن الحرارى ، وحسابات الآثار الحرارية للعمليات المختلفة . والقانون الأول فى الثرموديناميكا قانون مسلم به ، فلا يمكن البرهان عليه بطريقة منطقية وإنما ينتج من مجموع الخبرات البشرية .

وتتأكد صحة هذا القانون من أن كل النتائج التى يتوصل إليها لا تتعارض مع التجربة .

ولقد لعبت أعمال كل من ج . هيس (١٨٤٠) وى . ماير (١٨٤٢) وجول (١٨٤٧) وهيلمهولتز (١٨٤٧) وغيرهم دورا كبيرا فى وضع الصيغة الحديثة للقانون الأول فى الثرموديناميكا .

يمكن التعبير عن القانون الأول بعدة صيغ متساوية من حيث الجوهر . فقانون بقاء الطاقة بتطبيقه على العمليات الثرمو ديناميكية يشكل صيغة من الصيغ المعبرة عن القانون الأول فى الثرموديناميكا . وكما هو معلوم ، فان قانون بقاء الطاقة ينص على أنه :

عندما يختفى نوع من أنواع الطاقة فى عملية ما تظهر عوضا عنه طاقة فى شكل آخر وبكمية مكافئة تماما للكمية الأولى .

وتخضع جميع تحولات الطاقة لقانون التكافؤ ، وهذا يعنى أن :

أشكال الطاقة المختلفة تتحول من شكل إلى آخر بنسب متكافئة تماما ومتساوية دوما .

وينتج من هنا أن :

المخزون العام للطاقة يبقى ثابتا فى أية جملة معزولة .

وبما أن جميع أنواع الطاقة هى أشكال موافقة لحركة المادة لذا فان قانون بقاء الطاقة يعبر عن عدم فناء الحركة . ولا يجوز فهم عدم فناء الحركة من الناحية الكمية فحسب بل ينبغى فهمه من الناحية النوعية أيضا أى كبقاء القدرة اللامحدودة لحركة المادة على التحولات النوعية من شكل إلى آخر .

وطالما أن الشغل شكل من أشكال انتقال الطاقة ، لذا ينتج من المفاهيم المذكورة أنه من المستحيل خلق محرك أزلى (perpetuum mobile) من النوع الأول ، أى الآلة التى تعطى شغلا بدون أن تصرف على ذلك كمية مكافئة من الطاقة . وبعبارة أخرى فان :

المحرك الأزلى من النوع الأول أمر مستحيل .

(يمكن الاطلاع على المحرك الأزلى من النوع الثانى فى البند ٧٧) .

تتمتع الصيغة التالية للقانون الأول بأهمية كبيرة ، وهى تنتج مباشرة من ثبات مخزون الطاقة الداخلية للجملة المعزولة :

ان ازدياد الطاقة الداخلية $\Delta U = U_2 - U_1$ لجملة ما يساوى، فى أية عملية ، كمية الحرارة q التى تكتسبها الجملة مطروحا منها كمية الشغل w الذى تقوم به الجملة

$$\Delta U = q - W \qquad \text{(VI. 9)}$$

(من الطبيعى أنه يجب التعبير عن جميع القيم بوحدات قياس متساوية) . وينبغى النظر إلى هذه العلاقة كتعبير رياضى عن المبدأ الأول فى الثرموديناميكا . فبالاستعانة بها يمكن إعطاء تعريف ثرموديناميكى لمفهوم الطاقة الداخلية بأنها القيمة ، التى يساوى ازديادها فى العملية ، الحرارة التى تكتسبها الجملة مضافا إليها الشغل المنجز على الجملة من قبل قوى خارجية عنها .

ومن بين المقادير الثلاثة الداخلة فى العلاقة (VI. 9) هناك مقدار واحد ، وهو تغير الطاقة الداخلية ΔU ، يتعين فقط بالحالتين الابتدائية والنهائية للجملة ولا يتعلق بالطريقة المتبعة بالعملية . أما المقداران الآخران فلا يتمتعان بهذه الخاصة ، ويتعلق كل منهما على حده بطريقة حدوث العملية علما بأن الفرق بينهما لا يتعلق بهذه الطريقة .

وكمثال على ذلك سندرس عملية شحن وتفريغ البطاريات (المركمات) . فمن قانون بقاء الطاقة ينتج أنه إذا صرفنا أثناء شحن البطارية حتى حالة معينة كمية ما من الطاقة فانها تعطى نفس الكمية أثناء تفريغها وعودتها إلى حالتها الاصلية . ومن الواضح أنه تبعا لكيفية حدوث هذا التفريغ فان انطلاق الطاقة يمكن أن يتم بأشكال مختلفة . إذ يمكن مثلا أن تستهلك الطاقة كلها * على شغل المحرك الكهربائى الذى سيقوم بشغل ميكانيكى (كرفع ثقل ما ، أو ضغط الغاز بواسطة ضاغط وغيرها) . ويكون فى هذه الحالة $q = 0$ و $\Delta U = -W$. ويمكن تفريغ البطارية بربطها بأجهزة تسخين كهربائية حيث تصرف عندئذ الطاقة المنطلقة كلها من أجل الحصول على حرارة . ويكون فى هذه الحالة $W = 0$ و $\Delta U = q$. ويمكن أن يصرف قسم من الطاقة للقيام بشغل ، بينما يصرف القسم الآخر للحصول على حرارة . إلا أن مجموع الحرارة الناتجة والشغل المنجز يكون واحدا إذا كانت الحالات الابتدائية والنهائية للمركمات متساوية فى حالات مختلفة . ويساوى هذا المجموع نقصان الطاقة الداخلية للجملة ولا يتعلق بطريق انتقالها ، كما لا يتعلق على الخصوص بالشكل العكوس أو اللاعكوس الذى تمت بموجبه هذه المراحل أو تلك من العملية ** .

* تهمل الاستهلاك الضئيل من الطاقة التى تنتقل إلى الوسط المحيط على شكل حرارة وذلك من جراء احتكاك الأجزاء المتحركة من الآلات ومقاومة الأسلاك وغيرها .

** من الواضح أنه يمكن أن نتصور عدداً كبيراً جداً من الاشكال المختلفة التى تجرى بموجبها هذه العملية . فالشغل مثلا يمكن أن يتم ليس فقط ضد قوة الجاذبية الارضية (رفع الثقل) أو ضد ضغط الغاز ، وانما ضد القوى الكيميائية أيضاً كما هو الحال مثلا أثناء تفكك مادة ما عن طريق التحليل بالكهرباء وغيره .

ومن أجل العمليات ذات التغيرات المتناهية فى الصغر فانه من الأفضل إعطاء المعادلة (VI. 9) الشكل التالى :

$$dU = \delta q - \delta W \qquad \text{(VI. 10)}$$

حيث dU التفاضل الكامل للطاقة الداخلية للجملة ، δq و δW كميات متناهية فى الصغر من الحرارة والشغل .

ونحصل من المعادلة (VI. 10) على عدد من النتائج . فمن أجل العملية الدورية مثلا يجب أن تتحقق دوما المساواة $q = W$ (لأن فيها $\Delta U = U_2 - U_1 = 0$) .

ويكون الشغل فى العديد من العمليات موجها ضد الضغط الخارجى فقط . فى هذه الحالات تأخذ المعادلة (VI. 10) الشكل التالى وذلك من أجل العملية المتساوية الحرارة $\delta W = p\, dv$:

$$dU = \delta q - p\, dv \qquad \text{(VI. 11)}$$

ومن هنا ينتج من أجل العمليات المتساوية الحجم ($dv=0$) أن

$$\delta q = dU \qquad \text{(VI. 12)}$$

ونحصل من تعريف الانثالبية (VI. 1) على :

$$dH = dU + p\, dv + v\, dp \qquad \text{(VI. 13)}$$

وينتج من أجل العمليات الايسوبارية ($dp = 0$) أن :

$$dH = dU + p\, dv$$

واستنادا إلى المعادلة (VI. 1) نكتب :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta (p v)$$

حيث

$$\Delta (p v) = p_2 v_2 - p_1 v_1$$

من أجل العمليات الايسوبارية نحصل على ما يلى :

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta v \qquad \text{(VI. 14)}$$

وتكون pv فى حالة الغازات المثالية ثابتة عند درجة حرارة ثابتة ومن أجل كمية معلومة من الغازات . ويتعلق الناتج pv بعدد مولات الغاز ، وهو يساوى من أجل n مول من الغاز $pv = npV = nRT$. إذن فعندما يستهلك فى التفاعل n_1 مول من المواد الغازية ويتكون n_2 مول من النواتج الغازية فإن $\Delta (pv) = (n_2 - n_1) RT = \Delta n\, RT$ و

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n\, R\, T \qquad \text{(VI. 15)}$$

وإذا جرى التفاعل فى أطوار متكاثفة ، بمعنى أن جميع المواد الأصلية ونواتج التفاعل لن توجد عندئذ فى الحالة الغازية ، فإن الفرق بين ΔH و ΔU يكون ضئيلا ويمكن إهماله فى أكثر الأحيان .

مثال : احسب ΔU التفاعل $CaCO_3 = CaO + CO_2$ عند الدرجة ٩٠٠° م علما بأن ΔH تساوى ٤٢,٥٦٠ كيلو سعر / مول عند نفس الدرجة .

الحل : فى هذا التفاعل $\Delta n = 1$ ، إذن :

$$\Delta U = \Delta H - RT$$

ومنه

$$\Delta U = 42560 - 1\ 987\ (900 + 273) = 40229\ \text{cal / mole} =$$
$$= 40.229\ \text{kcal / mole}$$

يمكن الآن إيجاد علاقتين هامتين للسعات الحرارية . إذ تعرف السعة الحرارية الحقيقية بوجه عام بأنها النسبة بين كمية متناهية فى الصغر من الحرارة التى يكتسبها الجسم وبين تغير درجة الحرارة الناجم عن ذلك أى $C = \frac{\delta q}{dT}$. وينتج من هنا أنه من أجل العمليات المتساوية الحجم

$$\boxed{C_v = \left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_v} \qquad \text{(VI. 16)}$$

ومن أجل العمليات المتساوية الضغط

$$\boxed{C_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_p} \qquad \text{(VI.17)}$$

هذا وتصلح هاتان العلاقتان من أجل كل المواد والحالات التجمعية .

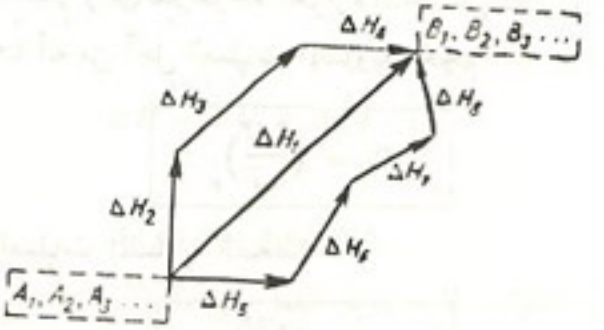
بند ٦٩ – قانون هيس : وضع ج. هيس عام ١٨٤٠ قانونا سمى باسمه ويعتبر القانون الأساسى فى الكيمياء الحرارية . وهذا نصه :

إذا أمكن الحصول من مواد أولية ما على نواتج معينة بطرق مختلفة فان الأثر الحرارى الكلى لجميع الطرق يكون واحدا بغض النظر عن الطرق المتبعة لهذا الغرض أى بغض النظرعن نوع التفاعلات الوسيطة . وبعبارة أخرى :

فان الأثر الحرارى للتفاعلات الكيميائية يتعلق فقط بنوع وحالة المواد الأصلية والنواتج النهائية ، ولا يتعلق بالطريق المتبع فى هذه العملية .

ينطبق قانون هيس بدقة على العمليات الجارية بحجم ثابت (عندما يساوى الأثر الحرارى ΔU) أو تحت ضغط ثابت (عندما يساوى الاثر الحرارى ΔH) . وهو ، من أجل هذه العمليات ، ينتج بسهولة من المعادلة العامة للمبدأ الاول (اكتشف قانون هيس قبل وضع معادلة المبدأ الأول) .

لنتصور عملية تحول المواد الأصلية A_1 ، A_2 ، A_3 ، ... إلى النواتج B_1 ، B_2 ، B_3 ، ... حيث أن هذا التحول يمكن أن يتم ، كما هو واضح على الشكل٦٦ ، بطرق مختلفة : ١ ـ كأن يتم مباشرة ، عن طريق

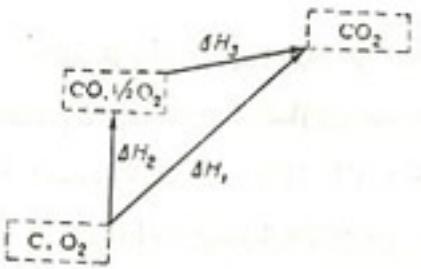


الشكل (٦٦) مخطط يوضح قانون هيس .

التفاعل الذى يساوى أثره الحرارى ΔH_1 ، ٢ – أو عن طريق التفاعلات التى تساوى آثارها الحرارية ΔH_2 ، ΔH_3 ، ΔH_4 على التوالى ، ٣ أو عن طريق جملة من التفاعلات التى تساوى آثارها الحرارية ΔH_5 ، ΔH_6 ، ΔH_7 ، ΔH_8 . ويؤكد قانون هيس بأن هذه الآثار الحرارية يجب أن ترتبط مع بعضها بالعلاقة :

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7 + \Delta H_8$$

وزيادة فى التوضيح ، نأخذ كمادة أصلية كلا من الأكسيجين والفحم (معتبرين أنه كربون نقى) وكناتج نهائى CO_2 (شكل ٦٧). ويمكن تحقيق الانتقال من المادتين الاصليتين إلى الناتج النهائى مباشرة بحرق الفحم إلى CO_2 . ويمكن أيضا إجراء العملية على مرحلتين حيث نحصل فى المرحلة الأولى على CO ثم نحرق CO فى المرحلة الثانية إلى CO_2. (عند عمل المحرك المولد للغاز ، كما فى السيارة التى تعمل على الغاز ، يحرق الوقود فى المولد حى CO ، ثم يحترق CO متحولا إلى CO_2 فى اسطوانات المحرك) .



الشكل (٦٧) مخطط يوضح قانون هيس عند تطبيقه على تفاعل أكسدة الكربون الى CO_2.

تطبق هذه العمليات الثلاث على نطاق واسع فى الصناعة . ويسمح قانون هيس بربط الآثار الحرارية لها بمعادلة بسيطة :

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

فبالاستعانة بهذه المعادلة ، يمكن بسهولة تعيين أحد الآثار الثلاثة إذا عرف الأثران الآخران . فى حالتنا هذه يمكن بسهولة نسبية قياس الأثرين الحراريين للعمليتين الأولى والثالثة ، إلا أن احتراق الفحم إلى أكسيد

الكربون عند درجات حرارة غير عالية عملية صعبة ، لذا يعتبر تعيين أثرها الحرارى بطريقة حسابية أمراً هاما جدا . وينتج مما سبق أن :

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 \qquad \text{(VI. 18)}$$

تتعلق القيم العددية لـ ΔH_1 و ΔH_2 بنوع الفحم المستعمل. أما قيمة ΔH_3 فلا تتعلق بذلك على ما يبدو. وتعادل كمية الحرارة المنطلقة أثناء احتراق مول واحد من CO تحت ضغط ثابت ٦٧,٦٣٦ كيلو سعر (عند الدرجة ٢٥°م) .

لنفرض أن ما يهمنا مثلا هو تعيين قيمة ΔH_2 للفحم عند الدرجة ٢٥°م علما بأن قيمة ΔH_1 له تساوى عند نفس الدرجة — ٩٤ كيلو سعر / مول . فبالاستناد إلى المعادلة (VI. 18) نجد أن :

$$\Delta H_2 = -94.0 + 67.6 = -26.4 \text{ kcal/mole}$$

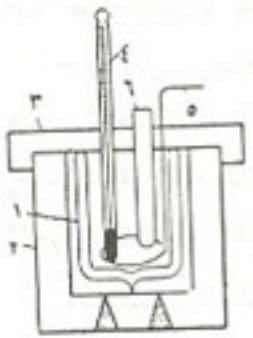
يستخدم قانون هيس بشكل واسع أثناء الحسابات الكيميائية الحرارية المختلفة . فهو يسمح بحساب الآثار الحرارية للعمليات التى ليست لها معطيات تجريبية ، ويسمح فى حالات كثيرة بحساب الآثار الحرارية للعمليات التى لا يمكن قياس هذه الآثار فيها فى الظروف المطلوبة أو حساب الآثار الحرارية للعمليات التى لم تتحقق بعد . وينطبق هذا الكلام سواء على التفاعلات الكيميائية أو على عمليات الذوبان والتبخر والتبلور والامتزاز وغيرها . ولكن يجب عند تطبيق هذا القانون أن تراعى بدقة الشروط التى يعتمد عليها .

فقبل كل شىء ، ينبغى أن تكون الحالات الابتدائية متساوية فعلا والحالات النهائية متساوية أيضا . وعندئذ يجب ألا تتساوى التراكيب الكيميائية للنواتج فحسب بل ويجب أن تتساوى أيضا ظروف تواجدها (كدرجة الحرارة والضغط وغيرهما) والحالة التجمعية . أما بالنسبة للمواد البلورية فلا بد من تساوى الشكل البلورى أيضا . وهكذا ، فان تشكل مول واحد من H_2O الغازى ومول واحد من H_2O السائل انطلاقا من

H_2 و O_2 وعند الدرجة ٢٥°م يرافقه انطلاق كمية من الحرارة تبلغ على التوالى ٥٧,٧٩٨ و ٦٨,٣١٧ كيلو سعر . ويساوى الفرق بين هاتين الكميتين والبالغ ١٠,٥١٩ كيلو سعر حرارة تبخر مول من الماء فى هذه الظروف . وعندما توجد بعض المواد المشتركة فى التفاعلات فى حالة عالية التشتت (أى فى حالة شديدة التفتت) فانه من المفروض أثناء الحسابات الدقيقة أن يؤخذ بعين الاعتبار تساوى درجة تشتت المواد وغير ذلك .

ومن الواضح أن الأثر الحرارى يختلف تبعا لوجود المواد الأصلية أو الناتجة فى حالة نقية أو فى المحلول حيث يكون الفرق عندئذ مساويا حرارة الذوبان .

بند ٧٠ — تعيين الآثار الحرارية تجريبياً: تستخدم من أجل تعيين الآثار الحرارية ، التى ترافق التفاعلات الكيميائية، أجهزة خاصة تدعى بالكالوريمترات (calorimeters) أو المساعر . ويتم التعيين الكالوريمترى بالاعتماد على أن الطاقة الكيميائية كلها تنطلق على شكل حرارة أو تصرف جزئيا لتحقيق شغل خارجى لتمدد الغاز بحيث يمكن حساب هذا الشغل . وبالامكان تركيب أبسط أنواع الكالوريمترات حسب المخطط المبين على الشكل ٦٨. إذ يجرى التفاعل الكيميائى فى اناء ديوار١ ، وهو عبارة عن اناء زجاجى ذى جدار مزدوج مفضض من الداخل ويفرغ الهواء من داخل هذا الجدار بحيث يصبح عازلا للحرارة . ولكى يتم التبادل الحرارى مع الوسط المحيط بانتظام يوضع هذا الإناء عادة فى ثرموستات كبير ٢(thermostat)مملوء بالماء *. وتبقى درجة الحرارة فيه ثابتة طيلة التجربة .



الشكل (٦٨) مخطط الكالوريمتر .

* الثرموستات جهاز يمكنه المحافظة على درجة حرارة ثابتة لفترة طويلة .

ويغطى الإناء بغطاء نحاسى ٣ ذى ثلاث فتحات، الأولى من أجل مقياس الحرارة ٤ والثانية للخلاطة ٥ والثالثة لأنبوب الاختبار ٦ . وتوضع فى كل من الإناء وأنبوب الاختبار عينات من المواد المتفاعلة حيث تبقى هناك حتى تتساوى درجة الحرارة فى جميع أقسام الجهاز . وبعد تعيين درجة حرارة المواد المتفاعلة قبل بدء التفاعل ، يجرى التفاعل ثم تعين بعد انتهائه درجة الحرارة فى الكالوريمتر .

وإذا علمنا السعة الحرارية للجملة (تتعين مسبقا) أمكن حساب كمية الحرارة التى تكتسبها محتويات الكالوريمتر أثناء التفاعل . ومنها نحصل على الأثر الحرارى للتفاعل .

تحدث أثناء التعيين التجريبى للآثار الحرارية للتفاعلات الكيميائية أخطاء ناجمة بصورة عامة عن التبادل الحرارى بين الجهاز والوسط الخارجى . وللإقلال من هذا التبادل الحرارى يجرى التفاعل بأسرع ما يمكن ، ويراعى أن تكون درجة حرارة الكالوريمتر فى بداية التجربة مساوية بقدر الإمكان درجة حرارة الهواء فى المختبر . وقد تحدث أيضا عدة أخطاء أثناء تعيين تغير درجة الحرارة. وفى أكثر الأحيان تستعمل من أجل قياس درجة الحرارة ترمومترات كالوريمترية خاصة . وبالإضافة لذلك ، فان عمود الزئبق لا يقع كله عند نفس الدرجة الموجودة فى الكالوريمتر . لذا يجب إجراء تصحيح يتعلق بذلك « القسم الخارجى من العمود » . هذا وتوجد دراسة تفصيلية حول هذه التصحيحات وعن التدابير التى يجب اتباعها للحصول على نتائج صحيحة ، فى كتب خاصة بالطرق التجريبية للقياسات الكيميائية الحرارية .

ولقد تجمعت ، استنادا الى القياسات الكالوريمترية ، معطيات كثيرة عن الآثار الحرارية لمختلف التفاعلات الكيميائية وعمليات الذوبان والانصهار والتبخر وغيرها.

بند ٧١ — حساب الآثار الحرارية للتفاعلات الكيميائية : عند حساب الآثار الحرارية لمختلف التفاعلات الكيميائية ، بالاعتماد على قانون هيس ،

يبرز نوعان من الآثار الحرارية هما : حرارة التشكل وحرارة الاحتراق .

وتعرف حرارة التشكل بأنها الأثر الحرارى لتفاعل تشكل مركب ما من مواد بسيطة توافق الحالة الأكثر ثباتا للعنصر المدروس عند درجة الحرارة المفروضة * . فنرى مثلا أن حرارة تشكل ١ مول من $CaCO_3$ تساوى الأثر الحرارى لتفاعل تشكل كربونات الكالسيوم فى شكلها البلورى المفروض من فلز الكالسيوم والكربون (على شكل جرافيت) وغاز الاكسيجين :

$$Ca\ (metal) + C\ (graphite) + \frac{3}{2}\ O_2\ (gas) = CaCO_3\ (crystalline)$$

وبالرغم من أن هذه التفاعلات لا تتحقق عمليا فى أكثر الأحيان إلا أن آثارها الحرارية تستعمل بشكل واسع كمقادير حسابية مساعدة .

يجب التمييز دائما بين حرارة تشكل المركبات من مواد بسيطة وحرارة التشكل الذرية . فتشكل الجزىء من ذرات حرة يرافقه دائما انطلاق

---

* يستثنى من ذلك الفوسفور فقط . فلقد كان معروفا منذ القديم أن الفوسفور الابيض أقل ثباتاً من الاحمر . ولكن قبل أن أثبتت الدراسة الدقيقة لبنية الفوسفور الاحمر وجود أشكال مختلفة له ، لم يتسن الحصول على فوسفور أحمر ذى خواص متساوية دوما . ولهذا اتفق حتى وقت قريب على اعتبار أن الفوسفور الابيض يشكل الحالة الاساسية للفوسفور اثناء تعيين حرارة تشكل مركباته. إلا أنه ثبت فى الوقت الحاضر أن الشكل الأكثر ثباتا فى الظروف العادية هو الشكل ثلاثى الميل (triclinic) للفوسفور الاحمر الذى يرمز إليه بـ P (V، أحمر). ولهذا يدىء فى السنوات الاخيرة باستعمال هذا الشكل كشكل اساسى أثناء تعيين حرارات تشكل مركبات الفوسفور . وبما أن $\Delta H^\circ_{298} = -4.2 \frac{\text{كيلو سعر}}{\text{جرام} \cdot \text{ذرة}}$ من أجل الانتقال P (أبيض) ← P (V، أحمر) فإن هذا يؤدى إلى تباين ملموس فى قيم حرارات التشكل للمركب المدروس وذلك حسب شكل الفوسفور المعتبر كشكل أساسى . وفى حال استخدام هذه المقادير ينبغى أول الأمر أن نوضح الشكل الذى تنسب إليه .

إن حرارات تشكل مركبات الكبريت والبروم (ونادرا اليود) لاتنسب أحياناً إلى الحالة الاساسية لهذه العناصر فى الشكل المتكاثف (الكبريت المعينى والبروم السائل) وانما تنسب إلى الحالة الفرضية الغاز المثالى ذى الجزيئات ثنائية الذرات . وعلى كل حال فإنه يشار دوما إلى مثل هذه الانحرافات فى الابحاث العلمية وفى المراجع .

كمية من الطاقة ، بينما قد يحدث امتصاص الحرارة عندما يتشكل مركب ما من مواد بسيطة وذلك لأن تشكل الذرات الحرة من مواد بسيطة يتطلب عادة صرف كمية من الطاقة . وهكذا فان تشكل الاسيتيلين من ذرات الكربون والايدروجين يرافقه انطلاق كمية من الطاقة قدرها ٣٩٣,٤ كيلو سعر / مول فى حين يرافق تشكل الاسيتيلين من الجرافيت وجزيئات H_2 امتصاص ٥٤,٢ كيلو سعر /مول . ويعود السبب فى ذلك إلى أن تفكك جزيئات H_2 إلى ذرات يحتاج إلى كمية من الطاقة قدرها ١٠٤,٢ كيلو سعر / مول ، كما أنه ينبغى صرف ١٧١,٧ كيلو سعر لكل ذرة جرامية وذلك من أجل الحصول على ذرات كربون حرة من الجرافيت . إذن فتشكل ذرات الكربون والايدروجين الحرة بكمية ضرورية للحصول على مول واحد من الاسيتيلين يحتاج إلى: ١٠٤,٢ + + ١٧١,٧×٢ = ٤٤٧,٦ كيلو سعر .

يمكن أن تنسب حرارة التشكل إلى أية كمية من المادة . وهى تنسب فى هذا الكتاب إلى مول واحد من المركب فى جميع الحالات .

تتعلق الآثار الحرارية للتفاعلات بظروف إجراء التفاعل (درجة الحرارة والضغط وغيرها) .

وفى الوقت الحاضر تنسب عادة قيم الآثار الحرارية وغيرها من المقادير إلى الحالة القياسية للمواد .

تؤخذ حالة المواد الصلبة والسائلة المستقلة عند درجة حرارة معلومة وتحت ضغط قدره ١ جوى كحالة قياسية لها . أما الحالة القياسية (تكون فرضية فى أكثر الأحيان) للغازات الحرة فتؤخذ عندما تتمتع هذه الغازات بخواص الغاز المثالى • عند درجة حرارة معلومة وتحت ضغط قدره ١ جوى . ويرمز إلى جميع المقادير المنسوبة إلى الحالة القياسية للمواد بدائرة

• توجد فى البندين ٩٥ و ١٠٠ دراسة أكثر دقة لمفهوم الحالة القياسية مع الأخذ بعين الاعتبار تأثير الضغط .

صغيرة توضع فى الزاوية العليا اليمنى (ΔH°_1 ، $H^\circ_T - H^\circ_0$ ، C°_p وغيرها) وتسمى بالمقادير القياسية (كحرارة التشكل القياسية والانثالبيا القياسية) . وفى مجال الضغوط العادية ، يؤثر تغير الضغط تأثيرا ضعيفا على الآثار الحرارية للتفاعلات وعلى انثالبيا المواد ذلك لأن الطاقة الداخلية للغاز المثالى لا تتعلق بالضغط وأن انضغاطية المواد ضئيلة فى الحالة المتكاثفة . ولكن العديد من المقادير الأخرى ، كانتروبيا الغازات مثلا ، ترتبط ارتباطا قويا بالضغط .

ولتسهيل الحسابات تنسب المعطيات الموجودة فى المراجع الكيميائية ، قبل كل شىء ، إلى درجة حرارة واحدة هى ٢٥°م (٢٩٨,١٥ درجة مطلقة) ، وتعتبر الدرجة القياسية . (للاختصار تكتب هذه الدرجة على هيئة رقم ٢٩٨ فى الدليل لدى الحرف الذى يرمز إلى المقدار الموافق) . ومن الطبيعى أن تكون هناك معطيات تعود إلى درجات حرارة أخرى . هذا ولا يرتبط شرط درجة الحرارة القياسية بشرط الحالات القياسية .

وتدرج فى الملحقين الثالث والرابع قيم حرارات التشكل القياسية لبعض المركبات الكيميائية .

فباستخدام هذه المعطيات يمكن بسهولة حساب الأثر الحرارى لأى تفاعل كيميائى وذلك فى حال معرفة حرارات تشكل جميع المواد المشتركة فى التفاعل .

ينتج من قانون هيس أن الأثر الحرارى للتفاعل يساوى الفرق بين حرارات تشكل جميع المواد الواقعة فى القسم الأيمن من المعادلة وحرارات تشكل المواد الموجودة فى القسم الأيسر من المعادلة (بالطبع تكون هذه الحرارات مضروبة بمعاملات مساوية للمعاملات الموجودة أمام صيغ هذه المواد فى معادلة التفاعل نفسه) .

لنأخذ تفاعلا ما من النوع

$$b\,B + d\,D = q\,Q + r\,R \qquad \text{(VI. 19)}$$

حيث b ، d ، q ، r المعاملات الواقعة أمام صيغ المواد B ، D ، Q ، R فى معادلة التفاعل (المعاملات الانحادية) .

فاذا رمزنا بـ $\Delta H^0_{f,B}$ و $\Delta H^0_{f,D}$ و $\Delta H^0_{f,Q}$ و $\Delta H^0_{f,R}$ إلى حرارات تشكل هذه المواد وجدنا أن الأثر الحرارى للتفاعل :

$$\Delta H^0_x = (q\Delta H^0_{f,Q} + r\Delta H^0_{f,R}) - (b\Delta H^0_{f,B} + d\Delta H^0_{f,D}) \quad \text{(VI. 20)}$$

وبوجه عام إذا رمزنا للجمع بالإشارة Σ ، يكون :

$$\Delta H^0_x = \Sigma (n\,\Delta H^0_{f,})_{fin} - \Sigma (n\,\Delta H^0_{f,})_{in} \quad \text{(VI. 21)}$$

وتسمح هذه المعادلة بحساب أية قيمة من القيم الموجودة فيها إذا كانت القيم الأخرى معلومة . وهى غالبا ما تستخدم من أجل تعيين الأثر الحرارى للتفاعل استنادا إلى القيم المعلومة لحرارات تشكل المواد المشتركة فيه .

لندرس كمثال تفاعل تحضير $Al_2(SO_4)_3$ البلورية من Al_2O_3 البلورى (α — الكورندوم) وغاز SO_3 وذلك فى الدرجة ٢٥° م :

$$Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3 \quad \text{(a)}$$

وسنستعين بالقيم المدرجة فى الملحق الرابع . وهذه القيم هى حرارات التشكل الايسوبارية فى الظروف القياسية لكل من Al_2O_3 $\Delta H^0_{f,1} = -400\ 5$ kcal و SO_3 (غاز) $\Delta H^0_{f,2} = -94.6$ kcal و $Al_2(SO_4)_3$ $\Delta H^0_{f,3} = -822\ 8$ kcal .

فمن هذه المعطيات ، وبالاعتماد على المعادلة (VI. 21) ، نحصل من أجل التفاعل (a) على :

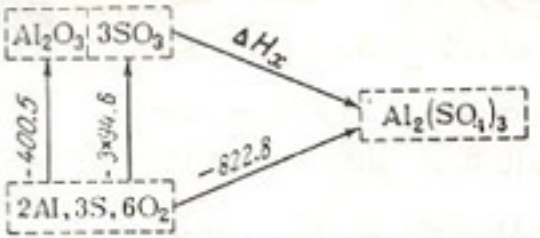
$$\Delta H^0_x = \Delta H^0_{f,3} - (\Delta H^0_{f,1} + 3\,\Delta H^0_{f,2})$$

أو

$$\Delta H^0_x = -822\ 8 - (-400\ 5 - 3 \times 94\ 6) = -198\ 5 \text{ kcal}$$

ويظهر على الشكل ٦٩ مخطط الحساب المتبع فى هذه الحالة .

إذن فمعرفة حرارات تشكل جميع المواد المشتركة فى التفاعل تسمح فى الحقيقة بحساب حرارة التفاعل نفسه . فاذا علمنا حرارات التشكل ١٠٠ مركب مختلف مثلا أمكن حساب الآثار الحرارية ليس فقط لمئة تفاعل



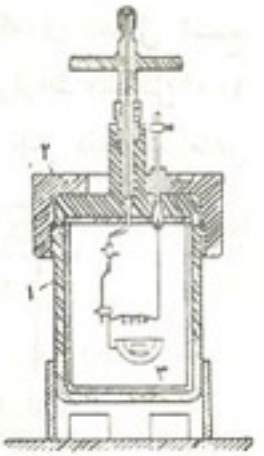
الشكل (٦٩) مخطط حساب الأثر الحرارى للتفاعل :

$$Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3.$$

بل ولعدة آلاف من التفاعلات الكيميائية المختلفة التى تنجم عن اتحاد هذه المواد ببعضها البعض بصور مختلفة . وتعرف فى الوقت الحاضر حرارات التشكل لأكثر من سبعة آلاف من المواد والجسيمات المختلفة .

تعرف حرارة الاحتراق بأنها الأثر الحرارى لتفاعل أكسدة مركب ما بواسطة الاكسيجين حيث تتكون عندئذ أكاسيد عليا للعناصر المناظرة أو مركبات هذه الأكاسيد . أما حرارة احتراق المركبات العضوية خاصة ، فتعرف بأنها الأثر الحرارى لتفاعل احتراق المركب احتراقا كاملا حتى الحصول على ثانى أكسيد الكربون وبخار الماء (أو الماء السائل) وغيرها من النواتج المناظرة .

يتم الاحتراق على شكل تفاعل سريع يمكن قياس أثره الحرارى بواسطة الكالوريمتر . وتعبر حرارة احتراق الوقود عن قدرته الحرارية . وتعين حرارات الاحتراق عن طريق حرق عينة من المادة فى جهاز خاص موضوع فى الكالوريمتر ويسمى بالقنبلة الكالوريمترية أو المسعرية (شكل ٧٠) . ولكى يجرى الاحتراق بشدة يدخل فى القنبلة أكسيجن نقى تحت ضغط عال . ويجب أن تتحمل القنبلة الكالوريمترية ضغوطا كبيرة . لذا تصنع



الشكل (٧٠) القنبلة الكالوريمترية .

على شكل اسطوانة فولاذية ذات جدار سميك١. وتغطى من الداخل بالميناء أو بفلزات مناظرة (Pt) أو تصنع من فولاذ لا يصدأ وذلك لتجنب تآكلها . وتوضع فى الحفنة ٣ كمية موزنة بدقة من المادة المدروسة. ويثبت فوق الحفنة حلزون من سلك حديدى رفيع ذى وزن معلوم . وتغطى القنبلة بالغطاء ٢ ثم تملأ بالاكسيجين النقى حتى الضغط ٢٥ جوى. ويمرر التيار خلال السلك الحلزونى الذى يحمى من جراء ذلك ثم يحترق . هذا وتسقط شرارة متوهجة على المادة الموجودة فى الحفنة فتحترق فورا .

إذا علمت حرارات احتراق جميع المواد المشتركة فى التفاعل فانه يمكن بواسطتها حساب الأثر الحرارى للتفاعل نفسه .

ينتج من قانون هيس أن الأثر الحرارى للتفاعل يساوى الفرق بين حرارات احتراق المواد الواقعة فى القسم الأيسر من المعادلة وحرارات احتراق المواد الموجودة فى القسم الأيمن من معادلة التفاعل (وبالطبع تؤخذ هذه الحرارات بالمعاملات الانحادية المناظرة) .

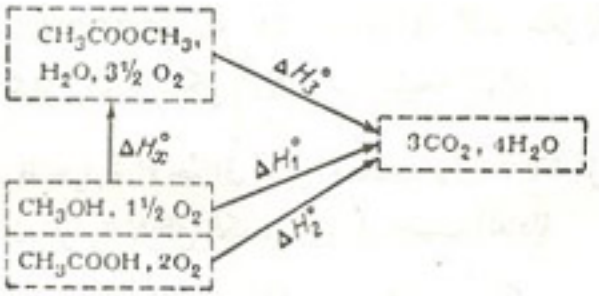
وهكذا نرى فى حالة التفاعل (VI.19) أنه إذا رمزنا بـ $\Delta H^\circ_{com.B}$ و $\Delta H^\circ_{com.D}$ و $\Delta H^\circ_{com.Q}$ و $\Delta H^\circ_{com.R}$ إلى حرارات احتراق المواد B ، D ، Q ، R كان الأثر الحرارى للتفاعل مساويا :

$$\Delta H^\circ_r = (b\Delta H^\circ_{com.B} + d\Delta H^\circ_{com.D}) - (q\Delta H^\circ_{com.Q} + r\Delta H^\circ_{com.R}) \quad \text{(VI. 22)}$$

أو بوجه عام

$$\boxed{\Delta H^\circ_r = \Sigma (n\,\Delta H^\circ_{com})_{in} - \Sigma (n\,\Delta H^\circ_{com})_{fin}} \quad \text{(VI. 23)}$$

ومن الضرورى أن تؤخذ جميع حرارات الاحتراق فى شروط واحدة اما متساوية الضغط أو متساوية الحجم . وتنسب إلى هذه الشروط أيضا القيمة الناتجة للأثر الحرارى للتفاعل .



الشكل (٧١) مخطط حساب الاثر الحرارى للتفاعل استنادا إلى حرارات احتراق مكونات التفاعل .

ويظهر على الشكل٧١ مخطط الحساب من أجل تفاعل تشكل الاستر من الحمض والكحول :

$$CH_3COOH + CH_3OH = CH_3COOCH_3 + H_2O$$

$$\Delta H_x^\circ = (\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ) - \Delta H_3^\circ$$

هذا وتنسب حرارات الاحتراق عادة إلى مول واحد من المادة الأصلية.

مثال : احسب الأثر الحرارى لتفاعل استرة حامض الأكساليك بالكحول الميثيلى والذى يجرى حسب المعادلة التالية :

$$(COOH)_2 + 2\ CH_3OH = (COOCH_3)_2 + 2H_2O$$

علماً بأن حرارات الاحتراق الجزيئية ΔH°_{com} حتى الماء السائل لكل من $(COOH)_2$ (بلورى) و CH_3OH (سائل) و $(COOCH_3)_2$ (سائل) تساوى تحت ضغط ثابت على التوالى — ٦٠,١ و — ١٧٣,٦٥ و —٤٠١ كيلو سعر / مول .

الحل : نحصل من أجل هذا التفاعل وبالاستناد إلى المعادلة (VI. 23) على ما يلى* :

$$\Delta H^\circ_r = 60.1 + 2 \times 173.65 - 401.0 = -6.4\ \text{kcal}$$

وتجدر الإشارة إلى أن ΔH فى هذه الحسابات تنتج كالفرق بين أعداد كبيرة . ولهذا فان الأخطاء الصغيرة نسبيا فى قيم حرارات الاحتراق قد تؤثر تأثيرا ملموسا على قيم ΔH_x° . فمثلا إن خطأ فى حرارة

* يجب اعتبار حرارة احتراق الماء مساوية الصفر وذلك لان الماء نفسه هو الناتج النهائى للاحتراق . وينطبق هذا الكلام على ثانى أكسيد الكربون عندما يدخل فى معادلة التفاعل .

احتراق $(COOCH_3)_2$ يبلغ ١٪ يساوى ٤ كيلو سعر . وهذا الخطأ البالغ ٤ كيلو سعر يشكل ٦٠٪ من النتيجة النهائية .

ومعرفة حرارة الاحتراق يسهل حساب حرارات التشكل أو بالعكس . وهكذا فان حرارة تشكل الكحول الميثيلى حسب المعادلة

$$C_{gr} + 2H_2 + \tfrac{1}{2} O_2 = CH_3OH \qquad (a)$$

يمكن تعيينها بالاستعانة بالملحقين الثالث والرابع حيث توجد فيهما قيم حرارات التشكل الايسوبارية الجزيئية لـ CO_2 و H_2O ، وتعبر هذه القيم عن حرارة احتراق كل من الجرافيت (— ٩٤,٠٥ كيلو سعر) والايدروجين (— ٦٨,٣٢ كيلو سعر) وحرارة احتراق الكحول الميثيلى (— ١٧٣,٦٥ كيلو سعر) . واستنادا إلى المعادلة (VI. 23)، نحصل من أجل هذا التفاعل على :

$$\Delta H_r^0 = (-94.05 - 2\times 68.32) - (-173.65) = -57.04 \text{ kcal}$$

ولقد انتشر على نطاق واسع حساب الأثر الحرارى لتفاعل المواد العضوية استنادا إلى حرارات الاحتراق . وبالطبع فان الآثار الحرارية للتفاعلات بين المواد العضوية يمكن حسابها باستخدام حرارات التشكل أيضا .

ولقد تم بالنسبة لأنواع كثيرة من الآثار الحرارية ولاسيما حرارات التشكل والاحتراق ، تعيين مجموعة من القوانين التى يستعان بها فى أغلب الأحيان عند إجراء الحسابات العملية التجريبية .

بند ٧٢ — علاقة الأثر الحرارى للتفاعل بدرجة الحرارة : إذا أخذنا تفاضل المساواة $\Delta U = U_2 - U_1$ بالنسبة إلى درجة الحرارة (عند حجم ثابت) حصلنا على ما يلى :

$$\left(\frac{\partial (\Delta U)}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_v$$

واستنادا إلى المعادلة (VI. 16) :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = C_v$$

ينتج :

$$\left(\frac{\partial (\Delta U)}{\partial T}\right)_v = C_{v,2} - C_{v,1} = \Delta C_v \qquad (VI.\ 24)$$

حيث $C_{v,1}$ السعة الحرارية للجملة عند حجم ثابت والموافقة للحالة الابتدائية .

C_{v2} السعة الحرارية للجملة عند حجم ثابت والموافقة للحالة النهائية .

ΔC_v تغير السعة الحرارية للجملة عند حجم ثابت وذلك أثناء انتقال هذه الجملة من الحالة ١ إلى الحالة ٢ .

ومن أجل التفاعل (VI. 19) :

$$C_{v,1} = bC_{v,B} + dC_{v,D}$$
$$C_{v,2} = qC_{v,Q} + rC_{v,R}$$
$$\Delta C_v = (qC_{v,Q} + rC_{v,R}) - (bC_{v,B} + dC_{v,B}) \qquad (VI.\ 25)$$

ويكون فى الحالة العامة :

$$\Delta C_v = \Sigma (nC_v)_{fin} - \Sigma (nC_v)_{in} \qquad (VI.\ 26)$$

وبطريقة مماثلة نحصل من أجل العمليات الجارية تحت ضغط ثابت على ما يلى :

$$\left(\frac{\partial (\Delta H)}{\partial T}\right)_p = C_{p,2} - C_{p,1} = \Delta C_p \qquad (VI.\ 27)$$

وتعبر المعادلتان (VI. 24) و (VI. 27) عن قانون واحد (قانون كيرشوف) يمكن أن يصاغ على النحو التالى :

إن معامل الأثر الحرارى للعملية بالنسبة لدرجة الحرارة يساوى تغير السعة الحرارية للجملة الذى يحدث بنتيجة العملية .

إن المعادلتين (VI. 24) و (VI. 27) بشكلهما المبين أعلاه لاتعينان سوى تغير الأثر الحرارى بتغير درجة الحرارة . ولا يتعلق الأثر

الحرارى بدرجة الحرارة عندما $\Delta C = 0$. وبشكل عام عندما يراد التعبير عن الأثر الحرارى كدالة لدرجة الحرارة فانه ينبغى اجراء تكامل المعادلة المناظرة ومعرفة الأثر الحرارى ΔH_1 (أو ΔU_1) عند درجة حرارة ما T_1 تقع فى مجال درجات الحرارة المدروس ، والغرض من ذلك هو الاستغناء عن ثابت التكامل . وغالبا ما يمكن إهمال تغير السعات الحرارية نفسها بتغير درجة الحرارة (فى مجال صغير من درجات الحرارة ، مثلا) واعتبار ΔC_p قيمة ثابتة . فاذا أجرينا تكامل المعادلة (VI. 27) عندئذ فى مجال من T_1 إلى T وتحت ضغط ثابت، حصلنا على :

$$\Delta H_T = \Delta H_{T1} + \Delta C_p\,(T - T_1) \qquad \text{(VI. 28)}$$

هذا ونحصل على نتيجة مماثلة باجراء تكامل المعادلة (VI.24) :

$$\Delta U_T = \Delta U_{T1} + \Delta C_v\,(T - T_1) \qquad \text{(VI. 29)}$$

مثال : احسب الأثر الحرارى ΔH_{75}° للتفاعل $3C_2H_2 = C_6H_6$ فى الدرجة ٧٥° م علما بأن ΔH_{17}° لـ C_6H_6 تساوى — ١٣٠,٨ كيلو سعر /مول فى الدرجة ١٧°م وأن السعتين الحراريتين الايسوباريتين الجزيئيتين المتوسطتين للاسيتيلين والبنزول فى هذا المجال من درجات الحرارة تساويان على التوالى ١٠,٤٣ و٣٢ سعر /(درجة . مول) .

الحل : باستخدام المعادلة (VI. 27) نجد :

$$\Delta C_p = 320 - 3 \times 10.43 = 0.7 \text{ cal/(deg.mole)}$$

وإذا طبقنا المعادلة (VI. 28) وعبرنا عن ΔH_{17}° بالسعر حصلنا على ما يلى :

$$\Delta H_{75}^\circ = -130800 + 0.7\,(75 - 17) = -130760 \text{ cal/mole}$$

اذن فتغير ΔH فى هذا المجال من درجات الحرارة يقع ضمن حدود دقة المعطيات الأصلية .

