منشورات جامعة دمشق
كليـــة الهندسة المدنية

الكيميـــاء للمهندســـين

الدكتـــور
هانـي طـالب
أســـتاذ في قسم العلوم الأســاسية

1426 - 1427 هـ
جامعة دمشق
2005 □ 2006 م

الكيمياء للمهندسين

السنة: الأولى
القسم: العلوم الأساسية

منشورات جامعة دمشق
كليـــة الهندسة المدنية

الكيميـــاء للمهندســـين

الدكتـــور

هانـي طـالب

أســـتاذ في قسم العلوم الأســاسية

1426 – 1427 هـ

جامعة دمشق

2005 □ 2006 م

الوصف العلمي لكتاب

((**الكيمياء للمهندسين**))

اسم الكتاب: الكيمياء للمهندسين

الكلية والجامعة: الهندسة المدنية / جامعة دمشق

السنة المقرر لها: لطلاب السنة الأولى

اسم المقرر: الكيمياء للمهندسين

عدد الساعات النظرية: ساعتان أسبوعياً

صفة الكتاب: معدل

جاءت موضوعات هذا الكتاب لتغطي حاجة طلاب الهندسة المدنية في ثلاثة عشر فصلاً. الفصول الستة الأولى تشمل موضوعات كيميائية عامة في مجال بنية المادة وأنواع الروابط والكيمياء الحرارية والكيمياء الكهربائية والمحاليل المائية والحموض والأسس والأملاح وتوازن الأطوار. أما الفصل السابع فيبحث في المعادن وصفاتها العامة مع بعض التركيز على معدن الحديد باعتباره مادة رئيسة في البناء. والفصل الثامن يبحث في الخواص الكيميائية لمواد البناء بشكل عام. أما الفصول الأربعة التالية من التاسع وحتى الثاني عشر فقد خصصت لدراسة مفصلة لمادة الأسمنت بدءاً من تصنيعه وتركيبه الكيميائي وصفات مكوناته وتفاعلاتها مع الماء وعملية التصلب والعوامل المؤثرة على صفات الخرسانة والتآكل الكيميائي للخرسانة والإضافات الكيميائية التي تحسن من صفاتها، وأخيراً أنواع الأسمنت الأخرى. ويختم الكتاب بالفصل الثالث عشر حول الأجهزة والطرق الحديثة المستعملة في التحليل.

هذا الكتاب هو ثمرة سنوات طويلة من الخبرة في تدريس مادة الكيمياء للمهندسين، وقد روعي في موضوعات الكتاب أن تكون أولاً وثيقة الصلة بالمهندس المدني وثانياً أن تعرض بشكل

مبسط ومفهوم كي يلم الطالب بالفكرة ويستوعبها دون الخوض في التفاصيل الدقيقة التي تهم الكيميائيين الاختصاصيين ولا تهم كثيراً غيرهم كالمهندسين. الكتاب مزود بعدد كبير من الأشكال والصور والجداول والخطوط البيانية التي تساعد على فهم أفضل لموضوعاته، كما توجد في نهاية بعض الفصول مجموعة من الأسئلة والمسائل التي تفيد الطالب في الإستيعاب الأمثل للموضوع قيد الدراسة. وأوردت الكلمة الانكليزية المقابلة لبعض المصطلحات الهامة عند ورودها لأول مرة، كما يوجد في نهاية الكتاب جدول بالمصطلحات باللغة الانكليزية.

إن مفردات المنهاج للكتاب تشمل المفردات الواردة في المناهج التي يتم تدريسها لمادة الكيمياء في كليات الهندسة المدنية في الجامعات الأجنبية والعربية مثل جامعة بنسلفانيا في الولايات المتحدة الأمريكية وجامعة عين شمس في جمهورية مصر العربية وجامعة حلب في الجمهورية العربية السورية.

يتعهد المؤلف أن الكتاب معدّ بصيغته النهائية ويمكن المباشرة بطباعته.

الأستاذ الدكتور هاني طالب

بسم اللـه الرحمـن الرحيـم

مقدمـــة

مع تقدم فروع العلم المختلفة يزداد تداخلها مع بعضها ويظهر اعتماد بعضها على الآخر بشكل جليّ، ولم يكن لفروع العلم أن تتقدم إلا اعتماداً على العلوم الأساسية: الرياضيات والفيزياء والكيمياء التي تعد حجر الأساس الذي تقوم عليه بقية العلوم. من هذه التداخلات نذكر ارتباط علم الكيمياء بالعلوم الطبية والصيدلانية والزراعية وعلوم البيئة و خواص المواد وعلوم البحار و جوف الأرض وأبحاث الفضاء الخ ...

وفيما يخص علوم الهندسة المدنية، نجد ضرورة إلمام المهندس بالمفاهيم الأساسية للموضوعات الكيميائية العامة، بالإضافة إلى معرفة جيدة بالجوانب الكيميائية للمواد المستعملة في مجال البناء مثل الأسمنت والحديد والأحجار البنائية والبلاستيك، وذلك بدراسة وافية لهذه المواد وهو ما يمكن أن يساعد المهندس كثيراً في عمله المهني ويجنبه الكثير من الصعوبات الفنية والمشاكل التي ربما تصادفه مستقبلاً. فالمهندس، بالإضافة إلى معرفته الجيدة بالنواحي الهندسية، يجب أن يقف على أرضية صلبة من المعلومات الكيميائية تزيد من ثقته بنفسه في عمله.

جاءت موضوعات هذه الكتاب لتغطي حاجة طلاب الهندسة المدنية في ثلاثة عشر فصلاً. الفصول الستة الأولى تشمل موضوعات كيميائية عامة في مجال بنية المادة وأنواع المروابط والكيمياء الحرارية والكيمياء الكهربائية والمحاليل المائية والحموض والأسس والأملاح و توازن الأطوار. أما الفصل السابع فيبحث في المعادن وصفاتها العامة مع بعض التركيز على معدن الحديد باعتباره مادة رئيسة في البناء. والفصل الثامن يبحث في الخواص الكيميائية لمواد البناء بشكل عام. أما الفصول الأربعة التالية من التاسع وحتى الثاني عشر فقد خصصت لدراسة مفصلة لمادة الأسمنت بدءاً من تصنيعه وتركيبه الكيميائي وصفات مكوناته وتفاعلاتها مع الماء وعملية التصلب والعوامل المؤثرة

على صفات الخرسانة والتآكل الكيميائي للخرسانة والإضافات الكيميائية التي تحسن موا صفاتها، وأخيراً أنواع الأسمنت الأخرى. ويختم الكتاب بالفصل الثالث عشر حول الأجهزة والطرق الحديثة المستعملة في التحليل.

هذا الكتاب هو ثمرة سنوات طويلة من الخبرة في تدريس مادة الكيمياء للمهندسين، وقد روعي في موضوعات الكتاب أن تكون أولاً وثيقة الصلة بالمهندس المدني وثانياً أن تعرض بشكل مبسط ومفهوم كي يلم الطالب بالفكرة ويستوعبها دون الخوض في التفاصيل الدقيقة التي تهم الكيميائيين الاختصاصيين ولا تهم كثيراً غيرهم كالمهندسين. الكتاب مزود بعدد كبير من الأشكال والصور والجداول والخطوط البيانية التي تساعد على فهم أفضل لموضوعاته، كما توجد في نهاية بعض الفصول مجموعة من الأسئلة والمسائل التي تفيد الطالب في الإستيعاب الأمثل للموضوع قيد الدراسة. وأوردت الكلمة الانكليزية المقابلة لبعض المصطلحات الهامة عند ورودها لأول مرة، كما يوجد في نهاية الكتاب جدول بالمصطلحات باللغة الانكليزية.

آمل أن يكون في هذا الكتاب الفائدة المرجوة لطلاب الهندسة المدنية، وأن يساعدهم في المستقبل على النجاح في عملهم المهني، وأن يجدوا في هذا الكتاب مرجعاً مفيداً يعودون إليه كلما اقتضى الأمر ذلك. وأرجو أن أكون قد وفقت في نقل بعض العلم الذي أكرمني الله به إلى أبناء الوطن الحبيب والله الموفق.

حزيران / 2005

الأستاذ الدكتور هاني طالب

الفصل الأول
بنية الذرات والنظرية الذرية

1-1: تمهيد:

قادت الأبحاث العلمية المتعلقة ببنية المواد ومعرفة تركيبها ومكوناتها إلى إلقاء المزيد من الضوء على الصورة الحقيقية لها بحيث يمكن القول إن معالم الصورة الرئيسة أضحت واضحة ومعروفة، وإن الأبحاث اللاحقة ستزيد من عمق المعرفة بالتفاصيل الدقيقة للصورة، لكنها لن تغير الشكل العام لها. يمكن الإدعاء دون مبالغة أن التطور العلمي والتكنولوجي الكبير الذي تحقق بالعالم يدين بالفضل إلى تنامي المعرفة ببنية المواد واتضاح بنية الذرات وخواصها مما دفع بالعلوم الكيميائية والفيزيائية قدماً إلى الأمام كقاعدة تستند إليها العلوم الأخرى في تطورها حتى استطاع الإنسان غزو الفضاء وتحضير العديد من المواد الجديدة في مجالات البناء والأدوية والأغذية والأنسجة والآلات والأسمدة، كما تمكن من الاستفادة من الطاقة الذرية الهائلة و من تحقيق قفزة كبيرة بتطوير الحواسيب وشبكة المعلومات العالمية وتكنولوجيا الاتصالات ... الخ.

كانت الفترة من نهاية القرن التاسع عشر وحتى أواسط القرن العشرين فترة تحول هامة في تطور النظرية الذرية، فقبل ذلك كانت النظرية السائدة طوال القرن التاسع عشر هي نظرية دالتون Dalton والتي كانت مرحلة أكثر تطوراً وقرباً للحقيقة من المفاهيم القديمة التي كانت سائدة قبل ذلك. فقد افترض دالتون أن المواد مؤلفة من ذرات صغيرة جداً تدعى ذرات بسيطة في حالة العناصر، وذرات مركبة في حالة المركبات، تكون ذرات العنصر الواحد متماثلة ومصنوعة من مادة العنصر نفسها، وعند اتحاد عدة ذرات مع بعضها يتشكل مركب، وتكون نسب الاتحاد بين الذرات لتشكيل مركب ثابتةً. بعض الجوانب في هذه الفرضية صحيح وبعضها الآخر خاطئ، فلا توجد ذرات من مادة اسمها الحديد أو الفحم ولكن المادة الأولية لصنع كل المذرات في الكون هي نفسها: البروتونات والنترونات والإلكترونات، فكيف تغيرت الصورة كما افترضها دالتون؟

بداية التغير كان اكتشاف الإلكترون في نهاية القرن التاسع عشر على يد العالم توموسون Thomson في تجربته الشهيرة باستعمال أنبوب الانفراغ المهبطي حيث وجد أن جسيمات صغيرة

جداً ذات شحنة سالبة موجودة في كل العناصر أسماها الالكترونات، ثم اكتشف جسيمات أخرى ذات شحنة موجبة وموجودة أيضاً في كل العناصر أطلق عليها اسم البروتونات.

ولم يجد شيئاً غير ذلك فافترض أن كل الذرات مؤلفة من تجمع لهذه الجسيمات المشحونة بشكل كرة صغيرة من جسيمات ذات شحنات موجبة وبداخل الكرة تتوزع جسيمات ذات شحنة سالبة كما تتوزع البذور داخل البرتقالة. لم تمر سوى سنوات قليلة حتى نقضت تلك الفرضية نتيجة تجربة العالم رزرفورد Rutherford الشهيرة عام 1911 حين قذف صفيحة رقيقة من الذهب بدقائق ألفا فوجد أن غالبية الدقائق تمر من الصفيحة وكأنها تسير في فراغ، وأن نسبة ضئيلة تنحرف عن مسارها أو ترتد، وقد فسر ذلك بأن الذرة تتألف من نواة صغيرة جداً تتركز فيها الشحنات الموجبة وأن دقائق ألفا التي تمر بالقرب منها تنحرف بسبب التدافع بين الشحنات المتماثلة. يلي النواة فراغ كبير يمثل الجزء الأكبر من حجم الذرة، ثم هناك الالكترونات التي يجب أن تدور حول النواة لخلق قوة نابذة تعاكس وتساوي قوة التجاذب الكهربائي الساكن مع النواة. تشكل الالكترونات بدورانها غمامة الكترونية أو قشرة حول النواة وعلى بعد كبير عنها بحيث يكون حجم الفراغ في الذرة كبيراً جداً.

أثارت نظرية رزرفورد جدلاً كبيراً بين مؤيد ومعارض، وانتقدها المبعض بدعوى أن الالكترونات، وهي جسيمات مشحونة تدور حول النواة، يجب أن تصدر إشعاعاً مما ينقص طاقتها وهذا يقود إلى تناقص نصف قطر مدارها باستمرار حتى تسقط في النواة وتكون المادة غير مستقرة خلافاً للواقع.

تصدى العالم بور Bohr عام 1913 لهذا الموضوع ودرس ذرة الهيدروجين باعتبارها أبسط العناصر، ووضع فرضيات جديدة وقام بإجراء بعض الحسابات تتعلق بطاقة الإلكترون أثناء دورانه وتوصل إلى نتائج متوافقة مع بعض القيم التجريبية المعروفة سابقاً من خلال دراسته طيف الهيدروجين وسلسلة بالمر، مما أعطى دعماً كبيراً للعمل الذي قام به.

2-1 طيف الهيدروجين وسلسلة بالمر:

عند إثارة ذرات الهيدروجين بإعطائها طاقة فإنها تصدر طيفاً متقطعاً بـ تواترات مختلفة. في محاولة لإيجاد العلاقة الرياضية التي تجمع بين هذه الـ تواترات و ضعت المعادلة التالية ا لتي تعطي سلسلة من التواترات العائدة لذرة الهيدروجين تدعى سلسلة بالمر وهي:

$$\nu = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

حيث ν = تواتر الاشعاع

n = عدد صحيح $(n \geq 3)$

R = ثابت يدعى ثابت رايدبرغ

عند تعويض n بأعداد صحيحة 3 أو اكبر نحصل على قيم التواترات التي تظهر في طيف ذرة الهيدروجين.

3-1 فرضيات بور الخاصة بذرة الهيدروجين:

1- تتكون ذرة الهيدروجين من نواة فيها بروتون واحد يدور حوله إلكترون وا حد مداره دائري ويكون الإلكترون مستقراً في مداره.

2- يكون للإلكترون سوية طاقة محددة أثناء دورانه على مداره ويتوازن تحت تأثير قوتين متساويتين ومتعاكستين هما قوة التجاذب الكهربائي الساكن مع النواة والقوة النابذة بسبب الدوران، وتكون طاقة الإلكترون أثناء دورانه على المدار n محددة بالقيمة

$$E = \frac{-2\pi^2 me^4}{n^2 h^2}$$

حيث E = طاقة الإلكترون

m = كتلة اللإلكترون

e = شحنة الإلكترون

n = عدد صحيح يمثل رقم المدار

h = ثابت بلانك

3– لا يصدر الإلكترون إشعاعاً أثناء دورانه في مداره المستقر، لكن عند امتصاصه مقداراً من الطاقة (بالتسخين مثلاً) فإنه يقفز إلى مدار ذي سوية طاقة أعلى، لكنه لا يكون مستقراً ويعود إلى مداره الأصلي مصدراً الطاقة التي كان قد امتصها بشكل إشعاع. وبحسب نظرية الكم التي تنص على أن تبادل الطاقة لا يكون مستمراً بل يتم بشكل متقطع على شكل وجبات أو دفعات من الطاقة أقلها يدعى الكم أو الكوانتوم quantum وتكون الطاقة المتبادلة أعداداً صحيحة من مضاعفات الكم، لذلك لا يمتص الإلكترون أي مقدار من الطاقة بل مقادير محددة هي من مضاعفات الكم.

4– يتحدد تواتر الإشعاع الصادر بفرق الطاقة بين المدارين ويعطى بالعلاقة:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

حيث ΔE = فرق الطاقة بين المدارين

h = ثابت بلانك ويساوي $6.63\times10^{-34}\,JS$

ν = تواتر الإشعاع

λ = طول موجة الإشعاع

c = سرعة الضوء = $3\times10^{8}\,m\,s^{-1}$

5– تكون للعزم الزاوي للإلكترون بسبب دورانه حول النواة قيم محددة هي حسب نظرية الكم من مضاعفات المقدار $\frac{h}{2\pi}$ أي:

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

حيث m = كتلة الإلكترون

v = سرعة الإلكترون

r = نصف قطر المدار.

اعتماداً على الفرضيات السابقة يمكن حساب فرق الطاقة عندما ينتقل الإلكترون بين سويتي طاقة (من n إلى n`) فيكون:

$$E = \frac{-2\pi^2 me^4}{n^2 h^2} \qquad E' = \frac{-2\pi^2 me^4}{n'^2 h^2}$$

$$\Delta E = \frac{-2\pi^2 me^4}{h^2}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right)$$

لكن $\Delta E = h\nu$ بالتعويض والتقسيم على h نجد

$$\nu = \frac{-2\pi^2 me^4}{h^3}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right)$$

هذه العلاقة تشابه العلاقة التجريبية لسلسلة بالمر إذا افترضنا أن قيمة n=2 وأن الثابت R هو $\frac{-2\pi^2 me^4}{h^3}$ ، وعند حساب قيمة الثابت وجد بور أن قيمته تساوي تقريباً القيمة التجريبية لـ R ، وكان ذلك دعماً كبيراً لفرضيات بور.

1-4 تطورات متلاحقة للنظرية الذرية:

استمر اهتمام العلماء بتطوير النظرية الذرية ومحاولة تفسير نتائج التجارب المختلفة ومنها ظاهرة التداخل عند مرور الإلكترونات من خلال ثقب أو شق ضيق، بشكل مشابه لتداخل الأمواج الضوئية، فهل طبيعة الإلكترونات موجية أم جسيمات مادية ؟ وضع العالم الفرنسي دوبروغلي De Broglie فرضية جديدة لحل هذا الإشكال، وقال إن لكل المواد طبيعة مزدوجة هي (جسم موجة) وإن كل جسم كتلته m يتحرك بسرعة v يرافقه في حركته موجة يعطى طولها (λ) بالعلاقة:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

تظهر هذه الأمواج في حالة الأجسام ذات الكتل الصغيرة جداً كالإلكترونات، أما في حالة الأجسام ذات الكتل الكبيرة فإن قيمة λ تكون صغيرة جداً بحيث لا يمكن ملاحظتها، ولذلك لا تظهر الطبيعة الموجية المرافقة وتبدو فقط الطبيعة المادية للجسم.

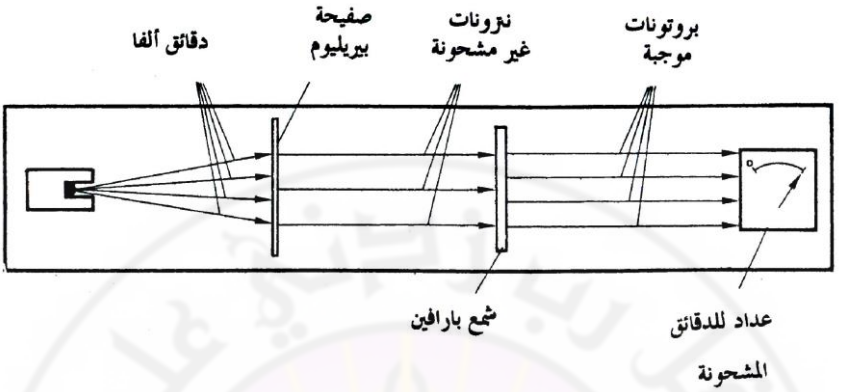
وضع العالم شرودنغر معادلة رياضية معقدة تقوم على مبدأ أن الطاقة الكلية للإلكترون في مساره هي مجموع طاقته الحركية وطاقته الكامنة، وبحل تلك المعادلة نحصل على الاحتمال الأعظم لوجود الإلكترون في مسار ما، وفي حالة الهيدروجين أعطى حل المعادلة قيمة r للاحتمال الأعظم

لوجود الإلكترون وكان موافقاً للقيمة التي أعطاها بور. أما في حالة الذرات الأكثر تعقيداً، فإن حل معادلة شرودنغر يعطي أشكالاً متعددة لشكل مدارات الإلكترونات فمنها ما هو دائري أو إهليلجي أو بشكل أنشوطة تشبه الرقم 8 الخ ...

كما وضع العالم هايزنبرغ مبدأ الشك أو عدم التعيين الذي ينص على أنه في الجسيمات الصغيرة جداً كالإلكترون لا يمكن أن نحدد في الوقت نفسه موضع الإلكترون وكمية حركته بدقة، فإذا زادت الدقة في تحديد مكان الإلكترون قلت الدقة في تحديد كمية حركته وبالعكس.

1-5 اكتشاف النترونات:

عندما حددت كتلة البروتونات وعددها في العناصر، وجد أن كتلة العنصر أكبر من كتلة البروتونات بمثلين أو أكثر، ولما كانت كتلة الإلكترونات في الذرة صغيرة جداً ويمكن إهمالها فقد افترض وجود جسيمات أخرى لها كتلة تساوي تقريباً كتلة البروتونات. تم اكتشاف هذه الجسيمات عام 1932 على يد العالم شادويك Chadwick في تجربته عندما قذف دقائق ألفا على صفيحة من معدن البيريليوم التي كانت توقف دقائق ألفا، ويستدل على ذلك من قراءة عداد للدقائق المشحونة وضع خلف الصفيحة. لكن عندما وضع خلف الصفيحة لوح من شمع البارافين لاحظ أن دقائق مشحونة (بروتونات) تسقط على العداد. وقد فسر ذلك بأن دقائق ألفا تحرر باصطدامها بصفيحة البيريليوم جسيمات غير ذات شحنة لا يمكن للعداد كشفها، لكن عندما تسقط هذه الدقائق على لوح شمع البارافين فإنها تحرر بروتونات تسقط على العداد فيتم كشفها كما هو موضح بالشكل التالي:



الشكل (1-1) تجربة شادويك لاكتشاف النترون

دعيت هذه الدقائق المعتدلة الشحنة بالنترونات، ووجد أن كتلة النترون تساوي تقريباً كتلة البروتون.

1-6 واحدة الكتل الذرية:

إن استعمال وحدات الكتل العادية كالغرام لتحديد كتل الذرات صعب لصغر تلك الأرقام، إذ إن كتلة ذرة الهيدروجين هي تقريباً $\frac{1}{6.023}\times 10^{-23}$ غراماً وكتلة الإلكترون هي $\frac{1}{1840}$ من كتلة البروتون، لذلك اختير في البداية أن تكون كتلة ذرة الهيدروجين مساويةً واحدة الكتل الذرية، ثم اختير نظير الفحم ${}^{12}_{6}C$ وهو أكثر نظائر الفحم ثباتاً أساساً للكتل الذرية حيث تعد واحدة الكتل الذرية مساويةً $\frac{1}{12}$ من كتلة ذرة الفحم وعلى ذلك تكون الكتل كما يلي:

كتلة النترون = 1.00087 وحدة كتل ذرية

كتلة البروتون = 1.00073 وحدة كتل ذرية

كتلة الإلكترون = 0.00055 وحدة كتل ذرية

وحدة الكتل الذرية = 1.665×10^{-24} غراماً

7-1 الكتلة الذرية والعدد الذري:

إن كتلة الذرة تساوي مجموع كتل البروتونات والنترونات مع إهمال كتلة الالكترونات لصغرها. أما عدد البروتونات والذي يساوي عدد الإلكترونات فيدعى بالعدد الذري ويوضع هذا الرقم على الطرف الأيسر الأسفل من رمز العنصر، أما عدد الكتلة الذرية فيوضع على الطرف الأيسر الأعلى. فمثلاً معدن الصوديوم عدده الذري 11 وكتلته الذرية 23 يكتب على الشكل $^{23}_{11}Na$ فهو يحوي 11 بروتوناً وعدداً مساوياً من الإلكترونات و 12 نتروناً.

عندما يزداد العدد الذري واحداً فإن عنصراً جديداً يتكون ابتداءً من الهيدروجين ذي العدد الذري 1 فصاعداً حتى العدد 115. العناصر حتى الرقم 92 موجودة في الطبيعة، أما بقية العناصر فلا توجد في الطبيعة إنما أمكن تحضيرها في المفاعلات بقذف نوى بعض العناصر الثقيلة بدقائق صغيرة تستقر في النواة وتزيد عددها الذري فنحصل على عنصر جديد. العناصر الموجودة في الطبيعة من رقم 1 إلى الرقم 92 أصبحت الآن كلها معروفة ومدروسة، أما في أوائل القرن العشرين فلم تكن كلها مكتشفة، وقد تنبأ العالم موزلي عام 1913 بوجود بعض العناصر وحدد أعدادها الذرية اعتماداً على قياس تواترات الأشعة السينية الناتجة عن قذف عناصر مختلفة بالإلكترونات المسرعة. إذ وجد أن العلاقة بين الجذر التربيعي لتواترات الأشعة السينية والعدد الذري للعنصر هي علاقة خطية من الشكل: $\sqrt{\nu} = a(z-b)$

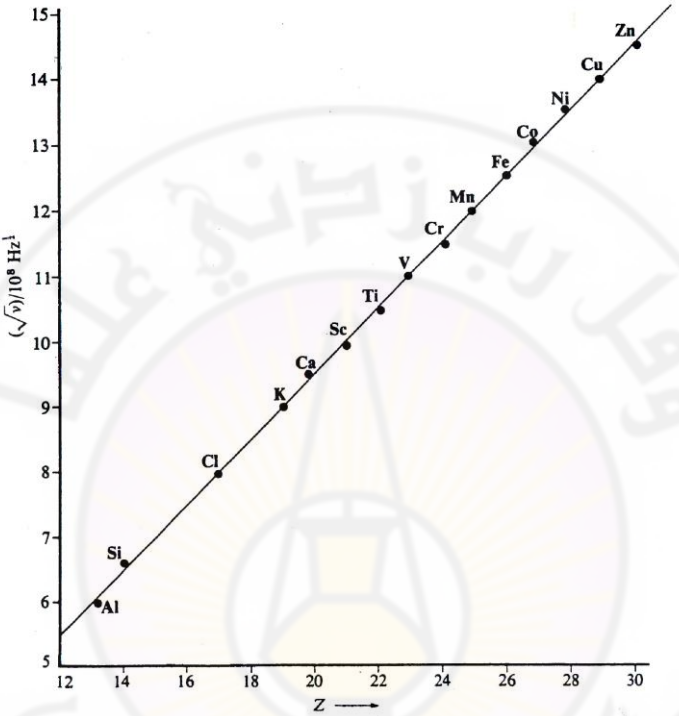
حيث ν تواتر الأشعة السينية

a , b هي ثوابت

z العدد الذري للعنصر

وعند رسم الخط البياني الممثل لقيمة $\sqrt{\nu}$ بدلالة z نحصل على خط مستقيم.

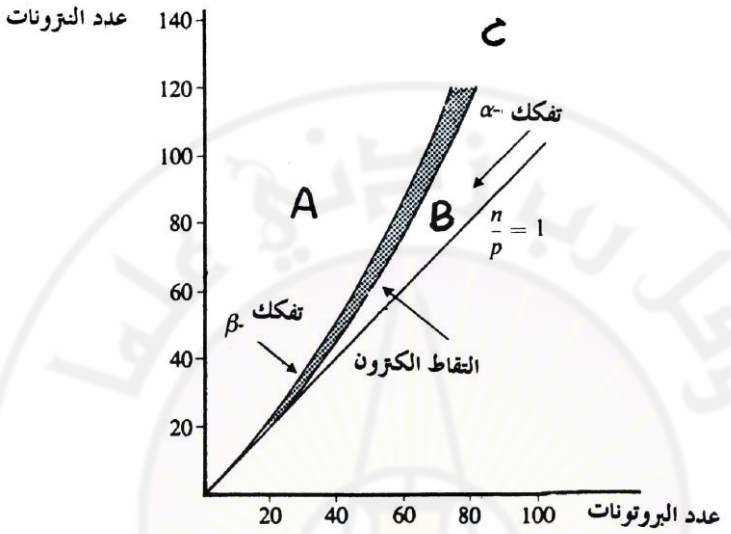
وقد لوحظ وجود أماكن فارغة لثلاثة عناصر تم اكتشافها فيما بعد وكان موقعها في أماكن الفراغ تماماً، والشكل التالي يبين العلاقة الخطية بين $\sqrt{\nu}$ و z



الشكل (2-1) تواتر الأشعة السينية بدلالة العدد الذري للعناصر

1-8 النظائر Isotopes :

هي أشكال مختلفة للعنصر نفسه تتفق مع بعضها بالعدد الذري وتختلف برقم الكتلة نتيجة اختلاف عدد النترونات في النواة. يكون عدد البروتونات (p) في المذرات الخفيفة (عدا الهيدروجين) مساوياً إلى عدد النترونات (n)، وتكون النسبة $\frac{n}{p}=1$ ، أما في المذرات الأثقل فإن عدد النترونات يكون أكبر من عدد البروتونات وتكون النسبة $\frac{n}{p}>1$. إن معظم العناصر لها نظائر يزداد فيها عدد النترونات مثل الكربون $^{14}_{6}C$ والأكسجين $^{18}_{8}O$ الخ... بعض هذه العناصر يكون ثابتاً وبعضها الآخر غير ثابت يعاني من تحول للعودة إلى المنظير الثابت بطرق مختلفة. يوضح الشكل (3-1) المجال الذي تكون فيه النظائر أكثر استقراراً عند رسم n بدلالة P



الشكل (3-1) حدود استقرار النظائر

تفكك β : إذا كان لدينا نظير في المنطقة (A) فإنه يقوم بتحول يدعى تحول بيتا (β) وذلك بتحول نترون إلى بروتون والكترون حسب المعادلة:

$$^{1}_{0}n \rightarrow ^{1}_{1}p + ^{0}_{-1}e$$

فتتناقص النسبة $\frac{n}{p}$ لتعود إلى الوضع الأكثر استقراراً ضمن القطاع.

التقاط الالكترون : إذا كان المنظير في المنطقة (B) فإن أحد بروتوناته يلتقط الكتروناً ليتحول إلى نترون حسب المعادلة:

$$^{1}_{1}p + ^{0}_{-1}e \rightarrow ^{1}_{0}n$$

ليرتفع عدد النترونات وتزداد النسبة $\frac{n}{p}$.

تفكك α : ويتم في الذرات الأثقل المنطقة (c) حيث يتم تفكك المذرة بإطلاق دقائق α وهي نوى الهيليوم.

1-9 النشاط الاشعاعي:

اكتشف النشاط الإشعاعي لبعض العناصر الكيميائية نتيجة لأعمال بيكريل و بيير و ماري كوري، فظهر أن بعض العناصر تصدر إشعاعاً نتيجة تحولات نووية فتتحول إلى عناصر أخرى، وتم اكتشاف ثلاثة أنواع من الإشعاعات هي ألفا (α) وبيتا (β) وغاما (γ). أشعة ألفا هي شوارد الهيليوم He^{2+} ذات شحنة موجبة وهي متدنية النفاذية جداً يمكن إيقافها بحاجز خشبي أو كرتوني. أما أشعة بيتا فهي الكترونات متوسطة النفاذية، وأما أشعة غاما فهي غير مشحونة وذات طاقة كبيرة ونفوذية عالية يمكن إيقافها بصفائح من الرصاص. يقاس النشاط الإشعاعي بواحدات مختلفة أقدمها الكوري (c) والبيكريل (Bq)، وفي الواحدات الدولية يستعمل الغراي (Gy) والسيفرت (Sv). الجرعة المميتة للإنسان تعادل 4-3 سيفرت، ويتلقى الإنسان سنوياً نحو 1 ميلي سيفرت من تعرضه للأشعة الكونية.

يمكن تحضير بعض النظائر المشعة أو بعض العناصر الجديدة بقذف عنصر معين بدقائق ألفا أو بنترونات أو بروتونات أو أشعة غاما.

القذف بدقائق ألفا : عند قذف ذرات البور بدقائق ألفا فإنها تتحول إلى نظير النتروجين $^{13}_{7}N$ حسب المعادلة :

$$^{10}_{5}B+^{4}_{2}He\rightarrow ^{13}_{7}N+^{1}_{0}n$$

ثم يتحول النظير $^{13}_{7}N$ إلى نظير الكربون $^{13}_{6}C$ بإطلاق بوزيترون (البوزيترون هو الكترون موجب $^{0}_{+1}e$) حسب المعادلة:

$$^{13}_{7}N\rightarrow ^{13}_{6}C+^{0}_{+1}e$$

القذف بالنترونات: يتحول النتروجين إلى نظير الكربون $^{14}_{6}C$ عند قذفه بنترونات مطلقاً بروتوناً حسب المعادلة:

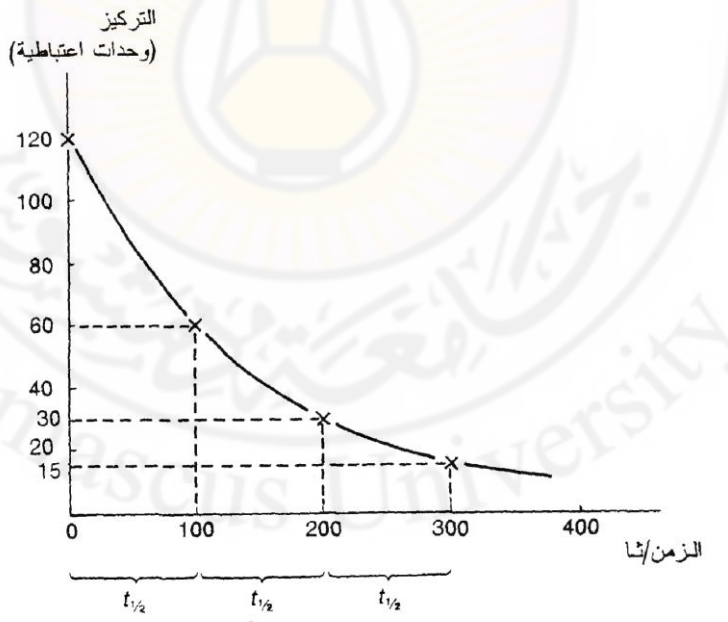
$$^{14}_{7}N+^{1}_{0}n\rightarrow ^{14}_{6}C+^{1}_{1}p$$

يعبر عن التفاعلات النووية بشكل عام بكتابة العنصر المقذوف على اليسار والعنصر الناتج عن القذف على اليمين وبينهما يكتب ضمن قوسين رمز الجسم القاذف وبعده الجسم الناتج عن القذف، فالمعادلة السابقة تكتب على الشكل:

$$^{14}_{7}N\left(^{1}_{0}n,^{1}_{1}p\right)^{14}_{6}C$$

1-10 عمر نصف المادة المشعة $\left(t_{\frac{1}{2}}\right)$:

هو الزمن اللازم حتى تفقد المادة المشعة نصف نشاطها الإشعاعي بسبب تحول المذرات إلى الشكل المستقر غير المشع، وهذا الزمن ثابت بالنسبة إلى نظير معين ولا يتعلق بكمية النظير المشع. يظهر الشكل (4-1) الخط البياني الممثل لتحولات المادة المشعة بدلالة الزمن حيث تتناقص كمية المادة المشعة إلى النصف خلال كل فترة زمنية ثابتة تساوي عمر نصف المادة.



الشكل (4-1) تناقص تركيز المادة المشعة بدلالة الزمن

إن نظير الكربون $^{14}_{6}C$ مشع وله عمر نصف المادة المشعة $t_{\frac{1}{2}}=5700$ سنة، فإذا كان لدينا عينة صخور مثلاً فيها x غرام من هذا النظير فبعد 5700 سنة يصبح فيها $\frac{x}{2}$ غرام وبعد 5700 سنة أخرى يصبح فيها $\frac{x}{4}$ غرام وهكذا، وهذه قائمة ببعض العناصر المشعة وأعمار نصف المادة لها:

النظير المشع	$^{24}_{11}Na$	$^{131}_{53}I$	$^{59}_{26}Fe$	$^{14}_{6}C$	$^{235}_{92}U$
$t_{\frac{1}{2}}$	15 (ساعة)	8 (يوم)	44.4 (يوم)	5.7×10^{3} (سنة)	7×10^{8} (سنة)

يعطى عمر نصف المادة المشعة بالعلاقة : $t_{\frac{1}{2}}=\frac{0.693}{K}$

حيث K ثابت يدعى ثابت التلاشي ويتعلق بنوع المادة، والتلاشي يتم إما بإصدار دقائق ألفا (تلاشي α) ويرافقه انخفاض في العدد الذري بمقدار 2 وفي الكتلة الذرية بمقدار 4 كما في تفكك اليورانيوم:

$$^{238}_{92}U\rightarrow{}^{234}_{90}Th+{}^{4}_{2}He$$

أو بإصدار دقائق بيتا (تلاشي β) حيث يتحول نترون إلى بروتون والكترون فينطلق الإلكترون ويتغير العدد الذري بزيادة واحد بينما يبقى رقم الكتلة نفسه ومثال ذلك تحول الرصاص إلى بزموت

$$^{214}_{82}Pb\rightarrow{}^{214}_{83}Bi+{}^{0}_{-1}e$$

1-11 تطبيقات النشاط الإشعاعي:

للنشاط الإشعاعي تطبيقات عديدة منها:

1- التحقق من سلامة بعض المعادن المعرضة لإجهادات عالية كالطائرات وذلك باستخدام أشعة غاما الصادرة عن الكوبالت المشع، إذ إن مرور هذه الأشعة في المعدن غير المجهد يختلف عن مرورها في المعدن المجهد ويتناسب هذا الاختلاف مع مدى الإجهاد في المعدن.

2- تقدير عمر المستحاثات والعظام القديمة من قياس نسبة المنظير $^{14}_{6}C$ في المزمن (r_t) t ومن معرفة النسبة الأصلية للنظير r_0 وحساب قيمة ثابت التلاشي k من العلاقة: $\lambda_n 2 = kt_{\frac{1}{2}}$

ثم التعويض في العلاقة : $\lambda n \frac{r_0}{r_t} = kt$

3- تقدير عمر الصخور وعمر الأرض من قياس كمية نظير الرصاص ^{206}Pb الناتج عن تلاشي اليورانيوم $^{238}_{92}U$

4- في المجال الطبي في معالجة الخلايا السرطانية، وفي تتبع مسار بعض الأدوية في جسم الإنسان ومكان توضعها.

5- في مجال الأبحاث العلمية الكيميائية لتتبع ومعرفة آلية بعض التفاعلات الكيميائية.

12-1 الأعداد الكمية:

تتشكل الذرات من نواة تتوضع فيها البروتونات والنترونات، وتدور الالكترونات حول النواة وفق نظام محدد يضبط بأعداد كمية أربعة وهي:

1- العدد الكمي الرئيسي (n)ويدل على عدد الطبقات الالكترونية حول النواة، وتأخذ n قيماً صحيحة $1,2,3,\ldots$ ويمكن أن تتسع كل طبقة عدداً أعظمياً من الالكترونات هو $2n^2$

2- العدد الكمي الثانوي أو العدد السمتي (λ) ويدل على عدد الطبقات الفرعية في كل طبقة كما يحدد شكل المدارات الفرعية ويأخذ القيم من الصفر وحتى (n-1). من أجل n=1 تكون $\lambda=0$ ويرمز لها بالحرف s ويكون شكل المدار دائرياً. ومن أجل n=2 يكون لـ λ قيمتان $\lambda=0$ وهو مدار دائري 2s ، و $\lambda=1$ وهو مدار بشكل (8) ويرمز له بـ 2p. أما من أجل n=3 يكون لـ λ ثلاث قيم هي 0,1,2 يرمز لها بـ: 3s,3p,3d وهكذا .....

3- العدد الكمي المغناطيسي (m) ويدل على عدد المدارات من أجل كل قيمة من قيم λ أي يدل على عدد الحجرات في كل طبقة فرعية ويأخذ m القيم من $-\lambda$ وحتى $+\lambda$ بما في ذلك الصفر. فمن أجل $\lambda=0$ تكون لـ m قيمة واحدة هي الصفر أي مدار واحد (أو حجرة واحدة) هو

المدار s. ومن أجل $\lambda=1$ يكون لـ m ثلاث قيم هي (-1) والصفر و(+1) وهي ثلاث مدارات (حجرات) هي p_x, p_y, p_z . ومن أجل $\lambda=2$ يكون لـ m خمس قيم هي (-2,-1,0,1,2) فالمدار d يحوي خمس حجرات وهكذا ....

4- عدد اللف الذاتي spin ويأخذ إحدى القيمتين $+\frac{1}{2}$ أو $-\frac{1}{2}$ ويدل على جهة دوران الالكترون حول نفسه أثناء دورانه حول النواة فهو يدور إما مع عقارب الساعة أو عكس الاتجاه، لذلك تتسع كل حجرة إلى الكترونين كحد أعظمي. يوضح الجدول التالي قيم الأعداد الكمية وعدد الالكترنات من أجل n=4

n	1	2		3			4			
$\lambda=n-1$	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3
رمز المدار λ	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
m (عدد الحجرات في كل مدار)	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7
عدد الالكترونات الكلي في كل مدار	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14

الجدول (1-1) الأعداد الكمية

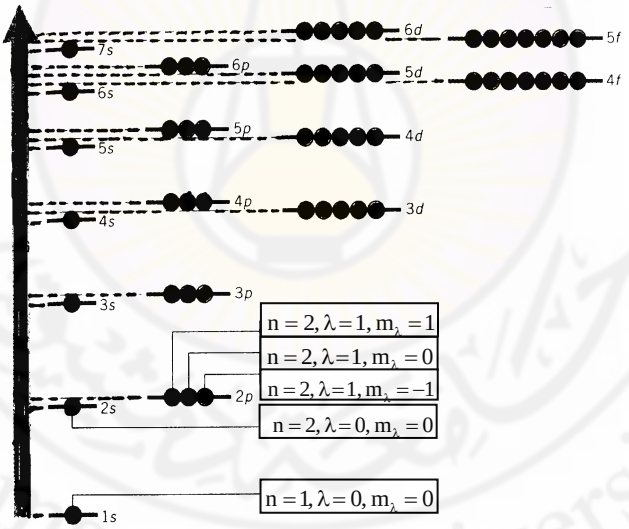
تخضع عملية بناء الذرات إلى المبدأين التاليين:

1- مبدأ الاستبعاد (مبدأ باولي) وينص على أنه لا يوجد في ذرة واحدة الكترونان لهما نفس الأعداد الكمية الأربعة، فلا بد أن يختلفا ولو بعدد واحد.

2- مبدأ البناء ونصه: يتم بناء المذرات بوضع الالكترون ذي سوية الطاقة الأدنى أولاً فالأعلى وهكذا ...

تزداد سوية طاقة الالكترونات بزيادة عدد الكم الرئيسي n، كما تزداد ضمن الطبقة الواحدة من المدار s إلى p إلى d إلى f ويبدأ تداخل الطبقات بدءاً من 4s التي تكون طاقتها أقل من الطاقة 3d ثم يتم ملء المدار 3d الذي يتسع إلى 10 الكترونات فتتشكل المجموعة الأولى من المعادن الانتقالية، ويتكرر هذا مرتين فيكون عدد المعادن الانتقالية 30 معدناً.

يوضح الشكل التالي مستويات الطاقة وتداخلها.



الشكل (5-1) توزع مستويات الطاقة للالكترونات

عندما يوجد الكترونان في حجرة واحدة (مدار واحد) يدوران حول نفسيهما باتجاهين متعاكسين فيقال إن الالكترونين متزاوجان، أما الالكترون الواحد في إحدى الحجرات فيدعى بالالكترون المفرد. إذا كان في الذرة الكترونات مفردة فإن الذرة تتصف بقابليتها للانجذاب إلى حقل



مغناطيسي وتدعى Paramagnetic أما إذا كانت كل الالكترونات متزاوجة فإن الذرة لا تنجذب إلى الحقل المغناطيسي وتدعى diamagnetic ، فالحديد عدده الذري 26 والتشكيل الالكتروني له $1s^2,2s^2,2p^6,3s^2,3p^6,4s^2,3d^6$ فكل الالكترونات متزاوجة عدا أربعة الكترونات في المدار 3d وهي لذلك ينجذب الحديد إلى الحقل المغناطيسي

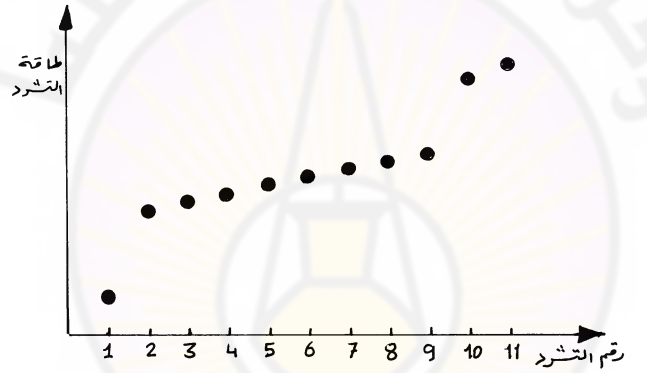
1-13 طاقة التشرد:

إن دراسة طاقة التشرد للعناصر توضح توزع الالكترونات في طبقات الكترونية مما يدعم التوزع الموضح في الشكل (5-1)، فما هي طاقة التشرد وكيف يتم تفسير مخططاتها؟. تعرف طاقة التشرد بأنها الطاقة اللازمة لانتزاع الكترون من ذرة بحالتها الغازية عندما تقذف هذه الذرة بالكترون له طاقة كافية للانتزاع. ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلة التالية التي تمثل طاقة التشرد الأول لذرة من العنصر (x).

$$x + e^- \rightarrow x^+ + 2e^-$$

عندما تقذف الذرة الموجودة في حجرة فارغة بالكترون طاقته صغيرة فالذرة x لا تتأثر بالاصطدام، ويمكن التقاط الالكترون على الطرف الآخر من الحجرة باستخدام لاقط للالكترونات فينشأ تيار كهربائي يتم تضخيمه وقياس شدته. إذا كان عدد الالكترونات القاذفة في واحدة الزمن ثابتاً فالتيار الناشئ تكون شدته ثابتة، وعندما تزداد طاقة الالكترون القاذف حتى تصل إلى الحد الذي يمكّنه من اقتلاع الكترون من الذرة x وتحويلها إلى (شاردة موجبة + الكترون) فإن عدد الالكترونات الواصلة إلى اللاقط يزداد وهذا يؤدي إلى زيادة في شدة التيار. تحدد طاقة الالكترون القاذف الكافية لحصول التفاعل المذكور أعلاه وتدعى طاقة التشرد الأول. وعندما يتم اقتلاع الكترون واحد من كل ذرة من العنصر x تعود شدة التيار إلى الثبات من جديد، ثم تزداد طاقة الالكترون القاذف حتى يتم اقتلاع الالكترون الثاني ويستدل على ذلك من ازدياد شدة التيار وتحدد قيمة طاقة التشرد الثاني وهكذا ... حتى يتم اقتلاع كل الالكترونات فنحصل على قائمة بقيم طاقة التشرد المتتالية للالكترونات في الذرة. يتبادر إلى الذهن السؤال عن سبب تزايد قيم طاقة التشرد من الأول إلى الثاني إلى الثالث وهكذا... والجواب عن ذلك أن القوى المؤثرة على الالكترونات في الذرة

هي محصلة قوة التجاذب إلى النواة وقوة تنافر بين الالكترونات، وعندما تفقد الذرة أحد الكتروناتها فإن قوة التنافر تتناقص فتزداد محصلة القوى الجاذبة. مما يجعل اقتلاع الالكترون الثاني أصعب ويحتاج إلى طاقة أكبر لاقتلاعه وهكذا ...، يوجد في ذرة الصوديوم 11 الكتروناً، فإذا حددنا طاقة التشرد الأول وحتى الحادي عشر ثم مثلنا طاقة التشرد بدلالة رقم الالكترون حصلنا على الشكل التالي:



الشكل (6-1) طاقة التشرد لذرة الصوديوم

يستدل من الشكل السابق أنه يوجد الكترون واحد طاقة تشرده صغيرة، ثم ثمانية الكترونات طاقة تشردها متوسطة والكترونان طاقة تشردهما كبيرة هما الالكترونان الأكثر ارتباطاً بالنواة والأقرب إليها وهما الالكترونان $1S^2$ في الطبقة الأولى n=1، ثم ثمانية الكترونات هي الكترونات الطبقة الثانية n=2 وهي الالكترونات $2s^2+2p^6$ وأخيراً الكترون واحد ضعيف الارتباط بالنواة هو الالكترون الأبعد $3s^1$ في الطبقة الثالثة. يتضح من الشكل أن هناك ثلاثة مستويات للطاقة للالكترونات في ذرة الصوديوم، وتمثل معادلة التشرد الأول بالمعادلة:

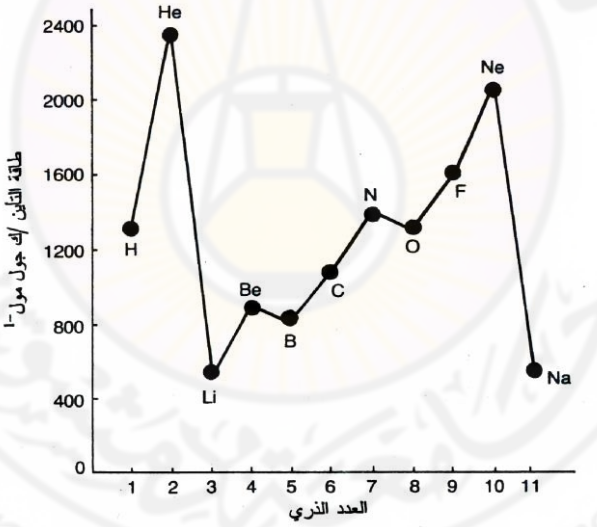
$$Na_{(g)} \rightarrow Na^{+}_{(g)} + e^{-} \qquad \Delta E_1$$

حيث ΔE_1 هي طاقة التشرد الأول للصوديوم، أما معادلة التشرد الثاني فهي:

$$Na^{+}_{(g)} \rightarrow Na^{2+}_{(g)} + e^{-} \qquad \Delta E_2$$

تدل الدراسات النظرية أن الالكترونات السطحية تكون أكثر استقراراً إذا كان المدار السطحي ممتلئاً أو نصف ممتلئ بالالكترونات، ويتضح ذلك من دراسة طاقة التشرد الأول لعناصر الدور الثاني. تزداد طاقة التشرد الأول لتلك العناصر بإطراد من الليثيوم وحتى النيون بسبب زيادة عدد البروتونات في النواة وبالتالي زيادة قوة التجاذب مع الالكترونات.

يلاحظ أن قيمة التشرد الأول للبيريليوم والآزوت أعلى مما هو متوقع مقارنة مع بقية العناصر وتفسير ذلك أن المدار السطحي في البيريليوم وهو $2s^2$ ممتلئ بالكترونين، وأن المدار السطحي في الآزوت وهو $2p^3$ نصف ممتلئ بثلاثة الكترونات وفي الحالتين تزداد قيمة كمون التشرد الأول كما هو موضح بالشكل التالي:



شكل (7-1) طاقة التشرد الأول لعناصر الدور الثاني

1-14 الألفة الالكترونية Electronaffinity :

هي الطاقة المنتشرة عند انضمام الكترون إلى ذرة معتدلة في حالتها الغازية (X) لتتحول إلى شاردة سالبة (x^-). وعادةً تكون الألفة الالكترونية أصغر بالقيمة المطلقة من طاقة التشرد.

1-15 الكهرسلبية Electronegativity :

هي مقدرة الذرة على سحب زوج الالكترونات الرابط بين ذرتين في جزيئة ما. فإذا ارتبطت ذرتان مع بعضهما برابطة مشتركة بحيث تقدم كل ذرة الكتروناً أو أكثر فإن الالكترونات الرابطة تكون في منتصف المسافة بين الذرتين إذا كانت كهرسلبيتا المذرتين متساويتين كما هو الحال في جزيء الكلور $(Cl-Cl)$. أما إذا كانت كهرسلبية إحدى المذرتين أكبر من الأخرى فإن الالكترونات الرابطة تكون أقرب للذرة الأكثر كهرسلبية، وقد جرت محاولات عدة لإعطاء الكهرسلبية قيماً عددية أبرزها القيم التي وضعها العالم باولنغ وتدعى بسلم باولنغ للكهرسلبية، حيث أعطى أعلى قيمة للفلور وهي 4 كما هو موضح بالجدول التالي:

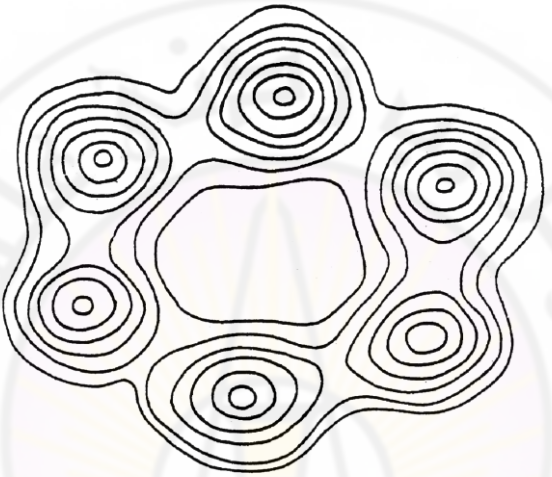
الدور الأول	H 2.1						
الدور الثاني	Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
الدور الثالث	Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
الدور الرابع	K 0.8	Ca 1.0	Ga 1.3	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
بعض المعادن الانتقالية	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6

جدول (1-2) قيم الكهرسلبية لبعض العناصر

1-16 صور الكثافة الالكترونية:

يمكن الحصول على مخطط الكثافة الالكترونية لمركب ما باستخدام الأشعة السينية المتي تعاني من الانعراج عند سقوطها على سطح جسم صلب وتبدو حلقات الانعراج المتداخلة كالخرائط

الطبوغرافية حيث تزداد الخطوط تقارباً في المناطق ذات الكثافة الالكترونية العالية. وكمثال على ذلك يظهر الشكل التالي صورة الكثافة الالكترونية للبنزن الصلب حيث تدل الخطوط على أماكن تواجد الالكترونات.



شكل **(8-1)** مخطط الكثافة الالكترونية للحلقة البنزينية

أسئلة وتمارين

1- يوجد للحديد أربعة نظائر موضحة في الجدول التالي:

النظير	نسبته المئوية	الكتلة الذرية
^{54}Fe	5.80	53.94
^{56}Fe	91.72	55.93
^{57}Fe	2.20	56.94
^{58}Fe	0.28	57.93

احسب متوسط الكتلة الذرية لعنصر الحديد

2- رتب العناصر التالية وفق تزايد قيم كمون التشرد الأول، وأوضح سبب اختيارك.

Al ، Ba ، Ca ، Cs ، P

3- اكتب المعادلات المعبرة عن طاقة التشرد الرابع والخامس للفحم؟ لماذا تكون طاقة التشرد الخامس للفحم أكبر بكثير من طاقة التشرد الرابع؟

4- اكتب التشكيل الالكتروني للعناصر التالية باستخدام رموز المدارات s,p,d الخ ... ثم باستخدام الحجرات متمثلةً بشكل مربع مع الأسهم.
العناصر هي الكبريت S والبوتاسيوم k والتيتانيوم Ti

5- ما هي الذرات التي تعد Paramagnetic فيما يلي:
Mn , As , S , Sr , Ar

6- إذا علمت أن طاقة الرابطة المشتركة في جزيء الكلور هي 328 KJ/mol . ما هو طول موجة الضوء اللازم لتفكيك الرابطة المشتركة في جزيء الكلور؟

7- اكتب المعادلة النووية الممثلة لكل مما يلي :
A ☐ إصدار دقائق ألفا من البلوتونيوم $^{242}_{94}Pu$
B ☐ إصدار بيتا من المغنيزيوم $^{28}_{12}Mg$
C ☐ التقاط الكترون من قبل الآرغون $^{37}_{18}Ar$

8- دفنت قديماً شجرة في رماد بركاني وقد وجد أن نسبة النظير ^{14}C إلى النظير ^{12}C في الشجرة هي $r = 4.8\times10^{-14}$ فإذا علمت أن نسبة النظيرين في الطبيعة هي $r_0 = 1.2\times10^{-12}$ احسب الفترة التي انقضت منذ دفنت الشجرة إذا علمت أن عمر نصف المنظير ^{14}C هي $t_{\frac{1}{2}} = 5700$ سنة.

الفصل الثاني
الروابط الكيميائية وبنية المواد

2-1: تمهيد:

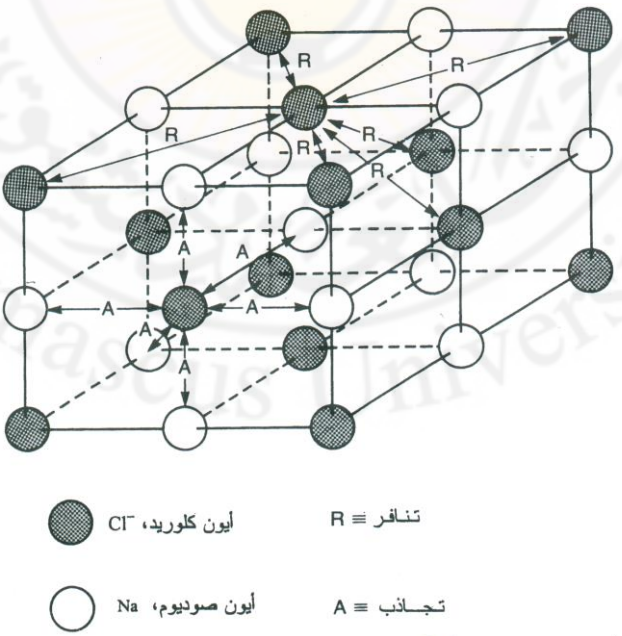
تتكون المواد إما من ذرات أحادية منفصلة عن بعضها كما هو الحال في الغازات الخاملة، أو من ذرات متماثلة مرتبطة مع بعضها بروابط مشتركة قوية كالماس والغرافيت، أو ذرات متماثلة أو مختلفة ترتبط مع بعضها لتشكل جزيئات ذات صيغة كيميائية محددة كالأكسجين والماء والكحول، أو من شوارد معدنية متراصة بشكل طبقات، أو من شوارد موجبة وشوارد سالبة مرتبطة مع بعضها بقوى تجاذب كهربائي ومرتبة وفق نظام محدد لتشكل بلورات شاردية، أو من جزيئات مرتبطة مع بعضها بروابط مشتركة قوية وفق الأبعاد الثلاثة لتشكل جزيئات ضخمة قوية التماسك كما هو الحال في الرمل السيليسي (السيليكا).

تتفاوت الصفات الفيزيائية والميكانيكية للمواد تفاوتاً كبيراً من غازات إلى سوائل سهلة التطاير أو صعبة التطاير إلى مواد صلبة طرية تنصهر بسهولة بالتسخين إلى مواد صلبة ذات درجات انصهار مرتفعة بعضها يكون هشاً ينكسر عند تعرضه لقوى خارجية، وبعضها يكون متماسكاً يتحمل الطرق ويتصف بالمرونة. فما هو السبب وراء التنوع الكبير في صفات وأشكال المواد؟ الجواب هو الاختلاف في بنية المواد والناتج عن نوع الروابط الكيميائية التي تربط المذرات أو الجزيئات أو الشوارد مع بعضها. ولنبدأ بدراسة أنواع المروابط ثم تأثير نوع الرابطة في تحديد بنية المادة وصفاتها.

2-2 الروابط الكيميائية بين الذرات أو الشوارد: وتشمل الرابطة الشاردية والرابطة المشتركة والرابطة التساندية والرابطة المعدنية.

2-2-1 الرابطة الشاردية:

وهي الرابطة التي تنشأ بين شوارد موجبة الشحنة وشوارد سالبة الشحنة نتيجة محصلة قوى التجاذب والتنافر الكهربائي الساكن بين الشوارد، حيث يكون مجموع قوى التجاذب أكبر من قوى التنافر والمحصلة هي قوة تجاذب تجمع الشوارد مع بعضها في نظام معين. على الأغلب تكون الشاردة الموجبة هي شاردة معدن تنشأ عن فقدان ذرة المعدن الكتروناً أو أكثر من طبقتها السطحية بسبب صغر طاقة التشرد للمعادن لتصبح طبقتها السطحية مكتملة بثمانية الكترونات وهذا يوافق حالة استقرار للشاردة. وتنشأ الشوارد السالبة عند انضمام الكترون أو أكثر إلى ذرة لا معدنية كالهالوجينات ليصل عدد الالكترونات في طبقتها السطحية إلى ثمانية الكترونات، ويمكن لمجموعة ذرات أن تشكل شاردة مثل شاردة الكبريتات SO_4^{2-} والنترات NO_3^- والكربونات CO_3^{2-} أو شاردة الأمونيوم NH_4^+, تتجاذب الشوارد متعاكسة الشحنة إلى بعضها وتنتظم في شبكة ثلاثية الأبعاد بحيث تصطف الشوارد بالتناوب على المحاور الثلاثة لتشكل بلورة شاردية تحوي أعداداً كبيرة من الشوارد كما هو موضح في الشكل (1-2) الذي يمثل بلورة كلور الصوديوم.



الشكل (1-2) بلورة كلور الصوديوم

يلاحظ من الشكل أن كل شاردة صوديوم محاطة بست شوارد كلور على بعد R_1. يدعى عدد الشوارد التي تبعد المسافة نفسها عن الشاردة المركزية بعدد التساند وهو 6 في حالة كلور الصوديوم، كذلك تكون كل شاردة كلور محاطة بست شوارد صوديوم على بعد R_1 فالعدد التساندي للكلور هو 6 أيضاً، يمكن أن يختلف العدد التساندي في مركبات شاردية أخرى بحسب تكافؤ الشوارد وحجمها. لنختر شاردة الصوديوم كشاردة مركزية ونحسب قوى التجاذب والتنافر مع بقية الشوارد. يوجد 6 شوارد كلور على بعد R_1 تتجاذب مع شاردة الصوديوم وفق قانون كولون بقوة تتناسب مع جداء الشحنات وعكساً مع مربع المسافة وليكن مجموع هذه القوى F_1. توجد أيضاً شوارد صوديوم على بعد R_2 من الشاردة المركزية تتدافع معها بقوة F_2. إن قوة التجاذب F_1 أكبر من قوة التنافر F_2 لأن $R_2 > R_1$ وتكون محصلة F_1 و F_2 هي قوة تجاذب. توجد على بعد R_3 مجموعة شوارد كلور تتجاذب أيضاً مع الشاردة المركزية بقوة F_3، وتوجد شوارد صوديوم على بعد R_4 تتدافع مع الشاردة المركزية بقوة F_4 وكذلك تكون $F_3 > F_4$ ومحصلتهما هي أيضاً قوة تجاذب، وهكذا يمكن توزيع قوى التجاذب والتنافر إلى مجموعات ثنائية تكون فيها قوى التجاذب أكبر من قوى التنافر مع ملاحظة أن هذه القوى تتناقص بشدة كلما ازداد البعد R عن الشاردة المركزية حتى تكاد تنعدم بعد مسافة معينة.