وعندما تكون هناك ضرورة لأخذ تغير السعات الحرارية بتغير درجة

الحرارة بعين الاعتبار فانه ينبغى قبل إجراء تكامل المعادلات المذكورة أن نضع فيها علاقتى C_p و C_v كدوال لدرجة الحرارة . وتستخدم عادة فى هذه الحالة المعادلات التقريبية من النوع

$$C = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \qquad \text{(VI. 30)}$$

أو النوع :

$$C = a_0 + a_1 T + a_{-2} T^{-2} \qquad \text{(VI. 31)}$$

وأحيانا عندما يتطلب الأمر معطيات بدقة كبيرة فانه يضاف إلى المعادلة (VI. 30) حد يحوى T^3 (غالبا ما تستخدم هنا درجة الحرارة المطلقة ولكن تستعمل أحيانا درجة الحرارة المئوية) . وسنعتبر دائما الأرقام الموضوعة بجانب المعاملات a_0 ، a_1 ، a_2 ، a_{-2} مساوية أس درجة الحرارة ، كما هو الحال فى المعادلتين (VI. 30) و (VI. 31) . هذا وتوجد فى الملحق الخامس قيم هذه المعاملات بالنسبة لبعض المواد .

إذا كانت العلاقة بين السعات الحرارية ودرجة الحرارة هى علاقة من الشكل (VI. 30) أو (VI. 31) بالنسبة لجميع المواد المشتركة فى التفاعل فإنه يمكن تعيين $\Delta C = f(T)$ بضرب هذه المعادلات بالمعاملات الاتحادية المناظرة وحساب المجموع الجبرى للمعادلات الناتجة ثم جمع الحدود المتشابهة من حيث أس T . وأخيرا تجرى عملية التكامل بعد أن توضع العلاقة الناتجة فى إحدى المعادلتين (VI. 24) و (VI. 27) .

تتمتع إمكانية تعيين الأثر الحرارى للعملية عند درجة حرارة معينة بطريقة حسابية صرفة (باستخدام قيمة هذا الأثر عند درجات حرارة أخرى) بأهمية عملية كبيرة . وعلاوة على ذلك، فإن القياسات المباشرة لحرارة التفاعل عند درجات حرارة بعيدة جدا عن درجة حرارة الغرفة ، تجرى غالبا بصعوبة أكبر بكثير منها أثناء قياس السعات الحرارية الموافقة .

وكما رأينا فى البند ٥٧ ، فان قاعدة الجمع تنطبق بتقريب ما على السعة الحرارية الجزيئية للموادالبلورية.وينتج من ذلك أنه عندما تقع جميع مواد التفاعل المدروس (الابتدائية والنهائية) فى الحالة البلورية ، فإن ΔC لهذا التفاعل لن تكون كبيرة . ولهذا فإن الأثر الحرارى للتفاعل فى هذه الحالات يتغير تغيرا ضعيفا مع درجة الحرارة ، ولا يحتاج الأمر فى هذه التفاعلات كثيرا إلى تعيين علاقة السعات الحرارية بدرجة الحرارة تعيينا دقيقا .

مثال : احسب العلاقة بين درجة الحرارة والأثر الحرارى ΔH للتفاعل

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

ثم أوجد قيمة هذا الأثر عند الدرجة ١٠٠٠° م مستخدما قيم المعاملات المدرجة فى الملحق الخامس ، وعلما بأن ΔH_{298} لهذا التفاعل تساوى — ٩٨٣٨ سعر فى الدرجة ٢٥,٠١° م .

الحل : نكتب ، استنادا إلى معطيات الملحق الخامس ، المعادلات ، التى تعبر عن علاقة السعات الحرارية للمواد المشتركة فى التفاعل بدرجة الحرارة :

$$C_{p_{CO}} = 6.3424 + 1.8363 \times 10^{-3}T - 0.2801 \times 10^{-6}T^2$$
$$C_{p_{H_2O}} = 7.219 + 2.374 \times 10^{-3}T + 0.267 \times 10^{-6}T^2$$
$$C_{p_{CO_2}} = 6.396 + 10.100 \times 10^{3}T - 3.405 \times 10^{-6}T^2$$
$$C_{p_{H_2}} = 6.9469 - 0.1999 \times 10^{-3}T + 0.4808 \times 10^{-6}T^2$$

ونحصل من هذه المعادلات على ما يلى :

$$\Delta C_p = - 0.219 + 5.690 \times 10^{-3}T - 2.911 \times 10^{-6}T^2$$

وإذا أبدلنا ΔC_p فى المعادلة (VI. 27) بهذه القيمة نجد :

$$\left(\frac{d(\Delta H)}{dT}\right) = - 0.219 + 5.690 \times 10^{-3}T - 2.911 \times 10^{-6}T^2$$

وبعد فصل المتغيرات يجرى التكامل عند ثبات الضغط :

$$(\Delta H)_T = - 0.219\ T + 2.845 \times 10^{-3}T^2 - 0.9703 \times 10^{-6}T^3 + B$$

وبتعيين ثابت التكامل B استنادا إلى القيمة المعلومة لـ ΔH_{298} عند الدرجة ٢٩٨,١٦° مطلقة (٢٥,٠١°م) نحصل على $B = -10000$ cal ومنه :

$$\Delta H_T = - 10000 - 0.219T + 2.845 \times 10^{-3}T^2 - 0.9703 \times 10^{-6}T^3$$

ونجد من أجل الدرجة ١٢٧٣° مطلقة (١٠٠٠°م) أن :

$$\Delta H_{1273} = - 7670 \text{ cal}$$

ولقد ساعد تجمع الكثير من المعلومات التجريبية على إيجاد جداول تحوى قيم الدوال الترموديناميكية الأساسية عند درجات حرارة مختلفة وبالنسبة لعدد كبير من المركبات الكيميائية ولجميع العناصر تقريبا . اما الأثر الحرارى للتفاعل الكيميائى عند درجات حرارة عالية ، فيمكن حسابه إما بالاعتماد على قيم $\Delta H^\circ_{f,T}$ الموجودة فى الجداول أو عن طريق جمع قيم $\Delta H^\circ_{f,298}$ و $H^\circ_T - H^\circ_{298}$. ويجرى الحساب فى الحالة الأولى حسب المعادلة (VI. 21) أما فى الحالة الثانية فيتم بالاعتماد على المعادلة :

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \Sigma\ [n_i\ (H^\circ_T - H^\circ_{298})_i]_{\text{fin}} - \Sigma\ [n_i\ (H^\circ_T - H^\circ_{298})_i]_{\text{in}} \qquad \text{(VI. 32)}$$

وتنتج هذه المعادلة عند الاستعاضة بـ ΔH°_T و ΔH°_{298} عن ΔH°_i الموافقة فى المعادلة (VI.21) وكذلك استبدال الفرق بينها بـ $H^\circ_T - H^\circ_{298}$ لمكونات التفاعل .

مثال : احسب الأثر الحرارى للتفاعل

$$MgO + TiO_2 = MgTiO_3$$

عند درجة ١٥٠٠° مطلقة ، على أن تستخدم من أجل مكونات التفاعل

قيم $\Delta H^0_{f\,298}$ الواردة فى الملحق الرابع وقيم $H^0_T - H^0_{298}$ فى الملحق السادس .

الحل : نحسب :

$$\Delta H^0_{298} = -375.50 - (-143.70 - 225.50) = -6.30 \text{ kcal}$$

و

$$(H^0_T - H^0_{298})_{MgTiO_3} - [(H^0_T - H^0_{298})_{MgO} + (H^0_T - H^0_{298})_{TiO_2}] =$$
$$= 35.66 - (14.130 + 20.06) = 0.87 \text{ kcal}$$

ومنه

$$\Delta H^0_{1500} = -6.30 + 0.87 = -5.43 \text{ kcal}$$

بند ٧٣ – الطاقة الداخلية والانثالبيا : إذا أجرينا تكامل المعادلة (VI.16) من T_1 إلى T_2 أمكن إثبات أن تغيرات الطاقة الداخلية ، عند تسخين مادة ما ، فى حالة عدم وجود انتقالات طورية فى المجال المدروس من درجات الحرارة ، تتعين بالمعادلات :

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \qquad (VI.33)$$

أما تغيرات الطاقة الداخلية أثناء التحول الطورى المتساوى الحرارة فتساوى حرارة الانتقال (أى حرارة الانصهار أو التبخر أو حرارة التحول المتعدد الأشكال وغيرها) .

وإذا رمزنا بـ U_0 إلى الطاقة الداخلية للمادة عند الصفر المطلق ، فإن قيمتها تساوى عند درجة حرارة ما T ، وفى حالة عدم وجود تغيرات طورية فى هذا القطاع من درجات الحرارة ما يلى :

$$U_T = U_0 + \int_0^T C_v dT \qquad (VI.34)$$

أما إذا حدث عند درجة حرارة $T > T_{tr}$ انتقال من شكل إلى آخر مصحوب بامتصاص حرارة L_{tr} ، فإن العلاقة السابقة تصبح على النحو التالى :

$$U_T = U_0 + \int_0^{T_{tr}} C_v dT + L_{tr} + \int_{T_{tr}}^{T} C'_v dT \qquad (VI.35)$$

حيث C و C' السعتان الحراريتان للشكل الأول (ذى درجة الحرارة المنخفضة) والشكل الثانى (ذى درجة الحرارة العالية) على التوالى .

وعندما توجد المادة بحالة سائلة عند درجة الحرارة المطلوبة ، حيث ترمز L_{mel} إلى حرارة انصهارها عند درجة الانصهار T_{mel} ، فإن :

$$U_T = U_0 + \int_0^{T_{tr}} C_v dT + L_{tr} + \int_{T_{tr}}^{T_{mel}} C'_v dT + L_{mel} + \int_{T_{mel}}^{T} C''_v dT \qquad (VI.36)$$

حيث C'' السعة الحرارية للمادة فى الحالة السائلة .

وعندما تكون المادة بحالة غازية فى الظروف المدروسة ، حيث ترمز L_{vap} إلى حرارة تبخرها عند درجة الغليان T_b فإن :

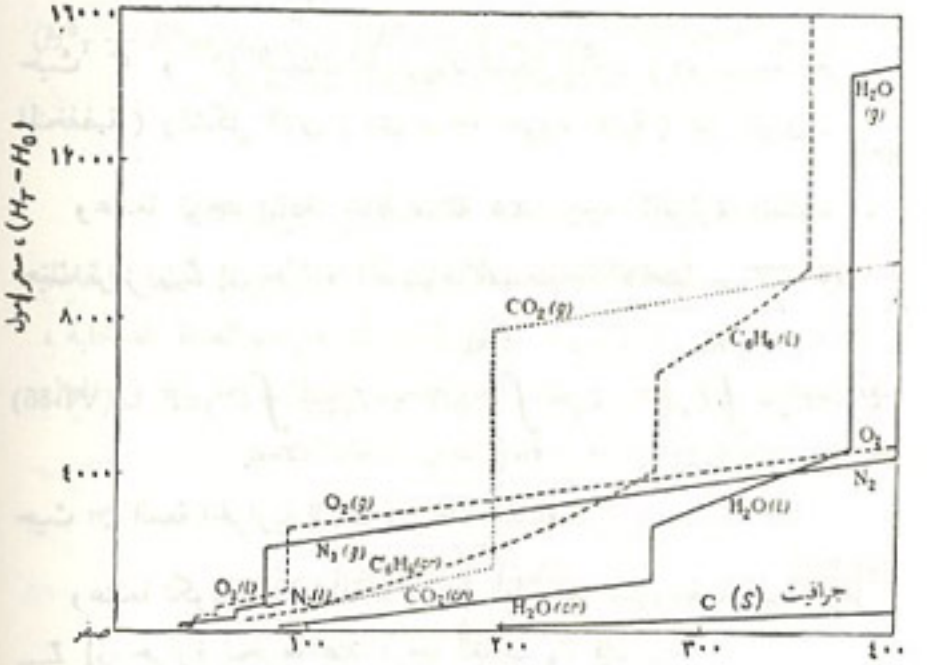
$$U_T = U_0 + \int_0^{T_{tr}} C_v dT + L_{tr} + \int_{T_{tr}}^{T_{mel}} C'_v dT + L_{mel} + \int_{T_{mel}}^{T_b} C''_v dT + L_{vap} +$$

$$+ \int_{T_b}^{T} C'''_v dT \qquad (VI.37)$$

حيث C''' السعة الحرارية للمادة فى الحالة الغازية .

وتتعين قيم الانثالبيا H_T بمعادلات مماثلة تستعمل فيها بدلا من C_v قيم C_p الموافقة لها . وبالإضافة لذلك، فإن حرارة التبخر L_{vap} فى معادلة U_T

تعبر عن حرارة التبخر الداخلية بينما ترمز فى المعادلة H_T إلى حرارة التبخر الكلية أى أنها تتضمن فى الحالة الأخيرة الشغل الخارجى للتبخر $p\Delta V$ أيضا . ويمكن القول بأن هذا التباين ينطبق أيضا على حرارة الانصهار L_{mel} وحرارة التحول المتعدد الأشكال L_{tr} . ولكن الشغل الخارجى للعملية $p\Delta V$ يكون صغيرا جدا فى هاتين الحالتين حيث يمكن عادة إهمال التباين المذكور .



الشكل (٧٢) انثاليا بعض المواد عند درجات حرارة مختلفة .

ويمثل الشكل ٧٢ تغيرات الانثاليا ($H_T - H_0$) بتغير درجة الحرارة من أجل بعض المواد (وفقا للمعطيات التجريبية وعندما p = ١جوى) . وتعبر الأقسام الرأسية من الخطوط عن التحولات الطورية. فى حالة الماء مثلا ، يرمز الخط الرأسى عند الدرجة ٢٧٣° مطلقة إلى الانصهار بينما يرمز الخط المماثل عند الدرجة ٣٧٣° مطلقة إلى التبخر .

الباب السابع

القانون الثانى فى الثرموديناميكا

بند ٧٤ — المدلول الرئيسى للقانون الثانى فى الثرموديناميكا وأهميته :

يمكن تقسيم جميع العمليات المتنوعة ، التى تحدث فى العالم المحيط بنا سواء فى الطبيعة أو فى المجالات الصناعية وغيرها ، إلى ثلاث مجموعات :

١ — العمليات التى تحتاج لتحقيقها إلى انجاز شغل من الخارج بكمية تتناسب تناسبا طرديا مع التغير الحادث .

٢ — العمليات التى لا يتطلب سيرها شغلا من الخارج ولا يمكن بنتيجتها القيام بشغل ضد القوى الخارجية .

٣ — العمليات التى يمكن أن تجرى تلقائيا أو عفويا(spontaneous) أى بدون إنجاز شغل من الخارج حيث يمكن بنتيجتها القيام بشغل ضد القوى الخارجية بكمية تتناسب مع التغير الحادث .

وكمثال على عمليات المجموعة الأولى نذكر عملية رفع جسم ما إلى مستوى أعلى وعملية تفكك الماء تحت تأثير التيار الكهربائى وغيرهما .

ومن بين عمليات المجموعة الثانية نذكر عملية انتقال كرة على مستوى أفقى أو اهتزاز البندول بدون احتكاك .

وتنتمى إلى المجموعة الثالثة عمليات مثل عملية سقوط ثقل إلى مستوى أكثر انخفاضا ، والتعادل المتبادل بين حامض قوى وقاعدة قوية ، وكل تفاعل من التفاعلات المستعملة فى الخلية الجلفانية واحتراق الوقود وانفجار المتفجرات وصدأ الحديد وتبلور سائل مبرد أو غليان سائل مسخن ،

وانتقال المادة من الحالة الزجاجية إلى الحالة البلورية ، وغير ذلك من العمليات الأخرى . وتسمى عمليات هذه المجموعة بالعمليات الموجبة ، وذلك خلافا لعمليات المجموعة الأولى ، التى تحتاج إلى شغل ، والمسماة بالعمليات السالبة .

إن الإثارة الضرورية من أجل أن يبدأ حدوث بعض هذه العمليات (كإثارة الانفجار مثلا) يمكن عدم أخذها بعين الاعتبار عند دراستنا وذلك لأن كمية الشغل المصروفة على هذه الاثارة ضئيلة جدا بالمقارنة مع كمية الشغل التى يمكن أن تنتج من جراء العمليات نفسها .

إن المواضيع الأساسية للقانون الأول هى ، كما رأينا ، التأكيد على ثبات كمية الطاقة الداخلية الموجودة فى جملة ما معزولة وعلى تكافؤ أشكال الطاقة المختلفة ، وكذلك العلاقة التى تربط بين تغير الطاقة الداخلية للجملة وكميتى الحرارة المكتسبة والشغل المنجز . وهنا لايتعرض القانون الأول إلى طبيعة وإمكانية واتجاه تلك العمليات التى يمكن أن تحدث فيها تحولات للطاقة من هذا النوع أو ذاك .

أما القانون الثانى ، فيحدد ، قبل كل شىء ، العمليات التى يمكن أن تجرى عفويا أو تلقائيا (أى بدون صرف شغل من الخارج) فى الجملة المدروسة وذلك عندما تكون درجة الحرارة والضغط والتراكيز وغيرها معلومة . كما يحدد أيضا كمية الشغل ، التى يمكن الحصول عليها عندئذ ، ويعين مدى السير العفوى الممكن للعمليات أى حالة التوازن فى تلك الظروف .

ويسمح القانون الثانى بعد ذلك بتعيين الشروط الخارجية التى ينبغى توفرها كى تحدث العملية التى تهمنا فى الاتجاه المرغوب وبالدرجة المطلوبة. هذا ومن الممكن فى حالة العمليات التى تحتاج إلى انفاق شغل ما ، أن نعين ، بالاعتماد على القانون الثانى ، كمية الشغل اللازمة لإجراء العملية وعلاقة هذه الكمية بالظروف الخارجية .

وكل هذه الأمور هامة جدا سواء من أجل دراسة المشاكل النظرية للكيمياء الفيزيائية أو بالنسبة إلى المسائل المختلفة ذات الطابع التطبيقى .

وخلافا للقانون الأول فى الثرموديناميكا ، فإن القانون الثانى يطبق فى مجال أضيق . فهو ذو طابع إحصائى ، لذا يطبق فقط على الجمل المؤلفة من عدد كبير من الجسيمات ، أى الجمل التى يمكن أن تعبر عن سلوكها قوانين الاحصاء .

بند ٧٥ – حول إمكانية وإتجاه السير التلقائى للعمليات : توجد طريقتان ثرموديناميكيتان لدراسة هاتين المسألتين المرتبطتين ببعضهما البعض ارتباطا وثيقا . وتقوم الطريقة الأولى على أن مقدار الشغل (انظر البند ٦٦) ليس وحده عبارة عن جداء قيمتين هما عامل الشدة وعامل السعة (أو الامتداد) بل أن الأشكال المختلفة للطاقة أو أشكال انتقالها تتمتع أيضا بهذه الخاصة . ويعبر عامل الشدة عن جهد النوع المعنى من الطاقة ، مثال ذلك ضغط الغاز أو درجة حرارة الجسم أو جهد الشحنة الكهربائية . وتتصف عوامل الشدة بأنها لا تتعلق بكمية المادة ولا بكمية الكهرباء والحجم وغيرها من العوامل التى تحمل اسما عاما هو عوامل السعة . فإمكانية واتجاه وحد السير التلقائى لعمليات انتقال الطاقة أو المادة من قسم إلى آخر فى الجملة تتعلق بنسبة عوامل الشدة فقط .

وبالنسبة لبعض المجموعات الخاصة من العمليات والظواهر فقد تم بطريقة تجريبية منذ وقت بعيد اكتشاف المقياس الذى تتعين بموجبه إمكانية السير التلقائى للعملية وكذلك المدى الممكن لحدوثها . فمثلا ، نعلم جيدا أن الحرارة لا تنتقل تلقائيا إلا من جسم ذى درجة حرارة أعلى إلى جسم ذى درجة حرارة أخفض ، حيث تنخفض عندئذ درجة حرارة الجسم الأول فى حين ترتفع درجة حرارة الجسم الثانى . ومن المعلوم أيضا أن هذا الانتقال يمكن أن يستمر بصورة تلقائية حتى الحالة التى تصبح فيها درجة حرارة الجسمين متساوية .

لنبحث الآن مثالا آخر . فإذا وصلنا بين اناثين يحويان غازا ما ، فإن الانتقال التلقائى للغاز من إناء إلى آخر لا يتم إلا عندما يكون ضغطه فى الاناثين مختلفا . وسينتقل الغاز من الاناء الذى يكون ضغط الغاز فيه أكبر إلى الاناء ذى الضغط الأقل علما بأن ضغطى الغاز فى الاناثين سيقتربان من بعضهما البعض ، وسيستمر انتقال الغاز بصورة تلقائية حتى يتساوى الضغط فى الاناثين .

وكمثال معلوم جيدا على العمليات التلقائية نذكر امتزاج الغازات الحادث حتى تساوى الضغط الجزئى لكل غاز فى الحجم كله .

اذن فلكل عملية من هذه العمليات معيار ما يعين اتجاه الانتقال التلقائى الممكن ونهايته (أى حالة التوازن) . وتلعب درجة الحرارة دور هذ المعيار فى حالة انتقال الحرارة بينما يقوم الضغط بهذا الدور أثناء انتقال الغاز . ونرى بسهولة أن كليهما عبارة عن عامل شدة . وهناك أيضا معايير مناظرة للعمليات الأخرى التى تجرى بين أجزاء الجملة المختلفة .

وعلى هذا الأساس يمكن التعبير عن هذه الطريقة بالموضوعة التالية : إن السير التلقائى لعمليات التأثير المتبادل بين أجزاء الجملة المختلفة ممكن فقط فى اتجاه تساوى عامل الشدة (درجة الحرارة أو الضغط أو الجهد الكهربائى أو الجهد الكيميائى أو غيرها) الخاص بجميع أجزاء الجملة ،

كما أن بلوغ قيمة واحدة لهذا العامل يعتبر الحد الذى ينتهى عنده السير التلقائى للعملية فى تلك الشروط وهو بالتالى شرط التوازن .

ولا تنطبق هذه الطريقة على الجمل المتجانسة ، أو بوجه عام ، على العمليات التى لا يسبب سيرها بحدوث عدم تجانس فى الجملة . وهى لا تنطبق ، بوجه خاص، على التفاعلات الكيميائية المتجانسة .

إن الطريقة الثانية أكثر شمولا ، نظرا لأنها تنطبق أيضا على العمليات الجارية فى الجمل المتجانسة . ويعبر عنها بالموضوعة التالية ، التى تنتج

أيضا من القانون الثانى فى الثرموديناميكا : يوجد دائما معيار عام ما لكل جملة ثرموديناميكية تقع فى ظروف معينة ، ويعبر هذا المعيار عن إمكانية واتجاه ومدى السير التلقائى للعمليات الثرموديناميكية . وتوجد من أجل الظروف الأخرى معايير مماثلة ، إذ تقوم بدور هذه المعايير بعض البارامترات الثرموديناميكية للمواد التى تتألف منها الجملة المعنية بوجه خاص والجمل بوجه عام . فهذا المعيار فى حالة الجمل المعزولة مثلا هو البارامتر الثرموديناميكى المسمى بالانتروبيا S (entropy) (انظر كتاب الفيزياء) . وهناك بارامترات ثرموديناميكية أخرى للجمل الواقعة فى ظروف أخرى .

ينص القانون الثانى فى الثرموديناميكا على أن :

العمليات ، التى يمكن أن تحدث تلقائيا فى الجمل المعزولة هى فقط العمليات التى تزداد فيها انتروبيا الجملة . وتستطيع العملية أن تجرى تلقائيا حتى الحالة ،التى تحصل فيها الانتروبيا على القيمة القصوى فى هذه الظروف .

إن جميع الأمثلة المذكورة أعلاه (كانتقال الحرارة وانتقال الغاز وامتزاج الغازات) تستجيب أيضا لهذا النص نظرا لأنها حالة خاصة للعمليات الممكنة . فانتقال الحرارة من جسم ساخن إلى جسم أبرد ترافقه زيادة فى الانتروبيا الكلية لهذين الجسمين وتبلغ هذه الانتروبيا قيمة عظمى عندما تتساوى درجة حرارة الجسمين .

وبصورة مماثلة ، فإن القيمة الكلية لانتروبيا الغاز الموجود فى إناثين تزداد عندما ينتقل هذا الغاز من الإناء ذى الضغط الأكبر إلى الاناء ذى الضغط الأقل ، وتبلغ قيمة عظمى عندما يتساوى الضغط فى الاناثين . هذا ويحدث ارتفاع فى الانتروبيا أثناء امتزاج الغازات أيضا .

إن كل ما ذكرنا أعلاه لا يعنى بالطبع أن تحقيق العمليات فى الاتجاه العكسى أمر غير ممكن ، بل إن هذه العمليات (العكسية) لا يمكن أن تجرى تلقائيا ، إذ يتطلب حدوثها صرف شغل من الخارج . ويمكننا أن ننقل الحرارة من جسم إلى آخر حتى ولو كانت درجة حرارة الجسمين واحدة

فى أول الأمر . وبالإمكان تحقيق نقل الحرارة من جسم ذى درجة حرارة منخفضة إلى جسم ذى درجة حرارة أعلى حيث يزداد من جراء ذلك التباين فى درجتى حرارتهما . وكمثال على ذلك نذكر شغل آلات التبريد. بيد أن إجراء هذه العمليات يحتاج إلى صرف شغل تزداد كميته كلما ازدادت الحرارة النواجب نقلها وازداد الفرق فى درجات حرارة هذه الأجسام .

وبالمقابل ، يمكن الحصول من الجملة ، التى تجرى العمليات فيها بالاتجاه المباشر ، على شغل صالح لاستخدامه فى الخارج .

ينطبق هذا الكلام على العمليات الكيميائية أيضا . فتفاعل الايدروجين والاكسيجين المؤدى إلى تشكل الماء يمكن أن يحدث تلقائيا حيث يسمح تحقيق هذا التفاعل بالحصول على شغل بكمية مناظرة . ولكن ، إذا صرف شغل بكمية معينة ، أمكن تحقيق التفاعل العكسى ، أى تفاعل تفكك الماء إلى ايدروجين واكسيجين عن طريق التحليل بالكهرباء مثلا . هذا ويمكن بصرف شغل من الخارج ، اجراء التفاعلات الكيميائية الأخرى التى لاتسمح لها بارامتراتها الثرموديناميكية بأن تتم تلقائيا فى الظروف المعطاة . ويتم ذلك فى أغلب الأحيان اما عن طريق التحليل بالكهرباء أو أثناء التفريغ الكهربائى فى الغازات أو تحت تأثير الضوء أو عن طريق ارتفاع الضغط (حيث تتغير فى نفس الوقت ظروف إجراء التفاعل) . ومن بين العمليات المعروفة جيدا فى هذا المجال نذكر التمثيل الضوئى فى النباتات(photosynthesis)، والحصول على الصوديوم والكلور عن طريق التحليل الكهربائى لكلوريد الصوديوم المصهور ، وتحضير الالومنيوم الفلزى من أنواع البوكسيت بواسطة التحليل بالكهرباء ، واصطناع النشادر عند ضغط مرتفع وغيرها .

ينبغى أن نشير أيضا إلى ملاحظة أخرى ذات طابع عام . إذ أن سير أية عملية كيميائية أو فيزيائية وكذلك سرعة هذه العملية يتعينان بالنسبة بين تأثير عاملين هما : « القوة المحركة » للعملية (مثل الفرق بين درجات

الحرارة فى عملية انتقال الحرارة) والمقاومة الداخلية التى تقاوم بها الجملة جريان العملية أو التأثير المضاد للعوامل الخارجية* .

ولن نتعرض فى هذا الباب إلى قضية المقاومة هذه . فطريقة البحث الثرموديناميكية الصرفة لا تعطى جوابا على السؤال التالى : هل تجرى العملية فعلا ، وبأية سرعة ؟ فهى تجيب على السؤال التالى فقط : هل العملية المعنية ممكنة فى حال عدم وجود مقاومة لها ؟ فمثلا ، لقد توصلنا أعلاه إلى نتيجة مفادها أن انتقال الحرارة لايتم تلقائيا إلا من جسم ساخن إلى جسم أبرد منه . إلا أنه ينبغى أيضا كى تجرى هذه العملية فعلا أن يكون الجسمان متلامسين أو على الأقل غير منفصلين بطبقة سميكة من مادة عازلة للحرارة . فكلما ازداد العزل الحرارى الذى يقاوم العملية فى هذه الحالة ، قلت سرعة هذه العملية ، وقد لا تتم عمليا عند وجود عزل كبير . وهكذا ، فإن الاختيار النهائى لشروط إجراء العملية يجب أن يتم فى أغلب الأحيان بعد الأخذ بعين الاعتبار لتأثير هذه الشروط سواء على البارامترات الثرموديناميكية أو على سرعة العملية . (للاطلاع على سرعة التفاعلات الكيميائية انظر الباب الرابع عشر) .

بند ٧٦ — الطبيعة الإحصائية للقانون الثانى فى الثرموديناميكا : يصلح القانون الأول فى الثرموديناميكا من أجل الجمل العادية المؤلفة من عدد كبير من الجسيمات ، والجمل المؤلفة من عدد غير كبير من الجسيمات ، وكذلك من أجل الجسيمات المستقلة . أما القانون الثانى ، فيتمتع بطابع إحصائى ، وينطبق فقط على الجمل المؤلفة من عدد كبير جدا من الجسيمات وذلك لأن قوانين الإحصاء لا تطبق تطبيقا دقيقا إلا على هذه الجمل . وعند دراسة الجمل المؤلفة من عدد غير كبير جدا من الجسيمات فإن

---

* يستطيع كل جسم يقع على مستوى مائل أن يهبط فقط تلقائياً ولا يمكنه الصعود تلقائياً على هذا المستوى . أما مسألة هبوطه بالفعل وبأية سرعة ، فتتعلق بالاحتكاك الذى يقاوم الحركة .

نتائج القانون الثانى لاتطبق عليها بصورة دقيقة . هذا وإن القانون الثانى لا يسرى على الجمل المؤلفة من عدد قليل من الجسيمات .

اكتشفت لأول مرة الطبيعة الاحصائية للقانون الثانى فى الثرموديناميكا فى نهاية القرن التاسع عشر ، وذلك فى أعمال ل. بولتزمان وج . جيبس ون . بيروجوف و م . سمولوخوفسكى .

وتدل النظرية الحركية للغازات على أن مفهومى درجة الحرارة والضغط ، اللذين يلعبان دورا أساسيا فى الثرموديناميكا ، يتمتعان ، من حيث الجوهر ، بطبيعة إحصائية ، أى أنهما يعبران عن بعض الخواص ، التى تتمتع بها المادة ، والناجمة عن التأثير المشترك لعدد كبير جدا من الجسيمات . وتتعين درجة الحرارة بالطاقة الحركية المتوسطة للحركة الانتقالية ، علما بأن الطاقة الحركية للجسيمات المستقلة قد تختلف اختلافا كبيرا عن هذه القيمة . وبنفس الطريقة تماما يعبر ضغط الغاز عن الأثر الكلى لاصطدامات الجزيئات بجدران الاناء ، وهو يأخذ قيمة متوسطة بالنسبة إلى العدد الكبير من الجزيئات التى تتمتع فى لحظة الاصطدام بكميات حركة متنوعة جدا علما بأن اصطدامها بالجدار يتم تحت زوايا مختلفة . وهناك مقادير أخرى كالكثافة مثلا ، تتمتع أيضا بطبيعة إحصائية .

ولا نستطيع فى الوقت الحاضر دراسة الجمل المؤلفة من عدد كبير جدا من الجسيمات بالاعتماد على قوانين الميكانيكا العادية . إلا أنه باستخدام نظرية الاحتمال ، التى تشكل قوانينها بالاشتراك مع قوانين الميكانيكا علم الميكانيكا الاحصائية ، يمكن تعيين الاحتمال الأكبر أو الأصغر للحالة المعينة للجملة . هذا وتنطبق قوانين نظرية الاحتمال بشكل دقيق على الجمل المؤلفة من هذا العدد الكبير من الجسيمات حيث أن انحرافاتها عن هذه القوانين ضعيفة الاحتمال لدرجة أنه يمكن اعتبارها مستحيلة عمليا .

ومن وجهة النظر هذه يضع القانون الثانى فى الثرموديناميكا المعيار الذى يقاس به الاحتمال الأكبر أو الأصغر للحالات المقارنة ، وهو يثبت

أيضا أنه لا يمكن أن تحدث تلقائيا فى جملة مؤلفة من عدد كبير من الجسيمات سوى انتقالات من حالة أقل احتمالا إلى حالة أكثر احتمالا .

وهكذا ، فإن إمكانية الانتقال التلقائى للحرارة من جسم ساخن إلى جسم أبرد ، وعدم إمكانية سير العملية تلقائيا فى الاتجاه العكسى ، يمكن تفسيرهما على النحو التالى : إذا وجدت فى أحد أقسام جملة مؤلفة من جسمين درجة حرارتهما مختلفة ، جزيئات تتمتع وسطيا بطاقة حركية أكبر منها عند جزيئات القسم الآخر ، فإنه يجب بنتيجة التصادمات العشوائية ، التى تحدث بين الجزيئات ، أن يتحقق توزع متساو للطاقة الحركية المتوسطة لحركة هذه الجزيئات فى جميع عناصر الحجم ، الأمر الذى ينجم عنه تساوى درجة الحرارة . ولو جرت العملية العكسية لكان من المفروض أن تتجمع الجزيئات ذات الطاقة الحركية الأكبر ، أو كما تسمى بالجزيئات «الأسخن» ، فى قسم واحد من حجم الجملة وأن تتجمع الجزيئات «الأبرد» فى القسم الآخر. وواضح أن هذه العملية غير ممكنة بتاتا أى أنها مستحيلة عمليا .

إن إمكانية السير التلقائى لعملية امتزاج غازين ، وكذلك عدم إمكانية انفصالهما تلقائيا، يمكن تفسيرهما أيضا استنادا إلى الطبيعة الاحصائية لهاتين العمليتين . فلنتصور أنه لدينا إناء مقسوم إلى قسمين مفصولين بحاجز ويوجد فى هذين القسمين غازان مختلفان درجة حرارتهما واحدة وضغطهما واحد . فاذا رفعنا الحاجز الذى يفصل بين الغازين فإنه تبدأ عملية الانتشار المتبادل التى تؤدى بالنتيجة إلى امتزاج الغازين امتزاجا كاملا (نعتبر أن الغازين يقعان تحت الضغط العادى) . تحدث هذه العملية تلقائيا ويرافقها ازدياد فى انتروبيا الجملة . وفى الوقت الذى تجرى فيه العملية ، يتم انتقال الجملة من حالة أقل احتمالا (عندما تتجمع جزيئات النوع الواحد فى أحد أقسام الحجم ، بينما تتجمع جزيئات النوع الثانى فى القسم الآخر من الحجم) إلى حالة أكثر احتمالا (عندما تتوزع جزيئات كل نوع بصورة

متساوية فى حجم الجملة كله) . ونرى بسهولة أن العملية العكسية ، التى لو حصلت لأدت إلى تجمع جزيئات النوع الواحد فى أحد أقسام الحجم ، وجزيئات النوع الثانى فى القسم الآخر ، هى عملية ضعيفة الاحتمال لدرجة أنه يمكن اعتبارها مستحيلة عمليا .

لا يجوز إجراء مثل هذه المحاكمة عندما يكون عدد الجسيمات صغيرا .

لندرس مرة ثانية المثال السابق ولكن بالنسبة إلى الجمل الحاوية على عدد قليل من الجسيمات بحيث يوجد فى كل قسم من قسمى الإناء جزيئان فقط (على أن يكون الجزيئان من نوع واحد فى كل قسم) . فى هذه الحالة لا يجوز أن نعتبر أن احتمال عدم توزع جزيئى كل نوع توزعا متساويا فى الحجم كله بعد رفع الحاجز ضئيل جدا . حتى أنه يمكن فى لحظة ما من الزمن وبعد بلوغ التوزع المتساوى أن ينشأ وضع يكون فيه جزيئا النوع الواحد موجودين فى قسم من الإناء وجزيئا النوع الثانى فى القسم الآخر .

وفى الحالة المتوسطة (أى حالة الجمل التى لا تحوى ذلك العدد الضخم من الجسيمات ، بحيث تأخذ النتائج الإحصائية فيها صفة القوانين) لاتعتبر النتائج المستقاة من القانون الثانى فى الثرموديناميكا دقيقة جدا ولو أنها تعبر عن العلاقات بشكل صحيح كما يزداد احتمال حدوث انحرافات (تقلبات — fluctuation) مختلفة عن هذه النتائج فى لحظات منفصلة من الزمن كلما قل عدد الجسيمات الموجودة فى هذه الجملة . فكثافة غاز ما فى ظروف خارجية معلومة هى قيمة ثابتة فى حالة الجمل العادية . ولكن إذا فصلنا ذهنيا عناصر صغيرة جدا من الحجم نحتوى على عدد غير كبير جدا من الجسيمات فان الانحرافات عن الكثافة المتوسطة — تقلبات الكثافة — بالنسبة لها يجب أن تظهر فى هذه اللحظات أو تلك، ويمكن أن تزداد هذه التقلبات ويتكرر حدوثها أكثر فأكثر

كلما صغر عنصر الحجم الذى ندرسه أى كلما قل عدد الجسيمات فى الحجم المفصول .

بند ٧٧ — صياغة القانون الثانى فى الثرموديناميكا : إن القانون (أو المبدأ) الثانى فى الثرموديناميكا، كالقانون الأول، تم وضعه كقانون مسلم به يستند إلى المعلومات التجريبية التى تجمعت لدى الإنسان . أما البرهان على هذا القانون فيقوم على أن خواص الجمل الثرموديناميكية لا تتعارض معه نفسه ولا مع أية نتيجة من نتائجه . ولقد تضمنت أعمال كلوزيوس (١٨٥٠) وف. طومسون (كلفين) (١٨٥١) عرضا لهذا القانون. هذا وبالإمكان صياغة القانون الثانى بطرق مختلفة ولكنها متكافئة من حيث الجوهر.

وكصيغة أصلية مسلم بها يمكن أخذ التأكيد التالى :

لا يمكن أن تنتقل الحرارة من تلقاء ذاتها من الجسم البارد إلى الجسم الساخن . وفى عام ١٧٤٧ عبر م . اومونوسوف عن هذا القول بصيغة مختلفة بعض الشىء . وكأمر مسلم به يمكن أخذ التأكيد القائل بأنه :

من المستحيل حدوث عملية تكون النتيجة الوحيدة لها هى تحول الحرارة إلى شغل ،

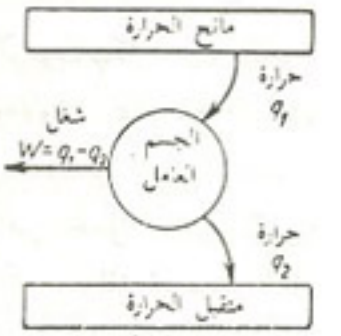
أو التأكيد على أنه :

من المستحيل بناء آلة (المحرك الأزلى من النوع الثانى) يقتصر فعلها على إنتاج شغل يتوافق معه تبريد المنبع الحرارى* .

ينبغى توضيح مغزى هذه التأكيدات . طبعا إن تحول الحرارة إلى شغل ممكن بوجه عام . فالشغل يمكن أن ينتج عند انتقال الحرارة من جسم ذى درجة حرارة عالية إلى جسم ذى درجة حرارة أخفض نظرا لأن

* غالبا ما يصاغ هذا التأكيد بشكل آخر : من المستحيل إنشاء محرك دورى ينتج شغلا ناجماً فقط عن تبريد المنبع الحرارى دون حدوث أية تغييرات فى الأجسام الأخرى .

هذه العملية يمكن أن تتم تلقائيا . وهذا يتحقق أثناء عمل أية آلة حرارية ، أى الآلة التى تنجز شغلا على حساب الحرارة الممتصة من جسم ما (مانع للحرارة) ، ولكن الحرارة q_1 التى يحصل عليها الجسم العامل فى هذه الحالة (شكل ٧٣) لا تتحول كلها إلى شغل وانما يتحول قسم منها فقط $W = q_1 - q_2$ أما القسم الآخر q_2 فينتقل إلى الجسم ذى درجة الحرارة الأخفض (متقبل الحرارة) . وعلى هذا الأساس فان عمل هذه الآلة لا يقتصر على الحصول على حرارة q_1 من مانع الحرارة وانجاز شغل W بل ويتضمن فى نفس الوقت إعطاء كمية ما من الحرارة q_2 لمتقبل الحرارة ذى درجة الحرارة الأخفض . ولو لم يكن ذلك ضروريا ، لكان من الممكن استخدام الاحتياطى الطبيعى الهائل للطاقة ، والذى يتوفر مثلا فى ماء المحيطات فى سبيل الحصول على شغل . إلا أن الحاجة فى مثل هذه الحالة إلى متقبل حرارى ذى درجة حرارة أخفض من درجة حرارة الماء فى المحيط يحد بالطبع من إمكانية هذه العملية .



الشكل (٧٣) مخطط تحول الحرارة إلى شغل .

تسمى النسبة بين كمية الشغل المنجز W وكمية الحرارة q_1 التى يحصل عليها الجسم العامل من مانع الحرارة

$$\eta = \frac{W}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} \qquad \text{(VII. 1)}$$

بالمعامل الثرموديناميكى للفعل أو المعامل الثرموديناميكى للكفاية (coefficient of efficiency). فباستخدام هذا المقدار يمكن إعطاء القانون الثانى الصيغة التالية :

إن معامل الكفاية الأعظم للآلة الحرارية لا يتعلق بطبيعة ونوع الأجسام

والمواد المشتركة فى عمل الآلة وإنما يتعلق بدرجتى حرارة مانع الحرارة ومتقبل الحرارة .

ويسمح القانون الثانى فى الثرموديناميكا بالبرهان بشكل دقيق على أن معامل الكفاية فى الدورة الثرموديناميكية الأساسية يساوى :

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

فهو يتعين بدرجتى حرارة متقبل الحرارة ومانع الحرارة ، ولا يتعلق بنوع المادة . ومن الممكن باستخدام هذه العلاقة إنشاء سلم للدرجات الحرارة لا يتعلق بنوع أية مادة ثرمومترية . وهذا ما برهن عليه ف . طومسون (كلفين) . ويتطابق هذا السلم عمليا مع السلم المبنى بالاستناد إلى قوانين الغازات المثالية .

بناء على قرار المؤتمر العام العاشر للمقاييس والأوزان (عام ١٩٥٤) يتعين السلم الثرموديناميكى الدولى بالنقطة الثلاثية للماء (البند ٩٠) التى تؤخذ كنقطة قياسية أساسية وتعتبر مساوية ٢٧٣,١٦ درجة مطلقة . وهذا يعنى أن قيمة الدرجة فى هذا السلم تساوى $\frac{١}{٢٧٣,١٦}$ من المجال الواقع بين الصفر المطلق ودرجة حرارة النقطة الثلاثية . وتسمى درجة الحرارة فى السلم الثرموديناميكى عند الحساب ابتداء من الصفر المطلق بدرجة الحرارة المطلقة أو درجة الحرارة المعبر عنها بـ °K أو °ك (درجة كلفين) ويرمز لها بالحرف T . واستنادا إلى قرارات المؤتمر العام الحادى عشر (١٩٦٠) تسمى درجة الحرارة عند الحساب ابتداء من درجة حرارة انصهار الجليد المساوية ٢٧٣,١٥° ك بالدرجة المعبر عنها بـ °C أو °م ويرمز لها بالحرف t ، حيث

$$t\ ^\circ\mathrm{C} = T\ ^\circ\mathrm{K} - 273.15$$

وإلى جانب السلم الثرموديناميكى يستخدم أيضا السلم العملى الدولى

لدرجات الحرارة (سلم التدريج المئوى) . وهو يتعين بواسطة عدد من النقاط القياسية الواقعة فى مناطق مختلفة لدرجة الحرارة (النقطة الثلاثية للماء ودرجتا انصهار الفضة والذهب والدرجات الطبيعية لغليان الأكسيجين والماء والكبريت وغيرها) . وتؤخذ قيمة الدرجة فى هذا السلم مساوية $\frac{1}{100}$ من مجال درجات الحرارة الواقع بين نقطة انصهار الجليد (0 °C) ونقطة غليان الماء (100 °C) علما بأن هاتين النقطتين تتعينان عند الضغط العادى وبالنسبة للماء ذى التركيب النظائرى العادى . هذا وتنطبق عمليا قيمة الدرجة فى هذا السلم مع قيمتها فى السلم الثرموديناميكى .

تؤخذ درجة حرارة النقطة الثلاثية للماء فى هذا السلم مساوية +٠,٠١° م . وطالما أن القيمتين العدديتين لدرجة الحرارة فى كلا السلمين (الثرموديناميكى والعلمى) متطابقتان فى حدود الدقة العادية للقياس لذا تفضل الإشارة إلى نوع السلم المستخدم فقط فى الحالات التى يكون هذا التحديد فيها أمرا أساسيا . وفى الأعمال التجريبية يجرى تعيين درجة الحرارة عادة باستخدام السلم العملى (السلم المئوى) .

بند ٧٨ — الأنتروبيا : إن الحرارة ، كالشغل ، (انظر الصفحة٢٣٥) يمكن تعيينها بمقدارين هما : عامل الشدة ، وعامل السعة . وعامل الشدة فى عمليات انتقال الحرارة هو درجة الحرارة ذلك لأن إمكانية واتجاه الانتقال التلقائى للحرارة من جسم إلى آخر يتعلقان فقط بالنسبة بين درجتى حرارتيهما . أما فى حالة العمليات الجارية عند درجة حرارة ثابتة ، فان كمية الحرارة المنتقلة q يجب أن تساوى ناتج عامل الشدة (درجة الحرارة T) بعامل السعة الذى يمكن أن يعبر عنه ، على ما يبدو ، بالمقدار q/T (يسمى هذا المقدار بالحرارة المختزلة reduced heat) وفى حالة العمليات العكوسة لايتعلق هذا المقدار بطريق الانتقال ، وإنما يتعين كليا بالحالتين الابتدائية والنهائية للجملة .