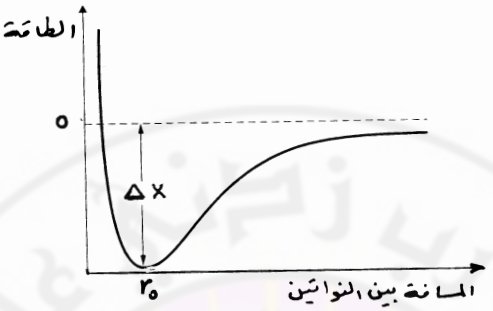
إن محصلة القوى السابقة هي قوة تجاذب تجمع الشوارد مع بعضها، ومن أجل جزيئة غرامية واحدة من المادة الشاردية تدعى هذه القوة بالطاقة الشبكية، وعليه يمكن تعريف الطاقة الشبكية بأنها "الطاقة المنتشرة عند تشكل جزيئة غرامية واحدة من مركب شاردي ابتداءً من شواردة المنفصلة بحالتها الغازية". تزداد الطاقة الشبكية لمركب شاردي كلما ازدادت شحنة الشوارد وكلما تناقصت أنصاف أقطارها، فالطاقة الشبكية لأكسيد المغنيزيوم MgO أكبر من الطاقة الشبكية لكلور الصوديوم لأن شحنة الشاردة Mg^{2+} هي 2+ وشاردة الأكسجين 2- بينما شحنة شاردة الصوديوم 1+ وشاردة الكلور 1-. كذلك تكون الطاقة الشبكية لكلور الصوديوم NaCl أكبر من الطاقة الشبكية ليودالصوديوم NaI لأن نصف قطر شاردة اليود أكبر من نصف قطر شاردة الكلور. اعتماداً على تعريف الطاقة الشبكية يمكن كتابة المعادلة المعبرة عن الطاقة الشبكية في حالة كلور الصوديوم كما يلي:

$$Na^{+}_{(g)} + Cl^{-}_{(g)} \rightarrow NaCl_{(s)} + \Delta H_{Latt}$$

حيث ΔH_{Latt} هي الطاقة الشبكية وتحسب نظرياً كما أسلفنا اعتماداً على قانون كولون، كما يمكن أن تحسب تجريبياً اعتماداً على دورة بورن □ هابر كما سنرى لاحقاً. وقد وجد أن القيمة النظرية لا تختلف عن القيمة التجريبية بأكثر من 1%. أما في حالة كلور الفضة فإن الفرق بين القيمة النظرية والتجريبية يكون نحو 15% والسبب هو أن كلور الصوديوم مركب شاردي تماماً أما كلور الفضة فإن الرابطة ليست شاردية تماماً بل لها بعض صفات الروابط المشتركة.

2-2-2 الرابطة المشتركة:

عندما يكون عدد الالكترونات السطحية في الذرة 5 أو 6 أو 7 فإن طاقة التشرد للذرة يكون كبيراً ولا يمكن لهذه الذرات أن تتخلى عن الكتروناتها بسهولة، لذلك تسعى إلى الوصول للحالة المستقرة باكتساب الكترونات وإذا تعذر ذلك فإنها تميل إلى مشاركة المذرات الأخرى بالكترون أو أكثر حيث تدور هذه الالكترونات المشتركة حول الذرتين فتصل كل ذرة إلى الحالة المستقرة بوجود ثمانية الكترونية حولها. تقوم أزواج الالكترونات المشتركة بعملية ربط المذرتين مع بعضهما، ولإيضاح ذلك ندرس تشكل جزيء الهيدروجين H_2 عند اقتراب ذرتين من الهيدروجين من بعضهما. تتألف ذرة الهيدروجين من بروتون واحد في النواة والكترون واحد يدور حولها، فإذا كانت المسافة بين نواتي الذرتين r كبيرة فلا يوجد أي تأثير لذرة على الأخرى وتكون طاقة جزيء الهيدروجين مساوية للصفر. وعندما تقترب المذرتان من بعضهما تنشأ قوى تجاذب وتدافع كهربائي: بين النواتين (تنافر)، وبين كل نواة مع الكترون المذرة الأخرى (تجاذب)، وبين الالكترونات (تنافر)، وتكون محصلة هذه القوى هي قوة تجاذب تحاول تقريب المذرتين من بعضهما، وبما أن قدراً من الطاقة ينتشر بسبب هذا الارتباط فإن طاقة جزيء الهيدروجين المتشكل تتناقص إلى أن تصل إلى نهاية صغرى عند مسافة بين النواتين r_0 ، وإذا اقتربت المذرتان من بعضهما مسافة أصغر من r_0 فإن قوى التنافر بين النواتين تزداد بشكل كبير وتحاول إعادة المسافة إلى القيمة r_0 وهي الحالة المستقرة في جزيء الهيدروجين كما هو موضح في الشكل (2-2)



الشكل (2-2) الطاقة الرابطة في جزيء الهيدروجين

يمثل المقدار Δx في الشكل طاقة الرابطة المشتركة في جزيء الهيدروجين أي الطاقة اللازم تقديمها إلى جزيء الهيدروجين حتى تنفصل الذرتان عن بعضهما. تمثل الرابطة المشتركة إما بالكترونين بين ذرتي الهيدروجين أو بخط صغير بينهما على الشكل $H-H$. تختلف قيم الروابط المشتركة من مادة إلى أخرى، وقد حددت قوة الرابطة المشتركة لأنواع مختلفة من الذرات في جداول مرجعية تعطي هذه القيم. يبين الجدول التالي قوة الرابطة المشتركة لأنواع مختلفة من الروابط، ويلاحظ في الجدول أن الروابط المشتركة هي روابط قوية تصل إلى بضع مئات من الكيلوجول لكل مول.

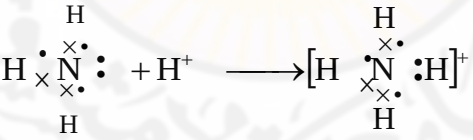
الرابطة	الطاقة KJ/mole	الرابطة	الطاقة KJ/mole	الرابطة	الطاقة KJ/mole
C-C	348	C-F	484	H-I	299
C=C	612	C-Cl	338	H-N	388
$C \equiv C$	960	C-Br	276	H-O	463
C-H	412	C-I	238	H-S	338
C-N	305	H-H	436	O-O	146
C=N	613	H-F	565	O=O	497
$C \equiv N$	890	H-Cl	431	N-N	163
C-O	360	H-Br	366	$N \equiv N$	945
C=O	743				

الجدول (1-2) قيم الطاقة لبعض الروابط المشتركة

تدعى أزواج الالكترونات المشتركة بين ذرتين بالأزواج الرابطة تمييزاً لها عن أزواج الالكترونات المتي لا تساهم في تشكيل الرابطة المشتركة، ففي جزيء الهيدروجين يوجد زوج الكترونات رابط، وفي جزيء النتروجين توجد ثلاثة أزواج رابطة وزوجين غير رابطين تدعى الأزواج المنفردة Lone pairs يكون لها دور في تحديد الشكل الهندسي للجزيئات بسبب قوى التنافر بين الأزواج المنفردة من جهة وبينها وبين الأزواج الرابطة من جهة أخرى.

2-2-3 الرابطة التساندية:

وهي رابطة مشتركة تتميز بأن زوج الالكترونات الرابط مقدم من إحدى الذرتين بينما تقدم الذرة الأخرى مداراً فارغاً، ومثال ذلك الرابطة التي تنشأ عند اقتراب شاردة هيدروجين H^+ من جزيئة غاز النشادر NH_3 لتشكيل شاردة الأمونيوم NH_4^+. يوجد في الطبقة الالكترونية السطحية للآزوت خمسة الكترونات ترتبط ثلاثة منها بثلاث ذرات من الهيدروجين بروابط مشتركة ويبقى الكترونان غير مرتبطين (زوج منفرد)، وعند اقتراب شاردة الهيدروجين المتي لا تحوي الكترونات بل مداراً فارغاً فإن ذرة الآزوت تقدم الكترونين لتشكيل رابطة مشتركة مع شاردة الهيدروجين تدعى الرابطة التساندية، وتمثل المعادلة التالية تشكل هذه الرابطة:



وتمثل الرابطة التساندية بسهم يتجه من الذرة المانحة لزوج الالكترونات إلى الذرة المستقبلة للالكترونات

2-2-4 الرابطة المعدنية:

هي الرابطة التي تنشأ بين شوارد المعدن في الشبكة المعدنية بسبب وجود الالكترونات الحرة التي تتحرك بسرعة بين الشوارد المعدنية وتشكل روابط كهربائية لحظية عند مرورها بين شوارد المعدن. إن طاقة التشرد للمعادن منخفضة وتكون المعادن في الدرجة العادية من الحرارة

بشكل شوارد بسبب فقدان ذرة المعدن الكترون أو أكثر من الطبقة السطحية، يفترض أن تتدافع شوارد المعدن الموجبة وتتباعد متحولةً إلى شوارد منفصلة بالحالة الغازية، لكن معظم المعادن صلبة ومتماسكة في درجة حرارة الغرفة لوجود قوة أخرى هي قوة تجاذب تجمع الشوارد مع بعضها. تنشأ قوة التجاذب هذه بسبب وجود الالكترونات الحرة المتي تتحرك بسرعة كبيرة بين شبكة الشوارد الموجبة، ففي لحظة ما يمر أحد الالكترونات بين شاردتين متجاورتين فتنشأ قوة تجاذب كهربائي بين الالكترون وكل من الشاردتين المجاورتين، وهذا يعني تشكل جسرٍ بين الشاردتين سرعان ما يزول بسبب تحرك الالكترون ليقوم بالربط في مكان آخر ويحل محله الكترون ثان وهكذا تكون محصلة هذه الجسور هي رابطة تجمع الشوارد الموجبة مع بعضها. تزداد قوة الرابطة المعدنية بزيادة عدد الالكترونات الحرة وبتناقص أنصاف أقطار الشوارد الذي يؤدي إلى زيادة قوة التجاذب بين الالكترونات ونوى الشوارد الموجبة، فدرجة انصهار المغنيزيوم الذي يتحول إلى شاردة بتخليه عن الكترونين أعلى من درجة انصهار الصوديوم الذي يتخلى عن الكترون واحد، كما أن درجة انصهار الصوديوم أعلى من درجة انصهار البوتاسيوم مع العلم أن كليهما يتخلى عن الكترون واحد والسبب أن ذرة الصوديوم أصغر من ذرة البوتاسيوم.

2-3 أشكال الجزيئات:

يمكن التنبؤ بأشكال الجزيئات اعتماداً على نظرية التنافر الالكتروني وتنص على "أن الذرات المشكلة للجزيء تتوضع بحيث يكون التنافر بين أزواج الالكترونات (المنفردة والرابطة) أصغرياً". يكون التنافر بين الأزواج المنفردة أكبر من التنافر بين زوج منفرد وزوج رابط وهذا بدوره أكبر من التنافر بين زوج رابط وزوج آخر رابط، والسبب أن الالكترونات المنفردة تكون مركزة في حيز صغير بينما تكون الالكترونات الرابطة بحالة دوران حول الذرتين.

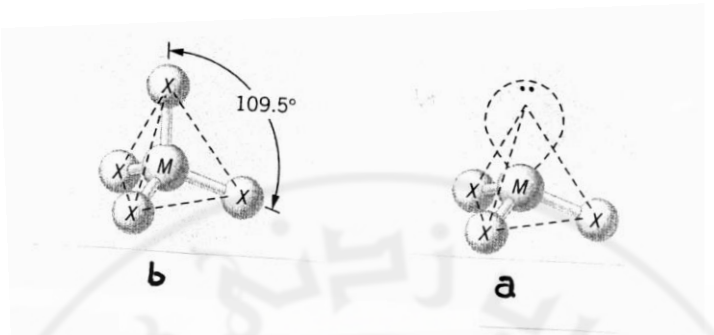
الجزيئات ثنائية الذرة تكون دوماً بنفس الشكل الخطي المستقيم أما الجزيئات ثلاثية الذرة فيمكن أن تكون بشكل خطي مستقيم أو بشكل زاوي. ولمعرفة هل جزيئة كلور البيريليوم $BeCl_2$ خطية أم زاوية ننظر إلى عدد الأزواج الالكترونية حول الذرة المركزية وهي (Be) فنجد أن عددهما زوجان اثنان $cl\times\overset{\bullet}{Be}\times\overset{\bullet}{cl}$ وحتى يكون التنافر أصغرياً يجب أن تكون المسافة بين زوج

الالكترونات أعظمية وهذا يتحقق إذا كانت الزاوية بين الذرات مستقيمة 180^o أي أن جزيئة كلور البيريليوم خطية. أما جزيئة الماء H_2O فيوجد حول الذرة المركزية وهي الأكسجين أربعة أزواج من الالكترونات منها زوجان رابطان مع ذرتي الهيدروجين وزوجان منفردان، يكون التنافر أصغرياً إذا توزعت الأزواج الأربعة في الفراغ بحيث تكون ذرة الأكسجين في مركز رباعي و جوه و كل زوج الكترونات متجه نحو رأس من رؤوس رباعي الوجوه، وبما أن الزاوية بين رأسين ومركز رباعي الوجوه 109^o فنتوقع أن تكون الزاوية $H-O-H$ 109 درجات، لكنها في الواقع 104.5^o وسبب ذلك هو التنافر بين زوجين من الالكترونات المنفردة والتي تكون أكبر من قوة التنافر بين زوجي الالكترونات الرابطين كما هو موضح بالشكل التالي:



الشكل (3-2) الشكل الفراغي لجزيء الماء

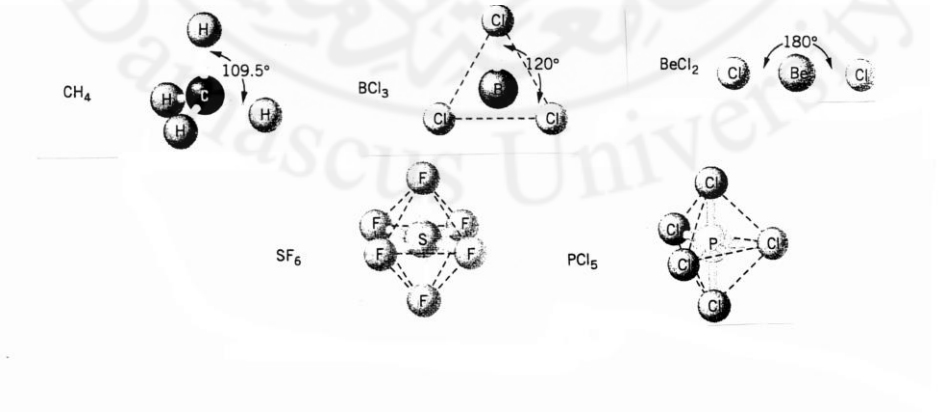
الجزيئات المؤلفة من أربع ذرات مثل $AlCl_3$ يكون شكلها الفراغي مستوياً فالذرة المركزية محاطة بثلاث ذرات الزوايا بينها متساوية و هي 120^o و نجد هذا الشكل إذا كان حول المذرة المركزية فقط ثلاثة أزواج من الالكترونات كما هو الحال في $AlCl_3$ ، أما في حالة NH_3 فيوجد أربعة أزواج من الالكترونات، ثلاثة أزواج تشكل روابط مشتركة مع ثلاث ذرات هيدروجين وزوج منفرد، لذلك تكون ذرة الآزوت في مركز رباعي الوجوه و ثلاث ذرات هيدروجين في ثلاثة رؤوس وزوج منفرد في الرأس الرابع لذلك يبدو شكل الجزيئة هرماً ثلاثي الوجوه تشغل ذرة الآزوت رأسه وثلاث ذرات هيدروجين في رؤوس القاعدة.



شكل (2-4) الشكل الفراغي لجزيء (a) النشادر (b) للميتان

الجزيئات المؤلفة من خمس ذرات مثل الميتان CH_4 غالباً ما تكون بشكل رباعي الوجوه تشغل الذرة المركزية (C) مركز الرباعي وتتوضع ذرات الهيدروجين الأربع في رؤوسه الأربعة.

الجزيئات المؤلفة من ست ذرات مثل PCl_5 تكون الذرة المركزية P في مركز مثلث متساوي الأضلاع تتوضع في رؤوسه ثلاث ذرات كلور بينما تتوضع ذرة كلور فوق مستوي المثلث وذرة تحته فيكون الشكل هرماً مضاعفاً متحد القاعدة. وفي الجزيئات المؤلفة من سبع ذرات مثل SF_6 يكون شكلها مثمن الوجوه حيث تتوضع ذرة الكبريت في مركز مربع وأربع ذرات كلور في رؤوسه وذرة فوق مستوي المربع وذرة تحته.



الشكل (2-5) الشكل الفراغي لبعض المركبات

2-4 الروابط بين الجزيئات:

في المواد المؤلفة من جزيئات ذات صيغة كيميائية محددة مثل الماء والكحول والمركبات العضوية تتحدد طبيعة المادة صلبة أو سائلة أو غازية بحسب القوى المتي تجذب جزيئة إلى الجزيئات الأخرى، فقد تكون هذه القوى ضعيفة جداً أصغر من الطاقة الحركية للجزيئات، لذلك تبقى هذه الجزيئات متباعدة عن بعضها وبحركة دائمة في الحالة الغازية. أما إذا كانت قوى التجاذب بين الجزيئات كافية لتقريب الجزيئات من بعضها مع بقائها في حالة حركية انزلاقية مستمرة حول بعضها البعض فالمادة تصبح في الحالة السائلة، وأما إذا ازدادت قوة الترابط فتبقى الجزيئات ثابتة في مكانها دون انزلاق فتصبح المادة صلبة. تقسم هذه القوى الرابطة بين الجزيئات إلى ثلاثة أنواع هي:

2-4-1 الرابطة بين الجزيئات القطبية:

"وهي قوة تجاذب دائم بين ثنائي قطب وثنائي قطب مجاور". عندما ترتبط ذرات مع بعضها بروابط مشتركة لتشكيل جزيئة، وعندما تكون الجزيئة متناظرة فإن توزع الشحنات يكون متوازناً بسبب التناظر ويقال إن الجزيئة لا قطبية مثل جزيئة الكلور ويكون مركز التناظر هو منتصف المسافة بين الذرتين، وكذلك جزيء الميتان متناظر ولا قطبي وأيضاً جزيء ثاني أكسيد الفحم O=C=O. أما إذا كانت الذرات المرتبطة مختلفة الكهرسلبية ولا متناظرة بحيث لا ينطبق مركز الشحنات الموجبة على مركز الشحنات السالبة فإن الجزيئة تكتسب ثنائية قطبية ويقال عن الجزيئة إنها قطبية، مثال ذلك جزيئة كلور الهيدروجين حيث يكون زوج الالكترونات المرابط أقرب إلى الكلور بسبب كهرسلبيته المرتفعة بحيث يصبح الكلور مشحوناً جزئياً بشحنة سالبة بينما يشحن الهيدروجين بشحنة جزئية موجبة. تنشأ قوى تجاذب بين قطب جزيئة مشحون جزئياً بشحنة موجبة وقطب جزيئة مجاورة مشحون جزئياً بشحنة سالبة وتحاول هذه التجاذبات صف الجزيئات والتغلب على الحركة العشوائية بسبب طاقتها الحركية وإذا كانت قوة التجاذب أكبر من الطاقة الحركية للجزيئات في درجة حرارة الغرفة فالمادة تكون سائلة أو حتى صلبة في الدرجة العادية وإلا فتكون غازية ولكن قوى التجاذب تعمل على رفع درجة غليان المادة عن درجة غليان

الغازات الأخرى التي لا تحوي ثنائيات قطبية، فدرجة غليان غاز الفلور F_2 هي $-188C^o$ وهي منخفضة لأن جزيئات الفلور لا قطبية بينما فلور الهيدروجين القطبي درجة غليانه هي $19C^o$ تقاس قطبية جزيء بعزم ثنائي القطب (μ) ويساوي جداء الشحنة (Q) في المسافة بين مركز الشحنات الموجبة والسالبة (r) وواحدة عزم ثنائي القطب هي الديباي (D)

$$\mu = Q.r$$

وهذه قائمة بالعزم القطبي ودرجة الانصهار والغليان لبعض المركبات القطبية

المركب	العزم القطبي μ	درجة الانصهار	درجة الغليان
HF	1.19	-83	19
HCl	1.08	-114	-84
HBr	0.80	-88	-67
HI	0.42	-50	-35

جدول (2-2) العزم القطبي ودرجات الانصهار والغليان

يلاحظ في الجدول تناقص قيم العزم القطبي من HF وحتى HI وسبب ذلك هو تناقص الكهرسلبية من F وحتى I، كما تتناقص درجات الانصهار والغليان في HCl بسبب تناقص μ، لكن تعود للارتفاع قليلاً في HBr و HI وهذا يعود إلى الزيادة في قوى فاندرفالس نظراً لكبر ذرات البروم واليود. العزم القطبي للماء مرتفع وهو 1.85D وللنشادر NH_3 هو 1.47D بينما يساوي الصفر للبنزن المتناظر أما كلور البنزن فقيمته 1.57D وللمركب ثنائي كلور البنزن المتجاور 2.25D ولثنائي كلور البنزن المتقابل 0D .

المركبات التي ليس لها عزم قطبي لا تنحل في الماء كالبنزن، أما المركبات المتي لها عزم قطبي فإنها تكون قابلة للانحلال في الماء إذا كانت صغيرة الحجم ويتناقص الانحلال بازدياد حجم الجزء العضوي من المركب. إن قوة التجاذب بين المواد ذات الثنائية القطبية تبقى ضعيفة عموماً وهي من مرتبة بضعة كيلو جول لكل مول، مقارنة بقوة الرابطة المشتركة بين المذرات والمتي تبلغ

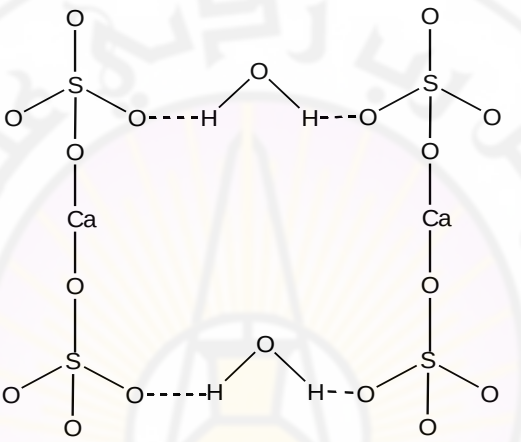
بضع مئات من الكيلو جول لكل مول. لذلك لا يتوقع أن يكون لمثل هذه المواد درجات انصهار عالية أو قساوة عالية.

2-4-2 الرابطة الهيدروجينية:

هي أحد أشكال الرابطة القطبية وهي التي تنشأ بين الجزيئات المتجاورة إذا تحقق فيها شرط وجود ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة ذات كهرسلبية عالية، إذ تنجذب الالكترونات الرابطة إلى الذرة ذات الكهرسلبية العالية فتصبح مشحونة جزئياً بشحنة سالبة بينما يصبح الهيدروجين مشحوناً جزئياً بشحنة موجبة فينشأ تجاذب كهربائي بين ذرة الهيدروجين في الجزيء الأول والذرة ذات الكهرسلبية العالية في جزيئة مجاورة مما يؤدي إلى تجاذب الجزيئات بقوة تسمى الرابطة الهيدروجينية وتتراوح بين 50-1 كيلو جول لكل مول وتزداد قوة الرابطة الهيدروجينية بزيادة كهرسلبية العنصر المرتبط بالهيدروجين، يظهر هذا واضحاً من مقارنة درجة غليان المركبات التالية CH_4 ، NH_3 ، H_2O ففي الميتان يكون الفرق في الكهرسلبية بين الهيدروجين والكربون صغيراً بالإضافة إلى وجود تناظر، لذلك فالرابطة الهيدروجينية غير موجودة والميتان غاز درجة غليانه $-161C^o$ أما غاز النشادر فإن درجة غليانه ترتفع إلى $-33C^o$ والسبب هو وجود الرابطة الهيدروجينية كون النتروجين أكثر كهرسلبية من الكربون، أما في الماء فإن الأكسجين له كهرسلبية مرتفعة تفوق كهرسلبية النتروجين وبنية جزيء الماء غير خطية تشكل المذرات زاوية مقدارها 104.5^o فالرابطة الهيدروجينية في الماء قوية تسبب ارتفاع درجة الغليان إلى $100C^o$. تظهر الروابط الهيدروجينية بوضوح في الماء والكحول والنشادر والحموض الأمينية والسكاكر والحموض العضوية والبروتينات.

معظم المواد العضوية لا تنحل في الماء، لكن المواد التي تحوي زمرة OH تكون منحلة جزئياً أو حتى بشكل كبير بسبب تشكل روابط هيدروجينية بين المادة العضوية والماء. فالكحول شديد الانحلال في الماء وينحل بكل النسب، وتنحل أنواع السكاكر المختلفة في الماء بسبب احتواء جزيئات السكاكر على عدة مجموعات OH. لا ينحل البنزن في الماء، أما الفنول وهو جزيء بنزن يحوي مجموعة OH يصبح منحلاً جزئياً في الماء.

يمكن أن تتشكل روابط هيدروجينية في المواد الصلبة التي تتبلور مع جزيئات الماء حيث تقوم هذه الجزيئات بربط جزيئات بعض الأملاح مع بعضها عبر جسور من الماء تشكل روابط هيدروجينية مع الاكسجين الموجود في الملح كما في حالة كبريتات النحاس المائية $CuSO_4.5H_2O$ والجص المائي $CaSO_4.2H_2O$ والموضحة بالشكل التالي


O
S
O
O----H
O
H---O
Ca
O
S
O
O
O
S
O
O
O
S
O
O

تتألف الذرات (والجزيئات) من نواة موجبة الشحنة تدور حولها الكترونات بسرعة وفق مدارات مختلفة الشكل وعلى مسافات كبيرة من النواة. في لحظة معينة قصيرة جداً يمكن أن يتصادف وجود أكثر من الكترون في أحد أطراف الذرة أو الجزيئة وهذا يعني أن هذا الطرف يصبح مشحوناً بشحنة سالبة نتيجة زيادة الكثافة الالكترونية في تلك اللحظة، وهذا يقود إلى كون الطرف المقابل مشحوناً بشحنة موجبة في تلك اللحظة أيضاً بسبب تناقص الكثافة الالكترونية، ولذلك تبدو الذرة أو الجزيئة ثنائية القطبية لكنها مؤقتة لا تدوم أكثر من كسر صغير جداً من الثانية ثم تزول بسبب حركة الالكترونات. خلال هذا الكسر من الثانية يحرض تشكل الثنائية القطبية في جزيئة تشكل ثنائية قطبية في جزيئة أخرى مجاورة لأن طرف الجزيئة المشحون سلباً يدفع الالكترونات في الجزيئة المجاورة فيحدث فيها استقطاباً لكنه أيضاً استقطاب مؤقت لا يدوم إلا كسر صغير من الثانية وخلال هذه الفترة يحصل تجاذب بين جزيئين في مكان آخر وهكذا تكون محصلة هذه التجاذبات قوة تحاول جمع الجزيئات مع بعضها، تدعى هذه القوة بقوة فاندرفالس أو قوة لندن. وبما أن احتمال تشكل الثنائيات القطبية يزداد مع كبر حجم الجزيئات ومع زيادة عدد الالكترونات فإن قوة فاندرفالس تكون أكبر كلما كانت الذرات أو الجزيئات أكبر. لعل أوضح مؤشر للدلالة على قوة فاندرفالس في الذرات أو الجزيئات اللاقطبية هو تغير درجات الغليان لجزيئات الفصيلة السابعة (الهالوجينات) وذرات الفصيلة الثامنة (الغازات الخاملة).

العنصر	درجة الغليان	العنصر	درجة الغليان
F_2	-188	He	-268.6
Cl_2	-34.6	Ne	-245.9
Br_2	58.8	Ar	-185.7
I_2	184.4	Kr	-152.3

جدول (3-2) درجات الغليان لبعض العناصر

يلاحظ في الجدول ارتفاع درجات الغليان مع ازدياد حجم الذرات أو الجزيئات إذ لا يوجد قوى تجاذب بينها سوى قوة فاندرفالس. مثال آخر على تزايد قوى فاندرفالس مع تزايد حجم الجزيئات هو مقارنة درجة غليان بعض الفحوم الهدروجينية اللاقطبية :

الفحم الهيدروجيني	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
درجة الغليان	-161	-88.6	-42	-0.5	36

جدول (2-4) درجات الغليان لبعض الفحوم الهيدروجينية

في حالة الجزيئات المتماكبة التي تحوي العدد نفسه من الذرات يكون لـ شكل ا لجزيء دور في قيمة قوة فاندرفالس فالجزيئات الطويلة تكون فيها قوة فاندرفالس أكبر من الـقوة في الجزيـئات المتكتلة على بعضها , فدرجة غليان رباعي ميتيل الميتان $(CH_3)_4C$ هي $9.5C^o$ بينـما مماكـبه نـ ظامي البنـ تان $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ در جة غليا نه $36C^o$ لأن قوى فاندرفالس تظهر على طول السلسلة مما يجعلها أكبر في حالة نظامي البنتان.

2-5 بنية المواد:

تختلف بنية المواد بحسب نوع الروابط الموجودة في المادة , ولذلك تختلف ا لمواد في صفاتها وخواصها الفيزيائية والميكانيكية والكيميائية تبعاً لنوع تلك ا لمروابط , ويمـكن تقـسيم ا لمواد حـسب بنيتها إلى البنية الذرية أو الجزيئية البسيطة والبنية الـشاردية الـضخمة والبنـية المعدنـية الـضخمة والبنية الذرية أو الجزيئية الضخمة.

2-5-1 البنية الذرية أو الجزيئية البسيطة :

وتتألف من ذرات منفصلة لا ترتبط سوى بقوى ضعيفة هي قوى فاندرفالس, أو من جزيئات ترتبط مع بعضها بروابط مـشتركة لها صيغة كيميائـية معيـنة وعدد محدد من ا لمذرات كـما في الجزيئات ثنائية الذرة Cl_2 و Br_2 و O_2 و N_2 أو الجزيئات من ذرات مختلفة مثل H_2O ، NH_3 ، C_6H_{14} ويندرج في هذه البنية عدد كبير جداً من المركبات العضوية. ترتبط هذه ا لمواد مع بعضها بقوى فاندرفالس الضعيفة , وبعضها يتمتع بثنائية قطبية تساهم في ر بط الجزيـئات مع بعضها بقوى ضعيفة أيضاً , وفي بعض هذه المواد توجد روا بط هيدروجينـية تـساهم أيـضاً في زيادة الترابط بين الجزيئات , لكن كل القوى المذكورة هي قوى ضعيفة لا تؤدي إلى ارتـباط قوي بين الجزيئات المتجاورة لذلك تبقى هذه المواد إما غازات في الدرجة العادية من الحرارة أو سوائل ذات

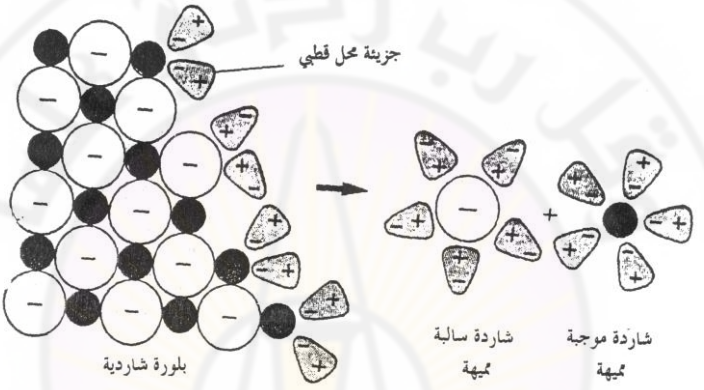
درجات غليان منخفضة نسبياً أو مواداً صلبة ذات درجات انصهار غير مرتفعة لأن تسخين هذه المواد يزيد الطاقة الحركية للجزيئات فتصبح أكبر من قوى التجاذب فتنصهر المادة ثم تتحول إلى بخار باستمرار التسخين . معظم هذه المواد لا ينحل في الماء ويستثنى من ذلك المركبات التي تشكل روابط هيدروجينية مع الماء أو المركبات ذات الثنائية القطبية التي تكون منحلة جزئياً في الماء, وهذه المواد غير ناقلة للتيار الكهربائي لعدم وجود الكترونات حرة , وكذلك مصهور هذه المواد أو محاليلها الكيميائية لا تنقل التيار الكهربائي لعدم وجود شوارد حرة . إذا كانت المادة صلبة فإنها تكون غير قاسية وتلين بسهولة بالتسخين كالشمع والمواد البلاستيكية .

2-5-2 البنية الشاردية الضخمة :

وسميت كذلك لأنها تتألف من أعداد كبيرة جداً من الشوارد مصفوفة بنظام معين وفق الأبعاد الثلاثة , وتتكون المواد ذات البنية الشاردية من شوارد موجبة وشوارد سالبة تتوضع بانتظام ضمن الشبكة البلورية وتكون محصلة القوى المؤثرة هي قوة تجاذب كهربائي ساكن تدعى الطاقة الشبكية, وهي قوة كبيرة نسبياً وتزداد بزيادة الشحنة على كل شاردة وبتناقص أنصاف أقطار الشوارد. تكون هذه المواد صلبة في الدرجة العادية من الحرارة وتزداد درجة انصهارها بازدياد الطاقة الشبكية، فدرجة انصهار كلور الصوديوم هي $801C^{o}$ وطاقته الشبكية هي $-776KJ/mol$ أما أكسيد المغنيزيوم فدرجة انصهاره عالية جداً هي $2852C^{o}$ وذلك بسبب ارتفاع طاقته الشبكية ومقدارها $-3933KJ/mol$. لا تنقل هذه المواد التيار الكهربائي وهي بالحالة الصلبة نظراً لكون الشوارد مقيدة الحركة، لكن عند انصهار هذه المواد فإن الشوارد تصبح حرة الحركة وتغدو ناقلة للتيار الكهربائي.

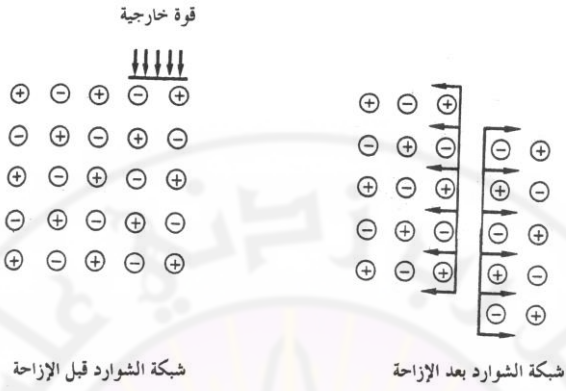
إذا كانت الطاقة الشبكية صغيرة فإن المركب يكون قابلاً للانحلال في الماء، ويتناقص الانحلال مع ازدياد الطاقة الشبكية. إن عملية الانحلال في الماء تتم بسبب محاولة جزيئات الماء القطبية انتزاع الشوارد من الشبكة البلورية نتيجة تشكل قوة تجاذب كهربائي ساكن بين ذرة الأكسجين في الماء والمشحونة جزئياً بشحنة سالبة وبين الشاردة الموجبة في الشبكة البلورية، إذ

تحاط كل شاردة موجبة بعدة جزيئات ماء وتُنتزع من الشبكة وتنتقل إلى المحلول وتصبح شاردة مميهة، أما الشوارد السالبة في الشبكة فتحاط بعدة جزيئات من الماء من طرف الهيدروجين الحامل للشحنة الموجبة فتنتزع الشاردة السالبة وتتحول في المحلول إلى شاردة مميهة كما هو واضح في الشكل التالي



شكل (7-2) انحلال بلورة شاردية في الماء

تتصف المواد ذات البنية الشاردية بالصلابة والقساوة العالية بسبب قوة الترابط بين الشوارد المتعاكسة، لكن هذه المواد تكون هشة قابلة للتفتت عند تطبيق قوة خارجية كافية على أحد محاورها. لنفرض أننا أثرنا على أحد صفوف الشبكة الشاردية بقوة كافية لإزاحة أحد صفوف الشبكة مسافةً تساوي قطر شاردة واحدة، فتصبح الشوارد المتماثلة متجاورة بدلاً من الشوارد المتعاكسة وتتحول قوة التجاذب إلى قوة تنافر مما يؤدي إلى انقسام البلورة، ولما كان تأثير القوة الخارجية يتوزع وفق محاور عدة فإن الانقسام يتعدد وتتحول البلورة إلى فتات وهذا موضح بالشكل التالي:



شكل (8-2) تحول قوة التجاذب الكهربائي إلى تنافر

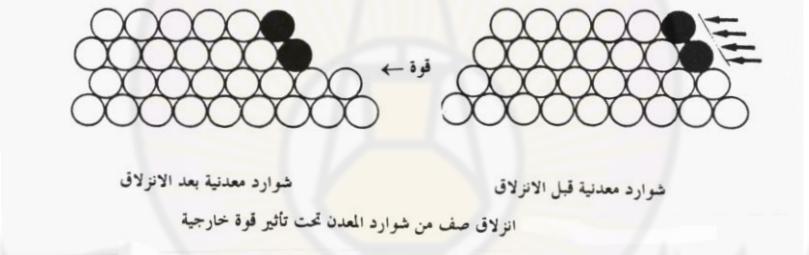
2-5-3 البنية المعدنية الضخمة:

تتألف من ملايين الشوارد المعدنية المصفوفة فوق بعضها بشكل طبقات تربط بينها الالكترونات الحرة. إن قوة الرابطة المعدنية قد تكون ضعيفة في بعض المعادن فيصبح المعدن إما سائلاً كالزئبق أو ذا درجة انصهار منخفضة كالسيزيوم والصوديوم والبوتاسيوم وهي عناصر الفصيلة الأولى، وسبب ضعف الرابطة المعدنية فيها هو كبر حجم الذرات وقلة عدد الالكترونات الحرة، كما أن هذه المعادن تكون طرية يمكن قطعها بالسكين كالصوديوم والبوتاسيوم. أما بقية المعادن فتتراوح صلابتها بين متوسطة وشديدة تبعاً لازدياد قوة الروابط المعدنية، كذلك تكون درجات انصهارها مرتفعة إذ إن معظم المعادن لها درجة انصهار أعلى من $800C^{o}$.

تنقل المعادن التيار الكهربائي والحرارة بسهولة وهي في الحالة الصلبة بسبب وجود الالكترونات الحرة, كذلك تكون ناقلة في الحالة المنصهرة بسبب حرية الشوارد في الحركة بالإضافة إلى حركة الالكترونات. ونظراً لشدة الفعالية الكيميائية لمعادن الفصيلة الأولى فإنها تتفاعل مع الماء بشدة وعنف، أما بقية المعادن المتوسطة النشاط الكيميائي فتتفاعل مع الماء بالتسخين، وبعض المعادن ضعيفة النشاط الكيميائي ولا تتفاعل مع الماء حتى بدرجات حرارة عالية. بعض المعادن تتأثر فيها الطبقة السطحية الملامسة للماء أو الرطوبة الجوية بوجود أكسجين الهواء أو غاز CO_2

المنحل في الماء وهذه الظاهرة تؤدي إلى تخريب سطح المعدن وتآكله و قد يبقى التأثير سطحياً إذا كانت نواتج التفاعل كتيمة، أو يتغلغل في عمق المعدن إذا لم تكن كتيمة. أما إذا وضع معدن في ماء نقي فإن جزيئات الماء القطبية ستحاول انتزاع بعض شوارد المعدن وتحويلها إلى شوارد مميهة حتى الوصول إلى وضع متوازن كما سنرى في فصل لاحق.

تتميز المعادن بالمرونة وبقابليتها لتغير شكلها عند تعرضها لقوى خارجية، فالمعادن قابلة للطرق والسحب بسبب طبيعة الروابط المعدنية فيها، وعند تطبيق قوة كافية على صف أو طبقة من طبقات الشوارد المعدنية فإن هذه الطبقة تنزاح مسافةً ما وتبقى المروابط المعدنية قائمة في الوضع الجديد، ونتيجة ذلك هي تغير شكل المعدن كما هو واضح بالشكل التالي.

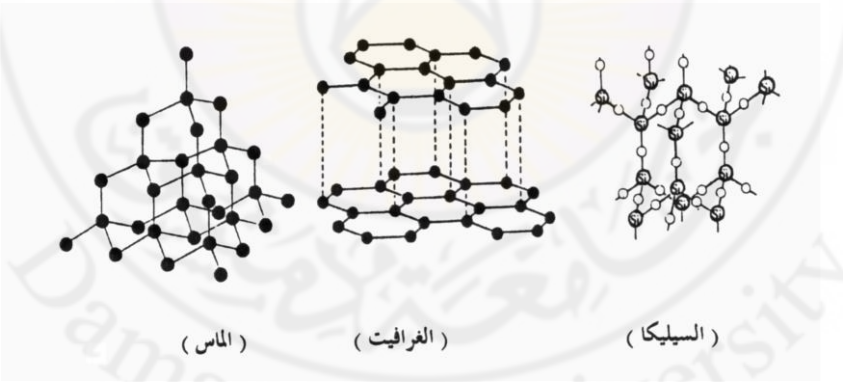


شكل (9-2)

2-5-4 البنية الذرية أو الجزيئية الضخمة:

وتتألف من عدد كبير جداً من الذرات أو الجزيئات ترتبط مع بعضها بروابط مشتركة قوية لتشكيل شبكة ثلاثية الأبعاد، مثال ذلك الماس والغرافيت والرمل السيليسي (السيليكا). ففي الماس ترتبط كل ذرة كربون بأربع ذرات أخرى بروابط مشتركة تكون ذرة الفحم في مركز رباعي الوجوه تتوجه الروابط الأربعة إلى رؤوسه حيث ترتبط بأربع ذرات أخرى من الكربون وهكذا... ونظراً لقوة الارتباط فإن الماس يتصف بالقساوة العالية جداً (10 درجات على سلم ماوس وهي أعلى قساوة معروفة) وكذلك درجة انصهاره عالية جداً نحو $3500C^{o}$ وهي أيضاً أعلى درجة انصهار معروفة. لا ينقل الماس التيار الكهربائي لعدم وجود الكترونات أو شوارد حرة، ولا ينقل الحرارة، ولا ينحل بالماء. أما الغرافيت فترتبط كل ذرة كربون بثلاث ذرات أخرى بروابط مشتركة قوية لتشكل شبكة ثنائية الأبعاد بشكل صفائح متوازية يمكن أن تنزلق على بعضها بسهولة، أما الالكترون الرابع

فيكون حراً لذلك ينقل الغرافيت التيار الكهربائي وتصنع منه أقطاب البطاريات. درجة انصهاره عالية جداً تقارب درجة انصهار الماس لكنه ليس قاسياً بسبب قابليته طبقاته للانزلاق، لذلك يستعمل بدلاً من مواد التشحيم في مسننات الآلات التي ترتفع فيها درجات الحرارة كثيراً بسبب الاحتكاك. أما السيليكا (الرمل السيليسي) فيتكون من مجموعات سيليكاتية حيث ترتبط كل ذرة سيليكون بأربع ذرات أكسجين، وتكون كل ذرة أكسجين مرتبطة من الجانبين بذرتي سيليكون، وعليه فإن عدد ذرات الأكسجين يكون مثلي عدد ذرات السيليكون وأبسط صيغة للمركب هي SiO_2 . درجة انصهار السيليكا مرتفعة جداً وقساوته عالية نحو 7.5 درجة حسب سلم ماوس. لا ينقل السيليكا التيار الكهربائي لعدم وجود الكترونات حرة ولا ينحل في الماء وهو خامل تقريباً من الناحية الكيميائية. هذه الصفات، بالإضافة إلى توفره ورخص ثمنه، تؤهله للاستعمال كمادة قاشطة لتنعيم السطوح المعدنية وكمادة مالئة مع الاسمنت لتحضير الخرسانة، كما أن السيليكا هي المادة الأساسية في صنع الزجاج.



الشكل (10-2) بنية الجزيئات (الذرات) الضخمة

أسئلة الفصل الثاني

1- استخدم جدول الكهرسلبية لتحديد أية ذرة في الروابط التالية تكون مشحونة جزئياً بشحنة موجبة، ثم حدد الرابطة الأكثر قطبية فيما يلي:

A) *C-Cl* B) *N-Br* C) *Si-F* D) *N-S*

2- في أزواج المركبات التالية حدد المركب الأكثر قطبية:

A) $PCl_3 / AsCl_3$ B) $SiCl_4 / SCl_2$ C) SrO / SnO

D) CH_4 / CH_3Cl

3- ما هو الشكل الفراغي لما يلي:

A) SeO_2 B) AsF_3 C) CS_2

D) BF_4^- E) SiO_4^{4-} F) OCl_2^-

4- عندما يسمح لغاز الفريون CCl_2F_2 المضغوط بشكل سائل بالانفلات فإن درجة حرارته تنخفض. علل ذلك.

5- ما هي أنواع الروابط بين الجزيئات في كل مما يلي، علل ذلك:

A) SO_2 B) SF_6 C) PCl_3 D) HF

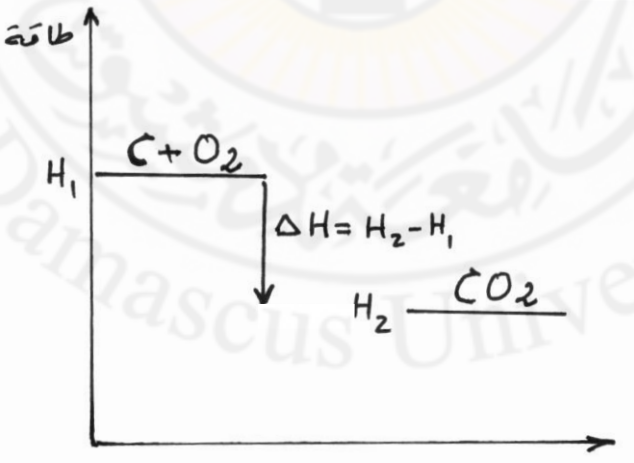
الفصل الثالث
الكيمياء الحرارية والطاقة ــ الترموديناميك
Energy and Thermochemistry - Thermodynamics

3-1: المحتوى الحراري □ الانتالبي Enthalpy:

عندما تتفاعل مواد كيميائية مع بعضها لإنتاج مواد جديدة يكون التفاعل مرافقاً بتبادل للطاقة مع الوسط الخارجي تكون غالباً بشكل حراري حيث تصدر حرارة إلى الوسط الخارجي أو تمتص حرارة منه فمثلاً عند احتراق قطعة من الفحم لتشكيل CO_2 تصدر طاقة حرارية للوسط الخارجي.

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 + \text{طاقة حرارية}$$

وحسب مبدأ انحفاظ الطاقة الذي ينص على أن الطاقة لا تفنى ولا تخلق من عدم، يمكن القول إن الطاقة التي صدرت كانت مختزنة ضمن المواد المتفاعلة وظهرت بسبب التفاعل. إذا كانت الطاقة المتبادلة هي فقط بالشكل الحراري فيمكن تمثيل تغير الطاقة بالشكل التالي:



الشكل (3-1) تغير المحتوى الحراري باحتراق الفحم

إذا كان المحتوى الحراري للمواد المتفاعلة هو H_1 وللمواد الناتجة هو H_2 ، وبما أن مقداراً من الطاقة انتشر في الوسط الخارجي، فإن طاقة المواد الناتجة يجب أن تكون أقل من طاقة المواد المتفاعلة أي $\Delta H = H_2 - H_1$ هو مقدار له إشارة سالبة، وهذه الإشارة لا تعني أن الطاقة سالبة بل تدل على جهة انتشار الطاقة أي من المادة المتفاعلة إلى الوسط الخارجي. يدعى المقدار H_1 بالانتالبي للمواد المتفاعلة، ولما كنا نهتم بمقدار الطاقة الذي يتم تبادله مع الوسط الخارجي أي التغير في قيمة الانتالبي ΔH فليس مهماً معرفة قيمة H_1 و H_2 لكن الاهتمام ينصب على معرفة الفرق بينهما ΔH.

3-1-1 حرارة التفاعل (تغير الانتالبي) القياسية ΔH_r^o :

عندما تتفاعل مادة مع أخرى لإعطاء نواتج فإن قيمة ΔH تختلف باختلاف كمية المادة المتفاعلة ودرجة حرارتها وضغطها فيما لو كانت غازية، لذلك إذا كانت درجة الحرارة هي حرارة الغرفة $25C^o = 298K^o$ والضغط هو الضغط الجوي العادي (1 atm) ففي هذه الشروط القياسية (Standard Conditions) تدعى ΔH بحرارة التفاعل القياسية أو تغير الانتالبي القياسي للتفاعل ويرمز لها بـ ΔH_r^o وتعرف كما يلي:

"تغير الانتالبي القياسي لتفاعل هو التغير في المحتوى الحراري للتفاعل المدروس تحت الشروط القياسية".

3-1-2 حرارة الاحتراق القياسية ΔH_c^o :

إذا كانت المادة المتفاعلة هي مول واحد تحترق بالأكسجين لإعطاء نواتج في الشروط القياسية، فإن ΔH^o للتفاعل تدعى حرارة الاحتراق القياسية ويرمز لها بـ ΔH_c^o مثال ذلك احتراق الكحول حسب المعادلة:

$$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O \qquad \Delta H_r^o = \Delta H_c^o$$

3-1-3 حرارة التشكل القياسية ΔH_f^o :

وهي تغير الانتالبي عند تشكل جزيئة غرامية واحدة من مادة اعتباراً من عناصرها في الشروط القياسية. فالتفاعل التالي:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \qquad \Delta H_r^o$$

لا يمثل حرارة تشكل ولا حرارة احتراق قياسية لأن جزيئتين من الهيدروجين تحترقان لتشكيل جزيئتين من الماء. أما إذا قسمنا طرفي المعادلة على 2 فتصبح حرارة التفاعل مساويةً لحرارة الاحتراق للهيدروجين ومساويةً أيضاً لحرارة تشكل الماء أي:

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O \qquad \Delta H_r^o = \Delta H_c^o = \Delta H_f^o$$

3-2 قانون هس (Hess's Law):

"إن التغير في المحتوى الحراري بين حالتين ثابت ولا يتعلق بالطريق المتبع". يمكن تطبيق قانون هس بعدة أشكال منها جمع عدة معادلات بعد قلب بعضها أو ضربها بعدد إذا لزم الأمر حتى نحصل على المعادلة المطلوبة، أو الاستعانة بجداول حرارة تشكل المواد المتفاعلة والناتجة عن التفاعل حيث يكون:

$$\Delta H_r^o = \sum \Delta H_{f\ (\text{نواتج})} - \sum \Delta H_{f\ (\text{مواد متفاعلة})}$$

أما الطريقة العامة لتطبيق قانون هس فهي تحديد حالة I وحالة II والانتقال بينهما عن طريقين مختلفين حيث تتساوى مجموع قيم ΔH للطريق الأول مع مجموع ΔH للطريق الثاني. وكمثال على ذلك نحسب ΔH^o للتفاعل التالي:

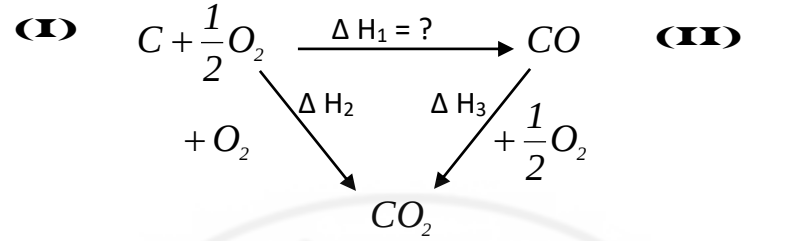
$$C_{(s)} + 1/2O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} \qquad \Delta H^o = ? = \Delta H_1^o$$

لا يمكن حساب ΔH للتفاعل بشكل مباشر لأن احتراق الفحم الكامل يعطي غاز CO_2، والاحتراق الناقص يعطي مزيجاً من $CO + CO_2$ لذلك نستعين بالتفاعلين المكنين:

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H_2^o = -393.5KJ$$

$$CO_{(g)} + 1/2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H_3^o = -283.5KJ$$

ولتطبيق قسانون هس نكتب:



ننتقل بين الحالة I والحالة II عن طريقين فنجد:

$$\Delta H_1^{\circ} = \Delta H_2^{\circ} - \Delta H_3^{\circ} = -110.5KJ$$

3-3 حساب ΔH_r° في تفاعلات المواد ذات الروابط المشتركة:

بما أن التفاعلات الكيميائية هي عملية انفكاك للروابط بين المواد المتفاعلة ثم تشكل روابط جديدة في المواد الناتجة عن التفاعل، فإن ΔH للتفاعل ما هي إلا محصلة الطاقة المقدمة للجزيئات المتفاعلة لفك الروابط (وبما أنها طاقة مقدمة للمواد فهي موجبة) والطاقة الناتجة عن ارتباط الذرات في المواد الناتجة (وبما أنها طاقة ناتجة فهي سالبة). الجدول التالي يعطي طاقة الروابط المشتركة مقدرة بالكيلو جول لكل مول.

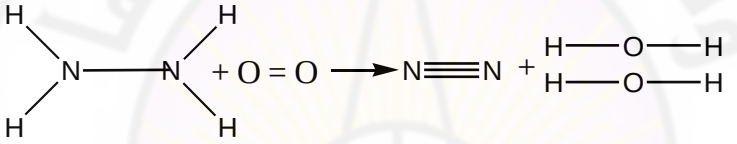
الرابطة	طاقة الارتباط KJ/mol	الرابطة	طاقة الارتباط KJ/mol	الرابطة	طاقة الارتباط KJ/mol
C-H	413	F-F	158	N-H	390
C-C	346	Cl-Cl	242	O-H	463
C=C	610	Br-Br	193	H-F	565
C-F	495	I-I	151	H-Cl	431
C-Cl	339	Si-Si	226	H-Br	365
C-Br	280	O-O	146	C-O	360
C-I	230	O=O	497	C=O	740
$C \equiv C$	835	N-N	163	H-H	436
C-N	305	$N \equiv N$	945		

جدول (1-3) طاقة الارتباط في الروابط المشتركة

تمكننا معرفة طاقة الارتباط من حساب الطاقة الحرارية للتفاعل نظرياً دون الحاجة إلى إجراء التفاعل، فمثلاً تستعمل مادة الهيدرازين N_2H_4 كوقود للصواريخ، فإذا كانت معادلة الاحتراق هي:

$$N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

فإن قيمة ΔH_r^o للتفاعل تحسب بسهولة بعد تحديد المروابط في المواد المتفاعلة والمواد الناتجة عن التفاعل، إذ يلزم كسر الروابط في المواد المتفاعلة وهذا يتطلب إعطاء طاقة يصطلح أنها موجبة، وتنتشر طاقة حرارية عند تشكل روابط جديدة في المواد الناتجة عن التفاعل ويصطلح أنها سالبة، وتكون المحصلة الجبرية هي حرارة التفاعل.



$1 \times$ N-N = 1×163 KJ	$1 \times$ N≡N =1×945
$4 \times$ N-H = 4×390 KJ	$4 \times$ O-H =4×463
$1 \times$ O=O = 1×497 KJ	
المجموع = 2220 KJ	المجموع = -2797 KJ

$$\Delta H_r^o = 2220 - 2797 = -573\,KJ$$

3-4 تغير الانتالبي وثبات المركبات:

عندما تكون ΔH لتفاعل ما سالبة، فهذا يعني أن المواد الناتجة عن التفاعل أكثر استقراراً من المواد المتفاعلة لأن محتواها من الطاقة يكون أقل من المحتوى الحراري للمواد المتفاعلة، أي أن هذا التفاعل هو التفاعل المفضل من الناحية القدرية، فمثلاً تفكك الماء الأكسجيني ناشر للحرارة.

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2O_2 \qquad \Delta H = -98KJ$$

بما أن ΔH سالب فهذا يعني أن الماء الأكسجيني يتفكك تلقائياً إلى ماء وأكسجين، أما التفاعل المعاكس بين الماء والأكسجين فلا يتم تلقائياً لأن ΔH للتفاعل المعاكس هي موجبة 98KJ +. بعض التفاعلات تكون مفضلة من الناحية القدروية لكنها قد تكون بطيئة جداً بحيث يبدو أن التفاعل لا يحصل، فيقال إن التفاعل ممكن قدروياً لكنه لا يتم حركياً.

3-5 تغير المحتوى الحراري والمركبات الشاردية:

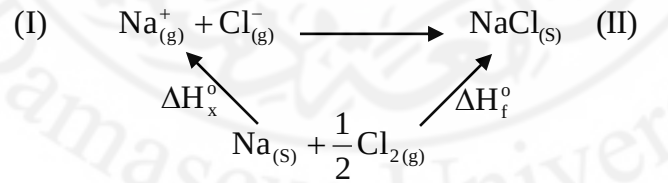
ورد معنا سابقاً أن الرابطة التي تجمع الشوارد مع بعضها في المركبات الشاردية هي الطاقة الشبكية ΔH_{latt} والمعادلة الممثلة لها في حالة كلور الصوديوم هي

$$Na^{+}_{(g)} + Cl^{-}_{(g)} \rightarrow NaCl_{(s)} \qquad \Delta H^{o}_{r} = \Delta H^{o}_{latt}$$

يتعذر قياس ΔH_{latt} مباشرة لذلك تحسب بشكل غير مباشر اعتماداً على قانون هس وعلى معرفة حرارة تشكل كلور الصوديوم ΔH^{o}_{f} التي يمكن قياسها تجريبياً باستخدام المسعر والذي تمثله المعادلة التالية:

$$Na_{(s)} + 1/2 Cl_{2(g)} \rightarrow NaCl_{(s)} \qquad \Delta H^{o}_{r} = \Delta H^{o}_{f}$$

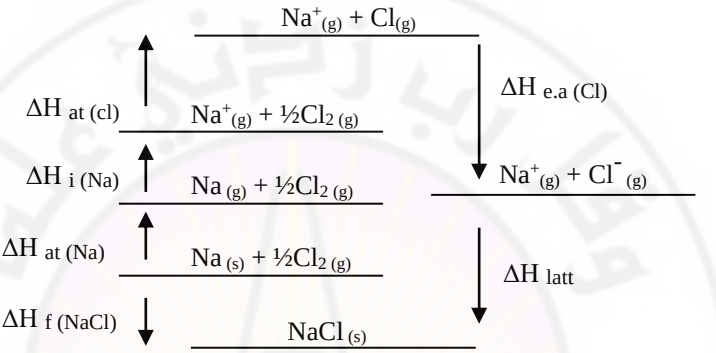
ولتطبيق قانون هس نضع المخطط التالي المتضمن الحالة البدائية والحالة النهائية:



طاقة الانتقال من I إلى II مباشرة هي ΔH^{o}_{latt}، وعن طريق غير مباشر هي $-\Delta H^{o}_{x} + \Delta H^{o}_{f}$ وبمساواة الطرفين نجد:

$$\Delta H^{o}_{latt} = -\Delta H^{o}_{x} + \Delta H^{o}_{f}$$

إن ΔH_x هي الطاقة اللازمة لتحويل ذرة غرامية من الصوديوم إلى شوارد غازية وتحويل نصف جزئية غرامية من غاز الكلور إلى شوارد غازية، ويمكن حساب قيمتها من الجداول المرجعية وفق طريقة بورن – هابر التالية:



ننتقل من أعلى مستوى للطاقة إلى أدنى مستوى عن طريقين مختلفين ثم نساوي بينهما:

$$\Delta H_{e.a(Cl)} + \Delta H_{latt} = -\Delta H_{at(Cl)} - \Delta H_{i(Na)} - \Delta H_{at(Na)} + \Delta H_{f(NaCl)}$$

بإعادة الترتيب نجد:

$$\Delta H_{latt} = -\left(\Delta H_{e.a(Cl)} + \Delta H_{i(Na)} + \Delta H_{at(Na)} + \Delta H_{at(Cl)}\right) + \Delta H_{f(NaCl)}$$

وبالمقارنة مع العلاقة السابقة نجد:

$$\Delta H_x = \Delta H_{e.a(Cl)} + \Delta H_{i(Na)} + \Delta H_{at(Na)} + \Delta H_{at(Cl)}$$

تحسب قيمة ΔH_x من الجداول المرجعية وتقاس ΔH_f تجريبياً ثم نعوض في العلاقة لحساب قيمة ΔH_{latt}.

6-3 الحرارة النوعية Specific heat :

تعرف الحرارة النوعية بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة وتقاس إما بالحريرة أو بالجول. الحريرة تساوي 4.184 جول. يظهر الجدول التالي قيم الحرارة النوعية لبعض المواد.

المادة	فحم غرافيت	نحاس	ذهب	حديد	غرانيت	كحول	ماء
الحرارة النوعية $J/g.c^o$	**0.71**	**0.387**	**0.129**	**0.449**	**0.803**	**2.45**	**4.180**

جدول (2-3) الحرارة النوعية لبعض المواد

يتضح من الجدول أنه لرفع درجة حرارة 1 غرام ماء درجة واحدة نحتاج إلى 4.180 جول، بينما نحتاج فقط إلى 0.449 جول لرفع درجة حرارة غرام واحد من الحديد درجة واحدة، يمكن النظر إلى الأمر من جانب آخر فنقول إنه عند تعرض غرام واحد من مواد مختلفة لمصدر حراري ولنفس الفترة الزمنية بحيث تمتص الكمية نفسها من الطاقة، فإذا ارتفعت درجة حرارة الماء درجة واحدة فإن الكحول ترتفع درجة حرارته بمقدار 1.7 درجة بينما ترتفع درجة حرارة الحديد 9.3 درجة والذهب 32.4 درجة والغرانيت 5.2 درجة.

وعلى العكس من ذلك فإن المواد تفقد كميات متفاوتة من الحرارة حتى تبرد بمقدار درجة واحدة، إن غراماً واحداً من الماء يصدر كمية كبيرة من الحرارة هي 4.184 جول عندما تنخفض درجة حرارته درجة مئوية واحدة، وهذا يفسر دفء المناطق الساحلية ليلاً. بينما لا يصدر غرام واحد من الحديد عند تبرده درجة واحدة إلا 0.449 جول.