فى منتصف القرن التاسع عشر أثبت كلوزيوس بالاستناد إلى القانون

الثانى فى الثرموديناميكا أنه يوجد مقدار (دالة ثرموديناميكية) يعتبر دالة حالة ويساوى تغيره الحرارة المختزلة للجملة ، وذلك فى حالة انتقال الحرارة العكوس والمتساوى الدرجة. يسمى هذا المقدار بالانتروبيا ويرمز له بالحرف S . وبناء على ما سبق يكون لدينا من أجل عملية انتقال الحرارة العكوسة والمتساوية الدرجة :

$$\Delta S = \frac{q}{T} \qquad \text{(VII.2)}$$

ويكون من أجل الانتقال العكوس لكمية متناهية فى الصغر من الحرارة δq :

$$dS = \frac{\delta q}{T} \qquad \text{(VII.3)}$$

إن الانتروبيا دالة حالة وبالتالى يعبر عن تغيرها المتناهى فى الصغر بتفاضل كامل dS .

يتعلق تغير الانتروبيا فى عملية ما بالحالتين الابتدائية والنهائية ولا يتعلق بطريق الانتقال .

ويتعين تغير الانتروبيا ΔS الحاصل أثناء الانتقال من حالة ما 1 إلى الحالة 2 بالمعادلة

$$\Delta S = S_2 - S_1 \qquad \text{(VII.4)}$$

ولقد رأينا فى معادلة المبدأ الأول (VI.10)

$$\delta q = dU + \delta W$$

أن δq و δW لا يعتبران تفاضلين كاملين . فاذا قسمنا هذه العلاقة على T وجدنا من أجل العمليات العكوسة :

$$\frac{\delta q}{T} = dS = \frac{dU + \delta W}{T} \qquad \text{(VII.5)}$$

حيث تكون فيها dS تفاضلا كاملا . إذن فدرجة الحرارة المطلقة هى قاسم تكامل المعادلة (VI.10) . ونحصل من المعادلة (VII.5) على :

$$dU = T\,dS - \delta W \qquad \text{(VII.6)}$$

وهذه المعادلة هى التعبير التحليلى عن القانونين الأول والثانى وذلك من أجل العمليات العكوسة . وطالما أن dU و dS تفاضلان كاملان ، لذا فان δW لا تتعلق هنا (أى فى الظروف العكوسة) بالطريق أيضا .

ويكون تعيين ΔS فى حالة العمليات العكوسة المتساوية الدرجة أبسط ما يمكن . فبناء على المعـادلة (VII.2) ، يساوى تغير الانتروبيا فى العمليات العكوسة المتساوية الدرجة الأثر الحرارى للعملية مقسوما على درجة الحرارة المطلقة . فبمعرفة أن حرارة انصهار الجليد فى الدرجة صفر مئوية هى $L_{mel} = 1436.3$ cal/mole يسهل تعيين أن ازدياد الانتروبيا أثناء انصهار الجليد عند درجة الحرارة المذكورة هو $\Delta S = 1436.3/273.15 = 5.2583$ cal/degree-mole (يعبر عادة فى الأعمال الفيزيائية الكيميائية عن الانتروبيا بالكالورى / درجة · مول ، وغالبا ما تسمى هذه الوحدة اختصارا بالوحدة الانتروبية ويرمز لها بالرمز e.u.) .

بند ٧٩ ــ العمليات اللاعكوسة : (irreversible processes) :
كما أشرنا فى البند ٦٦ ، فان العمليات العكوسة تمر بالتتابع خلال عدة حالات توازن . كما أن السير التلقائى للعملية مرتبط دوما بكون هذه العملية لاعكوسة . ومن الوجهة الثرموديناميكية ، تطلق تسمية العمليات اللاعكوسة على العمليات التى لا يمكن بعد حدوثها أن تعاد الجملة إلى حالتها الأصلية دون أن تبقى تغيرات ما فيها أو فى الوسط المحيط . فانتقال الحرارة من جسم ساخن إلى جسم بارد عملية لاعكوسة ، ويستحيل اجراؤها فى الاتجاه العكسى دون أن يصرف شغل على ذلك . ومن السهل البرهان على أن سير بعض العمليات البسيطة اللاعكوسة يرافقه فى الجمل المعزولة ازدياد فى انتروبيا الجملة . وسنبين مثلا أن انتقال الحرارة من جسم ساخن إلى بارد يرافقه ازدياد فى الانتروبيا .

لندرس جملة معزولة مؤلفة من جسمين A و B لكل منهما

درجة حرارة مختلفة (T_A و T_B) ، ولنفرض أن $T_A > T_B$. ولنجعل هذين الجسمين يتلامسان مع بعضهما البعض ولنفرض أن كمية ما q من الحرارة قد انتقلت من الجسم A إلى الجسم B علما بأنه لم تحدث أية تغيرات أخرى فى الجملة . ولنفرض أن هذه الكمية q من الحرارة قليلة جدا بحيث أن درجتى حرارة الجسمين تبقيان ثابتتين عمليا . فهذا الانتقال يسبب تغيرا فى انتروبيا الجسم A مساويا $S_{2,A} - S_{1,A} = -q/T_A$ بينما يساوى تغير انتروبيا الجسم B $S_{2,B} - S_{1,B} = q/T_B$. أما التغير الكلى لانتروبيا الجملة فيساوى مجموع هذين التغيرين أى :

$$S_{2,A} - S_{1,A} + S_{2,B} - S_{1,B} = \frac{q}{T_B} - \frac{q}{T_A} = \frac{q\,(T_A - T_B)}{T_A\,T_B}$$

وبما أن $T_A > T_B$ حسب الشرط الوارد أعلاه ، لذا فان القسم الأيمن من المعادلة ، وبالتالى قسمها الأيسر ، أكبر من الصفر . ومن الممكن كتابة القسم الأيسر من المعادلة على الشكل التالى $(S_{2,A}+S_{2,B})-(S_{1,A}+S_{1,B})$ وهذا يعنى أن القسم المذكور يعبر عن التغير الكلى لانتروبيا الجملة الذى يساوى الفرق بين انتروبيا الجملة المؤلفة من الجسمين A و B بعد العملية ($S_{2,A} + S_{2,B}$) وانتروبيا ($S_{1,A} + S_{1,B}$) الجملة نفسها قبل العملية . اذن ، فانتقال الحرارة من الجسم الساخن إلى الجسم البارد فى الجمل المعزولة يرافقه ازدياد فى انتروبيا الجملة .

ويمكن البرهان أيضا على أن انتقال الغاز من الإناء ذى الضغط الأكبر إلى الإناء ذى الضغط الأصغر يرافقه دائما فى الجمل المعزولة ازدياد فى انتروبيا الجملة ، وينطبق هذا القول على العمليات اللاعكوسة الأخرى التى تجرى فى الجمل المعزولة أيضا .

ويثبت القانون الثانى فى الثرموديناميكا أنه فى أية دورة تتضمن عمليات لاعكوسة يكون :

$$\int \frac{\delta q}{T} < 0 \qquad \text{(VII.7)}$$

وهذا لا يعنى أبدا أن تغير الانتروبيا فى دورة تتضمن عمليات لاعكوسة لا يساوى الصفر .فالانتروبيا دالة حالة وتغيرها لا يتعلق بظروف إجراء العملية وخاصة بعكوسيتها . فإذا عادت الجملة إلى حالتها الأصلية ، وهذا هو شرط العملية المغلقة، فان انتروبيتها تأخذ دوما القيمة الأصلية، وبالتالى فان تغير الانتروبيا يساوى الصفر. بيد أن حرارة العملية تتعلق بظروف إجرائها، وإن عدم المساواة فى المعادلة (VII.7) يعنى أن المعادلة (VII.3) لا تصلح فى العملية اللاعكوسة ، ويستعاض عنها بالعلاقة التالية :

$$dS > \frac{\delta q}{T} \qquad \text{(VII.8)}$$

بند ٨٠ – علاقات عامة : يمكن جمع المعادلتين (VII.3) (VII.8) بعلاقة* ترمز إلى الحالة العامة ، التى تشمل العمليات العكوسة واللاعكوسة :

$$dS \geqslant \frac{\delta q}{T} \qquad \text{(VII.9)}$$

وينتج من وضع هذه العلاقة فى المعادلة (VI.6) ما يلى :

$$dU \leqslant T\,dS - \delta W \qquad \text{(VII.10)}$$

فى هذه المعادلات لاتتعلق dU و dS بعكوسية أو لاعكوسية العملية (U و S دالتا حالة) غير أن الشغل δW يتعلق بذلك . فالشغل المنجز من قبل الجملة يكون أكبر ما يمكن عندما تكون العملية عكوسة . وهذا هو الشغل الأعظم W_{max} . وتعود إشارة المساواة فى المعادلة (VII.10) إلى هذه الشروط بالذات . وفى العمليات اللاعكوسة يكون الشغل المنجز من قبل الجملة أقل دوما من الشغل الأول ($W<W_{max}$) . هذا ويمكن استخدام العلاقة $W/W_{max}\leqslant 1$ كمقياس للاعكوسية العملية .

---

* تفيد الإشارة إلى أنه ينتج من العلاقة (VII.9) بالنسبة إلى العمليات المتساوية الحرارة ما يلى :

$$T\,\Delta S \geqslant q \qquad \text{(VII. 9a)}$$

إذا أنجز الشغل مقاومة الضغط الخارجى فقط (أو نتج على حسابه فقط) فان $\delta W = p\,dV$. فى هذه الحالة نحصل من المعادلة (VII.10) على ما يلى :

$$\boxed{dU \leqslant T\,dS - p\,dV} \qquad \text{(VII. 11)}$$

ونجد بمفاضلة المعادلة (VI.1) :

$$dH = dU + p\,dV + V\,dp \qquad \text{(VII.12)}$$

فاذا أبدلنا هنا قيمة dU المأخوذة من المعادلة (VII.11) ، وجدنا بعد الاختصار أن :

$$\boxed{dH \leqslant T\,dS + V\,dp} \qquad \text{(VII. 13)}$$

وتعود إشارة المساواة فى العلاقات من (VII.9) إلى (VII. 13) إلى التوازنات والعمليات العكوسة . أما إشارة اللامساواة فتعود إلى العمليات اللاعكوسة .

تدل العلاقتان (VII.10) و (VII.11) على أن الشغل ، الذى يمكن أن تقوم به الجملة ، هو أكبر ما يمكن فى العمليات العكوسة ، ويسمى بالشغل الأعظم W_{max} . ولقد توصلنا فى البند ٦٧ إلى نتيجة مماثلة بالنسبة إلى الحالة الخاصة لتمدد الغازات المثالية .

ينتج من العلاقة (VII.9) أن تغير الانتروبيا فى العمليات الاديباتية (أى عندما $\delta q = 0$) يوافق العلاقة :

$$\boxed{dS \geqslant 0} \qquad \text{(VII. 14)}$$

وعلى هذا ، فان انتروبيا الجملة فى أية جملة معزولة (لا تحدث فيها سوى العمليات الاديباتية) تحافظ على قيمة ثابتة ($dS = 0$) عندما تتم فى الجملة عمليات عكوسة فقط ، فى حين أنها تزداد ($dS > 0$)

عند أية عملية لا عكوسة . إذن ، فى الجمل المعزولة يرافق أية عملية تلقائية ازدياد فى الانتروبيا . وتجرى العملية تلقائيا إلى أن تنتقل الجملة إلى حالة توازنية تبلغ قيمة الانتروبيا فيها القيمة العظمى فى هذه الظروف ، وهذا يعنى أنه فى التوازن الثابت يجب أن يتحقق الشرط التالى :

$$\left.\begin{aligned} dS &= 0 \\ d^2S &< 0 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII.15)}$$

ويجب التأكيد على أن هذه النتيجة الهامة تنطبق فقط على الجمل المعزولة أى على الجمل ، التى تكون فيها U و V ثابتتين والجمل التى تتمتع بقيمة ثابتة لكل من H و p .

بند ٨١ ـ الأنتروبيا والإحتمال الثرموديناميكى للجملة : إن إثبات الطبيعة الإحصائية للقانون الثانى مكن بولتزمان (١٨٩٦) من تحديد المعنى الإحصائى للانتروبيا .

من الممكن البرهان على أن :

$$S = k \ln P_{th} \qquad \text{(VII.16)}$$

حيث k ثابت بولتزمان $\left(k = \frac{R}{N_A}\right)$ و P_{th} الاحتمال الثرموديناميكى لحالة الجملة .

وهذه العلاقة الهامة هى من العلاقات الأساسية فى الثرموديناميكا الإحصائية الحديثة .

لقد أتاح تطور الثرموديناميكا الإحصائية إمكانية حساب انتروبيا مختلف المواد ، وذلك بالاعتماد على معطيات البناء الداخلى التى تعبر عن حركة مختلف الجسيمات المكونة للمادة . وتبين الثرموديناميكا الإحصائية أن الانتروبيا يمكن أن تتألف من مجموع المكونات العائدة لمختلف أشكال حركة الجسيمات . ولقد اتفق على تجميع هذه المكونات حسب نوع حركة الجسيمات مع الأخذ بأنواع الانتروبيا التالية : انتروبيا الحركة الانتقالية

للجزيئات S_{tr} وانتروبيا الحركة الدورانية للجزيئات S_{rot} وانتروبيا الحركة الدورانية للذرات والمجموعات الذرية الموجودة فى الجزىء $S_{in.rot}$ (انتروبيا الدوران الداخلى) وانتروبيا الحركة الاهتزازية للذرات والمجموعات الذرية الموجودة فى الجزىء S_{vib} وانتروبيا حركة الالكترونات S_{el}. وعلى هذا الأساس ، فان الانتروبيا يمكن اعتبارها كمجموع المكونات التالية* :

$$S = S_{tr} + S_{rot} + S_{in.rot} + S_{vib} + S_{el} \qquad \text{(VII. 17)}$$

ويمكن اعتبار بعض هذه المكونات مؤلفا من مجموع مكونات أخرى خاصة به . فمثلا S_{vib} ، عبارة عن مجموع مكونات تعود إلى أنواع مختلفة من الاهتزازات .

تتعلق الانتروبيا بجميع أنواع حركة الجسيمات الموجودة فى الجزىء . وتزداد الانتروبيا فى كل مادة أثناء جميع العمليات الناجمة عن حركة الجسيمات (كالتبخر والانصهار وتمدد الغاز والانتشار وغيرها) ، كما تزداد الانتروبيا عندما تضعف الروابط بين الذرات فى الجزيئات أو تتحطم هذه الروابط أى عند تفكك الجزيئات إلى ذرات أو مجموعات ذرية . وعلى العكس من ذلك ، فان الانتروبيا تتناقص كلما ازدادت متانة الروابط .

وتبين الثرموديناميكا الإحصائية أن الانتروبيا ليست وحدها التى تتعلق بتركيب وخصائص البناء الداخلى للمادة وظروف وجودها ، بل هناك دوال ثرموديناميكية أخرى مثل U ، H ، F ، G (انظر البند ٨٢) تتعلق بذلك أيضا . فباستخدام الطريقة الثرموديناميكية نكون فى الحقيقة قد عبرنا فى هذه الدوال عن جميع الخصائص المذكورة بشكل جماعى دون أن ندرس تأثير كل خاصة لوحدها على العملية المدروسة . هذا ولا تزال المعلومات المتوفرة عاجزة فى أكثر الأحيان عن تحقيق هذه الفكرة الأخيرة حتى من أجل أبسط العمليات .

---

* عند دراسة العمليات الكيميائية العادية لاتؤخذ بعين الاعتبار مكونات الإنتروبيا المتعلقة بحالة النوى الذرية (الاثر الفى) والاثر النظائرى .

تسمح الثرموديناميكا الإحصائية بحساب قيم الدوال S_T و $H_T - H_0$ و $G_T - H_0$ و C_p وغيرها . ولا تزال هذه الحسابات ممكنة فقط من أجل الغازات والمواد ذات الجزيئات غير المعقدة . وتعتمد هذه الحسابات على معطيات بناء الجزيئات (كالمسافات بين الذرات وغيرها) وعلى معطيات الأطياف . هذا وإن تعقيد الحسابات والجهد الكبير الذى تتطلبه قد جعلا من الصعب جدا فى السابق استخدام هذه الطريقة ، بيد أن تطور التكنيك الحسابى واستعمال الآلات الالكترونية الحاسبة ساعدت على التغلب على الصعوبات المذكورة ، ففى الوقت الحاضر يتم الحصول على عدد كبير من المعطيات الجديدة بهذه الطريقة ولا سيما من أجل درجات الحرارة العالية .

قد يؤدى عدم تطبيق القانون الثانى فى الثرموديناميكا تطبيقا دقيقا إلى التوصل إلى نتيجة خاطئة من حيث المبدأ . فبناء على القانون الثانى لا تتغير الانتروبيا فى جميع العمليات العكوسة الجارية فى جملة معزولة ، فى حين أنها تزداد فقط فى العمليات اللاعكوسة . ولهذا فانه عندما يكون سير العمليات اللاعكوسة أمرا غير مستبعد فان انتروبيا جملة كهذه لا يمكن إلا أن تزداد ، ويجب أن ترافق هذا الازدياد تسوية تدريجية لدرجة حرارة أقسام الجملة المختلفة . وإذا اعتبرنا الكون بأكمله جملة معزولة (لا تدخل فى أى تفاعل مع وسط آخر) أمكن استنتاج أن ازدياد الانتروبيا يجب أن يؤدى فى النهاية إلى تساو كامل فى درجة حرارة أجزاء الكون كلها ، الأمر الذى يعنى من وجهة النظر هذه استحالة حدوث أية عملية من العمليات ، وبالتالى « الموت الحرارى للكون » . فهذه النتيجة ، التى صاغها كلوزيوس لأول مرة فى منتصف القرن التاسع عشر ، هى نتيجة مثالية وذلك لأن القول بنهاية وجود الكون (أى « فناء الكون ») يتطلب الاعتراف بنشوئه أيضا . أما الطبيعة الإحصائية للقانون الثانى فى الثرموديناميكا فلا تسمح باعتباره قانونا عاما يطبق على جميع الجمل مهما كانت أبعادها . ولا يجوز أيضا التأكيد بأن القانون الثانى

يطبق على الكون ككل ذلك لأنه من الممكن أن تجرى فى الكون عمليات طاقية (كالتحولات النووية المختلفة مثلا) لا يمكن أن تسرى عليها آليا طريقة البحث الثرموديناميكية . فى أنواع معينة من العمليات الكونية لا يحدث تساو فى درجات الحرارة وإنما يزداد الفرق بين هذه الدرجات .

وفى فترة المئة عام تقريبا ، التى مرت منذ أن صاغ كلوزيوس النتيجة المذكورة أثبت علماء مختلفون (م. سمولوخوفسكى وفان — دير — فالس وغيرهما) عدم صحتها من جميع الوجوه . هذا وقد دحض انجلز فى كتابه « ديالكتيك الطبيعة » فكرة الموت الحرارى وذلك من وجهة نظر فلسفية .

بند ٨٢ــالدوال المميزة والجهود الثرموديناميكية : تطلق تسمية الدالة المميزة على دالة لحالة الجملة يمكن بواسطتها أو بواسطة مشتقاتها التعبير عن الخواص الثرموديناميكية للجملة بشكل واضح . وأكثر الدوال المميزة استخداما فى الثرموديناميكا هى الدوال الخمس التالية : ١ — الجهد المتساوى الضغط والحرارة ، ٢ — الجهد المتساوى الحجم والحرارة ، ٣ — الطاقة الداخلية ، ٤ — الانثالبيا ، ٥ — الانتروبيا .

تطلق على الدوال الأربع الأولى تسمية مشتركة هى الجهود الثرموديناميكية . وعلى كل حال فإن هذه التسمية تستخدم فى أكثر الاحيان بمعنى أضيق إذ ترمز إلى الجهدين المتساوى الحرارة أو إلى الجهد الأول منهما فقط .

فى حالة العمليات الجارية عند درجة حرارة ثابتة يمكن من أجل التغير النهائى أن نحصل من المعادلة (VII. 10) على :

$$W \leqslant T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1)$$

أو

$$W \leqslant (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2) \quad (\text{VII .18})$$

وهنا ، كما فى السابق ، تعود إشارة المساواة إلى العملية العكوسة وتعين ، بالتالى ، قيمة الشغل الأعظم W_{max} . وتدل العلاقة الأخيرة على أن الشغل الأعظم للعملية W_{max} فى الظروف المتساوية الحوارة يساوى

الفرق بين قيمتى الدالة ($U - TS$) فى الحالتين الابتدائية والنهائية للجملة .

تلعب الدالة ($U - TS$) دورا كبيرا أثناء دراسة التوازن فى العمليات المتساوية الحرارة . وتسمى بطاقة هلمهولتز ، ويرمز إليها بـ A :

$$\boxed{A = U - TS} \qquad \text{(VII. 19)}$$

وعندئذ ، يكون من أجل كل عملية متساوية الحرارة

$$\left.\begin{aligned} dA &= dU - TdS \\ \Delta A &= \Delta U - T\Delta S \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII. 20)}$$

أما الشغل الأعظم فى العملية المتساوية الحرارة فيساوى :

$$W_{max} = -\Delta A \qquad \text{(VII. 21)}$$

تعين تغيرات الانتروبيا ، كما رأينا ، اتجاه ونهاية سير العمليات التلقائية فى الجمل المعزولة . وكذلك فان الدالة الجديدة هذه تعين هاتين الخاصيتين فى الجمل الموجودة عند درجة حرارة وحجم ثابتين .

وهناك دالة أخرى شبيهة بطاقة هلمهولتز ، وتعين اتجاه ونهاية السير التلقائى للعمليات فى الجمل الموجودة عند درجة حرارة وضغط ثابتين . وتسمى هذه الدالة بطاقة جيبس* ويرمز إليها بـ G وتتعين بالعلاقة التالية:

$$\boxed{G = H - TS} \qquad \text{(VI. 22)}$$

أو بما يماثلها

$$G = U - TS + pV \qquad \text{(VII. 23)}$$

* يصادف فى المراجع العلمية تسميات ورموز مختلفة لهاتين الدالتين. فمثلا ، كان هذان الجهدان (A ، G) يسميان بالطاقة الحرة (على أن تضاف أحياناً إلى هذه التسمية العبارة التالية : « عند حجم ثابت » أو « تحت ضغط ثابت » . وفى الوقت الحاضر ينصح باستعمال التسميتين التاليتين : طاقة هلمهولتز وطاقة جيبس وكذلك الرمزين الموافقين لها بالترتيب :
$A = U - TS$, $G = H - TS$

و

$$G = A + pV \qquad \text{(VII. 24)}$$

حيث أن علاقة G بالدالة A كعلاقة الانثالبيا H بالطاقة الداخلية U .

وتكون العلاقة $\Delta G = \Delta A + \Delta(pV)$ صحيحة من أجل أية عملية .

وينتج من هنا بالنسبة للعملية الايسوبارية :

$$\boxed{\Delta G = \Delta A + p\Delta V} \qquad \text{(VII. 25)}$$

ولاية عملية متساوية الحرارة :

$$\left.\begin{aligned} dG &= dH - TdS \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII. 26)}$$

ويسمى المقدار

$$W'_{max} = -\Delta G \qquad \text{(VII. 27)}$$

بالشغل الأعظم المفيد فى العملية المتساوية الحرارة .

ونجد استنادا إلى المعادلتين (VII. 21) و (VII. 25) أن :

$$\boxed{W'_{max} = W_{max} - p\Delta V} \qquad \text{(VII. 28)}$$

أى أن الشغل الأعظم المفيد W'_{max} يساوى الشغل الاعظم W_{max} مطروحا منه الشغل المنجز ضد الضغط الخارجى .

وبالنظر إلى التشابه التام فى خواص الجهدين المتساوي الحرارة A و G فاننا سندرسهما فى المستقبل جنبا إلى جنب .

يتعين التفاضلان الكاملان لهاتين الدالتين بالعلاقتين :

$$dA = dU - TdS - SdT \qquad \text{(VII. 29)}$$

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \qquad \text{(VII. 30)}$$

فاذا بدلنا فيهما dU بقيمتها من المعادلة (VII. 11) حصلنا على:

$$dA \leqslant -SdT - pdV \qquad \text{(VII. 31)}$$

$$dG \leqslant -SdT + Vdp \qquad \text{(VII. 32)}$$

وهنا ، كما فى السابق ، تعود إشارة المساواة إلى التوازنات والعمليات العكوسة بينما تعود إشارة عدم المساواة إلى العمليات اللاعكوسة . وتدل هاتان العلاقتان على أنه من أجل العمليات المتساوية الحجم والحرارة، أى عندما $dV = 0$ و $dT = 0$ ، يكون

$$dA \leqslant 0 \qquad \text{(VII. 33)}$$

ويكون من أجل العمليات المتساوية الضغط والحرارة، أى عندما $dp = 0$ و $dT = 0$:

$$dG \leqslant 0 \qquad \text{(VII. 34)}$$

ينتج من ذلك أنه

فى الجمل الموجودة عند حجم ودرجة حرارة ثابتين لا تجرى تلقائيا سوى العمليات التى يرافقها انخفاض فى A علما بأن نهاية سير هذه العمليات ، أى شرط التوازن ، هى بلوغ الدالة A قيمة صغرى ما فى الظروف المعطاة ، أى الشرط :

$$\left.\begin{aligned} dA &= 0 \\ d^2A &> 0 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII. 35)}$$

وفى الجمل الموجودة عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين لاتجرى تلقائيا سوى العمليات التى يرافقها انخفاض فى G علما بأن نهاية سير هذه العمليات ، أى شرط التوازن ، هى بلوغ الدالة G قيمة صغرى ما فى الظروف المعطاة ، أى الشرط :

$$\left.\begin{aligned} dG &= 0 \\ d^2G &> 0 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VI. 36)}$$

إن كل هذا لا يعنى ، بالطبع ، أن العمليات التى يرافقها ازدياد فى G لا يمكن حدوثها عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين . إلا أن هذه العمليات تحدث فقط كلما تم الحصول على شغل من الخارج ، كأن يتم ذلك مثلا عن طريق التحليل بالكهرباء أو بواسطة التفريغ الكهربائى فى الغازات (الأمر الذى يحتاج إلى صرف طاقة كهربائية فى كلتا الحالتين) أو بتأثير الضوء فى التفاعلات الكيميائية الضوئية . ونذكر على وجه الخصوص أن التمثيل الضوئى فى النباتات يحدث بهذا الشكل .

هذا وتتعين إمكانية السير التلقائى للعملية وكذلك حالة التوازن فى الجمل الموجودة فى ظروف أخرى بالتغير الذى يطرأ على مقادير ثرموديناميكية أخرى .

بند ٨٣ – حول التوازن : تعرف حالة التوازن بأنها الحالة الثرموديناميكية للجملة، التى لا تتغير مع الزمن، علما بأن عدم التغير هذا لايتوقف على حدوث أية عملية خارجية . وبالطبع ، فان عدم التغير مع الزمن يعود إلى الظروف الخارجية الثابتة التى توجد فيها الجملة ذلك لأن تغير هذه الظروف قد يؤدى إلى انزياح التوازن بهذه الدرجة أو تلك.

يتعلق دائما وضع التوازن بالظروف الخارجية . وبما أن الظروف الخارجية لا يمكن أن تبقى بدون تغير ، لذا فان التوازن سينزاح أو يختل عاجلا أم آجلا . فكل توازن هو وقتى ونسبى ، ولا يوجد سكون مطلق وتوازن غير مشروط . فقد تسعى حركة ما إلى التوازن بينما يعرقل مجموع الحركة التوازن مرة أخرى .

توجد أشكال مختلفة لحالات التوازن . وسنتوقف هنا عند الحالة الهامة بالنسبة لموضوع كتابنا هذا الا وهى حالة التوازن المستقر .

تكون جميع الحالات القريبة من التوازن المستقر أقل استقراراً منه، حيث أن الانتقال إليها من حالة التوازن المستقر يتوقف دوما على ضرورة انجاز شغل من الخارج .

إن أى تأثير متناه فى الصغر وموافق للظروف المتوفرة أثناء التوازن المستقر يسبب تغيرا متناهيا فى الصغر فى حالة الحملة. ولا يستطيع هذا التأثير أن يسبب حدوث عمليات لا عكوسة . فلدى انقطاع هذا التأثير تسعى الحملة من جديد للعودة إلى حالتها السابقة .

ومن صفات التوازن المستقر أن الاقتراب منه ممكن مبدئيا باتجاهين متعاكسين .

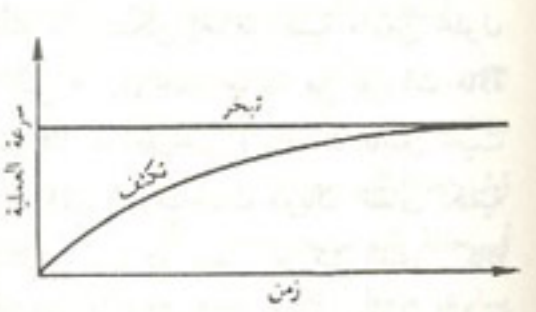
وتدل الميكانيكا الإحصائية على أن :

الحالة التوازنية ، التى تسعى إليها ، بناء على المبدأ الثانى فى الترمو ديناميكا ، كل جملة ثرموديناميكية هى الحالة الأكثر احتمالا من أية حالة أخرى قريبة منها فى هذه الظروف .

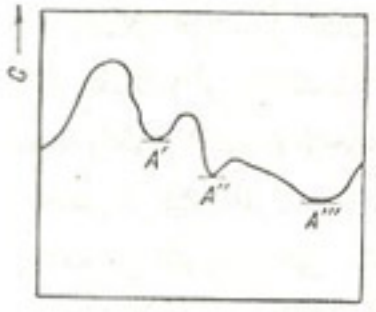
والتوازن المستقر ذو طبيعة دينامية . فالسبب فى استمرار بقاء الحالة التوازنية مع الزمن لا يعود إلى انتهاء أو توقف العملية بل يعود إلى سير هذه العملية فى اتجاهين متعاكسين فى آن واحد وبسرعة واحدة . إذن فتساوى سرعتى العمليتين المباشرة والعكسية هو السبب فى بقاء الجملة بدون تغير مع الزمن (عند عدم تغير الظروف الخارجية) .

فمثلا ، عندما يتبخر السائل فى ظروف خارجية ثابتة فان عدد الجزيئات ، التى تنفصل عن سطحه فى وحدة الزمن ، ثابت . أما عدد الجزيئات التى تتكاثف بشكل عكسى من البخار إلى السائل فيتعلق بتركيز البخار حيث يزداد هذا التركيز كلما ازداد التبخر . فبارتفاع تركيز البخار تقترب سرعة العملية العكسية من سرعة العملية المباشرة (الشكل ٧٤) . ويتحقق التوازن عندما تتساوى السرعتان . ففى حالة التوازن المستقر بين السائل وبخاره يكون عدد الجزيئات ، التى تخرج من السائل وتتحول إلى بخار ، مساويا عدد الجزيئات التى تتكاثف من بخار إلى سائل فى نفس الفترة من الزمن .

يسمى أيضا التوازن المستقر بالتوازن الحقيقى . وللاختصار يقتصر غالبا على تسميته بالتوازن . وفى كتابنا هذا يقصد دائما بهذه التسمية المختصرة التوازن المستقر (الحقيقى) . وعندما يدور الكلام حول التوازنات الكيميائية فانه يقصد بذلك عادة التوازنات المستقرة فقط .



الشكل (٧٤) بلوغ التوازن أثناء تبخر السائل .



الشكل (٧٥) تغير الجهد الايسوبارى فى عملية اختيارية .

لنعود الآن إلى شروط التوازن حيث نعبر عنها من خلال تغيرات الدوال المميزة . وسنقتصر دراستنا على دالة واحدة فقط هى الجهد الايسوبارى ، ذلك لأن جميع المحاكمات والنتائج الواردة هنا تصلح تماما من أجل جميع الدوال الأخرى .

لنفرض أن المنحنى (الشكل ٧٥) يمثل علاقة الجهد الايسوبارى بتغيرات ما فى ظروف وجود الجملة . أما الشرط العام للتوازن المحدد بالعلاقة $dG = 0$ فيراعى فى جميع النقاط التى ترمز إلى القيم الصغرى والعظمى . وهذا واضح على الشكل بالمماسات الأفقية . ويتعين الفرق بينهما بقيمة المشتق الثانى الذى يجب أن يكون موجبا فى نقاط النهايات الصغرى ($d^2G > 0$) وسالبا فى نقاط النهايات العظمى ($d^2G < 0$) .

وتعبر النهايات الصغرى على المنحنى المذكور عن التوازن المستقر .

أما السبب فى أن نقاط النهاية الصغرى (A' و A'' و A''') توافق التوازن المستقر فيعود إلى أن أى انحراف قليل عنها يؤدى إلى

ازدياد الجهد الايسوبارى أى أنه مرتبط بانجاز شغل من الخارج . ولدى انقطاع التأثير تسعى الجملة إلى العودة إلى الحالة السابقة نظرا لأن ذلك يرافقه انخفاض فى الجهد ، وبالتالى فان مثل هذه العملية تستطيع السير تلقائيا .

ونذكر على سبيل المثال أنه من الممكن إضافة كمية ما من محلول أكثر تخفيفا (أو من المذيب النقى) إلى جملة مؤلفة من بلورات مادة معينة ومحلولها المشبع وموجودة عند درجة حرارة وضغط ثابتين حيث ينخفض تركيز المحلول من جراء ذلك ، وسيحدث ذوبان تلقائى لكمية إضافية من البلورات حتى يتشكل محلول ذو نفس التركيز الذى كان قبل هذه الإضافة . وبالمقابل فان إضافة كمية ما من محلول مفرط التشبع (supersaturated) تؤدى إلى انفصال المادة المذابة عن المحلول ، ويستمر هذا الانفصال حتى يتحقق التركيز السابق .

ننتقل الآن إلى مسألة اختلاف درجة استقرار حالات التوازن .

ان اختلاف درجة استقرار الحالة فى الجمل الثرموديناميكية توافقه مستويات مختلفة لوضع النهاية الصغرى على منحنى الشكل ٧٥ . فالحالة التى توافق اخفض وضع للنهاية الصغرى (A''') تكون من الناحية الثرموديناميكية أكثر ثباتا من الحالتين الموافقتين لوضع أعلى للنهاية الصغرى (A و A'') ، كما أن الانتقال من الوضع الأول إلى الوضعين الآخرين يتطلب صرف شغل ما . ولهذا فان الحالة A''' هى الحالة الأكثر ثباتا فى هذه الظروف التى توجد فيها الجملة . هذا وتتمتع الجملة فى الحالتين A' و A'' بثبات ثرموديناميكى أقل .

ان درجة ثبات مختلف الحالات فى الجمل الفيزيائية الكيميائية يمكن أن تكون متباينة جدا . وتسمى الحالات ، التى تتمتع بثبات نسبى غير كبير بالحالات شبه المستقرة (metastable) . وكأمثلة مألوفة على الحالات شبه المستقرة نذكر حالة البخار المفرط التشبع والمحلول

المفرط التشبع وكذلك السائل المفرط البرودة (supercooled liquid) وغيرها . إذ يمكن الانتقال من هذه الحالات إلى حالات أكثر ثباتا بواسطة مؤثرات ضعيفة جدا . فمثلا يمكن أن يتم تبلور المادة المذابة من محلول مفرط التشبع باضافة بلورة صغيرة من هذه المادة إلى المحلول .

تستطيع المواد الموجودة فى حالة شبه مستقرة أن تحافظ على توازن حقيقى (دينامى) بين مختلف أجزاء الجملة . فالماء المفرط البرودة مثلا يوجد فى توازن دينامى مع بخاره المشبع (يساوى ضغطه ١,٤٢٩ مم زئبق عند الدرجة — ١٥° م) . إلا أن هذا البخار ، كالماء نفسه ، يوجد فى حالة شبه مستقرة نظرا لأنه مفرط التشبع بالنسبة إلى الجليد ، الذى يساوى ضغط بخاره المشبع عند هذه الدرجة ١,٢٣٨ مم زئبق . وتسمى هذه التوازنات بالتوازنات شبه المستقرة أيضا .

وبامكان المواد الصلبة الواقعة فى ظروف معينة أن توجد أيضا فى حالات تتمتع بثبات ثرموديناميكى مختلف كأن توجد مثلا فى أشكال بلورية مختلفة . وهنا أيضا تكون الحالة الأكثر ثباتا بالنسبة إلى كل شكل من هذه الأشكال هى الحالة الموافقة للبلورة الصحيحة . هذا وأن العيوب ، التى تطرأ على البنية أثناء تشكل البلورة ، أو خلال التشوه اللاحق تحت تأثير قوى ميكانيكية خارجية تخفض إلى حد ما ثبات هذه البلورة . ويعود السبب فى ذلك إلى أن تشكل هذه التشوهات مرتبط بانفاق كمية من الطاقة ويرافقه ازدياد فى الانتروبيا . ولنفس السبب يكون الجسم البلورى وهو فى حالة مفتتة ، أى وهو يتمتع بسطح أكبر ، أقل استقرارا . وفى جميع الحالات المماثلة يرافق انخفاض الاستقرار ازدياد فى الجهد الايسوبارى . وتتمتع المادة فى هذه الحالات بفاعلية كيميائية أكبر وبمقاومة كيميائية أقل وبقدرة أكبر على الانتقالات الطورية (كما يكون ضغط بخارها المشبع أكبر وتتمتع بذوبانية أجود) . أما ظهور المادة فى حالات وأشكال أكثر فاعلية ، فلا يمكن أن يحدث تلقائيا إلا من الحالات ذات الجهد الايسوبارى الأكبر (والأكثر فاعلية فى الظروف ذاتها) . ويقوم عادة

بدور هذه الحالات المحلول المفرط التشبع أو السائل المفرط البرودة . وعلاوة على ذلك ، فانه من الممكن الحصول على مثل هذه المادة أثناء التفاعل الكيميائى الجارى فى ظروف بعيدة بعدا كافياً عن الظروف التوازنية.

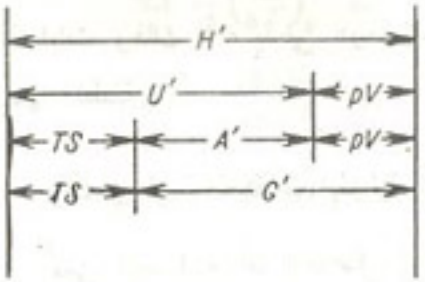
إن الحالات ، التى تعتبر من الوجهة الثرموديناميكية ضعيفة الاستقرار نسبيا ، غالبا ما تستمر فترة طويلة ، الأمر الذى يسمح باستغلال المادة فى هذه الحالات . فأكاسيد الحديد مثلا هى أكثر استقرارا فى الظروف العادية وبوجود الاكسيجين من فلز الحديد . إلا أن هذا لا يمنع من استعمال فلز الحديد على نطاق واسع فى الظروف الجوية العادية بالرغم من حدوث بعض الخسارة فى الحديد (تكون الصدأ — rusting) عندئذ ، واكتساب الحديد فى ظروف مناظرة خواص نارية. ونرى أيضا أن ثانى أكسيد الكربون أكثر استقرارا فى الظروف العادية من الكربون أو الجرافيت . ولكن هذا لا يمنع من استعمالها بوجود الاكسيجين علما بأنه من المحتمل فى ظروف معينة أن يحدث احتراق ذاتى للكربون .

إن إمكانية بقاء الجملة فترة طويلة فى حالة أقل استقرارا نسبيا تتوقف على أن العوامل ذات الطابع الحركى تعرقل انتقالها إلى حالة أكثر استقرارا (البندان ١٩٨ و٢٠٢) .

ولا يجوز الاعتقاد بأنه إذا ما طرأت تغيرات على المادة فى اتجاهات مختلفة وتكونت من جراء ذلك نواتج متباينة من حيث درجة الاستقرار ، فان الاتجاه الغالب دوما هو الاتجاه الذى يؤدى إلى الحالة الأكثر استقرارا . إذ أن اتجاه العملية هذا أو ذاك يتعين قبل كل شىء بالنسبة بين سرعات العمليات المتوازية ، وفى أغلب الحالات لا تتعلق السرعة بالبارامترات الثرموديناميكية بقدر ما تتعلق بالعوامل الحركية . ولهذا فان العملية تؤدى فى أحيان كثيرة جدا إلى تشكيل الناتج الذى يحتل من حيث الاستقرار الثرموديناميكي مكانا وسطا بين المواد الأصلية والنواتج المحتملة للتفاعل التى تتمتع بالاستقرار الأكبر فى تلك الظروف . وتلاحظ هذه الظاهرة

فى التفاعلات الكيميائية وأثناء التحولات الطورية ، مثال ذلك ما يحدث أثناء التبلور من المحلول (المفرط التشبع إلى درجة كافية) عندما تنفصل المادة بشكل بلورى يعتبر الشكل شبه المستقر فى تلك الظروف .

بند ٨٤ — مفاهيم وعلاقات جديدة : يمثل الشكل ٧٦ العلاقة بين أهم الدوال الثرموديناميكية التى تدخل ضمن دراستنا : الانثالبيا H والطاقة الداخلية U والمقدار pV وطاقة هلمهولتز A وطاقة جيبس G والدالة TS .



الشكل (٧٦) العلاقة بين الدوال الثرموديناميكية الأساسية .

وبمقتضى المعادلة (VII. 19) يساوى المقدار TS الفرق بين الطاقتين الداخلية والحرة للجملة ($TS=U-A$) ، ويسمى أحيانا بالطاقة المرتبطة*. وتعبر هذه الطاقة عن ذلك القسم من الطاقة الداخلية الذى لا يمكن أن يتحول إلى شغل فى العمليات المتساوية الحرارة .

وليس بامكاننا فى الوقت الحاضر تعيين القيمة المطلقة للطاقة الداخلية U وبالتالى الدوال H و A و G (يوضح البند ٩٨ سبب عدم انطباق هذا الكلام على الدالة TS) . أما المكونات غير المعينة للدالتين U و H فتساوى قيم الدالتين عند الدرجة صفر مطلقة أى U_0 و H_0. ويمكن البرهان على أن المكونات غير المعينة للدالتين A و G تساوى أيضا $A_0=U_0$ و $G_0=H_0$ علما بأن H_0 تختلف قليلا عن U_0 . وتوجد على الشكل ٧٦ قيم جميع الدوال مطروحا منها الثوابت غير المعينة المناظرة (وللتمييز يرمز إلى هذه القيم بـ H' و U' و G' و A') . وعلى هذا الأساس يكون :

$$\left.\begin{aligned} U'_T &= U_T - U_0 \quad & H'_T &= H_T - H_0 \\ A'_T &= A_T - A_0 \quad & G'_T &= G_T - G_0 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII. 37)}$$

* تقوم درجة الحرارة هنا بدور عامل الشدة بينما تمثل الانتروبيا عامل السعة.

وبفرض أن $H_0 = U_0$ يمكن اعتبار أن :

$$U_0 = H_0 = A_0 = G_0$$

إن وجود هذا الثابت غير المعين لا يؤثر تأثيرا جوهريا على نتائج الحسابات وذلك لأنه ينبغى دوما استخدام تغيرات الدوال فقط وليس قيمها المطلقة .

وسنعين قيمة المشتقات الجزئية لأهم الدوال المميزة .

فمن المعلوم أن التفاضل الكامل لأية دالة Φ بدلالة المتغيرات x و y و z.. الخ يمكن التعبير عنه كما يلى :

$$d\Phi = \left(\frac{\delta\Phi}{\delta x}\right)_{y,z,\ldots} dx + \left(\frac{\delta\Phi}{\delta y}\right)_{x,z,\ldots} dy + \left(\frac{\delta\Phi}{\delta z}\right)_{x,y,\ldots} dz + \ldots \quad \text{(VII. 38)}$$

حيث $\left(\frac{\delta\Phi}{\delta x}\right)_{y,z,\ldots}$ و $\left(\frac{\delta\Phi}{\delta y}\right)_{x,z,\ldots}$ وغيرها مشتقات جزئية لهذه الدالة بالنسبة إلى المتغير الموافق وعند ثبات قيمة المتغيرات الأخرى .

وإذا اعتبرنا أن U دالة لـ S و V وأن H دالة لـ S و p أمكن كتابة التفاضلات الكاملة لهما بالشكل التالى :

$$dU = \left(\frac{\delta U}{\delta S}\right)_V dS + \left(\frac{\delta U}{\delta V}\right)_S dV \quad \text{(VII. 39)}$$

$$dH = \left(\frac{\delta H}{\delta S}\right)_p dS + \left(\frac{\delta H}{\delta p}\right)_S dp \quad \text{(VII. 40)}$$

وبمقارنة هاتين العلاقتين مع المعادلتين (VII. 11) و (VII. 13) ينتج أن :

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\delta U}{\delta S}\right)_V &= T \qquad \left(\frac{\delta U}{\delta V}\right)_S = -p \\ \left(\frac{\delta H}{\delta S}\right)_p &= T \qquad \left(\frac{\delta H}{\delta p}\right)_S = V \end{aligned}\right\} \quad \text{(VII. 41)}$$

وتظهر هذه العلاقات المعنى الفيزيائى للمشتقات الجزئية المذكورة .

وبطريقة مماثلة إذا اعتبرنا A كدالة لـ T و V واعتبرنا G كدالة لـ T و p أمكن التعبير عن تفاضلاتهما الكاملة على النحو التالى :

$$dA = \left(\frac{\delta A}{\delta T}\right)_V dT + \left(\frac{\delta A}{\delta V}\right)_T dV \quad \text{(VII. 42)}$$

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_p dT + \left(\frac{\delta G}{\delta p}\right)_T dp \quad \text{(VII. 43)}$$

وبمقارنة هاتين العلاقتين مع المعادلتين (VII. 31) و (VII. 32) ينتج أن :

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\delta A}{\delta T}\right)_V &= -S \qquad \left(\frac{\delta A}{\delta V}\right)_T = -p \\ \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_p &= -S \qquad \left(\frac{\delta G}{\delta p}\right)_T = V \end{aligned}\right\} \quad \text{(VII.44)}$$

وتدل العلاقات (VII.44) على أن تغير الجهد المتساوى الحجم بدلالة درجة الحرارة وعند حجم ثابت يتعين بالأنتروبيا ، أما تغيره بتغير الحجم وعند درجة حرارة ثابتة فيتعين بالضغط . ونرى أيضاً أن تغير الجهد المتساوى الضغط بدلالة درجة الحرارة وتحت ضغط ثابت يتعين بالأنتروبيا أيضاً فى حين أن تغيره بالنسبة إلى الضغط وعند درجة حرارة ثابتة يتعين بالحجم .

وإذا أبدلنا الأنتروبيا فى المعادلتين (VII.19) و (VII.22) بمشتق الجهدين المساويين لها ، حصلنا على العلاقتين الجديدتين :

$$\left.\begin{aligned} A &= U + T\left(\frac{\delta A}{\delta T}\right)_V \\ G &= H + T\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_p \end{aligned}\right\} \quad \text{(VII.45)}$$

وبعد وضع المعادلة (VII.45) بالنسبة إلى الحالتين الإبتدائية والنهائية للجملة ، ثم طرح الأولى من الثانية ، يمكن الحصول على علاقتين

لتغير هاتين الدالتين بنتيجة العملية :

$$\left.\begin{aligned} \Delta A &= \Delta U + T\left(\frac{\delta(\Delta A)}{\delta T}\right)_v \\ \Delta G &= \Delta H + T\left(\frac{\delta(\Delta G)}{\delta T}\right)_p \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII.46)}$$

وعندما نستبدل ΔA و ΔG فى المعادلة (VII.46) بالشغلين الاعظمين W_{max} — و W'_{max} — المأخوذين من المعادلتين (VII.21) و (VII.27) ، ثم نغير إشارات جميع الحدود ، فإن المعادلة (VII.46) تأخذ الشكل التالى :

$$\left.\begin{aligned} \boxed{W_{max} = -\Delta U + T\left(\frac{\delta W_{max}}{\delta T}\right)_v} \\ \boxed{W'_{max} = -\Delta H + T\left(\frac{\delta W'_{max}}{\delta T}\right)_p} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII.47)}$$

هذا وتسمى المعادلات (VII.45) — (VII.47) بمعادلات جيبس — هلمهولتز .

بند ٨٥ — إستخدام القانون الثانى فى دراسة الغازات المثالية : يمكن البرهان* على أن الطاقة الداخلية للغازات المثالية لاتتعلق بتغيرات الضغط والحجم وإنما تتعلق فقط بنوع الغاز ودرجة الحرارة ، أى :

$$\left(\frac{\delta U}{\delta p}\right)_T = \left(\frac{\delta U}{\delta V}\right)_T = 0 \qquad \text{(VII.48)}$$

* عند ارتفاع درجة حرارة الغاز المثالى يصرف الحرارة فقط على ازدياد الطاقة الحركية للحركتين الانتقالية والدورانية لجزيئاته ، وعلى اشتداد الحركة الاهتزازية للذرات المكونة للجزىء ، وعلى ازدياد الدوران الداخل أيضا (البند ٣٥) . وجميع أشكال الحركة هذه لا تتعلق بضغط الغاز كما أن طاقتها ثابتة عند درجة الحرارة المعمول بها. لذا فان السعة الحرارية لكل غاز لا تتعلق بالضغط أيضا . ينتج من هنا أن الطاقة الداخلية للغاز المثالى لا تتغير بتغير الضغط .

وإذا كاملنا المعادلة (VI.16) فى مجال يتراوح من T_1 حتى T_2 وعند حجم ثابت حصلنا على :

$$U_{T_2} = U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_V \, dT \qquad \text{(VII.49)}$$

وبطريقة مماثلة يمكن البرهان فى حال ثبات الضغط أن :

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \qquad \text{(VII.50)}$$

وبجمع المعادلة (VI.16) مع المعادلة (VII.11) يمكن بعد إجراء عدد من التحويلات الحصول من أجل أنتروبيا الغاز المثالى على علاقة من الشكل :

$$S = k_S + R \ln V \qquad \text{(VII.51)}$$

أو الشكل :

$$S = k'_S - R \ln p \qquad \text{(VII.52)}$$

حيث يعبر k_S و k'_S عن مجموع الحدود ، التى تحافظ عند درجة حرارة ثابتة على قيمة ثابتة ، ويساوى k_S عدديا أنتروبيا مول واحد من الغاز عندما $V=1$ ، أما k'_S فيساوى نفس المقدار عندما $p=1$ atm ، وعند درجة الحرارة المستعملة .

تعبر المعادلتان (VII.51) و (VII.52) عن علاقة انتروبيا مول واحد من غاز مثالى بحجم وضغط هذا الغاز عند درجة حرارة ثابتة . وتستعملان عادة من أجل تعيين تغير أنتروبيا الغاز أثناء تمدده المتساوى الحرارة أو انضغاطه ، ففى هذه الحالة يحذف الثابتان k_S و k'_S ويصبح لدينا :

$$S_2 - S_1 = \Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{p_1}{p_2} \qquad \text{(VII.53)}$$

يتعين تغير الأنتروبيا بحالتى الغاز الابتدائية والنهائية فقط ولا يتعلق بكون أن العملية قد جرت بشكل عكوس أو أنه رافقها امتصاص أو انتشار الحرارة أو أنها قد تمت عند $q=0$. إلا أن العلاقة $\Delta S = q/T$ صحيحة فقط عندما تجرى العملية بشكل عكوس وعند درجة حرارة ثابتة . ومنه ينتج أن :

$$q = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = W_{max}$$

مثال : أحسب تغير إنتروبيا مول واحد من غاز مثالى عندما ينقص حجمه عشر مرات عند درجة حرارة ثابتة .

الحل : نكتب المعادلة (VII.53) بالشكل التالى بعد تحويل اللوغاريتم الطبيعى إلى لوغاريتم عشرى :

$$\Delta S = 2.303\ R \log \frac{V_2}{V_1}$$

وعندما ينضغط الغاز عشر مرات ($V_2/V_1 = 0.1$) يكون تغير أنتروبيته

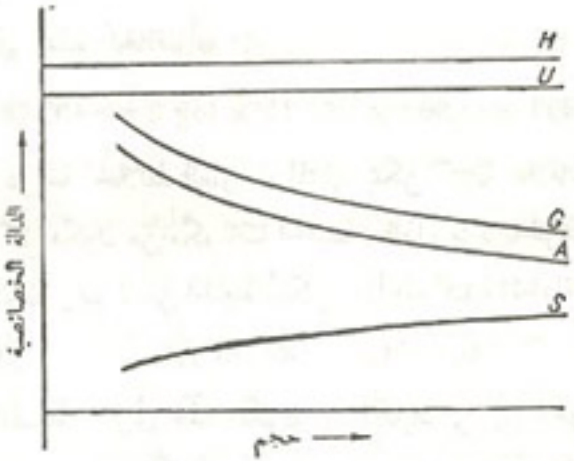
$$\Delta S = -2.303\ R = -4.576\ \text{cal/(deg.mole)}$$

وبادخال المعادلة (VII.51) فى المعادلة (VII.19) وكذلك إدخال المعادلة (VII.52) فى المعادلة (VII.22) يمكن الحصول من أجل الجهدين المتساويى الحرارة على علاقتين مماثلتين من الشكل :

$$\left.\begin{aligned} A &= k_A - RT \ln V \\ G &= k_G + RT \ln p \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII.54)}$$

حيث يعبر k_A و k_G أيضاً عن مجموع الحدود التى لاتتغير عند درجة حرارة ثابتة بالنسبة لنوع الغاز المعنى وكميته . ويساوى k_G عدديا قيمة G بالنسبة لمول واحد من الغاز عندما $p = 1$ atm .

وتدل المعادلات (VII.51) و (VII.54) على أنه خلافا للطاقة الداخلية والانثالبيا ، فان S و A و G لغاز مثالى تتعلق بالضغط . ويمثل الشكل ٧٧ علاقة هذه المقادير بالحجم الذى يشغله مول واحد من الغاز عند درجة حرارة ثابتة .



الشكل (٧٧) علاقة الدوال المميزة للغاز المثالى بالحجم الذى يشغله هذا الغاز عند درجة حرارة ثابتة .

إن الشغل الاعظم للتمدد المتساوى الحرارة لغاز مثالى من الحجم V_1 حتى الحجم V_2 ومن الضغط p_1 حتى الضغط p_2 يتعين بواسطة المعادلة (VII.54) ، وهو على الشكل التالى :

$$\left.\begin{aligned} W_{max} &= -\Delta A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ W'_{max} &= -\Delta G = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII.55)}$$

وتنطبق هاتان المعادلتان مع المعادلتين (VI.6) و (VI.7) اللتين حصلنا عليهما سابقا . وبما أن $p_1V_1 = p_2V_2$ فى حالة الغاز المثالى لذا يكون من أجل العملية الدروسة $\Delta G = \Delta A$.

مثال : أحسب فى الدرجة ٢٠° م الشغل الأعظم عند انخفاض حجم مول واحد من غاز مثالى مرتين .

الحل : نكتب المعادلة (VII.55) بالشكل التالى بعد تحويل اللوغاريتم إلى لوغاريتم عشرى :

$$W_{max} = 2.303\ RT \log \frac{V_2}{V_1}$$

ينتج فى هذه الحالة أن :

$$W_{max} = -2.303 \times 1.987 \times 293.15 \times \log 2 = -403.78 \text{ cal/mole}$$

وعند دراسة خلائط الغازات المثالية يمكن كتابة علاقات مماثلة وذلك بالنسبة إلى كل مكون من مكونات الخليط . فاذا رمزنا بالحرف i إلى المقادير العائدة للمكون رقم i من الخليط أمكن من أجله كتابة المعادلة التالية :

$$\bar{G}_i = k_{G_i} + RT \ln p_i \qquad \text{(VII.56)}$$

حيث p_i الضغط الجزئى لهذا المكون فى الخليط و G_i الجهد الايسوبارى الجزئى لمول واحد من المكون i فى الخليط .

بند ٨٦ – المفاهيم الأساسية لثرموديناميكا الغازات غير المثالية :
إن العلاقات الأساسية للخواص الثرموديناميكية للغازات غير المثالية أعقد بكثير من العلاقات الواردة فى البند ٨٥ . فالطاقة الداخلية للغازات غير المثالية تتعلق بدرجة حرارة هذه الغازات وحجمها .

ويعتمد عمل بعض أنواع آلات التبريد على خاصية الغازات الحقيقية التى تنص على أن هذه الغازات تبرد عندما تتمدد دون القيام بشغل . وتسمى هذه الخاصية بفعل طومسون– جول . وتكون المعادلات (VII.48) – (VII.56) غير دقيقة بالنسبة الى الغازات الحقيقية . فمن أجل هذه الغازات يمكن استخدام أية معادلة من معادلات حالة الغازات الحقيقية ، كمعادلة فان – دير – فالس (III.28) مثلا ، ثم الحصول على علاقة موافقة بالنسبة الى الدوال الثرموديناميكية بحيث تشبه هذه العلاقات مثيلاتها الخاصة بالغازات المثالية ولكنها أكثر تعقيدا . وهناك طريقة أخرى لدراسة الخواص الثرموديناميكية للغازات الحقيقية أبسط من الاولى وتعتمد على ادخال مقدارين ثرموديناميكيين جديدين هما الزوالية (fugacity) والفاعلية . وهنا سنتعرف فقط على بعض المفاهيم والمقادير الاساسية التى تستخدم فى هذه الطريقة ، اما الشرح المنظم لهذه الطريقة فيعطى فى كتب الثرموديناميكا الكيميائية .

تعرف زوالية غاز ما (أو مكون فى خليط غازى) بأنها مقدار يرتبط مع الخواص الثرموديناميكية المختلفة لهذا الغاز تماما كما يرتبط ضغط الغاز مع هذه الخواص فى الغازات المثالية . تتعلق الزوالية بكل من درجة حرارة وضغط الغاز ، اما زوالية مكونات خليط من الغازات فتتعلق بتركيب الخليط أيضا . لايجاد العلاقة بين الزوالية وخواص الغاز فى أية حالة من حالاته سواء كان فى حالة نقية أو فى خليط غازى ، يكفى ان نضع قيمة الزوالية مكان الضغط (من أجل العمليات المتساوية الحرارة) فى العلاقات ، التى تعبر عن ارتباط هذه الخواص بضغط الغاز المثالى .

وإذا رمزنا إلى الزوالية بالرمز f أمكن أن نكتب من أجل الغازات الحقيقية معادلات شبيهة بالمعادلات (VII. 51) – (VII. 56) ، مثال ذلك :

$$\bar{G}_i = k_{f_i} + RT \ln f_i \qquad \text{(VII. 57)}$$

ومن المتفق عليه عند دراسة الخواص الثرموديناميكية للغازات غير المثالية أن يستعمل مفهوم الحالة القياسية التى يمكن بموجبها مقارنة مختلف حالات الغاز الاخرى (أنظر الصفحة٢٣٤) . وكحالة قياسية نأخذ حالة الغاز (حالة فرضية) التى يتمتع فيها عند نفس الدرجة وتحت ضغط قدره $p_i = 1$ atm بخواص الغاز المثالى . فإذا ميزنا المقادير العائدة إلى الحالة القياسية بدائرة صغيرة توضع فى الزاوية العليا اليمنى من كل حرف ورمزنا بـ G_i° و f_i° إلى قيمتى طاقة جيبس والزوالية العائدتين إلى هذه الحالة أمكن التعبير عن k_{f_i} بهاتين القيمتين :

$$k_{f_i} = \bar{G}_i^\circ - RT \ln f_i^\circ$$

ويمكن عندئذ وضع المعادلة (VII. 57) بالشكل التالى :

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^\circ + RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} \qquad \text{(VII. 58)}$$

ولا يقتصر استخدام هذه المعادلة بالشكل الوارد أعلاه على الحالة الغازية فقط . ويسمى المقدار G°_i بالقيمة القياسية لطاقة جيبس . ويتضح من التعريف أن زوالية الغاز المثالى تساوى ضغط هذا الغاز (أو ضغطه الجزئى فى حالة خليط) . إذن فبالنسبة إلى الغازات يكون $f^\circ_i = 1$ وتأخذ المعادلة (VII. 58) الشكل التالى :

$$\bar{G}_i = \bar{G}^\circ_i + RT \ln f_i \qquad \text{(VII. 59)}$$

وبالامكان التعبير عن الشغل المفيد الأعظم لتمدد غاز حقيقى من الضغط p_1 حتى الضغط p_2 بالشكل التالى :

$$W_{max} = RT \ln \frac{f_1}{f_2} \qquad \text{(VII. 60)}$$

وبالطبع لو لم تكن هناك إمكانية لتعيين الزوالية لما أدى إبدال الضغط بالزوالية إلى أية مزايا . ويعتمد هذا التعيين على أنه من الممكن التعبير عن الزوالية بخواص الغاز المختلفة والقابلة للقياس .

وهناك علاقة بسيطة جدا ودقيقة تطبق فى المجال الذي ينحرف فيه الغاز إنحرافا غير شديد عن المثالية (الضغوط غير العالية جدا) ، وهى على الشكل :

$$f = \frac{p_2}{p_{id}} \qquad \text{(VII. 61)}$$

حيث p الضغط الحقيقى للغاز فى الظروف المعطاة و p_{id} الضغط الذى كان من المفروض أن يملكه الغاز عند T و V المعطيين فيما لو طبقت عليه معادلة حالة الغاز المثالى .

تحسب قيمة p_{id} من العلاقة $p_{id} = \frac{RT}{V}$. وتسمى النسبة $\gamma = \frac{f}{p} = \frac{p}{p_{id}}$ بمعامل الفاعلية (أو بتعبير آخر معامل الزوالية) للغاز (يكون فى حالة الغازات المثالية $p = p_{id}$ وبالتالى $\gamma = 1$) . وباستخدام هذا المعامل يمكن أن نكتب العلاقة (VII. 61) على النحو التالى :

$$f = \gamma p \qquad \text{(VII. 62)}$$

ومن هنا نجد حسب المعادلة (VII. 57) أن :

$$\bar{G}_i = k_{G_i} + RT \ln p_i + RT \ln \gamma_i \qquad \text{(VII. 63)}$$

يعكس كل من الزوالية ومعامل فاعلية الغاز التأثير الكلى الذى تحدثه تغيرات الطاقة الداخلية وتغيرات الأنتروبيا على $\bar{G}_i$. وتحدث هذه التغيرات عندما يتغير الضغط الجزئى لهذا الغاز فى الجملة المدروسة* . هذا وترتبط قيمة الفاعلية إرتباطا وثيقا مع الزوالية .

تعرف فاعلية غاز ما (أو مكون من مكونات خليط غازى) بأنها المقدار ، الذى يؤدى وضعه بدلا من التركيز فى المعادلات ، التى تعبر عن العلاقة بين مختلف الخواص الثرموديناميكية للغاز المثالى وتركيزه ، إلى جعل هذه المعادلات صالحة بالنسبة إلى الغاز المعنى (أو إلى ذلك المكون من مكونات الخليط الغازى) . وتتعلق الفاعلية بكل من درجة حرارة وضغط الغاز ، وهى من أجل مكونات الخليط الغازى تتعلق أيضا بتركيب الخليط . وعلى هذا الاساس ، يظهر وكأن الفاعلية تعبر عن التركيز الفعال للغاز . ويرمز عادة إلى الفاعلية بـ a ، وهى تستعمل عند دراسة الخواص العائدة ليس فقط إلى الحالة الغازية بل وإلى حالات المادة الأخرى أيضا .

يمكن تعيين الفاعلية بواسطة الزوالية ، وهى تساوى فى الحالة العامة :

$$a_i = \frac{f_i}{f^\circ_i} \qquad \text{(VII. 64)}$$

وحيث أن $f^\circ_i = 1$ فى حالة الغازات لذا فان فاعلية هذه الأخيرة تساوى الزوالية $a_i = f_i$. أما بالنسبة إلى السوائل النقية والأجسام الصلبة ، فنأخذ

* يمكن اعتبار الزوالية كمقدار يعبر كميا عن قدرة المادة المدروسة على الخروج من الطور الذى توجد فيه (عندما يكون كل من ضغط ودرجة حرارة وتركيب الطور معلوما) . فانطلاقا من هذا المعنى ، يمكن استخدام الزوالية ليس فقط من أجل الحالة الغازية ، وانما من أجل الحالة المتكاثفة أيضا . وتعين زوالية مادة ما فى الحالة المتكاثفة بفرض أنها تساوى زوالية المادة نفسها فى الابخرة المتوازنة مع هذا الطور .

الفاعلية مساوية الواحد وذلك عندما تقع هذه المواد تحت ضغط قدره واحد جوى وعند درجة الحرارة المعنية . وتصلح المعادلة (VII. 64) من أجل أية حالة من حالات المواد المذكورة وبالتالى ينتج بناء على المعادلة (VII. 58)

$$G = G^{\circ} + RT \ln a \qquad \text{(VII. 65)}$$

هذا وإن الفاعلية مقدار ليس له وحدة قياس . ويمكن الاطلاع فى البندين ١١٧ و ١٥٩ على فاعلية المواد فى المخاليل .

بند ٨٧ — تأثير تغير الظروف الخارجية على التوازن : أثبت أ. بوتيليتسين (١٨٨٠) لأول مرة وبوجه عام تأثير تغير درجة الحرارة على التوازنات الثرموديناميكية . وبعد مرور بضع سنوات (١٨٨٣) عبر فانت هوف عن هذا التأثير بشكل كمى . ولم يمض سوى وقت قصير (١٨٨٧) حتى صاغ كل من لوشاتوليه وبراون المبدأ العام الذى يعكس تأثير تغير مختلف العوامل على وضع التوازن . ويسمى هذا المبدأ بمبدأ انزياح التوازنات أو مبدأ لوشاتوليه ويعبر عنه بالشكل التالى :

اذا حدث فعل من الخارج على جملة تقع فى حالة توازن مستقر بحيث يتغير من جراء ذلك ظرف ما من الظروف ، التى تحدد وضع التوازن ، فإنه يشتد فى الجملة ذلك الاتجاه من اتجاهات العملية الذى يضعف سيره الفعل الحادث ، وينزاح عندئذ وضع التوازن فى هذا الاتجاه .

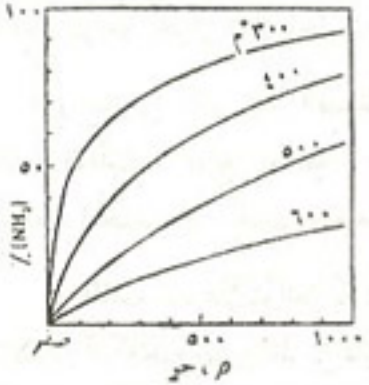
وإذا أخذنا بعين الاعتبار أن التوازن الحقيقى يعنى دوما تساوى سرعتى العمليتين المباشرة والعكسية أمكن القول بأن انزياح التوازن يحدث عند ما يؤثر الفعل الحادث على الجملة تأثيرا غير متساو على سرعتى العمليتين المباشرة والعكسية . ويؤدى هذا الإخلال فى تساوى السرعتين إلى انزياح التوازن وانتقال الجملة إلى حالة توازن جديدة تصبح فيها سرعتا التفاعلين المباشر والعكسى متساويتين من جديد ولكنهما تختلفان عن السرعتين الأوليتين.

لندرس تأثير تغير العاملين الهامين اللذين يعينان وضع التوازن وهما درجة الحرارة والضغط .

ولنأخذ كمثال جملة مؤلفة من النتروجين والأيدروجين والنشادر الموجودة فى التوازن الكيميائى :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2\ NH_3$$

سندرس فى أول الأمر تأثير تغير درجة الحرارة : كيف سينزاح التوازن فى هذه الجملة عند ارتفاع درجة الحرارة ؟ يرافق تفاعل تشكل النشادر انطلاق الحرارة (تفاعل طارد للحرارة) ، وواضح أن التفاعل العكسى يمتص حرارة (تفاعل ماص للحرارة) . ولا يمكن رفع درجة حرارة الجملة المتوازنة إلا عن طريق اعطائها حرارة من الخارج . ويسبب هذا الفعل اشتداد الاتجاه الذى يرافقه امتصاص الحرارة، أى تفكك النشادر (الشكل ٧٨) . ويضعف انزياح التوازن هذا تأثير الفعل الخارجى الحادث . وبالفعل إذا علمنا السعة الحرارية لكل من النتروجين والأيدروجين والنشادر استطعنا من أجل كمية ما من خليطها ذى التركيب المعلوم والموجود فى حالة توازن أن نحسب كمية الحرارة الواجب إعطاؤها لهذه الجملة كى ترتفع درجة حرارتها ١٠٠°م مثلا ؛ ولكن التفاعل الكيميائى (وفى حالتنا هذه تفاعل تفكك النشادر) يمتص قسما من الحرارة المعطاة بحيث أن كمية الحرارة نفسها تؤدى بالنتيجة إلى رفع درجة الحرارة مقدارا يقل عن ١٠٠ درجة مئوية .



الشكل (٧٨) تأثير كل من درجة الحرارة والضغط على وضع التوازن فى تفاعل اصطناع النشادر . تدرج على محور الصادات كمية النشادر فى الخليط المتوازن مع النتروجين والايدروجين (عندما تكون النسبة $H_2 : N_2 =$ ٣ : ١) .

تحدث الظاهرة المذكورة نظرا لأن سرعتى العمليتين المباشرة والعكسية لاتزدادان ازديادا متساويا كلما ارتفعت درجة الحرارة . اذ إن سرعة التفاعل الماص للحرارة تزداد بشكل أقوى . وهذا مايسبب انزياح التوازن حتى

الحالة ، التى تصبح فيها سرعتا التفاعلين المباشر والعكسى متساويتين من جديد . وكلما انخفضت درجة الحرارة انزاح التوازن باتجاه تشكل النشادر .

وبشكل عام ، يمكن أن نعبر عن تأثير تغير درجة الحرارة بما يلى :

يساعد دائما إرتفاع درجة الحرارة على ازدياد كمية تلك المواد ، التى يرافق تفاعل تشكلها امتصاص الحرارة ، أى أنه يقوى اتجاه العملية الماص للحرارة . أما انخفاض درجة الحرارة فيؤثر فى الاتجاه المعاكس .

وكلما ازداد الأثر الحرارى للعملية اشتد انزياح التوازن بتغير درجة الحرارة . وفى العمليات ذات الأثر الحرارى الضئيل ينزاح التوازن أثناء تغير درجة الحرارة انزياحا قليلا .

وسندرس تأثير تغير الضغط فى هذا التفاعل موضحين كيفية انزياح التوازن أثناء ارتفاع الضغط . فارتفاع الضغط يقوى اتجاه العملية الذى يرافقه انخفاض فى الحجم ، وهذا بدوره يضعف تأثير الفعل المنجز .

وبالنسبة للتفاعلات الغازية يمكن تقريبيا تعيين تغير الحجم آخذين بعين الاعتبار أن حجوم مول واحد من غازات مختلفة هى-حجوم متساوية عند درجة حرارة واحدة وضغط واحد . فى تفاعلنا هذا يتكون من مول واحد من النتروجين وثلاثة مولات من الايدروجين مولان من النشادر ، أى أن سير التفاعل فى الاتجاه المباشر يؤدى إلى انخفاض الحجم مرتين (يتكون حجمان من أربعة حجوم) . اذن فالتفاعل العكسى يصحبه ازدياد مماثل فى الحجم . وعند ثبات درجة الحرارة وثبات كميات المواد المتفاعلة لا يمكن تحقيق ارتفاع الضغط إلا عن طريق ضغط الجملة أى خفض حجمها . وبسبب هذا الفعل فى الجملة إشتداد تلك العملية التى يصحبها انخفاض فى الحجم أى عملية تشكل النشادر فى حالتنا هذه . وبالمقابل ، يجب أن يساعد انخفاض الضغط على تفكك النشادر (أنظر الشكل ٧٨) .

إن هذا الانزياح فى التوازن يضعف تأثير الفعل الحادث . وبالفعل ، اذا وجد الخليط الغازى فى ظروف تنطبق عليها قوانين الغازات المثالية

فإن ارتفاع الضغط مرتين يحتاج فى حالة عدم توفر انزياح للتوازن الكيميائى إلى خفض الحجم مرتين أيضا . بيد أنه عند تشكل النشادر ينقص العدد الكلى لمولات الغاز ، ولهذا فإن انخفاض الحجم مرتين لايؤدى إلى ارتفاع الضغط مرتين وإنما يؤدى إلى رفعه بنسبة أقل .

هذا ويؤدى ارتفاع الضغط فى التفاعلات التى تشترك فيها مواد غازية إلى انزياح التوازن باتجاه المواد الحاوية على عدد أقل من مولات الغازات . وبشكل عام ، يمكن أن نعبر عن تأثير تغير الضغط على وضع التوازن بالعبارة التالية :

يساعد ارتفاع الضغط على تشكل المواد التى تحتل فى الظروف المعطاة حجما أقل أى أنه يقوى اتجاه العملية الذى يصحبه انخفاض فى الحجم . أما انخفاض الضغط فيؤثر فى الاتجاه المعاكس .

ويزداد تأثر وضع التوازن بتغيرات الضغط كلما ازداد التغير الذى يطرأ على الحجم أثناء العملية . ففى العمليات ، التى يكون تغير الحجم فيها قليلا ينزاح التوازن انزياحاً ضعيفاً عند تغير الضغط .

أما التغيرات الكبيرة فى الحجم ، فتحدث فقط فى التفاعلات ، التى تشترك فيها الغازات ، أى عندما يوجد مكون واحد على الأقل فى الحالة الغازية . ولا يمكن حدوث تغيرات كبيرة فى الحجم فى العمليات الجارية فى الأطوار المتكاثفة ، حيث لا يوجد أى مكون من مكونات التفاعل فى الحالة الغازية . ولهذا لا نستطيع عن طريق تغير الضغط أن نحصل فى هذه العمليات على انزياحات كبيرة للتوازن مثلما يتسنى غالبا فى التفاعلات التى تشترك فيها مواد غازية .

يسرى مبدأ انزياح التوازنات على عوامل أخرى أيضا . فإذا كان التوازن فى العملية يتعلق بالمجالات الكهربائية والمغنطيسية الخارجية أو بمجال الجاذبية الأرضية ، فإنه عندما تتغير هذه العوامل يشتد اتجاه العملية الذى يضعف تأثير الفعل الحادث . هذا وإن ادخال كميات إضافية من أحد مكونات التفاعل يؤثر تأثيراً مماثلا للتأثير السابق إذ يمكن التأكد من ذلك لدى دراسة ثابت التوازن .

وأخيرا تعطى الثرموديناميكا الكيميائية طريقة التعبير عن جميع هذه التأثيرات .

إن مجال درجات الحرارة والضغوط ، التى يمكن الوصول اليها عمليا قد اتسع كثيرا فى الوقت الحاضر . وهذا يسمح بتحقيق تلك التغيرات فى الحالات وخواص المواد التى كان مجرد تصور حدوثها فى الماضى أمرا مستحيلا فى بعض الحالات . وتلاحظ تغيرات كبيرة خاصة فى مجال درجات الحرارة والضغوط العالية جدا .

إن عمليات تفكك الجزيئات عند درجات حرارة عالية (وكذلك عمليات تأين الذرات) والتى جرى وصفها فى البند ٤١ يمكن استخدامها كتوضيح لمبدأ لوشاتوليه المطبق على هذه الفئة من الظواهر . وتصلح لهذه العمليات جميع العلاقات الثرموديناميكية التى تربط بين ΔH و ΔS و ΔG وثابت التوازن وغيرها من المقادير الأخرى أيضا .

ويتركز اهتمام كبير حول الأبخرة المشبعة عند درجات حرارة عالية. فعملية تبخر السائل أو تصعد الجسم الصلب عند درجات حرارة مختلفة تحدث عندما تغلب الحركة الحرارية على الروابط بين الجسيمات . غير أن الحركة الحرارية عند درجات حرارة عادية أو منخفضة تتغلب فقط على القوى الضعيفة نسبيا للتأثير المتبادل بين الجزيئات بينما تستطيع عند درجات حرارة عالية أن تفكك الروابط المتينة وخاصة الروابط الكيميائية بين الذرات فى البلورات ذات الشبكة الذرية . ولهذا يمكن أن توجد فى الأبخرة عند درجات حرارة عالية ذرات حرة أو مجموعات من الذرات ذات تكافؤ غير مشبع (شقوق حرة) . فنرى مثلا أن الأكاسيد البلورية النصفية (بنسبة ٣:٢) (sesquioxides) لبعض الفلزات (Al_2O_3 و La_2O_3 و Pr_2O_3 وغيرها) تتعرض أثناء تشكل الأبخرة فى الدرجة ٢٠٠٠°ك إلى تفكك كيميائى حسب التفاعلات التالية :

$$M_2O_3(s) \rightarrow 2MO(g) + 0.5O_2(g)$$
$$M_2O_3(s) \rightarrow M_2O(g) + O_2(g)$$
$$M_2O_3(s) \rightarrow 2M(g) + 1.5O_2(g)$$

وفى حالات كثيرة تستطيع الذرات المتكونة والجسيمات الأخرى أن تتحد مع بعضها البعض بأشكال مختلفة . وبإمكان الذرات الحرة والشقوق أن توجد عند درجات حرارة عالية فى حالة توازن متحرك مع نواتج اتحادها مع بعضها . وهذا بخلاف ما هو عليه الحال عند درجات الحرارة المنخفضة حيث تكون الذرات الحرة والشقوق عبارة عن جسيمات غير ثابتة وتبقى فترة قصيرة . ولهذا فإن آلية عملية تشكل البخار عند درجات الحرارة العالية هى فى أكثر الأحيان آلية معقدة جداً .

وتلاحظ غالبا ظاهرة تضخم جسيمات البخار عند درجات الحرارة العادية أيضا . فالدمرة (dimerization) الجزئية لأبخرة حامض الخليك مثلا $2CH_3COOH \rightleftarrows (CH_3COOH)_2$ معروفة جيدا ، وهى تحدث بنتيجة تشكل الروابط الأيدروجينية . وتكون الرابطة بين الجزيئات أضعف بكثير منها بين الذرات داخل الجزىء فى حين لا يوجد اختلاف كبير بينها فى الأبخرة ذات درجات الحرارة العالية . ويلاحظ حدوث دمرة الجسيمات فى أبخرة العديد من الفلزات ، مثال ذلك $2Na \rightleftarrows Na_2$. وأحيانا تظهر فى الأبخرة جسيمات أكثر تعقيدا حيث توجد مثلا الجسيمات Sn_2 و Sn_3 و Sn_4 و Sn_5 فى أبخرة القصدير . وتتألف هاليدات الفلزات القلوية عند وجودها فى حالة أبخرة من جسيمات مونومرية ودمرية مرتبطة بتوازن من الشكل $(LiCl)_2 \rightleftarrows 2LiCl$. وقلما يلاحظ تشكل ترمرات من النوع $(CuCl)_3$* . وتتشكل أيضا جسيمات أكثر تعقيدا مثال ذلك الجسيمات $(WO_3)_3$ و $(WO_3)_4$ و $(WO_3)_5$ التى تظهر فى الابخرة الواقعة فوق WO_3 البلورى . وفى الابخرة الناتجة عن تبخر مادتين فى آن واحد ، يمكن أن توجد بالإضافة إلى الجسيمات الثنائية أو الثلاثية البسيطة ، التى تكونها كل مادة

* كانت هناك فكرة منتشرة من قبل تقول بأن هاليدات النحاس الاحادية تتألف من جزيئات مضاعفة . وقد استندت هذه الفكرة على تعيين كثافة الهاليدات فى الابخرة حيث تعبر هذه الكثافة عن القيمة المتوسطة فقط للجسيمات . وبالفعل فقد اثبت تطبيق طريقة طيف الكتلة أن ابخرة احادى كلوريد النحاس تتألف اساسا من الجسيمات CuCl و $(CuCl)_3$ بالاضافة إلى كمية قليلة من الجسيمات $(CuCl)_2$.

على حده ، جسيمات أخرى أكثر تعقيدا تتألف من جزيئات المادتين . فمثلا ، توجد الجسيمات $Na_2(OH)Cl$ فى الأبخرة الواقعة فوق NaOH و NaCl كما توجد الجسيمات $LiAlF_4$ فوق LiF و AlF_3 وتوجد الجسيمات $NaZrF_5$ فوق NaF و ZrF_4 .

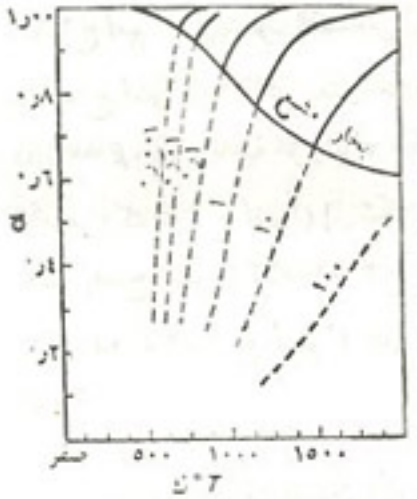
إن الاساس التجريبى لدراسة هذه الجمل من الناحية الثرموديناميكية هو طريقة التعيين بواسطة طيف الكتلة . اذ تسمح هذه الطريقة بتعيين التراكيز التوازنية لمختلف أنواع الجسيمات ثم حساب ثابت التوازن والمقادير المرتبطة به . هذا وإن الحصول على معطيات كهذه يسمح بتقدير الأثر الحرارى للعملية وكذلك البارامترات الثرموديناميكية الاخرى التابعة لها .

يزداد دائما ضغط البخار المشبع كلما ارتفعت درجة الحرارة . ولهذا فان تغير تركيب البخار المشبع بتغير درجة الحرارة يحدث تحت تأثير عاملين فى آن واحد علما بأن تأثيرهما موجه فى اتجاهين متعاكسين . فارتفاع درجة الحرارة بحد ذاته يجب أن يقوى تفكك الجسيمات بينما يجب أن يضعفه ارتفاع الضغط الحادث فى نفس الوقت .

وتبعا للنسبة بين حرارات التفكك والتبخر (أو التصعد) ولبارامترات أخرى للعملية ، فقد يتغلب فى بعض الحالات تأثير الضغط بحيث تصبح الجسيمات فى البخار المشبع أكثر تعقيدا كلما ارتفعت درجة الحرارة ، وقد يتغلب فى حالات أخرى (أو فى مجال آخر لدرجة الحرارة) تأثير تغير درجة الحرارة ، بحيث تصبح الجسيمات فى البخار المشبع أقل تعقيدا كلما ارتفعت درجة الحرارة . وهكذا ، لا توجد فى أبخرة فلز الصوديوم عند درجات الحرارة غير العالية سوى جزيئات أحادية الذرة تقريبا ، الا أنه بارتفاع درجة الحرارة (حتى ٢٠٠٠° ك تقريبا) تزداد نسبة الجزيئات ثنائية الذرات (الشكل ٧٩) . ونرى فى أبخرة فلوريد الليثيوم أن الكمية النسبية للجزيئات الثنائية $(LiF)_2$ عند درجات حرارة تتراوح من ٩٠٠° إلى ١٦٠٠° ك تتناقص حسب المعطيات الحسابية من ٦٠ إلى ٤٠٪ مولا

وذلك فوق LiF البلورى ، وتتضاءل حتى ٢٠٪ مولا فوق صهارة LiF وقرب درجة غليانها .

ولدى ارتفاع الضغط تتزاح التوازنات باتجاه تكوين المواد التى تتمتع بحجم أقل ، أى أنها تتجه إلى الحالة ذات الكثافة الأكبر ، الأمر الذى يرافقه فى أكثر الأحيان إزدياد فى صلادة هذه المواد . ويسبب ارتفاع الضغط آثارا معاكسة فى بعض الحالات تلك الآثار ، التى تظهر عند ارتفاع درجة الحرارة . فالحجم مثلا يزداد عند ارتفاع درجة الحرارة بينما يتناقص أثناء ارتفاع الضغط ، وكذلك نرى أن الانثروبيا تزداد عند ارتفاع درجة الحرارة فى حين أنها تنخفض عادة عند ارتفاع الضغط ؛ ويظهر غالبا أن الانتقال إلى شكل مستقر عند ضغط أعلى يزيد من الفلزية كما يرفع درجة تناظر البلورة . وفى مجال الضغوط العالية غالباً ما يلاحظ إنتقال المواد إلى أشكال بلورية تكون غير ثابتة فى الضغوط العادية أو غير موجودة أصلا . فالجليد مثلا يستطيع عند ضغط عال ، ابتداء من الضغط ٢٠٠٠ جوى تقريبا ، أن يوجد (تبعا لحملة درجة الحرارة والضغط) فى عدة أشكال بلورية مختلفة ليست موجودة فى حالة الضغوط العادية . ولهذه الأشكال جميعها كثافة أكبر من كثافة الجليد العادى . فكثافة الجليد VI مثلا أكبر بمرة ونصف من كثافة الجليد العادى . كما أن الفوسفور الأصفر ، الذى يتمتع فى الظروف العادية بكثافة قدرها ١,٨٢ ج / سم^3 يتحول فى الضغوط العالية إلى الفوسفور الأسود ذى الكثافة



الشكل (٧٩) تأثير كل من درجة الحرارة والضغط على درجة تفكك α الجزيئات ثنائية الذرة Na_2 إلى ذرات تحت ضغط يتراوح من ٠٫٠٠١ الى ١٠٠ جوى وكذلك درجة تفكك الجزيئات فى البخار المشبع عند درجات حرارة مختلفة.

٢,٧٠ج /سم٣ ، ويتحول القصدير الرمادى (Sn — α ، بنية الماس ، الكثافة ٥,٧٥ ج /سم٣) ، الذى يعتبر مادة لا فلزية إلى القصدير الفلزى الأبيض (Sn — β ، بنية رباعية الزوايا ، الكثافة ٧,٢٨ج /سم٣) ، ويتحول الزرنيخ الأصفر (كثافته ٢ ج /سم٣) إلى شكل فلزى كثافته ٥,٧٣ج /سم٣ . وفى الضغوط العالية يصبح الماس (كثافته ٣,٥١ ج /سم٣) هو الشكل الأكثر ثباتا من الجرافيت (كثافته ٢,٢٥ ج /سم٣) علما بأن العكس هو الصحيح فى الضغوط العادية .

وبالجمع فى آن واحد بين تأثير كل من الضغط المرتفع ودرجة الحرارة العالية أصبح بالإمكان لأول مرة الحصول اصطناعياً على بعض المعادن الموجودة فى الطبيعة وكذلك الحصول على أشكال بلورية جديدة للعديد من المركبات غير المعروفة ضمن المركبات الطبيعية . وهكذا تم الحصول على ثلاثة أشكال بلورية جديدة لـ SiO_2 . أما نيتريد البورون BN ، الذى يتكون تحت الضغوط العادية بشكل يشبه الجرافيت من حيث البناء فإنه يتكون فى ظروف الضغط العالى ودرجة الحرارة المرتفعة (حوالى ١٥٠٠°م و ٦٥٠٠٠ جوى) بشكل شبيه بالماس من حيث البنية البلورية ومساو له من حيث الصلادة (يسمى أحياناً بالبورازون) . وفى الوقت الحاضر يجرى تحضير أنواع من الماس اصطناعياً تحت ضغط مرتفع وعند درجة حرارة عالية .

وأخيراً نتوقف عند نتيجة تم التوصل إليها لدى دراسة خواص فلز السيزيوم عند ضغوط عالية . ولا تزال هذه النتيجة فرضية بعد . فالارتفاع الحاد فى المقاومة الكهربائية للسيزيوم عند ضغط يبلغ حوالى ٥٣٢٠٠ جوى يعتبره بعض المؤلفين دلالة على حدوث انتقال الالكترون 6s فى ذرة السيزيوم إلى أحد المستويات الشاغرة 4f و 5d الأمر الذى يجب أن يرافقه انخفاض فى الحجم . فإذا كانت هذه الآثار تتم فعلا فى تلك الضغوط

أو الضغوط القريبة منها فإنه من المتوقع فى المستقبل القريب ، وعند تطور هذه الأبحاث ، الحصول على معطيات جديدة هامة جداً تتعلق بخواص العناصر الكيميائية فى مجال الضغوط العالية جداً وتعتبر هامة ليس فقط من أجل فروع علم الكيمياء بل ومن أجل فهم حالة الأجزاء الداخلية فى الكرة الأرضية حيث توجد جميع المواد تحت ضغوط عالية جداً .

الباب الثامن

التوازنات الطورية والكيميائية

بند ٨٨ — الشرط العام للتوازنات الطورية: تطلق تسمية التوازنات الطورية على التوازنات فى الجمل غير المتجانسة التى لا يحدث فيها تفاعل كيميائى بين المكونات ، وإنما تجرى فيها فقط انتقالات طورية أى عمليات انتقال المكونات من طور إلى آخر (أو إلى أطوار أخرى) . وسنبحث فى أول الأمر الشرط العام للتوازن فى الجمل غير المتجانسة وقاعدة الأطوار وكذلك بعض المسائل الأخرى المتعلقة بأية حالة من حالات التوازنات غير المتجانسة (سواء التوازنات الطورية أو الكيميائية) . وسنعتبر درجة الحرارة والضغط عاملين ثابتين ومتساويين فى جميع أجزاء الجملة المتوازنة.

وسنتفق على أن يطلق إسم المكون أو الجزء المركب للجملة على كل مادة متجانسة كيميائياً موجودة فى هذه الجملة ويمكن فصلها منها ، وتستطيع أن توجد بشكل مستقل فترة طويلة . فمكونات (الأجزاء المركبة) المحلول المائى لكلوريد الصوديوم هى الماء وكلوريد الصوديوم . أما إيونات الكلور والصوديوم فلا يجوز اعتبارها مكونات ذلك لأن كلا منها لا يستطيع التواجد كمادة مستقلة .

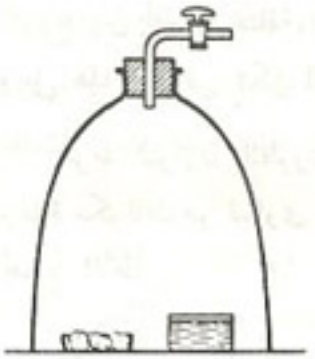
فإذا قصرنا دراستنا على مجال الضغوط غير العالية ، أمكن التعبير عن الشرط العام للتوازنات الطورية بعلاقة بسيطة جداً .

ويحل التوازن بين السائل النقى وبخاره (وكذلك التوازن بين المادة الصلبة وبخارها) عندما يتساوى ضغط البخار مع ضغط البخار المشبع عند نفس الدرجة ، ذلك لأنه فى هذه الحالة تكون سرعتا التبخر والتكاثف متساويتين (الصفحة ٢١٧) .

وعندما لا يوجد سائل نقى بل محلول مؤلف من مواد (المواد المذابة أوالمذيب) قابلة للتبخر ، فإنه يكون لكل مكون طيار من مكونات المحاول ضغط بخار خاص به فى ظروف التوازن وعند درجة الحرارة المعطاة . ويدعى هذا الضغط بالضغط الجزئى للبخار المشبع لهذا المكون . ولا يتعلق الضغط الجزئى للبخار المشبع بدرجة الحرارة فحسب بل ويتعلق أيضاً بتركيب المحلول (أى بتركيز هذا المكون فيه وبنوع وتركيز المكونات الأخرى) . إلا أن ضغط البخار المشبع لكل محلول معين ، كمثيله بالنسبة للمادة النقية ، يتعلق بدرجة الحرارة فقط ، وهو عند درجة حرارة ثابتة عبارة عن مقدار ثابت لا يتعلق بكمية المحلول أو البخار . ويوافق الضغط الجزئى للبخار المشبع تركيز معين للبخار تكون عنده سرعتا تبخر وتكاثف المكون متساويتين .

تحدثنا عن التوازن بين الطور المتكاثف والطور الغازى . وسننتقل الآن إلى دراسة التوازن بين طورين متكاثفين. فى هذه الحالة يتلخص شرط التوازن فى تساوى الضغط الجزئى للبخار المشبع لكل مكون فوق الطورين . وسنوضح هذا الشرط ببعض الأمثلة : فالجليد يوجد فى توازن مع الماء السائل عند الدرجة صفر مئوية (وتحت الضغط الجوى العادى) . وعند هذه الدرجة يكون ضغط بخار الماء المشبع فوق الجليد وفوق الماء السائل واحداً . وفى محلول مخفف من الملح يوجد الجليد فى حالة توازن مع المحلول عند درجة حرارة أخرى وبالذات الدرجة التى يكون عندها ضغط بخار الماء المشبع فوق الجليد مساوياً لضغط البخار نفسه فوق المحلول . وتكون هذه الدرجة أخفض من الدرجة صفر مئوية وذلك لأن ضغط البخار فوق المحلول أقل دائماً منه فوق الماء النقى .