3-7 السعة الحرارية Heat capacity:

غالباً لا تكون كتلة المادة التي تمتص أو تصدر حرارة غراماً واحداً، لذلك تستعمل السعة الحرارية لتحديد كمية الطاقة الحرارية الكلية الممتصة أو الصادرة لرفع درجة حرارة جسم كتلته m وحرارته النوعية c درجة مئوية واحدة.

الكتلة × الحرارة النوعية = السعة الحرارية

إن واحدة السعة الحرارية هي واحدة الحرارة النوعية × واحدة الكتلة أي:

$$\text{غرام} \times \frac{\text{جول}}{\text{غرام . درجة}} = \frac{\text{جول}}{\text{درجة}} \text{ أو } J/C^{o} \ .$$

إذا ارتفعت درجة حرارة جسم كتلته m مقدار Δt فإن السعة الحرارية تكون:

$$\text{السعة الحرارية} = \frac{\text{الطاقة الحرارية المتبادلة}}{\Delta t} = \frac{Q}{\Delta t}$$

$$Q = \text{السعة الحرارية} \times \Delta t$$

أو

$$Q = C \times m \times \Delta t$$

حيث: Q كمية الطاقة الحرارية المتبادلة بالحريرة أو الجول *(J)*.

C الحرارة النوعية $\left(J/C^{o}\right)$.

m كتلة الجسم *(g)*.

Δt التغير في درجة حرارة الجسم $\left(C^{o}\right)$.

السعة الحرارية الجزيئية: إذا كانت كتلة الجسم مساوية إلى جزيئة غرامية واحدة فإن السعة الحرارية عندئذٍ تسمى السعة الحرارية الجزيئية.

3-8 الترموديناميك:

وجدنا أن للأجسام طاقة داخلية تظهر عند التفاعلات الكيميائية، وهذه الطاقة هي مجموع الطاقة الحركية للجزيئات والطاقة الكامنة ويرمز لها بالرمز *(E)*، ولما كانت التفاعلات مرافقة بتبادل كمية من الطاقة فإذا نا نهتم بتغير الطاقة بين الحالتين النهائية والبدائية أي $\Delta E = E_2 - E_1$. إذا كان الشكل الحراري هو الشكل الوحيد للطاقة المتبادلة وقيمته = q فإن $\Delta E = q$ أما إذا كان هناك تغير في الحجم أو الضغط لمواد التفاعل فإن شكلاً آخر للطاقة يتم تبادله وهو ما يسمى بالعمل الميكانيكي المرافق للتفاعل ويرمز له بـ (W) ويمكن البرهان أن العمل المتبادل تحت ضغط ثابت يعطى بالعلاقة $W = P\Delta V$ حيث P هو الضغط و ΔV هو المتغير في الحجم، وتكون الطاقة الكلية:

$$\Delta E = q + W$$

تدعى العلاقة السابقة القانون الأول في الترموديناميك و ينص على أن الطاقة المتبادلة في تفاعل كيميائي هي مجموع الطاقة الحرارية المتبادلة والعمل.

تعرف الانتالبية بأنها مجموع الطاقة الداخلية و جداء الحجم في الضغط أي:

$$H = E + PV$$

ولما كنا مهتمين بتغير الانتالبي فتصبح العلاقة السابقة تحت ضغط ثابت

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

تدل العلاقة السابقة أن التفاعل الذي يجري في حجم ثابت (مسعر مغلق)يكون $\Delta V = 0$ أي: $\Delta H = \Delta E$

وهذا يعني أن تغير الطاقة يظهر بشكل حراري فقط هو ΔH. أما إذا كان التفاعل يجري تحت ضغط ثابت كأن يجري في أسطوانة مجهزة بمكبس يتحرك تحت الضغط الجوي، فإن الزيادة في الحجم ΔV تؤدي إلى اندفاع المكبس والقيام بعمل مقدم للوسط الخارجي قيمته $P\Delta V$ ويساوي الفرق بين ΔE و ΔH وعادةً يكون هذا الفرق صغيراً مقارنة بـ ΔH أو ΔE.

تظهر قيمة للمقدار $P\Delta V$ إذا كان التفاعل يتضمن غازات كأن تكون إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة عن التفاعل غازاً، وعندها لا يكون المقدار ΔV معدوماً أما إذا كان التفاعل لا يشمل استهلاك أو إنتاج غاز أو حتى إذا كان حجم الغاز المستهلك مساوياً لحجم الغاز المنتج فإن $\Delta V = 0$. فما هي قيمة المقدار $P\Delta V$ ؟ إذا استخدمنا علاقة قانون الغازات العام و هي:

$$PV = nRT$$

نجد أنه تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة يكون

$$P\Delta V = \Delta nRT$$

بالتعويض في العلاقة : $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$

نجد: $\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$

حيث Δn هي التغير في عدد الجزيئات الغرامية للمواد الغازية الناتجة عن التفاعل والداخلة في التفاعل، R = ثابت الغازات العام، T = درجة الحرارة المطلقة.

عند استعمال مسعر لقياس كمية الحرارة المنتشرة من تفاعل كيميائي فإن حجم المسعر ثابت، ويكون العمل المقدم للوسط الخارجي معدوماً أي $W=0$ لذلك فإن تغير الطاقة الداخلية يكون مساوياً لكمية الحرارة المنتشرة أي:

$$\Delta E = q + W = q + 0 = K(T_2 - T_1)$$

أو $$q = K\Delta t$$

حيث K ثابت يدعى ثابت المسعر ويمكن تحديد قيمته تجريبياً ومن ثم استعماله للحسابات اللاحقة.

إن قيمة ثابت الغازات R تتعلق بالواحدات المستعملة للضغط والحجم، فإذا كان الضغط بالجو (atm) والحجم بالليتر (L) فيمكن حساب قيمته بسهولة، فمن أجل جزيئة غرامية واحدة من غاز n=1 يكون حجمه في الدرجة $0C^o$ والضغط $1atm$ هو 22.4L فإذا عوضنا بعلاقة قانون الغازات العام نجد:

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1atm \times 22.4L}{1mol \times 273K^o} = 0.082 \frac{atm.L}{mol.K^o}$$

أما باستعمال الواحدات الدولية SI حيث يكون الضغط مقدراً بالباسكال والحجم بالمتر المكعب فإن قيمة R تكون

$$R = \frac{101325Nm^{-2} \times 0.0224m^3}{1mol \times 273K^o} = 8.31J/K^o.mol$$

يستعمل قانون الغازات العام $PV = nRT$ لحساب الكتلة المولية لمادة مجهولة إذا كان ممكناً تحويل المادة إلى بخار بالتسخين وتخفيف الضغط. فتؤخذ عينة m غراماً وتوضع في وعاء مفرغ من الهواء في الدرجة T ويقاس الحجم والضغط، ثم تعوض هذه القيم في العلاقة

$$PV = nRT = \frac{m}{M.W}RT$$

أو الكتلة المولية $= M.W = \frac{mRT}{PV}$

9-3 الانتروبي Entropy والتفاعلات التلقائية:

تتم بعض التفاعلات والتحولات في الطبيعة بشكل تلقائي، لكن بعضها الآخر لا يتم فما السبب وراء ذلك؟ من ناحية أولى وجدنا أن بعض التفاعلات مرافقة بإصدار طاقة حرارية للوسط الخارجي وهذا يعني أن طاقة نواتج التفاعل أقل من طاقة المواد المتفاعلة وهذا يجعلها أكثر استقراراً. إذاً يمكن القول إن التفاعل المفضل قدورياً هو التفاعل المرافق بتناقص في قيمة محتواه الحراري أي أن قيمة ΔH سالبة. لكن هذا لا يكفي للحكم على تفاعل ما إذا كان تلقائياً أم لا. فالملاحظ في الطبيعة أن كل تحول تلقائي يرافقه زيادة في العشوائية وعدم الانتظام، فإذا رميت بطاقات مرقمة بالتسلسل في صندوق فالناتج هو بطاقات متوضعة بشكل عشوائي، ولا نتوقع أبداً أن نرمي البطاقات المرتبة عشوائياً في صندوق آخر فنجدها مرتبة بالتسلسل. إذاً التحولات المفضلة في الطبيعة هي التحولات المرافقة في زيادة في العشوائية وعدم الانتظام. اقترح إدراج تابع ترموديناميكي جديد يدعى الانتروبي (S) يتناسب مع العشوائية.

يتناسب الانتروبي مع عدد الاحتمالات الممكنة لتوزع وحدات الطاقة الداخلية للجزيئات على عددها، فمثلاً لتوزيع 100 وحدة طاقة (كوانتا) على 10 جزيئات يكون عدد الاحتمالات الممكنة هو 10^{12} وعلى 100 جزيئة يصبح العدد 10^{60} احتمالاً، أما إذا أصبح عدد الكوانتا كبيراً جداً وعدد الجزيئات أيضاً كبيراً جداً فيصبح عدد الاحتمالات هائلاً لذلك يؤخذ لغاريتم ذلك العدد ويضرب برقم ثابت صغير جداً هو ثابت بولتزمان K والناتج هو ما يدعى بالانتروبي S وواحدته هي $\left(J/K^{o}.mol\right)$.

$$S = K \ln w = \text{الانتروبي}$$

حيث W = عدد احتمالات توزع الطاقة على الجزيئات.

K = ثابت بولتزمان $1.38\times10^{-23} J/K^{o}.mol$

تتغير قيمة الانتروبي بتغير درجة الحرارة، فعند تقديم طاقة حرارية لمادة فإن الطاقة الكلية تزداد ويصبح عدد احتمالات التوزع على الجزيئات أكبر، وبالتالي تزداد قيمة الانتروبي. ومن

ناحية أخرى عندما تزداد درجة الحرارة فإن الجزيئات تتحرك بسرعة أكبر فتزداد الحركة العشوائية وعدم الانتظام في المادة، لذلك تعطى قيم الانتروبي للمواد في شروط ثابتة هي الشروط القياسية في جداول مرجعية كما يظهر في الجدول التالي:

المادة	الانتروبي S° $J/mol.K^\circ$	المادة	الانتروبي S° $J/mol.K^\circ$
(ماس) فحم	2.4	H_2 (غاز)	130.6
Al (صلب)	28.3	HCl (غاز)	186.7
H_2O (جليد)	48	H_2SO_4 (سائل)	157
H_2O (سائل)	70	N_2 (غاز)	191.5
H_2O (بخار)	188.7	NH_3 (غاز)	192.5
$CaCO_3$ (صلب)	92.9	$NaCl$ (صلب)	72.4
(صلب) $Ca(OH)_2$	76.1	$NaOH$ (صلب)	64.2
Fe (صلب)	27	O_2 (غاز)	205
Fe_2O_3 (صلب)	90		

جدول (3-3) قيم الانتروبي القياسية لبعض المواد

يلاحظ أن قيم الانتروبي للمواد الصلبة هي قليلة نسبياً وهذا ينسجم مع كون جزيئات المادة الصلبة مقيدة الحركة وتقتصر حركتها على بعض الاهتزازات، أما إذا كانت بالحالة السائلة فإن الجزيئات تتحرك منزلقة على بعضها وإن بقيت متلاصقة، ومع ازدياد حركتها العشوائية نتوقع أن تزداد قيمة الانتروبي. وإذا تابعنا تسخين المادة وتحولت إلى بخار فإن الجزيئات تتحرك بسرعة أكبر مبتعدةً عن بعضها ولذلك تكون انتروبي المادة الغازية أكبر من انتروبي المادة بالحالة السائلة أو المنصهرة. إن انحلال قطعة سكر أو ملح في الماء يكون مرافقاً بزيادة في العشوائية لأن الجزيئات التي

كانت صلبة مقيدة الحركة أصبحت حرة الحركة في المحلول، ولذلك فالعملية مرافقة بزيادة في قيمة الانتروبي.

3-10 القانون الثاني في الترموديناميك:

وينص على أن أي تحول تلقائي يكون مرافقاً بزيادة في قيمة الانتروبي الكلية للمادة وما حولها، ففي بعض التحولات تنقص انتروبية المادة، لكن الزيادة في انتروبية ما يحيط بالمادة يكون أكبر من تناقص انتروبية المادة والمحصلة هي زيادة في إجمالي قيمة الانتروبي. إذا تم تبادل طاقة حرارية مع الوسط المحيط مقدارها ΔH بالدرجة T فإن تغير انتروبي المحيط يعطى بالعلاقة:

$$\Delta S_{\text{محيط}} = \frac{-\Delta H}{T}$$

ويكون التغير الكلي في الانتروبي للمادة وللوسط المحيط بها هو:

$$\Delta S_{\text{كلي}} = \Delta S_{\text{مادة}} + \Delta S_{\text{محيط}}$$

وبتبديل قيمة $\Delta S_{\text{محيط}}$ نجد:

$$\Delta S_{\text{كلي}} = \Delta S_{\text{مادة}} - \frac{\Delta H}{T}$$

بضرب الطرفين بـ $-T$ نجد:

$$-T\Delta S_{\text{كلي}} = \Delta H - T\Delta S_{\text{مادة}}$$

3-11 طاقة جيبس الحرة ΔG Gibbs Free Energy:

يدعى المقدار $-T\Delta S_{\text{كلي}}$ بتغير طاقة جيبس الحرة ويرمز له بـ ΔG° في الشروط القياسية، وتصبح العلاقة على الشكل:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

تعطى العلاقة السابقة طاقة جيبس الحرة بدلالة الانتالبي والانتروبي ودرجة الحرارة المطلقة. وينص قانون جيبس للطاقة الحرة على ما يلي: "في شروط ثابتة من الحرارة والضغط يكون التفاعل تلقائياً إذا كان التغير في طاقة جيبس الحرة ΔG سالباً. أما إذا كان موجباً فالتفاعل لا

يتم كما كتب بل التفاعل المعاكس هو ا لمذي يتم تلقائياً، وأ ما إذا كا نت $\Delta G = 0$ فالتفا عل في حالة توازن بين المواد المتفاعلة والناتجة عن التفاعل.

مثال محلول:

إن تحول ا لماء إلى جل يد هو تفا عل نا شر لل حرارة، قيـ مة ا لمتغير في الاند تالبي $\Delta H^{o} = -6010 J/mol$ لذلك يتوقع بداية أن الماء يجب أن يتحول إلى جليد لأن هذا يوا فق استقراراً أكبر، لكن هذا لا يتم في الدرجة العادية من ا لحرارة و هي $25C^{o}$ بل يمـكن أن يتم في در جات منخف ضة، عـ لل ذ لك إذا عل مت أن انترو بي الجل يد هو 48 وا لماء ال سائل هو 70 كيلوجول/مول.

الحل:

$$H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(\text{جليد})} \qquad \Delta H^{o} = -6010 J/mol$$

$$\Delta S^{o} = S^{o}_{(\text{جليد})} - S^{o}_{(L)} = 48 - 70 = -22 J/K.mol$$

$$\Delta G^{o} = \Delta H^{o} - T\Delta S^{o}$$

$$\Delta G^{o} = -6010 - 298(-22) = +546 J/mol$$

إن ΔG^{o} موجبة لذلك لا يتم تحول ا لماء ال سائل إلى جل يد في الدر جة $25C^{o}$. ولمعر فة الدرجة التي يبدأ بها التحول يكون الطور ال سائل متواز ناً مع ال طور ال صلب أي أن $\Delta G^{o} = 0$ وعليه تكون درجة الحرارة.

$$T = \frac{\Delta H^{o}}{\Delta S^{o}} = \frac{-6010}{-22} = 273.17K^{o} \approx 0C^{o}$$

لذلك يجب التبريد إلى دون الدرجة صفر مئوية للحصول عـلى جل يد، الدر جة $-10C^{o}$ مثلاً

$$\Delta G^{o} = -6010 - 263(-22) = -224 J/mol$$

بما أن ΔG^{o} سالبة فالتحول يكون تلقائياً بالدرجة $-10C^{o}$.

3-12 التفاعلات التلقائية وإشارة ΔH و ΔS

تدل العلاقة $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ على أن ΔG يمكن أن يكون موجباً أو سالباً حسب إشارة كل من ΔH و ΔS وحسب القيم العددية للحدين ΔH و $T\Delta S$ ونميز الحالات الأربع التالية:

1- إشارة الحدين متماثلة وموجبة: يكون التفاعل تلقائياً إذا كان $|T\Delta S| > |\Delta H|$ وغالباً لا يتحقق هذا الأمر إلا في درجات حرارة عالية حيث يكون الجداء $T\Delta S$ كبيراً.

2- إشارة الحدين متماثلة وسالبة: يكون التفاعل تلقائياً إذا كان $|\Delta H| > |T\Delta S|$ ويتحقق هذا الأمر غالباً في درجة حرارة منخفضة حيث يكون الجداء $T\Delta S$ صغيراً.

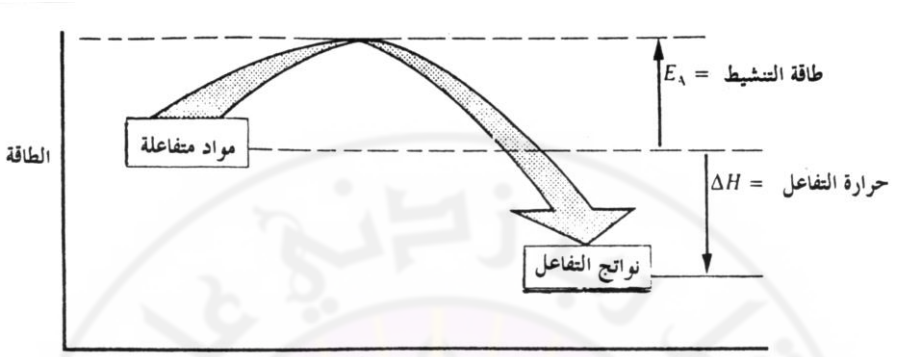
3- إشارة الحدين غير متماثلة: (ΔH موجب و ΔS سالب) وهذا يعني أن ΔG يكون موجباً دوماً والتفاعل غير ممكن في أية درجة من الحرارة.

4- إشارة الحدين غير متماثلة: (ΔH سالب و ΔS موجب) وهذا يعني أن ΔG يكون سالباً دوماً والتفاعل تلقائي دوماً في أية درجة حرارة.

3-13 طاقة جيبس الحرة وطاقة التنشيط:

من أجل بعض التفاعلات تكون ΔG سالبة ومع ذلك لا يتم التفاعل بشكل تلقائي بل يحتاج إلى دفعة تزوده ببعض الطاقة حتى يبدأ التفاعل، ومثال ذلك احتراق أنواع الوقود المختلفة، فإذا مزجنا بعض الغازولين بالأكسجين نتوقع أن يكون التفاعل بينهما تلقائياً لأن ΔH للاحتراق تكون سالبة كما أن ΔS موجبة وعليه فإن ΔG تكون سالبة في أية حرارة، لكن التفاعل لا يبدأ إلا إذا قدمنا له قدراً من الطاقة على شكل شرارة أو لهب فيبدأ التفاعل في الوجبة الأولى من الجزيئات التي تكون قد اكتسبت شيئاً من الطاقة، وتستفيد بقية الجزيئات من الطاقة المنتشرة من احتراق الدفعة الأولى من الجزيئات لاكتساب شيء من الطاقة حتى تبدأ بالتفاعل وهكذا ...

تسمى الطاقة الإضافية اللازمة لبدء التفاعل بطاقة التنشيط وتمثل على الشكل التالي:



الشكل (2-3) طاقة التنشيط في التفاعلات الكيميائية

3-14 طاقة جيبس الحرة والتفاعلات المتوازنة:

تعطى قيمة الطاقة الحرة في التفاعلات المتوازنة بالعلاقة التالية:

$$\Delta G^{o} = -RT\ln K$$

حيث R = ثابت الغازات العام

T = درجة الحرارة المطلقة

K = ثابت التوازن

ففي التفاعل المتوازن $A+B \leftrightarrow C+D$

يكون ثابت التوازن $K = \dfrac{[C]\,[D]}{[A]\,[B]}$

عند مزج المواد الأربع بتراكيز متساوية مع بعضها فالتفاعل يسير من اليسار إلى اليمين إذا كانت $K>1$ ويكون التفاعل تلقائياً لأن إشارة ΔG تكون سالبة، أما إذا كانت $K<1$ فإن أشارة ΔG تكون موجبة والتفاعل لا يكون تلقائياً كما كتب، بل التفاعل المعاكس هو الذي يتم بشكل تلقائي حيث يتفاعل C مع D لتشكيل A و B.

3-15 طاقة تشكل جيبس الحرة القياسية:

عند حساب قيمة ΔG^{o} من أجل تشكل جزيئة غرامية واحدة من مادة ابتداءً من عناصرها في الشروط القياسية وهي الدرجة $(25C^{o} = 298K^{o})$ والضغط الجوي العادي $(1atm)$ والتركيز $(1M)$ فإن ΔG^{o} تدعى طاقة تشكل جيبس الحرة القياسية ويرمز لها بالرمز ΔG_{f}^{o}. وتعطي الجداول المرجعية قيم هذه الطاقة في الشروط القياسية والجدول التالي يعطي قيم الطاقة لبعض المواد:

المادة	ΔG^{o} KJ/mol	المادة	ΔG^{o} KJ/mol
CO_2	-394.4	H_2SO_4	-689.9
CH_4	-50.79	$HCl(g)$	-95.27
CH_3OH	-166.2	$NH_{3(g)}$	-16.7
C_2H_2	+209	NO_2	+51.84
C_2H_4	+68.12	N_2O_4	98.28
C_2H_6	-32.9	$NaOH_{(s)}$	-382
C_2H_5OH	-174.8	$NaCl$	-384
$CaCO_3$	-1128.8	NH_4Cl	-203.9
CaO	-604.2	K_2SO_4	-1316.3
$Cl_{2(g)}$	0	Na_2SO_4	-1266.8
$Al_{(s)}$	0	$S_{(s)}$	0
$H_{2(g)}$	0	$SO_{2(g)}$	-300.4
Fe_2O_3	-741	$SO_{3(g)}$	-370.4
$H_2O(g)$	-228.6	HNO_3	-79.91
$H_2O(l)$	-237.2	$Ca(OH)_{2(s)}$	-896.76

الجدول (3-4) طاقة تشكل جيبس الحرة القياسية لبعض المواد

يلاحظ في الجدول أن قيمة ΔG_f^o لعنصر حر كما يوجد في الطبيعة يساوي الصفر. كما أن قيم ΔG_f^o لمعظم المركبات لها قيمة سالبة، وهذا يعني أن التفاعل التلقائي المفضل هو التفاعل الذي تتشكل فيه هذه المادة ابتداءً من عناصرها الطبيعية.

يمكن استخدام قيم ΔG_f^o لحساب قيمة ΔG^o لتفاعل ما باستخدام العلاقة التالية:

$$\Delta G^o = \sum \Delta G_f^o{}_{(\text{نواتج})} - \sum \Delta G_f^o{}_{(\text{مواد متفاعلة})}$$

مثال: ما هي قيمة ΔG^o للتفاعل الممثل لاحتراق الكحول حسب المعادلة التالية:

$$C_2H_5OH_{(l)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)}$$

الحل:

$$\Delta G^o = (2\Delta G^o_{f(CO_2)} + 3\Delta G^o_{f(H_2O)}) - (\Delta G^o_{f(C_2H_5OH)} + 3\Delta G^o_{f(O_2)})$$

بالتعويض من الجدول (4-3) نجد:

$$\Delta G^o = [2(-394.4) + 3(-228.6)] - [(-174.8) + 3(0)]$$

$$\Delta G^o = (-1474.6) - (-174.8) = -1299.8 \ KJ$$

القيمة السالبة لـ ΔG^o تعني أن عملية احتراق الكحول هي عملية تلقائية، فما أن تقدم طاقة التنشيط إلى المواد المتفاعلة حتى يبدأ التفاعل ويستمر حتى تتفاعل كل المواد. أما التفاعل المعاكس فإن قيمة ΔG^o له موجبة وتساوي $+1299.8 \ KJ$ والتفاعل لا يتم أبداً في هذا الاتجاه.

أسئلة ومسائل الفصل الثالث

1- احسب اعتماداً على قانون هس طاقة الرابطة $C-H$ في الميتان إذا علمت أن:

$$C_{(s)}+2H_{2(g)}\rightarrow CH_4 \qquad \Delta H_f^{\circ}=-75\,KJ$$
$$C_{(s)}\rightarrow C_{(g)} \qquad \Delta H_{at(c)}^{\circ}=715\,KJ$$
$$1/2H_{2(g)}\rightarrow H_{(g)} \qquad \Delta H_{at(H)}^{\circ}=218\,KJ$$

الجواب: $(415.5\ KJ)$

2- احسب حرارة تشكل الكحول الايتيلي C_2H_5OH اعتماداً على قانون هس إذا علمت أن:

$$\Delta H_{c(c)}^{\circ}=-393\ KJ/mol$$
$$\Delta H_{c(H_2)}^{\circ}=-286\ KJ/mol$$
$$\Delta H_{C(C_2H_5OH)}=-1368\ KJ/mol$$

الجواب: $(-276\ KJ)$

3- ارسم مخطط دورة بورن هابر للمركب الشاردي بروم البوتاسيوم KBr ثم احسب الطاقة الشبكية له مع العلم أن:

$$K_{(s)}+1/2Br_{2(l)}\rightarrow KBr_{(s)} \qquad \Delta H_f^{\circ}=-392\,KJ/mol$$
$$K_{(s)}\rightarrow K_{(g)} \qquad \Delta H_{at(K)}^{\circ}=90\,KJ/mol$$
$$K_{(g)}\rightarrow K_{(g)}^{+}+e^{-} \qquad \Delta H_{i(K)}^{\circ}=420\,KJ/mol$$
$$1/2Br_{2(l)}\rightarrow Br_{(g)} \qquad \Delta H_{at(Br)}^{\circ}=112\,KJ/mol$$
$$Br_{(g)}+e^{-}\rightarrow Br_{(g)}^{-} \qquad \Delta H_{e.a(Br)}^{\circ}=-342\,KJ/mol$$

الجواب: $(-672\ KJ)$

4– سخنت عينة من معدن كتلتها $(m=50g)$ إلى الدرجة $100C^{o}$ ثم غمست في 100 غرام من الماء حرارته $24C^{o}$. إذا كانت درجة حرارة المزيج النهائية $28C^{o}$ احسب ما يلي:

1– ما هي الطاقة التي امتصها الماء مقدرة بالجول.

2– ما هي الطاقة التي خسرها المعدن مقدرة بالجول.

3– ما هي السعة الحرارية لعينة المعدن.

4– ما هي الحرارة النوعية للمعدن.

5– إذا علمت أن:

$$8Mg_{(s)}+Mg(NO_3)_{2(s)}\rightarrow Mg_3N_{2(s)}+6MgO_{(s)} \qquad \Delta H_r^{o}=-3884\,KJ$$

$$Mg_3N_{2(s)}\rightarrow 3Mg_{(s)}+N_{2(g)} \qquad \Delta H_r^{o}=+463\,KJ$$

$$2MgO_{(s)}\rightarrow 2Mg_{(s)}+O_{2(g)} \qquad \Delta H_r^{o}=+1203\,KJ$$

احسب طاقة التشكل القياسية للمركب $Mg(NO_3)_{2(s)}$ مقدرةً بـ KJ/mol

الجواب: $(-188\ KJ/mol)$

6– عند احتراق عينة من الكحول الايتيلي C_2H_5OH كتلتها $5.026\ g$ في مسعر فإن درجة الحرارة ترتفع بمقدار $\Delta t=0.1738$ درجة مئوية .

والمطلوب حساب ما يلي عند احتراق جزيئة غرامية واحدة من الكحول:

1– ΔE

2– ΔH

علماً أن ثابت المسعر $K=2.046\times10^{5}\ cal/K^{o}$ والاحتراق يتم بالدرجة $25C^{o}$.

7– إن انحلال كلور الأمونيوم NH_4Cl في الماء هو تحول ماص للحرارة

$$NH_4Cl\rightarrow NH_4^{+}+Cl^{-} \qquad \Delta H_r^{o}=16\,KJ/mol$$

إذا كانت ΔG^{o} للتفاعل هي $-6.7\,KJ/mol$ فما هي قيمة ΔS^{o} لهذا التحول؟ وهل تتناسب إشارة ΔS مع التغير في العشوائية؟

8- المعادلة التالية تمثل انصهار معدن الألمنيوم

$$Al_{(s)} \rightarrow Al_{(l)} \qquad \Delta H_r^o = 10\,KJ/mol$$

إذا كانت $\Delta S^{o} = 9.5\,J/mol$ احسب درجة انصهار الألمنيوم.

الفصل الرابع
الكيمياء الكهربائية
Electro Chemistry

4-1- خلايا التحليل الكهربائي (Electrolytic Cells):

عندما يمر تيار كهربائي في مصهور مركب شاردي أو في محلول مائي لمركب شاردي فإن تفاعلاً كيميائياً يحدث في المركب. مثل هذه التفاعلات تدعى تفاعلات التحلل الكهربائي Electrolysis والجهاز الذي يتم فيه هذا التفاعل يدعى خلية تحلل كهربائي. مثال ذلك الخلية المستعملة لتفكيك مصهور كلور الصوديوم إلى معدن الصوديوم وغاز الكلور. أو لتحليل محلول مائي من كلور الصوديوم إلى غاز الهيدروجين وغاز الكلور.

4-1-1- حالة مصهور ملح كلور الصوديوم:

تتألف الخلية من وعاء يحوي مصهور كلور الصوديوم، و من مسريين خاملين كيميائياً لا يتفاعلان مع الكلور أو مع الصوديوم، ومن منبع للتيار الكهربائي المستمر يوصل قطبه الموجب بالمسرى الأول وقطبه السالب بالمسرى الآخر. تتوجه شوارد الصوديوم نحو القطب السالب (المهبط) وتعتدل بضم الكترونات إليها حسب المعادلة:

$$Na^+ + e^- \rightarrow Na$$

هذا التفاعل يمثل تفاعل إرجاع ويتم على المهبط، فكل مادة ترجع عندما تضم الكترونات. أما شوارد الكلور فإنها تتجه نحو القطب الموجب (المصعد) وتعتدل بالتخلي عن الكتروناتها الزائدة حسب المعادلة:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

هذا التفاعل هو تفاعل أكسدة و يتم على المصعد, فكل مادة تتأكسد عندما تفقد بعض الكتروناتها. إن تفاعل الخلية هو مجمل التحول الممثل للتفاعل الذي يتم على المهبط (إرجاع) والتفاعل الذي يتم المصعد (أكسدة). يدعى هذا التحول " تفاعل أكسدة ـ إرجاع أو Redox-

reaction"وتكتب المعادلة الممثلة له بجمع المعادلتين للتفاعلات الحاصلة على المهبط والمصعد بعد مساواة عدد الالكترونات إذا لزم الأمر بضرب إحدى المعادلتين بالعدد المناسب.

$$2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na$$
$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$
$$2Na^+ + 2Cl^- \rightarrow 2Na + Cl_2$$

4-1-2- حالة محلول مائي من كلور الصوديوم:

عند إجراء التحليل الكهربائي لمحلول مائي من كلور الصوديوم بدلاً من مصهور كلور الصوديوم تختلف التفاعلات الكيميائية, إذ ينطلق الهيدروجين عند المهبط بدلاً من الصوديوم , فوجود الماء حول المسريين يجعله عرضةً للأكسدة على المصعد وللإرجاع على المهبط حسب المعادلات التالية :

أكسدة على المصعد $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

إرجاع على المهبط $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

لذلك يتوقع أن ينطلق الأكسجين على المصعد و الهيدروجين على المهبط ولكن الواقع أعقد من ذلك لوجود شوارد الكلور والصوديوم في المحلول , فعلى المصعد يتنافس على الأكسدة كل من شوارد الكلور والماء, ومع أن التفاعل المفضل ترموديناميكاً هو أكسدة الماء وانطلاق الأكسجين إلا أن وجود شوارد الكلور بتركيز عالٍ نسبياً يجعل أكسدة شوارد الكلور مفضلاً وينطلق غاز الكلور بدلاً من الأكسجين. أما على المسرى الآخر فالتفاعل المفضل هو انطلاق غاز الهيدروجين.

4-1-3- المواد التي تتحرر على المساري:

لتبسيط الموضوع في معرفة المادة التي تتحرر على المسريين في المحاليل المائية يشار إلى أن المعادن التي تكون أقل نشاطاً من الهدروجين في السلسلة الكهركيميائية مثل النحاس والفضة تتحرر على المهبط ولا ينطلق الهيدروجين, أما شوارد المعادن الأكثر نشاطاً من الهيدروجين فإنها تبقى في المحلول وينطلق غاز الهيدروجين على المهبط. أما على المصعد فينطلق الأكسجين إذا كانت الشاردة

الـ سالبة هي الـ لمنترات NO_3^- أو الكبريـ تات SO_4^{2-} أو الفـ لور F^- (أو الكـ لور Cl^- بتراكـ يز منخفضة) أما إذا كانت الـ شاردة الـ سالبة هي الـ لمبروم Br^- أو الـ يود I^- (أو الكـ لور Cl^- بتراكـ يز مرتفعة) فإن هذه الـ شوارد تتـ حول إلى عنا صر تتـ حرر بـ شكل Br_2 أو I_2 أو Cl_2 . فإذا أجـ ريت عملية التحليل الكهربائي على محلول الـ ملح KNO_3 مثلاً فإن الهـ يدروجين ينطـ لق عـ لى الـ مهبط وينطلق الأكسجين على الـ صعد ,بينـ ما تبـ قى شوارد K^+ و NO_3^- في المحـ لول , لذلك ينـ ظر إلى العملية وكأنها تحليل لجزيئات الماء فقط إلى هيدروجين وأكسجين.

4-1-4- حساب كتلة المادة المتحررة على المساري:

إن كمية الكهرباء المستهلكة في عملية التحليل تحسب بسهولة من معرفة شدة التـ يار وز من مروره وبما أن مولاً واحداً من الالكترونات يعادل تقريباً 96500 كولوناً, فإن معرفة كمية الكهر باء المستهلكة تقودنا إلى معرفة عدد المولات من الإلكترونات التي تم تبادلها على المصعد أو على المهبط. وعليه تحسب كتلة المادة المتحررة بضرب عدد مولات المادة بالكتلة المولية لها. تجب الإ شارة إلى أن بعض الشوارد يحتاج إلى تبادل الكترون واحد للتعادل وبعضها يحتاج إلى أكثر من ذلك فينبـ غي أخذ

ذلك بعين الاعتبار كما تدل على ذلك العلاقة التالية :

$$\text{كتلة المادة المترسبة} = \frac{\text{كمية الكهرباء} \times \text{الكتلة المولية}}{96500 \times \text{عدد الالكترونات}}$$

مثال: كم غراماً من النحاس يترسب على المهبط عندما يمر في الخلية التي تحوي شوارد النـ حاس Cu^{2+} تيار شدته 2 أمبير مدة 20 دقيقة.

كمية الكهرباء المارة = $2 \times 20 \times 60 = 2400$ كولون

$$\text{كتلة النحاس المترسب} = \frac{64 \times 2400}{2 \times 96500} = 0.79 \text{ غرام}$$

4-2- تطبيقات التحليل الكهربائي:

لتفاعلات التحليل الكهربائي تطبيقات عملية عديدة مثل الطلي الغلفاني واستحصال بعض العناصر التي يصعب استحصالها بالطرق الكيميائية التقليدية وعملية تنقية بعض المعادن من الشوائب وغيرها.

4-2-1 الطلي الغلفاني:

وهو عملية طلاء معدن بمعدن آخر, فمثلاً لطلاء أدوات الطعام المعدنية بالفضة توصل الأداة بالقطب السالب (المهبط) لخلية التحليل الكهربائي , وتوصل قطعة من الفضة (المعدن المراد استعماله للطلاء) بالمصعد , ويجب أن يكون المحلول في الخلية هو أحد أملاح الفضة المنحلة مثل نترات الفضة $AgNO_3$. وعند مرور التيار فإن الفضة تنحل من المصعد وتترسب على المهبط.

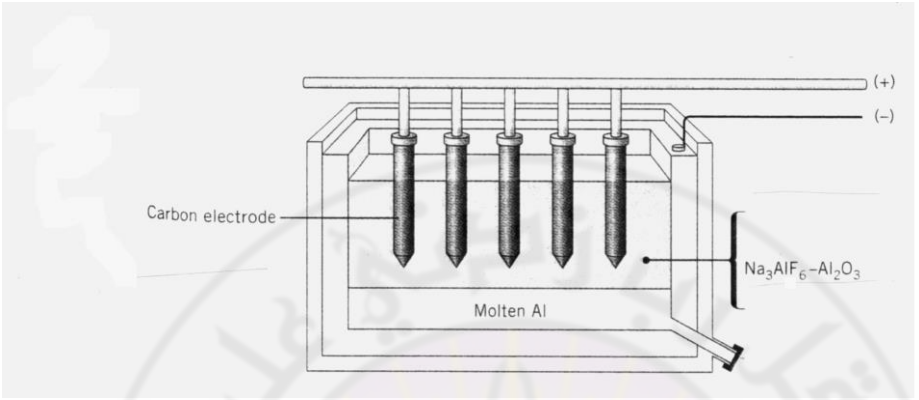
4-2-2- استحصال معدن الألمنيوم من التحليل الكهربائي لمصهور أكسيد الألمنيوم:

الصعوبة في هذه العملية هي ارتفاع درجة حرارة انصهار أكسيد الألمنيوم (نحو $2045C^o$) ويتم التغلب عليها باستعمال الكريوليت Na_3AlF_6 التي تساعد على خفض درجة الانصهار إلى نحو $950C^o$. يصنع المهبط من الغرافيت الذي يشكل بطانة لحوض التفاعل يتجمع فيه الألمنيوم المصهور, ويصنع المصعد من الغرافيت أيضاً بشكل قضبان ينطلق عليها الأكسجين , وتبين المعادلات التالية ما يحصل في عملية التحليل:

$$Al_2O_3 \xrightarrow{950C^o} 2Al^{3+} + 3O^{2-}$$

إرجاع على المهبط $\quad Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$

أكسدة على المصعد $\quad 2O^{2-} \rightarrow O_2$



الشكل **(1-4)** استحصال الألنيوم بطريقة التحليل الكهربائي

4-3- الخلايا الغلفانية Galvanic cells:

يتولد في هذا النوع من الخلايا تيار كهربائي نتيجة تفاعل كيميائي في الخلية وهذا ما يميزها عن خلايا التحليل الكهربائي التي تتم فيها تفاعلات كيميائية نتيجة مرور تيار كهربائي من مولد للتيار المستمر. إذا وضعنا سلكاً من النحاس في محلول نترات الفضة (محلول نترات الفضة عديم اللون) نلاحظ بعد فترة أن المحلول تلون بالأزرق دليل على وجود شوارد النحاس الناتجة عن انحلال جزء من السلك النحاسي, بينما يترسب جزء من الفضة على سلك النحاس ويظهر ذلك واضحاً من تغير لون النحاس. يمثل تفاعل الأكسدة والإرجاع الحاصل بالمعادلات التالية:

أكسدة النحاس $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

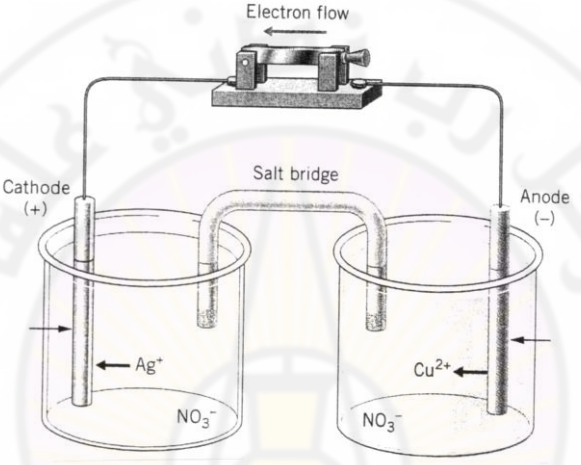
إرجاع شوارد الفضة $2Ag^+ + 2e^- \rightarrow 2Ag$

يدعى كل من التفاعلات المذكورة أعلاه بنصف تفاعل الخلية ويكون التفاعل الكلي هو مجموع نصفي تفاعل الخلية وهو

$$Cu + 2Ag^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag$$

إن نصف التفاعل الأول (أكسدة النحاس) يعطي الكترونات, بينما نصف التفاعل الثاني (إرجاع شوارد الفضة) يستهلك الكترونات. إذا فصلنا نصفي التفاعلين فإن عدد الالكترونات الحرة يزداد في الطرف الأول ويتناقص في الطرف الثاني, فإذا سمح للالكترونات بالانتقال عبر سلك ناقل فإنها تنتقل من الطرف الأول (النحاس) إلى الطرف الثاني (الفضة) وهذا ما يعرف بالتيار

الكهربائي, فالنحاس (وهو أكثر نشاطاً من الفضة) يكون القطب السالب, والفضة (الأقل نشاطاً) يكون القطب الموجب. لضمان استمرار مرور التيار فإن طرفي الخلية يجب أن يتصلا بجسم ناقل آخر لإغلاق الدارة وعادةً يستعمل جسر ملحي وهو أنبوب يحوي ملحاً شاردياً رطباً, ويصطلح أن جهة التيار هي عكس جهة انتقال الإلكترونات أي من الفضة إلى النحاس.



الشكل (2-4)

ملاحظة: تختلف الشحنات على المصعد في حالتي خلايا التحليل الكهربائي والخلايا الغلفانية، والجدول التالي يساعد في عدم الخلط بين الحالتين:

خلايا التحليل الكهربائي	الخلايا الغلفانية
1- مرور تيار كهربائي يؤدي إلى تفاعل كيميائي	1- تفاعل كيميائي يؤدي إلى نشوء تيار كهربائي
2- المهبط شحنته سالبة يتم عليه تفاعل إرجاع.	2- المهبط شحنته موجبة يتم عليه تفاعل إرجاع
3- المصعد شحنته موجبة يتم عليه تفاعل أكسدة.	3- المصعد شحنته سالبة يتم عليه تفاعل أكسدة.

الجدول (1-4) مقارنة بين خلايا التحليل الكهربائي والخلايا الغلفانية

تمثل الخلية المؤلفة من الفضة والنحاس كما يلي:

$$Cu_{(s)} / Cu^{2+}_{(aq)} \quad \| \quad Ag^{+}_{(aq)} / Ag_{(s)}$$

تطبيق: اكتب التفاعلات الكيميائية على المصعد والمهبط ثم التفاعل الكلي للخلية الغلفانية التالية:

$$Al_{(s)} / Al^{3+}_{(aq)} \quad \| \quad Pb^{2+}_{(aq)} / Pb_{(s)}$$

التفاعل على المصعد هو تفاعل أكسدة الألمنيوم

$$Al_{(s)} \rightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3e^{-}$$

التفاعل على المهبط هو تفاعل إرجاع شوارد الرصاص إلى رصاص

$$Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow Pb_{(s)}$$

نضرب المعادلة الأولى بـ 2 والمعادلة الثانية بـ 3 حتى يتساوى عدد الالكترونات في نصفي التفا عل ثم نجمع:

$$\begin{array}{l} Al_{(s)} \qquad\quad \rightarrow 2Al^{3+}_{(aq)} + 6e^{-} \\ \underline{3Pb^{2+}_{(aq)} + 6e^{-} \rightarrow 3Pb_{(s)}} \\ 2Al + 3Pb^{2+} \rightarrow 2Al^{3+} + 3Pb \end{array}$$

4-3-2- كمون الخلايا (E):

يدل كمون الخلية على قدرة الخلية على تمرير الإلكترونات في الـ سلك النا قل ا لمذي يـ صل المصعد بالمهبط ويقاس بالفولط والفولط يعبر عن كمـ ية الطا قة (مـ قدرة بالجول) المقد مة لـكل 1 كولون من الكهرباء. تتغير قيمة كمون الخلية بتغير كل من در جة ا لحرارة والتركـ يز والـ ضغط (في حال كون إحدى المواد في الخلية بالحالة الغازية)، لذلك تقاس قيم الكمون في شروط واحدة تدعى الشروط القياسية وهي الدرجة $25C^{o}$ والضغط 1 جو والتركـ يز 1M والكـ مون المـ قاس هو الكـ مون القياسي(E^{o}) Standard potential.

4-3-3- كمون الإرجاع القياسي:

"هو الكمون القياسي لنصف التفاعل الذي يمثل انضمام الكترون (أو أكثر) إلى شاردة أو إلى عنصر أو إلى مركب".

لا يمكن بالطبع قياس كمون إرجاع نصف خلية لوحده, فدوماً حتى يمر التيار يلزم ربط نصفي خلية مع بعضهما وما نقيسه هو فرق الكمونات. لذلك – ولإعطاء كمون الإرجاع القياسي قيماً عددية اصطلح على إعطاء كمون مسرى الهدروجين القياسي القيمة $E^{o}=0$ وبالتالي يكون كمون الخلية مساوياً كمون نصف الخلية المرتبطة بمسرى الهدروجين. يبين الجدول التالي كمون الإرجاع القياسي لبعض أنصاف التفاعلات:

نصف التفاعل	كمون الإرجاع القياسي E^{o} (فولط)
$F_2 + 2e^- \Leftrightarrow 2F^-$	2.87
$2HOCl + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Cl_2 + 2H_2O$	1.63
$Au^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Au$	1.42
$Cl_2 + 2e^- \Leftrightarrow 2Cl^-$	1.36
$Br_2 + 2e^- \Leftrightarrow 2Br^-$	1.07
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \Leftrightarrow NO + 2H_2O$	0.96
$Ag^+ + e^- \Leftrightarrow Ag$	0.80
$Fe^{3+} + e^- \Leftrightarrow Fe^{2+}$	0.77
$I_2 + 2e^- \Leftrightarrow 2I^-$	0.54
$Cu^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Cu$	0.34
$2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2$	0
$Sn^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Sn$	-0.14
$Ni^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Ni$	-0.25

$PbSO_4 + 2e^- \Leftrightarrow PbS + SO_4^{2-}$	-0.36
$Fe^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Fe$	-0.44
$Cr^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Cr$	-0.74
$Zn^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Zn$	-0.76
$2H_2O + 2e^- \Leftrightarrow H_2 + 2OH^-$	-0.83
$Al^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Al$	-1.66
$Mg^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Mg$	-2.37
$Na^+ + e^- \Leftrightarrow Na$	-2.71
$K^+ + e^- \Leftrightarrow K$	-2.92
$Li^+ + e^- \Leftrightarrow Li$	-3.05

الجدول (2-4)كمون الإرجاع القياسي

ملاحظة: إذا كتبت معادلة نصف التفاعل بشكل معكوس فإن إشارة E^o تتغير, فمثلاً في نصف التفاعل التالي يكون:

$$Li \Leftrightarrow Li^+ + e^- \quad E^o = +3.05V$$

4-3-4 اعتماداً على الجدول السابق يمكن حساب كمون خلية مؤلف من أي نصفي خلية, كما يمكن التنبؤ بإمكانية حصول تفاعل مؤلف من ضم نصفي خلية مع بعضهما.

1. نختار نصف التفاعل الأول ونكتب معادلته.
2. نعكس معادلة نصف التفاعل الثاني ونكتبها مع تغيير إشارة E^o.
3. عند اللزوم نضرب كل معادلة بعدد حتى يتساوى عدد الالكترونات في الطرفين (E^o تبقى كما هي ولا تضرب بأي عدد).
4. نجمع أنصاف التفاعلات للحصول على المعادلة النهائية.
5. نجمع قيم E^o للحصول على كمون الخلية الناتجة.

6. إذا كانت قيمة E^{o} للخلية موجبة فالتفاعل يتم كما كتب من اليسار إلى اليمين , أما إذا كانت سالبة فالتفاعل المعاكس هو الذي يتم.

7. إذا كانت $E^{o}=0$ فالتفاعل في حالة توازن وكل المواد تبقى كما هي في حالة توازن.

ملاحظة: إذا علمت المادة التي أرجعت والمادة المتي تأكسدت فإن كمون الخلية يمكن حسابه من العلاقة:

$E^{o}_{(\text{خلية})}$ = (كمون الإرجاع للمادة التي أرجعت) □ (كمون إرجاع للمادة التي تأكسدت)

مثال محلول: ما هو التفاعل التلقائي الذي يتم إذا أضيف الكلور Cl_2 والبروم Br_2 إلى محلول يحوي شوارد الكلور Cl^- وشوارد البروم Br^-؟

الحـــل:

نكتب نصف التفاعل الممثل لإرجاع كل من الكلور والبروم من الجدول:

$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^- \qquad E^{o}=1.36V$$

$$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^- \qquad E^{o}=1.07V$$

نلاحظ أن أحد التفاعلات يجب أن يكتب بشكل معكوس حتى نتمكن من حذف الالكترونات من الطرفين ولذلك فإن إشارة E^{o} ستتغير. كي يتم التفاعل بجمع نصفي التفاعلين يجب أن تكون إشارة E^{o} للخلية موجبة، لذلك فإن نصف التفاعل الثاني هو الذي يكتب بشكل معكوس:

$$\begin{array}{ll} Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^- & E^{o}=1.36V \\ 2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^- & E^{o}=-1.07V \\ \hline Cl_2 + 2Br^- \rightarrow 2Cl^- + Br_2 & E^{o}=0.29V \end{array}$$

بما أن E^{o} للخلية موجب فالكلور يمكنه أن يؤكسد شاردة المبروم إلى بروم حر. أما لو عكسنا نصف التفاعل الأول وجمعنا نصفي التفاعلين نجد:

$$\begin{array}{ll} 2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- & E^{o}=-1.36V \\ Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^- & E^{o}=1.07V \\ \hline 2Cl^- + Br_2 \rightarrow Cl_2 + 2Br^- & E^{o}=-0.29 \end{array}$$

بما أن E^{o} سالبة فإن البروم لا يستطيع أكسدة شاردة الكلور إلى كلور حر.

طريقة أخرى للحل: لمعرفة إذا كان الكلور يتأكسد أم البروم نحسب E^{o} للخلية في الحالتين من التعويض في العلاقة:

$E^{o}_{(\text{خلية})}$ = (كمون إرجاع للمادة التي أرجعت) □ (كمون الإرجاع للمادة التي تأكسدت)

حالة (I): إذا كان الكلور هو المادة التي تأكسدت والبروم هو المادة التي أرجعت فإن:

$$E^{o}_{(\text{خلية})} = 1.07 - 1.36 = -0.29V$$

فالتفاعل لا يتم لأن E^{o} سالبة، فلننتقل إلى الحالة الثانية.

حالة (II) الكلور هو المادة التي أرجعت والبروم هو المادة التي تأكسدت:

$$E^{o} = 1.36 - 1.07 = +0.29V$$

هذا التفاعل ممكن لأن E^{o} موجبة وأنصاف التفاعلات وتفاعل الخلية هي:

$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$$

$$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$$

$$Cl_2 + 2Br^- \rightarrow 2Cl^- + Br_2$$

4-4- كمون الخلايا وطاقة جيبس:

تعطى قيمة التغير في طاقة جيبس الحرة القياسية ΔG^{o} في الخلايا الغلفانية بالعلاقة التالية:

$$\Delta G^{o} = -n\,F\,E^{o}$$

حيث: n = عدد الالكترونات التي تفقدها المادة المتأكسدة أو التي تكتسبها المادة التي أرجعت.

F = ثابت فارادي ويساوي 9.65×10^{4} كولون.

E^{o} = كمون الخلية القياسي.

إذا قدرت E^{o} بالفولط فإن واحدة ΔG^{o} تكون بالجول. وجدنا سابقاً إذا كانت E^{o} موجبة فالتفاعل يكون تلقائياً وتكون إشارة ΔG^{o} سالبة وهذا محقق في العلاقة.

4-5- كمون الخلايا وثابت توازن التفاعل:

وجدنا أن: $\Delta G^{o} = -n\,F\,E^{o}$

ووجدنا في الفصل السابق أن طاقة جيبس الحرة في التفاعلات المتوازنة تعطى بالعلاقة:

$$\Delta G^{o} = -RT \ln K_c$$

وبمساواة الطرفين نجد:

$$n\,F\,E^{o} = RT \ln K_c$$

أو:

$$E^{o} = \frac{RT}{nF} \ln K_c$$

حتى يكون تفاعل الخلية ممكناً يجب أن تكون E^{o} موجبة وهذا يتطلب أن يكون ثابت التوازن K_c أكبر من الواحد.

4-6- كمون الخلايا وتراكيز المحاليل (قانون نرنست):

إن قيمة E^{o} القياسية تعني أن الحرارة هي $25C^{o}$ والتركيز هو $1M$. فإذا تغير تركيز المحلول فإن قيمة E^{o} تختلف قليلاً ويزداد الاختلاف بابتعاد التركيز عن $1M$ فإذا انخفض تركيز شاردة النحاس في نصف الخلية

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu \qquad E^{o} = 0.34V$$

من $1M$ إلى $0.1M$ فإن كمون الخلية يقل بمقدار $0.03V$ ويصبح $0.31V$، وإذا تناقص التركيز إلى $0.01M$ فيقل الكمون بمقدار $0.03V$ أيضاً ويصبح $0.28V$ وهكذا كل تناقص في التركيز بمقدار $\frac{1}{10}$ يقابله تناقص ثابت في الكمون هو $0.03V$ أي أن العلاقة بين الكمون والتركيز هي علاقة لغاريتمية. صاغ العالم نرنست هذه العلاقة على الشكل التالي:

$$E = E^{o} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{المادة المؤكسَدة}]^{a}}{[\text{المادة المرجَعة}]^{b}}$$

حيث:

R = ثابت الغازات.

F = ثابت فارادي.

T = درجة الحرارة المطلقة.

n = عدد مولات الالكترونات المتبادلة في عملية الأكسدة والإرجاع.

a = أمثال المادة التي تتأكسد.

b = أمثال المادة التي أرجعت.

مثال محلول: احسب الكمون القياسي للخلية التي أنصاف تفاعلاتها هي:

$$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni \qquad E^o = -0.25V$$

$$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr \qquad E^o = -0.74V$$

ثم احسب كمون الخلية إذا أصبحت تراكيز الشوارد فيها كما يلي:

$$\left[Cr^{3+}\right] = 2\times10^{-3}M \quad ، \quad \left[Ni^{2+}\right] = 10^{-4}M$$

الحـــل:

حتى يكون E^o للخلية موجباً يجب أن يتأكسد الكروم وأن يرجع النيكل فتصبح أنصاف التفاعلات بعد ضرب المادة التي أرجعت بـ 3 والمادة التي تأكسدت بـ 2:

$$3Ni^{2+} + 6e^- \rightarrow 3Ni \qquad E^o = -0.25V$$

$$2Cr \rightarrow 2Cr^{3+} + 6e^- \qquad E^o = 0.74V$$

$$3Ni^{2+} + 2Cr \rightarrow 3Ni + 2Cr^{3+} \qquad E^o = 0.49V$$

عند تغير التراكيز يصبح كمون الخلية:

$$E = E^o - \frac{RT}{nF}\ln\frac{\left[Cr^{3+}\right]^2}{\left[Ni^{2+}\right]^3}$$

$$E = 0.49 - \frac{8.314\times298}{6\times96500}\ln\frac{(2\times10^{-3})^2}{(1\times10^{-4})^3}$$

$$E = 0.49 - 4.2\times10^{-3}\ln\frac{4\times10^{-6}}{10^{-12}} = 0.42V$$

يمكن استخدام معادلة نرنست لمعرفة تركيز شاردة معدنية في محلول مائي، وذلك من خلال تشكيل خلية من الشاردة المذكورة ومسرى من المعدن نفسه يوصل بنصف خلية أخرى من معدن آخر مغموس في محلول للمعدن بتركيز معلوم، ثم قياس كمون الخلية والتعويض في معادلة نرنست على اعتبار أن E^{o} للخلية معلوم، فيكون المجهول الوحيد هو تركيز الشاردة المطلوبة. ويمكن بهذه الطريقة قياس تراكيز صغيرة تصل إلى $10^{-6}M$.

أسئلة حول الفصل الرابع

1- كم مولاً من شاردة الكروم Cr^{3+} يمكن إرجاعها إلى معدن الكروم بكمية الكهرباء نفسها ا لمتي يمكنها أن تنتج $12g$ من الفضة من محلول نترات الفضة $AgNO_3$.

الجواب: $(0.037\ \text{mol})$

2- اكتب المعادلات الممثلة لنصف التفاعلات في الخلايا التالية ثم وازن معادلة التفاعل:

a) $Cd_{(s)} / Cd^{2+}_{(aq)} \quad \| \quad Au^{3+}_{(aq)} / Au_{(s)}$

b) $Fe_{(s)} / Fe^{3+}_{(aq)} \quad \| \quad Br_2(\lambda) rB\text{و}^{-}_{(aq)} / Pt_{(s)}$

3- اكتب تمثيلاً للخلية الغلفانية التي تتم فيها التفاعلات التالية:

a) $Cd^{2+}_{(aq)} + Fe_{(s)} \rightarrow Cd_{(s)} + Fe^{2+}_{(aq)}$

b) $Au^{3+}_{(aq)} + 3Ag_{(s)} \rightarrow Au_{(s)} + 3Ag^{+}_{(aq)}$

4- حدد فيما إذا كانت التفاعلات التالية تلقائية أم لا مستعيناً بالجدول (2-4)

a) $2Au^{3+} + 6I^{-} \rightarrow 3I_2 + 2Au$

b) $3Fe^{2+} + 2NO + 4H_2O \rightarrow 3Fe + 2NO_3^{-} + 8H^{+}$

c) $3Ca + 2Cr^{3+} \rightarrow 2Cr + 3Ca^{2+}$

5- اكتب تمثيلاً صحيحاً للخلية مستخدماً الأزواج التالية من أنصاف التفاعلات مستعيناً بالجدول (2-4) ثم اكتب معادلة التفاعل واحسب كمون الخلية:

a) $Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow Ni_{(s)}$

$Mg^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Mg_{(s)}$

b) $Fe^{3+}_{(aq)} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)}$

$Ag^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightarrow Ag_{(s)}$

6- احسب ΔG° للتفاعل التالي كما كتب مستعيناً بالجدول (2-4)، هل التفاعل ممكن؟

$$2Br^{-} + I_2 \rightarrow 2I^{-} + Br_2$$

7- في الجملة المتوازنة

$$2AgI + Sn \Leftrightarrow Sn^{2+} + 2Ag + 2I^{-}$$

احسب K_c لتفاعل متزن في درجة $25C_o$ إذا علمت أن كمون الخلية القياسي $E^o = -0.015V$

الجواب: $(K_c = 0.31)$

8- خلية غلفانية يتم فيها التفاعل التالي:

$$Mg_{(s)} + Cd^{2+}_{(aq)} \rightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + Cd_{(s)} \qquad E^o = 1.97V$$

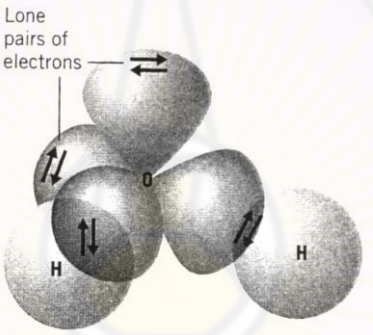
عند غمس مسرى من المغنيزيوم في محلول يحوي شوارد مغنيزيوم تركيزها $1M$، وغمس مسرى من الكادميوم في محلول مجهول التركيز من شوارد الكادميوم يكون كمون الخلية $1.54V$. ما هو تركيز شوارد المغنيزيوم في المحلول؟

الجواب: $(3\times10^{-15}M)$

الفصل الخامس
الماء ومحاليل الحموض والأسس والأملاح

5-1: المـاء:

تتألف جزيئة الماء من ذرتي هيدروجين ترتبط كل واحدة برابطة مشتركة مع ذرة أكسجين مركزية وتشكل ذرات الهيدروجين مع الأكسجين زاوية مقدارها 104.5^{o} ويعزى ذلك إلى وجود زوجين من الالكترونات المنفردة حول ذرة الأكسجين بالإضافة إلى المزوجين المرابطين بين الهيدروجين والأكسجين.



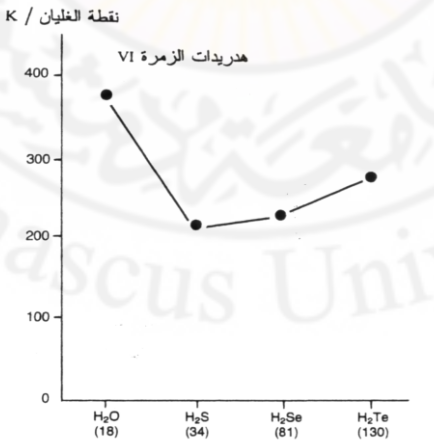
الشكل (1-5) جزيئة الماء

يتوقع أن تكون ذرة الأكسجين في مركز رباعي الوجوه تتوجه فيه الأزواج الالكترونية الأربعة إلى رؤوس رباعي الوجوه وهذا يقتضي أن تكون الزاوية $H-O-H$ 109^{o} في رباعي الوجوه المنتظم، لكن بسبب كون التدافع بين أزواج الالكترونات الحرة أكبر من التدافع بين أزواج الالكترونات الرابطة فإن الزاوية تقل وتصبح 104.5^{o}. ينتج عن ذلك اكتساب جزيئات الماء قطبية عالية تجعله محلاً جيداً لكثير من المركبات الشاردية والمركبات التي يمكن أن تشكل مع الماء روابط هيدروجينية كالكحول والسكر. تدل الدراسات بأشعة X للجليد إلى توضع جزيئات الماء بشكل منتظم حيث تتوضع كل جزيئة ماء في مركز رباعي الوجوه، وترتبط مع أربعة جزيئات ماء أخرى، تتوضع كل منها في رأس من رؤوس رباعي الوجوه، بروابط هيدروجينية. تكون المسافة بين ذرات الأكسجين المتجاورة $2.76A^{o}$ انغستروماً وهذه المسافة أكبر قليلاً من المسافة المماثلة في حالة الماء

السائل، لذلك يزداد حجم الماء عندما يتحول إلى جليد، وتصل هذه الزيادة إلى نحو 10% عند انخفاض درجة الحرارة إلى $(-10C^{o})$ وهذا يسبب مشاكل كبيرة في أنابيب نقل المياه إذ تكون عرضة للتشقق، كما يمكن أن تتعرض المنشآت الخرسانية (الإسمنتية) إلى نوع من التآكل يعرف باسم التآكل بفعل الصقيع، حيث يؤدي تجمد الماء وتمدده بشكل متكرر في مسامات الخرسانة إلى اجهادات داخلية تضعف مقاومة الخرسانة.