لنضع كأساً من الجليد وإناء يحوى محلولا مائياً مخففاً من الملح تحت وعاء على شكل الجرس (الشكل ٨٠) . ولنفرغ الوعاء من الهواء عند درجة حرارة ثابتة أقل من الدرجة صفر مئوية ، وعندئذ سيتبخر الماء سواء من المحلول أو من الجليد إلى أن يصبح تركيز بخار الماء موافقاً للتوازن أى موافقاً



الشكل (٨٠) الجليد والمحلول تحت وعاء على شكل جرس .

لضغط البخار المشبع . وطالما أن المحلول المخفف مأخوذ بتركيز اختيارى ، لذا فإنه من غير المحتمل أن يصبح ضغط البخار المشبع فوقه مساوياً ضغط البخار فوق الجليد عند درجة الحرارة المعطاة . ولهذا نفرض ، كحالة أعم ، أن الضغطين مختلفان . ولنعتبر أن ضغط بخار الماء المشبع فوق المحلول أقل من ضغطه فوق الجليد. فعندئذ يصبح البخار ، الذى يعتبر مشبعاً بالنسبة إلى الجليد ، مفرط التشبع بالنسبة إلى المحلول وسيتكاثف فيه جزئياً . ويصبح البخار من جراء انخفاض تركيزه غير مشبع بالنسبة إلى الجليد مما يؤدى إلى تبخر كمية ما من هذا الأخير حتى يصبح البخار مشبعاً بالنسبة إلى الجليد . أما البخار الذى أصبح من جديد مفرط التشبع بالنسبة إلى المحلول فيتكاثف فيه جزئياً مرة ثانية .

وستستمر هاتان العمليتان بمضى الزمن ، أى أنه يجرى تبخر الجليد وتكاثف البخار فى المحلول . ولكن كلما تخفف المحلول ، أى كلما ازدادت كمية الماء فيه ، ارتفع ضغط بخار الماء المشبع فوقه بحيث يقترب تدريجياً من ضغط البخار المشبع فوق الجليد . وعندئذ يحل التوازن بين البخار والجليد وبين البخار والمحلول فى آن واحد . إذن فالمحلول والجليد يتعان فى حالتين توافقان التوازن بينهما . وهذا يعنى أنه إذا وضعنا جليداً فى المحلول دون أن تتغير درجة الحرارة فإن تركيز المحاول لن يتغير بهذا الاتجاه أو ذاك أى أن المحاول والجليد يقعان فى حالة توازن . فحالة التوازن بين الجليد والمحاول تتبين بتساوى ضغط بخار الماء المشبع فوقهما .

وإذا استطاع المكون أن يتواجد فى طورين أو أكثر ، فإن التوازن بين هذه الأطوار لن يتم إلا عندما يؤدى توزعه بينها إلى تساوى ضغط بخاره المشبع فوق جميع الأطوار المذكورة . وإذا استطاع مكونان أو أكثر

التوزع بين أطوار مختلفة ، فإن هذه النتيجة تسرى على كل واحد منها . وعلى هذا الأساس يمكن القول بشكل عام أن :

شرط التوازن الطورى فى جملة مؤلفة من عدة أطوار متكافئة وعدة مكونات هو تساوى الضغط الجزئى للبخار المشبع لكل مكون فوق جميع الأطوار .

وإذا كان ضغط البخار المشبع لمكون ما فوق طور واحد أكبر منه فوق الطور الآخر ، فإن هذا المكون يبدأ بالانتقال من الطور الأول إلى الطور الثانى ويستمر ذلك إلى أن يصبح الضغط الجزئى لبخاره المشبع فوق الطورين* واحداً ، وذلك من جراء تغير كمية هذا المكون .

ولقد تطورت فى الفترة الأخيرة النظرية العامة للتوازنات الطورية فى الجمل المتعددة الأطوار والمكونات وذلك بفضل أعمال أ . ستورونكين ومدرسته .

بند ٨٩ — قاعدة الأطوار : يعتبر قانون توازن الأطوار واحداً من أعم القوانين فى الكيمياء الفيزيائية ، ويسمى أيضاً بقاعدة الأطوار . وتعتمد قاعدة الأطوار على القانون الثانى فى الثرموديناميكا ، وهى تسرى على الجمل الواقعة فى حالة توازن .

ينطلق إسم عدد المكونات المستقلة على العدد الأصغر من مكونات (الأجزاء المركبة) الجملة الذى يكفى لتشكيل جميع أطوار الجملة وسنرمز إليه بالرمز K_{ind} . ويختلف عدد المكونات المستقلة K_{ind} عن العدد الكلى للمكونات K_{tot} (أى عدد الأجزاء المركبة للجملة) فى الحالات التى يحدث فيها تفاعل كيميائى بين الأجزاء المركبة للجملة ويتحقق التوازن . ولتشكيل جملة متوازنة يجرى فيها تفاعل كيميائى واحد يجب أن يتوفر فيها ($K_{tot} - 1$) جزءاً مركباً فقط . ومن الممكن عدم إدخال جزء ما من

* لا تنطبق هذه العلاقات البسيطة على الجمل الواقعة تحت ضغط عال ، إذ يعبر عن التوازن فى هذه الجمل بعلاقات اعقد .

الأجزاء المركبة إلا أنه بنتيجة التفاعل بين الأجزاء الأخرى يتكون هذا الجزء فى الجملة وتتعين كميته عند بلوغ التوازن بكمية الأجزاء المركبة الأخرى فى تلك الظروف . ويدعى العدد ($K_{tot} - 1$) بعدد المكونات المستقلة $K_{ind} = K_{tot} - 1$.

وهكذا فإن الأجزاء المركبة فى جملة يحدث فيها التفاعل $H_2 + I_2 = 2HI$ هى ثلاثة H_2 و I_2 و HI ، أما المكونات المستقلة هنا فهى إثنان (مادتان ما من هذه المواد الثلاث) .

وإذا تم التوازن فى تفاعلين كيميائيين فإن عدد المكونات المستقلة يكون أقل بإثنين من العدد الكلى للمكونات (أو من عدد الأجزاء المركبة للجملة) ، أى $K_{ind} = K_{tot} - 2$. وبوجه عام يكون عدد المكونات المستقلة مساوياً العدد الكلى للمكونات (عدد الأجزاء المركبة للجملة) مطروحاً منه عدد الروابط الناجمة عن التوازنات الكيميائية :

$$K_{ind} = K_{tot} - x \qquad \text{(VIII.1)}$$

حيث x عدد التوازنات فى التفاعلات الكيميائية (أو بعبارة أدق العدد الأصغر للتوازنات ، التى تعبر عن جميع التفاعلات الكيميائية فى الجملة) .

وفى حالة عدم وجود تفاعل كيميائى يكون العدد الكلى للمكونات مساوياً عدد المكونات المستقلة أى $K_{ind} = K_{tot}$. وسنستخدم بالنسبة إلى هذه الجمل اصطلاحاً مختصراً هو المكون يطلق على الجزء المركب للجملة وعلى المكون المستقل أيضاً ، وسنرمز إلى عدد المكونات بالحرف K (دون حصره بدليل ما)* .

ولكى لا تتعقد المناقشة كثيراً ، سندرس قاعدة الأطوار بتطبيقها على الجمل ، التى لا تحدث فيها تفاعلات كيميائية . لنأخذ جملة تحوى K مكوناً مستقلا ومؤلفة من Φ طور تقع جميعها فى توازن مستقر مع بعضها .

* عند دراسة قاعدة الاطوار غالبا ما يستخدم اختصاراً الاصطلاح « المكون » وذلك للدلالة على المكون المستقل حتى عندما يحدث فى الجملة تفاعل كيميائى .

ولنفرض أن حالة كل طور تتعين تماماً عندما تعرف درجة حرارته وضغطه وتركيبه أى تركيز جميع المواد الموجودة فيه (وبهذا نفترض أن حالة هذه الجملة لا تتعلق بأية قوى خارجية أخرى) . وعندما توجد الجملة كلها فى حالة توازن ، فإن درجة الحرارة والضغط تكون متساوية فى جميع الأطوار . ويمكن من أجل هذه الجملة أن نستخرج بطريقة ثرموديناميكية ، ودون اللجوء إلى فرضيات إضافية ، العلاقة التالية ، التى تربط عدد المكونات المستقلة وعدد أطوار الجملة بعدد الدرجات الثرموديناميكية لحرية الجملة C أثناء التوازن :

$$C = K - \Phi + 2 \qquad \text{(VIII.2)}$$

وبالرغم من عدم استخراج المعادلة (VIII.2) إلا أنه يمكن الاكتفاء بالبرهان على صحتها فى مجال الضغوط غير العالية . ففى هذه الحالة ، وكما رأينا سابقاً فى البند ٨٨ ، فإن الضغط الجزئى للبخار المشبع للمكون يجب أن يكون أثناء التوازن واحداً من أجل جميع الأطوار السائلة والصلبة (التى يوجد فيها) وأن يساوى ضغطه الجزئى فى الطور الغازى .

وللدلالة على تركيب طور ما مؤلف من مكونين يكفى أن نبين النسبة المئوية لأحد المكونين حيث يؤدى ذلك إلى تعيين نسبة المكون الثانى . وللتعبير عن تركيب طور ما يحوى K مكوناً يكفى أن ندل على النسبة المئوية لـ $(K-1)$ مكون . إذن فلحساب تركيب جميع أطوار الجملة Φ يمكن أن نحتاج إلى عدد من المعطيات قدره $\Phi(K-1)$. أما التعبير كلياً عن الأطوار فيتطلب معرفة درجة الحرارة والضغط أيضاً أى أننا نحتاج من أجل ذلك إلى عدد من المعطيات قدره $\Phi(K-1)+2$.

وليست جميع هذه المقادير الـ $\Phi(K-1)+2$ مستقلة عن بعضها البعض وذلك لأن توزع كل مكون بين الأطوار المختلفة يجب أن يوافق أثناء التوازن الشرط المشار إليه حول الضغوط الجزئية لهذا المكون .

ويؤدى هذا إلى أنه يجب أن يوافق كل مكون $(\Phi-1)$ معادلة

تجمع بين تراكيزه فى الأطوار المتوازنة . ويساوى عدد المعادلات هذا من أجل K مكون $K(\Phi-1)$. إذن فعدد المقادير المستقلة فعلا ، أى عدد الدرجات الثرموديناميكية للحرية C يتعين بالمساواة $C=[\Phi(K-1)+2]-K(\Phi-1)$ التى تستخرج منها المعادلة (VIII.2) .

إن العدد C ، الذى يسمى اختصاراً بعدد درجات الحرية* ، يعبر عن العدد الأعظم من العوامل ، التى يمكن أن تتغير (فى حدود معلومة) بشكل مستقل عن بعضها البعض . وبعبارة أدق ، فإن عدد درجات الحرية يرمز إلى عدد الشروط (درجة الحرارة ، الضغط والتركيز) ، التى يمكن تغييرها (فى حدود معلومة) اختياريا دون أن يتغير عدد أو نوع أطوار الجملة . وهو يلعب دوراً هاماً فى دراسة التوازنات الطورية .

تسمى العلاقة (VIII.2) بقاعدة الأطوار ، وهى تصاغ على النحو التالى :

إن عدد درجات حرية جملة ثرموديناميكية متوازنة يؤثر عليها من العوامل الخارجية الضغط ودرجة الحرارة فقط ، يساوى عدد المكونات المستقلة للجملة مطروحاً منه عدد الأطوار ومضافاً إليه إثنان .

وتدل قاعدة الأطوار على أن عدد درجات الحرية يزداد كلما ازداد عدد المكونات ويتناقص كلما ازداد عدد أطوار الجملة .

لا يمكن أن يكون عدد درجات الحرية سالباً ، ولهذا فإنه غالباً ما يعبر عن قاعدة الأطوار بالعلاقة التالية :

$$\Phi \leqslant K + 2 \qquad \text{(VIII.3)}$$

ولقد اتفق عند تصنيف الجمل على تقسيمها حسب عدد الأطوار إلى جمل أحادية الطور أو ثنائية الطور أو ثلاثية الطور .. الخ كما اتفق على تقسيمها

---

* يجب التمييز بين مفهوم درجة الحرية المستعمل فى علم التوازنات الطورية ومفهوم درجات حرية الجزيئات ، الذى لا يمت إلى المفهوم الأول بأية صلة ، والمستعمل فى النظرية الحركية للغازات (البند ٣٥) .

حسب عدد المكونات المستقلة فى الجملة إلى جمل أحادية المكون أو ثنائية المكون أو ثلاثية المكون ... الخ . أما عدد درجات الحرية فيعبر عن تغير الجملة . وبناء على هذا التعبير (عدد درجات الحرية) تقسم الجمل إلى جمل عديمة التغير (عندما $C = 0$) أو جمل أحادية التغير (عندما $C = 1$) أو ثنائية التغير (عندما $C = 2$) أو ثلاثية التغير (عندما $C = 3$) . أما الجمل التى تتمتع بعدد كبير لدرجات الحرية فتسمى بالجمل المتعددة التغير .

مثال : احسب العدد الأعظم للأطوار التى يمكن أن توجد فى توازن فى جملة مؤلفة من الماء وكلوريد الصوديوم ..

الحل : فى هذه الجملة مكونان . إذن $C = 4 - \Phi$. ويوافق العدد الأعظم للأطوار العدد الأصغر من درجات الحرية . وبما أن عدد درجات الحرية لا يمكن أن يكون سالباً ، لذا فإن قيمته الصغرى هى $C = 0$. إذن فالعدد الأعظم للأطوار هو $\Phi = 4$. ويوافق هذا الشرط الجملة المذكورة عندما يوجد محلول كلوريد الصوديوم فى الماء فى توازن مع الجليد والملح الصلب وبخار الماء فى آن واحد . وتكون الجملة فى هذه الحالة عديمة التغير (invariant) . أى أن هذه الحالة تنشأ فقط عندما تكون قيمة كل من درجة الحرارة والضغط وتركيز المحاول معينة بدقة .

أوجد جيبس قاعدة الأطوار فى عام ١٨٧٦ . وفى الوقت الحاضر يمكن استبدال صيغتها المبينة أعلاه بصيغة أكثر شمولا . فالرقم ٢ الموجود فى العلاقة (VIII.2) جاء بنتيجة الفرضية التى تبنيناها والتى تقول بأن العوامل الخارجية التى يمكن أن تؤثر على حالة التوازن فى الجملة هى عاملان فقط : درجة الحرارة والضغط . ولكن هناك جملا قد تؤثر على التوازن فيها عوامل خارجية أخرى (كالمجالين الكهربائى والمغنطيسى ومجال الجاذبية). فى هذه الحالات يدخل فى العلاقة (VIII.2) بدلا من الرقم ٢ رقم آخر يعبر عن عدد العوامل الخارجية . ومن ناحية أخرى فإن تغيرات الضغط

أو تغيرات درجة الحرارة (فى حالات أقل) لا تؤثر عملياً على التوازن فى بعض الجمل . فتغيرات الضغط الضئيلة مثلا (كتقلبات الضغط الجوى) لا تؤثر تأثيراً ملموساً على خواص السبائك الفلزية . إذن فى مثل هذه الحالات ينقص عدد درجات الحرية عدداً واحداً ويعتبر كمتغير شرطى للجملة C_{∞}.

وإذا رمزنا بـ n إلى عدد العوامل الخارجية ، التى تؤثر على وضع التوازن فى الجملة أمكن الأخذ بالصيغة التالية الأكثر شمولا لقاعدة الأطوار :

إن مجموع عدد درجات حرية جملة وعدد أطوارها يساوى مجموع عدد المكونات المستقلة وعدد العوامل الخارجية ، التى تؤثر على توازن هذه الجملة .

$$C + \Phi = K + n \qquad \text{(VIII.4)}$$

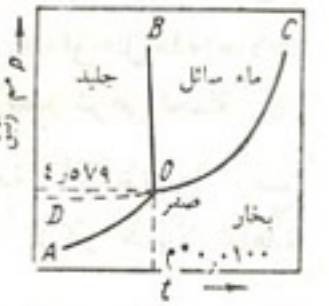
بند ٩٠ – الجمل أحادية المكون: للتوضيح سندرس أبسط الحالات ، ألا وهى حالة الجملة أحادية المكون .

عندما $K = 1$ تأخذ العلاقة (VIII.2) الشكل التالى :

$$C = 3 - \Phi \qquad \text{(VIII.5)}$$

وبما أن عدد درجات الحرية لا يمكن أن يكون سالباً ، لذا فإن عدد الأطوار الموجودة فى توازن مع بعضها البعض لا يمكن أن يكون أكثر من ثلاثة أطوار فى هذه الحالة . ينتج من ذلك أنه يمكن أن توجد هنا ثلاثة أنواع من الجمل فقط هى : الجمل أحادية الطور وثنائية الطور وثلاثية الطور. وتكون $C = 2$ بالنسبة إلى الجمل أحادية الطور و $C = 1$ بالنسبة إلى الجمل ثنائية الطور . أما بالنسبة إلى الجمل ثلاثية الطور فتكون $C=0$. هذا ويسمى المخطط الذى يعبر عن علاقة حالة الجملة (والتوازنات الطورية فيها) بالظروف الخارجية ، أو بتركيب الجملة ، بمخطط الحالة أو المخطط الطورى . وترسم هذه المخططات بناء على المعطيات التجريبية الموافقة وهى تستخدم بشكل واسع للتعبير عن الجمل المختلفة .

مخطط حالة الماء : يمثل الشكل ٨١ بصورة تخطيطية (أى بدون مراعاة المقياس بشكل دقيق) مخطط حالة الماء فى مجال الضغوط غير العالية . ويعبر المنحنى OC عن العلاقة بين ضغط البخار المشبع للماء السائل ودرجة الحرارة . ويرمز المنحنى OA إلى العلاقة بين ضغط البخار المشبع للجليد ودرجة الحرارة ، أما المنحنى OB فيمثل علاقة درجة تجمد الماء بالضغط الخارجى . وهذه المنحنيات الثلاثة تقسم المخطط إلى مناطق توافق كل منها حالة من حالات الماء التجمعية :البخار والسائل والجليد .



الشكل (٨١) مخطط حالة الماء فى مجال الضغوط غير العالية .

توافق المنحنيات نفسها حالة التوازن بين طورين معينين : السائل – البخار (المنحنى OC) والجليد – البخار (المنحنى OA) والجليد - السائل (المنحنى OB) . وتمثل النقطة O شرط التوازن بين الأطوار الثلاثة فى آن واحد وهى البخار والجليد والماء السائل .

تتمتع حالات الماء أحادية الطور بدرجتى حرية (جمل ثنائية التغير) . وفى هذه الحالة يمكن أن نغير فى حدود معلومة درجة الحرارة والضغط (كل منهما مستقل عن تغير الآخر) دون أن ينجم عن ذلك تغير فى عدد أو نوع أطوار الجملة . فمثلا يمكن تغيير درجة حرارة الماء السائل عند ضغط معلوم ما وفى حدود معينة دون أن يظهر عندئذ طور جديد . ولكن إذا سخنا الماء فوق حد معين فإنه سيتحول إلى بخار وإذا خفضنا درجة الحرارة كثيراً فإن الماء قد يتحول إلى جليد . وبصورة مماثلة ، فإنه من الممكن ضمن حدود معينة وعند درجة حرارة ثابتة أن يتغير الضغط دون ظهور طور جديد من جراء ذلك . وإذا خفض الضغط حتى يصبح مساوياً ضغط البخار المشبع عند هذه الدرجة ، فإنه يتكون طور بخارى ، وعند ضغط أقل يتحول الماء بأكمله إلى بخار . ويمكن فى حدود موافقة تغير درجة الحرارة والضغط

فى آن واحد وبصورة مستقلة الواحد عن الآخر . ومن السهل أن نثبت ذلك بالنسبة إلى الجليد وبخار الماء .

تمثل حالات الماء ثنائية الطور ، كما رأينا ، بخطوط تفصل المناطق الموافقة فى المخطط . وينخفض عدد درجات الحرية فى هذه الحالات حتى الواحد (جمل أحادية التغير) أى أنه بالإمكان اختيارياً (فى حدود معلومة) تغيير إما درجة الحرارة أو الضغط دون أن يؤدى ذلك إلى تغير فى عدد أو نوع الأطوار ، وبالإضافة لذلك ، فإنه عند تغير أحد هذين البارامترين لا يحافظ البارامتر الآخر على قيمته السابقة وإنما يتغير طبقاً لتغير الأول . وهكذا يمكن تغيير درجة حرارة جملة متوازنة مؤلفة من الماء السائل وبخاره المشبع إلا أنه ينبغى السماح بحدوث تغير فى الضغط أيضاً وذلك للمحافظة على حالة التوازن بينهما . وعند انخفاض درجة الحرارة يتكاثف قسم من البخار وينخفض الضغط ، أما فى حالة ارتفاع درجة الحرارة ، فتتبخر كمية ما من الماء ويرتفع ضغط البخار . ويسرى هذا الكلام أيضاً على الجملة المتوازنة ثنائية الطور : جليد – بخار .

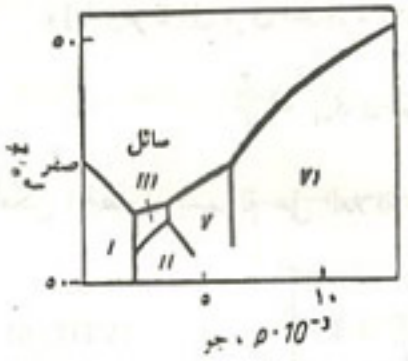
يمثل المنحنى OB حالة التوازن فى جملة ثنائية الطور هى الماء السائل – الجليد . وهو يعبر عن علاقة درجة تجمد الماء بالضغط . ويجدر الانتباه إلى أنه خلافاً لغالبية المواد الأخرى ، فإن ارتفاع الضغط فى حدود معينة يسبب انخفاض درجة تجمد الماء . ويعود السبب فى ذلك إلى أن كثافة الجليد أقل من كثافة الماء . وارتفاع الضغط يساعد دوماً على تشكيل ذلك الطور الذى يتمتع بحجم أقل أى بكثافة أكبر (مبدأ انزياح التوازنات ، انظر البند ٨٧) .

يظهر على المخطط بخط منقط المنحنى OD الذى يعتبر استمرارا للمنحنى OC . وهو يعين ضغط البخار المشبع فوق الماء المفرط البرودة (توازن شبه مستقر ، انظر البند ٨٣) . وهذه الحالة غير مستقرة كما ان الماء المفرط البرودة يتمتع دائما بضغط بخار (وجهد ايسوبارى) اكبر من ضغط بخار الجليد عند نفس الدرجة .

تسمى النقطة O بالنقطة الثلاثية (triple point) . وهى توافق حالة التوازن بين الأطوار الثلاثة فى آن واحد . ويساوى عدد درجات الحرية فى هذه الحالة الصفر (جملة عديمة التغير) . وهناك لكل من الضغط ودرجة الحرارة قيمة واحدة فقط يمكن عندها ان توجد الأطوار الثلاثة فى حالة توازن ، وهذه القيمة هى من أجل الماء ذى التركيب النظائرى ، العادى كما يلى : درجة الحرارة ٠,٠١°م والضغط ٤,٥٧٩ مم زئبق* . يؤدى أقل تغير فى إحدى هاتين القيمتين إلى اختفاء طور واحد أو طورين. وهكذا فإنه عندما تنخفض درجة الحرارة تحت ضغط ثابت تنتقل الجملة إلى حالة الجليد . وعندما ترتفع درجة الحرارة تحت ضغط ثابت أو ينخفض الضغط عند درجة حرارة ثابتة فان الجملة تنتقل إلى حالة البخار بينما تنتقل إلى حالة الماء السائل عند ارتفاع الضغط . وبالطبع فانه من الممكن ، عند حدوث تغير موافق لدرجة الحرارة و الضغط معا ، الانتقال من النقطة O على أحد المنحنيات الموافقة للجمل ثنائية الاطوار ، الامر الذى يوافق اختفاء طور واحد فقط . إلا أنه من المستحيل إجراء أى تغير فى درجة الحرارة أو الضغط مع المحافظة على بقاء الأطوار الثلاثة فى حالة توازن عندئذ .

يمكن أن يوجد الجليد فى عدة أشكال بلورية . ويسمى الشكل المذكور هنا بالجليد I ، وهو أكثر الأشكال ثباتا عند الضغوط غير العالية . إلا أنه عند الضغوط العالية ابتداء من الضغط ٢٠٠٠ جوى يمكن أن تكون الأشكال البلورية الأخرى للجليد أكثر ثباتا . وفى الوقت الحاضر تعرف عدة أشكال منها . ويمثل الشكل ٨٢ مخطط حالة الماء فى مجال الضغوط حتى ١٣٠٠٠ جوى . فكما تدل نتائج التحليل البنيوى بأشعة رنتجن ، فان هناك شكلين على الاقل (الجليد II والجليد III) يرتبط فيهما كل جزىء من جزيئات الماء بأربعة جزيئات أخرى. وتكون كثافات جميع أشكال الجليد ابتداء من الجليد II

* توافق الدرجة صفر مئوية حالة التوازن بين الجليد والماء المشبع بالهواء عندما يساوى الضغط ١ جوى . وعند فصل الهواء المنحل فى الماء وخفض الضغط الخارجى حتى ٤,٦ مم زئبق تزداد درجة حرارة التوازن بين الجليد والماء بمقدار ٠,٠١ درجة مئوية .



الشكل (٨٢) مخطط حالة الماء فى مجال الضغوط العالية .

حتى الجليد VII أعلى من كثافة الجليد I (وأعلى من كثافة الماء السائل) . ويعود ذلك إلى حدوث تشويه فى الزوايا التكافؤية وذلك من جراء تأثير الضغط المرتفع (أى بسبب صرف طاقة من الخارج) الأمر الذى يؤدى إلى ترتيب أكثر تراصا للجزيئات . ومن المفيد الاشارة إلى أن أحد أشكال الجليد (الجليد VII) أثقل بمرة ونصف تقريبا من الجليد I . ويتكون الجليد VII عند ضغط قدره ٢١٧٠٠ جوى وعند ضغوط أعلى . وهو يوجد عند الضغط ٢١٦٨٠ جوى فى توازن مع الماء السائل عند الدرجة + ٨١,٦°م (تساوى حرارة انصهاره فى هذه الظروف ١,٥٢٦ كيلو سعر i مول) . وعندما يبلغ الضغط ٣٢٠٠٠ جوى ينصهر الجليد عند الدرجة + ١٩٢°م .

بند ٩١ ـ العلاقات التوازنية أثناء الانتقالات الطورية :عند اى انتقال توازنى للمادة من الطور α إلى طور آخر β يمكن بتطبيق المعادلة (VII.32) على كل طور أن نكتب :

$$dG^{(\alpha)} = -S^{(\alpha)}\,dT + V^{(\alpha)}\,dp$$

$$dG^{(\beta)} = -S^{(\beta)}\,dT + V^{(\beta)}\,dp$$

وعندما يحل التوازن بين الأطوار يكون $dG = dG^{(\alpha)} - dG^{(\beta)} = 0$ وبالتالى $dG^{(\alpha)} = dG^{(\beta)}$.

وينتج من هنا بعد اجراء المساواة بين الطرفين الأيمنين فى هاتين المعادلتين

$$\frac{S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}}{V^{(\beta)} - V^{(\alpha)}} = \frac{dp}{dT}$$

وإذا رمزنا الى فرق الحجوم بـ ΔV وعلمنا أنه من أجل الانتقال العكوس

$$S^{(\beta)} - S^{(\alpha)} = \Delta S_{eq} = \frac{L}{T}$$

أمكن الحصول بسهولة على العلاقة الدقيقة التالية :

$$L = T \frac{dp}{dT} \Delta V \qquad \text{(VIII. 6)}$$

حيث L حرارة الانتقال الطورى (تبخر ، انصهار ، تصعد ، تحول متعدد الاشكال ... الخ) و ΔV تغير الحجم أثناء العملية .

يجمع المشتق $\frac{dp}{dT}$ بين تغير كل من الضغط ودرجة الحرارة بشرط المحافظة على التوازن بين الطورين .

تسمى هذه المعادلة بمعادلة كلابيرون — كلوزيوس . وفى عمليتى التبخر والتصعد تربط هذه المعادلة بين تغير ضغط البخار المشبع بدرجة الحرارة ($\frac{dp}{dT}$) وتغير الحجم والاثر الحرارى للعملية بينما تربط فى عمليتى الانصهار والتحول المتعدد الأشكال بين تغير درجة حرارة الانتقال بالضغط وتغيرات الحجم الموافقة والأثر الحرارى . وبما أن ΔV صغير دوما فى العمليتين الاخيرتين ، لذا فإن درجة الحرارة تتغير بضعف أثناء تغير الضغط ، وذلك بناء على مبدأ انزياح التوازنات (البند ٨٧) . وفى عمليتى التبخر والتصعد يكون تغير الحجم دائما أكبر ، وبالتالى فإن تأثير تغير الضغط على درجة الحرارة (أنظر الشكل ٨١) يجب أن يكون أقوى منه فى الحالة السابقة .

يمكن تطبيق المعادلة (VIII. 6) على أية كمية من المادة بشرط أن تنسب L و ΔV إلى كمية متساوية من هذه المادة (وفى كتابنا هذا أتفق على أن ينسب

هذان المقداران إلى مول واحد)* .

ويمكن كتابة المعادلة المدروسة من أجل عمليات التبخر بالشكل التالى :

$$L_{evp} = T \frac{dp}{dT} (V_v - V_l) \qquad \text{(VIII. 7)}$$

حيث L_{evp} حرارة التبخر الجزيئية و V_v الحجم الجزيئى للبخار و V_l الحجم الجزيئى للسائل .

تستخدم المعادلة (VIII. 7) فى أغلب الأحيان إما من أجل حساب حرارة التبخر أو حساب ضغط البخار المشبع . إلا أنه فى أحيان كثيرة لا تتوفر فى المراجع الكيميائية المعطيات اللازمة لهذا الحساب والمتعلقة بالحجوم الجزيئية (وبالتالى الكثافة) للبخار والسائل فى ظروف التوازن بينهما ، علما بأن قياس هذه الحجوم يصطدم بصعوبات جمة . وهذا ما يقف فى الغالب عائقا أمام تطبيق المعادلة (VII. 7) فى المجال العملى . ومن المهم جدا أنه يمكن تبسيط هذه المعادلة فى بعض الحالات الخاصة وذلك بحذف الحجوم منها مع ادخال بعض الفرضيات غير الدقيقة تماما . ففى مجال الضغوط غير العالية للبخار يتمتع السائل عادة بكثافة أكبر ببضع مئات وحتى آلاف المرات من كثافة البخار . ولهذا يمكن بارتكاب خطأ صغير أن نهمل فى الحد ($V_v - V_l$) الحجم الجزيئى للسائل بالمقارنة مع الحجم الجزيئى للبخار ، وتأخذ المعادلة (VIII. 7) عندئذ الشكل المبسط التالى :

$$L_{evp} = T \frac{dp}{dT} V_v$$

ومن ناحية أخرى يمكن فى مجال الضغوط غير العالية أن نطبق قوانين الغازات المثالية على الابخرة ، الأمر الذى يؤدى طبعا إلى ارتكاب خطأ بسيط فى النتائج . فبتطبيق هذا الفرض يمكن حذف حجم البخار من المعادلة

* عندما يكون مقدار جسيمات المادة غير متساو فى الأطوار المتوازنة فانه يجب ان تنسب L و ΔV إلى كمية من المادة متساوية من حيث الكتلة .

والاستعاضة عنه بدرجة الحرارة والضغط ($V = \frac{RT}{p}$) حيث نحصل عندئذ على المعادلة

$$L_{evp} = \frac{RT^2}{p} \cdot \frac{dp}{dT}$$

أو المعادلة

$$\boxed{L_{evp} = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}} \qquad \text{(VIII. 8)}$$

التي لا تحتوى على أى مقدار يرمز إلى حجم السائل أو البخار . وعند استخدام المعادلة (VIII. 8) أو المعادلات الناتجة منها يجب التعبير عن ثابت الغازات R وحرارة التبخر بنفس الوحدات (غالبا ما يعبر عنها بالسعر للمول) .

ولحساب ضغط البخار المشبع مباشرة ينبغى إجراء تكامل المعادلة (VIII. 8) بعد فصل المتغيرات :

$$d \ln p = \frac{L_{evp}}{RT^2} dT \qquad \text{(VIII. 9)}$$

تصف المنحنيات المعروضة على الشكل ٦٤ علاقة حرارة التبخر بدرجة الحرارة . وتتناقص حرارة التبخر بارتفاع درجة الحرارة، إلا أنه نرى فى مجال الضغوط غير العالية للبخار ، حيث تطبق المعادلة (VIII. 8) ، أن حرارة التبخر تتغير تغيراً ضعيفاً نسبياً بتغير درجة الحرارة . ولهذا يمكن ضمن مجال صغير من درجات الحرارة أن نعتبر بتقريب أولى أن L_{evp} ثابتة* .

* عند ضرورة الحصول على نتائج أكثر دقة يجب التعبير عن العلاقة بين L_{evp} و T بمعادلة موافقة (طبعا إذا توفرت لهذا الغرض المعطيات التجريبية الضرورية) ووضع العلاقة الناتجة على هيئة المعادلة (VIII.9) ، ومن ثم اجراء تكامل هذه الأخيرة .

فى هذه الحالة نحصل عند تكامل المعادلة (VIII. 9)على المعادلة الآتية :

$$\boxed{\ln p = -\frac{L_{evp}}{RT} + C} \qquad \text{(VIII. 10)}$$

حيث C ثابت التكامل ، وهو يرتبط بتغير الانتروبيا عند تبخر مول واحد من المادة ΔS_{evp} .

يمكن تعيين المقدار C إنطلاقاً من نقطة الغليان العادية ($p = 1_{atm}$) بالمعادلة :

$$C = \frac{L_{evp}}{RT_b} = \frac{\Delta S_b}{R}$$

حيث T_b درجة الغليان العادية و ΔS_b تغير الانتروبيا أثناء التبخر عند هذه الدرجة .

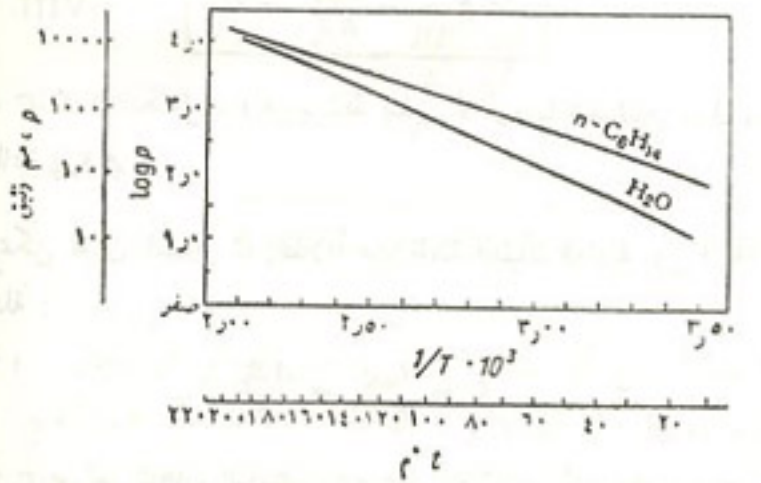
وإذا كاملنا المعادلة (VIII. 9) ضمن الحدود من T_1 حتى T_2 ، وبالتالى من p_1 حتى p_2 ، أمكن الحصول على شكل آخر لهذه المعادلة :

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{L_{evp}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad \text{(VIII. 11)}$$

تستخدم هذه المعادلات عملياً على نطاق واسع ، وذلك لأنها تعتبر معادلات خطية (أى معادلات خط مستقيم)* عندما تدرس علاقة لوغاريتم الضغط ($\ln p$) بمقلوب درجة الحرارة ($1/T$) . فإذا

* إن امكانية تحويل أية علاقة مدروسة إلى شكل خطى تسهل العمل دائما إلى حد كبير وذلك لانه يكفى من أجل تعيين وضع الخط المستقيم أن نحدد نقطتين منه فقط (أى انه يكفى فى حالتنا هذه أن نعين ضغط البخار عند درجتى حرارة) . اما وضع النقاط الأخرى فى هذه الحالة فيتعين بسهولة اما بالاستكمال من الداخل (interpolation) او بالاستكمال جزئيا من الخارج (extrapolation) (بطريقة بيانية او تحليلية) . اما رسم المنحنى فلا تكفيه نقطتان بشكل عام ، كما أن الاستكمال من الداخل وبالأحرى الاستكمال من الخارج من الأمور الصعبة جدا هنا .

وضعنا هاتين القيمتين على محورى الاحداثيات حصلنا بدلا من المنحنيات (الشكل ٦٣) على خطوط مستقيمة كما هو مبين على الشكل ٨٣ .



الشكل (٨٣) علاقة لوغاريتم ضغط البخار المشبع للسائل بمقلوب درجة الحرارة .

تحوى المعادلة (VIII.10) ثابتين (L_{evp} و C) مستقلين (أى أنهما يختلفان حسب المواد) . فإذا علمت قيمة أحدهما (غالباً ما تكون قيمة حرارة التبخر هى المعلومة) فإن معرفة قيمة الضغط عند درجة حرارة واحدة تكفى عندئذ لتعيين C ولكى يصبح بالإمكان استخدام المعادلة لحساب الضغط عند درجات حرارة أخرى أولحساب درجات الغليان تحت ضغوط مختلفة .

وإذا كانت L_{evp} غير معلومة فإنه من الضرورى معرفة قيمة الضغط عند درجتى حرارة . فبوضع هاتين القيمتين فى المعادلة (VIII.10) نحصل على معادلتين فى مجهولين (L_{evp} و C) يتعينان بسهولة عن طريق حل جملة هاتين المعادلتين . فإذا وضعنا القيم الناتجة فى المعادلة (VIII.10) أمكن استخدام هذه المعادلة من أجل تعيين الضغط عند درجة حرارة معلومة ومن أجل الحساب العكسى أيضاً . وغالباً ما تكون قيم L_{evp} المحسوبة لها نفس الدرجة من الدقة عند القيم الناتجة بالقياس المباشر لحرارة التبخر .

إن استخراج المعادلة (VIII.10) ليس دقيقاً جداً . فالفرضيات التى

وضعناها صالحة فقط فى مجال الضغوط غير العالية ($p<1$ atm) . بيد أن هذه المعادلة تطبق عملياً بالنسبة إلى مواد عديدة عند ضغوط أكبر ، ويعود ذلك إلى أن الأخطاء الناجمة عن هذه الفرضيات تكافئ بعضها بعضاً .

مثال : عند $t_1 = -12.0°C$ يبلغ ضغط البخار المشبع لثانى أكسيد الكبريت السائل $p_1 = 0.9138$ atm ويساوى هذا الضغط $p_2 = 1.091$ atm عند الدرجة $t_2 = -8.0°C$. احسب حرارة تبخر ثانى أكسيد الكبريت .

الحل : باستخدام المعادلة (VIII.11) والانتقال إلى اللوغاريتم العشرى نجد :

$$\log \frac{1.091}{0.9138} = \frac{L_{evp}}{2.303 \times 1.987} \left(\frac{1}{261.2} - \frac{1}{265.2} \right)$$

ومنه $L_{evp} = 6100$ cal/mole . أما القياسات الكالورمترية ، فتعطى القيمة التالية : $L_{evp} = 5900$ cal/mole حيث يبلغ الاختلاف ٣,٣ ٪ .

درسنا تطبيق المعادلة (VIII.6) على عمليات تبخر السوائل ، وبتعبير أدق ، على التوازنات فى الجمل سائل – بخار * . وهى تطبق أيضاً بطريقة مماثلة على عمليات تصعد الأجسام الصلبة أى على التوازنات فى الجمل جسم صلب – بخار .

---

* غالبا ما تستخدم اثناء الحسابات العملية لضغط البخار المشبع للسائل معادلات تجريبية مختلفة ، واكثرها انتشارا فى الوقت الحاضر معادلة انتوان التى تربط الضغط ودرجة الحرارة (t, °C) : $\log p = A - \frac{B}{t + C}$ حيث A ، B ، C ثوابت تجريبية مستقلة يتطلب تعيينها معرفة ضغط البخار المشبع للسائل عند ثلاث درجات حرارة على الاقل. وتعبر هذه المعادلة تعبيرا جيدا عن العلاقة المدروسة . ويمكن كتابتها بالشكل $t = \frac{B}{A - \log p} - C$ وهذا يسمح بتعيين درجة الحرارة الموافقة لقيمة الضغط المعطاة .

لندرس تطبيق المعادلة (VIII.6) على التوازن جسم صلب – سائل أى استخدام هذه المعادلة من أجل تعيين العلاقة بين درجة الانصهار والضغط الخارجى . فإذا أخذنا بعين الاعتبار أن تغيرات الحجم فى هذه العمليات طفيفة وأصغر بعدة مرات منها فى عمليات التبخر أو التكاثف ، أمكن الاستنتاج بأن حساسية درجات الانصهار بتغير الضغط الخارجى يجب أن تكون ضعيفة جداً .

وبوضع المعادلة (VIII.6) بالشكل

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\,(V_l - V_s)}{L_{fus}} \qquad \text{(VIII.12)}$$

يمكن تعيين هذا التأثير عند معرفة حرارة الانصهار الجزيئية L_{fus} والحجمين الجزيئيين للمادة V_s و V_l فى الحالتين البلورية والسائلة . ويصحب انصهار جميع المواد تقريباً ازدياد فى الحجم أى $(V_l - V_s) > 0$. وطالما أن جميع المقادير الأخرى فى الطرف الأيمن من المعادلة موجبة أيضاً ، لذا يكون $dT/dp > 0$ أى أنه بارتفاع الضغط تزداد درجة الانصهار . وعلى العكس ، فإن ازدياد الضغط عند عدد قليل من المواد ، التى يرافق انصهارها نقصان فى الحجم (كالجليد العادى ، والبزموت والجاليوم والجرمانيوم وبعض أنواع حديد الزهر وغيرها) يسبب انخفاض درجة الانصهار :

مثال : من المعلوم أن حرارة انصهار الجليد عند الدرجة صفر مئوية تساوى ١٤٣٦ سعر /مول = ٥٩,٣ لتر × جوى /مول وأن الحجم الجزيئى لكل من الجليد والماء السائل يساوى عند هذه الدرجة بالترتيب ١٩,٦٥٢ مليلتر و ١٨,٠١٨ مليلتر . عين علاقة درجة الانصهار بالضغط .

الحل : عند وضع هذه القيم فى المعادلة (VIII.12) نحصل على :

$$\frac{dT}{dp} = -\frac{273.15 \times \frac{19.652 - 18.018}{1000}}{59.3} = -0.00753 \text{ deg/atm}$$

وهذا يعنى أن درجة انصهار الجليد تنخفض بمقدار ٠,٠٠٧٥٣ درجة عندما

يرتفع الضغط بمقدار واحد جوى (دلت القياسات المباشرة على أن هذه القيمة هى ٠,٠٠٧٦ درجة) .

تطبق المعادلة (VIII.12) أيضاً من أجل تعيين تأثير الضغط على درجة حرارة التحول المتعدد الأشكال .

*

* *

إن المعطيات الجدولية حول قيم الدوال الثرموديناميكية لمختلف المواد تعود فى أغلب الأحيان إلى الحالة القياسية لهذه المواد . ولهذا فإنه عند إجراء مقارنة بين الخواص الثرموديناميكية للمادة فى الحالتين السائلة والغازية ، وعندما يراد حساب تغير هذه الخواص فى عملية التبخر فإنه غالباً ما تظهر الحاجة إلى الانتقال من القيم المنسوبة إلى الحالتين القياسيتين للسائل والغاز إلى القيم المنسوبة إلى حالاتها المتوازنة . وتختلف الآثار الحرارية للعملية (باستثناء مجال الضغوط العالية والمحاليل المركزة) اختلافاً ضئيلا فى هذه الحالة . بيد أن تغيرات الانتروبيا (وبالتالى ΔG) قد تختلف اختلافاً شديداً . فانتروبيا السائل فى الحالة القياسية تختلف قليلا عن انتروبيته فى حالة التوازن مع البخار المشبع عند نفس الدرجة بحيث يمكن إهمال هذا الاختلاف . ولكن قيم الانتروبيا فى الحالة الغازية قد تكون متباينة جداً نظراً لأن انتروبيا الغاز تتعلق كثيراً بالضغط . فإذا اكتفينا بالشروط التى يسمح فيها بتطبيق قوانين الغازات المثالية وأخذنا بعين الاعتبار أن $p = 1\text{atm}$ من أجل الحالة القياسية للغاز ، أمكن بالاستعانة بالمعادلة (VII.53) التعبير عن الفرق بين انتروبيتى الغاز فى الحالة القياسية S° وحالة البخار المشبع S_{eq} بالمساواة :

$$S^\circ - S_{eq} = R \ln p_{eq} \qquad \text{(VIII.13)}$$

والآن نطرح من قيمتى الانتروبيا المذكورتين أنتروبيا مول واحد من المادة فى الحالة السائلة وعند نفس الدرجة مفترضين بأن هذه الأنتروبيا واحدة بالنسبة إلى الحالة القياسية للسائل والحالة المتوازنة مع البخار . وتجمع العلاقة الناتجة بين تغير الأنتروبيا عند انتقال مول واحد من المادة من الحالة

السائلة إلى الحالة القياسية للغاز المثالى ΔS° وتغيرها المماثل عند انتقال نفس الكمية من المادة من السائل إلى حالة البخار المشبع ΔS_{eq} عند نفس الدرجة :

$$\Delta S^\circ - \Delta S_{eq} = R \ln p_{eq} \qquad \text{(VIII.13a)}$$

ومن الممكن حساب تغير الجهد الايسوبارى بعد الأخذ بعين الاعتبار أن $\Delta G_{eq} = 0$:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln p_{eq} \qquad \text{(VIII.13b)}$$

بند ٩٢ ــ الجهد الكيميائى : فى الثرموديناميكا الكيميائية ثمة دالة هامة تسمى بالجهد الكيميائى (chemical potential) ويرمز إليها بـ μ . وتصف هذه الدالة حالة مكون ما مدروس i فى طور ذى تركيب معلوم وعند ظروف خارجية معينة ، وهى تتعين شكلياً بالمساواة

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{T, p, n_1, n_2, \ldots, n_{i-1}, n_{i+1}, \ldots, n_k} \qquad \text{(VIII.14)}$$

أو بعلاقات أخرى مرتبطة معها. وتعرف هذه المساواة الجهد الكيميائى بأنه عبارة عن الازدياد الذى يطرأ على الجهد الايسوبارى للطور المعنى فى حالة إدخال كمية إضافية من هذا المكون فيه عند درجة حرارة وضغط ثابتين وعندما تكون كمية كل مكون من المكونات الأخرى الـ $(K-1)$ الموجودة فى هذا الطور ثابتة ، علماً بأن

$$G = \Sigma \mu_i n_i \ , \ (dG)_{T,p} = \Sigma \mu_i \, dn_i \qquad \text{(VIII.15)}$$

حيث $\Sigma \mu_i \, dn_i$ المجموع الجبرى للحدود $\mu_i \, dn_i$.