2-5 الصفات الفيزيائية للماء:

الماء سائل شفاف عديم الرائحة واللون إذا كان نقياً، درجة تجمده هي $0C^{o}$ وغليانه $100C^{o}$ تحت الضغط الجوي النظامي. عند مقارنة الماء مع المركبات الهيدروجينية لبقية العناصر في الفصيلة السادسة التي يقع فيها الأكسجين وهي H_2Te ، H_2Se ، H_2S ، نجد أن الماء فقط هو سائل في الدرجة العادية من الحرارة بينما بقية المركبات تكون غازات، وسبب ذلك وجود روابط هيدروجينية قوية في الماء بينما تكون الروابط الهيدروجينية ضعيفة في بقية المركبات. تزداد درجات الغليان تدريجياً من H_2S إلى H_2Se إلى H_2Te بسبب زيادة قوى فاندرفالس كما يتضح من الشكل التالي:



الشكل (2-5) درجات الغليان للمركبات الهيدروجينية لعناصر الفصيلة السادسة

لا ينقل الماء المقطر النقي التيار الكهربائي لأن تشرده ضعيف جداً إذ تتشرد جزيئة وا حدة من بضعة ملايين من الجزيئات، لذلك تكون الناقلية معدومة عملياً، لكن الماء الطبيعي الذي يحوي أملاحاً شاردية منحلة يكون ناقلاً للتيار الكهربائي. يمكن أن يغلي الماء بدرجات حرارة أ قل من $100C^{o}$ تحت ضغط مخفف، كما يمكن أن يغلي بدرجات حرارة أعلى من $100C^{o}$ تحت ضغط مرتفع أكبر من الضغط الجوي النظامي.

5-3 الصفات الكيميائية للماء:

للماء فعالية كيميائية بسبب قطبيته تمكنه من التفاعل مع عدد كبير من العناصر والمركبات، إذ يتفاعل مع معظم المعادن ومع معظم اللا معادن (عدا الغازات الخاملة)، كما يتفاعل مع عدد كبير من المركبات كالأكاسيد المعدنية واللا معدنية والهيدريدات والأملاح

5-4 تفاعل الماء مع العناصر:

ندرس فيما يلي الإطار العام لتفاعل الماء مع العناصر حسب موقعها في الجدول المدوري حين ننتقل من يسار الجدول إلى يمينه, ففي أقصى اليسار (فصيلة المعادن القلوية) يكون تفاعل الماء مع هذه العناصر سريعاً وعنيفاً وتتشكل ماءات المعدن القلوية القوية وينطلق غاز الهيدروجين.

$$2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2$$

وبالانتقال يميناً إلى الفصيلة الثانية يصبح التفاعل أقل حدة ويعطي نواتج أقل قلوية ويلاحظ أن تفاعل الماء مع عناصر هذه الفصيلة يكون أسهل وأسرع كلما اتجهنا في هذه الفصيلة نحو الأسفل، فالبور في أعلى الفصيلة لا يتفاعل مع الماء لأن بنيته ذرية ضخمة، يليه المغنيزيوم الذي يتفاعل مع الماء بحرارة عالية، يليه الكالسيوم والسترونسيوم والباريوم التي تتفاعل مع الماء البارد مشكلةً ماءات المعدن. وبالانتقال إلى اليمين نحو وسط الجدول يصبح التفاعل مع الماء أكثر صعوبة أو لا يتفاعل، كما تقل الصفة القلوية للنواتج وتبدأ الصفة الحمضية الضعيفة بالظهور، فالفحم (في الفصيلة الرابعة) لا يتفاعل مع الماء البارد، لكن بخار الماء يتفاعل مع الفحم الساخن مشكلاً أول أكسيد الفحم والهيدروجين.

$$C + H_2O \xrightarrow{\Delta} CO + H_2$$

أما الفوسفور (في الفصيلة الخامسة) فيتفاعل مع الماء بالتسخين مشكلاً الحمض الفو سفوري حسب المعادلة:

$$2P + 6H_2O \rightarrow 2H_3PO_3 + 3H_2$$

ومع الانتقال مجدداً إلى يمين الجدول (الفصيلتين السادسة والسابعة) يصبح التفا عل أ سرع وقد يتم دون تسخين ويكون الناتج أشد حموضة، فالفلور يستطيع بسبب كهرسلبيته العالية ان تزاع الهيدروجين من الماء وإطلاق الأكسجين حسب المعادلة:

$$2F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + O_2$$

أما الكلور فيتفاعل مع الماء مشكلاً HCl بالإ ضافة إلى حمض تحت كلور يت $HOCl$ وهي مادة مؤكسدة قاصرة مزيلة للألوان بسبب تفككها معطيةً الأكسجين حسب المعادلات التالية:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HOCl$$

$$2HOCl \rightarrow 2HCl + O_2$$

أما عناصر الفصيلة الثامنة (الغازات الخاملة) فلا تتفاعل مع الماء، وكذلك المعادن التي تقع أسفل الهيدروجين في السل سلة الكهركيميائ ية كا لذهب والذ حاس والف ضة لا تتفا عل مع ا لماء في الدرجة العادية ولا في درجات حرارة عالية.

5-5 تفاعل الماء مع المركبات:

يختلف تفاعل الماء مع المركبات بحسب موقع العنصر المشكل للمركب في الجدول الدوري، وندرس فيما يلي الإطار العام لتفاعل الماء مع أنواع مختلفة من المرك بات كالأكا سيد والهيدر يدات والأملاح.

5-5-1 تفاعل الماء مع أكاسيد العناصر:

هنا أيضاً يكون الإطار العام مشابهاً لتفاعل الماء مع العناصر، حيث تتفاعل أكاسيد العناصر الواقعة على يسار الجدول الدوري بسرعة وعنف مع الماء بالدر جة العاد ية م شكلةً ماءات المعدن القوية.

مثال ذلك تفاعل معدن الليثيوم مع الماء

$$Li_2O + H_2O \rightarrow 2LiOH$$

وكلما اتجهنا نحو اليمين تقل سرعة التفاعل وحدته وتتشكل ماءات المعدن الأقل قلوية مثل تفاعل أكسيد الكالسيوم (الكلس الحي) مع الماء.

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

وباستمرار الانتقال إلى اليمين يصبح التفاعل بطيئاً وتضعف الصفة القلوية للنواتج وتبدأ الصفة الحمضية الضعيفة بالظهور مثل تفاعل CO_2 مع الماء.

$$CO_2 + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3$$

ومع الانتقال مجدداً إلى اليمين، تتفاعل أكاسيد العناصر مع الماء بسرعة أكبر ويكون الناتج أكثر حموضة مثل حمض الآزوت وحمض الكبريت وحمض كلور الماء كما في التفاعلات التالية:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

$$N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$$

5-5-2 تفاعل الماء مع الهيدريدات:

تتفاعل الهيدريدات مع الماء بحسب موقع العنصر المشكل للهيدريد في الجدول المدوري أيضاً. فهيدريدات العناصر الواقعة أقصى اليسار تتفاعل بسرعة مع الماء مطلقة غاز الهيدروجين ومشكلةً محلولاً قلوياً قوياً، مثال ذلك تفاعل هدريد الصوديوم NaH مع الماء.

$$NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$$

وبالتوجه نحو اليمين يصبح الناتج أقل قلوية مع انطلاق الهيدروجين، مثال ذلك تفاعل هيدريد المغنيزيوم MgH_2 مع الماء:

$$MgH_2 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2H_2$$

وفي أواسط الجدول إما أن يتفاعل الهيدريد مع الماء لإعطاء ناتج ضعيف القلوية مثل NH_3 أو ضعيف الحموضة H_2S أو قد لا يتفاعل مثل CH_4 كما في المعادلات التالية:

$$NH_3 + H_2O \Leftrightarrow NH_4OH \qquad \text{(قلوي ضعيف)}$$

$$H_2S + H_2O \Leftrightarrow H_3^+O + HS^-$$ (حمضي ضعيف)

$$CH_4 + H_2O \rightarrow$$ لا يوجد تفاعل

وبالإنتقال الى أقصى اليمين (الفصيلة السابعة) فإن الهيدريدات تتفاعل مع الماء مشكلةً حموضاً قوية مثل HCl.

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

5-5-3 تفاعل الماء مع الأملاح:

عندما ينحل أحد الأملاح في الماء فإنه يتحول إلى شوارد مميهة ،ويصبح الوسط المائي إما معتدلاً أو حمضياً أو قلوياً وذلك حسب تفاعلات الحلمهة وهي التفاعلات المتي يمكن أن تحدث بين الشوارد المكونة للملح وبين الشوارد الناتجة عن تشرد الماء وهي شوارد الهيدرونيوم و شوارد الماءات. فملح كلور الصوديوم مثلاً ينحل في الماء بسهولة ويكون ناتج الانحلال معتدلاً لأن الملح $NaCl$ هو ملح معتدل مصدره ماءات قوية $NaOH$ وحمض قوي HCl.

$$NaCl_{(s)} \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

أما الملح $AlCl_3$ فينحل في الماء مشكلاً ناتجاً حمضياً لأن الملح $AlCl_3$ هو ملح حمضي ناتج من حمض قوي HCl وأساس ضعيف هو $Al(OH)_3$.

$$AlCl_3 + 6H_2O \rightarrow [Al(H_2O)_5OH]^{2+}.2Cl^- + HCl$$

تشكل شاردة الألمنيوم معقداً مع جزئيات الماء و شاردة الماءات بسبب الكثافة الكهربائية العالية لشاردة الألمنيوم مما يجعل الوسط حمضياً. أما الملح Na_2CO_3 فينحل في الماء مشكلاً محلولاً قلوياً لأنه ناتج من حمض ضعيف هو H_2CO_3 وأساس قوي $NaOH$.

$$Na_2CO_3 + 2H_2O \rightarrow 2Na^+ + 2OH^- + H_2CO_3$$

ينتج عن التفاعل ماءات الصوديوم التي تتشرد كلياً وحمض الكربون ضعيف التشرد.

لمعرفة الأملاح المنحلة وغير المنحلة نورد بعض القواعد العامة التالية :

1- جميع أملاح النترات منحلة.

2- جميع أملاح الهالوجينات منحلة عدا أملاح الفضة والرصاص والزئبقي.

3- جميع أملاح الكبريتات منحلة عدا أملاح الباريوم والسترونسيوم والكالسيوم والرصاص والفضة.

4- جميع أملاح الكربونات غير منحلة عدا كربونات المعادن القلوية (معادن الفصيلة الأولى)وكربونات الأمونيوم.

5- جميع الماءات غير منحلة عدا ماءات المعادن القلوية والأمونيوم.

6-5 قساوة الماء:

هي الظاهرة التي يتصف بها الماء عند احتوائه على شوارد الكالسيوم والمغنيزيوم بتراكيز مرتفعة نسبياً. يمكن أن تتفاعل هذه الشوارد مع شوارد الكربونات CO_3^{2-} المنحلة في الماء ليتشكل راسب من كربونات الكالسيوم أو المغنيزيوم، يكون مصدر شوارد الكربونات هو تشرد حمض الكربون الناتج عن انحلال غاز CO_2 في الماء حسب المعادلات التالية:

$$CO_2 + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 + H_2O \Leftrightarrow HCO_3^- + H_3O^+$$

$$HCO_3^- + H_2O \Leftrightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+$$

ثم تتفاعل شاردة الكربونات مع شوارد الكالسيوم أو المغنيزيوم:

$$CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_{3\downarrow}$$

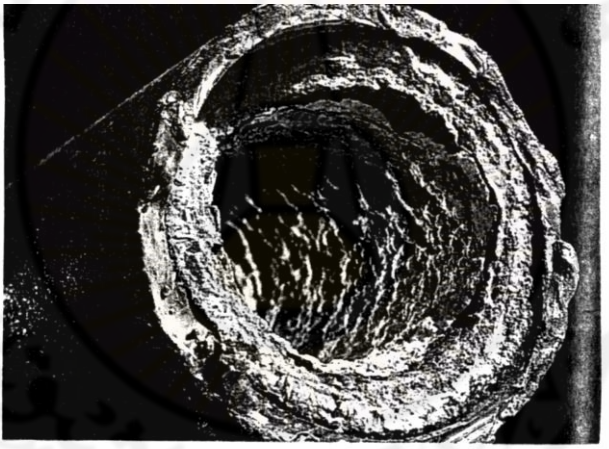
$$CO_3^{2-} + Mg^{2+} \rightarrow MgCO_{3\downarrow}$$

تقدر القساوة بما يعادل عدد الميلي غرامات من $CaCO_3$ المنحلة في ليتر واحد، وتحدد الأنظمة الدولية المختلفة قيماً عددية لمدرجات القساوة، فدرجة القساوة الواحدة حسب النظام الأمريكي تكافئ 10 ميلي غرام من CaO في الليتر وهذا يعادل 17.8 ميلي غرام من $CaCO_3$ في الليتر، ويختلف هذا الرقم من نظام دولي إلى آخر، يعتبر الماء غير قاسي إذا كانت درجة قساوته دون 4 درجات، ومتوسط القساوة بين 8-4 درجات، وقاسي إذا كانت درجة القساوة 8-12 درجة، وشديد القساوة إذا تجاوز 12 درجة.

يمكن أن توجد أملاح الكالسيوم والمغنيزيوم في الماء بشكل أملاح ثنائي الكربونات المنحلة $Ca(HCO_3)_2$ والتي تتفكك بالتسخين إلى كربونات الكالسيوم ضعيفة الانحلال فتترسب على جدران الوعاء كما يحصل أحياناً عند تسخين الماء في الوعاء نفسه بشكل مستمر إذ يلاحظ ترسب طبقة كلسية حسب المعادلة:

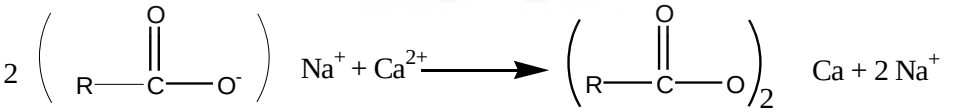
$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

يحدث هذا التفاعل أيضاً في الأنابيب المخصصة لنقل المياه الساخنة كأنابيب التدفئة وفي المراجل مما يمكن أن يسبب مشاكل وصعوبات كانسداد الأنابيب وضعف التبادل الحراري مع الوسط الخارجي الخ....



شكل (3-5) تشكل طبقة كلسية في أنابيب نقل المياه

إن المياه القاسية تقلل من فعالية المواد المنظفة، فالملاحظ أن الصابون لا يشكل رغوة بالشكل المألوف مع مياه الآبار العالية القساوة، وسبب ذلك هو تفاعل شوارد الكالسيوم مع المادة الفعالة في الصابون محولة إياها إلى مواد راسبة من أملاح الكالسيوم للمادة الفعالة حسب المعادلة:



(ملح الكالسيوم للمادة الفعالة) (ماء قاسي) (المادة الفعالة في الصابون)

5-6- 1 أنواع القساوة:

يوجد نوعان من القساوة، الأولى تزول عند تسخين الماء وتدعى القساوة المؤقتة، والثانية لا تزول بالتسخين وتدعى القساوة الدائمة، ويدعى مجموع القساوة المؤقتة والدائمة بالقساوة الكلية.

القساوة المؤقتة تعود إلى وجود شوارد ثنائي كربونات الكالسيوم و صيغتها $Ca(HCO_3)_2$ أو ثنائي كربونات المغنيزيوم وهي مركبات منحلة جزئياً في الماء وتتفكك بالتسخين إلى كربونات المعدن الراسب فيقل تركيز شوارد الكالسيوم والمغنيزيوم في المحلول. أما القساوة الدائمة فتعود إلى وجود أملاح الكالسيوم والمغنيزيوم المنحلة في الماء والتي لا تتأثر بالتسخين مثل $CaCl_2$، $Ca(NO_3)_2$، $MgCl_2$، $Mg(NO_3)_2$، $MgSO_4$ بالإضافة إلى بعض الأملاح المنحلة جزئياً مثل $CaSO_4$. لإزالة القساوة الدائمة يجب التخلص من شوارد الكالسيوم والمغنيزيوم المنحلة ويمكن أن يتم ذلك بعدة طرق أهمها الطرق التالية:

5-6-2 إزالة القساوة بالطرق الكيميائية:

ويتم ذلك بإضافة مواد كيميائية منحلة تتفاعل مع شوارد الكالسيوم أو المغنيزيوم وتحولها إلى مادة راسبة، ومن المواد التي يمكن استعمالها لإزالة القساوة كل أملاح الكربونات المنحلة وهي كربونات المعادن القلوية أو كربونات الأمونيوم كما يمكن استعمال الماءات المنحلة وهي أيضاً ماءات المعادن القلوية أو ماءات الأمونيوم، أو الفوسفات المنحلة مثل فوسفات الصوديوم كما يتضح من المعادلات التالية:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + CaCO_{3\downarrow}$$

(راسب) (ناتج منحل) (مادة منحلة مضافة) (منحل جزئياً في الماء)

$$3CaSO_4 + 2Na_3PO_4 \rightarrow 3NaSO_4 + Ca_3(PO_4)_{2\downarrow}$$

$$MgSO_4 + 2NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + Mg(OH)_{2\downarrow}$$

5-6-3 إزالة القساوة بطريقة الامتزاز الشاردي:

وتعتمد هذه الطريقة على استبدال شوارد الصوديوم أو الهيدروجين بشوارد الكالسيوم أو المغنيزيوم في الماء القاسي وذلك باستخدام اسطوانات تحوي مبادلات شاردية مثل الزيوليت وهي حبيبات صلبة يرتبط شوارد الصوديوم بسطحها. يدخل الماء القاسي الغني بشوارد الكالسيوم من طرف الاسطوانة ويمر على حبيبات الزيوليت فيحصل تبادل الشوارد فتتحرر شوارد الصوديوم من حبيبات الزيوليت وتحل محلها شوارد الكالسيوم ويعبر عن ذلك بالمعادلة التالية:

$$Z^{Na^+}_{Na^+} + Ca^{2+} \rightarrow Z^{Ca^{2+}} + 2Na^+$$

(شوارد الكالسيوم على الزيوليت) (شوارد صوديوم على الزيوليت)

والشكل التالي يوضح كيفية حصول التبادل الشاردي:



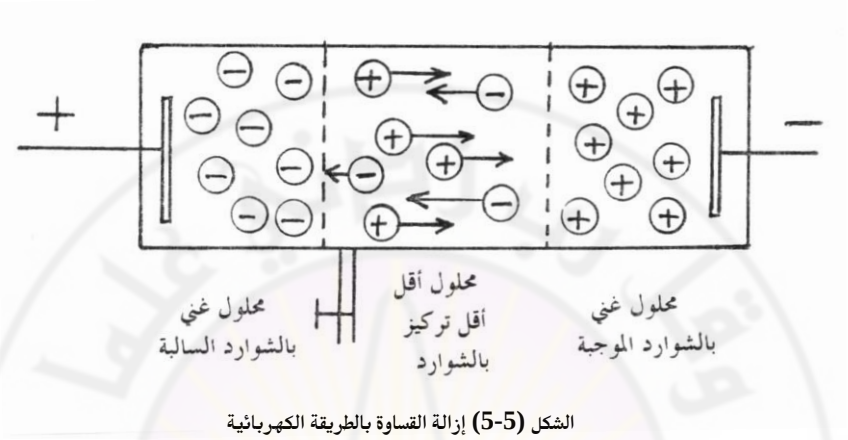
الشكل (5-4) إزالة قساوة المياه بالمبادلات الشاردية

تقل فعالية المبادل الشاردي مع الاستعمال عندما يتم استبدال معظم شوارد الكالسيوم بشوارد الصوديوم لذلك يجب إعادة تنشيط الزيوليت باستعمال محاليل غنية بشوارد الصوديوم (أو الهيدروجين) كي تحل محل الكالسيوم المرتبطة به.

5-6-4 الطريقة الكهربائية لإزالة قساوة الماء:

تعتمد على تطبيق فرق في الكمون الكهربائي على طرفي وعاء يحوي محلولاً مائياً فتتجه الشوارد الموجبة إلى القطب السالب وتتجه الشوارد السالبة إلى القطب الموجب وتمر الشوارد خلال مسيرها خلال غشاء نصف نفوذ بالقرب من القطب الموجب وغشاء آخر قرب القطب السالب،

يزداد تركيز الشوارد حول الأقطاب ويقل في وسط المحلول فتقل قساوة المحلول في الوسط. يسحب هذا المحلول بشكل مستمر ويحل محله محلول جديد وهكذا....



الشكل (5-5) إزالة القساوة بالطريقة الكهربائية

5-6-5 إزالة القساوة بالتقطير:

وتعتمد هذه الطريقة على تحويل الماء إلى بخار بالتسخين، فيتبخر الماء وحده وتبقى الأملاح في الوعاء، ثم يكثف البخار بتبريده فيتحول إلى ماء نقي جداً تقترب قساوته من الصفر. لكن هذه الطريقة مكلفة جداً لأنها تستهلك قدراً كبيراً من الطاقة لتسخين الماء نظراً لارتفاع الحرارة النوعية للماء. يمكن تخفيض كلفة التقطير بالاستفادة من حرارة البخار لتسخين الماء المداخل إلى جهاز التقطير. تستخدم في بعض البلدان الطاقة الذرية في التسخين كما في بعض محطات تحلية مياه البحر.

5-6-6 إزالة القساوة بالأغشية:

وتعتمد هذه الطريقة على وضع غشاء مسامي نصف نفوذ بين وعائين يحوي الأول ماءً قاسياً ويحوي الآخر ماءً نقياً أو قليل القساوة. سيحاول الماء النقي المرور عبر الغشاء إلى الوعاء الحاوي الماء القاسي وفق مبدأ الضغط الحلولي، لكن إذا طبقنا ضغطاً على الماء القاسي أكبر من الضغط الحلولي فهذا سيجبر الماء على عكس اتجاهه والانتقال من المحلول القاسي إلى الماء النقي عبر

الغشاء. إن هذه الطريقة تستهلك قدراً أقل من الطاقة من الطريقة الكهربائية أو المتقطير، لكن الأغشية مرتفعة الثمن ويجب استبدالها بين الحين والآخر.

5-7 محاليل الحموض والأسس والأملاح:

5-7-1 تشرد الماء:

إن جزيئات الماء مستقرة في الدرجة العادية من الحرارة، لكن بسبب القطبية المرتفعة لجزيئات الماء يوجد احتمال ضعيف جداً أن تنجذب إحدى ذرات الهيدروجين إلى ذرة الأكسجين في جزيئة مجاورة بحيث تنفصل شاردة الهيدروجين من الجزيئة الأولى وترتبط مع الجزيئة المجاورة ويمثل ذلك بالمعادلة التالية:

$$H_2O + H_2O \Leftrightarrow H_3\overset{+}{O} + OH^-$$

إن جذر الماءات OH^- يميل بشدة إلى استعادة شاردة الهيدروجين من $H_3\overset{+}{O}$ فيتم التفاعل بالاتجاه المعاكس لتشكيل ماء من جديد، وعند الوصول إلى وضع التوازن نجد أن تركيز شاردة الماءات والهيدرونيوم يصبح ثابتاً. تكتب علاقة التوازن على الشكل:

$$K = \frac{[H_3\overset{+}{O}][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

إن المقدار $[H_2O]$ هو ثابت يمكن دمجه مع الثابت K فنجد:

$$K[H_2O]^2 = Kw = [H_3\overset{+}{O}][OH^-] = 10^{-14}$$

ولما كان $[OH^-] = [H_3\overset{+}{O}]$ فإن تركيز كل منهما يساوي $10^{-7}M$ ويدل صغر المرقم على أن التوازن منزاح بشدة نحو اليسار بحيث تتشرد جزيئة ماء واحدة من كل بضعة ملايين من الجزيئات، لذلك يعد الماء غير ناقل كهربائياً.

5-7-2 الحموض:

عرّف الحمض قديماً بأنه كل مادة تنحل في الماء محررةً شوارد الهيدروجين مثل HCl ، ثم عرّفه لويس بأنه كل مادة تقبل زوجاً من الالكترونات مثل H^+ ، وعليه فإن HCl ليس هو الحمض بل محلوله في الماء يصبح حمضاً بسبب تحرر شوارد الهيدروجين. أما النظرية الحديثة الموحدة فتعرف الحمض بأنه كل مادة الكتروفيلية (أي شغوفة بالالكترونات) تبحث عن شحنة سالبة متمركزة بشكل زوج الكترونات.

تعرّف الكثافة الكهربائية لشاردة بأنها النسبة بين شحنة الشاردة ونصف قطرها، ولما كانت شاردة الهيدروجين صغيرة جداً (بروتون فقط) فإن كثافتها الكهربائية العالية تؤدي إلى انجذابها إلى الأكسجين في جزيئات الماء لتشكيل شاردة الهيدرونيوم $H_3\overset{+}{O}$ لذلك تكتب معادلة تشرد الحمض HA في الماء على الشكل:

$$HA + H_2O \rightarrow H_3\overset{+}{O} + A^-$$

5-7-3 قوة الحمض والمحلول الحمضي:

يكون الحمض قوياً كلما أعطى المزيد من شوارد الهيدرونيوم $H_3\overset{+}{O}$ وهذا يتحقق إذا كان تشرده كاملاً أو شبه كامل. يقاس التشرد بدرجة التشرد (α) وهي النسبة بين عدد الجزيئات المتشردة إلى العدد الكلي من الجزيئات، وتتراوح درجة التشرد بين الصفر في حالة عدم التشرد والواحد في حالة التشرد التام، فكلما اقتربت α من الواحد كان الحمض أقوى، وكلما اقتربت α من الصفر كان الحمض أضعف.

أما قوة المحلول الحمضي فتقاس بتركيز شوارد الهيدرونيوم فيه، إذ يمكن أن نضع قطرات من حمض قوي في كمية كبيرة من الماء فيكون تركيز شوارد الهيدرونيوم صغيراً جداً، أي أن المحلول ضعيف الحموضة. أما إذا كان تركيز شوارد الهيدرونيوم كبيراً فيصبح المحلول شديد الحموضة. يعبّر عن قوة المحلول الحمضي بدرجة الحموضة PH وهي: اللغاريتم السالب لتركيز شوارد الهيدرونيوم، وتعرّف رياضياً قيمة المقدار $P(x)$ بالعلاقة:

$$P(x) = -\log(x)$$

وعليه يكون: $PH = -\log[H_3\overset{+}{O}]$

$$POH = -\log[OH^-]$$

وبسبب وجود الإشارة السالبة فإن العلاقة بين درجة الحموضة PH وبين $[H_3\overset{+}{O}]$ هي علاقة عكسية حيث تتناقص قيمة الـ PH كلما ازداد تركيز شوارد الهيدرونيوم.

5-7-4 حساب درجة الحموضة PH :

نميز حالتين: الحالة الأولى هي الحموض القوية حيث يكون التشرد كاملاً تقريباً ويكون تركيز شاردة الهيدرونيوم مساوياً تقريباً لتركيز الحمض، فمثلاً قيمة الـ PH لمحلول HCl تركيزه $2\times10^{-3}M$ هي:

$$[HCl] = [H_3\overset{+}{O}] = 2\times10^{-3}$$

$$PH = -\log 2\times10^{-3} = 3 - \log 2 = 3 - 0.3 = 2.7$$

أما قيمة الـ PH لمحلول حمض الكبريت H_2SO_4 تركيزه $2\times10^{-3}M$ هي:

$$[H_3\overset{+}{O}] = 2[H_2SO_4] = 2\times2\times10^{-3}M$$

$$PH = -\log 4\times10^{-3} = 3 - \log 4 = 3 - 0.6 = 2.4$$

أما الحموض الضعيفة فتشردها ضعيف لذلك يجب أن يؤخذ ذلك بعين الاعتبار عند حساب درجة الحموضة. يكون الجزء المتشرد من الحمض بحالة توازن مع الجزء غير المتشرد حسب المعادلة العامة التالية:

$$HA + H_2O \Leftrightarrow H_3\overset{+}{O} + A^-$$

ويكون ثابت التوازن K معطى بالعلاقة:

$$K = \frac{[H_3\overset{+}{O}][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

وبما أن تركيز الماء $[H_2O]$ ثابت فيمكن دمجه بالثابت K حسب ما يلي:

$$K[H_2O] = K_a = \frac{[H_3\overset{+}{O}][A^-]}{[HA]}$$

يدعى الثابت K_a ثابت تشرد الحمض، وكلما كان صغيراً كان الحمض أكثر ضعفاً، ولإيجاد العلاقة العامة التي تعطي قيمة الـ PH نعيد كتابة المعادلة على الشكل:

$$[H_3\overset{+}{O}] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

وبأخذ اللغاريتم السالب للطرفين نجد:

$$PH = PK_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

إذا كان تركيز الحمض البدائي C_{acid} وتناقص بسبب التشرد بمقدار x يكون:

$$HA + H_2O \Leftrightarrow H_3\overset{+}{O} + A^-$$

التركيز الأولي	o	o	C_{acid}
التغير	x	x	-x
وضع التوازن	x	x	-x C_{acid}

ويكون ثابت تشرد الحمض Ka هو:

$$K_a = \frac{x^2}{C_{acid} - x}$$

في الحالة العامة يمكن إيجاد قيمة x (إذا علم التركيز الأولي للحمض وثابت تشرده) من حل المعادلة من الدرجة الثانية لإيجاد قيمة تركيز شوارد الهيدرونيوم وإيجاد قيمة الـ PH. إذا كانت x صغيرة، وهذا يتحقق إذا كان الحمض ضعيفاً، يمكن إهمالها بالنسبة لتركيز الحمض وتصبح المعادلة على الشكل:

$$K_a = \frac{x^2}{C_{acid}}$$

أو: $$x = [H_3\overset{+}{O}] = \sqrt{Ka\, C_{acid}}$$

وبأخذ اللغاريتم السالب للطرفين نجد:

$$PH = \frac{PKa + PC_{acid}}{2}$$

5-7-5 الأسس:

يعرّف الأساس بأنه كل مادة تمنح زوجاً من الالكترونات فهي مادة نوكليوفيلية (محبة للنوى) تبحث عن مركز للشحنات الموجبة. تتشرد الأسس القوية كلياً تقريباً حسب المعادلة العامة:

$$MOH \rightarrow M^+ + OH^-$$

ويكون تركيز شوارد الهيدروكسيل مساوياً لتركيز الأساس $[MOH]=[OH^-]$.

ولحساب درجة الحموضة PH نحسب الـ POH ثم نحسب الـ PH لأن مجموع القيم $(PH+POH=14)$.

يكون تشرد الأسس الضعيفة صغيراً لذلك تكتب علاقة ثابت التوازن لتفاعل التشرد كما يلي:

$$MOH \rightarrow M^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]}$$

حيث K_b ثابت تشرد الأساس الضعيف، وإذا كان التركيز الأولي للأساس هو C_{base} والتركيز عند التوازن يصبح $C_{base}-x$ نجد:

$$MOH \Leftrightarrow M^+ + OH^-$$

التركيز الأولي	o	o	C_{base}
التغير	x	x	-x
وضع التوازن	x	x	C_{base}-x

$$K_b = \frac{x^2}{C_{base}-x}$$

بالحالة العامة يجب حل معادلة من الدرجة الثانية لإيجاد تركيز شاردة الماءات x وبالتالي حساب درجة الحموضة، أما إذا كان الأساس ضعيفاً فتهمل x بالنسبة إلى C_{base} وتصبح العلاقة:

$$K_b = \frac{x^2}{C_{base}}$$

$$x=[OH^-]=\sqrt{K_b C_{base}}$$

$$POH = \frac{PK_b + PC_{base}}{2}$$

5-7-6 انحلال الأملاح والجداء الشاردي:

الأملاح ضعيفة الانحلال في الماء تنحل جزئياً وحتى الوصول إلى وضع توازن ديناميكي (حركي) يكون المحلول مشبعاً بالشوارد، كلما انحلت جزيئة من الملح ترسبت جزيئة من المحلول بدلاً عنها بحيث يبقى تركيز المحلول ثابتاً. لنأخذ حالة الملح الضعيف الانحلال $AgCl$ فإذا وضعنا كمية من الملح الصلب في الماء ينحل جزء منها حتى الوصول إلى وضع التوازن، وليكن عدد مولات الملح المنحل في ليتر واحد من المحلول S، تدعى S بالانحلالية وتقدر بالمول في الليتر الواحد، لنكتب معادلة الانحلال وعلاقة ثابت التوازن:

$$AgCl_{(s)} \rightarrow Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

$$K = \frac{[Ag^{+}][Cl^{-}]}{[AgCl]}$$

ولما كان $[AgCl]$ للمادة الصلبة ثابتاً فيمكن دمجه مع الثابت K ويدعى الثابت الجديد ثابت جداء الانحلال K_{SP} :

$$K[AgCl] = K_{SP} = [Ag^{+}][Cl^{-}] = 1.8\times10^{-10}$$

لحساب انحلالية الملح $AgCl$ في الماء نكتب:

$$\begin{matrix} AgCl_{(s)} & \rightarrow & Ag^{+}_{(aq)} & + & Cl^{-}_{(aq)} \\ S & & S & & S \end{matrix}$$

عند انحلال S جزيئة من الملح الصلب فإنها تعطي S شاردة من الفضة في الليتر وS شاردة من الكلور في الليتر وعليه يكون:

$$K_{SP} = [S][S] = S^2$$

ومنه نجد: $S = \sqrt{K_{SP}} = \sqrt{1.8\times10^{-10}} = 1.34\times10^{-5} M$

ما هي انحلالية الملح $PbCl_2$ إذا علمت أن $K_{SP} = 1.7\times10^{-5}$:

$$PbCl_2 \rightarrow Pb^{2+} + 2Cl^{-}$$

$$K_{SP} = [Pb^{2+}][Cl^{-}]^2$$

إذا كانت قيمة الانحلالية S يكون تركيز شاردة الرصاص S وشاردة الكلور 2S:

$$PbCl_2 \rightarrow Pb^{2+} + 2Cl^-$$
$$S \quad S \quad 2S$$
$$K_{SP} = [S][2S]^2 = 4S^3$$
$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{SP}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1.7\times10^{-5}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{17\times10^{-6}}{4}} = 1.6\times10^{-2}M$$

يلاحظ مما سبق أن العلاقة التي تعطي قيمة الانحلالية تختلف من ملح لآخر حسب أمثال الشاردة الموجبة a وأمثال الشاردة السالبة b ففي كلور الفضة (a=b=1) أما في كلور الرصاص (a=1 , b=2) والعلاقة العامة التي تعطي الانحلالية لجميع الأملاح هي:

$$S = \sqrt[a+b]{\frac{K_{SP}}{a^a.b^b}}$$

فإذا عوضنا a=b=1 فنجد $S = \sqrt{K_{SP}}$ وإذا عوضنا a=1 و b=2 فنجد: $S = \sqrt[3]{\frac{K_{SP}}{4}}$ وهكذا ....

تعطي الجداول المرجعية قيم K_{SP} للأملاح مقاسةً بالدرجة $25C^o$ أما إذا اختلفت درجة الحرارة فيتغير الانحلال وتتغير قيمة K_{SP} والجدول التالي يعطي قيمة ثابت جداء الانحلال لعدد من الأملاح بالدرجة $25C^o$.

الملـــح	K_{SP}	الملـــح	K_{SP}
$AgCl \Leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$	1.8×10^{-10}	$Ag_2CO_3 \Leftrightarrow 2Ag^+ + CO_3^{2-}$	8.1×10^{-12}
$PbCl_2 \Leftrightarrow Pb^{2+} + 2Cl^-$	1.7×10^{-5}	$MgCO_3 \Leftrightarrow Mg^{2+} + CO_3^{2-}$	3.5×10^{-8}
$AgBr \Leftrightarrow Ag^+ + Br^-$	5×10^{-13}	$CaCO_3 \Leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	4.5×10^{-9}
$PbBr_2 \Leftrightarrow Pb^{2+} + 2Br^-$	2.1×10^{-6}	$Ag_2CrO_4 \Leftrightarrow 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$	1.2×10^{-12}
$PbI_2 \Leftrightarrow Pb^{2+} + 2I^-$	7.9×10^{-9}	$PbCrO_4 \Leftrightarrow Pb^{2+} + CrO_4^{2-}$	1.8×10^{-14}
$Al(OH)_3 \Leftrightarrow Al^{3+} + 3OH^-$	3×10^{-34}	$CaSO_4 \Leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	2.4×10^{-5}
$Ca(OH)_2 \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$	6.5×10^{-6}	$BaSO_4 \Leftrightarrow Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	1.1×10^{-10}
$Fe(OH)_2 \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2OH^-$	7.9×10^{-16}	$PbSO_4 \Leftrightarrow Pb^{2+} + SO_4^{2-}$	6.3×10^{-7}
$Fe(OH)_3 \Leftrightarrow Fe^{3+} + 3OH^-$	1.6×10^{-39}	$CaC_2O_4 \Leftrightarrow Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$	2.3×10^{-9}

$Mg(OH)_2 \Leftrightarrow Mg^{2+} + 2OH^-$	7.1×10^{-12}	$FeC_2O_4 \Leftrightarrow Fe^{2+} + C_2O_4^{2-}$	2.1×10^{-7}
$Zn(OH)_2 \Leftrightarrow Zn^{2+} + 2OH^-$	3×10^{-16}	$CaF_2 \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2F^-$	3.9×10^{-11}

الجدول (1-5) ثابت جداء الانحلال لبعض الأملاح

5-7-8 تطبيقات ثابت جداء انحلال الأملاح:

1- زيادة انحلال ملح ضعيف الانحلال بإضافة مادة تشكل معقداً مع إحدى شوارد الملح، فمثلاً $AgCl$ ضعيف الانحلال لكن يمكن أن ينحل بإضافة محلول ماءات الأمونيوم إذ تشكل شوارد الأمونيوم مع شاردة الفضة معقداً منحلاً في الماء وهذا يخل بالتوازن بين $AgCl$ الصلب والمحلول ولذلك ينحل $AgCl$ للمحافظة على التوازن وهكذا يزداد الانحلال بإضافة ماءات الأمونيوم.

2- ترسيب انتقائي لشاردة معينة بتأثير فعل الشاردة المشتركة، فلجعل شوارد الفضة المتوازنة مع كلور الفضة الصلب تترسب كلياً يمكن إضافة محلول يحوي شوارد الكلور بتركيزٍ عالٍ فينزاح التوازن نحو تشكيل كلور الفضة الصلب (حسب مبدأ لوشاتولييه).

3- التنبؤ بتشكل راسب من محلول شاردي ويكون ذلك بحساب جداء التراكيز ومقارنة القيمة مع ثابت جداء الانحلال فإذا كان جداء التراكيز أكبر من جداء الانحلال فإن قسماً من الشوارد يترسب بشكل ملح صلب ليقل بذلك تركيز الشوارد في المحلول حتى يصبح مساوياً لحد الإشباع، أما إذا كان جداء التراكيز أصغر من ثابت جداء الانحلال فلا يترسب الملح.

4- منع ترسب أحد الأملاح على الرغم من كون تراكيز الشوارد مرتفعاً بالمحلول، ويتم ذلك بإضافة مادة تشكل معقداً مع إحدى شوارد الملح في المحلول بحيث يصبح جداء التراكيز للشوارد الحرة أصغر من جداء الانحلال. مثال ذلك منع ترسب $CaCO_3$ من محلول غني بشوارد الكالسيوم والكربونات بإضافة مادة $EDTA$ التي تشكل مع الكالسيوم معقداً منحلاً في الماء، فيقل تركيز شوارد الكالسيوم الحرة في الماء ولا تترسب كربونات الكالسيوم.

5-8 معايرة الحموض والأسس والأملاح:

5-8-1 التراكيز:

تتألف المحاليل من مادة (صلبة أو سائلة) منحلة في سائل محل، يعبر عن كمية المادة المنحلة في المحلول بالتركيز، وأكثر ما يستعمل في الكيمياء التركيز الجزيئي الحجمي (مولاريتي) وهو عدد الجزيئات الغرامية من المادة المنحلة في ليتر واحد من المحلول وواحدته هي mol/L أو M ويعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$\text{التركيز الجزيئي الحجمي} = \frac{n(mol)}{V(L)}$$

وبما أن عدد الجزيئات الغرامية يعطى بالعلاقة $n = \frac{m}{M.W}$ أي حاصل قسمة كتلة المادة على الكتلة المولية فتصبح العلاقة كالتالي:

$$\text{التركيز الجزيئي الحجمي} = \frac{m}{(M.W)V}$$

النوع الآخر من التراكيز هو التركيز الجزيئي الوزني (المولاليتي) وهو عدد الجزيئات الغرامية من المادة المنحلة في $1000g$ من المحل النقي، ويعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$\text{التركيز الجزيئي الوزني} = \frac{n}{S}\times 1000$$

حيث n عدد الجزيئات الغرامية من المادة المنحلة، S هو كتلة المحل النقي مقدراً بالغرامات، وباستبدال $n = \frac{m}{M.W}$ تصبح العلاقة:

$$\text{التركيز الجزيئي الوزني} = \frac{m\times 1000}{(M.W)S}$$

أما في عمليات المعايرة فيستعمل العيار أو النظامية ورمزه (N) وواحدته هي مكافئ غرامي في الليتر، ويعرف العيار أو النظامية بأنه عدد المكافئات الغرامية من المادة المنحلة في ليتر واحد من المحلول. السبب وراء إدخال مفهوم العيار هو أن التفاعل بين مادتين يتم بين أعداد متساوية من المكافئات الغرامية.

5-8-2 المعايرة:

وتقسم إلى معايرة حجمية ومعايرة وزنية، المعايرة الحجمية هي العملية المستخدمة لإيجاد عيار مادة مجهولة وذلك بتفاعلها مع مادة أخرى معلومة العيار حيث يكون عدد المكافئات الغرامية من المادة المجهولة مساوياً إلى عدد مكافئات المادة المعلومة عند انتهاء التفاعل. لما كان عدد المكافئات الغرامية لمادة في محلول حجمه V وعياره N هو NV فعند انتهاء التفاعل يكون:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

وهو القانون الأساسي في المعايرة الحجمية. يستدل على انتهاء التفاعل إما باستعمال مشعر ملون مناسب كما في معايرات الحموض والأسس وبعض الشوارد المعدنية كالكالسيوم والمغنيزيوم. أما في معايرات الأكسدة والإرجاع، كما في حالة معايرات بعض المعادن الانتقالية التي لها عدة تكافؤات (عدة حالات أكسدة) والتي يتغير لون الشاردة المعدنية تبعاً لدرجة الأكسدة، فلا نحتاج إلى كاشف ملون إذ يستدل على انتهاء التفاعل من تغير لون الشوارد في المحلول.

أما المعايرة الوزنية فتعتمد على ترسيب المادة المجهولة بإضافة مادة أخرى تتفاعل معها وتحولها إلى راسب يفصل بالترشيح ويجفف ويوزن ثم يحسب تركيز المادة المجهولة.

أمثلة محلولة:

1- محلول حمض الكبريت المركز، أخذ منه 20 ml ومدد بالماء حتى 250 ml ، وعند معايرة 50 ml من المحلول الممدد بماءات الصوديوم 0.1 N لزم 24 ml من محلول ماءات الصوديوم. فما هو تركيز المحلول الأصلي لحمض الكبريت؟

الحـــل:

عند معايرة الحمض الممدد يكون:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

$$0.1 \times 24 = N_2 \times 50$$

$$N_2 = \frac{0.1 \times 24}{50} = 0.048N$$

وبما أن H_2SO_4 ثنائي الوظيفة الحمضية فإن تركيز محلول الحمض الممدد هو:

$$M_1 = \frac{N_2}{2} = \frac{0.048}{2} = 0.024\,M$$

ولحساب تركيز الحمض الأصلي نعتمد على قانون التمديد:

تركيزه × حجم المحلول بعد التمديد = تركيزه × حجم المحلول قبل التمديد

$$20 \times M_2 = 250 \times 0.024$$

$$M_2 = \frac{250 \times 0.024}{20} = 0.3\,M$$

2- يحوي محلول حمض فوق الكلور $HClO_4$ المركز 61.8% وزناً من الحمض، وتبلغ كتلته الحجمية 1.24 g/ml ما هي قيمة التركيز الجزيئي الحجمي للحمض؟ و ما هو حجم وزن المحلول اللازم لتحضير 250 ml من الحمض ذي التركيز 6 M ؟

كتلة 1 ليتر محلول حمضي $= 1000ml \times 1.24\,g/ml = 1240g$

وزن الحمض الصافي في ليتر واحد $= 1240 \times \frac{61.8}{100} = 766.32\,g$

التركيز = عدد مولات الحمض في الليتر $= \frac{\text{كتلة الحمض الصافي}}{\text{الكتلة المولية}} = \frac{766.32}{100.5} = 7.63\,M$

نطبق قانون التمديد:

$$M_1V_1 = M_2V_2$$

$$7.63 \times V = 250ml \times 6$$

حجم المحلول $= V = \frac{250 \times 6}{7.63} = 196.6\,ml$

وزن المحلول $= 196.6 \times 1.24 = 243.8\,g$

مسـائل الفصل الخامس

1- محلول حمض الخل CH_3COOH تركيزه 1 M قيمة الـ PH له 2.37 ما هي درجة تشرده α.

الجواب: $(\alpha = 0.0043)$

2- محلول هيدروكسيل أمين $HONH_2$ تركيزه 0.1 M وقيمة الـ PH هي 11.86 احسب قيمة K_b للهيدروكسيل أمين.

الجواب: $\left(K_b = 5.25\times10^{-4}\right)$

3- ما هي قيمة الـ PH لحمض البروبانوئيك CH_3-CH_2-COOH ذي التركيز 0.2 M إذا علمت أن $K_a = 1.34\times10^{-5}$ ؟ يمدد المحلول السابق حتى تصبح $PH = 3.4$ ما هي نسبة التمديد ؟

الجواب: $PH = 2.785$ والتمديد (1:17)

4- ينحل 7.05×10^{-3} غرام من ماءات المغنيزيوم $Mg(OH)_2$ في الليتر بالدرجة $25C^{o}$ والمطلوب حساب K_{SP} لماءات المغنيزيوم؟

كم يصبح الانحلال في محلول KOH تركيزه 0.2 M

الجواب: $K_{SP} = 7.26\times10^{-9}$

$S^{\backslash} = 1.8\times10^{-7}\ M$

5- أحجار البناء الكلسية تتألف من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ احسب انحلالية الأحجار الكلسية في الماء إذا علمت أن $K_{SP} = 4.5\times10^{-9}$ ثم احسب كم غراماً من $CaCO_3$ يذحل في ليتر من الماء.

الجواب: $S = 6.7\times10^{-5}\ M$

$S = 6.7\ mg/L$

6- الجص اللامائي هو $CaSO_4$ له قيمة $K_{SP} = 2.4\times10^{-5}$ احسب انحلالية الجص اللامائي؟ وكم غراماً ينحل منه في الليتر الواحد؟

الجواب: $S = 4.9\times10^{-3}\ M$

$(S = 0.67\ g/L = 670\ mg/L)$

7- إن ماءات الحد يد $Fe(OH)_3$ (صدأ الحد يد) ضعيف الا نحلال جداً في ا لماء $K_{SP}=1.6\times10^{-39}$.

احسب: 1) انحلال ماءات الحديد في الماء.

2) انحلال ماءات الحديد في وسط إسمنتي قلوي $PH=12$. ماذا تستنتج؟

الجواب: 1) $S=0.88\times10^{-10}\ M$

2) $S=1.6\times10^{-33}\ M$

الفصل السادس
المحاليل وتوازن الأطوار

6-1: المحاليل Solutions:

تتألف المحاليل من سائل هو المحلّ Solvent ومادة تنحل فيه تدعى «المنحل» Solute، يكون المنحل غازاً أو سائلاً أو مادةً صلبة، وقد يكون ضعيف الانحلال أو شديد الانحلال في المحل وهذا يعتمد على طبيعة المحل والمنحل وعلى قوى التجاذب التي تنشأ بينهما.

6-1-1 انحلال الغازات في الماء:

في الحالة العامة يكون انحلال غاز في الماء عملية ناشرة للحرارة، والسبب هو أن جزيئات الغاز متباعدة جداً عن بعضها ولا توجد قوى تجاذب بينها، وعندما تصبح بين جزيئات المحل تظهر قوى تجاذب بين المحل وبين جزيئات الغاز الأمر الذي ينتج عنه انتشار قدر من الحرارة ΔH يتناسب مع قوة تجاذب جزيئات الغاز مع المحل. يتغير انحلال الغازات في الماء بتغير درجات الحرارة والضغط المطبق على المحلول. فكلما ازدادت درجات الحرارة، مع بقاء الضغط ثابتاً، تناقص انحلال الغاز في الماء. يوضح الجدول التالي انحلال بعض الغازات في درجات حرارة مختلفة.

الغاز	الانحلال مقدراً بالغرام لكل 100g ماء			
	درجة الحرارة			
	$0C^o$	$20C^o$	$50C^o$	$100C^o$
N_2	0.0029	0.0019	0.0012	0
O_2	0.0069	0.0043	0.0027	0
CO_2	0.335	0.169	0.076	0
SO_2	22.8	10.6	4.3	1.8 $(90C^o)$
NH_3	89.9	51.8	28.3	7.4 $(96C^o)$

الجدول (1-6) انحلال بعض الغازات بدرجات حرارة مختلفة

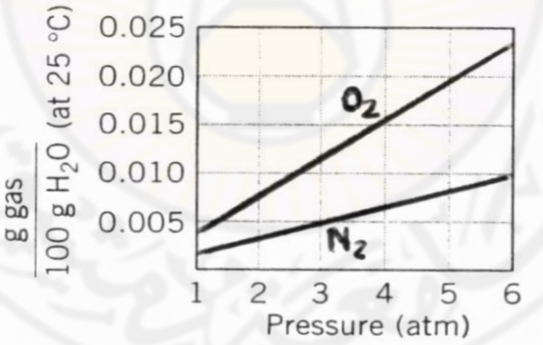
يلاحظ من الجدول أن انحلال كل من النتروجين والأكسجين صغير جداً لأن هذه الغازات غير قطبية ولا تشكل روابط قوية مع الماء ولا تتفاعل معه، أما بقية الغازات فإنها أكثر انحلالاً ويعود ذلك إلى تفاعل هذه الغازات مع الماء حتى الوصول إلى وضع توازن بين الغازات المنحلة في الماء ونواتج التفاعل كما يتضح من المعادلات التالية:

$$CO_{2(aq)} + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_{3(aq)} \Leftrightarrow H^+_{(aq)} + HCO^-_{3(aq)}$$

$$SO_{2(aq)} + H_2O \Leftrightarrow H^+_{(aq)} + HSO^-_{3(aq)}$$

$$NH_{3(aq)} + H_2O \Leftrightarrow NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

أما انحلال الغازات تحت ضغوط مختلفة، مع بقاء درجة الحرارة ثابتة، فإنه يزداد مع ازدياد الضغط فوق المحلول كما هو موضح بالشكل التالي الذي يظهر تزايد انحلال مكونات الهواء (النتروجين والأكسجين) في الماء عند زيادة الضغط في درجة حرارة الغرفة $25C^o$ مقدراً بالغرام غاز لكل 100g ماء.



الشكل (1-6) انحلال بعض الغازات تحت ضغوط مختلفة

إن الغوص في الماء يؤدي إلى انحلال الهواء في الدم بسبب ازدياد الضغط في الأعماق، إذ يزداد الضغط بمقدار $1mta$ كل عشرة أمتار. هذه العملية عكوسة إذ إن صعود الغواص بسرعة إلى سطح الماء يرافقه تحول الهواء المنحل إلى الحالة الغازية في الأوعية الدموية مما يسبب خطراً كبيراً على صحته.

إن كمية الغاز المنحلة في الماء تتناسب خطياً مع الضغط الجزئي للغاز على سطح السائل وهذا يعرف بقانون **هنري** ويمكن صياغته على الشكل التالي:

$$C_{(g)} = K_{(g)} P_{(g)}$$

حيث $C_{(g)}$: تركيز الغاز في المحلول.

$K_{(g)}$: ثابت يدعى ثابت قانون هنري.

$P_{(g)}$: الضغط الجزئي للغاز على سطح السائل.

إذا تغير ضغط الغاز بدرجة حرارة ثابتة فإن انحلاله يتغير وليكن الانحلال في حالة أولى:

$$C_1 = K\, P_1 \Rightarrow \frac{C_1}{P_1} = K$$

والانحلال في حالة ثانية: $C_2 = K\, P_2 \Rightarrow \frac{C_2}{P_2} = K$

وبمساواة الطرفين نجد الشكل الآخر لقانون هنري وهو:

$$\frac{C_1}{P_1} = \frac{C_2}{P_2}$$

6-1-2 انحلال سائل في سائل آخر:

عند مزج سائلين مع بعضهما، السائل A حجمه V_1 والسائل B حجمه V_2، فإن جزيئات السائل A ستتباعد عن بعضها في المزيج ذي الحجم الأكبر $V = V_1 + V_2$ وهذه العملية ماصة للحرارة (ΔH موجب)، وكذلك جزيئات السائل B تتباعد عن بعضها أيضاً، لكن عملية مزج السائلين تعني اقتراب جزيئات A وجزيئات B من بعضهما ونشوء قوى تجاذب بينها وهذا التحول ناشر للحرارة (ΔH سالب). إن حرارة الانحلال هي مجموع القيمتين أي:

$$\Delta H_{\text{انحلال}} = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

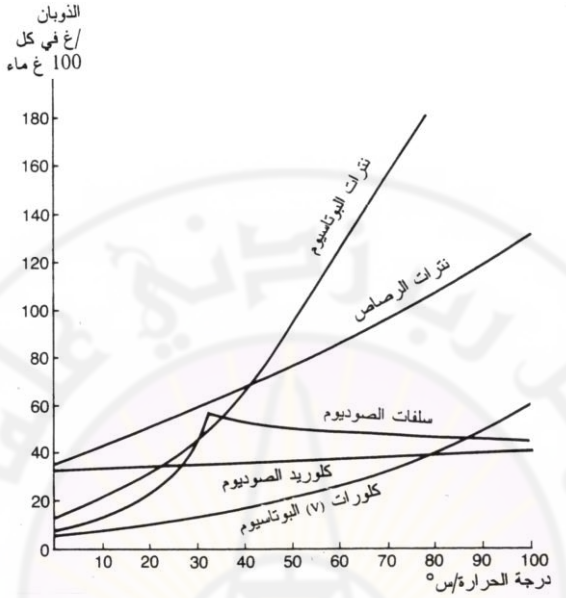
في المحاليل المثالية حيث قوى التجاذب بين جزيئات A تساوي تقريباً قوى التجاذب بين جزيئات B فإن $|\Delta H_1| = |\Delta H_2|$ وعليه فإن ΔH للانحلال تكون معدومة تقريباً. مثال ذلك انحلال رباعي كلور الفحم CCl_4 في البنزن C_6H_6. بينما في المحاليل غير المثالية تكون

$\Delta H_{\text{انحلال}} \neq 0$ ، مثال ذلك: انحلال الأستون في الماء يكون ناشراً للحرارة لأن قوى التجاذب التي تنشأ بين جزيئات الماء والأستون تكون أقوى من قوى التجاذب بين جزيئات الأستون.

بعض المحاليل تكون قابلة للامتزاج بسهولة وبكل النسب، مثل انحلال الكحول في الماء، والسبب في ذلك أن جزيئات الكحول القطبية تستطيع الدخول بين تجمعات جزيئات الماء القطبية وتتجاذب معها بروابط هيدروجينية. أما البنزن اللاقطبي فلا ينحل في الماء لأن جزيئات البنزن لا تستطيع اختراق تجمعات جزيئات الماء ولا يحصل تجاذب بين جزيئات الماء والبنزن فيبقى الطور المائي منفصلاً عن الطور العضوي (البنزن). تتدرج بقية السوائل في قابليتها للانحلال في الماء بين شديدة الانحلال وعديمة الانحلال. والقاعدة العامة في انحلال المواد تقول إن السائل يمكن أن يحل مادة أخرى من طبيعته، فالسائل القطبي يمكن أن يحل مواداً ذات طبيعة قطبية، أما السوائل اللاقطبية فيمكنها عموماً أن تحل المواد اللاقطبية. بعض السوائل تنحل في سوائل أخرى بنسب ضئيلة وتشكل مزيجاً متجانساً من طور واحد، وإذا زادت النسبة عن حد معين ينفصل السائلان إلى طورين منفصلين. مثال ذلك انحلال الإيتر في الماء إذ إنه يذوب بنسبة تصل إلى 6% أما إذا زادت النسبة عن 6% فينفصل المزيج إلى طورين.

6-1-3 انحلال الأجسام الصلبة في الماء:

يعبّر عن انحلال مادة صلبة في الماء إما بالانحلالية Solubility وهي عدد الجزيئات الغرامية المنحلة في ليتر واحد من المحلول، أو بعدد الغرامات من المادة التي تنحل في 100g من الماء. يتراوح انحلال المواد الصلبة في الماء بين شديدة الانحلال مثل نترات الأمونيوم المتي يذوب منها نحو 200g في 100g ماء في الدرجة العادية، وبين ضعيفة الانحلال جداً بحيث لا يتجاوز انحلالها جزءاً من المليون من الغرام في الليتر الواحد مثل ماءات الحديد $Fe(OH)_3$. يزداد انحلال الأملاح في الماء بزيادة درجة الحرارة، وتكوم الزيادة بمعدلات مختلفة من ملح لآخر مع بعض الاستثناءات. يوضح الشكل التالي تغير الانحلال مع ارتفاع درجة الحرارة لبعض الأملاح.



الشكل (2-6) تغير انحلال بعض الأملاح مع درجة الحرارة

6-1-4 انتالبية الانحلال ΔH_S :

عندما تنحل مادة صلبة شاردية في الماء فإن المحلول قد يسخن أو يبرد بسبب انتشار أو امتصاص حرارة من المحلول، تدعى كمية الحرارة المتبادلة بسبب الانحلال «انتالبية الانحلال» ورمزها ΔH_S. إن قيمة ΔH_S° هي محصلة الطاقة الشبكية ΔH_{1att}° (وهي الطاقة اللازم امتصاصها من المحلول للتغلب على الطاقة الشبكية وفصل الشوارد عن بعضها) وحرارة الإماهة ΔH_{hyd}° وهي الطاقة المنتشرة نتيجة تحول الشوارد المنفصلة إلى شوارد مميهة وهو تفاعل ناشر للحرارة. تصبح العلاقة التي تعطي حرارة الانحلال (انتالبية الانحلال) القياسية:

$$\Delta H_S^{\circ} = -\Delta H_{1att}^{\circ} + \Delta H_{hyd}^{\circ}$$

ملاحظة: تعطي المراجع قيم ΔH_{1att}° بالقيمة السالبة لأنها حرارة منتشرة، ووضعت إشارة سالبة قبلها لأنها هنا حرارة ممتصة.

6-1-5 ΔG_S تغير طاقة جيبس الحرة في انحلال الأملاح:

حتى ينحل ملح في الماء يجب أن يكون التغير في طاقة جيبس الحرة ΔG_S سالباً وفق العلاقة:

$$\Delta G_S = \Delta H_S - T\Delta S$$

إن ΔS عند انحلال ملح في الماء تكون غالباً موجبة لأن ذلك مرافق بزيادة في العشوائية (إذا كانت الشوارد صغيرة وذات شحنة كبيرة فإنها تجذب إليها جزيئات الماء بقوة فتصبح جزيئات الماء مقيدة الحركة وهذا يقود إلى تناقص في انتروبية المحلول، ففي مثل هذه الحالات يكون ΔS سالباً). إذا كانت ΔS موجبة فالحد $T\Delta S$ موجب وهو مسبوق بإشارة سالبة في العلاقة. أما الحد ΔH_S فيمكن أن يكون موجباً أو سالباً، فإذا كان سالباً فتكون قيمة ΔG_S سالبة والملح ينحل في الماء تلقائياً. أما إذا كانت ΔH_S موجبة فإن إشارة ΔG_S تتحدد بالقيمة العددية لكل من ΔH_S و $T\Delta S$ ويساعد ارتفاع الحرارة على زيادة قيمة الحد $T\Delta S$ عن قيمة الحد ΔH_S مما يجعل ΔG_S سالباً. إن قيمة ΔH_S تتعلق بالطاقة الشبكية للملح فكلما كانت الطاقة الشبكية صغيرة تكون ΔH_S للانحلال سالبة وتكون ΔG_S سالبة أيضاً.

يوضح الجدول التالي الصورة العامة حول انحلال الأملاح وعلاقته بالطاقة الشبكية وحجوم الشوارد:

☐ طاقة شبكية كبيرة	☐ تماسك الشوارد قوي والأغلب أن تكون البلورة غير ذوابة في الماء.
☐ طاقة شبكية صغيرة	☐ تماسك الشوارد ضعيف والأرجح أن تكون البلورة منحلة في الماء.
☐ شوارد كبيرة الحجم وشحنة الشوارد صغيرة	☐ الأرجح أن تكون الطاقة الشبكية صغيرة. ☐ الأرجح أن يكون ΔS موجباً و ΔG سالباً. ☐ الأرجح أن تكون البلورة منحلة في الماء.
☐ شوارد صغيرة الحجم وشحنة الشوارد كبيرة	☐ الأرجح أن تكون الطاقة الشبكية كبيرة. ☐ الأرجح أن يكون ΔS سالباً و ΔG موجباً. ☐ الأرجح أن تكون البلورة غير منحلة في الماء.

الجدول (6-2) تأثير الطاقة الشبكية وحجم وشحنة الشوارد على الانحلال

6-2 تأثير وجود مادة منحلة على ضغط بخار المحلول:

<u>الحالة الأولى:</u> حالة منحل غير متطاير: كل المحاليل التي تحوي مادة منحلة غير متطايرة يكون لها ضغط بخار أقل من ضغط بخار المحل النقي. تخضع المحاليل الممددة لقانون راؤول وينص على أن ضغط بخار المحلول يساوي جداء الكسر الجزيئي للمحل في ضغط بخار المحل النقي، والكسر الجزيئي للمحل هو النسبة بين عدد الجزيئات الغرامية للمحل إلى مجموع عدد الجزيئات الغرامية للمحل والمادة المنحلة.

$$P_{محلول} = P^{o}_{محل} . X_{محل}$$

حيث $P_{محلول}$: هو ضغط بخار المحلول.

$P^{o}_{محل}$: هو ضغط بخار المحل النقي.

$X_{محل}$: الكسر الجزيئي للمحل ويساوي $\frac{n_{(محل)}}{n_{(محل)} + n_{(منحل)}}$

<u>الحالة الثانية:</u> حالة محلول يحوي مادتين متطايرتين أو أكثر: إذا تكون المحلول من مادتين متطايرتين A+B فإن كل مادة تبدي فوق المحلول ضغطاً يسمى الضغط الجزئي ويتناسب مع الكسر الجزيئي لتلك المادة ويعطى بالعلاقة:

$$P_A = P^{o}_A . X_A$$

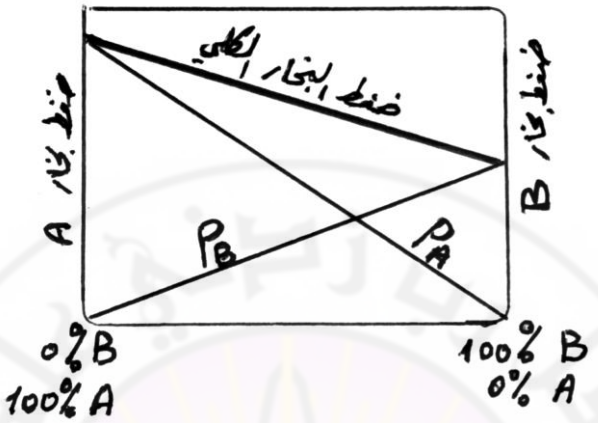
والضغط الجزئي للمادة B هو:

$$P_B = P^{o}_B . X_B$$

والضغط الكلي هو مجموع الضغوط الجزئية:

$$P_{كلي} = P^{o}_A X_A + P^{o}_B X_B$$

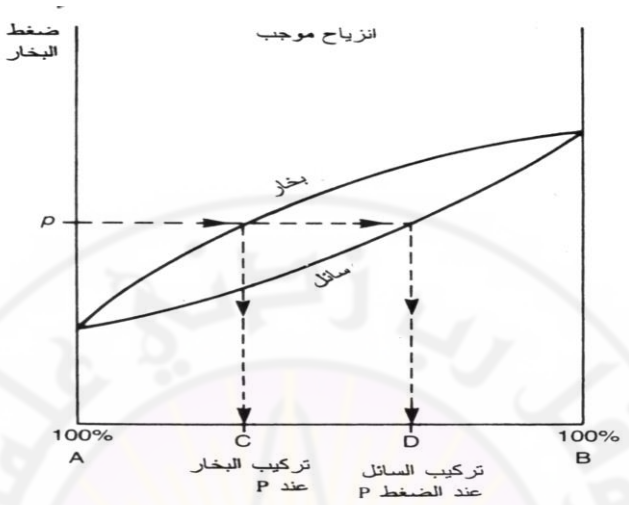
إن المحاليل المثالية تخضع لقانون راؤول والشكل التالي يوضح كيفية تغير الضغط الكلي فوق سطح المزيج بتغير الكسر الجزيئي لمزيج المادتين.



الشكل (3-6) ضغط بخار محلول مثالي من A+B

3-6 المحاليل غير المثالية:

تبدي معظم المحاليل ابتعاداً عن قانون راؤول بحيث يحصل انزياح في قيم ضغط بخار المزيج نحو الزيادة (انزياح موجب) أو نحو النقصان (انزياح سالب)، كما يمكن أن يمر الانزياح الموجب بنهاية عظمى وأن يمر الانزياح السالب بنهاية صغرى، وسبب هذه الانزياحات هو التأثير المتبادل بين قوى التجاذب بين الجزيئات في الحالة السائلة، فإذا كانت قوى التجاذب بين (A) و(B) أضعف من قوى التجاذب بين (A) و(A) أو (B) و(B) فإن الانزياح في ضغط بخار المحلول يكون موجباً وقد يمر بنهاية عظمى، أما إذا كانت قوى التجاذب بين (A) و(B) أقوى من قوى التجاذب بين (A) و(A) أو (B) و(B) فالانزياح يكون سالباً. من الواضح أن ازدياد قوى التجاذب بين (A) و(B) يؤدي إلى صعوبة تبخر المزيج السائل وإلى انخفاض في قيمة ضغط البخار.



الشكل (4-6) ضغط بخار محلول غير مثالي من A+B

4-6 الاستخلاص بالمذيبات:

إذا كانت المادة Y تنحل في سائل A أكثر من انحلالها في سائل B، وإذا كان (A) و(B) لا يمتزجان، فإن المادة Y يمكن أن تستخلص من محلول مؤلف من المادة Y في السائل B اعتماداً على قانون يدعى قانون التجزئة، وينص قانون التجزئة على أن نسبة تركيز المادة Y في السائلين (A) و(B) يكون ثابتاً في درجة حرارة معينة إذا سمح للسائلين بالاختلاط والتحريك بشكل كافٍ، وبعد الوصول إلى وضع التوازن يكون:

$$\text{ثابت} = \frac{\text{التركيز في السائل A}}{\text{التركيز في السائل B}} = \text{(معامل التجزئة) (أو معامل التوزع)}$$

مثال محلول: يحوي $50ml$ من سائل (B) 2g من مادة Y، فإذا كان معامل التوزع للمادة Y في المزيج A+B هو 10 وكان انحلال Y في A أكبر من انحلاله في B فكم يبقى من المادة Y بعد الاستخلاص بـ $25ml$ من السائل A؟ وكم يتبقى من Y في السائل B إذا أعيدت عملية الاستخلاص مرة ثانية بـ $25ml$ أخرى من السائل A؟ قارن هذه النتيجة مع الحالة التي يتم الاستخلاص لمرة واحدة بـ $50ml$ من السائل A.

الحـــل:

سنعبّر عن التركيز بـ g/ml للتسهيل فيكون تركيز المادة Y في المحلول B قبل المزج 2/50 وإذا انتقل منه إلى المحلول (A) Xg فيصبح التركيز في (B) $2-X/50$ والتركيز في A $X/25$ ويكون

$$\text{معامل التوزع} = \frac{X/25}{(X-2)/50} = 10 \Rightarrow X = 1.6667g$$

$$\text{الباقي من Y في (B) بعد الاستخلاص الأول.} = 2 - 1.6667 = 0.3333g$$

بإعادة عملية الاستخلاص مرة ثانية على المحلول B الذي يحوي $0.3333g$ من المادة Y باستخدام $25ml$ من المحل A ينتقل X' غرام من B إلى A فيصبح تركيز Y في المحلول B هو $(0.3333-X')/50$ وتركيز Y في المحلول A $X'/25$ وبالتعويض نجد:

$$\text{معامل التوزع} = \frac{X'/25}{(0.3333-X')/50} = 10$$

$$X' = 0.2778g$$

$$\text{الباقي من Y في (B) بعد الاستخلاص الثاني.} = 0.3333 - 0.2778 = 0.0555g$$

إذا تم الاستخلاص مرة واحدة باستعمال 50 ml من المحل A نجد:

$$\text{معامل التوزع} = \frac{X/50}{(2-X)/50} = 10 \Rightarrow X = 1.818\,g$$

$$\text{الباقي من Y في المحلول B بعد الاستخلاص بـ 50 ml} = 2 - 1.818 = 0.182g$$

يلاحظ مما سبق أن الاستخلاص على مرحلتين باستخدام 25 ml كل مرة يعطي نتيجة أفضل من الاستخلاص على مرحلة واحدة باستخدام 50 ml.

5-6 انخفاض درجة التجمد وارتفاع درجة الغليان:

إن وجود مادة منحلة في محل يخفض درجة تجمد المحلول إلى ما دون درجة تجمد المحل النقي، كما يرفع درجة غليان المحلول إلى ما فوق درجة غليان المحل النقي. يتناسب كل من انخفاض درجة التجمد ΔT_f وارتفاع درجة الغليان ΔT_b مع التركيز الجزيئي الموزني للمادة المنحلة (m) وعليه يمكن تحويل التناسب إلى مساواة بإدخال ثابت مناسب.

$$\Delta T_f = K_f \, m$$

$$\Delta T_b = K_b \, m$$

حيث ΔT_f : انخفاض درجة التجمد.

ΔT_b : ارتفاع درجة الغليان.

K_f : ثابت التجمد الجزيئي وواحدته C^o / mol,

K_b : ثابت الغليان الجزيئي وواحدته C^o / mol.

m : التركيز الجزيئي الوزني.

بتعويض التركيز الجزيئي الوزني حسب تعريفه وهو:

$$m = \frac{n \times 1000}{S} = \frac{m_1 \times 1000}{(M.W) \times S}$$

حيث n : عدد الجزيئات الغرامية من المادة المنحلة.

m_1 : كتلة المادة المنحلة بالغرام.

S : كتلة المحل النقي بالغرام.

$M.W$: الكتلة المولية للمادة المنحلة.

تصبح قيم ΔT_f و ΔT_b كما يلي:

$$\Delta T_f = K_f \, m = K_f \, \frac{m_1 \times 1000}{(M.W) \times S}$$

$$\Delta T_b = K_b \, m = K_b \, \frac{m_1 \times 1000}{(M.W) \times S}$$

ملاحظة: إذا كانت المادة المنحلة متشردة كلياً مثل $NaCl$ فإن مجموع تراكيز شوارد الصوديوم والكلور هو ضعفي التركيز الجزيئي الوزني أي 2 m وفي حالة كلور الكالسيوم يكون مجموع تراكيز الشوارد هو 3m وهكذا ...

6-5-1 تحديد الكتلة المولية لمادة مجهولة:

لتحديد الكتلة المولية لمادة مجهولة، يؤخذ وزن معين من المادة وليكن $m_1\ g$ ويحل في وزن محدد من محل مناسب ثم تقاس درجة التجمد أو الغليان ويحسب ΔT_f أو ΔT_b ثم يتم التعويض في إحدى المعادلتين المذكورتين أعلاه لحساب $(M.W)$.

6-6 الضغط الحلولي Osmotic Pressure

" هو الضغط الناشئ بين محلولين مختلفي التركيز على تماس مع بعضهما والذي يجبر المحل على الانتقال من المحلول الأقل تركيزاً إلى المحلول الأعلى تركيزاً". يتناسب الضغط الحلولي (π) طرداً مع تركيز المحلول الجزيئي الحجمي (M) ومع درجة الحرارة المطلقة للمحلول (T) وعليه يمكن كتابة العلاقة:

$$\pi \propto M\,T$$

يحول التناسب إلى مساواة بإدخال ثابت وهو ثابت الغازات العام R فنجد:

$$\pi = R\,M\,T$$

وبتعويض التركيز M بالقيمة $\frac{n}{V}$ نجد:

$$\pi = \frac{n}{V} RT$$

أو:

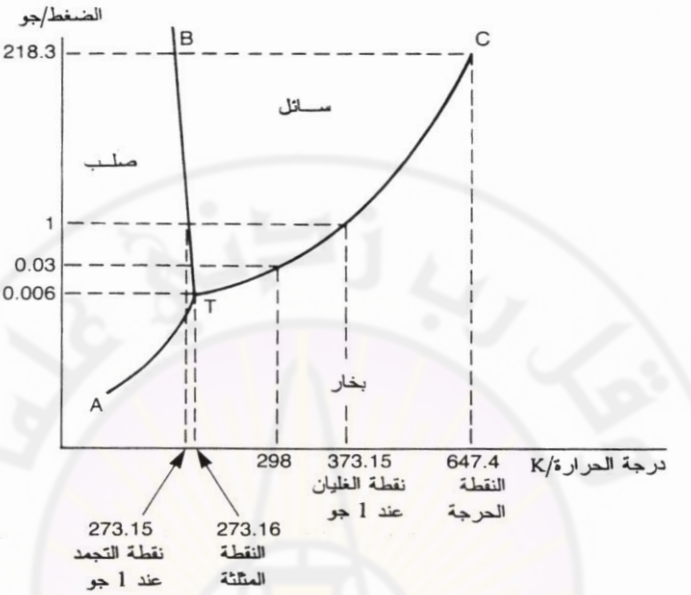
$$\pi V = n\,RT$$

وهذه العلاقة تشابه قانون الغازات العام $PV = n\,RT$

6-7 التوازن بين الأطوار:

6-7-1 التوازن بين الصلب والسائل والغاز:

يتعلق توازن الأطوار الثلاثة للمادة بدرجة الحرارة وبالضغط المطبق على المادة ولإيضاح هذا التوازن بدلالة المتحولين (T) و (P) ندرس حالة التوازن بين الجليد والماء السائل وبخار الماء كما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل (5-6) مخطط توازن الأطوار للماء.

الجزء TC : يدعى منحني ضغط البخار و يدل على قيم الضغط ودرجة الحرارة المتي يتوازن عندها السائل مع البخار مثلاً عند الضغط $0.03\,atm$ ودرجة الحرارة $25C^{o}$ (أو $298K^{o}$).

الجزء TB :يدعى منحني نقطة الانصهار ويدل على قيم الضغط ودرجة الحرارة المتي يتوازن فيها الجليد مع الماء.

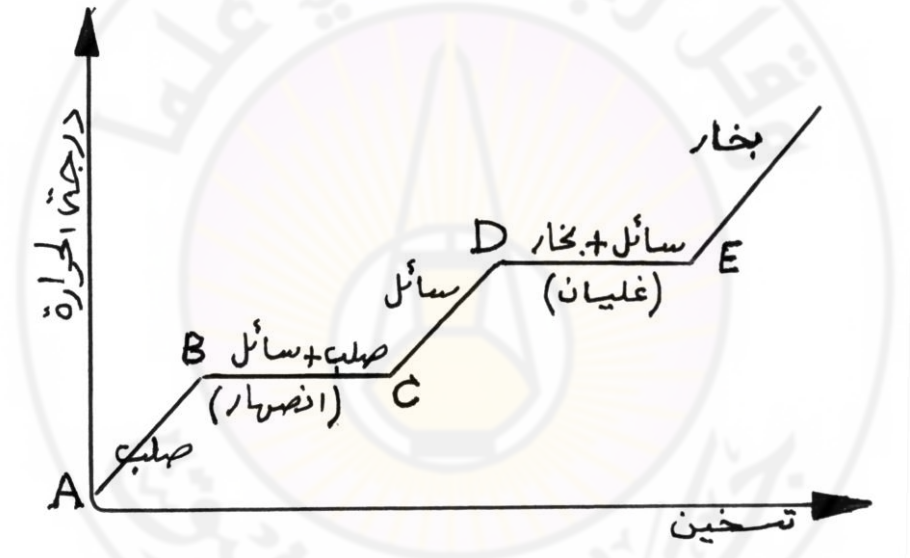
الجزء TA : يدعى منحني التصعد ويدل على درجة الحرارة والضغط حيث يتحول الجليد إلى بخار دون المرور بالحالة السائلة ويكون الجليد في توازن مع بخار الماء.

النقطة T : تدعى النقطة الثلاثية حيث توجد الأطوار الثلاثة معاً في حالة توازن.

6-7-2 التوازن بين الأطوار تحت ضغط ثابت:

حالة I مخططات التسخين:

عند تسخين مادة صلبة (أي تقديم طاقة حرارية لها) تحت ضغط ثابت أعلى من ضغط النقطة الثلاثية، فإن المادة الصلبة تسخن تدريجياً ثم تنصهر ثم ترتفع درجة حرارة المادة المنصهرة حتى الوصول إلى الغليان ثم تتحول المادة إلى الحالة الغازية حسب ما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل (6-6) مخطط تسخين مادة صلبة.

لتكن بداية التسخين للجسم الصلب من النقطة A، نلاحظ أن كلما قدمت طاقة حرارية إلى الجسم الصلب فإن درجة حرارته ترتفع وتتحول الطاقة الحرارية إلى طاقة حركية في جسيمات المادة الصلبة فتزداد اهتزازات الجسيمات. يبدأ الانصهار عند النقطة B ويظهر تحول تدريجي للطور الصلب إلى الطور السائل مع بقاء درجة الحرارة ثابتة. إن الطاقة الحرارية المقدمة من خلال المرحلة B-C تتحول إلى طاقة كامنة. عند الوصول إلى النقطة C تبدأ درجة الحرارة بالازدياد وتكون المادة بالطور السائل فتزداد الطاقة الحركية لجزيئات المادة المنصهرة حتى الوصول إلى النقطة D «درجة غليان السائل» حيث يبدأ الطور السائل بالتحول إلى الطور الغازي. في المنطقة D-E يحصل تحول تدريجي من الطور السائل إلى الطور الغازي نتيجة تقديم المزيد من الطاقة الحرارية،

لكن درجة حرارة السائل تبقى ثابتة وتصرف الطاقة الحرارية المقدمة في زيادة الطاقة الكامنة للمادة. وعند النقطة E تتحول كل المادة إلى الطور الغازي، إذا استمر التسخين بعد ذلك فإن درجة حرارة البخار تزداد وتتحول الطاقة الحرارية إلى طاقة حركية في جزيئات المادة.

حرارة الانصهار الجزيئية ΔH_f :

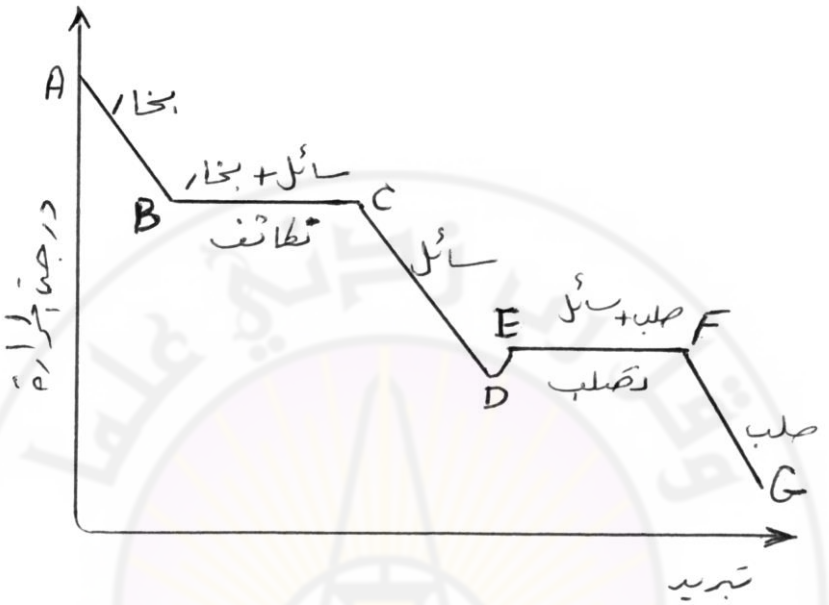
عند انصهار المادة (المرحلة B-C) تبقى درجة الحرارة ثابتة على الرغم من تقديم طاقة حرارية إلى المادة، وتتحول المادة من الطور الصلب إلى الطور السائل. إن كمية الحرارة المقدمة واللازمة لتحويل جزيئة غرامية واحدة من الطور الصلب إلى الطور السائل تدعى حرارة الانصهار الجزيئية ويرمز لها بـ ΔH_f .

حرارة التبخر الجزيئية ΔH_v :

في مرحلة تبخر المادة (D-E) تبقى درجة حرارة السائل ثابتة حتى ينتهي التبخر وتتحول المادة إلى الطور الغازي. إن كمية الحرارة المقدمة إلى جزيئة غرامية واحدة من السائل بدرجة الغليان لتحويله من الطور السائل إلى الطور الغازي تدعى حرارة التبخر الجزيئية ويرمز لها بـ ΔH_v . إن قيمة ΔH_v تتعلق بقوى التجاذب بين جزيئات المادة، فكلما كانت قوى التجاذب كبيرة كانت الطاقة اللازمة لفصل الجزيئات وتحويلها إلى الحالة الغازية أكبر. يظهر ذلك بوضوح من مقارنة ΔH_v للماء $43.9\ KJ/mol$ وهو أكبر من ΔH_v للنشادر $21.7\ KJ/mol$ وهذا أكبر من ΔH_v للميتان $8.16\ KJ/mol$. ففي الماء توجد قوة الروابط الهيدروجينية القوية نسبياً بالإضافة إلى قوى فاندرفالس الضعيفة، أما في النشادر فتوجد روابط هيدروجينية متوسطة بالإضافة إلى قوى فاندرفالس الضعيفة، وفي الميتان توجد فقط روابط فاندرفالس.

<u>حالة II مخططات التبريد:</u>

عند تبريد مادة غازية (أي سحب الطاقة منها) فإنها تتحول إلى الطور السائل ثم إلى الطور الصلب وهذا يتضح من المخطط التالي:

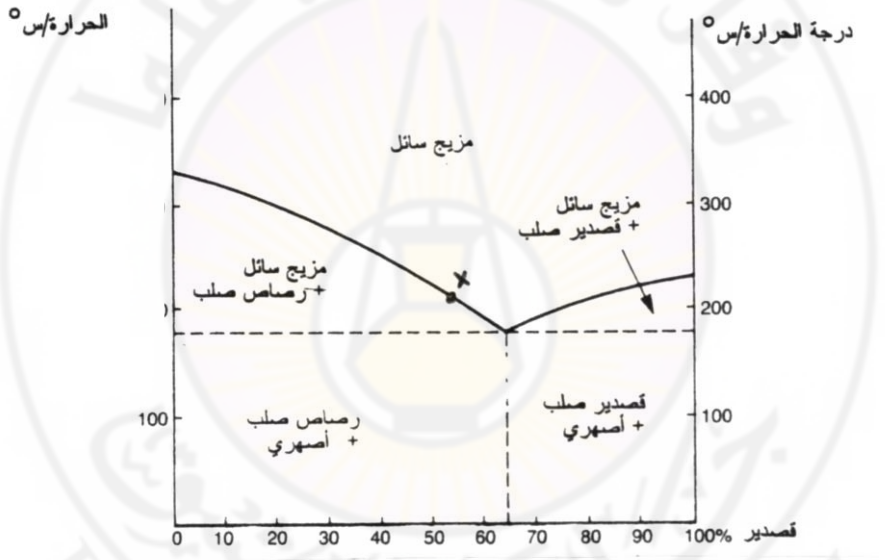


الشكل (7-6) مخطط تبريد مادة غازية.

إن مناقشة هذا المخطط مشابهة تماماً لمناقشة مخطط التسخين مع ملاحظة أنه مع الانتقال من A إلى G تفقد المادة طاقة حرارية إلى الوسط الخارجي في كل مرحلة مع وجود استثناء في المرحلة D-E حيث تنتشر كمية من الحرارة. إن سبب حدوث التقعر في D حيث تقل درجة الحرارة إلى أدنى من درجة التجمد سببه عدم تمكن جزيئات المادة السائلة من التصلب مباشرةً عند الوصول إلى درجة التجمد ربما بسبب تباعد هذه الجزيئات عن بعضها وعدم تمكنها من بدء عملية التبلور ولذلك تنخفض درجة الحرارة إلى ما دون درجة التجمد، ثم تبدأ البلورات بالتشكل والظهور وهي عملية ناشرة للحرارة مما يرفع درجة الحرارة حتى تصل إلى درجة التجمد في النقطة E. تظهر هذه الظاهرة بوضوح في المواد النقية، أما إذا وجدت بعض الشوائب مع المادة فإن هذه الشوائب يمكن أن تشكل نواة تتشكل حولها بلورات المادة عند التجمد وتتلاشى تلك الظاهرة والتي تعرف باسم **التبريد الفائق**.

6-7-2 منحني توازن الأطوار لمزيج سائل من مادتين:

عند تبريد مزيج سائل أو مصهور من مادتين (A+B) موجودتين بنسبة مئوية معينة فإن إحدى المادتين تترسب أولاً فتتغير النسبة المئوية في الطور السائل حتى تصل إلى نسبة معينة يدعى المزيج عندها بالمزيج الأوتكتيكي الذي يتميز بدرجة انصهار صغرى هي عادةً أقل من درجة انصهار كل من المادة A والمادة B، يكون تصلب المزيج الأوتكتيكي مماثلاً لتطلب أية مادة نقية. كما يتضح بالشكل التالي:



الشكل (8-6) منحني توازن الأطوار لمزيج مادتين.

لنوضح على سبيل المثال ماذا يحصل عند تبريد مزيج مصهور من المادتين A+B بنسبة 50% لكل منها، عند انخفاض درجة حرارة المزيج المصهور إلى الدرجة x يبدأ تحول جزء من الماء A إلى صلب ويبقى B بالحالة السائلة لذلك يتغير تركيب المزيج السائل ليصبح أغنى بالمادة B ويقترب مع استمرار التبريد تدريجياً من النسبة 64% حيث يكون المزيج أوتاكتيكي عندها يتصلب المزيج كأنه مادة نقية.

6-7-3 الناقلية الكهربائية للمحاليل K:

تتناسب الناقلية الكهربائية عكساً مع المقاومة R وتقاس الناقلية بالأوم$^{-1}$، لكن الوحدة الأكثر استعمالاً هي السيمنز S وواحدتها هي أوم$^{-1}$ سم$^{-1}$. تكون ناقلية المحاليل الكهرليتية المركزة ضعيفة بسبب تأثير الشوارد المتعاكسة الشحنة على بعضها عندما تكون قريبة من بعضها حيث تحصل إعاقة لحركة الشوارد بحرية، أما في المحاليل الممددة فتزداد الناقلية بسبب حرية انتقال الشوارد وحتى الوصول إلى حد ثابت تقريباً، لكن عند التمدد الشديد تتناقص الناقلية ثانية حتى تتلاشى عند التمديد اللانهائي. كما يتضح من الشكل التالي:



الشكل (6-9) تغير الناقلية عند تمديد المحلول

عند وضع ملح منحل في الماء ويتحول إلى شوارد فإن ناقلية المحلول هي مجموع الناقلية الكهربائية للشوارد الموجبة والسالبة في المحلول. تختلف ناقلية كل شاردة عن الشوارد الأخرى بسبب اختلاف نصف قطر الشوارد والشحنات التي تحملها.

مسائل حول الفصل السادس

1- ضغط بخار الماء في الدرجة $25C^{o}$ هو 23.8مم زئبق. كم يصبح ضغط بخار الماء عندما ينحل 65 g من مادة سكرية غير متطايرة هي $C_6H_{12}O_6$ في 150 g ماء.

الجواب: (22.8مم زئبق)

2- ما هو ضغط بخار مزيج سائل مؤلف من 60 g بنزن C_6H_6 مع 40 g تولوين C_7H_8 إذا علمت أن ضغط بخار البنزن هو 93.4 مم زئبقاً والتولوين هو 26.9مم زئبقاً بالدرجة $25C^{o}$.

الجواب: (69.4مم زئبق)

3- يبلغ ضغط بخار الكحول الميتيلي النقي CH_3OH 160 مم زئبقاً بالدرجة $30C^{o}$. كم غراماً من مادة غير متطايرة هي الغليسرين $C_3H_5(OH)_3$ تجب إضافتها إلى 100 g من الكحول الميتيلي للحصول على محلول ضغط بخاره يبلغ 140مم زئبقاً.

الجواب: (41.4 غرام)

4- كم غراماً من السكر $C_{12}H_{22}O_{11}$ تجب إضافتها إلى 100 g ماء حتى تنخفض درجة تجمد الماء بمقدار $3C^{o}$؟ علماً أن K_f للماء هي $1.86c^{o}mol^{-1}$

الجواب: (55.1 g)

5- ما هو الضغط الحلولي لمحلول ملحي من كلور الصوديوم تركيزه 2% وزناً بالدرجة $25C^{o}$.

الجواب: (1.3×10^{4}مم زئبق)

6- الجدول التالي يعطي تراكيز الشوارد الأكثر وجوداً في ماء البحار، احسب قيمة الضغط الحلولي لماء البحر في الدرجة $25C^{o}$ مقدراً بالجو، ما هي أدنى قيمة للضغط المعاكس للضغط الحلولي اللازم تطبيقه لإزالة ملوحة المياه؟

الشاردة	$C\lambda^-$	Na^+	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	K^+	HCO_3^-
التركيز الجزيئي الحجمي	0.550	0.468	0.055	0.029	0.011	0.011	0.002

الجواب: (27.5 atm)

-7 يستعمل اتيلين غليكول $C_2H_6O_2$ كمانع تجمد في السيارات وغيرها، كم غراماً من الاتيلين غليكول تجب إضافتها إلى 1 Kg من الماء حتى تنخفض درجة تجمد الماء إلى $-10C^o$؟

الجواب: (297 غرام)

الفصل السابع
المعـــادن - Metals

7-1: المعادن – وجودها وأنواعها:

تشكل المعادن نحو ثلثي العناصر المعروفة في الجدول المدوري، وتقسم إلى قسمين: القسم الأول هو المعادن الموجودة في الفصائل الكائنة على يسار الجدول وحتى أوسطه، والقسم الثاني هو المعادن الانتقالية وعددها ثلاثون معدناً يفرد لها مكان بين الفصيلة الثانية والفصيلة الثالثة وتتشكل هذه المعادن عند ملء المدار d قبل السطحي، ويضاف إلى القسم الثاني المعادن الثقيلة والتي تتشكل عند ملء الطبقة f قبل السطحية وهي مجموعات اللانثانيوم والأكتينيوم الموجودة في أسفل الجدول الدوري.

تتفاوت المعادن كثيراً بصفاتها الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية، فمنها ما يكون شديد الفعالية والنشاط الكيميائي كالصوديوم، ويتدرج النشاط الكيميائي حتى الوصول إلى المعادن الخاملة كيميائياً كالذهب والبلاتين. ومنها ما تكون درجة انصهاره عالية جداً كالتنغستين، ومنها ما يكون سائلاً في درجة حرارة الغرفة كالزئبق والفرانسيوم. ومنها ما يكون صلباً قاسياً كالكروم والنيكل، أو يكون طرياً يمكن قطعه بالسكين مثل الصوديوم والبوتاسيوم أو حتى سائلاً. يعود التفاوت الكبير في صفات المعادن إلى كيفية توزع الالكترونات السطحية في الذرات وإلى قوة الرابطة المعدنية. عدد قليل من المعادن يوجد في الطبيعة بشكل حر بسبب خمولها الكيميائي كالذهب، أو يوجد بشكل مركبات سهلة التفكك مثل $AgBr$ و CuO. أما أغلب المعادن فلا توجد في الطبيعة بشكل حر بل بشكل مركبات نظراً للنشاط الكيميائي الكبير أو المتوسط لهذه المعادن، أهم المركبات المعدنية الموجودة في الطبيعة هي الأكاسيد والكربونات والكباريت وأملاح الهالوجينات والكبريتات والسيليكات والفوسفات. لاتنحل أغلب المركبات المعدنية في الماء، وتوجد متوزعة في القشرة الأرضية بنسب متفاوتة كثيراً. أما الأملاح المنحلة، مثل أملاح الفصيلة الأولى وبعض أملاح الفصيلة الثانية، فمن الطبيعي أن تتركز في مياه البحار والمحيطات بسبب دورة المياه في الطبيعة.

يحوي الليتر الواحد من مياه البحر المعادن التالية بشكل شوارد: 10.8g من الصوديوم و 1.32g من المغنيزيوم و 0.44g من الكالسيوم و 0.43g من البوتاسيوم.

7-2 : السلسلة الكهركيميائية / سلسلة النشاط الكيميائي:

في الحالة الصلبة تكون المعادن بشكل شوارد موجبة ترتبط فيما بينها بسبب وجود الالكترونات الحرة وهذا ما يعرف بالرابطة المعدنية، وعندما تغمس قطعة معدنية في الماء فإن جزيئات الماء القطبية تتجاذب مع شوارد المعدن الموجودة على السطح الفاصل بين المعدن والماء، فتتحول بعض الشوارد المعدنية إلى شوارد مميهة وتنتقل إلى المحلول، بينما تبقى الالكترونات ضمن القطعة المعدنية. ينتج عن ذلك شحنة كهربائية سالبة زائدة في المعدن، بينما يحوي المحلول شوارد المعدن الموجبة المميهة والتي تخضع لقوة تجذبها إلى القطعة المعدنية ويحاول المعدن استعادة الشوارد الموجبة المنحلة. وهكذا يحدث في الجملة تفاعلان متعاكسان، الأول هو انتقال شوارد المعدن إلى المحلول والثاني ترسب شوارد المعدن من المحلول على المعدن وحتى الوصول إلى وضع توازن يكون فيه معدل الانحلال مساوياً إلى معدل الترسيب وعندها ينشأ فرق في الكمون أو الجهد الكهربائي بين القطعة المعدنية والمحلول المحيط بها، هذا الكمون له قيمة محددة تختلف من معدن لآخر، ويتناسب مع سهولة تخلي المعدن عن الكتروناته السطحية أي مع النشاط الكيميائي للمعدن، فإذا رتبت المعادن وفق قيم الكمون المتناقصة نحصل على سلسلة مرتبة وفق تناقص النشاط الكيميائي، فالمعادن الأكثر نشاطاً تقع في أعلى السلسلة، وبالانتقال إلى الأسفل يقل النشاط الكيميائي تدريجياً حتى الوصول إلى المعادن الخاملة كيميائياً كالذهب والبلاتين في أسفل السلسلة.

المعادن التالية مرتبة وفق تناقص نشاطها الكيميائي:

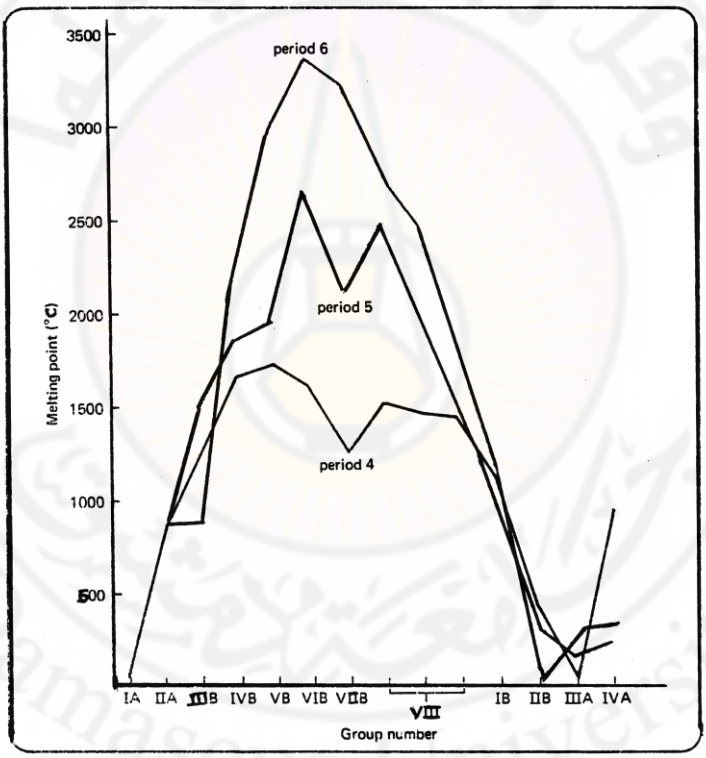
$$Li > K > Na > Ca > Mg > Al > Mn > Zn > Cr > Fe > Co > Sn > Pb > H > Cu > Ag > Au$$

7-3 الصفات العامة للمعادن:

ندرس فيما يلي الصفات الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية للمعادن.

7-3-1 الصفات الفيزيائية للمعادن

درجة الانصهار: " وهي الدرجة ا لتي يكون فيها المعدن الصلب في توازن مع المعدن المصهور"، ومع استمرار التسخين تبقى درجة الحرارة ثابتة لأن الطاقة الحرارية المقدمة تستهلك في تحو يل الطور الصلب إلى الطور السائل. معظم المعادن لها در جات انصهار مرتفعة كالمعادن الانتقالية، لكن بعض المعادن تكون سائلة في الدرجة العادية كالزئبق والفرانسيوم، بعضها له درجة انصهار منخفضة أقل من $100C^{o}$ كالصوديوم والبوتاسيوم. يوضح الشكل التالي درجات الانصهار لعناصر الأدوار الرابع والخامس والسادس من الجدول الدوري.



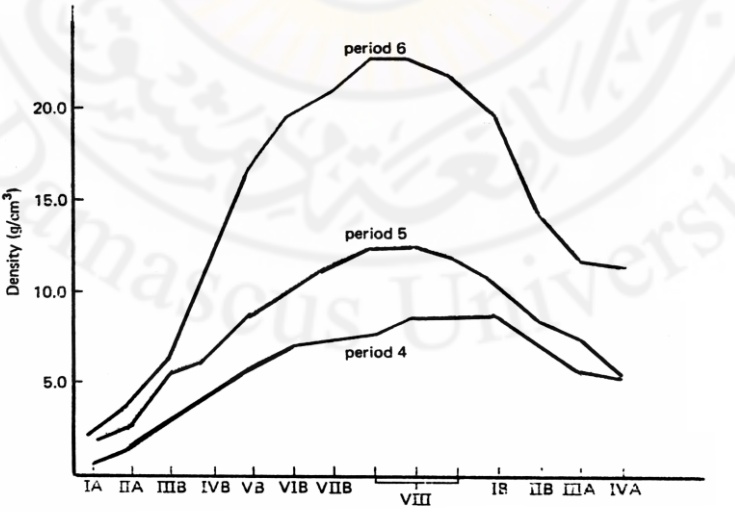
الشكل (1-7) درجات الانصهار لعناصر الأدوار 4,5,6

يتضح من الشكل أن معادن الفصيلة الأولى IA والثانية IIA والثالثة IIIA لها در جات انصهار منخفضة ($98C^{o}$ للصوديوم و $600C^{o}$ للألمنيوم)، أما المعادن الانتقالية ويرمز لها

بالحرف B (I B – V IIIB) فلها درجات انصهار عالية معظمها فوق الدرجة $1000C^o$ (الحديد $1535C^o$ والبلاتين $1772C^o$ والتنغستين $3410C^o$).

درجات الغليان: "وهي الدرجة التي يكون فيها ضغط بخار المعدن السائل مساوياً للضغط الجوي". وتتصف المعادن عموماً بدرجات غليان مرتفعة تفوق كثيراً درجات الانصهار.

الكتلة الحجمية: "وهي كتلة $1\,cm^3$ من المعدن مقدرة بالغرام"، تكون الكتلة الحجمية للمعادن الانتقالية مرتفعة أعلاها لمعدن الأوسميوم $22.4\,g/cm^3$ (الحديد = $7.86\,g/cm^3$ والنيكل = $8.9\,g/cm^3$). أما المعادن الأخرى فلها كتل حجمية منخفضة مثل (الألمنيوم = $2.7\,g/cm^3$ والمغنيزيوم = $1.7\,cm^3$) لذا يستعمل الألمنيوم والمغنيزيوم في صناعة وسائط النقل التي تتطلب خفة الوزن كالطائرات. أما الصوديوم والبوتاسيوم فهي معادن خفيفة جداً أخف من الماء (فهي للصوديوم = $0.97\,g/cm^3$ وللبوتاسيوم = $0.869\,g/cm^3$ وأخف المعادن هو الليثيوم = $0.534\,g/cm^3$). العوامل الرئيسة المتي تحدد الكتلة الحجمية للعنصر هي أقطار الذرات وكتلة النواة ومدى تراص الذرات في الشبكة المعدنية. ويوضح الشكل التالي الكتل الحجمية لعناصر الأدوار 4,5,6 من الجدول الدوري.



الشكل (2-7) الكتل الحجمية لعناصر الأدوار 4,5,6

الناقلية الحرارية: "وهي كمية الحرارة المتي تنتقل في الثانية خلال مقطع مساحته $1\,cm^2$ مسافةً تساوي $1cm$ عندما يكون الفرق في درجة الحرارة مساوياً درجة مئوية واحدة". تتمتع الفضة والنحاس بأعلى ناقلية، وتقل الناقلية في بعض الخلائط المعدنية لدرجة منخفضة جداً كما في الخليطة (جرمانيوم □ فضة).

الناقلية الكهربائية: كل المعادن ناقلة للتيار الكهربائي بسبب وجود الالكترونات الحرة، وتتفاوت المعادن في ناقليتها ويعود ذلك إلى الاختلاف في عدد الالكترونات الحرة وشحنة النواة ونصف قطر الشوارد وطريقة تراصفها الخ... تتناسب الناقلية الكهربائية عكساً مع مقاومة المعدن وتقاس بواحدة هي مقلوب الأوم. سم أو $ohm^{-1}.cm^{-1}$ وتكون بالنسبة لمعظم المعادن في المجال $10^4 - 10^6\ ohm^{-1}.cm^{-1}$ في درجة حرارة الغرفة وتتناقص بارتفاع درجات الحرارة. يبين الجدول التالي قيم الناقلية الكهربائية لعدد من المعادن، ويجدر التنويه إلى أن الناقلية الحرارية توازي بشكل عام الناقلية الكهربائية.

Li 11.8	Be 18													
Na 23	Mg 25											Al 40		
K 15.9	Ca 23	Sc	Ti 1.2	V 0.6	Cr 6.5	Mn 20	Fe 11.2	Co 16	Ni 16	Cu 65	Zn 18	Ga 2.2		
Rb 8.6	Sr 3.3	Y	Zr 2.4	Nb 4.4	Mo 23	Tc	Ru 8.5	Rh 22	Pd 10	Ag 66	Cd 15	In 12	Sn 10	Sb 2.8
Cs 5.6	Ba 1.7	La 1.7	Hf 3.4	Ta 7.2	W 20	Re 5.3	Os 11	Ir 20	Pt 10	Au 49	Hg 4.4	Tl 7.1	Pb 5.2	Bi 1

الجدول **(1-7)** الناقلية الكهربائية لبعض المعادن $(10^4 ohm^{-1}.cm^{-1})$.

7-3-2 الصفات الكيميائية للمعادن:

بما أن المعادن مرتبة في السلسلة الكهركيميائية حسب تناقص نشاطها الكيميائي فإننا ندرس الإطار العام الذي يوضح تفاعلات المعادن مع المواد الأخرى بحسب موقع المعدن في السلسلة الكهركيميائية.

المعدن	التفاعل مع الأكسجين	الأكسيد المتكون	حرارة الاحتراق مع 1 مول أكسجين KJ	التفاعل مع الماء البارد	التفاعل مع بخار الماء	التفاعل مع الحموض الممدة	التفاعل مع الكلور	حرارة التفاعل مع 1 مول	كمون الأكسدة V
K	يتفاعل بسهولة مع الأكسجين البارد	K_2O	723	تتفاعل مع الماء البارد مطلقة H_2 التفاعل عنيف جداً مع K وتتناقص حدته حتى Mg	تتفاعل مع بخار الماء مطلقة H_2 والتفاعل عنيف مع K وتتناقص حدته حتى Fe	تتفاعل هذه المعادن مع الحموض مطلقةً الهيدروجين ويكون التفاعل عنيفاً لحد الانفجار مع K وتتناقص حدة التفاعل حتى الرصاص.	كل المعادن تتفاعل مع الكلور الساخن مع تناقص الفعالية حدةً من الأعلى إلى الأسفل.	873	2.92
Na		Na_2O	832					826	2.71
Ca	تحترق بتفاعلها مع الأكسجين الساخن وتتناقص حدة التفاعل من Ca وحتى Fe	CaO	1272					795	2.87
Mg		MgO	1204					642	2.37
Al		Al_2O_3	1114	لا تتفاعل هذه المعادن مع الماء البارد				464	1.66
Zn		ZnO	697					416	0.76
Fe		Fe_2O_3	548					270	0.44
Pb	لا تحترق مع الأكسجين الساخن ويتأثر سطحها الخارجي فقط	PbO	436		لا تتفاعل مع بخار الماء ولا تزيح الهيدروجين منه حتى لو كانت ساخنة	لا تتفاعل مع الحموض الممددة		359	0.13
Cu		CuO	311					206	-0.34
Hg		HgO	182					230	-0.79
Ag	لا تحترق ولا تتأثر بالأكسجين الساخن	Ag_2O	61					255	-0.80
Pt		-	-					142	-1.20
Au		Au_2O_3	54					79	

الجدول (2-7) تفاعل المعادن مع بعض المواد الكيميائية

يستنتج من الجدول ما يلي:

1- يتفاعل الأكسجين بسرعة وسهولة مع المعادن العليا في السلسلة ويصبح التفاعل أكثر صعوبة كلما توجهنا إلى أسفل السلسلة فالمعادن العليا تتفاعل بسرعة بالدرجة العادية من الحرارة والمعادن المتوسطة تحتاج إلى تسخين حتى تتفاعل مع الأكسجين. أما المعادن في أسفل السلسلة فلا تتفاعل مع الأكسجين حتى لو كانت ساخنة.

2- المعادن العليا تنشر حرارة كبيرة عند تشكيلها أكسيد المعدن أو كلور المعدن وهذا يعني أن هذه النواتج تكون فيها قوى ارتباط قوية ولفصل المعدن عن الأكسجين أو الكلور نحتاج إلى طاقة كبيرة أو بتعبير آخر يكون إرجاع هذه المركبات إلى المعدن الحر صعباً ويحتاج إلى طاقة كبيرة يمكن أن تتوفر باستخدام طرق التحليل الكهربائي، أما أكاسيد العناصر في وسط السلسلة فيمكن إرجاعها بالفحم أو الهيدروجين لذلك تعتمد عملية تعدين الحديد والتوتياء مثلاً على الإرجاع بالفحم، وأما أكاسيد وأملاح المعادن الموجودة في أسفل السلسلة فيمكن أن تتفكك بسهولة لتعطي المعدن الحر وهذا يفسر كون المعادن الدنيا في السلسلة معروفة منذ آلاف السنين أما المعادن العليا فلم تكن معروفة بشكلها الحر إلا بعد تطور طرق التحليل الكهربائي.

3- يتفاعل الماء مع المعادن العليا بعنف وشدة مطلقاً غاز الهيدروجين وتزداد صعوبة التفاعل مع الماء كلما اتجهنا نحو الأسفل فلا تتفاعل المعادن في وسط السلسلة مع الماء البارد بل مع بخار الماء وبحرارة عالية، أما المعادن الدنيا فلا تتأثر بالماء حتى لو كانت ساخنة.

4- تتفاعل المعادن العليا مع الحموض الممددة بسرعة وعنف ويقل التفاعل حدةً كلما انتقلنا إلى أسفل السلسلة وحتى الرصاص. أما المعادن الأسفل من الرصاص فلا تتفاعل مع الحموض الممددة (باستثناء تأثير حمض الآزوت على النحاس).

5- المعادن العليا لها صفة إرجاع قوية جداً وتتناقص بالانتقال إلى أسفل السلسلة تدريجياً، يكون كمون الأكسدة القياسي موجباً للمعادن العليا وحتى الهيدروجين وهذا يعني أن هذه

المعادن تميل إلى فقدان الكتروناتها بسهولة والتحول إلى الحالة المتأكسدة أما المعادن أسفل الهيدروجين ذات كمون المسرى القياسي السالب فتميل إلى البقاء بشكلها المعدني الحر.

6- تخضع التفاعلات بين أي معدن في السلسلة مع أحد أملاح معدن آخر إلى مبدأ الإزاحة وينص على أن المعدن الأكثر نشاطاً يزيح المعدن الأقل نشاطاً من أملاحه كما في تفاعل المغنيزيوم مع محلول كلور الحديد، فالمغنيزيوم أكثر نشاطاً من الحديد لذلك يحل محله في الملح طارداً الحديد بشكل معدني حسب المعادلة التالية:

$$3Mg + 2FeCl_3 \rightarrow 3MgCl_2 + 2Fe$$

أو بالشكل الشاردي:

$$3Mg + 2Fe^{3+} + 6Cl^- \rightarrow 3Mg^{2+} + 6Cl^- + 2Fe_{\downarrow}$$

يمكن اختصار $6Cl^-$ من الطرفين فتصبح المعادلة:

$$3Mg + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Mg^{2+} + 2Fe_{\downarrow}$$

وبشكل مشابه يستطيع الألمنيوم إزاحة النحاس من أملاحه:

$$2Al + 3Cu^{2+} \rightarrow 2Al^{3+} + 3Cu_{\downarrow}$$

7-3-3 الصفات الميكانيكية للمعادن:

تتميز المعادن بقابليتها لتغيير شكلها تحت تأثير القوى المطبقة عليها بدون أن تتفتت بسهولة إلى قطع صغيرة، وسبب ذلك هو نوعية الرابطة التي تجمع ذرات المعدن إلى بعضها وهي الرابطة المعدنية، وأهم الصفات الميكانيكية للمعادن هي ما يلي:

قوة الشد Tensile Strength: " وهي مقاومة المعدن للاستطالة عند تعرضه لقوة شد"، وتقاس بواحدة القوة على واحدة السطوح. للتنغستين قوة شد عالية جداً، أما النحاس والفضة والذهب فلها قوة شد متوسطة (نحو 1/10 من قوة الشد للتنغستين)، أما الألمنيوم والرصاص والقصدير فلها قيم شد منخفضة.

القساوة Hardness: هي من أهم الصفات الميكانيكية للمعادن ويصعب تعريفها وقياسها وتمثل مقاومة المعدن للاختراق من قبل جسم آخر، توجد عدة طرق قياسية لإعطاء القساوة قيمة عددية منها اختبار برينل واختبار روكويل واختبار باركول.

الإجهاد Fatigue: وهو مدى تحمل المعدن لاجهادات متكررة تكون أصغر من حد المرونة.

المرونة Ductility: يكون المعدن مرناً إذا قاوم التمزق عند استطالته وهذا ما يجعل المعدن قابلاً للسحب وتشكيل أسلاك، المعادن التالية مرتبة حسب مرونتها:

$$Au > Ag > Pt > Fe > Ni > Cu > Al > Zn > Pb$$

قابلية الطرق Malleability: وتقيس قابلية المعدن للتحول إلى شكل صفائح رقيقة دون أن تتمزق عند طرقها بمطرقة، المعادن التالية مرتبة حسب قابليتها للطرق:

$$Au > Ag > Cu > Al > Pt > Pb > Zn > Fe > Ni$$

7-4 تعدين المعادن:

ويقصد بذلك استحصال المعدن العنصري الحر من مركباته المختلفة الموجودة في الطبيعة، ونستعرض فيما يلي الطرق والمراحل الرئيسة في عملية التعدين بشكل عام، ثم ندرس تعدين الحديد بشيء من التفصيل بسبب كونه مادة تستعمل بكثرة في عمليات البناء.

7-4-1 عمليات التعدين:

ويقصد بها تحويل خامات المعدن إلى المعدن النقي وتنقسم عمليات التعدين إلى ثلاث مراحل: التركيز والإرجاع والتنقية.

1- التركيز: وهو معالجة أولية لخام المعدن بقصد زيادة النسبة المئوية للمعدن في المادة الأولية ويتم ذلك بعدة طرق تختلف حسب نوع المادة الخام، منها طرق فيزيائية مثل التطفية وذلك بمعالجة مطحون المادة الخام بالماء والزيت والهواء فتنفصل المواد الخام فيطفو قسم ويترسب آخر ويكون تركيز المعدن في أحد القسمين أكبر من الآخر. كما يمكن استعمال المغنطة لفصل خام المعدن

القابل للمغنطة مثل Fe_3O_4 . كذلك يستعمل الزئبق لفصل المذهب والفضة حيث يشكل معهما ملغمة ثم يفصل المعدن المذاب في الملغمة بعملية تقطير.

وهناك أسلوب آخر كيميائي يعتمد على تفاعل خام المعدن مع مادة كيميائية قادرة على حل المعدن الخام فينفصل عن بقية الشوائب ثم يفصل عنها، مثل طريقة فصل خام الألمنيوم وهو الايبوكسيت Al_2O_3 عن بقية المواد في خام الألمنيوم وذلك بإضافة ماءات الصوديوم الساخنة حيث ينحل الايبوكسيت ويفصل عن الشوائب ثم يعالج المحلول ليترسب Al_2O_3 من جديد.

2- الإرجاع: يمكن إرجاع بعض أكاسيد المعادن مباشرة بالفحم أو الهيدروجين مثل أكسيد التوتياء وأكاسيد المعادن الأقل نشاطاً من التوتياء. إذا كان خام المعدن بشكل كبريت المعدن أو كربونات المعدن فإنه يحرق أولاً ليتحول إلى أكسيد المعدن ومن ثم تتم عملية الإرجاع كما في المعادلات التالية:

$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2$$

$$ZnO + H_2 \rightarrow Zn + H_2O$$

$$PbCO_3 \xrightarrow{\Delta} PbO + CO_2$$

$$2PbO + C \rightarrow 2Pb + CO_2$$

بعض كباريت المعادن الأقل نشاطاً ترجع بالحرق إلى المعدن مباشرةً مثل HgS و Cu_2S كما في المعادلات التالية:

$$HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2$$

$$Cu_2S + O_2 \rightarrow 2Cu + SO_2$$

يمكن الحصول على بعض المعادن بإرجاع أكاسيدها بواسطة معدن أكثر نشاطاً، لكن هذه الطريقة أكثر كلفة من طريقة الإرجاع بالفحم، ومثالها طريقة غولد شميدث لاستحصال الكروم والمغنيز من أكاسيدها بإرجاعها بالألمنيوم:

$$Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Cr + Al_2O_3$$

$$3MnO_2 + 4Al \rightarrow 3Mn + 2Al_2O_3$$

أما المعادن الأكثر نشاطاً مثل الألمنيوم والعناصر الأكثر نشاطاً منه كالصوديوم والبوتاسيوم فتستحصل من مركباتها المصهورة بطريقة التحليل الكهربائي حيث يتم إرجاع المعدن باكتسابه بعض الالكترونات.

3- التنقية: إن طريقة التحليل الكهربائي تعطي معدناً أكثر نقاوة من طريقة الإرجاع بالفحم أو الهيدروجين، لذلك يجب إخضاع المعادن المشوبة المحضرة بالإرجاع بالفحم إلى عملية تنقية لتخليصها من الشوائب المرافقة لها كما هو الحال في الحديد المشوب الناتج من إرجاع أكسيد الحديد بالفحم حيث يكون مشوباً بالفحم والكبريت والسيليكون والفوسفور والمغنيز ويتم التخلص من معظم الشوائب وتحويلها إلى مواد متطايرة أو إلى طبقة خبثية يتم فصلها في محولات خاصة مثل محول بسمر. يمكن استعمال الطرق الكهربائية لتنقية المعادن المشوبة كما هو الحال في تنقية النحاس المشوب.

7-4-2 تعدين الحديد:

لما كان الحديد متوسط النشاط الكيميائي فإنه لا يوجد في الطبيعة بشكل حر بل بشكل مركبات أهمها أكاسيد الحديد وبعض المركبات الغضارية وفي بعض الكائنات الحية، ويستخلص معدن الحديد من مركباته بالإرجاع بواسطة الفحم في أفران خاصة تدعى الأفران اللافحة "Plast Furanace" أو الأفران العالية، وتعد هذه العملية من أهم الصناعات الثقيلة نظراً لأهمية معدن الحديد في عمليات التصنيع والبناء كفولاذ تسليح في الخرسانة وعوارض فولاذية وجسور وسكك حديدية وسفن الخ... يتألف الفرن من مخروطين متحدي القاعدة من الفولاذ المبطن من الداخل بالآجر لحماية الفولاذ من الانصهار. توجد في أعلى الفرن فتحة لإدخال المواد الأولية يمكن إغلاقها بعد إدخال المواد. يجهز الفرن بمداخل لإدخال الهواء الساخن وبمخارج للغازات الناتجة عن عملية التعدين. تتألف المواد الداخلة إلى الفرن مما يلي:

1- خامات الحديد وهي المواد الموجودة في الطبيعة والغنية بأكاسيد الحديد إذ تصل نسبة الأكاسيد فيها إلى 95%-30 وتكون مرافقة ببعض الشوائب أهمها السيليكا SiO_2 والبوكسيت Al_2O_3 وبعض المركبات الأخرى.

2- فحم صلب يدعى فحم الكوك الغاية منه تحضير أول أكسيد الفحم وهو المادة المتي ستستخدم في عملية الإرجاع.

3- أحجار كلسية $CaCO_3$ الغاية من إضافتها التخلص من الشوائب.

تسحق المواد الأولية وتخلط جيداً وتدخل من أعلى الفرن وتصادف تياراً من الهواء الساخن فيحترق الفحم متحولاً إلى CO_2 الذي يتحول بدوره بوجود زيادة من الفحم في حرارة مرتفعة إلى CO ويقوم CO بالإضافة إلى الفحم بإرجاع أكاسيد الحديد المختلفة حسب المعادلات التالية:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H = -394\,KJ$$

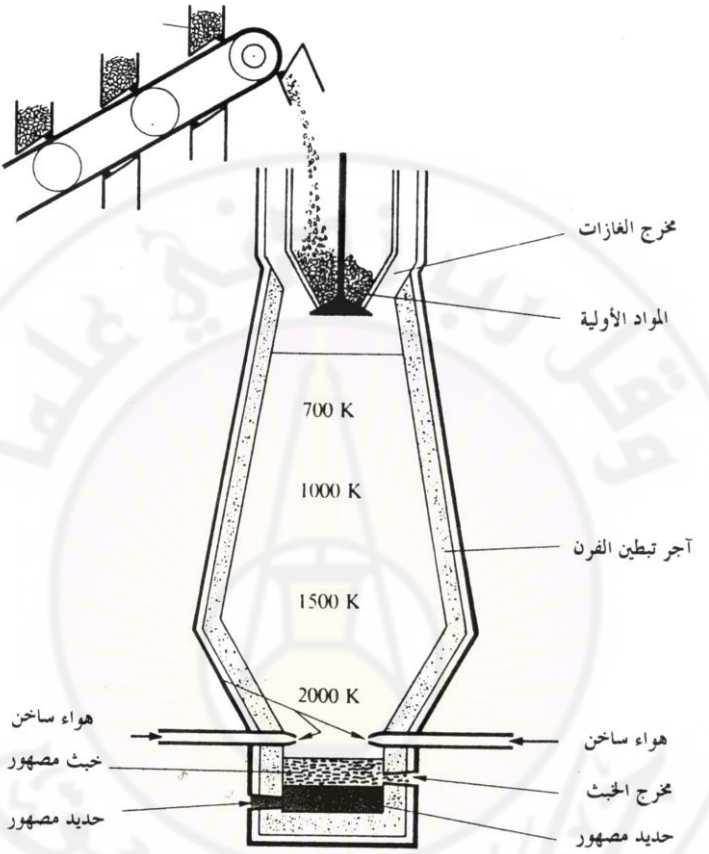
$$CO_2 + C \rightarrow 2CO \qquad \Delta H = 173\,KJ$$

$$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$$

$$Fe_3O_4 + 4CO \rightarrow 3Fe + 4CO_2$$

$$FeO + C \rightarrow Fe + CO$$

تتم هذه التفاعلات في الفرن (الشكل 3-7) حيث ترتفع درجة الحرارة في وسط الفرن إلى الدرجة التي تصهر الحديد المتشكل ويتحول إلى عجينة منصهرة ذات كتلة حجمية عالية تتجمع في أسفل الفرن.



شكل (3-7) الفرن اللافح لتعدين الحديد

يمكن أن يتفاعل جزء من الحديد المنصهر مع الفحم أو أول أكسيد الفحم لتشكيل السيمانتيت Fe_3C

$$3Fe + 2CO \rightarrow Fe_3C + CO_2$$

$$3Fe + \ C \ \rightarrow \ Fe_3C$$

كما يقوم الفحم بإرجاع بعض الأكاسيد الموجودة كشوائب ثم تتفاعل الناتج مع الحديد لتشكيل مركبات بعضها يؤثر سلبياً على صفات الحديد كما هو موضح بالمعادلات التالية:

$$\begin{cases} P_2O_5 + 5C \rightarrow 2P + 5CO \\ 3Fe + P \ \rightarrow Fe_3P \end{cases}$$

$$\begin{cases} SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO \\ Fe \quad + Si \rightarrow FeSi \end{cases}$$

$$MnO + C \rightarrow Mn + CO$$

ينحل جزء من المغنيز في الحديد المصهور مسبباً زيادة في قساوة الحديد، كما يتفاعل جزء آخر مع السيليكا مشكلاً سيليكات المنغنيز وهي أحد مكونات خبث الحديد.

يساعد وجود الأحجار الكلسية على التخلص من جزء كبير من الشوائب المرافقة لخامات الحديد، إذ تتفكك الأحجار الكلسية بالتسخين إلى أكسيد الكالسيوم الذي يتفاعل مع العديد من مكونات الشوائب الموجودة بشكل أكاسيد حسب المعادلات التالية:

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$$

$$CaO + Al_2O_3 \rightarrow CaAl_2O_4$$

$$CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$$

$$6CaO + P_4O_{10} \rightarrow 2Ca_3(PO_4)_2$$

يدعى مزيج المواد الناتجة بخبث الحديد (Slag) يطفو على سطح الحديد المصهور فيساعد على حمايته من الأكسدة بالهواء الساخن الداخل إلى الفرن. تتشكل كميات كبيرة من الخبث كناتج ثانوي في عملية التعدين حيث تسحب باستمرار من فتحة جانبية. يتمتع الخبث بصفات رابطة تشابه الاسمنت لكنها أضعف منه، فإذا طحن الخبث وأضيف إليه الماء ليتحول إلى عجينة، فإن العجينة تتصلب مع الزمن لذلك يستعمل الخبث كمادة رابطة في الأماكن التي لا تتعرض لحمولات كبيرة، كما يضاف إلى الاسمنت العادي لتحضير مزيج (بنسبة تصل إلى 30% خبث) يدعى الاسمنت المخلوط بالخبث أو اختصاراً الاسمنت الخبثي Slag Cement.

يسحب الحديد المصهور من أسفل الفرن ويكون مشوباً بعدد من المواد، يترك ليبرد ويتصلب ويبدو سطحه لامعاً متموجاً يطلق عليه اسم الحديد الخنزيري.

7-4-3 أنواع الحديد:

1- الحديد الخنزيري "Pig iron": وهو الحديد المشوب الناتج من أسفل فرن التعدين ويكون قاسياً جداً ومرونته منخفضة جداً. تصل نسبة الشوائب فيه %(8-5). أهم الشوائب الموجودة فيه هي الفحم والسيليكون والمنغنيز والفوسفور والكبريت وفق النسب في الجدول التالي:

نوع الشوائب	النسبة المئوية في الحديد الخنزيري	النسبة المئوية في الحديد المطاوع
C الفحم	2.5 - 4.5	0.15
Si السيليكون	1 – 2	0.03
S الكبريت	0.05 – 0.10	0.05
P الفوسفور	0.05 – 1.5	0.05
Mn المنغنيز	0.5 – 1.0	0.5

الجدول (3-7) نسب الشوائب في الحديد الخنزيري والحديد المطاوع

2- حديد الصب أو حديد الزهر "Cast iron": وهو ناتج عن المعالجة الحرارية للحديد الخنزيري حيث تتغير صفاته الميكانيكية بعض الشيء عند تعرضه للتسخين والتبريد بمعدلات مختلفة، لكنه يبقى قاسياً صلباً يستعمل في صنع الأنابيب المعدنية لنقل السوائل وبخاصة الأنابيب الموضوعة تحت سطح الأرض. أية خليطة من الحديد والفحم تحوي أكثر من 1.7% فحم تدعى "حديد صب" وأغلب حديد الصب المستعمل يحوي ما بين 4%-2 فحم، كما يحوي أيضاً عناصر أخرى كتلك الموجودة في الحديد الخنزيري.