ويمكن البرهان على أن المشتقات الخاصة لكل جهد من الجهود الثرموديناميكية الأساسية الأربعة G ، F ، H ، U (البند ٨٢) متساوية فيما بينها عند ثبات كمية المكونات الأخرى وثبات البارامترات الخارجية الموافقة للحالة . فالجهد الكيميائى للمكون الأول مثلا يمكن تعيينه بإحدى المساوات التالية :

$$\mu_1 = \left(\frac{\delta G}{\delta n_1}\right)_{T,p,n_2,n_3,\ldots,n_k} = \left(\frac{\delta A}{\delta n_1}\right)_{T,v,n_2,n_3,\ldots,n_k} =$$

$$= \left(\frac{\delta H}{\delta n_1}\right)_{S,p,n_2,n_3,\ldots,n_k} = \left(\frac{\delta U}{\delta n_1}\right)_{S,v,n_2,n_3,\ldots,n_k} \qquad \text{(VIII.14a)}$$

يتعلق الجهد الكيميائى ، بوجه عام ، بتركيز المكون المدروس وبنوع وتركيز المكونات الأخرى الموجودة فى ذلك الطور . وهو فى أبسط الحالات فقط (حالة خليط من الغازات المثالية) لا يتعلق بنوع وتركيز المكونات الأخرى ، وعندئذ يتعين عند درجة حرارة ثابتة بالعلاقة

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i \qquad \text{(VIII.16)}$$

حيث p_i الضغط الجزئى للمكون i فى الخليط ، وμ_i° قيمة μ_i عندما $p_i = 1$ atm .

ولايجاد الجهد الكيميائى لخلائط الغازات غير المثالية ينبغى أن يستعاض عن p_i فى المعادلة (VIII.16) بالزوالية f_i .

إن الجهد الكيميائى مقدار يعبر عن قدرة المكون على الخروج من طوره (إما عن طريق التبخر أو الذوبان أو التبلور أو التفاعل الكيميائى أو ماشابه ذلك) . ويعتبر هذا الجهد عامل شدة أثناء التحول الطورى ، أما عامل الامتداد عندئذ فتؤمنه كتلة المكون المتحول . ولا يتم انتقال هذا المكون تلقائياً من طور إلى آخر إلا عندما يكون جهده الكيميائى فى الطور الأول أكبر منه فى الطور الثانى . ويصحب هذا الانتقال انخفاض الجهد الكيميائى للمكون فى الطور الأول وارتفاعه فى الطور الثانى . وبنتيجة ذلك يتضاءل الفرق بين الجهدين الكيميائيين لهذا المكون فى الطورين المذكورين ، وتحل حالة التوازن عندما تتساوى قيمتا الجهد الكيميائى للمكون فى الطورين .

عند إيجاد شروط التوازن الطورى (البند ٨٨) وقاعدة الأطوار (البند ٨٩) استعنا بضغط البخار المشبع للمكون فوق أطوار مختلفة وذلك فى مجال الضغوط غير العالية للبخار . وهذه الخاصة تعبر أيضاً عن قدرة المكون على الخروج من الطور المفروض . بيد أن هذه الطريقة فى المحاكمة تصلح فقط فى مجال الضغوط غير العالية للبخار حيث تنطبق عندئذ قوانين الغازات المثالية على الأخيرة وبالتالى تطبق عليها المعادلة (VIII.16) . ومن الأفضل فى الحالة العامة أن يستعاض عن الضغط بزوالية البخار المشبع

أو بالجهود الكيميائية وهذا هو الطريق الأكثر عمومية . ومن الممكن البرهان على أن شرط التوازن لجميع الانتقالات الطورية فى أية جملة لا متجانسة هو فى الحالة العامة ما يلى :

يجب أن يكون الجهد الكيميائى لكل مكون أثناء التوازن متساوياً فى جميع أطوار الجملة .

وهذا المبدأ بالذات هو النتيجة الدقيقة لقاعدة الأطوار . (فى أى طور مؤلف من مكون واحد يكون الجهد الكيميائى للمكون فى هذا الطور مساوياً جهده الايسوبارى الجزيئى) .

وفى حالة ثبات درجة الحرارة والضغط (وثبات درجة الحرارة والحجم أيضاً) فإن الشرط العام لإمكانية السير التلقائى للعملية فى الاتجاه المباشر ومن أجل أية عملية متجانسة أولا متجانسة (تفاعل كيميائى أو تحول طورى) هو العلاقة التالية :

$$\Sigma \mu_i \, dn_i < 0 \qquad \text{(VIII.17)}$$

أما شرط التوازن فتعبر عنه المساواة :

$$\Sigma \mu_i \, dn_i = 0 \qquad \text{(VIII.18)}$$

وتدل هاتان العلاقتان على أن المجموع الجبرى لحواصل ضرب الجهد الكيميائى (μ_i) للمكونات فى تغير عدد مولاتها (dn_i) أثناء سير العملية هو أقل من الصفر فى الحالة الأولى (VIII.17) ويساوى الصفر فى الحالة الثانية (VIII.18) . فمن هاتين العلاقتين بالذات تنتج الشروط المذكورة أعلاه حول إمكانية الانتقال التلقائى للمكونات من طور إلى آخر وكذلك شروط التوازن فى هذه العمليات . ومن الممكن أن نستخرج من هاتين العلاقتين أيضاً شروط السير التلقائى للعملية وشروط التوازن من أجل التفاعلات الكيميائية المتجانسة واللامتجانسة (قانون فعل الكتل ومعادلة ايسوثرم التفاعل وغيرها) والتى سندرسها فى البنود القادمة . إلا أننا سنستعين هناك بطرق أبسط للاستنتاج ولو أنها أقل دقة أحياناً .

بند ٩٣ — قانون فعل الكتل . ثوابت التوازن : تتصف التوازنات المستقرة بالشروط العامة التالية (البند ٨٣) :

١ — عدم تغير الحالة المتوازنة للجملة عند بقاء الظروف الخارجية على حالها .

٢ — سهولة حركة التوازن (الرجوع التلقائى للتوازن بعد انقطاع التأثير الخارجى ، الذى يسبب إنحرافاً قليلا للجملة عن وضع التوازن) .

٣ — الطابع الدينامى للتوازن أى تحققه والمحافظة عليه من جراء تساوى سرعتى العمليتين المباشرة والعكسية .

٤ — إمكانية الاقتراب من حالة التوازن من جهتين متعاكستين .

٥ - القيمة الصغرى G (أو A) فى العمليات المتساوية الحرارة والضغط (أو العمليات المتساوية الحرارة والحجم) أو القيمة القصوى الموافقة للدالة المميزة الأخرى عندما تجرى العملية بطرق مختلفة .

تنتج من الشروط العامة المدرجة شروط محددة للتوازنات الكيميائية . ويعبر قانون فعل الكتل (ثوابت التوازن) عن هذه الشروط فى الجمل المتجانسة .

اكتشف برتوليه (١٨٠١ — ١٨٠٣) بالنسبة لتركيز المواد المذابة علاقة بين اتجاه التفاعل الكيميائى وتركيز المواد المتفاعلة ، كما أثبت كل من سين — كلير — ديفيل (١٨٥٧) ون . بيكيتوف (١٨٦٥) هذه العلاقة بالنسبة إلى ضغط المواد الغازية . ولأول مرة أشار بيكيتوف إلى أن « الأثر الكيميائى للغازات يتعلق بالضغط إذ يمكن أن يتم حتى فى الاتجاه المعاكس وذلك حسب قيمة الضغط » وان « تأثير الغاز متناسب مع الضغط أو الكتلة » .

يتضمن منهاج الكيمياء العامة استخراج معادلة ثابت التوازن بطريقة حركية أى بالاعتماد على تساوى سرعتى التفاعل المباشر والعكسى وعلى العلاقة

بين سرعة التفاعل وتركيز المواد المتفاعلة . وعلى هذا الأساس استنتج جولدبرج وفاجى (١٨٦٧) قانون فعل الكتل . إلا أن هذه الطريقة يمكن تطبيقها فقط على التفاعلات البسيطة نسبياً . أما فى الحالة العامة ، فينبغى استخدام الطريقة الثرموديناميكية .

لنوجد هذه المعادلة عندما يجرى التفاعل تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة وعندما تنطبق قوانين الغازات المثالية على المواد المشتركة فى التفاعل .

إن العلاقة التالية صحيحة من أجل أية جملة :

$$G = \Sigma n_i \bar{G}_i \qquad \text{(VIII. 19)}$$

حيث G_i الجهد الايسوبارى لمول واحد من المكون i ، و n_i عدد مولات هذا المكون .

فباستخدام المعادلة (VII. 59) ، ومعرفة أن زوالية المكون i تساوى ضغطه الجزئى فى حالة الغازات المثالية ، يمكن أن نحصل على :

$$\bar{G}_i = G_i^0 + RT \ln p_i \qquad \text{(VIII. 20)}$$

ومنه حسب المعادلة (VIII.19) :

$$G = \Sigma n_i G_i^0 + RT \Sigma n_i \ln p_i$$

ويساوى تغير الجهد الايسوبارى فى التفاعل الفرق بين قيمتيه العائدتين للمواد النهائية والأصلية :

$$\Delta G = G_f - G_{in}$$

او

$$\Delta G = \Delta G^0 + (RT \Sigma n_i \ln p_i)_f - (RT \Sigma n_i \ln p_i)_{in} \qquad \text{(VIII. 21)}$$

حيث

$$\Delta G^0 = (\Sigma n_i G_i^0)_f - (\Sigma n_i G_i^0)_{in}$$

يسمى المقدار ΔG^0 بالتغير القياسى للجهد الايسوبارى وهو ذو قيمة ثابتة بالنسبة إلى التفاعل المدروس وعند كل درجة حرارة مفروضة ذلك لأن القيم القياسية لجهود كل مكونات التفاعل ثابتة فى هذه الظروف .

لننتقل إلى الحالة المتوازنة . فى هذه الحالة $\Delta G = 0$ ، وبالتالى فإن الطرف الأيمن من المعادلة (VIII. 21) يساوى الصفر . وتكون قيمتا ΔG^0 و RT ثابتتين عند درجة حرارة ثابتة ، ولهذا يجب أن يكون الفرق

$$(\Sigma n_i \ln p_i)_f - (\Sigma n_i \ln p_i)_{in}$$

ثابتاً أيضاً .

لنرمز إلى هذا الفرق بـ $\ln K_p$:

$$(\Sigma n_i \ln p_i)_f - (\Sigma n_i \ln p_i)_{in} = \ln K_p \qquad \text{(VIII. 22)}$$

حيث K_p مقدار ما ثابت عند درجة الحرارة المفروضة (ذلك لأنه استناداً لما سبق فإن $\ln K_p$ ثابت عند كل درجة حرارة مفروضة) .

لندرس التفاعل الكيميائى الغازى المتجانس :

$$bB + dD \rightleftarrows qQ + rR \qquad \text{(VIII. 23)}$$

حيث b و d و q و r المعاملات القياسية للمواد المتفاعلة B ، D ، Q ، R .

فمن أجل هذا التفاعل تأخذ العلاقة (VIII. 22) شكل المساواة التالية :

$$\ln \frac{P_Q^q \cdot P_R^r}{P_B^b \cdot P_D^d} = \ln K_p$$

ومنه

$$\boxed{\frac{P_Q^q \cdot P_R^r}{P_B^b \cdot P_D^d} = K_p} \qquad \text{(VIII. 24)}$$

ويسمى الثابت K_p بثابت التوازن . فهو من أجل هذا التفاعل يتعلق بدرجة الحرارة فقط .

ويمكن إيجاد علاقة أخرى لثابت التوازن وذلك بأن نضع فى المعادلة (VIII. 24) قيم الضغوط الجزئية ، التى تتعين من معادلة حالة الغازات المثالية :

$$p_i = \frac{n_i RT}{v} = c_i RT$$

حيث c_i تركيز المكون i معبراً عنه بالمولات فى اللتر .

ومن هنا ينتج :

$$\frac{c_{Q^q} \cdot c_{R^r}}{c_{B^b} \cdot c_{D^d}} (RT)^{q+r-b-d} = K_p$$

أو

$$K_p (RT)^{-(q+r-b-d)} = \frac{c_{Q^q} \cdot c_{R^r}}{c_{B^b} \cdot c_{D^d}} = K_c \qquad \text{(VIII. 25)}$$

يتعلق ثابت التوازن K_c بدرجة الحرارة فقط وذلك لأن الطرف الأيسر من العلاقة (VIII. 25) لايحوى مقادير تتغير عند درجة حرارة ثابتة . ولا يتطابق K_c عددياً مع K_p إلا فى التفاعلات التى تجرى بدون تغير فى عدد الجزيئات أى عندما $q + r = b + d$.

وإذا استعنا من أجل الغازات غير المثالية بالمعادلة (VII. 57) بدلا من المعادلة (VII. 56) أمكن الحصول على علاقة لثابت التوازن تشبه العلاقة (VIII.24) ولكنها تحتوى على زواليات المكونات فى الخليط المتفاعل بدلا من ضغوطها الجزئية

$$\frac{f_{Q^q} \cdot f_{R^r}}{f_{B^b} \cdot f_{D^d}} = K_f \qquad \text{(VIII. 26)}$$

وانطلاقاً من المساواة $f_i = \gamma_i p_i$ يمكن أيضاً إدخال معاملات الفاعلية γ_i فى هذه المعادلة . وتنتج المعادلة (VIII. 24) من المعادلة (VIII. 26) فى الحمل التى تكون فيها $\gamma = 1$ عند جميع المكونات .

يمكن من أجل التفاعلات ، التى تجرى فى المحاليل المخففة ، إيجاد معادلات شبيهة بالمعادلة (VIII. 25) . فمن أجل المحاليل ذات التراكيز الأكبر والغازات غير المثالية يجب استخدام الفاعلية a_i (البند ٨٦) بدلا من تراكيز المكونات c_i حيث يتعين ثابت التوازن K_a عندئذ بالمعادلة :

$$\boxed{\frac{a_{Q^q} \cdot a_{R^r}}{a_{B^b} \cdot a_{D^d}} = K_a} \qquad \text{(VIII. 27)}$$

يمكن استخراج هذه المعادلة بطريقة مماثلة للحالة العامة. وهى تعبر بشكل أعم عن القانون المدروس . فالمعادلة (VIII. 25) تنتج من هذه المعادلة عندما $a_i = c_i$ أى فى حالة الغازات المثالية أو المحاليل المخففة .

يطلق على كل هذه العلاقات ، التى تربط الضغوط الجزئية والتراكيز والكسور الجزيئية والزواليات ، أو فاعليات المكونات ، فى معادلات ثوابت التوازن K_p ، K_c ، K_f ، K_a اسم قانون فعل الكتل* .

يلعب قانون فعل الكتل دوراً هاماً جداً فى دراسة التوازنات الكيميائية. وهو يبين أن النسبة بين التراكيز التى يعبر عنها ثابت التوازن لاتتعلق بما إذا كانت هذه المادة أو تلك من المواد المشتركة فى التفاعل هى التى تستخدم كمادة أصلية أم لا ولا تتعلق بالكمية النسبية التى تدخل فيها هذه المادة إلى التفاعل . وهكذا نرى عند تحضير يوديد الأيدروجين حسب التفاعل

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

انه عندما تكون المواد الأصلية هى الأيدروجين واليود ، فإن التفاعل فى اللحظة الأولى يجرى فقط باتجاه تشكيل يوديد الأيدروجين علماً بأن سرعته تتعلق بالضغطين الجزئيين للأيدروجين واليود فى اللحظة الأولى . وكلما استمر التفاعل قلت سرعة التفاعل المباشر نظراً لانخفاض تركيز كل من الأيدروجين واليود. وإلى جانب هذا فإنه بنتيجة تشكل يوديد الأيدروجين يزداد تدريجياً ضغطه الجزئى وتزداد سرعة التفاعل العكسى . وفى النهاية تتساوى سرعتا التفاعلين المباشر والعكسى وتحل حالة التوازن الكيميائى .

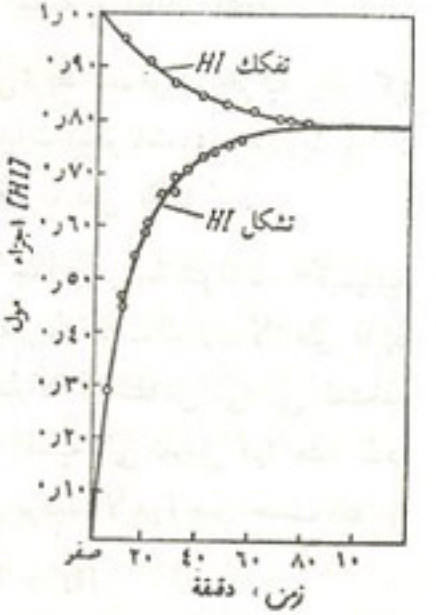
---

* تطلق هذه التسمية ايضا على معادلة العلاقة بين سرعة التفاعلات الكيميائية وتركيز المواد المتفاعلة (البند ١٩١) .

تطبق جميع الطرق المذكورة المستخدمة للتعبير عن ثوابت التوازن سواء من أجل الحمل الواقعة عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين أو الحمل الواقعة عند حجم ودرجة حرارة ثابتين .

تؤخذ ثوابت التوازن أحيانا مساوية مقلوب قيمها الواردة فى العلاقات (VIII.27)—(VIII.24) .

نحصل على النتيجة نفسها عندما يؤخذ يوديد الأيدروجين كمادة أصلية. عندئذ يتم فى الفترة الأولى تفككه فقط ، ولكن كلما انخفض تركيز يوديد الأيدروجين قلت سرعة هذه العملية ، وفى نفس الوقت تزداد سرعة تفاعل تشكل يوديد الأيدروجين نظراً لتجمع الأيدروجين واليود . وتصبح فى نهاية الأمر سرعتا التفاعلين المباشر والعكسى متساويتين وتحل عندئذ حالة التوازن . وطالما أن شرط التوازن فى كلتا الحالتين هو تساوى سرعتى التفاعلين المباشر والعكسى ، لذا تنتج منه علاقة واحدة لثابت توازن التفاعل ويمثل الشكل ٨٤ تغير الضغط الجزئى ليوديد الأيدروجين مع الزمن



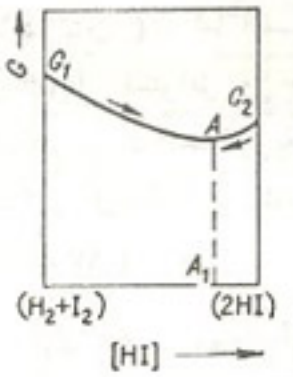
الشكل (٨٤) بلوغ التوازن فى تفاعل تشكل وتفكك يوديد الايدروجين .

وذلك حسب المعطيات التجريبية المأخوذة أثناء تفاعلى تفككه وتحضيره .

إن كل هذا لا يعنى أن تركيب الخليط المتوازن للغازات عند درجة حرارة ثابتة يجب أن يكون واحداً فى هذا التفاعل مهما اختلفت نسبة المكونات فى الخليط الأصلى ، وإنما يعنى فقط أن النسبة بين تراكيز المكونات ، التى يعبر عنها ثابت التوازن K_c هى نسبة ثابتة . ولا تصبح سرعتا التفاعلين المباشر والعكسى متساويتين فيما بينهما إلا عند هذه النسبة بين الضغوط الجزئية ، أما الجهد الايسوبارى للجملة فيكون عندئذ أصغر ما يمكن .

وعلى هذا الأساس ، إذا كانت لدينا جملة كيميائية متوازنة وأدخلنا فيها كميات إضافية لمادة من المواد المشتركة فى التفاعل فإنه يمكن بهذه الوسيلة زيادة الكمية النسبية لمادة أخرى ، أو ، العكس ، تخفيض تركيز المادة الثالثة .

يعتمد إيجاد ثوابت التوازن على أن $dG = 0$ فى حالة التوازن ، توجد على الشكل ٨٥ قيم الجهد الايسوبارى لجملة مؤلفة من H_2 و I_2 و HI علماً بأن المادتين الأوليين توجدان بنسبة جزيئية قدرها ١ : ١ . وتوجد على منحنى الجهد الايسوبارى (G) للجملة نهاية صغرى فى النقطة A ، وهى توافق التوازن المستقر (فى هذه النقطة $dG = 0$) ، فعند أية كمية نسبية أخرى لـ HI يستطيع التفاعل ، الذى يجرى تلقائياً فى هذه الظروف أن يسير فقط فى الاتجاه ، الذى يقترب فيه تركيب الجملة من التركيب الموافق للنقطة A (يشار إلى هذا الاتجاه بسهمين على المنحنى) .



الشكل (٨٥) طاقة جيبس عند الخلائط $(H_2 + I_2)$ و 2HI فى حال عدم وجود تأثير متبادل كيميائى .

إن إحدى النتائج الهامة لقانون فعل الكتل هى وجود ارتباط متبادل بين الضغوط الجزئية (أو التراكيز) لجميع المواد المشتركة فى التفاعل .

فى ظروف التوازن تكون الضغوط الجزئية (أو التراكيز) لجميع المواد المشتركة فى التفاعل مرتبطة مع بعضها البعض . فلا يمكن أن نغير ضغطاً جزئياً (أو تركيزاً) لإحدى هذه المواد دون أن ينجم عن ذلك تغير فى الضغوط الجزئية (أو التراكيز) لجميع المواد الأخرى المشتركة فى التفاعل ، ويؤدى هذا التغير الأخير إلى العودة إلى القيمة العددية السابقة لثابت التوازن فى تلك الظروف .

إذا أدخلنا فى جملة متوازنة ، كالتفاعل (VIII.23) مثلا ، كمية إضافية ما من المادة B فإنه تتكون من جراء تفاعلها مع المادة D كميات إضافية من المادتين Q و R . وستتحقق بالنتيجة حالة توازن يزداد فيها الضغطان الجزئيان p_Q و p_R عن قيمتيهما الأصليتين ، وعلى العكس ينخفض الضغط p_D بينما يزداد الضغط p_B بمقدار أقل من المقدار الموافق للكمية

المضافة من هذه المادة. وعند بلوغ حالة التوازن تصبح سرعتا التفاعلين المباشر والعكسى متساويتين من جديد (ولكنهما تختلفان عن السرعتين الابتدائيتين) . أما النسب بين الضغوط الجزئية لجميع المواد المشتركة فى التفاعل فستوافق من جديد القيمة العددية السابقة لثابت التوازن K_p بالرغم من أن النسبة المئوية للمكونات ستتغير . ويمكن البرهان على أن التغير المذكور فى التركيب ينجم أيضاً عن المبدأ العام لانزياح التوازنات (البند ٨٧) .

بند ٩٤ ــ معادلة أيسوثرم التفاعل الكيميائى : سنوجد هذه المعادلة من أجل الظروف التى يجرى فيها التفاعل عند **درجة** حرارة ثابتة وعند ثبات الضغوط الجزئية لجميع المواد المشتركة فى التفاعل وعندما تطبق قوانين الغازات المثالية على هذه المواد. ولقد أوجدنا فى البند ٩٣ المعادلة (VIII.21) التى تطبق فى هذه الظروف :

$$\Delta G = \Delta G^0 + (RT\Sigma n_i \ln p_i)_f - (RT\Sigma n_i \ln p_i)_{in} \qquad \text{(VIII.28)}$$

ويمكن التعبير عن المقدار ΔG^0 من خلال ثابت التوازن . فبمعرفة أن $\Delta G = 0$ أثناء التوازن نجد* باستخدام المعادلة (VIII.22) ان :

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_p \qquad \text{(VIII.29)}$$

ولنشترط على وضع إشارة فوق الضغوط الجزئية للمكونات p_i' ، التى تعود إلى التركيب المعطى اختيارياً للجملة المتفاعلة ، مع المحافظة بدون إشارة على الرموز ، التى تخص الظروف المتوازنة . وبالاستعانة بالمعادلة (VIII.29) نكتب المعادلة (VIII.28) بالشكل التالى :

$$\Delta G = RT[(\Sigma n_i \ln p_i')_f - (\Sigma n_i \ln p_i')_{in} - \ln K_p] \qquad \text{(VIII.30)}$$

فمن أجل حالة التفاعل (VIII.23) الخاصة يمكن وضع المعادلتين

* فى الحالة العامة (ليس فقط للغازات المثالية) إذا استعملنا عوضا عن الضغوط الزواليات أو الفاعليات امكن الحصول على علاقة مماثلة تحوى K_f أو K_a بدلا من K_p :

$$\Delta G^0 = - R\,T \ln K_a \qquad \text{(VIII. 29a)}$$

(VIII.28) و (VIII.30) بالشكل التالى :

$$\boxed{\Delta G = RT\left(\ln \frac{p'^{q}_{Q} \cdot p'^{r}_{R}}{p'^{b}_{B} \cdot p'^{d}_{D}} - \ln K_p\right)} \qquad \text{(VIII.31)}$$

وإذا وضعنا قيمة ΔG^0 وأبدلنا الضغوط بالفاعليات حصلنا من أجل الحالة العامة (التى تشمل التفاعلات فى الغازات غير المثالية والمحاليل وغيرها) على :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a'^{q}_{Q} \cdot a'^{r}_{R}}{a'^{b}_{B} \cdot a'^{d}_{D}} \qquad \text{(VIII.32)}$$

وهناك معادلات مماثلة تعبر عن تغيرات طاقة هلمهولتز ΔA فى العمليات التى تجرى عند درجة حرارة وحجم ثابتين. فمثلا ، إذا عبرنا عن تركيب الجملة بالتراكيز أمكن الحصول من أجل التفاعلات فى الغازات المثالية أو فى المحاليل المخففة على ما يلى :

$$\Delta A = RT\left(\ln \frac{c'^{q}_{Q} \cdot c'^{r}_{R}}{c'^{b}_{B} \cdot c'^{d}_{D}} - \ln K_c\right) \qquad \text{(VIII.33)}$$

وتسمى هذه المعادلة بمعادلة ايسوثرم التفاعل الكيميائى (أو معادلة فانت ــ هوف)* .

عندما لا تطبق قوانين الغازات المثالية على المواد المشتركة فى التفاعل ، فإنه يمكن أثناء استخدام المعادلة (VIII.31) إبدال الضغوط الجزئية للمكونات وثابت التوازن K_p بالزواليات وثابت التوازن K_f . وعند استخدام المعادلة (VIII.33) من أجل التفاعلات فى الغازات غير المثالية أو المحاليل غير المخففة ، يجب إدخال الفاعليات وثابت التوازن K_a بدلا من التراكيز وثابت التوازن K_c .

وعند ثبات درجة الحرارة والضغط أو درجة الحرارة والحجم فإنه بإمكان أى تفاعل أن يجرى تلقائياً فقط باتجاه تناقص الجهد الايسوثرمى

* $\Delta G = \Delta A$ من أجل التفاعلات فى الغازات المثالية .

الموافق ، أى عندما $\Delta G < 0$ أو $\Delta A < 0$. وبواسطة المعادلات (VIII.31) - (VIII.33) يمكن حساب ΔG أو ΔA للتفاعل الذى يهمنا وذلك عند تركيب معلوم للخليط المتفاعل ومن ثم تعيين اتجاه التفاعل والحد الذى يقف عنده فى الظروف المفروضة .

بند ٩٥ ــ الألفة الكيميائية : (chemical affinity) . إن هذه التسمية متفق عليها ولكنها غير موفقة تماماً، وهى تعبر عن قدرة المواد على الدخول فى تفاعل كيميائى مع بعضها البعض . وقبل ظهور علم التوازنات الكيميائية جرت محاولات تهدف إلى استخدام الأثر الحرارى للتفاعل كمقياس للألفة الكيميائية . فقد أعتبر أنه كلما ازداد انطلاق الحرارة ازدادت الألفة بين المواد . وعلى هذا الأساس تم استخلاص نتيجة مفادها أن التفاعلات التى يرافقها انطلاق حرارة هى وحدها التى تستطيع السير تلقائيا (مبدأ برتلو ، ١٨٦٧) . ولكن . كما أشار د. مندليبيف فى عام ١٨٧٥ ، فإن وجود تفاعلات يصحبها امتصاص حرارة يرفض كلياً هذا المبدأ. ومن الواضح أن أى تفاعل عكوس يمكن أن يتم سواء فى الاتجاه المباشر أو العكسى وذلك تبعاً لتركيز المواد المتفاعلة . هذا وقد برهن ل . بوتيليتسين فى عدد من أبحاثه (١٨٧٤) على خطأ مبدأ برتلو فى الحالة العامة وعلى إمكان تطبيقه فقط عندما $T = 0$.

وكان من نتيجة استخدام الطريقة الثرموديناميكية فى دراسة هذه المسألة أن ظهر فى أعمال هورستمان (١٨٧٣) وجيبس (١٨٧٤) ول . بوتيليتسين (١٨٧٤) وفانت ــ هوف (١٨٨٥) وغيرهم أن إمكانية السير التلقائى للتفاعل الكيميائى تتعلق بأثره الحرارى وبتغير الانتروبيا كما تتعلق أيضاً بتركيز المواد المتفاعلة . وتتعين هذه الإمكانية بالشروط العامة للسير التلقائى للعمليات (البند ٨٢) وبمعادلة ايسوثرم التفاعل الكيميائى .

يمكن أن نقارن بين التفاعلات الكيميائية المختلفة وذلك من حيث قدرتها على السير التلقائى. ولقد اتفق على إجراء مثل هذه المقارنة فى الظروف التى

22—742

توجد فيها جميع مكونات التفاعل فى الحالات القياسية أى أنها عبارة عن سوائل نقية ومواد صلبة تحت ضغط قدره ١ جوى أو أنها توجد فى المحاليل أو على شكل غازات ويتمتع كل منها عندئذ بفاعلية تساوى الواحد . أما بالنسبة إلى الغازات الواقعة تحت ضغوط غير عالية فيمكن اعتبار أن الحالة التى تساوى فيها الضغوط الجزئية لكل مكون ١ جوى هى الحالة التى توافق هذا الشرط ($a_i = 1$) . فى التفاعل (VIII.23) توافق هذا الشرط العلاقة التالية :

$$p'_B = p'_D = p'_Q = p'_R = 1 \text{ atm}$$

فى هذه الحالة يصبح الحد $\frac{p'^{q}_{Q} \cdot p'^{r}_{R}}{p'^{b}_{B} \cdot p'^{d}_{D}}$ مساوياً الصفر وتتحول المعادلة (VIII.31) إلى المعادلة (VIII.29) :

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_p \qquad \text{(VIII.34)}$$

يرمز إلى قيم ΔG^0 العائدة إلى هذه الشروط بإشارة توضع فى الزاوية العليا اليمنى . وفى الحالة العامة تنتج علاقات مماثلة وذلك أثناء التعبير عن ثابت التوازن بـ K_f أو K_c .

وتجدر الإشارة إلى أن الضغط الذى يجب أن يساوى ١ جوى هو الضغط الجزئى لكل مكون من مكونات التفاعل وليس الضغط الكلى للجملة. فالضغط الكلى فى هذه الحالة قد لا يكون واحداً فى تفاعلات مختلفة وسوف يبلغ عدداً من الضغوط الجوية مساوياً عدد المواد الغازية المشتركة فى التفاعل. ويجب أن يساوى هذا الضغط ٤ جوى فى التفاعل (VIII.23) و ٣ جوى فى تفاعل تخليق النشادر وهلم جرا .

يعبر المقدار ΔG^0 عن تغير الجهد الايسوبارى عند تفاعل b مول من المادة B مع d مول من المادة D وتشكيل q مول من المادة Q و r مول من المادة R فى ظروف ثابتة وخاصة فى الظروف التى لا يغير فيها التفاعل المذكور الضغوط الجزئية للمكونات .

فإذا استخدمنا المعادلة (VIII.33) واتخذنا لمقارنة التفاعلات المختلفة الشرط القائل بأن تراكيز كل مكون من مكونات التفاعل (أو فاعلية المكونات فى الحالة العامة) تساوى الواحد، أمكن الحصول على علاقة مماثلة للمعادلة (VIII.29):

$$\Delta A^\circ = -RT \ln K_a \qquad \text{(VIII.35)}$$

كما نحصل على علاقة موافقة من أجل K_a. ويرمز إلى قيم ΔA العائدة إلى هذه الشروط بالإشارة °.

رأينا أن إمكانية السير التلقائى للتفاعل مرتبطة بتغير طاقة هلمهولتز. وهى تتعين فى حالة العمليات المتساوية الحرارة بالمعادلة (VII.26)

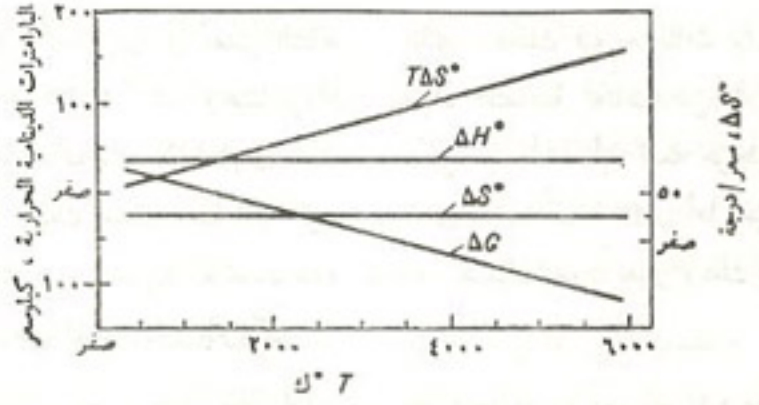
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

إذن تساعد القيم السالبة الكبيرة لـ ΔH (أى انطلاق كمية كبيرة من الطاقة) والقيم الموجبة الكبيرة لـ ΔS (أى ازدياد الانتروبيا) على سير التفاعل فى الاتجاه المباشر. وفى عدد كبير من التفاعلات غير المعقدة جداً يعكس العامل الأول (العامل الطاقى) الارتفاع الطبيعى لثبات الجملة عندما ينخفض احتياطى طاقتها الداخلية، وينجم عن ذلك تجمع أكبر للمادة وتضخم الجسيمات وما شابه ذلك، أما العامل الثانى (عامل الانتروبيا)، فيعكس الميل نحو اشتداد مختلف عمليات التفكك إلى جسيمات أبسط، حيث يتم ذلك تحت تأثير الحركة الحرارية للجسيمات.

وفى الحالات غير البعيدة كثيراً عن حالة التوازن يؤثر عادة هذان العاملان فى اتجاهين متعاكسين، ويتحدد عندئذ الاتجاه العام للتفاعل بتأثير العامل الغالب إلى أن تتحقق الحالة، التى يصبح فيها تأثيرهما واحداً من حيث القيمة، وهذا يوافق حالة التوازن. ويرتبط عادة الأثر الحرارى ارتباطاً ضعيفاً بتركيز المواد المشتركة فى التفاعل، لذا فإن بلوغ التوازن يتعين فى الغالب بالعلاقة التركيزية للانتروبيا. ويوجد تغير الأنتروبيا فى المعادلة على شكل حاصل الضرب $T\Delta S$، ولهذا فإن ارتفاع درجة الحرارة عند تساوى الظروف الأخرى يزيد من التأثير الذى يسببه تغير الأنتروبيا. هذا وعندما تؤخذ الحالة القياسية لجميع المواد المشتركة فى التفاعل، فإن المعادلة المذكورة تصبح بالشكل التالى:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \qquad \text{(VIII.36)}$$

يمثل الشكل ٨٦ العلاقات بين المقادير الداخلة فى هذه المساواة وذلك فى مثال تفاعل التفكك الحرارى لجزيئات I_2 إلى ذرات حرة. فى مجموعات كثيرة من التفاعلات الغازية الشبيهة بهذا التفاعل يكون تغير المقدارين ΔH° و ΔS° بتغير درجة الحرارة ضعيفاً. ويمكن بصورة تقريبية أن نعتبر $T\Delta S^\circ$ و ΔG° فى هذه الحالات كدالتين خطيتين لدرجة الحرارة بينما يمكن اعتبار $\ln K$ كدالة خطية لمقلوب درجة الحرارة $(1/T)$. وفى تفاعل تفكك I_2 يتقاطع المستقيمان $T\Delta S^\circ$ و ΔH° فى نقطة توافق ١٤٥٥° ك. ويتغلب تأثير العامل الطاقى تحت هذه الدرجة فى حين يتغلب عامل الأنتروبيا فوقها وذلك فى الحالات القياسية للمواد المتفاعلة. ويكون تأثير هذين العاملين عند الدرجة ١٤٥٥° ك وفى الحالات القياسية للمواد المتفاعلة متساوياً فى القيمة (ومختلفاً بالإشارة). وتكون عند هذه الدرجة $\Delta G^\circ = 0$ وبالتالى $\ln K_a = 0$ و $K_a = 1$.



الشكل (٨٦) البارامترات الثرموديناميكية للتفاعل $I_2 \rightleftarrows 2I$ عند درجات حرارة تتراوح من ٣٠٠ إلى ٦٠٠٠° ك.

يتناقص الحد $T\Delta S^\circ$ كلما انخفضت درجة الحرارة ، ويصبح ضئيلا جداً عند الاقتراب من الصفر المطلق. وفى مجال درجات الحرارة المنخفضة يتعلق ΔG° فى الغالب بالأثر الحرارى للتفاعل ، ولكى يجرى التفاعل تلقائياً ينبغى أن تكون العملية طاردة للحرارة . وعند درجات الحرارة القريبة من الصفر المطلق يصبح مبدأ برتلو ساري المفعول. وعلى العكس ، يزداد نسبياً دور عامل الأنتروبيا $T\Delta S^\circ$ عند درجات الحرارة العالية . وبالنظر إلى استخدام درجات حرارة عالية جداً فى عدد من فروع الصناعة الحديثة فقد ازدادت أهمية تطوير طرق حساب ΔS° التفاعلات الكيميائية :

تسرى هذه النتائج على القيم القياسية فقط لـ ΔH°، ΔG°، ΔS°. ويمكن فى الحالة العامة أن يأخذ تغير الانتروبيا ΔS فى التفاعل قيما مختلفة عند درجة حرارة واحدة ما ، وذلك تبعا للنسبة بين تراكيز المواد المشتركة فى التفاعل . وعلى وجه الخصوص فانه عند أية درجة حرارة أثناء التوازن $\Delta H = T\Delta S$ يتساوى تأثير العامل الطاقى وعامل الانتروبيا . وعندما تكون نسبة التراكيز مختلفة عن النسبة التوازنية فان التفاعل يمكن أن يجرى فى هذا الاتجاه (مع تغلب تأثير العامل الطاقى) أو ذاك (مع تغلب تأثير عامل الانتروبيا) وذلك تبعا لتركيب الجملة المتفاعلة .

وهكذا نرى فى نفس التفاعل ، الذى تتفكك فيه جزيئات I_2 عند الدرجة ١٤٥٥ °ك، وعند تراكيز للمواد المتفاعلة تختلف عن التراكيز القياسية ،أن ΔG لا تساوى الصفر ويمكن أن تأخذ أية قيمة موجبة أو سالبة وذلك حسب نسبة التراكيز ، وبالتالى ، تبعا لقيمة ΔS . أما القيمتان $\ln K_c = 0$ و $K_c = 1$ العائدتان لهذه الدرجة ، فتبقيان بدون تغيير وذلك بغض النظر عن النسبة بين التراكيز .

إن درجة حرارة هذا التفاعل (١٤٥٥°ك) لاتوافق أى تغير مفاجيء فى عملية التفكك . فالتفكك يبدأ عند درجات حرارة أخفض

بكثير ، وهو يزداد كلما ارتفعت درجة الحرارة حتى الدرجة ١٤٥٥°ك وحتى درجات أعلى . أما الدرجة ١٤٥٥°ك ، فتمتاز عن غيرها فقط بأن ثابت التوازن عندها يساوى الواحد .

وعند اجراء الحسابات المختلفة فى مجال ثرموديناميكا التفاعلات الكيميائية تظهر الحاجة فى أكثر الأحيان إلى تعيين تغير الانتروبيا فى الظروف التوازنية لسير التفاعل وذلك بالاعتماد على القيم الموجودة فى الجداول الكيميائية والخاصة بانتروبيا المواد المتفاعلة (المنسوبة عادة إلى حالاتها القياسية) .

إن الفرض بأن $\Delta H_{eq} = \Delta H^\circ$ فى كل المجالات باستثناء مجال الضغوط العالية أو المحاليل المركزة لايؤدى إلى أخطاء تذكر. فاذا طبقنا هذا الفرض على المعادلة (VIII.36) واعتبرنا أن $\Delta H_{eq} = T\Delta S_{eq}$ أمكن ، كما أثبت ذلك مؤلف الكتاب ، الحصول على العلاقتين التاليتين اللتين تربطان بين تغير الانتروبيا فى الظروف التوازنية لسير التفاعل ΔS_{eq} وتغيرها أثناء سير التفاعل فى ظروف الحالة القياسية للمكونات ΔS° :

$$\Delta S_{eq} - \Delta S^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{T} \qquad \text{(VIII.36a)}$$

$$\Delta S^\circ - \Delta S_{eq} = R \ln K_c \qquad \text{(VIII.36b)}$$

تسرى هاتان المعادلتان ليس فقط على التفاعلات الكيميائية وإنما على أية عملية ثرموديناميكية بما فى ذلك التحولات الطورية . وتعتبر المعادلة (VIII.13a) حالة خاصة للمعادلة (VIII.36b) وذلك عند استخدامها من أجل عملية تبخر السائل بشرط أنه يمكن تطبيق قوانين الغازات المثالية على الأبخرة ، وبالتالى إعتبار أن $K_c = p_{eq}$.

ولتقدير تأثير عامل الانتروبيا يجب أن نأخذ بعين الاعتبار أن تغيرات الانتروبيا تكون أكبر بالقيمة المطلقة عادة فى تلك العمليات التى يحدث فيها تغير كبير فى حجم النواتج الغازية كأن يتم انطلاق أو امتصاص الغازات.

وبالمقابل ،لا يمكن أن تكون ΔS كبيرة فى التفاعلات التى توجد فيها جميع المواد فى حالة بلورية . وغالبا ما تكون قيم ΔS غير كبيرة فى التفاعلات الغازية المتجانسة، التى لا يتغير فيها عدد الجزيئات ،وعلى الأخص عندما تكون نواتج التفاعل متشابهة من حيث بناء الجزيئات مع المواد الاصلية.

يمكن الحصول من المعادلتين (VIII.29) و (VIII.36) على العلاقة :

$$R \ln K_p = \Delta S^\circ - \frac{\Delta H^\circ}{T} \qquad \text{(VIII.37)}$$

وهى تدل مباشرة على طبيعة تأثير العاملين الأنتروبى والطاقى على ثابت التوازن فى التفاعل الكيميائى. فكلما جرى التفاعل بصورة أكمل فى الاتجاه المباشر إزدادت القيمة العددية لثابت التوازن وبالتالى ترافق التفاعل زيادة أكبر فى الأنتروبيا وانخفاض أكبر فى الإنثاليبا (أو الطاقة الداخلية) . وتشير هذه العلاقة بوضوح إلى أن القيمة النسبية للاثر الحرارى الموافق لوضع التوازن تنخفض بارتفاع درجة الحرارة وتصبح قليلة عند درجات حرارة عالية جدا (آلاف الدرجات) . وبالمقابل يصبح الحد $\Delta H^\circ/T$ عند درجات حرارة منخفضة كبيرا جدا من حيث القيمة المطلقة بحيث يستطيع أساسا أن يعين وضع التوازن .

بند ٩٦ – معادلتا تساوى الضغط وتساوى الحجم للتفاعل الكيميائى :
باجراء تفاضل معادلة إيسوثرم التفاعل (VIII.31) بالنسبة إلى T ، والأخذ بعين الأعتبار أن p'_Q و p'_R و p'_B و p'_D معلومة ، وبالتالى لا تتعلق بدرجة الحرارة ، نجد :

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = R \ln \frac{p'^{\nu_Q}_Q \cdot p'^{\nu_R}_R}{p'^{\nu_B}_B \cdot p'^{\nu_D}_D} - R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT}$$

وإذا أبدلنا فى المعادلة (VII.46)

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{d(\Delta G)}{dT}\right)_p$$

قيمة ΔG من المعادلة (VIII.31) وقيمة $d(\Delta G)/dT$ الناتجة أعلاه أمكن الحصول بعد الاختصار على ما يلى :

$$\Delta H = RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

ومنه

$$\boxed{\left(\frac{d \ln K_p}{dT}\right) = \frac{\Delta H}{RT^2}} \qquad \text{(VIII.38)}$$

ونثبت هذه المعادلات العلاقة بين تغير ثابت التوازن بتغير درجة الحرارة والأثر الحرارى للتفاعل . وهى تنطبق على العمليات ، التى تجرى تحت ضغط ثابت وتسمى بمعادلة تساوى الضغط للتفاعل .

ومن الممكن الحصول على معادلة مماثلة وذلك من أجل العمليات ، التى تجرى عند حجم ثابت :

$$\boxed{\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}} \qquad \text{(VIII.39)}$$

وتربط هذه المعادلة بين تغير ثابت التوازن بتغير درجة الحرارة والأثر الحرارى للتفاعل عند حجم ثابت، وتسمى بمعادلة تساوى الحجم للتفاعل.