3- الحديد المطاوع أو اللّين: وهو أكثر أنواع الحديد نقاوة إذ لا تتجاوز نسب الشوائب فيه 0.5% يتصف بالمرونة العالية وقلة القساوة تصنع منه بعض الصفائح المرنة والسلاسل لكن أكثره يحول إلى الفولاذ. يحضر الحديد المطاوع من الحديد الخنزيري حيث يتم التخلص من معظم الشوائب في محولات خاصة مثل محول «بسمر» تعتمد على أكسدة الشوائب بالهواء الساخن الذي

يمرر على الحديد الساخن فيحترق الفحم متحولاً إلى غاز وتتحول بقية الشوائب إلى مادة تشبه الخبث تطفو على السطح وتفصل عنه.

4- الفولاذ "Steel": ويحضر من الحديد المطاوع في محولات خاصة حيث تضاف كمية محددة من الفحم تكسب الحديد القساوة المطلوبة في الفولاذ، وتزداد قساوة الفولاذ بزيادة نسبة الفحم فيه بينما تقل المرونة، كما تؤثر الشوائب الأخرى على الصفات الميكانيكية للفولاذ. يستعمل الفولاذ بكثرة في مجال البناء إما بشكل قضبان تسليح أو بشكل عوارض فولاذية مقطعها يكون عادةً بشكل حرف H أو بشكل صفائح. ولما كان الفولاذ المستعمل في البناء يتطلب صفات ميكانيكية معينة تتحدد بنسب الشوائب فيه فإن المواصفات العالمية تحدد النسب المسموح بها للشوائب المختلفة والتي تؤثر تأثيراً واضحاً على صفات الفولاذ كما سنرى لاحقاً، الجدول التالي يوضح نسب الشوائب المسموح بها في الفولاذ وفق نظام المواصفات الأمريكي ASTM والمقارب جداً للنسب المحددة بالمواصفة السورية رقم 51/1973.

العنصر	صفائح (Plates)	عوارض – قضبان (Bars)
% الفحم الأعظمي	0.25-0.27 (حسب السماكة)	0.26-0.29 (حسب السماكة)
% المنغنيز الأعظمي	0.8-1.2 (حسب السماكة)	0.6-0.9 (حسب السماكة)
% الفوسفور الأعظمي	0.04	0.04
% الكبريت الأعظمي	0.05	0.05
% السيليكون الأعظمي	0.15-0.30	-
% النحاس الأعظمي	0.20	0.20

الجدول (4-7) النسب العظمى المسموح بها للشوائب في الفولاذ

4-4-7 تأثير وجود الشوائب على الحديد:

تتغير الصفات الميكانيكية للحديد كثيراً بسبب وجود الشوائب في الحديد مثل الفحم والسيليكون والمنغنيز والفوسفور الخ... فالفحم إذا كانت نسبته أقل من 4.3% يشكل مع الحديد

مركباً هو الاستينيت، وإذا كانت نسبته أكبر من 4.3% فيشكل السيمانتيت Fe_3C. يمكن للأستينيت والسيمانتيت أن يتفككا إلى بيرليت وحديد وفحم حر إذا تم تبريد الحديد المصهور ببطء، لكن بالتبريد السريع يحتفظ بنسبة أكبر من السيمانتيت وهو من المركبات المتي تكسب الحديد القساوة العالية. وعلى ذلك فإن عمليتي الإحماء والإسقاء، أي تسخين الحديد إلى حرارة عالية بحيث تنعكس تفاعلات تفكك الاستينيت والسيمانتيت ثم المحافظة عليها بالتبريد السريع، تؤديان إلى تغير قساوة الحديد. يمكن الحصول على قطع فولاذية مرنة من المداخل وقاسية على السطح الخارجي وذلك بتعريض القطعة المرنة إلى حرارة عالية تقرب من $900C^o$ في جو غني بالفحم فيتفاعل الفحم مع الطبقة السطحية الساخنة فتكتسب قساوة عالية عندما تبرد.

تصنف المواد التالية بأنها مواد ضارة بالفولاذ وهي: الفوسفور والكبريت والأكسجين والنتروجين والهيدروجين، يؤدي وجود الفوسفور إلى هشاشة الفولاذ وإلى قلة مقاومته للصدم وقابليته للتصفيح عندما تبلغ نسبته في فولاذ التسليح أكبر من %(0.04-0.05) إذ يتحد مع الحديد مكوناً فوسفيد الحديد Fe_3P. تصل نسبة الفوسفور في بعض أنواع الفولاذ الرديئة إلى 0.1% وتتناقص هذه النسبة في الأنواع الجيدة حتى تصل إلى 0.02%. أما الكبريت فإنه يتحد مع الحديد مشكلاً كبريت الحديد FeS الذي يساهم في هشاشة الفولاذ إذا كانت نسبة الكبريت أكبر من 0.05%. ليس للكبريت أثر كبير على قوة الفولاذ إذا كانت نسبة الكبريت أقل من 0.1% لكن له أثر ضار على قابلية المعدن للطرق والصدم وعلى قابلية المعدن للحام. يضعف الأثر الضار للكبريت عند وجود المنغنيز في الحديد نظراً لإمكانية تحول جزء من الكبريت إلى MnS.

إن وجود النحاس بنسبة 0.2% مع فوسفور بنسبة 0.1% يعطي الحديد مقاومة عالية للتآكل الجوي، ووجود المنغنيز في الفولاذ يساعد على زيادة قوة الفولاذ إذا كانت نسبته -0.3) %(1 وإذا ارتفعت نسبة المنغنيز إلى أكثر من 1.5% فيصبح الفولاذ هشاً وعديم الفائدة. أما السيليكون Si فلا يسبب تغيراً يذكر في قابلية الطرق والسحب إذا كانت نسبته أقل من 0.2%، ويزداد حد المرونة والقوة إذا كانت نسبته %(0.3-0.4) بينما لا تتغير قابلية الطرق والسحب.

7-4-5 الخلائط الفولاذية:

وهي خلائط معدنية تحضر من الفولاذ المصهور مع عناصر أخرى غير الفحم حيث يؤدي وجود العناصر الأخرى إلى تغير كبير في صفات الفولاذ الميكانيكية والفيزيائية والكيميائية ويتعلق التغير بنوعية وكمية العناصر المضافة. إن أغلب المعادن قلما تستعمل بشكل حر لأن الخلائط المعدنية تحقق على الأغلب مواصفات وخواص مطلوبة بشكل أفضل وهذه بعض الأمثلة عن مختلف أنواع الخلائط الفولاذية وبعض خواصها ومجالات استخدامها:

1- خليطة (فولاذ □ كروم) تحضر بإضافة الكروم بنسبة %(0.7-1.2) لزيادة القساوة ومقاومة الخليطة للاهتراء والقطع والصدم، بينما تتناقص مرونتها، لكن هذا التناقص غير ذي أهمية لأن حد المرونة للخليطة مرتفع، ويتميز فولاذ الكروم ببطء تآكله مقارنة بالفولاذ العادي.

2- خليطة (فولاذ □ كروم □ نيكل) تتصف هذه الخليطة بقوة شد عالية وحد مرونة مرتفع عندما تكون نسب الكروم والنيكل صغيرة %(3-4). أما الخليطة التي تحوي 10% نيكل و 20% كروم فتكون مقاومة للصدأ وتدعى الفولاذ المقاوم للصدأ والمعروف تحت اسم "Stainless Steel" وتتميز بالقوة والمرونة وقوة الشد ومقاومة المواد الكيميائية وخاصة ظاهرة الصدأ لذلك تصنع منها أدوات الطعام والأدوات الجراحية وبعض قطع الآلات.

3- خليطة (فولاذ □ منغنيز) تختلف خواص الخليطة بحسب نسبة المنغنيز، فإذا كانت نسبته بحدود 1% فتكتسب الخليطة قوة جيدة، وإذا زادت عن ذلك فإن الفولاذ يصبح هشاً، وإذا أصبحت نسبة المنغنيز 13% فإن القساوة تصبح عالية جداً إذا سخنت الخليطة إلى الدرجة $1000C^{o}$ ثم بردت بسرعة، لذلك تستخدم خليطة الفولاذ المنغنيزي في صنع آلات الحفر وفي صنع الخوذات الواقية من الرصاص للجنود وفي صنع معابر السكك الحديدية.

4- الخليطة (فولاذ □ سيليكون) ويمكن أن تحوي نسباً مختلفة من السيليكون ابتداءً من 0.25% وحتى 15% حيث يساعد وجود السيليكون على منع تأكسد الخليطة كما تقل المشكلات الكهربائية الناتجة عن المغنطة وتتحسن الصفات الكهربائية العامة للخليطة.

5- خليطة (فولاذ □ كروم □ سيليكون □ موليبدينوم) تستعمل في مصافي المنفط لصنع أبراج التقطير والأنابيب الناقلة للنفط. تحوي هذه الخليطة %(4-6) كروم و %(0.4-0.75) سيليكون و 0.5% موليبدينوم.

7-5 تآكل المعادن:

وهي عملية تخريب المعدن عند تعرضه لعوامل كيميائية أو فيزيائية أو ميكانيكية تؤدي إلى تلف المعدن وإلى ضرورة استبداله في أغلب الأحيان مما يشكل عبئاً مادياً كبيراً، ويشمل ذلك تآكل الفولاذ المستعمل في الأبنية والجسور والمنشآت المعدنية والخرسانة المسلحة الخ... نستعرض فيما يلي التآكل العائد إلى أسباب كيميائية، أنواعه وأسبابه وآليته وطرق الحماية منه.

7-5-1 أنواع التآكل الكيميائي:

1- تآكل جوي يتم بملامسة المعدن للهواء الرطب وتعرضه للعوامل الجوية من حرارة ورطوبة وغازات الهواء والمطر.
2- التآكل في وسط مائي عندما يغمر المعدن في وسط مائي يحوي عادةً غاز CO_2 منحل فيه مشكلاً حمضاً ضعيفاً هو حمض الكربون، كما يحوي الماء عادةً بعض الأملاح المنحلة وخاصةً ماء البحر الغني بالشوارد.
3- التآكل الترابي عندما يكون المعدن في وسط تربة رطبة تحوي أملاحاً مختلفة يساعد وجودها على التآكل.
4- التآكل بملامسة المواد الكيميائية عندما يتعرض المعدن إلى مختلف أنواع المواد الكيميائية إما بشكل غازات المصانع التي تتفاعل مع المعدن أو تذحل في ماء المطر

مشكلةً الأمطار الحامضية مثل غاز SO_2 ، أو بشكل نفايات سائلة تطرحها المعامل في مياه المجاري وتصبح على تماس مباشر مع المعادن.

7-5-2 آلية التآكل الكيميائي للمعادن المغمورة في الماء:

تتعرض معظم المعادن إلى التآكل بدرجات متفاوتة عندما تغمر في وسط مائي يحوي غازات منحلة فيه مثل أكسجين الهواء وغاز CO_2 بالإضافة إلى مواد أخرى منحلة مثل الأملاح، ونبحث فيما يلي أبسط الحالات وهي تآكل معدن الحديد عندما يغمر في ماء نقي يحوي فقط بعض الأكسجين الهوائي منحل فيه.فعندما نغمر مسماراً من الحديد في وسط مائي نلاحظ بعد فترة طبقة من الصدأ تظهر على سطحه، ومع مرور الزمن تزداد سماكة هذه الطبقة حتى تأتي على المسمار بأكمله نتيجة تفاعلات كيميائية بين الحديد والماء والأكسجين المنحل فيه. إن آلية التآكل تمر بالمراحل التالية:

1- العملية المصعدية: وهي عملية انتقال شاردة المعدن الموجبة إلى المحلول المائي بسبب قوى التجاذب بين جزيئات الماء القطبية وشاردة المعدن فتتحول الشاردة من الحالة المعدنية الصلبة إلى شاردة مميهة منحلة في الماء، بينما تبقى الالكترونات ضمن القطعة المعدنية، وتمثل العملية بالمعادلة التالية:

$$\underset{\text{(معدن)}}{Fe^{2+}_{(s)}} \xrightarrow{\text{وسط مائي}} \underset{\text{(شاردة مميهة في المحلول)}}{Fe^{2+}.nH_2O}$$

2- العملية المهبطية وهي العملية التي تتم على السطح الفاصل بين المعدن والماء حيث يتفاعل الماء مع الأكسجين المنحل فيه ومع الالكترونات الموجودة على سطح المعدن لتتشكل شوارد الماءات السالبة حسب المعادلة:

$$2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

3- العملية النهائية وهي العملية الناتجة من تفاعل نواتج العملية المصعدية والعملية والمهبطية لتشكيل ماءات المعدن حسب المعادلة:

$$Fe^{2+}.nH_2O + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 + nH_2O$$

ثم يتأكسد $Fe(OH)_2$ بوجود الأكسجين والماء متحولاً إلى ماءات الحديد وا لمتي تترسب بشكل أكسيد الحديد المائي (الصدأ) وهي مادة ضعيفة الانحلال مسامية وهشة تتشكل على سطح الحديد لكنها لا تمنع استمرار نفوذ الماء إلى المنطقة الداخلية لتحولها أيضاً إلى الصدأ وهكذا يستمر التآكل ويتلف المعدن.

$$2Fe(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3$$

$$2Fe(OH)_3 \xrightarrow{H_2O} Fe_2O_3.nH_2O$$

(الصدأ)

7-5-3 آلية التآكل الكهركيميائي:

إن عملية تآكل المعدن تعني أكسدة المعدن نتيجة فقدانه بعض الكتروناته السطحية، و حين يقال إن التآكل كهركيميائي فهذا يعني أن مرحلتين من مراحل التآكل تجريان في مكانين مختلفين من سطح المعدن لكنهما غير بعيدين عن بعضهما. تدعى المنطقة التي يُهاجَم المعدن فيها ويتأكسد "المصعد" (Anode) وتدعى المنطقة التي يتم فيها إرجاع مادة ما من الوسط المحيط "المهبط" (Cathode) وعند استمرار هذه العملية فإن تياراً كهربائياً ينشأ بين المصعد والمهبط، و يمر التيار الكهربائي في المعدن وفي الوسط البيئي المحيط و هو غالباً محلول مائي. تدعى هذه المجموعة بالخلية الغلفانية، ويستمر تفاعل التآكل مع استمرار نشوء و مرور التيار الكهربائي في الخلايا الغلفانية حيث يتأكسد المعدن وترجع مادة أخرى. وعندما يمر فارادي واحد من الكهرباء وهو كمية 96500 كولون فإن مكافئاً غرامياً واحداً من المادة يتأكسد أو يرجع. تتشكل هذه الخلايا الغلفانية في المعادن الحاوية على شوائب معدنية أخرى، إذ إن وجود معدنين مختلفين بينهما و سط ناقل للتيار يشكل خلايا غلفانية يكون قطبها الأول هو المعدن نفسه والقطب الآخر هو مراكز الشوائب المتوزعة ضمن المعدن وهكذا تتشكل أعداد كبيرة من الخلايا الغلفانية المجهرية ويظهر التآكل على سطح المعدن بشكل فجوات صغيرة (تنقيرات) تزداد اتساعاً وعمقاً مع مرور الزمن. يلاحظ التآكل الكهركيميائي عندما يتم وضع مسمار وصل أو تبشيمة من النحاس مثلاً في الحديد فيتآكل الحديد

في المنطقة المحيطة بالنحاس أكثر من تآكله في المناطق الأخرى لأن الحديد أكثر نشاطاً من الناحية الكيميائية من النحاس. ومن الملاحظ أن مناطق القطع المعدنية المعرضة للإجهاد بسبب تطبيق قوى ميكانيكية عليها أو بسبب الإسقاء الخ... تكون أكثر عرضةً للتفاعلات الصعدية مما يزيد معدل تآكلها عن المناطق غير المعرضة للإجهادات.

7-6 طرق حماية المعادن من التآكل:

تقسم طرق حماية المعادن من التآكل إلى مجموعتين، الأولى هي طرق تغطية المعدن بمادة تمنع وصول الماء إليه، والثانية هي الطرق الكهربائية التي تُكسب المعدن شحنة سالبة إضافية.

7-6-1 طرق التغطية وتشمل ما يلي:

1- الطلاء بالدهان الزيتي ويتم عادةً بعد وضع طبقة أساس على المعدن مثل أكسيد الرصاص حيث تتأكسد مادة الدهان الزيتي بالهواء وتتحول إلى مادة صلبة تلتصق بطبقة الأساس وتكون غير نفوذة للماء وبذلك نحول دون حصول تفاعلات العمليات الصعدية والمهبطية، لكن الدهان عرضة للتشقق بسبب تعاقب الجفاف والرطوبة والحرارة والبرودة أو بسبب الاحتكاك بجسم صلب فيظهر التآكل في مناطق التشقق لذلك يجب إعادة دهان المعدن كلما لزم الأمر.

2- التغطية بطبقة من مادة عازلة للماء كالبلاستيك والإسفلت والورنيش وتحل هذه المواد في محل متطاير ثم ترش على المعدن وتشكل طبقة عازلة تلتصق بالمعدن بعد تطاير المذيب.

3- التغطية بمعدن آخر ويتحقق ذلك بعدة طرق منها: الغمس الساخن حيث يغمس المعدن المراد حمايته بعد تسخينه إلى ما دون درجة الانصهار بمصهور معدن آخر أو خليطة معدنية أقل عرضة للتآكل فتتشكل على سطح المعدن طبقة تقي المعدن من التآكل مثال ذلك تغطية الحديد بالزنك. كما يمكن استعمال الطرق الكهربائية وذلك بجعل المعدن المراد حمايته بالتغطية مهبطاً في محلول يحوي أحد أملاح المعدن المراد استعماله كطلاء، ويمكن التحكم بسماكة الطبقة الطلائية

بالتحكم بشدة التيار وزمن عملية الطلاء. وأغلب المعادن المستعملة للتغطية هي الزنك والنحاس والنيكل والكروم والفضة والكادميوم والذهب. ويمكن استعمال أسلوب آخر للتغطية هو رش المعدن المراد حمايته برذاذ مصهور المعدن المستعمل كطلاء.

4- التغطية بطبقة من البورسلين وهذه الطريقة لها تطبيقات عديدة في طلاء الصفائح والقطع الحديدية كما في البرادات والغسالات والأدوات المستعملة في صناعة الأغذية نظراً لمقاومة هذه الطبقة للمواد الكيميائية.

5- التغطية بطبقة ناشئة عن تفاعل كيميائي بين المعدن المراد حمايته ومادة كيميائية ترش على سطح المعدن أو يغمس بها المعدن فتتفاعل الطبقة السطحية من المعدن مع المادة الكيميائية وتتشكل طبقة جديدة تحمي المعدن من التآكل ومثال ذلك غمس الحديد في محلول من حمض الفوسفور وكبريتات الحديد أو في محلول فوسفات المنغنيز.

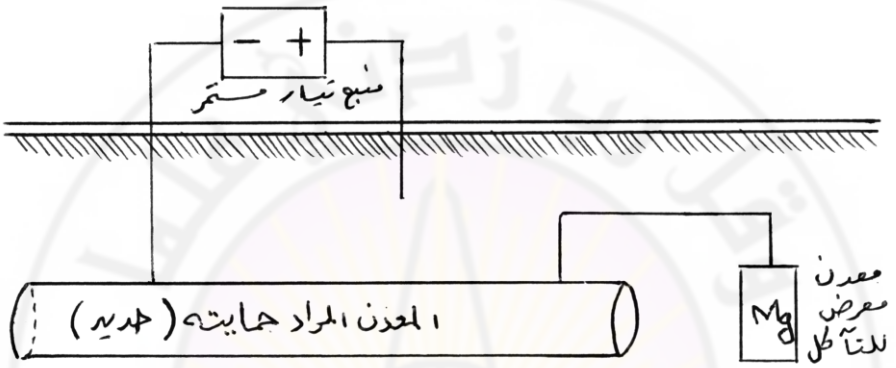
7-6-2 الحماية بالطرق الكهربائية:

ومبدأ الطريقة هو إكساب المعدن المراد حمايته شحنة سالبة إضافية ويمكن أن يتم ذلك بطريقتين:

1- وصل المعدن المراد حمايته بقطعة من معدن آخر أكثر نشاطاً فيتآكل المعدن الأكثر نشاطاً وتقل سرعة تآكل المعدن المراد حمايته، مثال ذلك: لحماية الحديد من التآكل يوصل بقطعة من المغنيزيوم. يعلل ذلك بأن المغنيزيوم الأكثر نشاطاً يتخلى بسهولة أكبر عن الكتروناته السطحية وتصبح قطعة المغنيزيوم مشحونة بشحنة سالبة أكبر من الشحنة السالبة على معدن الحديد لذلك تنتقل الالكترونات من المغنيزيوم إلى الحديد وبزيادة الشحنة السالبة في قطعة الحديد تزداد قدرته على استعادة شوارد الحديد الميهة أي ينعكس تفاعل العملية المصعدية ويقل التآكل.

تتم مثل هذه العملية في السفن إذ توضع قطع من المغنيزيوم أسفل السفينة في المناطق المغمورة بمياه البحر لحماية معدن السفينة من التآكل.

2- يمكن الاستعاضة عن قطعة المغنيزيوم بوصل المعدن المراد حمايته بالقطب السالب لمنبع التيار الكهربائي المستمر الذي يزود المعدن بشحنات سالبة إضافية تساعد على حمايته من التآكل كما هو مطبق في حماية الأنابيب الحديدية المغمورة في التربة والموضح في الشكل التالي:

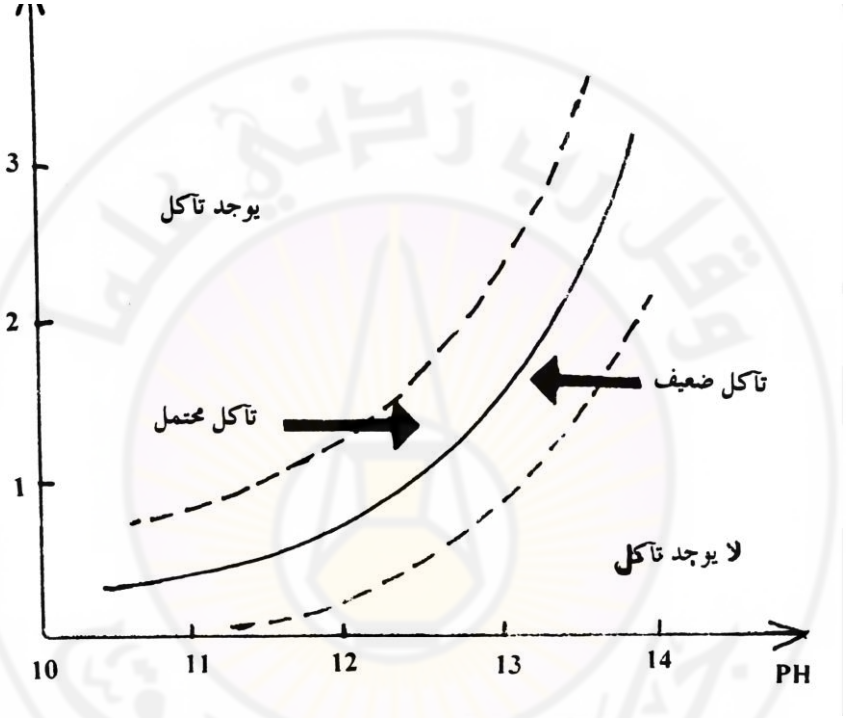


الشكل (4-7) حماية الأنابيب المعدنية بالطرق الكهربائية

7-7 تآكل فولاذ التسليح في الخرسانة وطرق حمايته:

يكون الوسط المحيط بقضبان فولاذ التسليح في الخرسانة قلوياً إذ تصل قيمة الـ PH في الخرسانة إلى نحو 12.5 بسبب تشكل ماءات الكالسيوم من تفاعل الاسمنت مع الماء وهذا يساعد كثيراً على حماية فولاذ التسليح من التآكل نظراً لتشكل طبقة أكسيدية واقية حول فولاذ التسليح عندما تكون قيمة الـ PH مرتفعة. لكن عندما يرشح الماء خلال الجدار الإسمنتي، وغالباً يحوي الماء كمية من حمض الكربون بسبب انحلال غاز CO_2 في الماء، فإن الماء الحمضي يعدل القلوية حول قضبان التسليح وتنخفض قيمة الـ PH إلى ما دون القيمة PH=11 كما تزول الطبقة الأكسيدية الواقية ويبدأ الحديد بالتآكل. يمكن للماء أن يحمل مواداً أخرى تساعد على التآكل، فعندما يرشح الماء الحاوي على شوارد الكلور خلال الخرسانة فإن شوارد الكلور تخرب الطبقة الأكسيدية الواقية حول قضبان الفولاذ ويزداد تأثير الكلور بانخفاض قيمة الـ PH وبارتفاع تركيز شوارد الكلور في الخرسانة. إن مياه البحر تحوي نسبة مرتفعة من شوارد الكلور لذلك تكون المعادن

في المناطق الساحلية أكثر عرضة للتآكل من المناطق الداخلية. والشكل التالي يوضح العلاقة بين تركيز شاردة الكلور في الخرسانة وقيمة الـ PH التي يمكن أن تحدث تآكلاً في فولاذ التسليح في الخرسانة.



الشكل (5-7) تأثير تركيز الكلور والـ PH على تآكل فولاذ التسليح

لحماية فولاذ التسليح من التآكل يمكن إتباع ما يلي:

1- في الأبنية قيد الإنشاء يجب أن تكون الخرسانة كتيمة قدر الإمكان لمنع رشح المياه خلالها وبذلك تتم الوقاية من التآكل وتتحقق كتامة أفضل للخرسانة كلما نقصت نسبة الماء إلى الاسمنت (w/c) عند تحضير الخلطات الخرسانية.

2- وضع طبقة عازلة للماء حول الخرسانة وفي الجهة التي يأتي منها ماء الرشح لمنع الماء من الدخول إلى الخرسانة.

3- يمكن في بعض الأحيان وضع طبقة واقية حول فولاذ التسليح مثل التغطية بالتوتياء.

4- يمكن استعمال الطرق الكهربائية الخاصة بالحماية مثل وصل قضبان فولاذ التسليح بقطعة من المغنيزيوم أو بمذبع للتيار المستمر يزود قضبان الفولاذ بشحنة سالبة إضافية.

الفصل الثامن
المواد البنائية
التركيب والخواص الكيميائية والصفات العامة

نستعرض في هذا الفصل أهم المواد المستعملة في مجال البناء بدءاً من تركيبها الكيميائي وخواصها الكيميائية إلى صفاتها العامة التي تؤهلها للاستعمال في مجالات البناء المختلفة، يمكن تصنيف هذه المواد في مجموعات، المجموعة الأولى هي مركبات الفحم والمتي يكون الفحم العنصر الرئيسي فيها كالمواد البلاستيكية والإسفلت والدهانات الزيتية والخشب، والمجموعة الثانية هي مجموعة المواد السيليكاتية التي يكون فيها عنصر السيليكون العنصر الرئيسي وتشمل الاسمنت والآجر والسيراميك والبورسلين والزجاج، والمجموعة الثالثة تضم أحجار البناء الطبيعية، وأخيراً المجموعة الرابعة وتضم المواد الرابطة الكلسية والجصيّة.

8-1: الفحم وبعض مركباته البنائية:

يوجد الفحم في الطبيعة بنسبة قليلة هي 0.3% من القشرة الأرضية، ويوجد بأشكال ومركبات عديدة جداً، فالهواء يحوي 0.03% حجماً غاز CO_2، وتحوي الأحجار الكلسية ومركبات الكربونات عنصر الفحم، كما يوجد في جميع النباتات والكائنات الحية وفي المبترول. إن عدد مركبات الفحم المحضرة والمدروسة يفوق جميع مركبات العناصر الأخرى، فالمركبات العضوية المعروفة تبلغ بضعة ملايين وكلها تحوي الفحم كعنصر رئيسي.

الفحم بشكله العنصري يوجد بشكل متبلور كالماس والغرافيت وبشكل لا بلوري يحضر بإمرار بخار الماء على فحم الخشب الساخن فيتحول إلى فحم مسامي مساحته السطحية كبير جداً تصل إلى $1000m^2/g$ يستعمل لامتصاص الغازات ولتنقية المحاليل من الشوائب. لغاز CO_2 دور يلعبه في تآكل المعادن وفي التأثير على أحجار البناء الكلسية وفي تآكل الخرسانة وفي تصلب المواد الرابطة الكلسية. إذ يذحل غاز CO_2 في الماء مشكلاً حمضاً ضعيفاً هو حمض الكربون H_2CO_3. يقوم هذا الحمض بالتفاعل مع الأحجار الكلسية ويحولها إلى أملاح ثنائي الكربونات الأكثر انحلالاً بالماء، كما يشكل محلول حمض الكربون الوسط الكهرليتي الذي يساعد على تآكل

المعادن بما في ذلك فولاذ التسليح في الخرسانة كما يساعد على تآكل الخرسانة نفسها بتفاعله مع ماءات الكالسيوم والأحجار الكلسية الموجودة في الخرسانة. ويلعب غاز CO_2 دوراً في تصلب المواد الرابطة الكلسية بتحويله ماءات الكالسيوم إلى كربونات الكالسيوم ضعيفة الانحلال في الماء وسنفصل ذلك عند دراسة المواد الرابطة الكلسية في نهاية هذا الفصل.

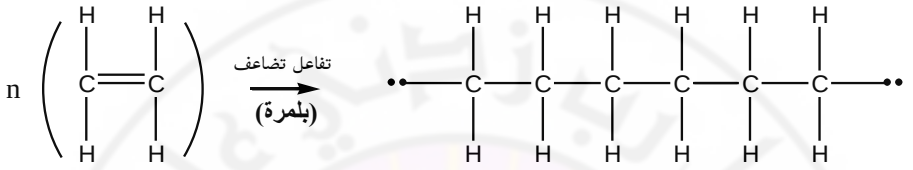
8-1-1 اللدائن (المواد البلاستيكية):

انتشر استعمال المواد البلاستيكية في مجال البناء بشكل كبير إذ لا تخلو منشأة من شكل من أشكال المواد البلاستيكية، فبعض الأرضيات تصنع من البلاستيك بدلاً من البلاط، وتستعمل أنابيب بلاستيكية للصرف الصحي في المنازل والمنشآت بدلاً من الأنابيب المعدنية، كما توضع ضمن الجدران خراطيم بلاستيكية لتمر منها الأسلاك الكهربائية والتي تتألف نفسها من أسلاك معدنية مغلفة بطبقة بلاستيكية، وتصنع ألواح عازلة للرطوبة والصوت والحرارة من البلاستيك المسامي الخفيف توضع ضمن الجدران والأسقف لتأمين العزل، كما تستعمل ألواح بلاستيكية في عمليات الإكساء وبعضها يكون شفافاً يستعمل في النوافذ بدلاً من الزجاج.

تتألف المواد البلاستيكية من سلاسل من الفحم تحوي أعداداً كبيرة من ذرات الفحم تصل إلى الآلاف، وترتبط بذرات الفحم ذرات أخرى غالباً الهيدروجين وقد تربط ذرات أو مجموعة ذرات أخرى كفروع جانبية وقد تتصل هذه السلاسل جانبياً لتزيد من تماسك وصلابة المادة البلاستيكية وهذه أمثلة عن بعض المواد البلاستيكية وصفاتها العامة:

1- متضاعف الايتلين أو البولي ايتلين: ويتألف من جزيئات الايتلين ذات الرابطة المضاعفة إذ يمكن بوجود وسيط وشروط محددة من الحرارة والضغط أن تتفكك إحدى المرابطتين المشكلتين للرابطة المضاعفة وترتبط مع جزئية مماثلة من الطرفين لتشكيل سلسلة من أربع ذرات فحم، وتتكرر العملية عدداً كبيراً من المرات فنحصل على سلسلة طويلة جداً تحوي آلاف المذرات. يدعى الايتلين بوحيد الحد monomer وتدعى السلسلة الطويلة جداً بمتضاعف الايتلين polyethylene ويدعى التفاعل بتفاعل التضاعف أو البلمرة polymerization. ينتج عن عملية البلمرة تحول الايتلين من الحالة الغازية إلى سلسلة طويلة بالحالة الصلبة بسبب تزايد قوى

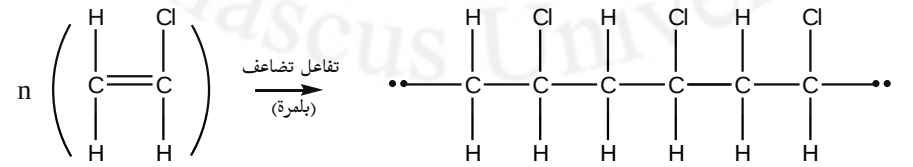
فاندرفالس التي تربط السلاسل جانبياً بقوة تكفي لتجميع السلاسل جانب بعضها لكنها ليست بالقوة الكبيرة التي تقاوم الحرارة لذلك تلين وتنصهر معظم المواد البلاستيكية في المجال $150-200C^{o}$. والمعادلة التالية توضح عملية البلمرة للايتلين:



إيتلين (غاز) متضاعف الإيتلين □ بولي إيتلين (صلب)

إن بنية المادة البلاستيكية الناتجة (بولي ايتلين) غير شاردية ولا تحوي الكترونات حرة إذ إن كل الروابط فيها من نوع الروابط المشتركة القوية ولذلك فالمادة غير ناقلة للتيار الكهربائي وللحرارة ولا تنحل في الماء ولا تؤثر عليها محاليل الحموض والأسس والأملاح وتتصف بالخمول الكيميائي، تلين بسهولة بالتسخين ولذلك يمكن تغيير شكلها بسهولة في الحالة المنصهرة ثم تبرد لتأخذ الشكل الجديد.

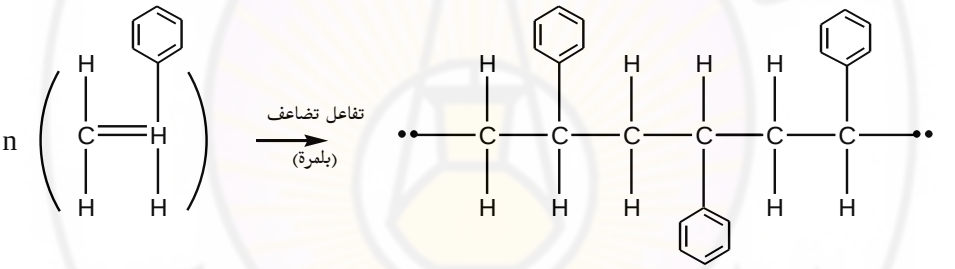
2- متضاعف كلور الفينيل P.V.C: إذا استبدلت ذرة كلور بإحدى ذرات الهيدروجين في الاتيلين ينتج مونومير جديد هو كلور الايتلين واسمه الشائع هو كلور الفينيل ويعطي بعملية البلمرة مادة بلاستيكية هي متضاعف كلور الفينيل polyvinylchloride والمعروف تجارياً بالرمز P.V.C حسب المعادلة:



كلور الفينيل متضاعف كلور الفينيل (P.V.C)

إن وجود ذرات الكلور في الـ P.V.C يزيد من صلابة المادة البلاستيكية نتيجة ظهور بعض القطبية بسبب كهرسلبية الكلور العالية فتزداد قليلاً قوى الترا بط بين السلا سل المتجاورة وتبقى الصفات العامة لـ P.V.C مشابهة للبولي ايتلين. يستعمل الـ P.V.C في صنع الأنابيب البلاستيكية لنقل المياه في التمديدات الصحية وفي صنع الخراطيم البلاستيكية المستعملة في التمديدات الكهربائية في الجدران و صناعة القوارير والعديد من الأدوات المنزلية ولعب الأطفال وغيرها ...

3- متضاعف الستيرين (بوليستيرين): إذا استبدلت مجموعة الفينل C_6H_5 بذرة هيدروجين في جزيئة الايتلين نحصل على مونومير جديد يدعى الستيرين الذي يعطي بتضاعفه مادة بلاستيكية جديدة تدعى بوليستيرين حسب المعادلة:



ستيرين

متضاعف الستيرين (بوليستيرين)

يتحول بولستيرين إلى شكل مسامي إسفنجي عندما ينفخ فيه الهواء وهو بالحالة المتصهرة ويكون الناتج خفيف الوزن يمكن استخدامه بشكل ألواح للعزل الحراري والصوتي وكمادة لحماية الأجهزة الكهربائية عند تغليفها. وهكذا يمكن استبدال ذرات أو مجموعة ذرات مختلفة بدلاً من ذرة هيدروجين أو أكثر فنحصل على أنواع عديدة من المواد البلاستيكية. وإذا تغير المونومير نحصل على أنواع جديدة أيضاً من المواد البلاستيكية وتتصف كل هذه المواد بالصفات العامة التالية التي تؤهلها للاستخدام في مجال البناء:

1- لا تنحل في الماء ولا في محاليل الحموض والأسس والأملاح وهي خاملة كيميائياً.
2- لا تصدأ ولا تتآكل مثل المعادن.
3- عازلة للماء والحرارة والكهرباء.

4- خفيفة الوزن مقارنةً بالمعادن.

5- يمكن تغيير شكلها وإعادة تشكيلها بسهولة عند تسخينها لدرجات غير مرتفعة كثيراً.

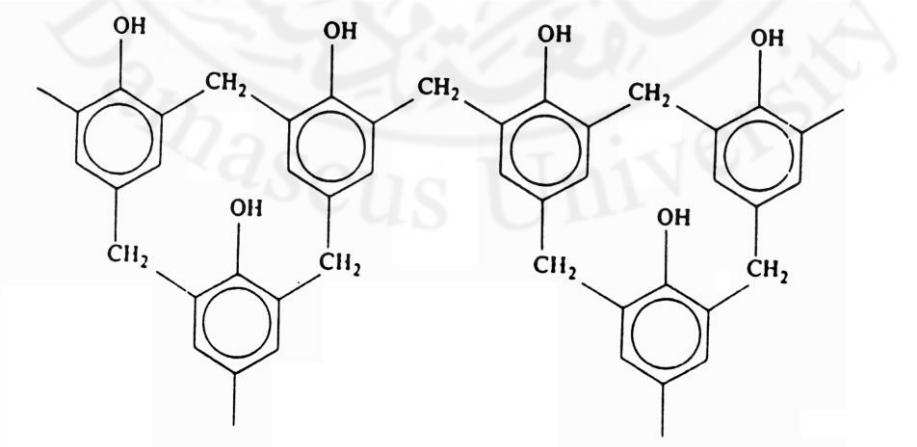
6- قابلة للقطع والنشر والثقب بسهولة.

7- مرونتها عالية مما يقلل من تعرضها للكسر.

8- يمكن تكوينها حسب الرغبة واستعمالها في أعمال التزيين.

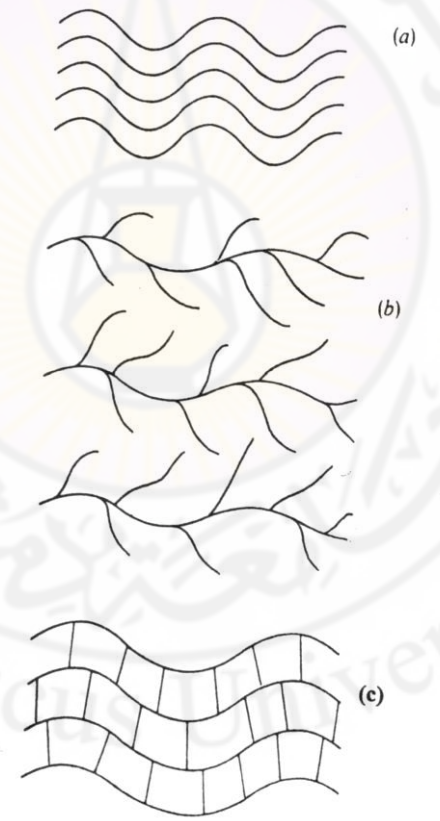
9- من مساوئها قابليتها للاحتراق وضعف متانتها مقارنة بالمعادن.

البلاستيك الذي يلين بالتسخين ثم ينصهر نتيجة التغلب على قوى الترا بط الـ ضعيفة بين السلاسل المتجاورة يدعى البلا ستيك ا لحراري "Thermoplastics". تو جد أ نواع أ خرى من البلاستيك لا تلين بالتسخين بسبب وجود روابط مشتركة قوية بين السلاسل الجانبية تمنع ا نزلاق السلاسل على بعضها عند التسخين تدعى مـ ثل هذه الأ نواع من ا لمواد البلا ستيكية بالبلا ستيك المتصلب حرارياً "Thermosetting" وكمثال عليه مادة الباكاليت التي تتشكل من تفاعل الفنول مع الفورم ألدهيد حيث تتشكل روابط مشتركة بين جزيـ ئات الف نول عبر جـ سور من المجمو عات $-CH_2-$ وفق الأبعاد الثلاثة فتنتج شبكة ثلاثية الأبعاد تكون صلبة وعازلة تـ صنع منـ ها بـ عض القطع البلاستيكية التي لا تلين بالتسخين مثل القوابس الكهربائية ومماسك أوعية الـ طبخ، الـ شكل التالي يوضح البنية الكيميائية لجزء من مادة الباكاليت.



الشكل (1-8) بنية الباكاليت

تحوي بعض أنواع البلاستيك فروعاً جانبية على طول السلا سل م ثل مجمو عة الميت يل أو الايتيل أو غيرها وهذا يمنع اقتراب السلاسل من بعضها جانبياً، لذلك تكون كثافتها أقل من أنواع البلاستيك المؤلفة من السلاسل لا تحوي فروعاً جانبية ويقال إن هذا النوع من البلا ستيك منخفض الكثافة والذي لا يحوي فروعاً جانبية يكون عالي الكثافة. كلا ال نوعين يـ لين بالت سخين، أ ما إذا ارتبطت السلاسل مع بعضها جانبياً بروابط مشتركة عبر جسور من ذرات أخرى فينتج نوع قا سي من البلاستيك، والشكل التالي يوضح أنواع البلاستيك عالي الكثا فة و منخفض الكثا فة والمت شابك جانبياً.



الشكل (2-8)

a = بلاستيك عالي الكثافة

b = بلاستيك منخفض الكثافة

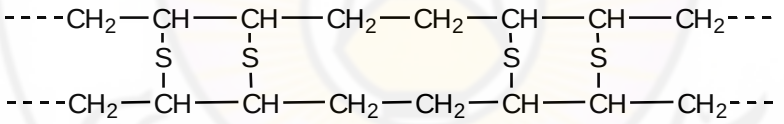
c = بلاستيك متشابك جانبياً

8-1-2 المطاط الصناعي:

يحضر المطاط الصناعي بشكل مشابه لتحضير المواد البلاستيكية، لكن ابتداءً من أنواع مختلفة من المونومرات، ومن أشهر أنواع المطاط الصناعي النوع المحضر من البوتاديين $CH_2=CH-CH=CH_2$ الذي يحوي رابطتين مضاعفتين، تنفك هذه المروابط المضاعفة أثناء عملية البلمرة لتعطي تكافؤين حرين على كل نهاية من الجزيئة وتتشكل رابطة مضاعفة جديدة في وسط الجزيئة، ترتبط نهاية الجزيئة الأولى ببداية جزيئة ثانية لتشكيل سلسلة أطول، وتتكرر العملية عدداً كبيراً من المرات فنحصل على نوع طري ليّن من المطاط حسب المعادلة:

$$n(CH_2=CH-CH=CH_2)\xrightarrow{\text{تضاعف}}...(-CH_2-CH=CH-CH_2-)...$$

يُحوّل المطاط الليّن إلى مطاط قاس بتشكيل جسور جانبية بين السلاسل المتجاورة مؤلفة من ذرات الكبريت حيث تنفك الرابطة المضاعفة وترتبط ذرة الكربون في سلسلة أولى مع ذرة كربون في سلسلة مجاورة عبر جسر من الكبريت بروابط مشتركة فتزداد قساوة المطاط، ويمكن التحكم بصلابة المطاط الناتج حسب كمية الكبريت المضافة، وتمثل بنية المطاط المقسى بالصيغة التالية:



8-1-3 الاسفلت أو البيتومين (Asphalt-Bitumen):

ينتج الاسفلت في مصافي النفط كبقايا عملية تقطير النفط الخام وأكثر ما يستخدم في تعبيد الطرقات كمادة رابطة للحصويات وكمادة عازلة في الأبنية والانفاق وغيرها... يتألف النفط الخام من مجموعة كبيرة من الفحوم الهيدروجينية مع نسبة ضئيلة من عناصر أخرى كالكبريت والأكسجين والآزوت مبينة في الجدول التالي:

العنصر	C	H	N	S	O
النسبة المئوية	68 - 82	11 - 14	0 - 1	0 - 4	0 - 1

الجدول (1-8) النسب المئوية للعناصر المكونة للنفط الخام

تشكل النفط عندما انطمرت مواد نباتية وحيوانية في مكامن تحت سطح الأرض منذ ملا يين السنين وتعرضت لحرارة عالية $120-200C^{o}$ و ضغط كبير نحو 100 ضغط جوي. فتحو لت المواد العضوية إلى سلاسل فحمية بأطوال مختلفة وتشبع الروابط الأخرى للفحم بالهيدروجين و قد ترتبط بذرات أخرى كالكبريت والآزوت والأكسجين فتتشكل مجموعات متنوعة أهمها:

1- سلاسل فحوم هيدروجينية مشبعة بأطوال مختلفة ابتداءً من بضع ذرات فحم إلى مئات الذرات مع تفرعات عديدة وعدد كبير من الماكبات.
2- سلاسل فحوم هيدروجينية مشبعة حلقية مع فروع جانبية بما في ذلك عدد كبير من الماكبات.
3- فحوم هيدروجيند ية عطر ية تحوي مجمو عات حلق ية ذات روا بط م ضاعفة متناو بة كالبنزن والنفتالين وغيرها..
4- مركبات أ خرى يدخل في تركيبها العنا صر الأ خرى المو جودة في ا لمنفط ا لخام م ثل الكبريت الذي يشكل مع الفحوم الهيدروجينية المركبتانات والسلفيدات, أو الأكسجين الذي يشكل مع المجموعات الحلقية الفنولات والحم وض النفتيند ية, أو الآزوت ا لذي يشكل مع الفحوم الهيدروجينية مركبات تدعى البيريدينات.

الهدف من عملية التقطير المجزأ للنفط الخام في مصافي ا لمنفط هو ف صل المرك بات العد يدة الموجودة في النفط الخام إلى مجموعات تدعى "أجزاء" Fractions يتكون كل جزء من عدد من المركبات ذات درجات غليان متقاربة بحيث يمكن ف صل كل هذه المجمو عة في منط قة من برج التقطير, و أول جزء يفصل بدرجات حرارة غير مرتفعة هو الغازولين و ندعوه " بانزين ال سيارات" استعماله الرئيسي كوقود للسيارات. الجزء الثاني من المركبات له درجات غليان أعلى قليلاً يف صل من مكان آخر في برج التقطير ويدعى الكيروسين وأك ثر ا ستعمال له هو و قود للط ائرات, وا لجزء الثالث له درجات غليان أعلى ويدعى زيت الديزل يستعمل كوقود ثم ينتج جزء يدعى زيت الفيول ويستعمل أيضاً كوقود في السفن وفي الأفران، ثم تنتج زيوت التزييت الخفيفة والثقيلة, وأخيراً تبقى مادة لزجة قاتمة تدعى القطران. عندما يسخن القطران بوجود ا لهواء فإن ب عض الز يوت تتأك سد وتتحول إلى سلاسل طويلة تتشابك مع بعضها وتشكل مادة لزجة لدنة تشبه المواد البلاستيكية, كما

تتفكك بعض الفحوم الهيدروجينية وتتحول إلى كتل فحمية صلبة قاسية، وتتحول بعض العناصر الأخرى إلى مركبات فحمية هي الكربيدات الصلبة. هذا المزيج الناتج عن عملية تسخين القطران يدعى الاسفلت أو البيتومين وهو خليط من المواد التالية:

1- زيوت تشكل الوسط الذي تتبعثر فيه المواد الأخرى وتكون نسبة ذرات الفحم إلى ذرات الهيدروجين في هذه الزيوت $\frac{C}{H} < 0.6$.

2- مواد لدنة لزجة من صنف المواد الريزينية تتألف من سلاسل من الفحوم الهيدروجينية بالإضافة إلى نسبة ضئيلة من عناصر أخرى، تعطي هذه المواد للاسفلت خواصه اللزجة والعازلة.

3- بقايا فحمية صلبة تنتج عن تفحم بعض الفحوم الهيدروجينية, يؤدي وجود هذه البقايا إلى إكساب الاسفلت بعض الصلابة.

لا تكون نسب المواد المذكورة أعلاه ثابتة في كل أنواع الاسفلت، لذلك تختلف الصفات العامة للاسفلت باختلاف نسب المواد الداخلة في تركيبه, ويصنف عادةً إلى عدة أصناف حسب ميوعته إلى الاسفلت المائع والاسفلت متوسط الميوعة (أو اللزج) والاسفلت الصلب. تكون نسبة الزيوت مرتفعة في الاسفلت المائع إذ إن الزيوت هي المادة السائلة الوحيدة في الاسفلت, أما الاسفلت اللزج متوسط الميوعة فتكون نسبة المواد الريزينية فيه مرتفعة, وتكون البقايا الفحمية الصلبة مرتفعة في الاسفلت الصلب.

لا يوجد للاسفلت درجة انصهار محددة لأنه مزيج من عدد كبير من المواد كل منها له درجة إنصهار مختلفة عن الأخرى, بعضها ينصهر في درجات منخفضة نسبياً نحو $70-80C^{o}$ و ينحل في المادة الزيتية فيبدو الاسفلت أكثر ميوعة، و باستمرار التسخين تنصهر مواد أخرى و تزداد الميوعة وتقل اللزوجة ويتحول الاسفلت إلى الحالة السائلة في درجات حرارة ليست كبيرة جداً غالباً ما تكون في المجال $120-160C^{o}$. لا ينقل الاسفلت التيار الكهربائي لعدم وجود الكترونات حرة أو شوارد في الحالتين الصلبة والمنصهرة.

يتصف الأسمنت بالخمول الكيميائي فهو لا ينحل في الماء أو في محاليل الحموض والأ سس والأملاح ولا يتفاعل معها لذلك يستعمل في العزل في الأبنية وخاصة الأقبية والأ سطح والأنفاق إ ما بشكل طلاء حيث يرش بعد إذابته في محلات عضوية مثل الكيروسين فتتشكل طبقة من الإ سفلت على السطح المرشوش بعد تبخر المذيب. أو بشكل صفائح كرتونية مشربة بالإ سفلت الـ ساخن وبـ عد تبريدها تجف وتحول إلى لفائف تستعمل بشكل خاص لعزل الأسقف ومنع رشح المياه منها و ذ لك بمد طبقات من هذه الرقائق (اللفافات) على السطح ويتم لحامها مع بعضها حرارياً لتـ شكيل قطـ عة واحدة عازلة ثم يوضع فوقها طبقة من الرمل ثم ا لمبلاط لحمايتـ ها من العوا مل الميكانيكـ ية كي لا تتمزق. أما الاستعمال الأكبر للإسفلت فهو في تعبيد الطرقات. يسخن الإسفلت فـ تزداد ميوعـ ته ثم يخلط مع حصويات صلبة فتتشكل عجينة لزجة تمد على الطرقات وتسوى ثم تترك لـ تبرد فـ يزداد تماسكها وتكون مادة خاملة كيميائياً وعازلة ورخيصة الثمن لذلك أصبحت المادة الرئيسية في تعبـ يد الطرقات.

8-1-4 مركبات فحمية أخرى:

يستعمل في مجال البناء العديد من المركبات يكون الفحم فيها العنـ صر الرئيـ سي. بالإ ضافة إلى المواد البلاستيكية والإسفلت الواردة سابقاً يـ ستعمل الخـ شب و هو مادة طبيعـ ية نباتـ ية المـ كون الأساسي فيها هو الألياف السللوزية وهي مادة مؤلفة من الفحم والهـ يدروجين والأكـ سجين بـ شكل وحدات متكررة مرتبطة بعضها تتصف بالمرونة وخفة الوزن لكنها قابلة للاحتراق, يستعمل الخشب في مجال البناء منذ القديم. يتأثر الخشب بالعضويات المجهرية و يؤدي ذلك إلى تحلله لذلك يطلى بمواد كيميائية لحمايته من التعفن كـ ما يطـ لى سطحه الـ خارجي بمواد مـ ثل الـ مورنيش أو الـ مدهان لحمايته ولإعطائه منظراً جمالياً. من المركبات الفحمية أيضاً الدهانات الزيتـ ية و هي مواد عـ ضوية زيتية غير مشبعة تتحول بعد عملية الطلاء إلى مادة صلبة بسبب تأكسدها بالهواء وتحولها إلى طبقة ملتصقة بالجدار تـ كون ضعيفة الـ نشاط الكيمـ يائي وعازلة للـ ماء ويمـ كن تلويـ نها بألوان مختلـ فة. استعمالها الرئيسي هو كطلاء للجدران لإعطاء الشكل الجمالي بالإضافة إلى حماية الجدران وحماية المعادن من عوامل التآكل.

8-2 السيليكون و بعض مركباته البنائية

8-2-1 عنصر السيليكون Si لا يعد من المواد البنائية في حالته العنصرية فهو لا يوجد في الطبيعة بشكل حر على سعة انتشاره إذ يشكل نحو 25% من القشرة الأرضية, يوجد بشكل مركبات متنوعة أهمها السيليكا أو الرمل السيليسي والغضار بأنواعه. السيليكون Si شبه معدن درجة انصهاره مرتفعة تبلغ $1410C^{o}$ كثافته 2.33 وقساوته 7 درجات وهي قيمة مرتفعة لأن بنيته هي بنية ذرية ضخمة تشبه بنية الماس وهو نصف ناقل للتيار الكهربائي ويستعمل في صنع الخلائط المعدنية مثل خليطة فولاذ □ سيليكون ذات الخواص الكهربائية الخاصة.

يستعمل عنصر السيليكون في صنع أنصاف النواقل والرقائق السيليكونية المستعملة في الحواسيب وفي الصناعات الالكترونية. للسيليكون شكلان أولهما متبلور والآخر غير متبلور. يتحد السيليكون مع الأوكسجين إذا كان ساخناً بالدرجة $600C^{o}$ ويشكل السيليكا SiO_2, كما ينتزع الأوكسجين من الماء بالدرجة $800C^{o}$ مطلقاً الهيدروجين حسب المعادلات:

$$Si + O_2 \xrightarrow{600C^{o}} SiO_2$$

$$Si + 2H_2O \xrightarrow{800C^{o}} SiO_2 + 2H_2$$

لا يتفاعل السيليكون مع الحموض لكنه يتفاعل مع القلويات القوية الساخنة مشكلاً سيليكات قلوية كما في تفاعله مع ماءات الصوديوم الساخنة.

$$Si + 2NaOH + H_2O \xrightarrow{\Delta} Na_2SiO_3 + 2H_2$$

تعد السيليكا SiO_2 من أهم مركبات السيليكون وهي منتشرة جداً في الطبيعة بشكل رمال سيليكاتية تستعمل بكثرة في مجال البناء حيث تضاف إلى الاسمنت لتحضير الخرسانة والمونة الإسمنتية المستخدمة في أعمال الطينة, كما تستعمل السيليكا في صناعة الزجاج والآجر والسيراميك. بنية السيليكا هي بنية جزيئية ضخمة تكون الروابط فيها روابط مشتركة قوية لذلك يتمتع بدرجات انصهار مرتفعة جداً $2590C^{o}$ وقساوة عالية أيضاً لذلك يستعمل في تنعيم سطوح المعادن.

لا تؤثر معظم المواد الكيميائية على السيليكا فهي شبه خاملة كيميائياً فلا تؤثر عليها الحموض حتى القوية الساخنة, لكن المحاليل القلوية القوية الساخنة يمكن أن تتفاعل معها مشكلةً مادة لزجة شفافة تدعى الزجاج السائل تستعمل في صناعة المنظفات كما تستعمل في مجال البناء

كمادة طلائية للجدران الخرسانية لإعطائها منظراً جمالياً ولحمايتها من عوامل التآكل والاتساخ إذ تتحد مادة الزجاج السائل مع بعض المكونات الإسمنتية في الخرسانة مكونة طبقة شفافة ملتصقة على السطح.

8-2-2 الغضار:

يتألف الغضار من مجموعة مركبات سيليكاتية معدنية مثل سيليكات الألمنيوم و سيليكات الحديد و قد يوجد معها أكاسيد أخرى عديدة مثل أكاسيد الكالسيوم والصوديوم والبوتاسيوم وغيرها ... تتبلور هذه المواد مع عدد من جزيئات الماء. مثال ذلك الكاؤولين و صيغته $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ الذي يندصهر بالدرجة $1780C^o$ والفلدسبار البوتاسي $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ درجة انصهاره $1150C^o$. يمكن أن تحل أكاسيد أخرى محل أكسيد الألمنيوم مثل أكسيد الحديد أو أكسيد المغنيزيوم فتنتج أنواع غضارية مختلفة, يدعى مزيج هذه الأنواع بالغضار.

عند استبدال شاردة المغنيزيوم Mg^{2+} بشاردة الألمنيوم في الغضار Al^{3+} فإن فرق الشحنات هو 1- أي تظهر على سطح حبيبات الغضار مراكز ذات شحنة سالبة, ويمكن لاستبدالات أخرى أن تعطي لحبيبات الغضار شحنة موجبة لذلك يتصف الغضار باحتفاظه بالماء بسبب التجاذبات الكهربائية بين جزيئات الماء القطبية والشحنات على سطح حبيبات الغضار, فعند إضافة الماء إلى الغضار تنتج عجينة غضارية يمكن تشكيلها بأشكال مختلفة حسب القالب الموضوعة فيه وتتصلب العجينة بعد عملية الشي و هذا معروف منذ القدم إذ استعمل الغضار لتحضير الفخار ثم تطورت هذه العملية للحصول على الآجر والقرميد ثم البورسلين والسيراميك.

8-2-3 الآجر و القرميد و السيراميك و البورسلين و الخزف:

تتألف هذه المواد من الغضار وبعض المواد المساعدة حيث يضاف إليها الماء للحصول على عجينة غضارية تخضع فيما بعد للشي بدرجات حرارة مرتفعة فنحصل على مادة صلبة متماسكة.

هذا هو المبدأ العام لصنع هذه المواد مع بعض الاختلاف في نسب المواد الأولية والمواد المساعدة المضافة وفي طريقة تحضير العجينة والقولبة وعملية الشي.

تتألف المواد الأولية من:

1- الفلدسبار $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ كمصدر للسيليكا و لأكسيد الألمنيوم وهما من المواد الرئيسية المكونة لقطع الآجر والسيراميك والخزف, كما أن الفلد سبار مصدر لأكسيد قلوي K_2O وهو من المواد المساعدة على الانصهار إذ يذصهر الفلد سبار بالدرجة $1150C^o$.

2- الكاؤولين $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ ويكون لدناً بشكله العجيني ويتحول إلى الشكل المتزجج بعد عملية الشي بالدرجة $1400C^o$ تقريباً ويرافق عملية الشي بعض التقلص نتيجة تبخر ماء التبلور.

3- رمل سيليسي SiO_2 يضاف لمقاومة التقلص وهو من المواد المقاومة للانصهار.

4- أحجار كلسية $CaCO_3$ أو دولوميت $MgCO_3.CaCO_3$ وهو من المواد المساعدة على الانصهار يؤدي وجوده إلى بعض التقلص بعد عملية الشي لانطلاق غاز CO_2 أثناء الشي.

بعض الأكاسيد تزيد من صلابة و تماسك المواد الناتجة عن عملية الشي, لكن درجات انصهارها مرتفعة تتطلب حرارة شي عالية جداً وهذا صعب من الناحية العملية لذلك تضاف أنواع أخرى من الأكاسيد تساعد على خفض درجة انصهار الخليط الغضاري مما يسمح بإجراء التفاعلات بدرجات حرارة أخفض, وعموماً يجب تحضير الخلطة بنسب معينة بحيث يكون الناتج صلباً بشكل مقبول على أن يتم التفاعل بدرجات حرارة ليست عالية جداً ويتحقق ذلك باستعمال كميات محددة من الأكاسيد المقاومة للانصهار والمتي تزيد الصلابة مثل SiO_2 ، Al_2O_3 ، Cr_2O_3 والأكاسيد التي تساعد على خفض درجة الانصهار مثل Na_2O ، K_2O ، B_2O_3.

8-2-4 الطريقة العامة لصنع قطع البناء الغضارية:

تمزج المواد الأولية جيداً بعد طحنها ويضاف إليها الماء للحصول على عجينة توضع في القالب لتأخذ الشكل المطلوب (قطعة آجر أو بلاطة سيراميك). تحضر العجينة وفق أحد أسلوبين: الأول يكون محتوى الماء كبيراً بحدود 20-25% وبعد تحضير القالب يجفف الماء الحر وينزع الهواء والغازات قبل الحرق بتخفيف الضغط حتى لا تظهر فقاعات في المنتج النهائي. والأسلوب الثاني يكون باستخدام محتوى صغير من الماء نحو 5-8% وتضغط العجينة باستعمال مكبس قوي لتصغير حجم العجينة ولطرد بعض الماء الحر ثم يخفف الضغط لطرد الهواء والغازات قبل البدء بعملية الحرق أو الشي. عند تحضير بلاطات السيراميك والبورسلين يطبق ضغط كبير حتى يزداد تراص العجينة إلى أكبر مدى ممكن قبل عملية الشي. تجفف القطع بالدرجة $110C^o$ لعدة ساعات فينطلق الماء الحر الزائد وتتشكل بعض المسامات في القطعة وتتقلص، وبا ستمرار التسخين ينطلق ماء التبلور والماء الداخل في التركيب الكيميائي لبعض المواد في درجات حرارة أعلى تصل إلى $600C^o$ ، فالكاؤولين مثلاً يفقد ماء التبلور ويتحول إلى ميتا كاؤولين حسب المعادلة:

$$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O \xrightarrow{600C^o} Al_2O_3.2SiO_2 + 2H_2O$$

عند الوصول إلى الدرجة $900C^o$ تتفكك مركبات الكربونات وهي كربونات الكالسيوم وكربونات المغنيزيوم وينطلق غاز CO_2 مما يخلّف مسامات في القطعة, وكذلك تتفكك مادة الميتاكاؤولين عندما تتجاوز الحرارة $900C^o$ إلى أكسيد الألمنيوم والسيليكا حسب المعادلة:

$$Al_2O_3.2SiO_2 \xrightarrow{900-1000C^o} Al_2O_3 + 2SiO_2$$

ثم تتفاعل الأكاسيد الناتجة مع بعضها بدرجات حرارة أعلى من $1000C^o$ فيتشكل المولايت $3Al_2O_3.2SiO_2$ من تفاعل أكسيد الألمنيوم مع السيليكا حسب المعادلة:

$$3Al_2O_3 + 2SiO_2 \xrightarrow[\text{فوق الدرجة } 1000C^o]{} 3Al_2O_3.2SiO_2$$

بالإضافة إلى التفاعلات المذكورة يمكن أن تتفاعل أكاسيد أخرى مع السيليكا لإعطاء مركبات جديدة. وعندما تبرد هذه النواتج فإنها تتصلب وتتحول إلى كتلة قاسية متماسكة. وتكون هذه المواد جاهزة للاستعمال إذا كانت من صنف الآجر أو القرميد, أما إذا كانت من السيراميك أو

البورسلين فتحتاج إلى عملية تزجيج للسطح ويتم ذلك برش سطح القطعة بالمادة المزججة وهي مزيج من أكاسيد مختلفة ثم تدخل القطع إلى الفرن من جديد وتسخن إلى درجة حرارة مرتفعة نحو $1400C^{o}$ فيتحول سطح القطعة إلى الشكل الزجاجي الذي يمكن أن يلوّن أو يرسم عليه أشكال مختلفة ثم يسخن ثانيةً لتثبيت اللون والرسم على السطح.

8-2-5 أنواع الآجر المقاوم:

لصنع الآجر المستعمل في البناء يمكن استعمال أي نوع من المواد الغضارية الرخيصة ولا توجد متطلبات معينة لخواص المواد الغضارية, ويجب مزج هذه المواد جيداً لضمان تجانس لون الآجر. أما أنواع الآجر الأخرى التي تقاوم الحرارة العالية وتقاوم المواد الكيميائية فتدعى "أنواع الآجر المقاوم" وهذه أهم أنواع الآجر المقاوم:

1- **الآجر المقاوم للحموض:** ويتكون من شي مزيج من نحو 82% من السيليكا ونحو 16% من أكسيد الألمنيوم فنحصل على نوع من الآجر المقاوم للحموض درجة انصهاره تقرب من $1650C^{o}$.

2- **الآجر الحراري:** ويتكون من نحو 55% سيليكا و45% أكسيد الألمنيوم وله درجة انصهار مرتفعة تتجاوز $1800C^{o}$ ويستعمل في تبطين الأفران مثل الأفران العالية المستعملة في تعدين الحديد.

3- **الآجر الدولوميتي:** ويحضر من تسخين الدولوميت $CaCO_3.MgCO_3$ وله درجة انصهار مرتفعة تتجاوز $1800C^{o}$ ويستعمل في تبطين المحولات مثل المحولات المتي تستعمل لتحويل الحديد الخنزيري إلى الحديد المطاوع أو الفولاذ.

4- **آجر الكروميت المعتدل:** ويتكون من تسخين الكروميت $FeO.Cr_2O_3$ مع نسبة ضئيلة من $MgO.Al_2O_3$ له درجة انصهار عالية تتجاوز $1900C^{o}$ يستعمل في تبطين أفران الإسمنت الدوارة.

8-2-6 الزجاج:

يعد الزجاج مادة غير متبلورة فهو سائل قاسي في حالة فوق تبريد ليس له درجة انصهار محددة ونظراً للزوجته العالية فلا يتمكن من التبلور, فالتبلور هو عملية تنتظم فيها الذرات وتتوضع في أماكن محددة انتقالاً من الحالة السائلة، حيث تكون الذرات حرة الحركة, إلى الشكل الصلب حيث تكون الحركة مقيدة. وعملية التزجج هي نقيض عملية التبلور. من الناحية الكيميائية يعد الزجاج ناتج تفاعل أكاسيد لاعضوية غير طيارة ناتجة عن تفكك مركبات معادن قلوية وقلوية ترابية مع الرمل.

تقسم المواد الأولية المستخدمة في صناعة الزجاج إلى أربع مجموعات :

1- مجموعة المواد المكونة و هي: SiO_2 ، B_2O_3 ، P_2O_5 .

2- مجموعة المواد المساعدة على الانصهار: Na_2O ، K_2O .

3- مجموعة المواد المثبتة: CaO ، MgO ، Al_2O_3 ، PbO ، PbO_2 .

4- مجموعة المواد المساعدة: MnO_2 ، As_2O_3 ، TiO_2 ، Co_2O_3 ، Cr_2O_3 .

عملية تصنيع الزجاج: تدخل المواد الأولية اللازمة وبالنسب المطلوبة لصنع نوع معين من الزجاج إلى الفرن حيث تنصهر المواد الأولية ويساعد وجود الأكاسيد القلوية على تخفيض درجة الانصهار, تتفاعل الأكاسيد مع بعضها لتشكيل كتلة منصهرة من الزجاج, تؤخذ منها قطع وتضغط في قالب لتأخذ الشكل المطلوب، ثم تترك لتبرد ببطء لأن التبريد السريع يؤدي إلى تكسرها. لصنع زجاج النوافذ تمرر العجينة المنصهرة بين اسطوانتين تدوران باتجاهين متعاكسين فتتحول العجينة إلى لوحٍ مستوٍ سماكته هي البعد بين الاسطوانتين.تختلف مواصفات الزجاج باختلاف نسب ونوعية المواد الأولية المستعملة, وهذه أهم أنواع الزجاج ونسب مكوناتها:

1- زجاج النوافذ العادي: ويتألف من السيليكا SiO_2 بنسبة نحو $70-72\%$ وأكسيد الصوديوم Na_2O بنسبة $13-15\%$ وأكسيد الكالسيوم CaO بنسبة نحو 10% وما تبقى هو بعض الأكاسيد الأخرى مثل MgO و Al_2O_3 وتمثل معادلة تشكل الزجاج على الشكل التقريبي التالي:

$$6SiO_2 + CaCO_3 + Na_2CO_3 \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{(زجاج)}}{6SiO_2.CaO.Na_2O} + 2CO_2$$

2- **زجاج القوارير و الكؤوس:** تختلف فيه نسب المواد الأولية عن زجاج النوافذ فتقل نسبة السيليكا إلى $55-60\%$ ونسبة أكسيد الصوديوم إلى نحو 5% بينما يرتفع أكسيد الألمنيوم إلى 10% وأكسيد الكالسيوم إلى 25%.

3- **زجاج الكريستال:** وتصنع منه قطع الزينة وتوجد أنواع عديدة منه تختلف عن بعضها بنسب المواد الأولية. يتميز زجاج الكريستال عموماً بوجود نسبة مرتفعة من أكسيد الرصاص تصل في بعض الأنواع إلى 30% وهي مادة ثقيلة الوزن لذلك يلاحظ أن قطع زجاج الكريستال تكون أثقل من الزجاج العادي, كما أن نسبة أكسيد البوتاسيوم K_2O تكون مرتفعة في الكريستال وتصل في بعض الأنواع إلى 15% إن قرينة انكسار زجاج الكريستال كبيرة فيعاني الضوء الساقط عليه عدة انكسارات قبل خروجه من قطعة الكريستال فتبدو متألقة.

4- **زجاج البيركس:** ترتفع فيه نسبة السيليكا إلى نحو 80% ونسبة أكسيد البور B_2O_3 إلى 11% أما بقية الأكاسيد فتوجد بنسب قليلة. يمتاز زجاج البيركس بانخفاض عامل تمدده الحراري، لذلك يستعمل في صنع الأدوات المخبرية التي تتعرض للحرارة كالكؤوس الزجاجية العادية والمخروطية (البيشر والارلينات) وفي صنع أوعية الطبخ الزجاجية.

5- **الزجاج الملون:** ويحصل عليه بإضافة بعض الأكاسيد إلى المواد الأولية حيث تضفي هذه الأكاسيد على الزجاج لوناً معيناً، فمثلاً وجود أكسيد النيكل NiO يعطي اللون (الأصفر □ البني)، أما أكسيد المنغنيز MnO فيعطي اللون الأصفر الفاتح، وأكسيد الكروم Cr_2O_3 اللون الأخضر الشاحب و CrO_3 يعطي اللون الأصفر. أما النحاس فيعطي اللون الأحمر.

8-2-7 الاسمنت:

وهو أهم المواد الرابطة المستخدمة في البناء ويتكون من السيليكا SiO_2 وأكسيد الكالسيوم CaO وأكسيد الألمنيوم Al_2O_3 وأكسيد الحديد Fe_2O_3 ونظراً لأهمية هذه المادة ستخصص الفصول المقبلة لدراسة مفصلة لهذه المادة.

8-3 أحجار البناء الطبيعية:

وهي الأحجار الموجودة في الطبيعة وتستعمل في أعمال البناء بعد تقطيعها حسب الرغبة وهي على أنواع مختلفة بحسب تركيبها وخواصها الميكانيكية وصفاتها وتقسم إلى الأنواع الرئيسة التالية:

8-3-1 صخور نارية بركانية (اندفاعية):

تشكل السيليكا النسبة الأكبر في هذه الصخور مع مجموعة من أكاسيد معدنية مختلفة، تختلف نسب الأكاسيد في الصخور من مكان لآخر ومن نوع لآخر لذلك لا توجد نسب ثابتة للأكاسيد والجدول التالي يعطي متوسط النسب لعدد كبير من الصخور البركانية:

الأكسيد	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
النسبة المئوية	59.7	16	2.6	3.5	4.9	4.4	2.8	3.6

تنتج الصخور البركانية عن تصلب مواد منصهرة تصلباً سريعاً أو بطيئاً وتحت ضغوط متفاوتة، لذلك تختلف طريقة توضع مكونات الصخور حول بعضها وهذا يؤدي إلى اختلاف الصفات الميكانيكية للصخور. تعد الصخور البركانية حمضية إذا كانت نسبة السيليكا SiO_2 عالية ونسبة أكسيد الكالسيوم CaO وأكسيد المغنيزيوم MgO منخفضة، وتعد الصخور أساسية إذا كانت نسبة السيليكا منخفضة ومجموع نسب أكسيد الكالسيوم وأكسيد المغنيزيوم والأكاسيد القلوية مرتفعاً.

الغرانيت من أهم الصخور البركانية الحمضية المستعملة في مجال البناء. تتكون بلورا ته من الكوارتز SiO_2 والفلدسبار $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ مع بعض الميكا البيضاء $H_2KAl(SiO_4)_3$ والميكا السوداء $(H,K)_2(Mg,Fe)(Al,Fe)_2(SiO_4)_3$ المتي تظهر بشكل قشور ناعمة لامعة. الغرانيت الرمادي أو المحمر هو الأكثر ديمومة في مجال البناء نظراً لمقاومته الكبيرة للعوامل الجوية، أما الغرانيت الأسود أو المخضر فإنه أقل ديمومة وعرضة لتغير لونه إلى الاصفرار.

8-3-2 الصخور الرسوبية:

وهي الصخور الناتجة عن تصلب المواد المتشكلة من تفكك طبقات أخرى، وهي بشكل مواد غضارية ورمال وكربونات الكالسيوم، وتتكون من طبقات بتراكيب مختلفة البذية واللون حسب ظروف توضعها. الصخور الرسوبية أكثر عرضة للتشقق من الغرانيت عند تعرضها للإجهادات فهي أقل ملاءمة للاستعمال كقطع بنائية ضخمة، مثالها: الأحجار الكلسية والأحجار الرملية والرخام.

تتكون الأحجار الرملية Sand Stones من حبيبات الكوارتز المرتبطة مع بعضها بواسطة كربونات الكالسيوم وأكسيد الحديد والغضار. تتعلق متانة هذه الأحجار بنوع وكمية المادة الرابطة فيها، ويكون لونها بني محمر بسبب وجود أكاسيد الحديد، أو بني مصفر بسبب وجود الأكاسيد المميهة. تختلف الأحجار الرملية في ديمومتها كقطع بنائية متماسكة اختلافاً كبيراً حسب تركيبها وقوة ترابطها.

أما الأحجار الكلسية Lime Stones فتتكون في معظمها من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ التي تكونت قديماً من ترسبات كلسية لبقايا حيوانية في قعر البحار. تحوي الأحجار الكلسية بعض أكاسيد الحديد والسيليكا والغضار. توجد عادةً كربونات المغنيزيوم $MgCO_3$ مع الأحجار الكلسية، وإذا كانت بنسبة مولية مساوية لكربونات الكالسيوم يصبح اسم الحجر "الدولوميت" Dolomite وصيغته $CaCO_3.MgCO_3$. الأحجار الكلسية بيضاء اللون وتكون ملونة أحياناً بسبب وجود بعض الشوائب.

النوع الثالث من الأحجار الرسوبية هو الرخام وهو أحجار متبلورة ناتجة عن أحجار كلسية أو دولوميت تعرضت لحرارة وضغط عاليين فتحولت إلى شكل شبه متصهر دون أن ينطلق غاز

CO_2 بسبب الضغط المرتفع، ثم يتحول الشكل شبه المذصهر إلى الحالة الصلبة عندما يبرد. لا يختلف الرخام كيميائياً عن الأحجار الكلسية وله تنوع كبير في اللون بسبب الأكاسيد المعدنية المرافقة له.

تهترئ الأحجار الكلسية لأسباب كيميائية أو فيزيائية أو للسببين معاً. إن مكونات الأحجار الكلسية تكون عادةً غير منحلة في الماء النقي، لكن مياه المطر الحاوية على غازات منحلة فيها مثل CO_2 ، O_2 ، SO_2 وغيرها، بالإضافة إلى بعض المواد المتي تذحل لدى مرور المياه بملامسة الأجسام الصلبة الأخرى، كل ذلك يساعد على تآكل الأحجار الكلسية بسبب تشكل وسط حمضي عند انحلال الغازات في الماء، فيتآكل الحجر الكلسي في الوسط الحمضي كما هو موضح في المعادلات التالية:

$$CO_2 + 2H_2O \Leftrightarrow HCO_3^- + H_3^+O$$

$$SO_2 + 2H_2O \Leftrightarrow HSO_3^- + H_3^+O$$

$$HSO_3^- + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow SO_4^{2-} + H_3^+O$$

$$CaCO_3 + H_3^+O \Leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- + H_2O$$

وبذلك يتحول جزء من الحجر الكلسي إلى مادة منحلة تجرف مع الماء أما حمض الكبريت فيحول كربونات الكالسيوم وكربونات المغنيزيوم إلى كبريتات الكالسيوم أو كبريتات المغنيزيزم المتي تتوضع في مسامات الأحجار عند تبخر الماء المرافق لها بشكل جص مائي $CaSO_4.2H_2O$ أو بشكل ملح ايبسوم $MgSO_4.7H_2O$ وكلاهما له حجم كبير يضغط على المسامات من الداخل مما يشكل مشكلة جدية للحجر، لذلك كلما كان الحجر أكثر مسامية كلما ازداد احتمال تآكله.

الأحجار البركانية أقل تأثراً بالمياه الحامضية من الأحجار الكلسية، فالماء الحاوي على حمض الكربون يؤثر ببطء شديد على الفلدسبار، كما هو موضح بالمعادلة التالية:

$$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2 + 2H_2O + CO_2 \rightarrow Al_2Si_2O_7.2H_2O + K_2CO_3 + 4SiO_2$$

8-4 المواد الرابطة الكلسية والجصّية:

وهي مواد طبيعية لها دور رابط في جمع قطع حجرية أو حصويات أو في تشكيل مونة رابطة وذلك بعد تسخين هذه المواد ثم تبريدها وطحنها وإضافة الماء إليها.

8-4-1 المواد الرابطة الكلسية:

المادة المسؤولة عن الترابط في هذه المواد هي أكسيد الكالسيوم المعروف باسم "الكلس الحي" وصيغته CaO ، وهو مادة بيضاء إذا كانت نقية تنصهر بالدرجة $2570C^{o}$ وإذا تركت لتبرد فإنها تتصلب بشكل بلوري. أما أكسيد الكالسيوم الناتج عن تفكك الأحجار الكلسية $CaCO_3$ فإنه غير بلوري ويتفاعل بسرعة مع الماء مشكلاً ماءات الكالسيوم وناشراً حرارة

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + \text{حرارة}$$

الملاط (كلس حي/رمل): يمكن تحضير مادة رابطة ملاطية من أكسيد الكالسيوم والماء فقط، إذ يتفاعل الماء مع أكسيد الكالسيوم فتنتج ماءات الكالسيوم المتي تمتص غاز CO_2 من الهواء وتتحول إلى كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ ، لكنها تتشقق عند التصلب، والمعادلات التالية توضح هذه التفاعلات ابتداءً من تفكك الحجر الكلسي للحصول على الكلس الحي:

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$$

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

إذا أضيف الرمل إلى العجينة الكلسية بنسبة وزن عجينة إلى ثلاثة أوزان رمل فإن الملاط الناتج يكون أكثر مقاومة للتشقق ويساعد وجود الرمل على تخلل غاز CO_2 ضمن العجينة فيتفاعل مع ماءات الكالسيوم ويحولها إلى كربونات الكالسيوم الصلبة. يمكن استعمال الكلس الحي لصنع نوع من القرميد الصلب بمزج 9 أجزاء رمل مع جزء واحد من العجينة الكلسية ثم يوضع المزيج في قالب ويضغط إلى $5-10\,atm$ مع التسخين بالبخار لعدة ساعات فيتم التصلب بسبب تشكل مركب سيليكات الكالسيوم.

8-4-2 الجصّ:

الجص الطبيعي هو كبريتات الكالسيوم المتبلورة مع جزيئين من الماء $CaSO_4.2H_2O$ ويوجد بشكل أحجار أو حبيبات تكون أحياناً شبه نقية، وقد تحوي شوائب مختلفة مثل السيليكا وأكسيد الألمنيوم وأكسيد الحديد وبعض كربونات الكالسيوم والمغنيزيوم. يحضّر الجصّ نصف المائي (البلاستر) وصيغته $CaSO_4.\frac{1}{2}H_2O$ بنزع جزيئة ونصف من الماء من الجص الطبيعي بتسخينه إلى الدرجة $160C^o$ تقريباً حسب المعادلة التالية:

$$CaSO_4.2H_2O \xrightarrow{\Delta} CaSO_4.\frac{1}{2}H_2O + \frac{3}{2}H_2O$$

وبا ستمرار التسخين يفقد الجص نصف المائي ما تبقى من الماء ويتحول إلى الجص اللامائي:

$$CaSO_4.\frac{1}{2}H_2O \xrightarrow{\Delta} CaSO_4 + \frac{1}{2}H_2O$$

تعتمد عملية تصلب الجص على كون الجص اللامائي أو نصف المائي أكثر انحلالاً في الماء من الجص ثنائي الماء، فعند مزج الجص مع الماء فإن الجص اللامائي أو نصف المائي يتفاعل مع الماء متحولاً من جديد إلى الشكل الطبيعي وهو الجص ثنائي الماء الأقل انحلالاً فيبدأ بالترسب من المحلول ويشكل بلورات تبدأ بالتداخل مع بعضها وينتهي الأمر بالتصلب حسب المعادلة:

$$CaSO_4.\frac{1}{2}H_2O + \frac{3}{2}H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O$$

إذا تم نزع الماء من الجص الطبيعي بالدرجة فوق $205C^o$ فإن الجص اللامائي الناتج يتفاعل ببطء شديد مع الماء، ولذلك تكون عملية التصلب بطيئة وقد تستغرق عدة ساعات أو حتى عدة أيام بحسب درجة حرارة الحرق ونعومة الجص، ويكون الناتج أكثر صلابة وقساوة من الجص العادي نصف المائي.

يتصلب الجص نصف المائي (عجينة باريس) خلال بضع دقائق، لذلك يرغب عادةً بإطالة الفترة اللازمة للتصلب حتى يمكن صب العجينة قبل البدء بالتصلب، ويتحقق ذلك بإضافة مواد مبطئة للتصلب وهي عادةً بعض المواد العضوية المتي تشكل محلولاً غروياً يغلف

بلورات كبريتات الكالسيوم ويعيق عملية ترسبها من المحلول. من المواد المبطئة لتصلب الجص الطحين والصمغ.

الفصل التاسع
الاسمنت البورتلاندي

9-1 تعريف الاسمنت البورتلاندي:

" هو مادة رابطة هيدروليكية تتألف من سيليكات الكالسيوم وألومينات الكالسيوم وبعض المواد الأخرى يمكنها أن ترتبط مع نفسها أو تربط أجساماً صلبةً أخرى لتشكيل كتلة متماسكة صلبة نتيجة تفاعلها مع الماء"، لذلك دعيت مادة رابطة هيدروليكية أي مائية لأن التصلب لا يحصل إلا في وسط مائي أو بوجود الكمية الكافية من الماء. وبشكل عام يندرج تحت كلمة مادة إسمنتية كل مادة تربط مواداً أخرى مع بعضها نتيجة تفاعل كيميائي معين كما في حالة الاسمنت البورتلاندي، إذ يمكن أن يتم تفاعل مباشر بين مادتين أو أكثر لإعطاء ناتج صلب مثل أنواع المعاجين اللاصقة للمعادن والزجاج وغيرها والتي تحضر بمزج نوعين من المعاجين، وكذلك توجد أنواع خاصة من المعاجين لتحضير الأسنان الصنعية وحشواتها. هذه الأنواع التي تتصلب بدون ماء تدعى مواد رابطة غير هيدروليكية.

9-2 المواد الرابطة القديمة والحديثة:

حاول القدماء إيجاد مواد رابطة مناسبة لأبنيتهم، وأول هذه المواد كان المواد الطينية المزوجة بالماء وأحياناً القش، لكنها لا تصمد طويلاً تحت الأمطار والظروف المناخية. استعمل قدماء المصريين الجصّ المسخن كملاط بعد مزجه بالماء لربط الحجارة الكبيرة مع بعضها، فالجصّ الطبيعي هو كبريتات الكالسيوم ثنائية الماء تفقد بالتسخين بعض ماء التبلور، وعندما يمزج مع الماء يحصل تفاعل يعطي مادة هلامية سرعان ما تتحول إلى راسب صلب يقوم بدور المادة الرابطة لكنها ليست قوية للحد المطلوب. حاول قدماء الرومان تحضير مواد رابطة كلسية بحرق الأحجار الكلسية ثم طحن الناتج ومزجه بالماء فيتصلب متحولاً إلى كتلة متماسكة، ونعلم الآن سبب تحول الأحجار الكلسية إلى مادة رابطة وهو تحول كربونات الكالسيوم إلى الكلس الحي بالحرق ثم إلى عجينة من ماءات الكالسيوم بعد إضافة الماء، ثم تتحول ماءات الكالسيوم إلى كربونات الكالسيوم بتفاعلها مع غاز CO_2 الجوي كما هو موضح في الفصل السابق. وقام الرومان القدماء بتطوير مهم في المواد

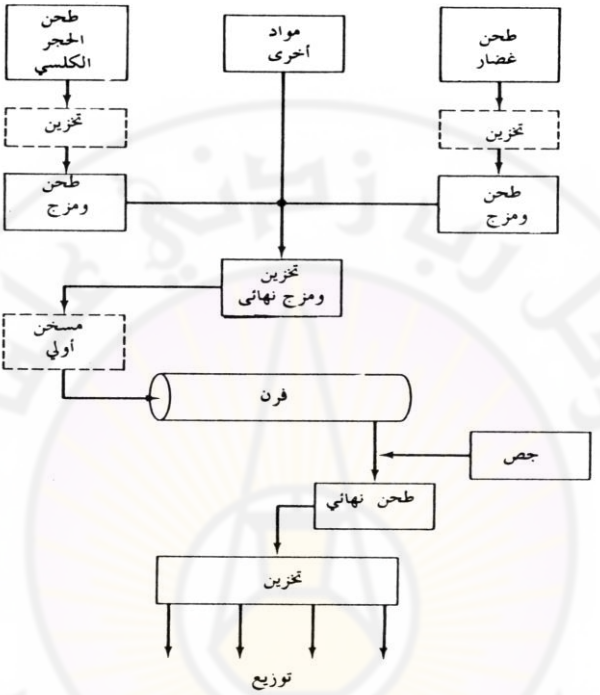
الرابطة الكلسية وهو إضافة بعض المواد السيليكاتية أو الرماد البركاني فوجدوا أن المادة الرابطة الناتجة أصبحت أفضل وأكثر تماسكاً. كان مصدر الرماد البركاني المستعمل قريبة قرب بركان فيزوف تدعى بوزولي، لذلك يدعى اليوم الاسمنت البورتلاندي المخلوط مع مواد سيليكاتية فعالة بالاسمنت البوزولاني إذ يطلق اسم البوزولانا على المواد السيليكاتية الفعالة. استعمل الرومان هذا النوع من الاسمنت وصنعوا منه بعض أقنية الري والعديد من الابنية التي ما تزال آثار مذهلة باقية حتى الآن مثل قبة البانثيون. بعد زوال الامبراطورية الرومانية لم يعد الاسمنت الروماني معروفاً ومرت قرون عديدة دون الوصول إلى المواد الرابطة التي تلبي حاجات الإنسان وحتى أواخر القرن الثامن عشر عندما تجددت المحاولات في انكلترا وفرنسا لتحضير مواد رابطة كان محورها تسخين أحجار كلسية مع بعض المواد الغضارية والسيليكاتية. فقد قام جون سميتون (John Smeaton) بتحضير مادة رابطة من تسخين مزيج من الأحجار الكلسية والغضار فوجد أن المادة الناتجة تتحول بعد طحنها ومزجها بالماء إلى كتلة صلبة، واستعمل هذه المادة في إعادة بناء منارة بحرية ظلت قائمة مدة 126 عاماً. كما حضر الفرنسي فيكات (Vicat) مادة مشابهة في أوائل القرن التاسع عشر، وتوجت تلك المحاولات بحصول جوزيف أسبدين (Joseph Aspdin) على براءة اختراع في انكلترا عام 1824 لتحضير مادة رابطة دعاها الاسمنت البورتلاندي Portland Cement نسبة إلى منطقة بورتلاند حيث حصل على المواد الأولية منها، وذلك بتسخين مسحوق ناعم من الأحجار الكلسية والغضار إلى درجات حرارة مرتفعة كافية لتفكك الأحجار الكلسية إلى أكسيد الكالسيوم ثم تفاعل هذا الأكسيد مع مكونات الغضار للحصول على حبيبات صلبة تتحول بعد طحنها ومزجها بالماء إلى حجر صلب.

شهدت السنوات التالية تطورات في صناعة هذه المادة أهمها طريقة الحرق إذ استعمل الفرن الدوار لجعل عملية الحرق مع استمرار مزج المواد مع بعضها في درجات حرارة عالية، كما تم التغلب على مشكلة عملية وهي سرعة تماسك العجينة بعد إضافة الماء إلى الاسمنت وذلك بإضافة كمية صغيرة من الجص أثناء الطحن، واستخدمت طرق جديدة للطحن باستعمال المطاحن المدوارة ذات الكرات الفولاذية.

أدت هذه التطورات في صناعة الاسمنت إلى انتشاره بسرعة في أنحاء العالم وأصبح مادة البناء الرئيسة منذ أواسط القرن التاسع عشر ولا توجد في المستقبل المنظور مادة رابطة أخرى تنافس الاسمنت البورتلاندي في صفاته العامة وفي توفر مواده الأولية في كل أنحاء العالم وقلة كلفته. وقد جرت محاولات عديدة لإيجاد مواد رابطة جديدة تختلف في تركيبها عن الاسمنت البورتلاندي لكنها لم تصل إلى درجة التنافس معه إما لصفاتها المغايرة أو لكلفتها العالية ويقتصر استعمالها على حالات خاصة تتناسب مع صفاتها.

3-9 صناعة الاسمنت البورتلاندي:

إن مبدأ عملية التصنيع هو تسخين المواد الأولية بعد طحنها في أفران دوارة لدرجة حرارة عالية تصل إلى الدرجة $1450C^{o}$ حيث تتفكك المواد الأولية ثم تتفاعل مع بعضها لتتشكل مركبات جديدة بشكل حبيبات صلبة قاتمة تدعى الكلينكر (Clinker). يطحن الكلينكر بعد إضافة كمية قليلة من الجص فينتج الاسمنت البورتلاندي. تتألف المواد الأولية من الأحجار الكلسية ومكونها الرئيسي هو كربونات الكالسيوم ومن الغضار ومكوناته الأساسية أكاسيد السيليكون والألمنيوم والحديد. يتم اختيار موقع المصنع عادةً بالقرب من المكامن الطبيعية للمواد الأولية، تطحن المواد الأولية كل على حدة ثم تمزج بالنسبة المطلوبة بعد تحديد التركيب الكيميائي لها وإذا لم يكن تركيبها وفق النسبة المطلوبة فيتم تعديله بإضافة مواد أخرى ثم تدخل المواد إلى الفرن الدوار حيث تتم التفاعلات المؤدية إلى تشكل الكلينكر. يوضح المخطط التالي مراحل صناعة الاسمنت.



الشكل (1-9) مراحل العمل في صناعة الاسمنت

معظم معامل الاسمنت كانت تستعمل قديماً الطريقة الرطبة وذلك بإضافة الماء إلى المواد الأولية المطحونة للحصول على عجينة أكثر تجانساً وللتقليل من التلوث بالغبار، لكن هذه الطريقة تراجعت بسبب الكلفة الزائدة للطاقة الإضافية اللازمة لتبخير الماء المضاف وارتفاع أسعار الوقود واتجهت معظم المصانع إلى الطريقة الجافة. ومن التعديلات المتي طرأت على صناعة الاسمنت استخدام الغازات الساخنة الخارجة من الفرن في تسخين المواد الأولية قبل أن تدخل إلى الفرن والهدف من ذلك هو توفير الطاقة اللازمة للتصنيع إذ تبلغ كلفة حرق المواد 60% – 40 من الكلفة الإجمالية لصناعة الاسمنت.

9-3-1 المواد الأولية لصناعة الاسمنت:

1- الأحجار الكلسية الموجودة في الطبيعة والتي تحوي نسبة مرتفعة من كربونات الكالسيوم وهي المصدر الرئيسي لأكسيد الكالسيوم اللازم لصناعة الاسمنت. وبعض المكامن تتجاوز فيها نسبة كربونات الكالسيوم 90% وغالباً تحوي شوائب متنوعة مثل مركبات المغنيزيوم والحديد والألمنيوم والكبريت. بعض أنواع الشوائب يكون ضاراً ويجب تحديد نسبته في الأحجار الكلسية قبل الاستخدام، فمثلاً وجود المغنيزيوم بنسبة تزيد عن 5% تجعل الأحجار الكلسية غير مناسبة للاستعمال، ووجود مركبات كبريتية مثل كبريت الحديد بنسبة أكبر من 4% أو كبريتات الكالسيوم بنسبة أكبر من 3% يكون ضاراً بسبب تشكل SO_2 عند عملية الحرق في الفرن ولهذا الغاز تأثير مخرب ومخرش.

2- الغضار وهو من المواد الموجودة في الطبيعة وهو مصدر السيليكا وأكسيد الحديد وأكسيد الألمنيوم وهي الأكاسيد اللازمة لصناعة الاسمنت بتفاعلها مع أكسيد الكالسيوم. يجب أن يحوي الغضار نسبة من السيليكا لا تقل عن $65-55\%$ وأن لا يقل مجموع أكاسيد الحديد والألمنيوم عن (0.33-0.40) من كمية السيليكا. تنتج المركبات المسؤولة على تصلب وتماسك الاسمنت من تفاعل أكسيد الكالسيوم مع السيليكا، بينما يكون دور المركبات الأخرى الناتجة عن تفاعل أكسيد الكالسيوم مع أكسيد الألمنيوم وأكسيد الحديد ثانوياً في عملية التصلب واكتساب المقاومة العالية للاسمنت، مع ذلك فإن وجود أكاسيد الألمنيوم والحديد ضروري في عملية التصنيع لأن تفاعل السيليكا مع أكسيد الكالسيوم صعب ويحتاج إلى حرارة عالية جداً. إن وجود أكاسيد الألمنيوم والحديد يساعد على تشكيل مزيج منصهر جزئياً بتفاعلها مع أكسيد الكالسيوم وهذا يسمح بتفاعل السيليكا مع أكسيد الكالسيوم بدرجة حرارة الفرن.

3- المواد المساعدة وهي المواد اللازم إضافتها إلى مزيج الأحجار الكلسية والغضار لتصحيح النسب وفق القيم المقبولة، فإذا كان الغضار فقيراً بالألمنيوم يضاف بعض البوكسيت Al_2O_3 لرفع نسبة الألمنيوم، وإذا كان الغضار فقيراً بالحديد تصاف أكاسيد الحديد،

وإذا كان الغضار فقيراً بالسيليكا تضاف الكمية المناسبة من السيليكا حتى تصبح هذه المواد ضمن المجال المناسب.

تطحن المواد الأولية لتصبح ناعمة بالقدر الكافي لضمان إتمام التفاعلات اللازمة في الفرن، إذا لم يكن الطحن كافياً وكانت المواد الأولية خشنة وكبيرة الحجم فلا يحصل التفاعل التام المطلوب في الفرن، بل يحصل تفاعل جزئي على سطح الحبيبات عند تلامسها بينما يبقى الجزء الداخلي منها دون تفاعل وهذا ينعكس سلباً على صفات الاسمنت الناتج. فكلما زادت نعومة المواد الأولية كان الاسمنت الناتج أفضل، لكن الطحن الزائد يعني كلفة إضافية وهنا يجب إجراء موازنة بين مدى الطحن وانعكاسه على صفات الاسمنت للوصول إلى تحديد النعومة المثلى المقبولة.

9-3-2 معايير المواد الأولية:

حتى تتم التفاعلات الكيمائية المطلوبة وفق ما هو مخطط لها يجب أن تحلل المواد الأولية الجاهزة للدخول إلى الفرن لتحديد كمية كل مادة والتأكد من أنها موجودة بنسبة مقبولة، فإذا كانت نسبة الأحجار الكلسية عالية فإن قسماً منها يتفاعل مع الغضار ويبقى قسم آخر غير متفاعل وهذا يسبب مشكلة كبيرة للاسمنت هي قابليته للانتفاخ أثناء عملية التصلب، وإذا كانت نسبة الأحجار الكلسية منخفضة فلا تتشكل كمية كافية من المواد الرابطة المسؤولة عن إكساب الاسمنت المتصلب مقاومة عالية. وهكذا نجد ضرورة تحديد نسب وكميات المواد الأولية الداخلة إلى الفرن، ويتم هذا العمل باستمرار في معامل الاسمنت من خلال غرفة المتحكم المتي تصلها باستمرار نتائج التحليل الكيميائي فتقوم بتصحيح النسب باستخدام برنامج خاص على الحاسوب يعطى الأوامر بفتح أو إغلاق البوابات التي تدخل منها المواد الأولية إلى صومعة المزج بحيث يحقق التعديل المناسب على كميات المواد الأولية قبل دخولها إلى الفرن. إن هذه العملية هامة جداً في نجاح التصنيع وفي تحقيق استقرار مواصفات الاسمنت الناتج. ولضبط نسب المواد الأولية يجب أن تقع نسب المواد إلى بعضها في مجال محدد وفق معايير أو عوامل (Factors) وهذه أهم المعايير:

1- عامل الاشباع الكلسي (L.S.F) وهو النسبة بين أكسيد الكالسيوم إلى الأكاسيد الأخرى بعد ضربها بأرقام ثابتة وفق العلاقة التالية:

$$L.S.F = \frac{CaO}{2.8(SiO_2)+1.18(Al_2O_3)+0.65(Fe_2O_3)}$$

أما باستعمال الاسمنت فإن قيمة البسط تتغير بسبب إضافة الجص إلى الكلينكر وتصبح قيمة البسط $(CaO)-0.7(SO_3)$. يجب أن يكون عامل الاشباع الكلسي في المجال $(0.66-1.02)$.

2- عامل السيليكا (SR) وهو نسبة السيليكا إلى مجموع أكاسيد الحديد والألمنيوم ويعطى بالعلاقة:

$$SR = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

والمجال المقبول لعامل السيليكا هو (3-2).

3- العامل الالومينى (AR) وهو النسبة بين أكاسيد الألمنيوم وأكاسيد الحديد ويعطى بالعلاقة:

$$AR = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

يجب أن لا يقل العامل الألومينى للاسمنت البورتلاندي العادي عن 0.66.

المعايير والعوامل السابق ذكرها تهتم بنسب المواد الرئيسية في المواد الأولية ولا تتعرض للشوائب، بعض الشوائب ليس لها تأثير على مواصفات الاسمنت الناتج وبعضها الآخر له تأثير سيء، فوجود الفوسفور في المواد الأولية بنسبة تزيد عن 0.3% يؤدي إلى جعل أحد مكونات الكلينكر وهو سيليكات ثنائية الكالسيوم أكثر استقراراً ويحول ذلك دون تحولها إلى سيليكات ثلاثية الكالسيوم وهي المادة الأهم في الاسمنت. ومن ناحية أخرى إذا وجد الرصاص في المواد الأولية بنسبة أكبر من 0.1% فهذا يؤخر عملية تصلب الاسمنت، وتقوم مركبات الفلور بدور مشابه للرصاص إذا كانت نسبتها أكبر من 0.2%.

9-3-3 حرق المواد الأولية:

إن عملية حرق المواد الأولية لتحويلها إلى كلينكر هي أهم مراحل تصنيع الاسمنت ونجاحها يحدد جودة الاسمنت الناتج. كلفة الحرق تشكل الجزء الأكبر من تكاليف صناعة الاسمنت، فالحرق بالفحم يستهلك kg 300-200 فحم لكل طن اسمنت، أما الوقود السائل فيلزم منه نحو 150 ليتراً لكل طن اسمنت. وباستخدام المسخنات الأولية التي تستخدم الغازات الساخنة الخارجة من الفرن في تسخين المواد الأولية يمكن رفع درجة حرارة المواد الأولية (اللقيم) إلى الدرجة نحو $800C^{o}$ قبل دخولها إلى الفرن، وهذا التطور مفيد جداً فإنه عدا التوفير في كلفة الطاقة فإنه يسمح بتقصير طول الفرن بمقدار الجزء الذي كان مخصصاً لتسخين المواد الأولية حتى الدرجة $800C^{o}$.

يتألف الفرن الدوار من إسطوانة معدنية هائلة قطرها 8-4 أمتار وطولها يصل إلى 180 متراً في الطريقة الرطبة، أما في الطريقة الجافة وباستعمال المسخنات الأولية فيبلغ طوله 80-60 متراً على الأغلب. يكون محور الفرن مائلاً قليلاً على الأفق ويدور حول محوره بمعدل 3-1 دورة في الدقيقة. تدخل المواد الأولية من الطرف الأعلى من الفرن وتتحرك بسبب دوران الفرن حول محوره فتنتقل ببطء إلى الطرف الأسفل من الفرن وتصادف أثناء حركتها غازات الاحتراق الساخنة ومصدرها حرّاق ضخم عند الطرف الأسفل من الفرن، يستغرق وصول المواد الأولية من طرفه الأعلى إلى طرفه الأسفل 1.5 - 1 ساعة حسب سرعة دوران الفرن ودرجة حرارة الحرق. يكون الفرن مصنوعاً من الفولاذ المبطن من الداخل بطبقة من الآجر المقاوم للحرارة لحماية الفولاذ من الانصهار. يبقى العمل في الفرن مستمراً ليلاً نهاراً دون توقف وحتى تخرب طبقة الآجر نتيجة الحرارة العالية والاحتكاك المستمر مع المواد الأولية وقد يستغرق ذلك نحو السنة، فيوقف الفرن عن العمل ريثما يتم استبدال طبقة الآجر بطبقة جديدة. يقسم الفرن إلى المناطق الرئيسة التالية:

1- منطقة نزع الماء: وفيها تسخن المواد الأولية إلى بضع مئات من الدرجات حيث يتبخر الماء الحر وماء التبلور (تختصر هذه المنطقة كثيراً عند استعمال المسخنات الأولية).

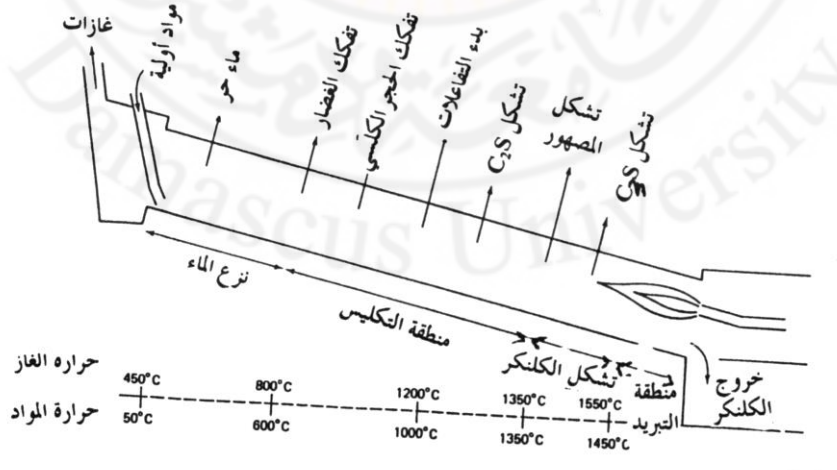
2- منطقة التكليس: وهي المنطقة التي تتفكك فيها المواد الأولية لتتحول إلى أكاسيد، إذ يتفكك الحجر الكلسي إلى أكسيد الكالسيوم وغاز CO_2 بالدرجة أعلى من $850C^{o}$

كما يتفكك الغضار إلى سيليكا وأكسيد ألمنيوم وأكسيد حديد و شوائب وتصل حرارة المواد في هذه المنطقة إلى نحو $1000C^{o}$.

3- منطقة تشكل الكلينكر: وفيها تصل درجة حرارة المواد إلى أعلى حد وهو نحو $1450C^{o}$ وتتفاعل الأكاسيد مع بعضها، إذ تتشكل أولاً الموينات وحديدات الكالسيوم وينصهر جزء منها بحدود (20-30%) ابتداءً من الدرجة $1350C^{o}$ وهذا مهم جداً لاتمام بقية التفاعلات بين السيليكا وأكسيد الكالسيوم لتكوين أنواع من سيليكات الكالسيوم المطلوب وجودها كجزء أساسي وكبير من الكلينكر.

4- منطقة التبريد: وهي المنطقة النهائية في أسفل الفرن التي يمر منها الكلينكر أثناء خروجه من الفرن. إن خروج الكلينكر الساخن إلى درجة تفوق $1400C^{o}$ يشكل مشاكل عملية وفنية يجب التغلب عليها، فإذا بقي الكلينكر ساخناً وترك ليبرد ببطء فإن قسماً من مكوناته يتفكك تدريجياً وهذا يؤثر سلباً على صفات الاسمنت الناتج. ومن ناحية أخرى فإن التعامل مع الكلينكر الساخن جداً يكون صعباً بعد خروجه من الفرن، لذلك يجب تخفيض درجة حرارة الكلينكر أثناء خروجه من الفرن وذلك بإمرار تيار هواء بارد يخفض درجة حرارة الكلينكر إلى نحو $800-900C^{o}$.

الشكل (2-9) يبين مراحل الحرق في الفرن الدوار لصناعة الاسمنت.



الشكل (2-9) مراحل الحرق في الفرن الدوار

9-3-4 طحن الكلينكر:

تطحن حبات الكلينكر بعد إضافة الجصّ إليها بنسبة نحو 3% في مطاحن دوارة ذات كرات فولاذية. المطاحن هي إسطوانات فولاذية تدور حول محورها فتصدم الكرات الفولاذية حبات الكلينكر فتسحقها وتحولها إلى مسحوق ناعم ويترافق ذلك مع ازدياد المساحة السطحية لوحدة الوزن من الاسمنت، ويستمر الطحن حتى الوصول إلى مساحة سطحية كبيرة تبلغ $(3000-3500) Cm^2/g$.

يتناسب استهلاك طاقة الطحن خطياً مع نعومة الاسمنت وحتى $3000 Cm^2/g$ ويزداد استهلاك الطاقة كثيراً للحصول على نعومة أكبر من تلك القيمة. لتحديد جودة وفعالية الطحن يقاس الجزء المتبقي على منخل $90\mu m$ والجزء المار من المنخل $45\mu m$ فالجزء الأكبر من حبيبات الاسمنت يجب أن تقع أقطارها في المجال $45-90\mu m$، فإذا كان المتبقي على المنخل $90\mu m$ كبيراً فهذا يعني أن الطحن غير كافٍ، وإذا كان الجزء المار من المنخل $45\mu m$ كبيراً فهذا يعني أن الطحن أكثر من اللازم.

نعومة الاسمنت البورتلاندي العادي هي $3000-3500 Cm^2/g$، ونعومة الاسمنت سريع التصلب هي $4000-4500 Cm^2/g$. تحدد المواصفة البريطانية BS 12 الحد الأدنى لنعومة الاسمنت البورتلاندي العادي بـ $2250 Cm^2/g$ ونعومة الاسمنت سريع التصلب بـ $3250 Cm^2/g$. تختلف القيمة العددية المقاسة لنعومة الاسمنت حسب طريقة القياس، من هذه الطرق طريقة قياس سرعة مرور الهواء في كمية محددة من الاسمنت الناعم، وطريقة تحديد كمية النتروجين الممتصة على سطح حبيبات الاسمنت، وطريقة تحديد معامل الانطفاء الضوئي لشعاع يمر من خلال معلق الاسمنت في الكيروسين وغيرها، وبما أن القيم العددية للنعومة تختلف كثيراً حسب الطريقة المستعملة لذلك، ولمقارنة نعومة اسمنت مع آخر، يجب استخدام الطريقة نفسها في قياس النعومة. بعد انتهاء عملية الطحن يخزن الاسمنت في صوامع خاصة تدعى "Silos" ويحرك الاسمنت ضمن الصومعة بواسطة الهواء المضغوط لضمان التجانس، ثم يعبأ بأكياس سعة $50\pm1kg$ من ورق الكرافت من ثلاث أو أربع طبقات ويسجل على الأكياس اسم المعمل ونوع الاسمنت وتاريخ الإنتاج ومدة الصلاحية وتخزن الأكياس بعيداً عن الرطوبة.

9-4 التركيب الكيميائي للاسمنت البورتلاندي:

يتألف الاسمنت من نحو 97% كلينكر والباقي هو الجصّ، ويتألف الكلينكر من أربعة مكونات رئيسة تنتج من تفاعل الأكاسيد الرئيسة مع بعضها وهي CaO و SiO_2 و Al_2O_3 و Fe_2O_3 بالإضافة إلى مواد أخرى موجودة بنسب ضئيلة تعد شوائباً مثل أكاسيد المغنيزيوم والصوديوم والبوتاسيوم والمنغنيز.

مكونات الكلينكر الأربعة هي سيليكات ثلاثية الكالسيوم Ca_3SiO_5 وسيليكات ثنائية الكالسيوم Ca_2SiO_4 وألومينات ثلاثية الكالسيوم $Ca_3Al_2O_6$ وألومينات وحديدات رباعية الكالسيوم $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$.

توجد هذه المواد بنسب مختلفة وتتغير النسب باختلاف معايير المواد الأولية وباختلاف درجة حرارة الحرق ومدة بقاء المواد في الفرن. والجدول (1-9) يبين مكونات الاسمنت البورتلاندي العادي والنسب الوزنية المئوية التقريبية لها.

اسم المادة	صيغتها الكيميائية	الرمز الخاص	النسبة الوزنية المئوية
سيليكات ثلاثية الكالسيوم	Ca_3SiO_5	C_3S	50
سيليكات ثنائية الكالسيوم	Ca_2SiO_4	C_2S	25
ألومينات ثلاثية الكالسيوم	$Ca_3Al_2O_6$	C_3A	12
ألومينات وحديدات رباعية الكالسيوم	$Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$	C_4AF	8
كبريتات الكالسيوم المائية (جص)	$CaSO_4.2H_2O$	$C\bar{S}H_2$	3
مواد أخرى وشوائب	–	–	2

الجدول (1-9) التركيب الكيميائي للاسمنت البورتلاندي العادي

9-4-1 الرموز الكيميائية الخاصة بالاسمنت:

إن استعمال الصيغ الكيميائية لمكونات الاسمنت في كتابة المعادلات ا لمتي تمثل التفاعلات المختلفة لهذه المكونات يبدو صعباً نظراً لتشكل مواد ذات صيغة أكبر وأعقد تعصى على التذكر، لذلك اقترح الباحثون المهتمون في كيمياء الاسمنت استعمال رموز خاصة بكيمياء الاسمنت، وهذه الرموز الخاصة أصبحت عالمية تستخدم في كل المراجع المتعلقة بالاسمنت وفي كل معامل الاسمنت وسنستعمل هذه الرموز في دراستنا المقبلة للاسمنت البورتلاندي. إن المبدأ الذي تعتمد عليه الرموز الخاصة بسيط جداً وهو تمثيل كل أكسيد بالحرف الأول من الصيغة الكيميائية التقليدية لهذا الأكسيد، وينظر إلى المركبات الموجودة في الاسمنت كأنها مجموعة أكاسيد مرتبطة مع بعضها والجدول التالي يوضح أهم الأكاسيد الموجودة في الاسمنت والصيغة الخاصة المختصرة والمستعملة في كيمياء الاسمنت:

اسم المادة	الصيغة الكيميائية	الرمز الخاص بكيمياء الاسمنت
أكسيد الكالسيوم	CaO	C
أكسيد السيليكون (السيليكا)	SiO_2	S
أكسيد الألمنيوم	Al_2O_3	A
أكسيد الحديد	Fe_2O_3	F
أكسيد المغنيزيوم	MgO	M
أكسيد الهيدروجين (ماء)	H_2O	H
أكسيد الصوديوم	Na_2O	N
ثاني أكسيد الكربون	CO_2	$\overline{C}$
ثالث أكسيد الكبريت	SO_3	$\overline{S}$

الجدول (2-9) الرموز الخاصة بكيمياء الاسمنت

يتضح من الجدول أن أكسيد الكالسيوم CaO يعبر عنه بالحرف الأول من الصيغة وهو الحرف C مكتوباً بحرف كبير. إن الرمز C في الكيمياء التقليدية يعبر عن الفحم، لكنه في كيمياء الاسمنت يعبر عن أكسيد الكالسيوم، إذا مثلنا صيغة CO_2 بالحرف C سيختلط الأمر لأننا استخدمنا الحرف C للدلالة على أكسيد الكالسيوم، لذلك يوضع خط صغير فوق الحرف C على الشكل $\overline{C}$ للدلالة على غاز CO_2 ، وكذلك يعبر عن SO_3 بالحرف $\overline{S}$.

يمكن كتابة الصيغ المختصرة الخاصة بكيمياء الاسمنت لمكونات الكلينكر على الشكل التالي:

1- سيليكات ثلاثية الكالسيوم Ca_3SiO_5 يمكن كتابتها على الشكل التالي $3CaO.SiO_2$ وباستخدام الرموز الخاصة تصبح: C_3S وهذا يعني أن ثلاث جزيئات من أكسيد الكالسيوم مرتبطة مع جزيئة من السيليكا.

2- سيليكات ثنائية الكالسيوم Ca_2SiO_4 يمكن كتابتها على الشكل التالي: $2CaO.SiO_2$ وباستخدام الرموز الخاصة تصبح: C_2S وهذا يعني أن جزيئتين من أكسيد الكالسيوم مرتبطة مع جزيئة من السيليكا.

3- ألومينات ثلاثية الكالسيوم $Ca_3Al_2O_6$ يمكن كتابتها على الشكل التالي: $3CaO.Al_2O_3$ وباستخدام الرموز الخاصة تصبح: C_3A وهذا يعني أن ثلاثة جزيئات من أكسيد الكالسيوم مرتبطة مع جزيئة من أكسيد الألمنيوم.

4- ألومينات وحيدات رباعية الكالسيوم يمكن كتابتها على الشكل التالي $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ وباستخدام الرموز الخاصة تصبح C_4AF وهذا يعني أن أربعة جزيئات من أكسيد الكالسيوم ترتبط مع جزيئة من أكسيد الألمنيوم وجزيئة من أكسيد الحديد.

5- الجصّ $CaSO_4.2H_2O$ يمكن كتابتها على الشكل التالي $CaO.SO_3.2H_2O$ وباستخدام الرموز الخاصة تصبح: $C\overline{S}H_2$.

6- كربونات الكالسيوم يمكن كتابتها على الشكل التالي $CaO.CO_2$ وباستخدام الرموز الخاصة تصبح: $C\overline{C}$.

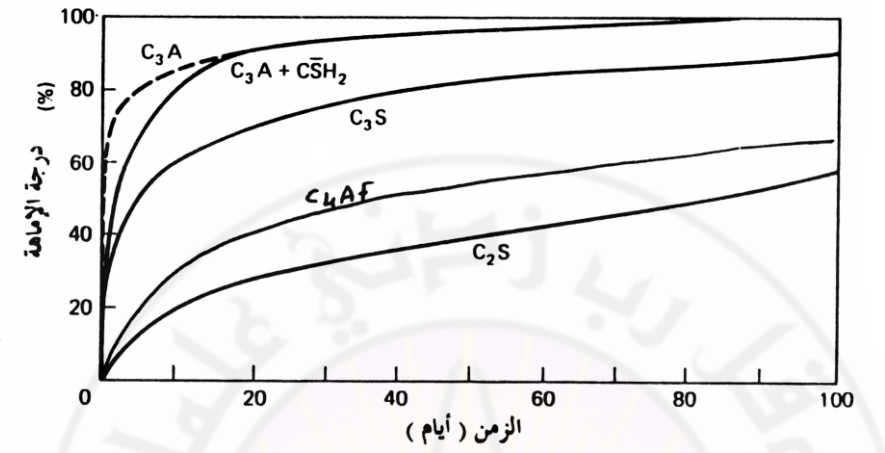
9-5 الصفات العامة لمكونات الاسمنت:

تعود عملية تصلب الاسمنت بعد مزجه بالماء إلى تفاعل كل مكون من مكونات الاسمنت الرئيسة الأربعة مع الماء، هذه التفاعلات تدعى تفاعلات الإماهة "Hydration reactions" وهي تختلف من مكون لآخر فبعضها يكون سريعاً وبعضها يكون بطيئاً وبعضها يعطي نواتج لها دور كبير في تماسك وصلابة الحجر الاسمنتي وبعضها يعطي نواتج لها دور ثانوي في التماسك والصلابة، وبعضها ينشر حرارة كبيرة عندما يتفاعل مع الماء وبعضها يعطي حرارة أقل. لذلك يمكن القول إن صفات الاسمنت العامة ستختلف باختلاف نسب المكونات الداخلة في تركيبه، ومعرفة هذه النسب تمكننا من التنبؤ بالصفات العامة لصنف معين من أصناف الاسمنت. ولنبدأ الآن بالتعرف على صفات وخصائص كل مكون من مكونات الاسمنت حتى نتمكن من تحديد الصفات العامة لصنف من أصناف الاسمنت.

9-5-1 سرعة التفاعل مع الماء (تفاعلات الإماهة):

تتفاعل مكونات الاسمنت مع الماء بسرعات مختلفة فأسرعها تفاعلاً مع الماء C_3A يليه C_3S و C_4AF ثم C_2S الذي يتفاعل ببطء مع الماء، أما عندما توجد هذه المواد مع بعضها في الاسمنت وبوجود الجص فإن الجص يبطئ تفاعل C_3A و C_4AF.

والشكل التالي يوضح الكميات النسبية المتفاعلة من كل مادة بدلالة الزمن منذ لحظة مزج الاسمنت مع الماء، فالتفاعلات مع الماء تبدأ سريعة ثم تتباطأ مع الزمن حتى ينتهي التفاعل بعد أشهر، بعد نحو ثلاثة أيام يتفاعل معظم C_3A، ويتفاعل نحو نصف كمية C_3S، وكمية أقل من النصف من C_4AF، وكمية قليلة جداً من C_2S.



الشكل (3-9) تغير درجة الإماهة لمكونات الاسمنت بدلالة الزمن

9-5-2 الحرارة المنتشرة من تفاعلات الإماهة:

عندما يتفاعل أي مكون من مكونات الاسمنت مع الماء تنتشر حرارة إلى الوسط الخارجي، أي أن ΔH لها قيمة سالبة لكن قيمتها العددية تختلف من مكون إلى آخر، وفي الاسمنت يعبر عن حرارة الإماهة بكمية الحرارة المنتشرة عندما يتفاعل غرام واحد من الاسمنت (أو من مكون من مكوناته) مع الماء تفاعلاً تاماً.

تنتشر معظم كمية الحرارة في الأيام الأولى من بدء التفاعل مع الماء لأن التفاعلات تكون أسرع في الأيام الأولى ثم يتناقص معدل انتشار الحرارة مع مرور الزمن وحتى انتهاء التفاعل. إن انتشار كمية كبيرة من الحرارة في المراحل الأولى من تصلب الاسمنت يؤدي إلى حصول تشققات بعد التصلب تدعى بالتشقق الحراري "Thermal cracking" ويظهر ذلك في الكتل الاسمنتية الكبيرة نتيجة التفاوت في درجات الحرارة بين مركز الكتلة وسطحها، فإذا انتشرت كمية كبيرة من الحرارة في جوف الكتلة الخرسانية كبيرة الأبعاد فإن الحرارة تتراكم في داخل الكتلة فترتفع درجة حرارتها بينما يبرد السطح نتيجة تماسه مع الهواء ويتم التصلب مع وجود الفارق في درجات الحرارة وعندما ينتهي التفاعل وتبرد المناطق الداخلية من الخرسانة فإنها تتقلص مما

يؤدي إلى ظهور التشققات الحرارية. عند تفاعل الاسمنت مع الماء يذشر C_3A أكبر كمية من الحرارة يليه C_3S ثم C_4AF وأخيراً C_2S والجدول التالي يعطي كمية الحرارة المنتشرة لكل مكون من مكونات الاسمنت مقدرةً بالجول لكل غرام من المادة.

المركب	حرارة الإماهة J/g
C_3A	1160
C_3S	490
C_4AF	460
C_2S	225

الجدول (3-9) حرارة إماهة مكونات الاسمنت

لحساب كمية الحراة الكلية المنتشرة من تفاعل 100 g من الاسمنت تفاعلاً تاماً يجب معرفة النسبة المئوية الوزنية لكل مكون من مكوناته ثم التعويض في العلاقة التالية علماً أن المزمن اللازم لانتهاء التفاعل يصل إلى نحو سنة.

$$\Delta H = 490(C_3S) + 225(C_2S) + 1160(C_3A) + 460(C_4AF)$$ (الكلية بعد سنة)

أما بعد ثلاثة أيام فيتفاعل نحو نصف C_3S ونحو خمس C_2S ومعظم C_3A لذلك يجب أن تتغير قيم الأرقام الثابتة في العلاقة المذكورة أعلاه لتصبح:

$$\Delta H = 240(C_3S) + 50(C_2S) + 880(C_3A) + 290(C_4AF)$$ (بعد 3 أيام)

تطبيق: ما هي كمية الحرارة المنتشرة عند إماهة 25g من الاسمنت بعد 3 أيام؟ أو بعد سنة؟ للاسمنت الذي له التركيب التالي:

$$C_4AF = 10\% \ ، \ C_3A = 10\% \ ، \ C_2S = 15\% \ ، \ C_3S = 60\%$$

ما هي النسبة المئوية لكمية الحرارة المنتشرة بعد 3 أيام؟

1- كمية الحرارة المنتشرة بعد 3 أيام من أجل 100g اسمنت هي:

$$\Delta H = 240(60) + 50(15) + 88(10) + 290(10) = 26850J$$ (3 أيام)

كمية الحرارة المنتشرة من أجل تفاعل 25g اسمنت بعد 3 أيام هي:

$$\frac{26850 \times 25}{100} = 6712.5J$$

2- كمية الحرارة المنتشرة بعد سنة من أجل تفاعل تام لكمية 100g اسمنت:

$$\Delta H = 490(60) + 225(15) + 1160(10) + 460(10) = 48975J$$ (بعد سنة)

كمية الحرارة المنتشرة من أجل تفاعل 25g اسمنت تفاعلاً تاماً هي:

$$\frac{48975 \times 25}{100} = 12243.75J$$

3- النسبة المئوية لكمية الحرارة المنتشرة بعد 3 أيام هي:

$$\frac{6712.5 \times 100}{12243.75} = 54.82\%$$

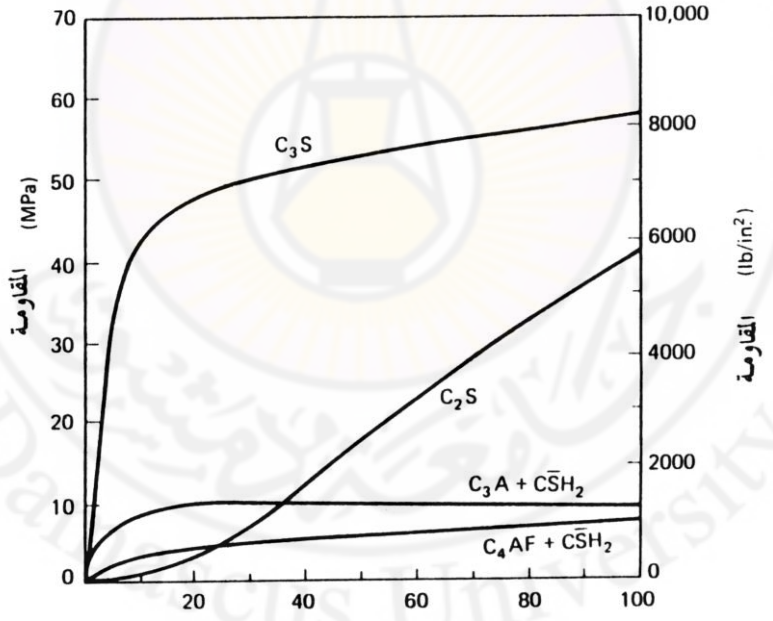
أي أن كمية الحرارة المنتشرة في الأيام الثلاثة الأولى تتجاوز نصف كمية الحرارة الكلية المنتشرة خلال سنة.