إذا قمنا بتحليل هاتين المعادلتين ، وجدنا بسهولة أنهما تعبران من الناحية الكمية عن النتيجة، التى يعطيها المبدأ العام لانزياح التوازنات (البند ٨٧) والقائلة بأنه عند ارتفاع درجة الحرارة ينزاح التوازن دوما باتجاه العملية الماصة للحرارة .

وبالفعل ، لو أخذنا مثلا تفاعل اصطناع النشادر

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

وتذكرنا أنه عندما يسير من اليسار إلى اليمين تنطلق الحرارة أى $\Delta H < 0$، لاستنتجنا حسب المعادلة (VIII. 38) أنه فى هذا التفاعل $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$

وبالتالى $\frac{dK_p}{dT} < 0$. وهذا يعنى أن ثابت التوازن $K_p = \frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2} p^3_{H_2}}$ يتناقص بارتفاع درجة الحرارة أى أن نسبة النشادر تتضاءل ويتزاح التوازن نحو اليسار . وبعبارة أخرى ، يتزاح فى هذه الحالة باتجاه العملية الماصة للحرارة كلما ارتفعت درجة الحرارة .

تصف معادلتا تساوى الحجم وتساوى الضغط للتفاعل تغير ثابت التوازن بتغير درجة الحرارة ، وتعبران عن هذه العلاقة بشكل تفاضلى . ومن الواجب عادة إجراء تكامل مسبق لهاتين المعادلتين بغية حساب التوازن عند درجات حرارة مختلفة .

تشبه المعادلتان (VIII. 38) و (VIII. 39) من حيث الشكل التحليلى معادلة كلوزيوس كلابيرون فى شكلها (VIII. 9) .

وبفصل المتغيرات فى المعادلة (VIII. 38) يمكن كتابتها بالشكل التالى:

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{R T^2} dT \qquad \text{(VIII. 40)}$$

ومن الممكن إجراء تكامل هذه المعادلة عند معرفة علاقة الأثر الحرارى بدرجة الحرارة .

وفى أبسط الحالات يمكن اعتبار أن الأثر الحرارى للتفاعل لا يتغير مع درجة الحرارة . وهذا مساوللفرض بأن $\Delta C_p = 0$ ، وغالبا ما يسمح به فى مجال صغير من درجات الحرارة أو عندما يكتفى بالحصول على نتائج تقريبية فقط . فى هذه الحالة يمكن وضع ΔH خارج إشارة التكامل ، ثم نحصل بعد إجراء التكامل على المعادلة التالية :

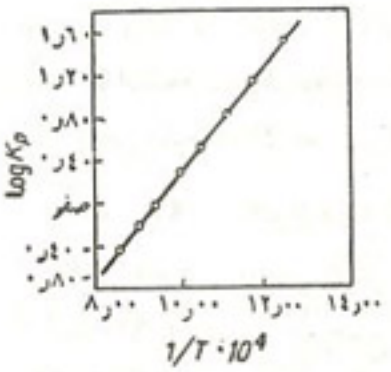
$$\ln K_p = - \frac{\Delta H}{RT} + B \qquad \text{(VIII. 41)}$$

التى تشبه المعادلة (VIII. 10) الخاصة بضغط البخار المشبع . وهنا ترمز B إلى ثابت التكامل .

وإذا طبقت المعادلة (VIII. 37) فى الشروط التى يمكن الافتراض فيها بأن ΔH° و ΔS° لا تتعلقان بدرجة الحرارة فإنها تصبح عندئذ

موافقة للمعادلة (VIII. 41) حيث $B = \frac{\Delta S^\circ}{R}$. وسندرس فيما بعد (البندان ١٠٣ و ١٠٥) طرق الحساب المعتمدة على تعيين ΔS° . وفى حالة عدم معرفة قيمة ΔS° واعتبار المقدار B كثابت تكامل فقط ، فإنه يمكن حل المعادلة (VIII. 41) عند معرفة الأثر الحرارى للتفاعل ΔH وثابت التوازن عند درجة حرارة ما واحدة . ويمكن حلها أيضاً إذا عرفت قيمة ثابت التوازن عند درجتى حرارة حتى ولو كان الأثر الحرارى غير معلوم . وفى كلتا الحالتين نحصل بنتيجة تعيين القيمة العددية لثوابت المعادلة على معادلة تعين بشكل واضح علاقة ثابت التوازن بدرجة الحرارة .

وتمثل هذه المعادلة بخط مستقيم فى الرسم البيانى الذى يعبر عن لوغاريتم K_p كدالة لـ $1/T$ (الشكل ٨٧) .



الشكل (٨٧) علاقة لوغاريتم ثابت التوازن بمقلوب درجة الحرارة (فى التفاعل $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 = SO_3$).

وعندما لا تكون قيمة ΔS° معروفة فإن المعادلة (VIII. 41) تسمح بحساب ثابت توازن التفاعل عند درجة الحرارة التى تهمنا بشرط أن يكون ثابت توازن هذا التفاعل معلوماً عند درجة حرارة أخرى (فبدون ذلك يبقى ثابت التكامل B غير معين) .

هذا وتنتج من المعادلة (VIII. 39) علاقة مماثلة تخص العمليات المتساوية الحجم :

$$\ln K_c = - \frac{\Delta U}{R T} + B \qquad \text{(VIII. 42)}$$

مثال : احسب ثابت التوازن K_c عند الدرجة ٧٠٠° ك للتفاعل

$$SO_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \rightleftarrows SO_3$$

علماً بأن ثابت توازنه فى الدرجة ٥٠٠° ك يساوى $2.138 \times 10^5 = K_c$ وأن الأثر الحرارى فى هذا المجال من درجات الحرارة (٥٠٠–٧٠٠° ك) يساوى $\Delta H = -23.4$ kcal .

الحل : نعوض المعطيات المذكورة من أجل درجتى الحرارة فى المعادلة (VIII. 41) :

$$\ln (2.138 \times 10^5) = \frac{23400}{R \times 500} + B; \ln K_{c,700} = \frac{23400}{R \times 700} + B$$

وبطرح المساواة الأولى من الثانية نحصل بعد التحويلات على :

$$\log K_{c,700} = \log (2.138 \times 10^5) + \frac{23400\ (500 - 700)}{2.303 \times 1.987 \times 500 \times 700}$$

ومنه $\log K_{c,700} = 2.407$ و $K_{c,700} = 255$. هذا وإن الحساب الأكثر دقة يعطى القيمة $K_{c,700} = 258$.

بند ٩٧ – التوازنات الكيميائية فى التفاعلات اللامتجانسة: عند استنتاج قانون فعـل الكتل من أجل التفاعلات الكيميائية المتجانسة (البند ٩٣) اعتبرنا أن جميع مكونات التفاعل تقع فى الحالة الغازية . وإذا اشتركت فى التفاعل مواد سائلة أو صلبة لاتشكل بتفاعلها مع بعضها البعض أو مع مكونات التفاعل الغازية محاليل صلبة أو سائلة، فإن الضغط الجزئى لكل مادة من هذه المواد عند درجة حرارة ثابتة يعتبر أثناء التوازن مقداراً ثابتاً * ويساوى ضغط البخار المشبع فوق الطور الذى لهذه المادة .

لنفرض مثلا أن المكون B فى التفاعل المدروس سابقاً يقع فى الحالة البلورية .

فإذا عينا ثابت التوازن للتفاعل بطريقة مماثلة للطريقة التى أجريت فى البند ٩٣ ، وجدنا :

$$K_p = \frac{p'^{q}_{Q} \cdot p'^{r}_{R}}{p'^{b}_{B} \cdot p'^{d}_{D}}$$

* تهمل التأثيرات الممكنة لتغير مساحة سطح الأطوار المتكاثفة فى الباب الحادى عشر .

حيث يرمز p'_B إلى ضغط البخار المشبع للمكون B ، والذى يعتبر مقداراً ثابتاً .

وبجمع p'^{b}_{B} مع K_p فى ثابت جديد $K_p \cdot p'^{b}_{B} = K'_p$ نحصل على علاقة من أجل ثابت توازن التفاعل اللامتجانس :

$$K'_p = \frac{p'^{q}_{Q} \cdot p'^{r}_{R}}{p'^{d}_{D}} \qquad \text{(VIII. 43)}$$

نطبق النتيجة المذكورة ، مثلا ، على تفاعل اختزال أكسيد الحديد FeO بأكسيد الكربون :

$$FeO + CO \rightleftarrows Fe + CO_2$$

وبما أن كلا من أكسيد الحديد والحديد يقع فى الحالة الصلبة ، لذ فإن ثابت التوازن لهذا التفاعل هو :

$$K'_p = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$$

أى أن التوازن يحصل عند نسبة معينة (ثابتة عند درجة الحرارة المعطاة) بين الضغطين الجزئيين لأكسيد الكربون وثانى أكسيد الكربون بغض النظر عن الكميات النسبية والمطلقة لكل من أكسيد الحديد والحديد .

وهناك علاقات أبسط للتفاعلات التى لا تتشكل فيها أبداً أطوار مختلطة أى عندما توجد كل مادة من المواد المشتركة فى التفاعل على شكل طور مستقل فى الجملة المتفاعلة . لنتوقف فى بادئ الأمر عند التفاعلات الحاوية على طور غازى أى التفاعلات التى توجد فيها إحدى المواد فى حالة غازية . وسنأخذ كمثال تفاعل التفكك الحرارى لكربونات الكالسيوم

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

فيما أن كربونات الكالسيوم وأكسيد الكالسيوم يوجدان فى حالة متكاثفة فإن $K'_p = p_{CO_2}$ وبالتالى فإن الضغط p_{CO_2} يجب أن يكون عند كل درجة حرارة معطاة مقداراً ثابتاً لا يتعلق بكمية كربونات الكالسيوم ولا بكمية أكسيد

الكالسيوم الموجودة فى الحملة . ويسمى هذا الضغط التوازنى (p_{CO_2}) بضغط التفكك (أو مرونة التفكك) .

نحصل على نتيجة مماثلة من أجل جميع التفاعلات ، التى يوجد فيها مكون واحد فقط فى الحالة الغازية . وتدخل ضمن هذه التفاعلات بوجه خاص عمليات تفكك الكربونات والايدرات البلورية والامونيات وبعض الأكاسيد والكبريتيدات وغيرها . وعندما لا تشكل نواتج التحلل محاليل صلبة (أو سائلة) مع المواد الأصلية ، فإن ضغط التفكك يتعلق فقط بدرجة الحرارة ، ولا يتعلق بكمية هذا الطور المتكاثف أو ذاك * .

يزداد ضغط التفكك كثيراً بارتفاع درجة الحرارة . وتوجد فى الجدول ٢١ ضغوط التفكك لبعض التفاعلات .

إن العمليات الصناعية الهامة من هذا النوع هى عمليات تحميص الحجر الجيرى والمغنسيت (magnesite) والدولوميت (dolomite) المستخدمة من أجل تحضير الكلس والمغنسيوم والدولوميت الكاوى وثانى أكسيد الكربون ولأغراض أخرى . ويجرى التحميص عادة تحت الضغط الجوى العادى ، ولهذا فإن درجة الحرارة ، التى يبلغ عندها ضغط التفكك ١ جوى تلعب دوراً كبيراً هنا . وهى تسمى أحياناً بدرجة حرارة التفكك ، وتساوى ٨٨٠° م عند تفكك كربونات الكالسيوم النقية . ولن يحدث تفكك كربونات الكالسيوم عند درجات حرارة أخفض وفى وعاء مفتوح (ما لم يفصل ثانى أكسيد الكربون) ** . أما عند درجات الحرارة الأعلى من ٨٨٠° م ، فيفوق ضغط ثانى أكسيد الكربون أثناء التفكك الضغط الخارجى ، ويبدأ عندئذ التفكك الشديد لكربونات الكالسيوم . ويمكن

* يتعلق ضغط التفكك أيضا ببنية المادة أى الشكل البلورى ودرجة نمو السطح (انظر البند ٢٤٠) .

** وبعبارة أدق ، فإن التفكك يحدث فقط كلما استمر CO_2 المتكون بالانفصال من طريق الانتشار الطبيعى أى أن هذا الانفصال بطىء جدا .

أن نقارن هذه الظاهرة مع الانطلاق الشديد للبخار من السائل عند بلوغه درجة الغليان . وتنبغى الإشارة إلى أنه عند أية درجة حرارة أعلى من الدرجة ٨٨٠° م وعند ضغط ثابت قدره ١ جوى يحدث تفكك كربونات الكالسيوم تلقائياً حتى النهاية ، أى حتى تنفذ نهائياً الكمية الأصلية لكربونات الكالسيوم .

الجدول ٢١

ضغط التفكك p (مم زئبق) فى بعض التفاعلات

$MgCO_3 \rightleftarrows MgO + CO_2$		$SrCO_3 \rightleftarrows SrO + CO_2$		$4CuO \rightleftarrows 2Cu_2O + O_2$		$Mg(OH)_2 \rightleftarrows MgO + H_2O$	
t°C	p	t°C	p	t°C	p	t°C	p
٤٥٠	٦,٨	٦٥٠	٠,٠١٦	٩٠٠	١٢,٦	٣٥	٩,٢
٤٩٠	٥٩,٠	٩٥٠	١٤,٦	١٠٥٠	٢٣٩	١٠٠	٢٣٤
٥٤٠	٧٤٧	١١٠٠	١٣٤	١١٠٠	٥٥٧,١	١٤٧	٥٢٦
		١٢٥٠	٧٥٥				
$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$		$Na_2CO_3 \rightleftarrows Na_2O + CO_2$		$Zn(OH)_2 \rightleftarrows ZnO + H_2O$		$MgSO_4 \cdot 7H_2O \rightleftarrows MgSO_4 \cdot 6H_2O + H_2O$	
٦٢٤	٤,٩٥						
٨٠٠	٢٠١,٣	١٠٠٠	١,٥	صفر	٣,١٣	١٤,٩٥	٤,٨٧
٨٨٣	٧٦٣,٧	١٣٠٠	٢٩,٠	٢٠	١٤,٦	٢٥,٧٥	١٢,١٧
٩٠٠	٩٩٢	١٤٠٥	٧٧,٠	٣٩	٢٥,٤	٣١,٠٥	١٨,٦٨

إذا استطاع التفاعل ، الذى لا يجرى أطواراً مختلطة عند درجة حرارة وضغط معلومين أن يجرى تلقائياً فإن بإمكانه الاستمرار حتى تنفد كلياً مادة ما من المواد الأصلية .

ويمقتضى ذلك ، فإنه عندما تتفكك مثل هذه المركبات على عدة مراحل ،

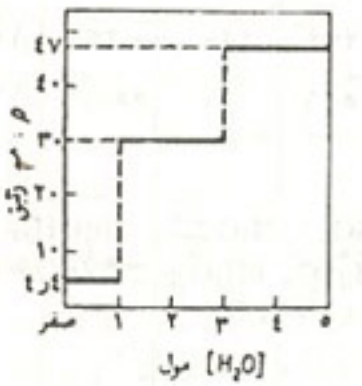
فإن تغير ضغط التفكك يظهر خاصاً وعلى شكل قفزات. فكبريتات النحاس مثلا تشكل ثلاث بلورات مائية هى : $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ و $CuSO_4 \cdot H_2O$ و $CuSO_4 \cdot 3H_2O$. هذا ويمكن أن يتم نزع الماء من $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ بصورة متتابعة عبر المراحل التالية :

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O \quad (a)$$

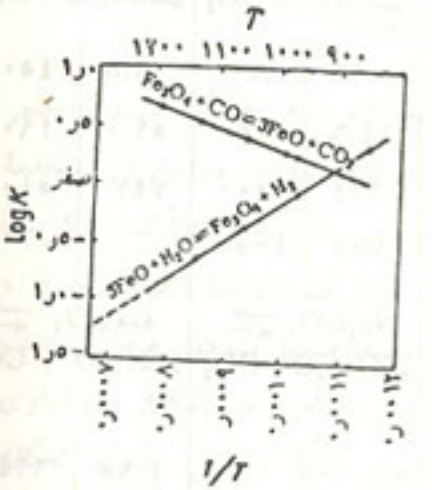
$$CuSO_4 \cdot 3H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O \quad (b)$$

$$CuSO_4 \cdot H_2O \rightleftarrows CuSO_4 + H_2O \quad (c)$$

يبين الشكل ٨٨ كيفية تغير ضغط الأبخرة المائية فى الدرجة ٥٠° م وذلك عند سحبها تدريجياً من الإناء الذى توجد فيه $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.



الشكل (٨٨) علاقة ضغط تفكك الايدرات البلورية $CuSO_4$ بكمية الماء المتبلور .



الشكل (٨٩) علاقة لوغاريتم ثابت التوازن بمقلوب درجة الحرارة فى التفاعلات اللامتجانسة .

ولقد تم الحصول على هذه المعطيات عند سحب الأبخرة سحباً بطيئاً جداً بحيث أن الجملة عندئذ لا تبتعد عملياً عن حالة التوازن . وتظهر على محور الإحداثيات الأفقى كمية الماء الموجودة فى البلورة المائية ، ويرمز إليها بعدد مولات الماء العائدة لمول واحد من الملح اللامائى . ويبقى الضغط مساوياً ٤٧ مم زئبق إلى أن ينخفض هذا المقدار حتى ثلاثة مولات لمول واحد

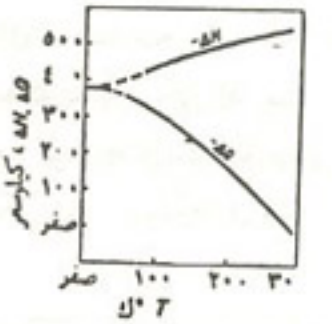
من الملح اللامائى ، وهذا يوافق ضغط التفكك فى التفاعل (a) . وعند متابعة سحب الأبخرة يهبط الضغط على شكل قفزات بحيث يصل إلى ضغط التفكك الموافق للتفاعل (b) والمساوى ٣٠ مم زئبق . ويبقى الضغط على هذا المستوى إلى أن تنخفض كمية الماء فى البلورة المائية حتى مول واحد لكل مول من الملح . وعند كمية الماء هذه ينخفض الضغط حتى ٤٫٤ مم زئبق ، وتوافق هذه القيمة ضغط التفكك فى التفاعل (c) . وبالطبع فإن زوايا الانكسارات التى تظهر قائمة على الشكل ٨٨ هى فى الحقيقة منحرفة نوعاً ما نظراً لأن سرعة بلوغ التوازن فى هذه العمليات بطيئة نسبياً . ولكن إذا تمت العملية بسرعة بطيئة جداً بحيث أنها تجرى بالقرب من الحالة المتوازنة فإنه يمكن الاقتراب من الحالة الحدية المبينة على الشكل ٨٨ . ويشترط فى هذه الحالة أنه لا تتكون فى الجملة محاليل صلبة .

هذا ويمكن بواسطة معادلة تساوى الضغط للتفاعل إجراء الحسابات الكمية للعلاقة بين درجة الحرارة وكل من ضغط التفكك والأثر الحرارى لهذا التفاعل .

يتغير الأثر الحرارى فى العديد من التفاعلات اللامتجانسة تغيراً ضعيفاً مع درجة الحرارة . فى مثل هذه الحالات تكون علاقة $\log K$ بمقلوب قيمة درجة الحرارة المطلقة علاقة خطية (الشكل ٨٩) . وهذا يسمح بإجراء الحسابات الموافقة عن طريق استخدام الشكل البسيط للمعادلة (VIII.41) وبنفس الطريقة التى يجرى بموجبها حساب K_p (أو ΔH) التفاعلات المتجانسة (البند ٩٦) أو حساب ضغط البخار المشبع وحرارة التبخر (انظر البند ٩١) .

بند ٩٨ – النظرية الحرارية (heat theorem) : تعين معادلتا تساوى الضغط (VIII.38) وتساوى الحجم (VIII.39) تغير ثابت التوازن بتغير درجة الحرارة عن طريق الأثر الحرارى للتفاعل ، ولكنهما لا تسمحان بعد بتعيين ثابت التوازن نفسه عند درجة الحرارة

التى تهمنا . وعند إجراء تكامل المعادلتين يجب أن يظهر ثابت التكامل ، الذى لا يمكن تعيينه الا عندما يعرف ثابت التوازن عند درجة حرارة ما . أما النظرية الحرارية فتستطيع بدون معرفة هذه القيمة أن تعين ثابت التوازن عند درجة الحرارة المطلوبة وذلك باستخدام المعطيات الخاصة بالمقادير الحرارية (الأثر الحرارى للتفاعل والسعات الحرارية للمواد المشتركة فيه).



الشكل (٩٠) علاقة كل من الاثر الحرارى للتفاعل وتغير الجهد الايسوبارى للتفاعل بدرجة الحرارة فى مجال درجات الحرارة المنخفضة .

إن مقارنة الآثار الحرارية وتغيرات الجهود المتساوية الحرارة فى التفاعلات ، التى تجرى فى جمل متكافئة عند درجات حرارة مختلفة ، تدل على أن قيم الآثار الحرارية وتغيرات الجهود المتساوية الحرارة تتقارب من بعضها ، كما هو مبين على الشكل ٩٠ ، وذلك فى مجال درجات الحرارة المنخفضة وعند الاقتراب من الصفر المطلق . وتعتبر النظرية الحرارية قضية مسلماً بها وهى تؤكد بأن الاقتراب يستمر كلما ازداد انخفاض درجة الحرارة ، ويتماس المنحنيان عند الصفر المطلق وبالقرب منه بحيث يكون مماسهما المشترك موازياً لمحور درجات الحرارة . ويمكن التعبير رياضياً عن هذا التأكيد كما يلى : بالقرب من الصفر المطلق يكون فى التفاعلات التى تجرى فى الجمل المتكافئة :

$$\left.\begin{array}{l} \Delta G = \Delta H \\ \lim \left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)_{T\to 0} = \lim \left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_{T\to 0} = 0 \end{array}\right\} \qquad \text{(VIII.44)}$$

وهذا يؤدى إلى حذف ثابت التكامل .

ولقد اقترح نرنست (١٩٠٦) النظرية الحرارية بشكلها المعروض فى العلاقة (VIII.44) ، وهى غالباً ما تسمى باسمه .

يرتبط مبدأ عدم الوصول إلى درجة حرارة الصفر المطلق ارتباطاً وثيقاً

بالنظرية الحرارية ، ويطلق على هذا المبدأ اسم آخرهو القانون الثالث فى الثرموديناميكا . فما أن السعة الحرارية لجميع المواد تصبح متناهية فى الصغر لدى الاقتراب من الصفر المطلق ، لذا فإنه من المستحيل بواسطة عدد نهائى من العمليات خفض درجة الحرارة حتى الصفر المطلق . ونذكر بأنه تم الوصول فى الوقت الحاضر إلى درجة حرارة أخفض من الدرجة ٠,٠٠٠٠١°ك (أنظر الحاشية على الصفحة ١٤٠) .

لنتعرف الآن على مسلمة هامة أخرى تعتمد على النظرية الحرارية .

انطلاقاً من المعادلة (VII.44)

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_p = -S$$

ينتج

$$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

وتعنى العلاقتان (VIII.44) أنه بالقرب من الصفر المطلق لا يرافق التفاعلات الجارية فى الجمل المتكافئة تغير فى الأنتروبيا أى أن $\Delta S = 0$. وبتعميم هذه النتيجة يمكن القول بأن أنتروبيات المواد المتفاعلة فى الجمل المتكافئة تساوى الصفر عند الصفر المطلق :

$$\lim S_{T\to 0} = 0 \qquad \text{(VIII.45)}$$

ومن الممكن التعبير عن هذه المسلمة بصيغة أدق : عند الصفر المطلق تساوى أنتروبيا بلورة منتظمة لأى عنصر أو مركب فى حالة نقية ، الصفر ، بينما تكون هذه الأنتروبيا أكبر من الصفر* فى أية حالة أخرى للمادة .

يقصد هنا بالحالات الأخرى للمادة البلورات غير المنتظمة والحالة الزجاجية والمحاليل والخلائط . فأنتروبيا جميع هذه الحالات أكبر من

* يمكن اعتبار الانتروبيا كقياس لعدم النظام فى توضع جسيمات المادة (البند ٨١) ولهذا فإن الانتروبيا تتمتع بقيمة صغرى عند البلورة المنتظمة .

الصفر عند الصفر المطلق . وينتج أيضا من الفرضية (VIII.45) أن السعة الحرارية للبلورة المتجانسة كيميائياً تساوى الصفر عند الصفر المطلق .

تسمى الفرضية (VIII.45) بمسلمة بلانك (١٩١٢) . ولقد حصلت هذه المسلمة أثناء التطور اللاحق للثرموديناميكا ، على تطبيق واسع وذلك من أجل تعيين ما يسمى بالقيم المطلقة للأنتروبيا .وعلاوة على ذلك ، فقد توضحت طبيعتها الشرطية ، كما وجد أن بعض الأجزاء المركبة للأنتروبيا والناجمة عن لف النواة والأثر النظائرى لا تصبح مساوية الصفر عند الصفر المطلق . وهذه الأجزاء المركبة لا تتغير أثناء التفاعلات الكيميائية العادية . ولهذا يمكن إهمالها عملياً . كما أن النتائج الخاصة بهذه التفاعلات ، والتى تم الحصول عليها إعتماداً على مسلمة بلانك ، لن تحتاج إلى تدقيق عندئذ . غير أن المسلمة نفسها تتمتع بطابع الفرضية الشرطية .

بند ٩٩ — **الأنتروبيات المطلقة** : يمكن باستخدام المسلمة (VIII.45) تعيين ما يسمى بالأنتروبيات المطلقة لمختلف المواد عند درجات الحرارة هذه أو تلك وذلك عندما تعرف السعات الحرارية لهذه المواد عند جميع درجات الحرارة ابتداء من الصفر المطلق حتى الدرجة التى تهمنا ، وعندما تعرف أيضاً الآثار الحرارية ودرجات حرارة جميع الانتقالات الطورية (التى قد تحدث فى هذا المجال من درجات الحرارة) .

لنفرض أن المادة المدروسة تقع عند درجة الحرارة T التى تهمنا فى حالة بلورية وبنفس الشكل البلورى الذى توجد فيه عند الصفر المطلق . فعندئذ تتعين أنتروبيتها عند الدرجة T بالمساواة :

$$S_T = \int_0^{T_{tr}} \frac{C_p}{T}\, dT \qquad \text{(VIII.46)}$$

وإذا انتقلت المادة أثناء طريقها من T_0 إلى T من شكل بلورى إلى آخر عند الدرجة T_{tr} ، فإنه ينبغى أن يؤخذ بعين الاعتبار ازدياد الأنتروبيا

أثناء هذا الانتقال .هذا ويساوى تغير الأنتروبيا أثناء العملية المتساوية الحرارة العكوسة L_{tr}/T_{tr} حيث L_{tr} الأثر الحرارى للعملية .

إذن نحصل فى هذه الحالة على ما يلى :

$$S_T = \int_0^{T_{tr}} \frac{C_p}{T}\, dT + \frac{L_{tr}}{T_{tr}} + \int_{T_{tr}}^{T} \frac{C'_p}{T}\, dT \qquad \text{(VIII.47)}$$

حيث C'_p السعة الحرارية للشكل البلورى للمادة عند درجة حرارة عالية .

وإذا كانت المادة فى حالة سائلة عند درجة الحرارة التى تهمنا ، فإن :

$$S_T = \int_0^{T_{tr}} \frac{C_p}{T}\, dT + \frac{L_{tr}}{T_{tr}} + \int_{T_{tr}}^{T_f} \frac{C'_p}{T}\, dT + \frac{L_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T} \frac{C''_p}{T} dT \qquad \text{(VIII.48)}$$

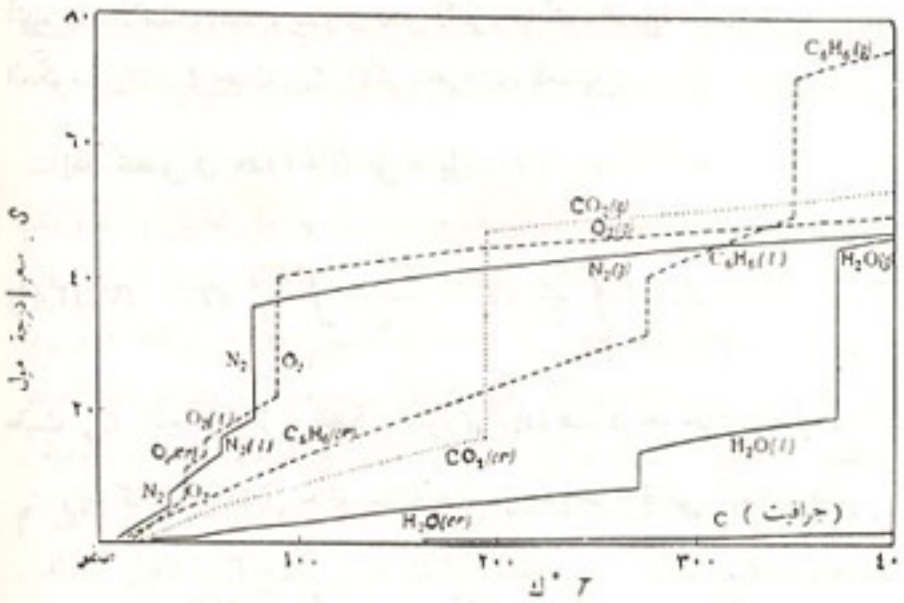
حيث L_f حرارة الانصهار و T_f نقطة الانصهار و C''_p السعة الحرارية للمادة فى الحالة السائلة .

وأخيراً عندما توجد المادة فى حالة غازية حيث تعبر L_{evp} عن حرارة تبخرها عند درجة الغليان T_b وتحت ضغط معلوم ما ، وتعبر C'''_p عن سعتها الحرارية وهى فى حالة غاز فإن :

$$S_T = \int_0^{T_{tr}} \frac{C_p}{T}\, dT + \frac{L_{tr}}{T_{tr}} + \int_{T_{tr}}^{T_f} \frac{C'_p}{T}\, dT + \frac{L_f}{T_f} +$$

$$+ \int_{T_f}^{T_b} \frac{C''_p}{T}\, dT + \frac{L_{evp}}{T_b} + \int_{T_b}^{T} \frac{C'''_p}{T}\, dT \qquad \text{(VIII.49)}$$

فبهذه الطريقة يمكن تعيين القيم المطلقة لأنتروبيا مختلف المواد فى حالات



الشكل (٩١) انتروبيا بعض المواد عند درجات حرارة مختلفة .

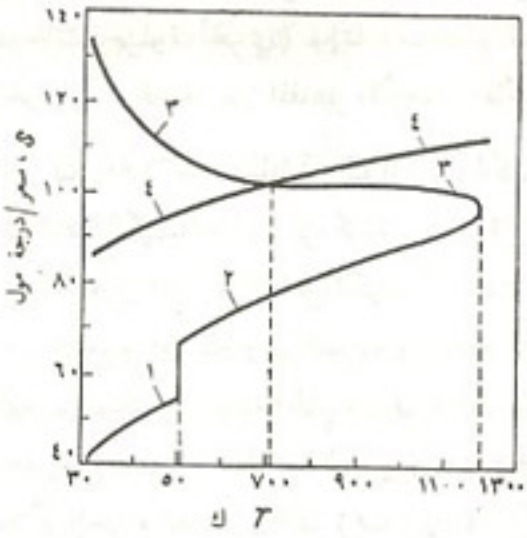
متباينة وعند ظروف مختلفة أيضاً* . يدل الشكل ٩١ تخطيطياً على كيفية تغير أنتروبيا بعض المواد عندما ترتفع درجة حرارتها من T_0 حتى درجة حرارة الغرفة وما فوق . وتعبر الأقسام الرأسية في الخطوط البيانية عن الانتقالات الطورية المختلفة (وهذه الانتقالات بالنسبة إلى الماء مثلا هي الانصهار عند $T = 273°K$ والتبخر عند $T = 373°K$) .

يبرهن على صحة هذه الطريقة وبالتالي على صلاحية المسلمة (VIII.45) بالشكل التالي : من الممكن تعيين القيمة المطلقة لأنتروبيا بعض المواد بطرق أخرى . وتعتمد إحدى هذه الطرق على استخدام المعطيات الطيفية وعلى المعطيات الخاصة ببناء الجزيئات . وتسمح الثرموديناميكا الإحصائية ، استناداً إلى هذه المعلومات ، بحساب القيمة المطلقة للأنتروبيا ، فني هذه الحالة لا تستخدم الفرضيات المتبعة في الطريقة الكيميائية الحرارية (الكالوريمترية)

* من المفيد أن تقارن المعادلات (VIII.46)—(VIII.49) مع المعادلات (VI.32)—(VI.36).

التي تمت دراستها سابقاً . ولقد أدت نتائج تعيين الأنتروبيا بهاتين الطريقتين إلى الحصول على قيم متوافقة جيداً مع بعضها البعض .

يسمح الشكل ٩٢ في مثال $BiCl_3$ بإجراء مقارنة حول تأثير درجة الحرارة على تغير الأنتروبيا في حالات مختلفة للمادة الواحدة . فهنا توجد قيم الأنتروبيا لـ $BiCl_3$ عند درجات حرارة مختلفة وذلك عندما يكون في حالة توازن وهو على شكل بلوري أو سائل أو بخار ، كما توجد أيضاً قيمة الأنتروبيا من أجل الحالة القياسية للغاز المثالي . وتتدرج على المحور الأفقي درجة حرارة انصهار $BiCl_3$ (٥٠٦,٧ °ك) ودرجة غليانه العادية (٧١٢ °ك) ودرجة حرارته الحدية (١١٧٨ °ك) .



الشكل (٩٢) انتروبيا مول واحد من $BiCl_3$ في الحالة البلورية (١) والحالات المتوازنة للسائل (٢) والبخار (٣) وفي الحالة القياسية للغاز (٤) عند درجات حرارة تتراوح من ٣٠٠ إلى ١٢٠٠ °ك .

ويشتمل الملحقان ٣ و ٤ على القيم المطلقة لأنتروبيا بعض المواد في الظروف القياسية . ولقد تم في الوقت الحاضر إيجاد هذه القيم بالنسبة إلى عدد كبير من المواد وبالرغم من الجهد الكبير الذي يتطلبه تعيينها .

وإذا علمنا قيم الأنتروبيا لجميع المواد المشتركة في التفاعل أمكن أيضاً تعيين تغير الأنتروبيا أثناء حدوث هذا التفاعل (البند ١٠٣) . وينتج من هنا أنه باستخدام الأثر الحراري للتفاعل يمكن حساب تغير الجهود المتساوية

الحرارة ، كما يمكن أيضاً حساب ثابت التوازن بواسطة المعادلة (VIII.34) أو المعادلة (VIII.35) . وعلى هذا الأساس ، فإن هذه الطريقة تسمح بتعيين ثابت توازن التفاعل الكيميائى دون اللجوء إلى قياسه مباشرة (ولو عند درجات حرارة أخرى) وإنما باستخدام قيم الآثار الحرارية والسعات الحرارية وغيرها من المقادير الثرموديناميكية فقط .

بند ١٠٠ — حسابات التوازنات الكيميائية . طاقة جيبس لتشكل المركبات الكيميائية : إن الإمكانية المتوفرة فى عدد كبير من الحالات ، والتى تسمح بتعيين التوازن للتفاعل الكيميائى ، الذى يهمنا ، بطريقة حسابية صرفة دون اللجوء إلى التجارب الطويلة والباهظة التكاليف ، هى نجاح هام جدا للثرموديناميكا الكيميائية الحديثة . فهذه الطريقة تغنينا عن البحث عن المواد الحفازة وذلك فى الحالات التى يبين فيها الحساب أن وضع التوازن غير ملائم لإجراء التفاعل فى الظروف المعطاة ، كما تسمح بتعيين الظروف ، التى يعطى فيها التفاعل النتيجة المطلوبة .

يعتمد عدد من الصناعات الهامة على نتائج هذه الحسابات . ويكفى أن نذكر على الأقل صناعة النشادر الاصطناعى والميثانول . وتستند نظرية العمليات الميتالورجية إلى تطبيق الحسابات الثرموديناميكية على عمليات تحضير الفلزات من الخامات . ولقد ساعدت نتائج الحسابات على نشوء أهم الطرق الدقيقة فى المعالجة الكيميائية للنواتج البترولية وفى صناعة الكاوتشوك الاصطناعى وكثير من الصناعات الأخرى .

لنر كيف أن المعادلات العامة المدرجة أعلاه تستخدم فى الحسابات العملية . فى أغلب الأحيان تتعين ثوابت التوازن عن طريق حساب أحد الجهود المتساوية الحرارة (وهو عادة الجهد المتساوى الضغط والحرارة) . ولقد تبين أثناء إجراء مثل هذه الحسابات للجهود المتساوية الضغط والحرارة أنه من المستحسن حل هذه المشكلة على مرحلتين : (١) تعيين تغير الجهد (وبالتالى ثابت التوازن) فى هذا التفاعل عند ظروف تعتبر ظروفاً

قياسية ، (٢) إعادة حساب القيم الناتجة بالنسبة إلى الظروف التى نهمنا .

تؤخذ عادة كظروف قياسية ، الحالات ، التى تكون فيها الضغوط الجزئية (أو الزواليات) لكل مكون غازى مساوية ضغطاً جوياً واحداً ، أو بعبارة أدق ، الحالات التى تكون فيها فاعليات كل مكون مساوية الواحد بينما تقع المواد المتكاثفة (السوائل والأجسام الصلبة) فى الحالة النقية تحت ضغط قدره ١ جوى* . فى هذه الظروف تأخذ معادلة ايسوثرم التفاعل (أنظر البند ٩٤) الشكل التالى :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad , \quad \Delta A^\circ = -RT \ln K_c$$

تربط هاتان المعادلتان ثابت التوازن مباشرة بتغير الجهد المتساوى الحرارة المناظر . وهما تصلحان من أجل أية درجة حرارة . وتؤخذ عادة الدرجة ٢٥ °م أى ٢٩٨.١٥ °ك كدرجة قياسية .

إن تغير طاقة جيبس ΔG الناجم عن حدوث تفاعل كيميائى ما يساوى الفرق بين طاقتى جيبس للنواتج النهائية والمواد الأصلية :

$$\Delta G = \Sigma (n_i G_i)_{fin} - \Sigma (n_i G_i)_{in} \qquad \text{(VIII.50)}$$

فمثلا يكون من أجل التفاعل الكيميائى $bB + dD = qQ + rR$

$$\Delta G = (qG_Q + rG_R) - (bG_B + dG_D) \qquad \text{(VIII.51)}$$

حيث G_Q و G_R و G_D جهود المكونات . إلا أن قيم هذه الجهود غير معلومة ، لذا فإنه من المستحسن أن تستخدم عوضاً عن الجهود نفسها بعض التوابع العائدة لها والتى تنطبق عليها العلاقة السابقة . وكتوابع من هذا النوع ، تؤخذ تغيرات الجهد الحادثة عند تشكل مركب ما من مواد بسيطة . وسنرمز إلى تغيرات الجهود هذه بالرمز ΔG_{for} وسنسميها اختصاراً بجهد تشكل المكون المناظر . وتسمى أيضاً بالطاقة الحرة

---

* سنتعرض جزئيا فى البابين التاسع والثانى عشر إلى مسألة أكثر تعقيدا وتتعلق بالحالات القياسية فى المحاليل .

للتشكل (تحت ضغط ثابت) . ويمكن دائماً أن يعبر عن تغير طاقة جيبس فى التفاعل الكيميائى بدلالة جهود تشكل المواد المشتركة فى التفاعل* :

$$\Delta G = \Sigma (n_i \Delta G_{for.i})_{fin} - \Sigma (n_i \Delta G_{for.i})_{in} \qquad \text{(VIII.52)}$$

وبوجه خاص ، نحصل من أجل التفاعل المذكور أعلاه على ما يلى :

$$\Delta G = (q\Delta G_{for.Q} + r\Delta G_{for.R}) - (b\Delta G_{for.B} + d\Delta G_{for.D}) \qquad \text{(VIII.53)}$$

يمكن التأكد من ذلك بإجراء محاكمات كتلك التى أجريت من أجل البرهان على علاقة مشابهة بين الأثر الحرارى للتفاعل وحرارات تشكل مكوناته (أنظر البند ٧١ والشكل ٦٩) .

ومن الواضح أن أى مقدار من المقادير الداخلة فى المعادلة (VIII.53) يمكن أن يحسب فيما إذا عرفت المقادير الأخرى . وغالباً ما تستخدم هذه المعادلة من أجل تعيين ΔG التفاعل المدروس إنطلاقاً من القيم المعلومة لـ ΔG_{for} المواد المشتركة فى التفاعل .

لندرس ، كمثال ، تفاعل تحضير كبريتات الألومنيوم البلورية من α - الكورونـدوم وثالث أكسيد الكبريت الغازى عند الدرجة ٢٥°م (توجد جميع هذه المواد فى الحالات القياسية) :

$$Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3 \qquad \Delta G^\circ = x$$

نعين ΔG° هذا التفاعل باستخدام قيم ΔG°_{for} (أنظر الملحق ٤) للمواد المشتركة فيه : Al_2O_3 (− ٣٧٨,٢ سعر) ، SO_{3g} (− ٨٨,٧ سعر) و $Al_2(SO_4)_3$ (− ٧٤١ سعر) .

* يعد تقسيم جميع حدود المعادلة (VIII.52) على $2.303RT$ نحصل بسهولة على علاقة مماثلة تتضمن $\log K^\circ$ هذه التفاعلات :

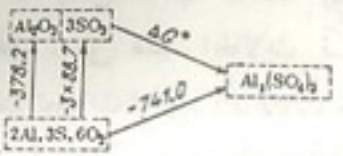
$$\log K^\circ = \Sigma (n_i \log K^\circ_{for.i})_{fin} - \Sigma (n_i \log K^\circ_{for.i})_{in} \qquad \text{(VIII.52a)}$$

وتسمح هذه المعادلة بحساب $\log K^\circ$ لتفاعل مجهول انطلاقا من $\log K^\circ$ المائدة لتفاعلات تشكل جميع المواد المشتركة فى التفاعل من مواد بسيطة وعند درجة حرارة واحدة .

فاستناداً إلى المعادلة (VIII.52) يكون لدينا من أجل التفاعل المذكور :

$$\Delta G^\circ = -741.0 - (-378.2 - 3 \times 88.7) = -96.7 \text{ kcal}$$

يبين الشكل ٩٣ مخطط عملية إجراء هذا الحساب. إذن، فبمعرفة ΔG_{for} جميع المواد المشتركة فى التفاعل يمكن فى الحقيقة حساب ΔG° للتفاعل نفسه ، وبالتالى حساب ثابت توازنه . وعوضاً عن جمع المعطيات التى تعبر عن تغيرات الجهد فى التفاعلات الكيميائية المختلفة ، فإنه من الأفضل تعيين جهود التشكل لمركبات كيميائية مختلفة. وتسمح هذه الطريقة، بعد معرفة جهود التشكل لألف مركب مختلف مثلا ، بحساب تغيرات الجهد لعدة آلاف من التفاعلات المختلفة التى تجرى بين هذه المواد .



الشكل (٩٣) مخطط حساب تغير الجهد الايسوبارى ΔG° فى التفاعل
$Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3$

يمكن تعيين جهد التشكل من أجل أية حالة من حالات المواد ، وعند أية ظروف توجد فيها . وتؤخذ الظروف المشار إليها أعلاه كظروف قياسية . أما المواد البسيطة فتؤخذ فى الحالة القياسية بالشكل الأكثر ثباتاً للعنصر فى هذه الظروف (أنظر الحاشية على الصفحة ٢٤٩) . ويرمز إلى جهد التشكل العائد إلى هذه الظروف وإلى درجة الحرارة ٢٥°م بالرمز $\Delta G^\circ_{for.298}$ كما ينسب إلى مول واحد من المركب . هذا ويتضمن الملحقان الثالث والرابع قيم $\Delta G^\circ_{for.298}$ لمواد مختلفة* .

* إن قيم $\Delta G^\circ_{for.298}$ ، سواء الواردة فى الملحقين المذكورين أو الموجودة فى الجداول الكيميائية ، مأخوذة فى الظروف القياسية ، ولهذا فانها لاتنطبق مباشرة إلا على التفاعلات ، التى يوجد فيها كل مكون على شكل طور مستقل (نق) أو على التفاعلات ، التى تنطبق فيها قوانين المحاليل البسيطة على الاطوار المختلفة الموجودة (الغازية أو السائلة أو الصلبة). اما فى الحالات الأخرى فينبغى اجراء الحسابات باستخدام الفاعليات عوضا عن التراكيز التحليلية ، الامر الذى يحد كثيرا من امكانية اجراء مثل هذه الحسابات فى المجال العملى .

بند ١٠١ – حساب كل من تغير الجهد وثابت التوازن بطريقة غير مباشرة : عندما تكون جهود تشكل مكونات التفاعل الذى يهمنا غير معروفة ، فإنه لا يمكن حسب المعادلة (VIII.52) حساب تغير الجهد فى هذا التفاعل . فى هذه الحالات نستطيع حساب تغير الجهد المطلوب إذا عرفت تغيرات الجهود لتفاعلات ما يمكن الحصول من معادلاتها عن طريق الجمع أو الطرح (بعد الضرب بأعداد مناظرة) على معادلة التفاعل الذى يهمنا . وهكذا فإنه من أجل التفاعل

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \qquad (a)$$

يمكن حساب ΔG°_a إنطلاقاً من قيمتى ΔG°_b و ΔG°_c للتفاعلين :

$$2CO + O_2 = 2CO_2 \qquad (b)$$

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \qquad (c)$$

ومن الممكن الحصول على المعادلة (a) بطرح المعادلة (c) من المعادلة (b) وتقسيم الفرق على اثنين . وهذا يصلح أيضاً بالنسبة إلى ΔG° هذه التفاعلات . إذن

$$\Delta G^\circ_a = \tfrac{1}{2}\,(\Delta G^\circ_b - \Delta G^\circ_c) \qquad (d)$$

وتسمح هذه المعادلة بإيجاد العلاقة المباشرة بين ثوابت توازن التفاعلات المدروسة . هذا وبإبدال ΔG° بقيمها المعبر عنها بدلالة ثوابت التوازن نجد :

$$RT \ln K_{p,a} = \tfrac{1}{2}\,(RT \ln K_{p,b} - RT \ln K_{p,c})$$

ومنه

$$K_{p,a} = \sqrt{\frac{K_{p,b}}{K_{p,c}}} \qquad (VIII.54)$$

بند ١٠٢ – الطرق التجريبية فى تعيين تغير طاقة جيبس : ان أهم الطرق لتعيين ΔG والتى تعتمد على المعطيات التجريبية هى :

(١) الطريقة التى تستند إلى القياس المباشر لتوازن التفاعل ، أى إلى تعيين تركيب الخليط المتفاعل عند بلوغ التوازن فى الظروف المعطاة .

(٢) الطريقة المعتمدة على قياس القوة الدافعة الكهربائية (electromotive force) لخلية جلفانية عكوس يجرى التفاعل فيها ايسوثرميا وهذا يعطى مباشرة قيمة ΔG هذا التفاعل .

(٣) طريقة حساب ΔG بواسطة الأثر الحرارى للتفاعل والتغير الموافق لأنتروبيا الجملة وذلك حسب المعادلة :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (VIII.55)$$

وهناك طرق أخرى لاسيما الطريقة التى وضعها نرنست ومساعدوه ، وهى تقوم على استخدام ما يسمى بالثوابت الكيميائية . وسنتطرق إلى الطريقة الثانية من الطرق المذكورة أعلاه فى الباب الثالث عشر ، أما الطريقة الثالثة فيخصص لها البند ١٠٣ والبنود التى تليه . وتجدر الإشارة إلى أنه بالرغم من كون الطريقة الأولى (التعيين المباشر لتركيب الخليط المتفاعل أثناء التوازن) تتفق مباشرة مع المهمة المطلوبة ، إلا أنها تصطدم بصعوبات عملية كبيرة تحول غالباً دون الحصول على نتائج دقيقة ، وكثيراً ما تجعلها غير صالحة من الناحية العملية .

ونرى فى التفاعلات ، التى تجرى فى أطوار مختلطة (خاصة فى التفاعلات الغازية عند ضغوط عالية أو فى التفاعلات التى تجرى فى المحاليل المركزة) أن الحصول حتى على معطيات لاريب فيها حول تركيب الجماة أثناء التوازن يبقى غير كاف من أجل تعيين كل من ثابت التوازن وتغير الجهد تعييناً دقيقاً . فبدلا من الضغوط الجزئية أو التراكيز ينبغى فى هذه الحالات استخدام الزواليات أو الفاعليات . وغالباً ما يكون تعيين هذه الأخيرة من أجل جميع مكونات التفاعل وفى ظروف التوازن مرتبطاً بصعوبات جمة .

بند ١٠٣ – حساب تغير الأنتروبيا أثناء التفاعل: بمعرفة أنتروبيا جميع المواد المشتركة ،فى تفاعل ما يسهل حساب تغير الأنتروبيا الموافق لحدوث هذا التفاعل ، ذلك لأن هذا التغير يساوى الفرق بين أنتروبيات

النواتج النهائية والمواد الأصلية :

$$\boxed{\Delta S = \Sigma\,(n_i S_i)_{fin} - \Sigma\,(n_i S_i)_{in}} \qquad \text{(VIII.56)}$$

وهكذا فإنه من أجل التفاعل $bB + dD \rightleftarrows qQ + rR$ يكون :

$$\Delta S = (qS_Q + rS_R) - (bS_B + dS_D)$$

فبواسطة هذه المعادلة يمكن ، مثلا ، حساب تغير الأنتروبيا عند الدرجة ٢٥°م فى التفاعل :

$$Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3$$

فإذا استخدمنا قيم S°_{298} الواردة فى الملحق الرابع حصلنا على :

$$S^\circ_{Al_2O_3} = 12.17\ ;\ S^\circ_{SO_3} = 61.34\ ;\ S^\circ_{Al_2(SO_4)_3} = 57.5$$

ويكون من أجل هذا التفاعل :

$$\Delta S^\circ_{298} = 57.5 - (12.17 + 3\times 61.34) = -138.7 \text{ cal/deg.mole}$$

وكثيراً ما يظهر أن قيم ΔS° الناتجة بهذه الطريقة أكثر دقة من قيم الأثر الحرارى . وباستخدام قيمة ΔS° ومعرفة الأثر الحرارى للتفاعل يمكن حساب ΔG° من المعادلة (VIII.55) وحساب ثابت التوازن من المعادلة (VIII.37) . وعندما تكون دقة الحساب كافية فان هذه الطريقة فى تعيين ΔG تعطى غالباً نتائج أفضل من التعيين المباشر من التوازن .

تصلح المعادلة (VIII.56) من أجل أية درجة حرارة . وتدرج عادة فى الجداول الكيميائية قيم S°_T أو قيم $(S^\circ_T - S^\circ_{298})$ ، وهذه القيم بالإضافة إلى S°_{298} تسمح بتعيين S°_T أو حساب ΔS°_T وذلك باستخدام المساواة :

$$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298} + \Sigma\,[n_i(S^\circ_T - S^\circ_{298})_i]_{fin} - \Sigma[n_i\,(S^\circ_T - S^\circ_{298})_i]_{in} \qquad \text{(VIII.56a)}$$

بند ١٠٤ ــ علاقة ثابت التوازن بدرجة الحرارة : إن إجراء تكامل معادلة تساوى الضغط (أو تساوى الحجم) للتفاعل بالطريقة البسيطة المذكورة فى البند ٩٦ والتى يفترض أثناءها عدم علاقة الأثر الحرارى بدرجة الحرارة

تظهر غير دقيقة تماماً عندما نضطر إلى العمل ضمن مجالات أكبر من درجات الحرارة . فى مثل هذه الحالات تعين بادئ الأمر بشكل تحليلى علاقة الأثر الحرارى للتفاعل بدرجة الحرارة (أنظر البند ٧٢) . وبعد ذلك توضع العلاقة الناتجة $\Delta H = f(T)$ فى المعادلة (VIII.40) ثم تجرى مكاملتها ويعين ثابت التكامل بالاستناد إلى القيمة المعلومة لثابت التوازن عند درجة حرارة ما .

وهكذا ، فباستخدام المعادلة (VI.27) $[d(\Delta H)/\delta T] = \Delta C_p$ نفرض أن الفرق فى السعات الحرارية للمواد المتفاعلة ΔC_p لا يتغير فى مجال درجات الحرارة المفروض .

وإذا علمنا قيمة ΔH عند درجة حرارة ما T_1 أمكن الحصول بمكاملة هذه المعادلة من T_1 حتى T على ما يلى :

$$\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta C_p\,(T - T_1)$$

وإذا أبدلنا قيمتها المأخوذة من هذه المعادلة فى المعادلة (VIII.40)

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2}\,dT$$

وأجرينا التكامل من جديد ، وجدنا :

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_1}{RT} + \frac{\Delta C_p T_1}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R}\ln T + B' \qquad \text{(VIII.57)}$$

وهذه النتيجة تتفق مع المعادلة (VIII.41) . هذا ومن الممكن تعيين الثابت B' إذا علمت K_p عند درجة حرارة ما .

وفى الحالة الأعم عندما ينبغى الأخذ بعين الاعتبار تغير السعات الحرارية مع درجة الحرارة ، فإننا نعبر عن ΔC_p فى المعادلة (VI.27) كدالة للدرجة الحرارة ثم نجرى الحساب اللاحق بطريقة مماثلة (أنظر المثال أدناه) .

مثال : احسب من أجل التفاعل $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ ، K_p كدالة للدرجة الحرارة ، وقيمة K_p عند الدرجة ١٠٠٠ °ك علماً بأن

ثابت التوازن K_p يساوى ٩,٩٢٦ × ١٠؛ عند ٢٥,٠١°م = ٢٩٨,١٦°ك .
لحل هذه المسألة يمكن استخدام معطيات المثال الوارد فى البند ٧٢ حيث تعينت فيه من أجل هذا التفاعل $\Delta H_T = f(T)$.

الحل . بوضع علاقة ΔH_T الناتجة فى مثال البند ٧٢ فى المعادلة (VIII.40) ثم إجراء تكامل هذه الأخيرة نجد :

$$\ln K_{p,T} = \frac{10000}{RT} - \frac{0.219}{R} \ln T + \frac{2.845 \times 10^{-3}}{R} T - \frac{4.852 \times 10^{-7}}{R} T^2 + B''$$

وبعد إبدال R بقيمتها $R = 1.9872$ والانتقال إلى اللوغاريتم العشرى نحصل على :

$$\log K_{p,T} = 2185/T - 0.1102 \log T + 0.6218 \times 10^{-3} T - 1.0604 \times 10^{-7} T^2 + B''$$

وباستخدام قيمة K_p المعطاة عند الدرجة 298.16°K نعين ثابت التكامل $B'' = -2.234$.

وبالنتيجة نحصل على معادلة تعطى فى شكل صريح قيم K_p من أجل مختلف درجات الحرارة الواقعة فى المجال من ٢٩٨ حتى ١٥٠٠°ك ، وهذه المعادلة على الشكل التالى :

$$\log K_{p,T} = 2185\ 1/T - 0.1102 \log T + 0.6218 \times 10^{-3}T - 1.0604 \times 10^{-7} T^2 - 2.234:$$

ومن هنا تتعين قيمة K_p عند الدرجة $1000°K$:

$$\log K_{p,1000} = 0.136, \qquad K_{p,1000} = 1.37.$$

إذا استعنا بالنظرية الحرارية (أنظر البند ٩٨) من أجل التفاعلات التى تشترك فيها مواد بلورية فقط ، استطعنا ، دون اللجوء إلى قيمة ثابت التوازن عند درجة حرارة ما ، أن نعين ثابت تكامل المعادلة (VI. 27) إذا علمنا السعات الحرارية للمواد المشتركة فى التفاعل فى المجال الحرارى كله ابتداء

من الدرجة T_0 حتى درجة الحرارة التى تهمنا . ومع ذلك ، فاذا عرفت الأنتروبيات المطلقة للمواد المشتركة فى التفاعل ، أصبح من السهل تعيين تغير الأنتروبيا أثناء التفاعل. وينتج من هنا أنه بمعرفة الأثر الحرارى للتفاعل يمكن حساب تغير الجهد المتساوى الحرارة الموافق (ΔG أو ΔA) وثابت التوازن دون اللجوء إلى قياس التوازن نفسه* .

بند ١٠٥ ــ حسابات التوازنات الكيميائية عن طريق الأنتروبيات القياسية وحرارات تشكل مكونات التفاعل: غالباً ما تتوفر لدينا فى الوقت الحاضر معطيات جدولية خاصة بأنتروبيات و حرارات تشكل مكونات التفاعل فى الظروف القياسية وبالتالى نستطيع بسهولة تعيين قيم $\Delta S°_{298}$ و $\Delta H°_{298}$ للتفاعل نفسه فى هذه الظروف . إلا أن الأمر يتطلب فى أغلب الأحيان إجراء حساب التوازن عند درجات حرارة أخرى (أعلى عادة) . فى هذه الحالات يكون من المستحسن إجراء الحساب بالطريقة التالية : فى بادئ الأمر تعين قيمة $\Delta G°_T$ بصورة تقريبية . فإذا حصلنا عندئذ على قيم سالبة وكبيرة بالقيمة المطلقة ($\Delta G°_T \ll 0$) فإن هذا يدل فوراً على ان التفاعل فى الظروف المدروسة يمكن أن يجرى بأكمله عملياً . أما إذا حصلنا على قيم موجبة كبيرة ($\Delta G°_T \gg 0$) فهذا يعنى أن التفاعل فى هذه الظروف لا يمكن أن يحدث عملياً . وفى كلتا الحالتين تنعدم عادة الحاجة إلى حساب دقيق.

يجرى هذا الحساب التقريبى إما باهمال تأثير تغير السعة الحرارية للجملة بنتيجة التفاعل ، أى بفرض أن $\Delta C_p = 0$ ، أو (التقريب الثانى) باعتبار ΔC_p ثابتة . وتعتمد هاتان الطريقتان فى الحساب على المعادلة (VIII. 55) وهى بالشكل الآتى :

$$\Delta G°_{298} = \Delta H°_{298} - T\Delta S°_{298}$$

* إن الطريقة التقريبية لحساب كهذا بواسطة مايسمى بالثوابت الكيميائية المستقلة وضعها نرنست أيضا من أجل التفاعلات التى تشترك فيها الغازات . وهى تطبق فى الحالات التى لا تتوفر فيها المعطيات الضرورية للحساب بإحدى الطرق الأكثر دقة .

ووفقاً للمعادلة (VI.32)

$$H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT$$

والمعادلة (VIII.46)

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} \, dT$$

ينتج أن :

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p \, dT$$

$$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} \, dT$$

ومنه

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\,\Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p \, dT - T\int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} \, dT \qquad \text{(VIII.58)}$$

وتعطى هذه المعادلة عندما $\Delta C_p = 0$:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} \qquad \text{(VIII.59)}$$

ومن هنا يتعين ثابت التوازن بالعلاقة :

$$RT \ln K_p = -\Delta H^\circ_{298} + T\,\Delta S^\circ_{298} \qquad \text{(VIII. 59a)}$$

وإذا اعتبرنا ΔC_p لا تساوى الصفر ، ولكنها ثابتة ، (التقريب الثانى) فإنه بإجراء تكامل المعادلة (VIII. 58) نحصل على :

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} + \Delta C_p\left[(T - 298.16) - T \ln \frac{T}{298.16}\right] \qquad \text{(VIII. 60)}$$

وبتعيين ΔG°_T هنا يمكن بسهولة حساب ثابت التوازن K_p من المعادلة

$$RT \ln K_p = -\Delta G^\circ_T$$

وإذا كانت القيمة ΔG°_T التقريبية والناتجة بهذه الطريقة غير كافية فإنه ينبغى لإجراء حساب أدق أن يعبر عن C_p من المعادلة (VI. 30) أو المعادلة (VI. 31) وأن تعين من هنا العلاقة $\Delta C_p = f(T)$ وتوضع فى المعادلة (VIII. 58) ومن ثم يمكن إجراء التكامل .

بند ١٠٦ — حساب التوازنات الكيميائية بالاستعانة بالجداول التى تحوى قيم الأنثالبيا والأنتروبيا عند درجات حرارة عالية : باستخدام القيم الجدولية لـ $H^\circ_T - H^\circ_{298}$ و $S^\circ_T - S^\circ_{298}$ وبالتالى قيم $\Delta H^\circ_{f_{or\cdot 298}}$ و S°_{298} يمكن تعيين ΔG°_T للتفاعل الذى يهمنا وذلك بواسطة المساواة :

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\,\Delta S^\circ_{298} + \Sigma\,[\,n_i\,(H^\circ_T - H^\circ_{298})_i\,]_{f_{in}} - \Sigma\,[n_i\,(H^\circ_T - H^\circ_{298})_i]_{in} - T\,\Sigma[n_i\,(S^\circ_T - S^\circ_{298})_i]_{f_{in}} + T\,\Sigma\,[n_i\,(S^\circ_T - S^\circ_{298})_i]_{in} \qquad \text{(VIII. 60a)}$$

وتنتج هذه المساواة بسهولة من جمع المعادلتين (VI. 32) و (VIII. 56a) . ومن هنا يتعين $\log K_T$.

مثال : احسب من أجل التفاعل $H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$ $\log K_T$ و ΔG_T عند الدرجة ١٥٠٠°ك وذلك باستخدام قيم $\Delta H^\circ_{f_{or\cdot 298}}$ و S°_{298} لمكونات التفاعل والموجودة فى الملحق الرابع وكذلك قيم $H^\circ_T - H^\circ_{298}$ و $S^\circ_T - S^\circ_{298}$ الواردة فى الملحق السادس .

الحل :

$$\Delta H^\circ_{298} = 2\,(-22.062) = -44.124 \text{ kcal}$$

$$S^\circ_{298} = 2 \times 44.646 - (31.208 + 53.289) = 4.795 \text{ cal/deg}$$

$$-T\,\Delta S^\circ_{298} = -1500 \times 4.795 = -7.193 \text{ kcal}$$

$$2\,(H^\circ_T - H^\circ_{298})_{HCl} - [(H^\circ_T - H^\circ_{298})_{H_2} + (H^\circ_T - H^\circ_{298})_{Cl_2}] =$$

$$= 2 \times 8.965 - (8.678 + 10.646) = -1.394 \text{ kcal}$$

$$2\,(S^\circ_T - S^\circ_{298})_{HCl} - [(S^\circ_T - S^\circ_{298})_{H_2} + (S^\circ_T - S^\circ_{298})_{Cl_2}] =$$
$$= 2 \times 11.79 - (11.526 + 14.124) = -2.07 \text{ cal/deg}$$
$$-T\,(-2.07) = -1500 \times (-2.07) = 3.11 \text{ kcal}$$

ومن هنا نجد حسب المعادلة (VIII. 60a) :

$$\Delta G^\circ_T = -49.60 \text{ kcal}$$

إذن $\log K_T = 7.22$.

ظهرت فى السنوات الأخيرة مراجع تحوى قيم $H^\circ_T - H^\circ_{298}$ و $S^\circ_T - S^\circ_{298}$ (أو توابع أخرى) المحسوبة خلال ١٠٠ درجة والعائدة لعدد كبير من المواد فى مجال واسع من درجات الحرارة . وغالباً ما يتم حساب الآثار الحرارية وثوابت التوازن وغيرها من البارامترات الثرموديناميكية للتفاعلات الكيميائية عند درجات حرارة مرتفعة بواسطة هذه المراجع بشكل أبسط بكثير منه عند استخدام الطريقة المذكورة أعلاه وذلك عن طريق المعادلات التى تعبر عن علاقة السعة الحرارية بدرجة الحرارة . أما السبب فى كون الحساب بسيطاً جداً هنا فيعود إلى أن الجهد الأكبر فى العملية يظهر أثناء وضع الجداول . وتدرج فى هذه المراجع جداول تحوى قيم ΔH°_{for} و ΔG°_{for} و $\log K_{for}$ بالنسبة إلى مواد كثيرة وعند درجات حرارة مختلفة . فبواسطة هذه الجداول تجرى الحسابات حسب المعادلات (VI. 21) و (VIII. 52) و (VIII. 52a) بصورة أبسط ، إلا أن هذه المعطيات متوفرة بالنسبة إلى فئة محدودة من المواد .

هذا وتستخدم المعطيات من أجل التوابع الثرموديناميكية الأخرى .

بند ١٠٧ — طرق الحساب النسبى للتوابع الثرموديناميكية : إن تطور المفاهيم النظرية حول علاقة خواص المركبات الكيميائية بتركيبها وبنائها ، وكذلك تجمع احتياطى كبير من المعطيات التجريبية المتعلقة بخواص مختلف المركبات ، تسمح غالباً بإيجاد قوانين عامة لقيم هذه الخاصية بالنسبة إلى مواد مختلفة . وفى نفس الوقت يمكن استناداً إلى القوانين المستخرجة تقدير

خواص بعض المواد الجديدة ، التى لا تتوافر من أجلها المعطيات التجريبية الموافقة .

تطبق طرق الحساب النسبى عند تعيين مختلف الخواص الكيميائية الفيزيائية للمواد . ويزداد انتشار هذه الطرق فى الوقت الحاضر وذلك لأن طرق التعيين التجريبية (غالباً ما تتطلب جهداً كبيراً) لا تستطيع فى أكثر الأحيان أن تمشى جنباً إلى جنب مع احتياجات الصناعة نظراً للنمو السريع جداً فى عدد المركبات المستخدمة فى هذه الميادين أو تلك من الاقتصاد الوطنى .

وفى هذا البند سنتوقف فقط عند الطرق التى تقوم على حسابات الخواص الثرموديناميكية للمواد والبارامترات الثرموديناميكية للتفاعلات الكيميائية . وكمثال على ذلك سندرس بإيجاز أحد الأشكال التى وضعها مؤلف الكتاب وهو طريقة التفاعلات والعمليات المتماثلة .

من الطبيعى أن العلاقات القانونية فى خواص مختلف المواد أو فى بارامترات التفاعلات المختلفة يجب أن تكون أكثر بساطة عندما تقتصر المقارنة على المواد القريبة من بعضها من حيث التركيب الكيميائى والبناء . ونشترط اطلاق تسمية المركبات المتماثلة على المركبات التى تتمتع بصيغة متشابهة وتختلف بعنصر واحد فقط علماً بأن هذه العناصر يجب أن تكون متشابهة (أى أنها تنتمى إلى فصيلة واحدة فى الجدول الدورى) وفى حالة تكافؤية واحدة . فيمكن اعتبار كربونات الفلزات القلوية الأرضية مثلا مركبات متماثلة . وبالإمكان استخدام مفهوم درجات التماثل المختلفة . فكربونات الكالسيوم والاسترنشيوم والباريوم مثلا أكثر تماثلا مع بعضها البعض ، أما كربونات المغنسيوم وبالتالى البريليوم فأقل تشابهاً معها من حيث الخواص الثرموديناميكية وذلك نظراً للاختلاف الكبير فى بناء الغمامة الالكترونية عند كاثيوناتها .

تطلق تسمية التفاعلات المتماثلة على التفاعلات التى يوافق كل مكون من مكونات أحد تفاعلاتها مكون مماثل (أو متساو) من تفاعل آخر حيث يوجد

مع المكون الأول فى حالة تجمعية واحدة ، مثال ذلك تفاعل التفكك الحرارى لكربونات الكالسيوم والاسترنشيوم والباريوم . وتعتبر تفاعلات التفكك الحرارى لكربونات البريليوم والمغنسيوم متماثلة مع نفس التفاعلات الخاصة بكربونات الفلزات القلوية الأرضية ، ومع ذلك فإن بعض الاختلاف بين خواص المغنسيوم والبريليوم وخواص الفلزات القلوية الأرضية قد يظهر فى تشابه أقل نوعاً ما بين بارامترات هذه التفاعلات وتفاعلات الكالسيوم والاسترنشيوم والباريوم المذكورة . وفى التفاعلات المتماثلة يجب أن تتساوى المعاملات القياسية للمركبات المتماثلة فى معادلات التفاعلات التى تجرى مقارنتها.

إن المركبات العضوية المتماثلة هى ، بعبارة دقيقة ، تلك المركبات التى تتشابه بالتركيب والبنية وتختلف بعنصر واحد فقط ، مثال ذلك CH_3Cl و CH_3Br أو C_2H_5OH و C_2H_5SH . إلا أن العلاقات القانونية للخواص التى تتصف بها المركبات المتماثلة تنطبق عادة بدرجة أكبر أو أصغر على مختلف أفراد السلسلة المتجانسة الواحدة التى تتمتع ببناء متشابه (باستثناء الأفراد الأولى من هذه السلسلة وذلك لأن الاختلاف فى بنائها يكون عادة أكبر نسبياً) . وعلى هذا فإن التفاعلات المتشابهة لمختلف أفراد السلسلة المتجانسة التى تتمتع ببناء متشابه يمكن اعتبارها أيضاً كتفاعلات متماثلة باستثناء التفاعلات التى تخص الأفراد الأولى من السلسلة (وباستثناء تفاعلات تشكل المركبات من مواد بسيطة أو تفاعلات الاحتراق ذلك لأن هذه التفاعلات تختلف بالمعاملات القياسية) . وهكذا يمكن اعتبار تفاعلات أدرجة (hydrogenation) ١ — الألكينات ذات البناء العادى تفاعلات متماثلة :

$$n - 1 - C_nH_{2n} + H_2 = n - C_nH_{2n+2}$$

إن الآثار الحرارية وعلاقتها بدرجة الحرارة تكون بالنسبة إلى التفاعلات المتماثلة بسيطة جداً . فكما رأينا (البندان ٧٢ و ٩٦) فإن الافتراض بعدم علاقة الأثر الحرارى للتفاعل ΔH بدرجة الحرارة يسرى فقط على أنواع معينة من التفاعلات أو على مجال صغير من درجات الحرارة . أما فى الحالات

الأخرى فإن تغيرات الآثار الحرارية مع درجة الحرارة يمكن ألا تكون قليلة كهذه . بيد أن هذه التغيرات عند التفاعلات المتماثلة تكون متجهة باتجاه واحد وتعتبر متوازية . أما العلاقة بين الآثار الحرارية لتفاعلين متماثلين (إذا كانت هذه الآثار كبيرة بالقيمة المطلقة) عند درجات حرارة واحدة فتبقى عادة ثابتة عملياً فى مجال واسع من درجات الحرارة ، أى أن الأثرين الحراريين ΔH_1 و ΔH_2 لتفاعلين متماثلين X و Y مرتبطان عند درجات حرارة واحدة بالمساواة

$$\Delta H_2 = a\Delta H_1 \qquad \text{(VIII.61)}$$

حيث a معامل يعتبر ثابتاً عادة فى مجال من درجات الحرارة غير كبير جداً . وفى الحالات ، التى تكون فيها الآثار الحرارية صغيرة ، أو مختلفة بالإشارة ، أو عندما يمر أحدهما بالصفر (مغيراً إشارته) فى مجال درجات الحرارة المفروض ، فإن العلاقة بين ΔH_1 و ΔH_2 لن تبقى ثابتة . وعادة ما يستعان فى هذه الحالة بفرضية أخرى تنص على أن الفرق فى الآثار الحرارية لا يتعلق بدرجة الحرارة . هذا ونورد فى الجدول ٢٢ قيم ΔH لبعض التفاعلات المتماثلة عند درجات حرارة مختلفة .

الجدول ٢٢

العلاقة بين الأثرين الحراريين (كيلوسعر/مول) لتفاعل ادرجة الاثيلين (ΔH°_1) والبروبيلين (ΔH°_2) عند درجات حرارة مختلفة

$T^\circ K$	ΔH°_1	ΔH°_2	$\frac{\Delta H^\circ_1}{\Delta H^\circ_2}$	$\Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2$
٢٩٨	٣٢,٧٣٢—	٢٩,٦٩٩—	١,١٠٢١	٣,٠٣٣—
٥٠٠	٣٣,٥٧٥—	٣٠,٤٧١—	١,١٠٧٦	٣,١٠٤—
١٠٠٠	٣٤,٤٨٥ —	٣١,١٢ —	١,١٠٨١	٣,٣٧ —
١٥٠٠	٣٤,٣٤ —	٣٠,٨٦ —	١,١١٢٨	٣,٤٨ —

يمكن أن ينتج من المعادلة (VIII.61) أن تغيرات الأنتروبيا في التفاعلات المتماثلة وعند درجات حرارة واحدة يجب أن ترتبط بالعلاقة :

$$\Delta S^\circ_2 = a' \Delta S^\circ_1 - b \qquad \text{(VIII.62)}$$

حيث a' و b بارامتران يتعينان بقيم ΔS المطومة عند درجات حرارة متساوية .

وكما برهن مؤلف هذا الكتاب ، فإنه يمكن من أجل الحالة العامة لتفاعلين (ليس من الضروري أن يكونا متماثلين) أن نستنتج العلاقة التي تربط ثابتي توازنهما عند درجات حرارة واحدة . فبكتابة المعادلة (VIII.37) من أجل تفاعلين معينين X و Y وحذف درجة الحرارة T منهما نحصل بعد إجراء تصحيحات بسيطة على المتساوية :

$$\ln K_2 = \frac{\Delta H^\circ_2}{\Delta H^\circ_1} \ln K_1 + \frac{1}{R}\left(\Delta S^\circ_2 - \frac{\Delta H^\circ_2}{\Delta H^\circ_1} \Delta S^\circ_1\right) \qquad \text{(VIII.63)}$$

وتربط هذه المعادلة بين البارامترات المذكورة لهذين التفاعلين عند **درجات** حرارة واحدة . وتعتبر هذه المعادلة دقيقة جداً وهي تسري على جميع التفاعلات الكيميائية المتجانسة منها أو اللامتجانسة والعضوية أو اللاعضوية . أما بالنسبة إلى التفاعلات المتماثلة ، فيمكن إعطاء المعادلة (VIII.63) شكلا أبسط وذلك باستخدام المعادلتين (VIII.61) و (VIII.62) :

$$\log K_2 = a \log K_1 + \beta \qquad \text{(VIII.64)}$$

حيث

$$\beta = -\frac{b}{2.303 \times R}$$

تربط المعادلة (VIII.64) بشكل خطي بين لوغاريتمي ثابتي التوازن للتفاعلين المتماثلين عند درجة حرارة واحدة ، علما بأن البارامترين a و β يمكن أن يتعينا حسب المعطيات التي تعود إلى أية درجة حرارة واحدة لاسيما الدرجة ٢٥°م .

وتدرج في الجدول ٢٣ قيم $\log K_1$ لتفاعل ادرجة اثيل بنزول إلى اثيل سيكلوهكسان عند درجات حرارة تتراوح من ٤٠٠° حتى ١٥٠٠°ك . وتحسب هذه القيم استناداً إلى المعطيات الموجودة في الجداول وإلى المعادلة (VIII.64) وبالاعتماد على القيم المعروفة لـ $\log K_2$ والخاصة بالتفاعل المماثل لأدرجة التولوين إلى ميثيل سيكلوهكسان .

الجدول ٢٣

تفاعل ادرجة اثيل بنزول الى اثيل سيكلوهكسان

T°K	$\log K_T$		T°K	$\log K_T$	
	محسوبة وفق العائدة K_T إلى التولوين	معطيات جدولية		محسوبة وفق العائدة K_T إلى التولوين	معطيات جدولية
٤٠٠	+٦,٩٢	+٦,٨٩	١٢٠٠	−١١,٣٩	−١١,٤٢
٦٠٠	−٢,٢٠	−٢,٢١	١٤٠٠	−١٢,٦٤	−١٢,٦٨
٨٠٠	−٦,٨١	−٦,٨٥	١٥٠٠	−١٣,١٣	−١٣,١٧
١٠٠٠	−٩,٥٨	−٩,٦٠			

وإذا أخذنا بعين الاعتبار أن $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ أمكن الحصول من المعادلة (VIII.64) على المساواة

$$\Delta G^\circ_2 = a \Delta G^\circ_1 + bT \qquad \text{(VIII.65)}$$

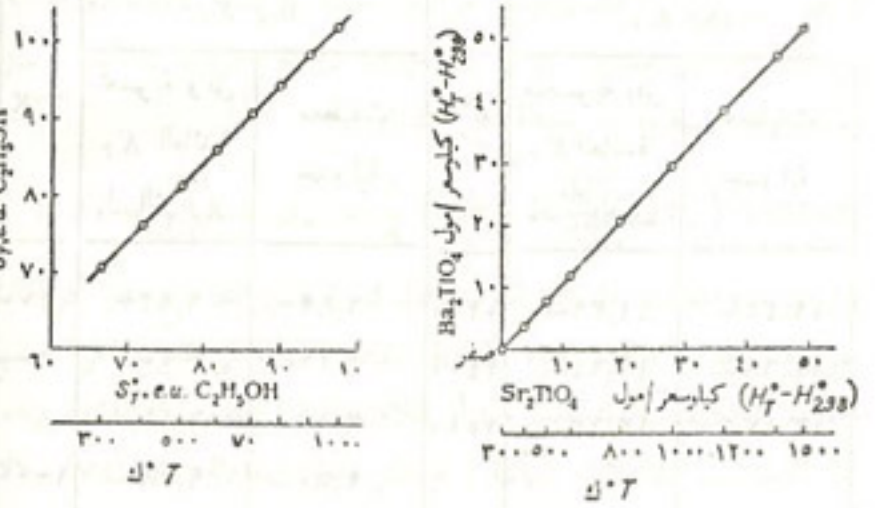
التي تجمع بين ΔG°_2 و ΔG°_1 عند درجات حرارة متساوية .

إن مثل هذه العلاقات يمكن استخدامها ايضا من أجل التعبير عن خواص المواد المتماثلة ، إلا أن ذلك محدود جداً خاصة في مجال درجات الحرارة المنخفضة . ويعود هذا إلى الاختلافات في سير منحنى السعة الحرارية للمواد المتماثلة في مجال درجات الحرارة المنخفضة وإلى أسباب أخرى أيضاً . ففي

مثل هذه الحالات تفضل دراسة تغيرات التابع مع درجة الحرارة فقط فى مجال درجات الحرارة الأعلى، كأن توضع مثلا $H^\circ_T - H^\circ_{T_1}$ بدلا من $H^\circ_T - H^\circ_0$ وهلم جرا . وتطبق أيضاً طريقة الحساب هذه فى الحالات ، التى لا تتوفر فيها معطيات عن قيم التابع المدروس فى مجال درجات الحرارة المنخفضة .

ويمثل الشكل ٩٤ العلاقات بين $H^\circ_T - H^\circ_{298}$ لمركبين متماثلين وتدل هذه العلاقات على تناسب طردى :

$$(H^\circ_T - H^\circ_{298})_T = a\,(H^\circ_T - H^\circ_{298})_X$$



الشكل (٩٤) تغير انثالبيا $(H^\circ_T - H^\circ_{298})$ اورثوتيتانات الاسترنشيوم والباريوم عند درجات حرارة تتراوح من ٢٩٨ إلى ١٥٠٠ ك° .

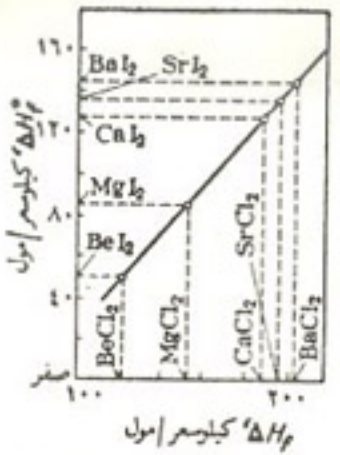
الشكل (٩٥) تغير انتروبيا S°_T كل من C_2H_5OH و C_2H_5SH عند درجات حرارة تتراوح من ٣٠٠ إلى ١٠٠٠ ك° .

وتظهر على الشكل ٩٥ العلاقات بين قيم الأنتروبيا لبعض المركبات المتماثلة حيث تدل على علاقة خطية بينها

$$S^\circ_y = aS^\circ_x - b$$

ولإضعاف التأثير ، الذى يحدثه الاختلاف فى سير منحنيات السعة الحرارية المنخفضة الدرجة على العلاقة بين S°_y و S°_x (فيما لو وجدت) يمكن ، كما سبق ، إبدال القيم S°_T بالفرق $S^\circ_T - S^\circ_{T_1}$ وخاصة $S^\circ_T - S^\circ_{298}$.

تعرف أيضاً قوانين تعبر عن الرابطة بين خواص عدد من المركبات المتماثلة عند درجة حرارة واحدة. وكمثال على ذلك تعرض على الشكل ٩٦ قيم ΔH°_{for} لكلوريدات وبوديدات البريليوم والمغنسيوم والكالسيوم والاسترنشيوم والباريوم عند الدرجة ٢٥°م (بناء على أبحاث م . كارابيتيانتس) .



الشكل (٩٦) العلاقة بين حرارات تشكل كلوريدات وبوديدات بعض الفلزات من المجموعة الثانية فى الجدول الدورى وذلك عند الدرجة ٢٥°م .

إن العلاقات المذكورة أعلاه (أو العلاقات المشابهة لها) لا تطبق على التفاعلات الكيميائية فحسب بل وتطبق بشكل مناظر على التحولات الطورية أيضاً (كعمليات التبخر وغيرها) .

• ان جملة المعادلات المذكورة التى تربط بارامترات التفاعلات المتماثلة تعتمد على الفرضية (VIII.61) القائلة بثبات نسبة تغيرات الانثالبيا فى هذه التفاعلات. ويمكن الحصول على جملة معادلات أخرى انطلاقا من فرضية أخرى تقول بثبات الفرق $\Delta H^\circ_y - \Delta H^\circ_x$ (أنظر الجدول ٢٦).

وعندما تتغير المقادير المقارنة مع درجة الحرارة تغيرا غير كبير نسبيا ويكون اتجاه هذه التغيرات متوازيا (من أجل التفاعلات المتماثلة) فانه يمكن تطبيق كلتا الجملتين بشكل تقريبى .

المحتويات

مقدمة

بند ١ — نشوء الكيمياء الفيزيائية . م . لومونوسوف ٥

بند ٢ — الاتجاهات الأساسية لتطور الكيمياء الفيزيائية ٧

بند ٣ — موضوع الكيمياء الفيزيائية وأهميتها ١٥

الباب الأول : بناء الذرة

بند ٤ — مدخل ١٩

بند ٥ — النموذج النووى للذرة ٢٢

بند ٦ — ذرة الأيدروجين ٢٣

بند ٧ — نظرية الكم لذرة الأيدروجين ٢٥

بند ٨ — طاقة ارتباط الالكترونات فى الذرات . الطبقات الالكترونية ٢٩

بند ٩ — نظرية الكم للذرات ٣٤

بند ١٠ — بناء الذرات . تصنيف ديمترى مندليييف الدورى للعناصر ٣٨

بند ١١ — الجسيمات والموجات ٤٣

بند ١٢ — حركة الالكترونات فى الذرات ٤٦

بند ١٣ — النظائر ٤٨

بند ١٤ — نظائر الأيدروجين ٥٠

بند ١٥ — النظائر المشعة ٥٢

بند ١٦ — حول تركيب النوى الذرية وطاقات تشكلها ٥٥

الباب الثانى : بناء الجزيئات وطبيعة الرابطة الكيميائية

بند ١٧ — مقدمة ٦١
بند ١٨ — تشكل الرابطة الكيميائية ٦٤
بند ١٩ — الرابطة الأيونية ٦٦
بند ٢٠ — الرابطة الأسهامية . الرابطة المانحة المتقبلة ٧١
بند ٢١ — التأثير المتبادل بين الذرات ٨٢
بند ٢٢ — اتجاه الروابط ٨٤
بند ٢٣ — الاستقطاب ٨٩
بند ٢٤ — عزم ثنائى القطب والبنية القطبية للجزيئات ٩٢
بند ٢٥ — أيون الأيدروجين والرابطة الأيدروجينية ٩٩
بند ٢٦ — الطاقة الذرية لتشكل الجزيئات وطاقة الروابط ١٠٢
بند ٢٧ — التجاذب المتبادل بين الجزيئات ١٠٥
بند ٢٨ — طرق الدراسة التجريبية لبناء الجزيئات ١٠٩

الباب الثالث : الغازات

بند ٢٩ — مقدمة . الحالات التجمعية للمواد ١١١
بند ٣٠ — معادلة حالة الغازات المثالية ١١٤
بند ٣١ — حسابات خواص الغازات المثالية ١١٦
بند ٣٢ — الضغوط الجزئية فى خلائط الغازات المثالية ١١٨
بند ٣٣ — النظرية الحركية للغازات ١٢١
بند ٣٤ — سرعة حركة الجزيئات فى الغازات ١٢٣
بند ٣٥ — السعة الحرارية للغازات ١٢٦
بند ٣٦ — الغازات الحقيقية ١٣٣
بند ٣٧ — اسالة الغازات ١٣٦
بند ٣٨ — معادلة حالة الغازات الحقيقية ١٤٠
بند ٣٩ — المعادلة المختزلة والحالات المتناظرة ١٤٤
بند ٤٠ — خواص الغازات أثناء التخلخل العالى وتحت ضغوط عالية ١٤٦
بند ٤١ — الغازات عند درجات الحرارة العالية ١٤٧

الباب الرابع : البلورات والأجسام الصلبة غير المتبلورة

بند ٤٢ — مقدمة ١٥٣
بند ٤٣ — معلومات أساسية حول الحالة البلورية للمواد ١٥٥
بند ٤٤ — البنية الداخلية للبلورات ١٥٧
بند ٤٥ — أنواع الروابط بين الجسيمات فى البلورات ١٥٩
بند ٤٦ — مبدأ الترتيب الأكثر تراصاً ١٦٣
بند ٤٧ — البلورات الأيونية ١٦٥
بند ٤٨ — البلورات ذات الرابطة الإسهامية ١٦٨
بند ٤٩ — السليكات ١٧٠
بند ٥٠ — الفلزات ١٧٤
بند ٥١ — السبائك ١٧٨
بند ٥٢ — البلورات الجزيئية . الجليد ١٧٩
بند ٥٣ — الأيدرات البلورية للأملاح ١٨١
بند ٥٤ — البلورات الحقيقية ١٧٤
بند ٥٥ — أشباه الموصلات ١٨٧
بند ٥٦ — درجات حرارة وحرارات انصهار البلورات ١٩٤
بند ٥٧ — السعة الحرارية للبلورات ١٩٨
بند ٥٨ — الحالة الزجاجية ٢٠٢
بند ٥٩ — المركبات ذات الجزيئات الضخمة . اللدائن ٢٠٤

الباب الخامس : السوائل

بند ٦٠ — الحالة السائلة ٢٠٧
بند ٦١ — الماء ٢١٢

بند ٦٢ ـ ضغط البخار المشبع للسوائل ٢١٥
بند ٦٣ ـ حرارة تبخر السوائل ٢٢٠
بند ٦٤ ـ لزوجة السوائل ٢٢٣

الباب السادس · القانون الأول فى الثرموديناميكا

بند ٦٥ ـ موضوع الثرموديناميكا الكيميائية ٢٢٧
بند ٦٦ ـ المفاهيم والمقادير الأساسية ٢٢٨
بند ٦٧ ـ شغل تمدد الغازات المثالية ٢٣٥
بند ٦٨ ـ القانون الأول فى الثرموديناميكا ٢٣٨
بند ٦٩ ـ قانون هيس ٢٤٤
بند ٧٠ ـ تعيين الآثار الحرارية تجريبيا ٢٤٧
بند ٧١ ـ حساب الآثار الحرارية للتفاعلات الكيميائية ٢٤٨
بند ٧٢ ـ علاقة الأثر الحرارى للتفاعل بدرجة الحرارة ٢٥٦
بند ٧٣ ـ الطاقة الداخلية والأنثالبيا ٢٦٢

الباب السابع : القانون الثانى فى الثرموديناميكا

بند ٧٤ ـ المدلول الرئيسى للقانون الثانى وأهميته ٢٦٥
بند ٧٥ ـ حول إمكانية واتجاه السير التلقائى للعمليات ٢٦٧
بند ٧٦ ـ الطبيعة الأحصائية للقانون الثانى فى الثرموديناميكا ٢٧١
بند ٧٧ ـ صياغة القانون الثانى فى الثرمو ديناميكا ٢٧٥
بند ٧٨ ـ الأنتروبيا ٢٧٨
بند ٧٩ ـ العمليات اللاعكوسة ٢٨٠
بند ٨٠ ـ علاقات عامة ٢٨٢
بند ٨١ ـ الانتروبيا والاحتمال الثرموديناميكى للجملة ٢٨٤
بند ٨٢ ـ الدوال المميزة والجهود الثرموديناميكية ٢٨٧
بند ٨٣ ـ حول التوازن ٢٩١
بند ٨٤ ـ مفاهيم وعلاقات جديدة ٢٩٧

بند ٨٥ ـ استخدام القانون الثانى فى دراسة الغازات المثالية ٣٠٠
بند ٨٦ ـ المفاهيم الأساسية لثرموديناميكا الغازات غير المثالية ٣٠٤
بند ٨٧ ـ تأثير تغير الظروف الخارجية على التوازن ٣٠٨

الباب الثامن : التوازنات الطورية والكيميائية

بند ٨٨ ـ الشرط العام للتوازنات الطورية ٣١٩
بند ٨٩ ـ قاعدة الأطوار ٣٢٢
بند ٩٠ ـ الجمل أحادية المكون ٣٢٧
بند ٩١ ـ العلاقات التوازنية أثناء الانتقالات الطورية ٣٣١
بند ٩٢ ـ الجهد الكيميائى ٣٤٠
بند ٩٣ ـ قانون فعل الكتل . ثوابت التوازن ٣٤٣
بند ٩٤ ـ معادلة ايسوثرم التفاعل الكيميائى ٣٥٠
بند ٩٥ ـ الألفة الكيميائية ٣٥٢
بند ٩٦ ـ معادلتا تساوى الضغط وتساوى الحجم للتفاعل الكيميائى ٣٥٨
بند ٩٧ ـ التوازنات الكيميائية فى التفاعلات اللامتجانسة ٣٦٢
بند ٩٨ ـ النظرية الحرارية ٣٦٧
بند ٩٩ ـ الأنتروبيات المطلقة ٣٧٠
بند ١٠٠ ـ حسابات التوازنات الكيميائية . طاقة جيبس لتشكل المركبات الكيميائية ٣٧٤
بند ١٠١ ـ حساب كل من تغير الجهد وثابت التوازن بطريقة غير مباشرة ٣٧٨
بند ١٠٢ ـ الطرق التجريبية فى تعيين تغير طاقة جيبس ٣٧٨
بند ١٠٣ ـ حساب تغير الأنتروبيا أثناء التفاعل ٣٧٩

بند ١٠٤ ـ علاقة ثابت التوازن بدرجة الحرارة ٣٨٠
بند ١٠٥ ـ حسابات التوازنات الكيميائية عن طريق الأنتروبيات القياسية وحرارات تشكل مكونات التفاعل ٣٨٣
بند ١٠٦ ـ حساب التوازنات الكيميائية بالاستعانة بالجداول التى تحوى قيم الانثالبيا والأنتروبيا عند درجات حرارة عالية ٣٨٥
بند ١٠٧ ـ طرق الحساب التقريبى للتوابع الثرموديناميكية ٣٨٦

Валентин Александрович Киреев

КРАТКИЙ КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Том I

Контрольный редактор В. А. Либо
Художественный редактор В. А. Захаров
Технический редактор Л. П. Ермакова

ИБ № 5248

Подписано к печати 19.09.84. Фотоофсет. Формат 60×90 1/16.
Бумага офсетная № 1. Объем 12,50 бум. л. Усл. печ. л. 25,00
Усл. кр.-отт. 25,63. Уч.-изд. л. 28,50. Изд. № 35 3624.
Тираж 5660 экз. Зак. 742. Цена 2 р. 63 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
129820, ГСП, Москва, И-110, 1-й Рижский пер., 2.

Тульская типография Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
300600, г. Тула, проспект Ленина, 109.

К 1805000000—319 / 056(01)—85 233—85, ч. 2