9-5-3 المقاومة على الضغط (Compressive Strength):

تدل قيمة "المقاومة على الضغط" على مدى قدرة تحمل عينة قياسية للضغط الخارجي المطبق عليها، وكلما كان تماسك ومتانة القطعة الاسمنتية المتصلبة كبيراً كانت أكثر قدرة على مقاومة الضغوط والقوى الخارجية المؤثرة عليها. تكسب الخرسانة الاسمنتية قوة تماسك بسبب التفاعلات الكيميائية بين مكونات الاسمنت الرئيسة والماء والمتي تؤدي إلى تشكل مواد جديدة تتشابك مع بعضها مع مرور الزمن فتزداد مقاومة الخرسانة للضغط تدريجياً وحتى انتهاء التفاعل. تقاس عملياً قيمة المقاومة على الضغط لعينة من الخرسانة بوضعها ضمن مكبس هيدروليكي مجهز بمؤشر أو عداد رقمي يسجل قيمة القوة المطبقة على العينة، تزاد القوة تدريجياً وحتى لحظة انكسار العينة وتسجل عندها القيمة العظمى للقوة. بتقسيم القوة على سطح العينة نحصل على قيمة

الضغط المطبق ويقدر عادةً إما بالكيلو غرام لكل سم^2 (kg/cm^2) أو بالنيوتن لكل مم^2 $(N/m.m^2)$.

تساهم مكونات الاسمنت الأربعة في اكتساب الخرسانة مقاومة على الضغط لكن بنسب متفاوتة، ولمعرفة دور كل مكون نفترض أن عدداً من العينات حضر من مزج المكون الأول C_3S مع كمية محددة من الماء والرمل لتشكيل عجينة يحضر منها عدة عينات، تقاس مقاومة العينة الأولى بعمر يوم واحد وعينة أخرى بعمر يومين وهكذا... إذا مثلنا بيانياً قيمة المقاومة على الضغط بدلالة الزمن فنحصل على الخط البياني الممثل لتطور مقاومة عينة من C_3S مع الزمن، بإعادة العمل باستعمال C_3A بدلاً من C_3S ثم باستعمال C_2S و أخيراً باستعمال C_4AF نحصل على المخطط التالي:



الشكل (4-9) تطور مقاومة مكونات الإسمنت مع الزمن

يلاحظ من الشكل أن C_3S هو المساهم الأكبر في المقاومة و أنه يبدي مقاومة عالية في الأيام الأولى (مقاومة مبكرة)، بينما C_2S لا يبدي مقاومة مبكرة تذكر و تبدأ مساهمته الفعلية في المقاومة

بعد نحو أسبوعين ثم تزداد مساهمته في المقاومة مع الزمن حتى تقارب مقاومته مقاومة C_3S. أما C_3A و C_4AF فمساهمتهما في المقاومة ضئيلة.

9-6 التنبؤ بالصفات العامة للإسمنت:

اعتماداً على معرفة الصفات العامة لمكونات الإسمنت يمكن معرفة صفات صنف من أصناف الإسمنت إذا عُلمت النسب المئوية لمكوناته, فالإسمنت الغني بـ C_3S والفقير ببقية المكونات يبدي مقاومة مبكرة عالية, و الإسمنت الغني بـ C_3A و C_3S ينشر كمية كبيرة من الحرارة في الأيام الأولى, والإسمنت الغني بـ C_2S تكون مقاومته المبكرة منخفضة ترتفع على المدى البعيد. بما أن C_3S و C_2S هما المركبان المسؤولان عن المقاومة النهائية, فإن المقاومة على المدى البعيد تتناسب مع مجموع المكونين ($C_2S + C_3S$). إن المناقشة السابقة عامة تعطي معلومات غير محددة لأنها تخلو من مرجع محدد يمكن المقارنة معه. لذلك حددت المواصفات العالمية أصنافاً للإسمنت متضمنةً النسب المئوية التقريبية للمكونات في كل صنف, من هذه المواصفات العالمية: المواصفة القياسية الأمريكية للمواد و اختباراتها المعروفة اختصاراً بـ ASTM, و المواصفة البريطانية BS 12/91, والمواصفة الأوروبية الموحدة EN /197-1/2000 , و المواصفة السورية القياسية رقم 1887/97/. غالباً ما تكون هذه المواصفات متقاربة مع بعضها و الاتجاه السائد عالمياً هو نحو المزيد من التقارب والتنسيق فقد ظهرت المواصفة الأوروبية الموحدة التي اعتمدت على المواصفات الخاصة بعدد من الدول الأوروبية و بدت وكأنها محصلة لها. سندرس بشيء من التفصيل أصناف الإسمنت حسب الـ ASTM و علاقة تركيب كل صنف بصفاته العامة.

1-6-9 أصناف الإسمنت البورتلاندي حسب ASTM:

تصنف أصناف الإسمنت البورتلاندي حسب الـ ASTM إلى خمسة أصناف تعطى الأرقام من واحد إلى خمسة باستخدام الأرقام الرومانية (I , II , III , IV , V).

تحوي الأصناف الخمسة كل مكونات الإسمنت البورتلاندي بنسب مختلفة و بنعومات مختلفة كما هو موضح في الجدول التالي:

	I	II	III	IV	V
$\%C_3S$	50	45	60	25	40
$\%C_2S$	25	30	15	50	40
$\%C_3A$	12	7	10	5	4
$\%C_4AF$	8	12	8	12	10
النعومة cm^2/g	3500	3500	4500	3000	3500
المقاومة (بعد يوم واحد) kg/cm^2	70	60	140	30	60
حرارة الإماهة (بعد 7 أيام) J/g	330	250	500	210	250

الجدول (4-9) أصناف الاسمنت البورتلاندي حسب ASTM

الصنف I: يدعى الإسمنت البورتلاندي العادي المستعمل في مجال البناء في الحالات العادية التي لا تتطلب مواصفات خاصة للإسمنت. سنعتمد على النسب و القيم الخاصة بالصنف I عند دراسة بقية الأصناف و نقارنها بالصنف رقم I.

الصنف II: هو الصنف الأكثر ملاءمة للاستعمال في الطقس الحار لأن نسبة C_3A منخفضة إلى 7% كما أن نسبة C_3S أقل من نسبتها في الصنف I و كلا المركبين ينشر حرارة كبيرة بسبب تفاعلات الإماهة. تبلغ حرارة إماهته بعد 3 أيام 250 J/g و هي أقل من الحرارة المنتشرة عند استعمال الصنف I. تقل المقاومة المبكرة بعمر يوم واحد في الصنف II عن الصنف I بسبب انخفاض نسبة C_3S لكن المقاومة النهائية تكون نفسها تقريباً لأن مجموع $C_3S + C_2S$ في الصنفين I و II هو 75% . في الطقس الحار يكون تفاعل الإسمنت مع الماء أسرع و تنتشر الحرارة بوقت أقصر مما يزيد من احتمال التشقق الحراري لذلك يفضل استعمال الصنف II بدلاً من الصنف I خاصة في الكتل الخرسانية الكبيرة.

الصنف III: و هو الصنف الأكثر ملاءمة للاستعمال في الطقس البارد و عموماً في ا لحالات التي يرغب فيها بالحصول عـلى مقاو مة مبكرة عالية. يتميز الـصنف III بارتـفاع نـسبة C_3S المسؤولة عن المقاومة المبكرة, كما تزداد نعومة هذا الـصنف إلى $4500cm^2/g$ مما يـعني زيادة سطح التماس بين الماء و الإسمنت و تفاعل كمية أكبر من الإسمـنت في المرا حل الأولى من التفا عل وهذا يؤدي إلى ارتفاع المقاومة المبكرة إذ تبلغ مقاومته بعد يوم واحد ضعفي مقاو مة الـصنف I, كـما ترتفع حرارة الإماهة إلى $500J/g$ و هذا يساعد عـلى إبـقاء الخر سانة دافـئة بـعض الـشيء في الطقس البارد إذا تمت تغطيتها بعد الصب وعزلها ما أمكن حرارياً عن الهواء البارد. يـستعمل هذا الصنف في الحالات التي تتطلب الحصول على مقاومة مبكرة عالية كما في حـا لة تحـ ضير ا لجدران الخرسانية مسبقة الصنع, إذ يمكن فك القوالب لإعادة استعمالها في زمن أقصر. إن ازد ياد المقاو مة المبكرة لا يعني بالضرورة ازدياد المقاومة النهائية لأن مجموع نسبة C_3S + C_2S في هذا الـصنف هي أيـضاً 75%. لا يجوز ا ستخدام هذا الـصنف من الإسمـنت في الكـتل الخر سانية الـضخمة كالسدود بسبب سرعة تفاعلات الإماهة و ارتفاع كمية الحرارة المنتشرة في الأيام الأولى مما يؤدي إلى حصول التشققات الحرارية. و تحدد السماكة العظمى للخرسانة المحـ ضرة با ستعمال هذا الـصنف بنصف متر فقط.

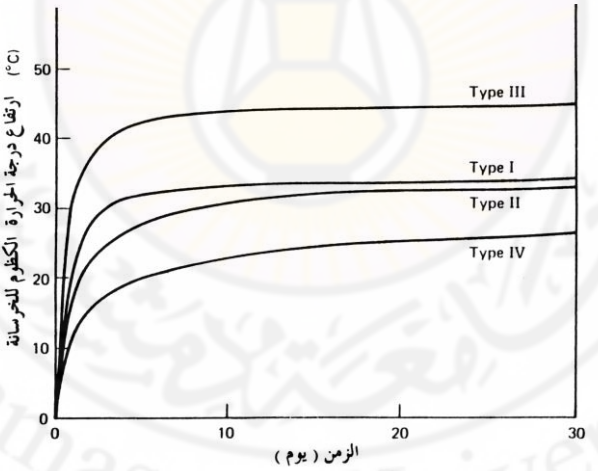
الصنف IV: و يدعى إسمنت السدود, و يتميز بانخـفاض نـسبة كل من C_3S و C_3A النا شران الأ كبران لل حرارة, بينـ ما ترتـ فع نـ سبة C_2S إلى 50%, و بتـ ناقص النعو مة إلى $3000cm^2/g$ كل ذلك يؤدي إلى بطء تفاعلات الإماهة و قلة انتشار ا لحرارة في المرا حل الأولى من التفاعل وهذا يساعد على تجنب مشكلة التشققات الحرار ية. تـكون المقاو مة المبكرة منخفـ ضة فهي بعمر يوم واحد $30kg/cm^2$ لـكن المقاو مة النهائية تـكون مقار بة لبقـية الأ صناف إذ إن مجموع C_3S + C_2S هو 75% أيضاً.

الصنف V: يدعى الاسمنت المقاوم للتآكل الكبريتاتي، وما يميز هذا الصنف هو انخـفاض نسبة C_3A إلى مادون 5%. إن شوارد الكبريتات SO_4^{2-} يمكن أن تسبب نوعاً خطيراً من التآكل الكيميائي للخرسانة عندما تدخل إلى الخرسانة مع المـياه الـمتي ترشح خلال ا لجدران الاسمنتـية حيث تتفاعل مع نواتج أماهة C_3A كما سنرى بالتفصيل في بحث التآ كل الكيمـيائي للخر سانة.

لذلك يجب أن يكون محتوى الاسمنت من C_3A منخفضاً إلى دون الـ 5% لضمان عدم حصول التآكل الكبريتاتي.

9-6-2 الحرارة المنتشرة من تفاعلات الإماهة لأصناف الاسمنت:

إن كمية الحرارة الكلية الناتجة عن تفاعلات الإماهة يمكن حسابها من معرفة نسب مكونات كل صنف ثم تعويض هذه القيم في العلاقة المذكورة سابقاً (الفقرة 9-5-2). أما ارتفاع درجة حرارة الكتل الاسمنتية، والذي يتحدد بعاملين هما معدل انتشار الحرارة ومعدل تبدد الحرارة إلى الوسط الخارجي، فيختلف من صنف لآخر. الشكل التالي يبين ارتفاع درجة الحرارة الكظوم داخل الكتل الخرسانية عند إماهة أصناف الاسمنت الخمسة. والمقصود بالكظوم هو تراكم الحرارة دون تبادلها مع الوسط الخارجي.



الشكل (9-5) ارتفاع درجة الحرارة أثناء إماهة أصناف الاسمنت

9-7 التركيب الكيميائي للاسمنت وعلاقات بوغ (Bogue):

يتضح من الدراسة السابقة أهمية تحديد النسب المئوية لمكونات الاسمنت في معرفة الصفات العامة له ومدى مطابقة الاسمنت المنتج للصنف المقصود إنتاجه، إذ إن أي اختلاف في نسبة المواد الأولية أو تغير في درجة حرارة الفرن أو مدة بقاء المواد داخله يؤدي إلى اختلاف نسب C_3S

و C_2S و C_3A و C_4AF وهذا ينعكس على الصفات العامة للاسمنت المنتج. لذلك، ولضبط نوعية الاسمنت والتأكد من سلامة نوعيته تقوم المخابر الكيميائية في معامل الاسمنت بأخذ عينات من الاسمنت بشكل دوري ومستمر كل بضع ساعات وتقوم بعملية تحليل كيميائي لمعرفة نسب الأكاسيد الرئيسية الموجودة في الاسمنت. يتم هذا العمل إما بطرق التحليل الكيميائي التقليدية أو باستعمال أجهزة حديثة تعتمد على انعراج الأشعة السينية. إن طرق التحليل الكيميائي التقليدية هي السائدة المعتمدة في المواصفات العالمية وتستعملها بشكل كامل أو بشكل جزئي كل معامل الاسمنت وتتلخص في أخذ وزن معين من الاسمنت وحلّه بحمض كلور الماء فتنحل كل المكونات تقريباً عدا السيليكا التي تفصل بالترشيح، ثم يمدد المحلول ويقسم إلى أجزاء تعاير في كل جزء شاردة معينة وبالنهاية تحدد كمية الشوارد الرئيسة التالية: الكالسيوم والمغنيزيوم والحديد والألمنيوم والكبريتات بالإضافة إلى السيليكا والبقايا غير المنحلة، ثم تحسب هذه المواد كأكاسيد وتعطى النتيجة كنسبة مئوية لهذه الأكاسيد في الاسمنت والجدول التالي يعطي هذه القيم لعينة من الاسمنت:

الأكسيد	النسبة الوزنية المئوية
CaO	64.6
SiO_2	20.4
Al_2O_3	5.1
Fe_2O_3	3.2
MgO	1.8
SO_3	2.7
النعومة (cm^2/g)	3800

الجدول (5-9) التحليل الكيميائي لعينة اسمنت

اعتماداً على نتائج التحليل الكيميائي لعينة الاسمنت يمكن حساب النسبة المئوية للمكونات الرئيسة C_3S و C_2S و C_3A و C_4AF وذلك بعد كتابة المعادلات الممثلة لتشكل كل مادة وإجراء الحسابات اللازمة. يلاحظ أن أكسيد الكالسيوم متوزع في المكونات الأربعة لذلك يرمز لكمية CaO في كل مكون برمز مجهول ويكتب عدد من المعادلات بعدد المجاهيل وتحل مع بعضها، وكذلك بالنسبة لبقية الأكاسيد. تحتاج هذه العملية إلى بعض الوقت والجهد، لذلك قام أحد المهتمين بهذه الحسابات بتطوير علاقات رياضية تتضمن بعض الأرقام الثابتة لحساب النسب المئوية مباشرة لمكونات الاسمنت، تدعى هذه العلاقات بعلاقات "بوغ" وهي مجموعتان من العلاقات:

- **المجموعة الأولى:** وتطبق إذا كانت النسبة $\frac{A}{F} > 0.64$ وهي:

$$C_3S = 4.071(C) - 7.60(S) - 6.718(A) - 1.43(F) - 2.852(\overline{S})$$

$$C_2S = 2.867(S) - 0.7544(C_3S)$$

$$C_3A = 2.650(A) - 1.692(F)$$

$$C_4AF = 3.043(F)$$

- **المجموعة الثانية:** وتطبق إذا كانت النسبة $\frac{A}{F} < 0.64$ وهي:

$$C_3S = 4.071(C) - 7.60(S) - 4.479(A) - 2.859(F) - 2.852(\overline{S})$$

$$C_2S = 2.867(S) - 0.7544(C_3S)$$

$$C_3A = 0$$

$$C_4AF = 2.10(A) + 1.702(F)$$

إن القيم الموجودة بين قوسين هي النسب الوزنية المئوية للأكاسيد المعطاة بحسب التحليل الكيميائي. يكفي أن تعوض هذه القيم في العلاقات المذكورة أعلاه لحساب النسب المئوية المطلوبة مباشرة، وقد زودت الحواسب ببرامج خاصة تقوم بالحسابات مباشرة بعد إدخال النسب الوزنية للأكاسيد الناتجة من التحليل الكيميائي إلى الحاسوب.

هناك طرق أخرى أكثر تقدماً وتستعمل أجهزة حديثة متطورة لحساب النسب المئوية لمكونات الاسمنت بشكل سريع ودقيق، وأخذت معظم معامل الاسمنت باستخدام مثل هذه

الأجهزة، لكن تبقى الطرق الكيميائية التقليدية أكثر أماناً وثقة على الرغم من الوقت الطويل الملازم لإجراء التحاليل. ويمكن التأكد من أمانة الأجهزة المتطورة ودقتها بمقارنة نتائجها مع نتائج التحليل الكيميائي التقليدي.

تطبيق: 1- ما هي النسب المئوية لمكونات الاسمنت الرئيسية في عينة من الاسمنت أعطى التحليل الكيميائي لها نتائج مماثلة لتلك الواردة في الجدول (5-9).

2- ما هي الصفات العامة لهذا الصنف من الاسمنت مقارنةً مع الصنف I حسب ASTM.

الحـــل:

1- يلاحظ أن النسبة $\frac{A}{F} > 0.64$ لذلك نطبق مجموعة علاقات بوغ الأولى و بالتعويض نجد:

$$C_3S = 4.071(64.6) - 7.60(20.4) - 6.718(5.1) - 1.43(3.2) - 2.852(2.7)$$

$$C_3S = 61.41\%$$

$$C_2S = 2.867(20.4) - 0.7544(61.41) = 12.16\%$$

$$C_3A = 2.650(5.1) - 1.692(3.2) = 8.11\%$$

$$C_4AF = 3.043(3.2) = 9.74\%$$

2- تركيب هذا الصنف من الاسمنت قريب من الصنف III حسب ASTM نظراً لارتفاع نسبة C_3S مقارنة مع الصنف I لذلك يبدي مقاومة مبكرة عالية. كما أنه ناشر للحرارة أكثر من الصنف I لأن نسبة C_3S مرتفعة ولأنه أكثر نعومة من الصنف I أيضاً. يصلح للاستعمال في الطقس البارد. ولا يصلح للكتل الخرسانية الضخمة كالسدود ولا يقاوم التآكل الكبريتاتي لارتفاع نسبة C_3A إلى أكثر من 5% وهي 8.11%. المقاومة النهائية تقارب مقاومة الصنف I لأن مجموع نسب $C_3S + C_2S$ هي 73.5% وهي قريبة من 75% للصنف I.

الفصل العاشر
تفاعلات الماء مع مكونات الاسمنت

10-1 تفاعلات الإماهة Hydration reactions:

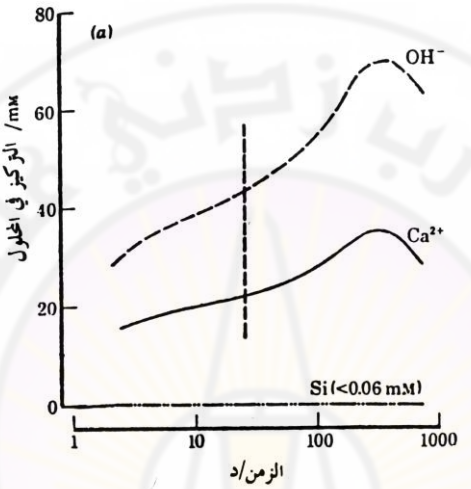
يدعى التفاعل بين الاسمنت والماء بتفاعل إماهة الاسمنت، يشمل هذا التفاعل عدة تفاعلات وهي تفاعل إماهة C_3S وإماهة C_2S وإماهة C_3A وإماهة C_4AF. إن هذه التفاعلات تؤدي إلى تشكل نواتج جديدة بعضها له خواص رابطة يساهم في ربط الاسمنت مع الرمال والحصويات لتشكيل الحجر الاسمنتي، وبعضها الآخر ليس له دور رابط. إن دراسة هذه التفاعلات يساعد على فهم أفضل لعملية تصلب الاسمنت ولمعرفة صفات وخواص الخرسانة مما يزود المهندس بخلفية علمية جيدة تساعده على التغلب على الصعوبات والمشاكل العملية التي ربما تصادفه في حياته المهنية.

سنبحث فيما يلي تفاعلات إماهة مكونات الأسمنت الأربعة كل على حدة، ثم ننتقل إلى دراسة الاسمنت كخليط من هذه المواد والعوامل الأخرى التي تؤثر على تفاعلات الإماهة.

10-1-1 تفاعل إماهة سيليكات ثلاثية الكالسيوم C_3S:

إن سيليكات ثلاثية الكالسيوم تشكل الجزء الأكبر من الاسمنت البورتلاندي وهي مسؤولة عن معظم قوى الترابط والتماسك للاسمنت المتصلب. تنشأ قوى الترابط في العجينة الاسمنتية نتيجة تفاعل C_3S مع الماء حيث تتشكل مادتان هما سيليكات الكالسيوم المائية، ويعود إليها سبب الترابط، وماءات الكالسيوم وهي مادة بلورية غير رابطة. إن C_3S مادة شرهة للماء ذات لون أبيض تتألف من شبكة بلورية من عدة مجموعات من السيليكا ترتبط مع بعضها عبر شوارد الكالسيوم والأكسجين. عندما يمزج C_3S مع الماء يبدأ تفاعل الإماهة وتظهر في المحلول شوارد الكالسيوم والماءات والسيليكات. يزداد تركيز شوارد الكالسيوم والماءات تدريجياً ويصل التركيز إلى حد الإشباع ثم يتجاوزه ليصل إلى قيمة أكبر بمرة ونصف من حد الإشباع، أي أن جداء التراكيز للكالسيوم والماءات $[Ca^{2+}]\,[OH^-]^2$ يصبح أكبر بمرة ونصف من قيمة ثابت جداء الانحلال Ksp لماءات الكالسيوم، وهذا غير مألوف إذ إن الحد الأعلى لجداء تراكيز الشوارد يجب أن

يساوي جداء الانحلال. يصل جداء التراكيز إلى حده الأعلى بعد نحو ساعتين من بدء التفاعل ثم ينخفض حتى يصل إلى قيمة مساوية إلى جداء الانحلال، وترتفع قيمة الـPH إلى قيمة تزيد عن 12 كما هو موضح بالشكل التالي:



الشكل (1-10) تغير تراكيز شوارد الكالسيوم والماءات أثناء إماهة C_3S

تكتب معادلة تفاعل إماهة C_3S باستخدام الرموز الكيميائية التقليدية على الشكل التالي:

$$2Ca_3SiO_5 + (y+z)H_2O \rightarrow (CaO)_x.(SiO_2)_2.(H_2O)_y + z\,Ca(OH)_2 + \text{حرارة}$$

حيث:

$y+z$ = عدد جزيئات الماء اللازمة للتفاعل.

z = عدد جزيئات ماءات الكالسيوم الناتجة.

x = عدد جزيئات أكسيد الكالسيوم المرتبطة مع جزيئتين من السيليكا.

إن قيم x, y, z تتغير أثناء التفاعل ثم تأخذ قيماً محددة بعد انتهاء التفاعل، ففي بداية التفاعل تكون النسبة $\frac{CaO}{SiO_2} = 2$ أما عند انتهاء التفاعل تصبح النسبة $\frac{CaO}{SiO_2} \approx 1.5$ وهذا يدل

على أن تركيب سيليكات الكالسيوم المائية يتغير مع الزمن. يمكن إعادة كتا بة المعاد لة با ستخدام الرموز الخاصة بكيمياء الاسمنت على الشكل المبسط التالي:

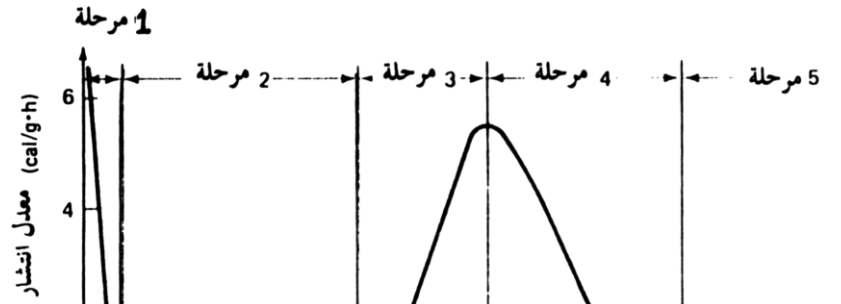
$$2C_3S + (y+z)H \rightarrow C_x.S_2.H_y + z\,CH \quad + \text{حرارة}$$

وباعتماد النسبة $\frac{C}{S} \approx 1.5$ التي تستقر عندها في نهاية التفاعل تصبح المعادلة على الشكل التقريبي التالي:

$$2C_3S + 6H \rightarrow C_3S_2H_3 + 3CH \qquad \Delta H = -1114 KJ\ mol^{-1}$$

لما كانت الأمثال في صيغة سيليكات الكالسيوم المائية $C_3S_2H_3$ تقريبية فيف ضل ا لمبعض كتابتها بشكل أبسط وهو $C-S-H$ دون تحديد أرقام للأمثال.

يمر التفاعل بين C_3S والماء بعدة مراحل تميزه عن التفاعلات الأ خرى، ففي ا لدقائق الأولى من التفاعل يحصل تفاعل سريع جداً لا يلبث أن يتو قف و يدوم التو قف نحو ساعتين ثم يتسارع من جديد ويصل إلى قيمة عظمى بعد نحو 10 ساعات ثم يتباطأ تدريجياً على مدى أ شهر وحتى انتهاء التفاعل. لرسم الخط البياني الممثل لسرعة التفاعل بدلالة ا لزمن يجب ق ياس سرعة التفاعل وهذا يتم عادة بقياس تناقص تركيز إحدى المواد المتفاعلة في واحدة الزمن، أو ق ياس تزا يد تركيز إحدى المواد الناتجة عن التفاعل في واحدة الزمن. في حالة تفاعل إماهة C_3S يكون ق ياس التراكيز صعباً وأسهل من ذلك هو قياس معدل انتشار الحرارة إذ تعد الحرارة المنتشرة من التفا عل وكأنها أحد نواتج التفاعل وتتناسب كمية الحرارة المنتشرة في واحدة الزمن مع كمية المادة المتفاعلة في واحدة الزمن أي مع سرعة التفاعل. يتم قياس معدل انتشار الحرارة أثناء تفا عل إما هة C_3S بوضع كمية من C_3S مع الماء في وعاء مغلق معزول مزود بمزدو جة كهرحرار ية تسجل الفرق في درجات الحرارة وتحوله إلى إشارة كهربائية وتُحوَّل إلى جهاز راسم يسجل معدل انتشار ا لحرارة على المحور الشاقولي والزمن على المحور الأفقي فنحصل على مخطط يمثل سرعة تفا عل إما هة C_3S بدلالة الزمن.



الشكل (2-10) سرعة تفاعل إماهة C_3S بدلالة الزمن

10-1-2 مراحل إماهة C_3S

تمر إماهة C_3S بالمراحل التالية:

1- مرحلة التفاعل الأولي السريع (Initial hydration):

ويتم في الدقائق الأولى بعد مزج C_3S مع الماء حيث يكون التفاعل سريعاً جداً لا يلبث أن يتباطأ بسرعة حتى يكاد يتوقف خلال دقائق قليلة وتدوم هذه الفترة نحو عشر دقائق. إن كمية C_3S التي تتفاعل خلال هذه المرحلة صغيرة جداً لا تتجاوز 1-2% من كمية C_3S الكلية وهي الطبقة السطحية الخارجية من حبيبات C_3S. ينتج عن التفاعل شوارد الكالسيوم والماءات والسيليكات التي تنتقل إلى المحلول وترتفع قيمة الـ PH. إن التحول من تفاعل سريع إلى تباطؤ يعني أن حدثاً ما أثر على التفاعل وأدى إلى توقفه بعد نحو عشر دقائق.

2- مرحلة الخمول (Induction Period):

وهي الفترة التي يتوقف فيها التفاعل تقريباً بين C_3S والماء نتيجة الحدث المذي طرأ على التفاعل في المرحلة الأولى. تدوم هذه الفترة نحو ساعة ونصف إلى ساعتين. يستمر انتقال شوارد الكالسيوم والماءات إلى المحلول المائي وترتفع قيمة الـ PH ويصل تركيز شوارد الكالسيوم إلى قيمة عظمى في نهاية هذه المرحلة تقرب من مرة ونصف من التركيز الموافق لحد الإشباع دون أن تبدأ ماءات الكالسيوم بالترسب. بما أن كمية C_3S المتفاعلة حتى نهاية هذه المرحلة لا تتجاوز 2%

فإن المادة الرابطة المتشكلة صغيرة جداً لا تكفي لبدء تماسك وتصلب العجينة الاسمنتية، لذلك تبقى عجينة C_3S بالحالة الطرية العجينية وهذا هام جداً من الناحية العملية لأن بقاء الخلطة الاسمنتية بشكلها العجيني الطري مدة أكثر من ساعة يمكّن العمال من الانتهاء من عمليات الخلط الجيد للاسمنت مع الرمل والحصويات والماء لتشكيل العجينة ثم نقلها وصبها في القوالب ورجّها ودمكها حتى تملأ كل الفجوات في القالب قبل أن تبدأ بالتصلب. لو أن مرحلة الخمول لم تكن موجودة لاختلف أسلوب العمل في البناء جذرياً لأن المدة الفاصلة بين المزج وبدء التصلب تكون بضع دقائق فقط.

إن انتهاء فترة الخمول واستئناف التفاعل من جديد يعني أن الحدث الذي أدى إلى توقف التفاعل في المرحلة الأولى لم يعد قائماً في نهاية مرحلة الخمول وهذا يدل على أن تحولاً ما يحصل خلال فترة الخمول يقود في النهاية إلى انتهاء فترة الخمول وبدء مرحلة التسارع، لا يوجد تفسير قاطع لهذا التحول وتوجد أكثر من نظرية لشرح هذا التحول يتم عرضها في الفقرات القادمة.

3- مرحلة التسارع (Acceleration Period):

وهي المرحلة التي تعقب فترة الخمول ويبدأ فيها التفاعل بين C_3S والماء من جديد ويتسارع التفاعل خلال بضع ساعات حتى يصل إلى قيمة عظمى بعد نحو 10 ساعات. تتشكل في هذه المرحلة كميات متزايدة من المادة الرابطة وهي سيليكات الكالسيوم المائية $C-S-H$ فتبدأ العجينة بالتماسك في بداية هذه المرحلة وهذا ما يطلق عليه اسم عملية بداية الأخذ أو الشك للاسمنت (Initial Setting) والمقصود بذلك الزمن اللازم حتى تكتسب العجينة الاسمنتية بعض التماسك الذي يُحدد مقداره بمدى اختراق إبرة قياسية للعجينة الاسمنتية. ثم يزداد التماسك مع استمرار التفاعل إلى أن يصل إلى قيمة أخرى تستطيع العجينة مقاومة مقدار محدد من الضغط وتدعى هذه النقطة نهاية الأخذ (Final Setting) وتكون عادةً بعد عدة ساعات من المزج. تترافق عملية الأخذ مع ظهور بلورات ماءات الكالسيوم الصلبة بشكل موشور سداسي منتظم، وتنتشر كمية كبيرة من الحرارة بسبب التفاعل.

4- مرحلة التباطؤ (Decceleration Period):

وهي المرحلة التي تتناقص فيها سرعة التفاعل بعد أن تصل إلى قيمتها العظمى في نهاية مرحلة التسارع، وتستمر عدة أيام يتشكل فيها المزيد من المادة الرابطة $C-S-H$ وتزداد المقاومة مع مرور الزمن كما يزداد تباطؤ التفاعل وحتى نهاية هذه المرحلة بعد بضعة أيام. في نهاية هذه المرحلة يكون الجزء الأكبر من C_3S قد تفاعل مع الماء.

5- مرحلة انتهاء التفاعل (Final Period):

وهي مرحلة إتمام التفاعل وتعد امتداداً لمرحلة التباطؤ لكنها تستغرق وقتاً أطول بكثير يصل إلى عدة أشهر يستمر فيه التفاعل ببطء شديد ويتفاعل ما تبقى من C_3S مع الماء.

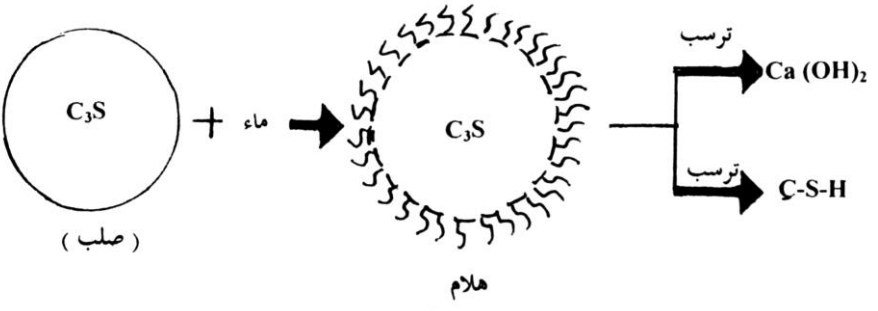
10-1-3 آلية تفاعل إماهة C_3S:

على الرغم من معرفة مراحل إماهة C_3S وما يحدث في كل مرحلة، إلا أن تفسير السبب وراء تباطؤ التفاعل في مرحلة التفاعل الأولي السريع وبدء مرحلة الخمول والسبب وراء انتهاء مرحلة الخمول وبداية مرحلة التسارع مازال غير متفق عليه، وتوجد نظريتان رئيسيتان لتفسير آلية التفاعل الأولى هي نظرية تشكل الطبقة الواقية، والثانية نظرية تأخر تشكل ونمو بلورات ماءات الكالسيوم، وسنحاول فيما يلي شرح هاتين النظريتين.

I- نظرية تشكل الطبقة الواقية: وتنص على أن حبيبات C_3S تتفاعل بسرعة مع الماء فور المزج مباشرةً ويتركز التفاعل على السطح الخارجي لحبيبات C_3S حيث يحصل تماس بين C_3S الصلب والماء، ينتج عن هذا التفاعل شوارد سيليكاتية وشوارد الكالسيوم وشوارد الماءات وتتركز هذه الشوارد على محيط حبيبات C_3S بسماكة نحو $50A^o$ أي نحو خمسة أجزاء من المليون من الميلي متر فهي إذاً قشرة رقيقة هلامية غنية بالشوارد، ترتبط هذه الشوارد مع بعضها لتشكيل سيليكات الكالسيوم المائية $C-S-H$ تكون فيها النسبة بين أكسيد الكالسيوم والسيليكا $\frac{C}{S}\approx 2$ وهذه الطبقة تكون غير نفوذة للماء تحول دون استمرار التفاعل

بين الماء خارج هذه الطبقة و C_3S الموجود داخل الطبقة. يرمز لهذا النوع من سيليكات الكالسيوم المائية غير النفوذة للماء بـ $C-S-H\ (I)$. إذاً تشكل $C-S-H\ (I)$ يؤذن بانتهاء مرحلة التفاعل الأولي السريع وبدء مرحلة الخمول عند اكتمال تشكل هذه الطبقة. أثناء مرحلة الخمول يحصل تحول في تركيب $C-S-H$ كما يدل على ذلك تغير النسبة $\frac{C}{S}$ إذ تتناقص تدريجياً لتصبح في النهاية $\frac{C}{S}\approx 1.5$ ويرمز لسيليكات الكالسيوم المائية هذه بالرمز $C-S-H\ (II)$ وتكون نفوذة للماء لذلك يخترق الماء هذه الطبقة ويصل إلى C_3S ويتفاعل معه وبذلك تنتهي فترة الخمول وتبدأ مرحلة التسارع. إذاً يمكن القول إن سبب انتهاء فترة الخمول وابتداء مرحلة التسارع هو تحول $C-S-H\ (I)$ إلى $C-S-H\ (II)$. مع استمرار التفاعل خلال مرحلة التسارع يترسب الهلام بشكل قطع صلبة من $C-S-H$ بالإضافة إلى قطع صلبة من بلورات ماءات الكالسيوم حول حبيبات C_3S و يزداد سمك هذه الطبقة الصلبة مما يشكل عائقاً مادياً يجعل مرور الماء ووصوله إلى ما تبقى من C_3S غير المتفاعل أكثر صعوبة لذلك يتباطأ التفاعل بعد نحو عشر ساعات و يزداد التباطؤ مع ازدياد سماكة الطبقة المترسبة حتى انتهاء التفاعل الذي يستغرق عدة أشهر تصل أحياناً إلى سنة.

II – نظرية تأخر تشكل ونمو بلورات ماءات الكالسيوم: تعد هذه النظرية تفاعل C_3S مع الماء سلسلة من حلقتين أو مرحلتين، المرحلة الأولى هي مرحلة انحلال C_3S الصلب بالماء وتحوله إلى مادة هلامية، والمرحلة الثانية هي ترسب الهلام بشكل $C-S-H$ وبلورات ماءات الكالسيوم. إن إعاقة أية مرحلة من المرحلتين تؤدي إلى إيقاف التفاعل، ويعود التفاعل من جديد عندما تزول الإعاقة. وفق التمثيل التالي:



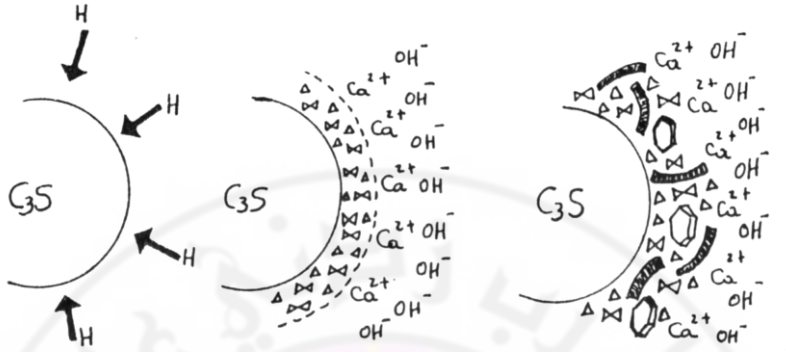
الشكل (3-10) مراحل التفاعل وفق نظرية تأخر تشكل ونمو بلورات ماءات الكالسيوم

إن جوهر هذه النظرية هو أن المرحلة (2) تتوقف بعد بدء التفاعل بقليل لعدم تمكن ماءات الكالسيوم من تشكيل بلورات صلبة أو لعدم تمكن البلورات من النمو والترسب. تعتمد هذه النظرية على بعض الملاحظات التجريبية التالية:

1. عندما يمزج C_3S مع الماء تنتقل شوارد الكالسيوم والماءات إلى المحلول ويزداد تركيزها فيتجاوز حد الإشباع ليصبح جداء التراكيز مرة ونصف أكبر من جداء الانحلال قبل أن تبدأ ماءات الكالسيوم بالترسب فينخفض جداء التراكيز ليصبح مساوياً تقريباً إلى جداء الانحلال ويكون ذلك بعد نحو ساعتين من المزج (الشكل 10-1).
2. إذا مزج محلولان الأول يحوي شوارد كالسيوم والثاني يحوي شوارد ماءات بحيث يكون جداء التراكيز بعد المزج مرة ونصف أكبر من جداء الانحلال فإن قسماً من الشوارد يرتبط مباشرة لتشكيل ماءات الكالسيوم الصلبة خلال دقائق قليلة وينخفض تركيز الشوارد إلى ما يقارب حد الإشباع. يمكن إجراء مثل هذه التجربة بسهولة بقياس الناقلية الكهربائية للمحلول والتي تتناسب مع تركيز الشوارد المنحلة فيه.
3. إذا أعيدت التجربة السابقة تماماً مع فارق وحيد وهو إضافة آثار قليلة من مواد سيليكاتية منحلة فإن ماءات الكالسيوم لا تترسب مباشرة ويبقى المحلول فوق مشبعاً مدة تقرب من الساعتين يبدأ بعدها ترسب ماءات الكالسيوم.

استنتج أصحاب هذه النظرية من الملاحظات التجريبية السابقة أن وجود آثار من السيليكا يؤخر تشكل ونمو بلورات ماءات الكالسيوم، وهذه الإعاقة تؤخر عملية ترسب الهلام وتوقف أيضاً المرحلة الأولى وهي انحلال C_3S لتشكيل الهلام، لذلك يتوقف التفاعل بكامله وتبدأ مرحلة الخمول، ويقال إن للسيليكا المنحلة تأثيراً مسمماً لتشكيل ونمو بلورات ماءات الكالسيوم يدوم تأثيره نحو ساعتين، وعندما يرتفع تركيز الشوارد إلى ما يفوق حد الإشباع بمرة ونصف تقريباً يتم التغلب على التأثير المسمم للسيليكا ربما بتشكل بلورات جديدة من ماءات الكالسيوم. إذاً تفسر هذه النظرية بدء فترة الخمول بسبب منع ماءات الكالسيوم من الترسب نظراً لوجود السيليكا المنحلة، وتنتهي فترة الخمول ويبدأ التفاعل بالتسارع عندما تتمكن بلورات ماءات الكالسيوم من التشكل والنمو. وأخيراً يشار إلى أن عملية تشكل بلورات ماءات الكالسيوم، وهي بلورات صلبة ذات شكل هندسي منتظم هو الموشور السداسي، اعتباراً من شوارد الكالسيوم وشوارد الماءات التي تتحرك في المحلول بعشوائية يجب أن تتم وفق ترتيب معين بحيث تتوضع الشوارد في أماكن محددة حتى تشكل في النهاية شكلاً هندسياً معيناً، يعتقد أن دور السيليكا المنحلة هو التوضع في الأماكن التي يفترض بشوارد الكالسيوم والماءات أن تتوضع فيها فلا تتمكن هذه الشوارد من الترسب وتبقى هائمة في المحلول ويزداد تركيزها إلى فوق حد الإشباع قبل أن تسنح لها فرصة الترسب ربما على بلورة أو نواة بلورة أخرى.

ويرى بعض الباحثين أن المادة التي يعاق ترسبها ليست $Ca(OH)_2$ بل سيليكات الكالسيوم المائية $C-S-H$ ويوضح الشكل التالي مراحل إماهة C_3S حيث تتشكل طبقة هلامية حول حبيبات C_3S غذية بالشوارد لا تلبث أن تترسب منها صفائح $C-S-H$ وبلورات ماءات الكالسيوم.



(بدء المزج مع الماء) (تشكل طبقة هلامية) مرحلة الخمول (ترسب الهلام) مرحلة التسارع

$H_3SiO_4^- = \Delta$ $Ca(OH)_2$ بلورات =

$H4SiO_7^{2-} =$ C-S-H صفائح =

الشكل (**4-10**) مراحل إماهة C_3S

2-10 تفاعل إماهة C_2S :

يتفاعل C_2S مع الماء بشكل مشابه تقريباً إلى تفاعل إماهة C_3S لكن بطيء جداً بمقارنته مع تفاعل إماهة C_3S. ويكون أقل نشراً للحرارة، نواتج إماهة C_2S هي نفس نواتج إماهة C_3S وتعطى معادلة تفاعل إماهة C_2S على الشكل التالي:

$$2C_2S + 4H \rightarrow C_3S_2H_3 + CH \quad \Delta H = -43KJ\ mol^{-1}$$

يصعب تتبع سير التفاعل بالتفصيل كما كان الأمر مع C_3S نظراً لبطء تفاعل الإماهة وقلة الحرارة المنتشرة عن التفاعل، لكن الشكل العام للمنحني الناتج عن رسم سرعة التفاعل بدلالة الزمن يشابه المنحني الناتج عن إماهة C_3S.

ينتج عن تفاعل إماهة C_2S نفس المادة الرابطة $C-S-H$ الناتجة عن إماهة C_3S، لكن تشكلها بشكل بطيء يغير قليلاً من شكلها وكيفية توضعها وارتباطها،ومع ذلك يعد C_2S المادة الثانية في الأهمية والمسؤولة إكساب الحجر الاسمنتي الصلابة والتماسك.

3-10 تفاعل إماهة C_3A

إن الومينات ثلاثية الكالسيوم C_3A هي أسرع مكونات الاسمنت تفاعلاً مع الماء وأكثرها نشراً للحرارة. يعطي تفاعل C_3A مع الماء ناتجين هما C_4AH_{13} و C_2AH_8 وهذه المركبات غير ثابتة سرعان ما تتفاعل مع بعضها لتعطي C_3AH_6 حسب المعادلات:

$$2C_3A + 21H \rightarrow C_4AH_{13} + C_2AH_8$$

$$C_4AH_{13} + C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 + 9H$$

هذه التفاعلات سريعة وناشرة لحرارة كبيرة وهذا غير مرغوب فيه من الناحية العملية لسببين: الأول هو تحول العجينة الاسمنتية إلى حالة من الجمود خلال دقائق بعد المزج مع الماء تدعى الجمود السريع (Flash Setting) مما يفقد الخلطة الصفة العجينة المرنة ويقلل ما يسمى بقابلية التشغيل (Workability) وهذا يعيق عملية الصب، والثاني هو انتشار كمية كبيرة من الحرارة في المراحل الأولى من التفاعل مما يزيد احتمال حصول تشققات حرارية. لذلك يجب كبح جماح التفاعل السريع لـ C_3A ويتحقق ذلك بوجود الجص الذي أضيف إلى الكلينكر أثناء طحنه. يتفاعل الجص بسرعة مع الطبقة السطحية من C_3A بوجود الماء وتتشكل طبقة كتيمة تغلف حبيبات C_3A وتمنع استمرار تفاعلها مع الماء، تدعى هذه الطبقة الايترينايت أو الايترينجيت (Ettringite) وصيغتها $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ حسب المعادلة:

$$C_3A + 3C\bar{S}H_2 + 26H \rightarrow C_6A\overline{S_3H32}$$

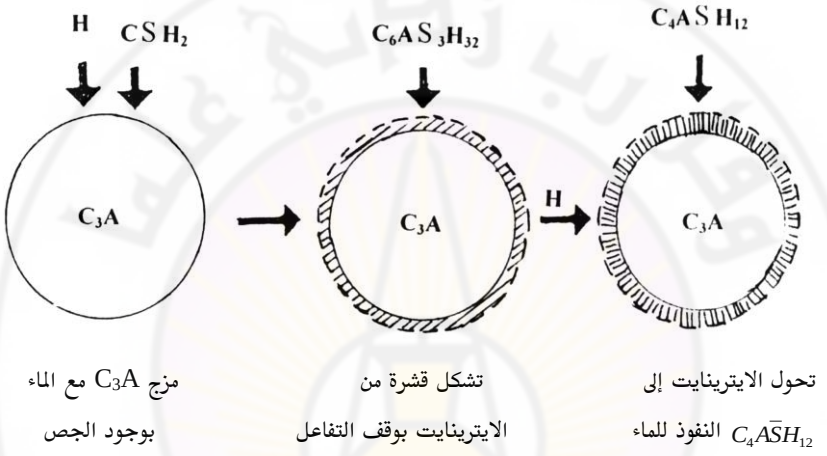
لا يستمر بقاء مادة الايترينايت طويلاً إذ تتفاعل مع C_3A بوجود الماء لتتشكل مادة جديدة هي أحادي سلفوألومينات $C_4A\bar{S}H_{12}$

$$C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2C_3A + 4H \rightarrow 3C_4A\bar{S}H_{12}$$

(ايترينايت) (أحادي سلفوألومينات)

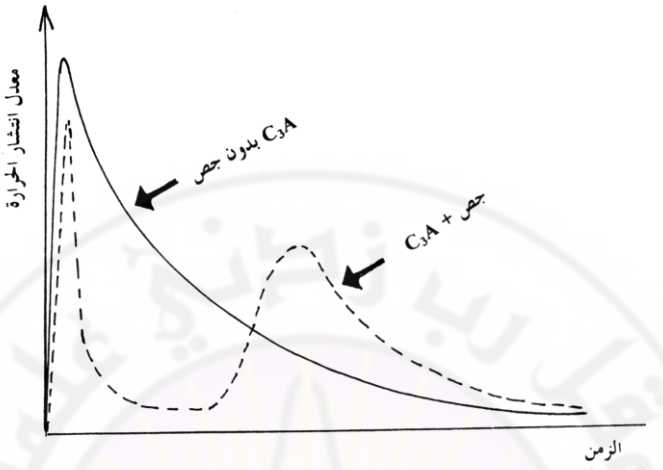
إن أحادي سلفوألومينات نفوذة للماء، لذلك يعود الماء إلى التفاعل مع C_3A فيتسارع التفاعل حتى يبلغ قيمة عظمى بعد نحو 36-20 ساعة ثم يتباطأ حتى ينتهي.

يوضح الشكل التالي تشكل طبقة الايترينايت حول حبيبات C_3A ثم تحول الايترينايت إلى أحادي سلفوألومينات.



الشكل **(5-10)** إماهة C_3A بوجود الجص

إن أثر تشكل طبقة الايترينايت حول حبيبات C_3A ثم زوالها يشابه الأثر الناتج عن تشكل الطبقة الواقية حول حبيبات C_3S عند الإماهة. لذلك يصبح الخط البياني الذي يمثل معدل انتشار الحرارة أثناء إماهة C_3A بوجود الجصّ مشابهاً للمخطط العائد إلى إماهة C_3S (الشكل 2-10) والموضح في الشكل (5-10) التالي:



الشكل (6-10) سرعة تفاعل إماهة C_3A مع الجص وبدونه

10-4 تفاعل إماهة C_4AF :

يتفاعل C_4AF بشكل مشابه لتفاعل C_3A لكن التفاعل أبطأ وأقل نشراً للحرارة لذلك لا يسبب ذلك عملياً مشكلة الجمود السريع التي يسببها تفاعل إماهة C_3A. وبوجود الجص في الاسمنت يكون تفاعل C_4AF أكثر بطئاً. ينتج عن التفاعل بغياب الجصّ مركبات مشابهة لتلك التي تنتج عن إماهة C_3A بغياب الجصّ، إضافة إلى المركبات المتي تنتج من استبدال أكسيد الحديد بأكسيد الألمنيوم مثل C_4FH_{13} و C_3FH_6 و C_2FH_8. أما بوجود الجصّ فيتشكل أحادي سلفوحديدات بالإضافة إلى أحادي سلفوألومينات وتمثل صيغة المركبين بالصيغة العامة التالية $C_4(A,F)\overline{S}H_{12}$ كما يتشكل مركب مشابه للايترينايت يحوي أكسيد الحديد بدلاً من أكسيد الألمنيوم صيغته $C_6F\overline{S}_3H_{32}$.

10-5 تفاعل إماهة الاسمنت والعوامل المؤثرة فيه:

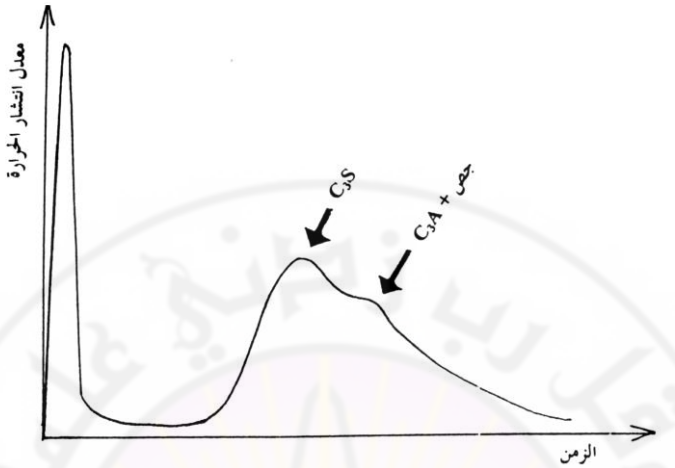
إن دراستنا السابقة لتفاعلات إماهة مكونات الاسمنت كانت تفترض أن كل مادة تتفاعل لوحدها مع الماء. لكن عندما يتفاعل الاسمنت (وهو مزيج من عدة مركبات) مع الماء فربما تتأثر

التفاعلات الخاصة بكل مكون لوجود المكونات الأخرى المرافقة، فما هو تأثير وجود مكونات الاسمنت مع بعضها على تفاعلات الإماهة؟

10-5-1 تفاعلات إماهة الإسمنت:

عندما يضاف الماء إلى الاسمنت تبدأ تفاعلات الإماهة وفق الإطار العام الذي تحددت معالمه عند مناقشة تفاعلات الإماهة لكل مكون على حدة. فوجود عدة مركبات إلى جوار بعضها لا يؤثر على الاتجاه العام للتفاعلات ويقتصر التأثير على بعض الأمور الثانوية والتي لا تغير المجرى العام للتفاعل، فيمكن مثلاً لبعض التفاعلات أن تصبح أسرع قليلاً أو أبطأ قليلاً، وقد تبدو مادة أكثر نشاطاً مما يتوقع، لكن هذا لا يغير المنحى العام للتفاعل. يتأثر تفاعل إماهة C_3S قليلاً بوجود C_3A إذ إن التفاعل السريع لـ C_3A يعطي المزيد من شوارد الكالسيوم للمحلول، وهذه الزيادة تساعد على إنهاء فترة الخمول بوقت أقصر قليلاً، ويقصر لذلك زمن بداية الأخذ بضع دقائق ربما. ويتوقع أن يكون تفاعل C_4AF بوجود الجصّ بطيئاً جداً، لكن في الاسمنت يبدو أن هذا التفاعل يكون أكثر نشاطاً وأسرع مما هو متوقع والسبب هو وجود C_3A الشره للتفاعل مع الجص حيث يستهلك الجزء الأكبر من الجص في المراحل المبكرة من التفاعل تاركاً C_4AF بدون كمية كافية من الجص تؤخر تفاعله لذلك يكون أكثر نشاطاً وأسرع تفاعلاً مع الماء.

إن تتبع سرعة تفاعل إماهة الاسمنت كخليط يمكن أن يتم بقياس معدل انتشار الحرارة كما هو الحال عند إماهة C_3S ، ويظهر الشكل التالي معدل انتشار الحرارة بدلالة الزمن عند إماهة الاسمنت كخليط.



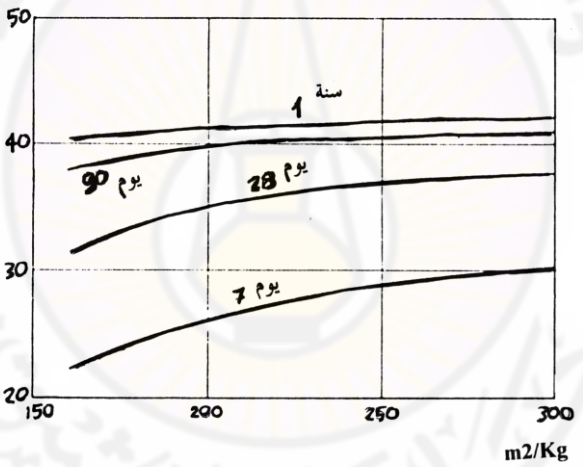
الشكل (7-10) سرعة تفاعل إماهة الاسمنت بدلالة الزمن

يلاحظ من الشكل التشابه مع المخطط البياني الممثل لتفاعل إماهة C_3S مع وجود قمة أخرى تنتشر فيها كمية إضافية من الحرارة تكون عادةً إلى يمين القمة الأولى. تعود القمة الأولى إلى تفاعل إماهة C_3S بعد نحو 10 ساعات، أما القمة الثانية وتكون بعد نحو 36-20 ساعة فتعود إلى تفاعل إماهة C_3A بوجود الجص، ويمكن أن يتغير موضع القمة الثانية إلى اليمين عند وجود زيادة من الجص التي تشكل طبقة من الايترينايت أكثر سماكة وتحتاج إلى وقت أطول حتى تتغير إلى أحادي سلفوألومينات، أما إذا كانت كمية الجص قليلة فتنزاح القمة الثانية إلى اليسار وتندمج مع القمة العائدة إلى أماهة C_3S.

10-5-2 تأثير نعومة الاسمنت على تفاعلات الإماهة:

عندما يمزج الاسمنت مع الماء فإن التفاعل بينهما يبدأ على السطح الفاصل بين حبيبات الاسمنت والماء، ولما كانت المساحة السطحية لحبيبات الاسمنت تزداد مع زيادة النعومة فإن كمية الاسمنت المتفاعلة تتناسب طرداً مع نعومة الاسمنت وهذا يؤدي إلى زيادة ملحوظة في المقاومة المبكرة ونحصل على اسمنت سريع التصلب، لكن المقاومة النهائية تتعلق بكمية المادة الرابطة المتشكلة $C-S-H$ وبكيفية توزعها في الخلطة الاسمنتية، وعليه إذا قارنا مقاومة عينتين من

الخرسانة الأولى فيها 1Kg اسمنت ناعم والثانية فيها 1Kg اسمنت خشن نجد أن مقاومة العينة ذات الاسمنت الناعم أكبر من مقاومة العينة ذات الاسمنت الخشن، يكون الفرق في المقاومة كبيراً في المراحل الأولى من التصلب ويتناقص الفرق في المقاومة مع استمرار التفاعل وحتى إتمام التفاعل، قد نتوقع أن تكون مقاومة العينتين متساوية عند انتهاء التفاعل لأنهما تحويان نفس الكمية من الاسمنت وتتشكل نفس الكمية من المادة الرابطة $C-S-H$ سواء كان الاسمنت ناعماً أو خشناً، لكن العينة ذات الاسمنت الناعم تبدي مقاومة نهائية أعلى قليلاً من الاسمنت الخشن ويعود ذلك إلى توزع الاسمنت الناعم في الخلطة بشكل أفضل وأكثر تجانساً. يظهر الشكل التالي تزايد المقاومة بزيادة نعومة الاسمنت لعينات اسمنتية بأعمار مختلفة.



الشكل (8-10) تزايد المقاومة بزيادة نعومة الاسمنت

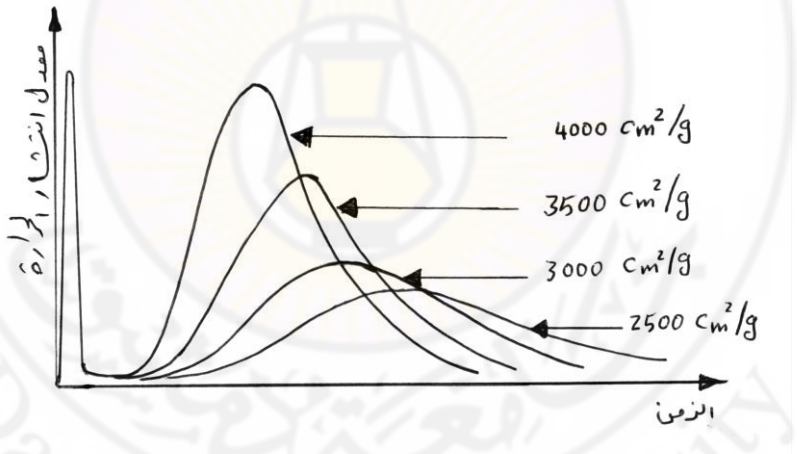
يتضح مما سبق أن زيادة نعومة الاسمنت له نتائج إيجابية في زيادة المقاومة، لذلك يمكن الحصول على إسمنت سريع التصلب يتمتع بمقاومة مبكرة عالية ويصلح للاستعمال في أعمال الترميم، لكن زيادة نعومة الاسمنت بشكل كبير له محاذير عدة أهمها:

1. ارتفاع كبير في كمية الحرارة المنتشرة في المراحل الأولى من التفاعل مما يزيد من إحتمال التشقق الحراري.
2. زيادة كبيرة في كلفة الطحن.

3. قصر مدة صلاحية الاسمنت للتخزين فالسطح الواسع لحبيبات الاسمنت الناعم يدمص على سطحه بعض الرطوبة من الهواء مما يفقد الاسمنت بعض فعاليته.
4. ظهور بعض التشققات بعد التصلب نتيجة عملية التقلص (Shrinkage) والتي تزداد بزيادة نعومة الاسمنت.

10-5-3 تأثير نعومة الاسمنت على إنتشار حرارة الإماهة:

كلما زادت نعومة الاسمنت يتفاعل الجزء الأكبر منه في المراحل الأولى وتنتشر الكمية الأكبر من الحرارة في وقت مبكر. إن كمية الحرارة الكلية المنتشرة عند تفاعل كمية ثابتة من الاسمنت هي نفسها سواء كان الاسمنت ناعماً أو خشناً، لكن شكل الخط البياني الممثل لمعدل انتشار الحرارة بدلالة الزمن يختلف مع اختلاف النعومة كما هو موضح بالشكل التالي:

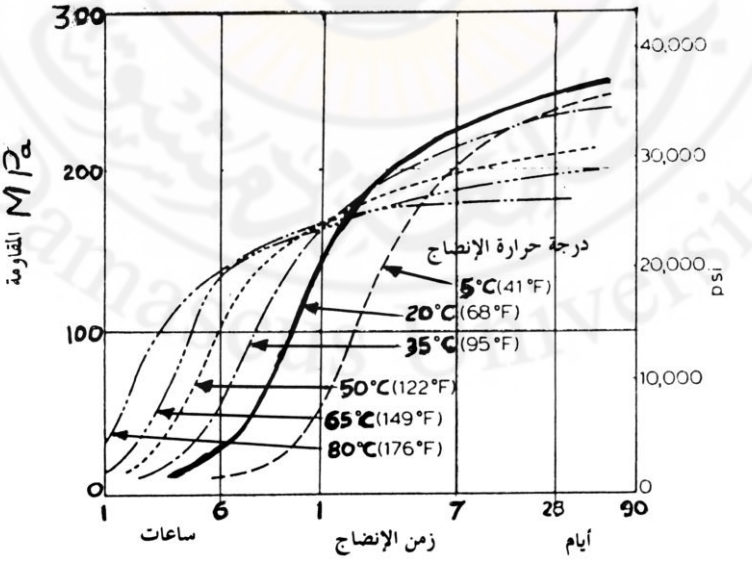


الشكل (9-10) معدل انتشار الحرارة بدلالة الزمن لاسمنت مختلف النعومة

10-5-4 تأثير درجة حرارة الإنضاج على المقاومة:

المقصود بالإنضاج (Curing) هو وضع العجينة الاسمنتية في الظروف والشروط المناسبة لإتمام تفاعلات الإماهة، من هذه الظروف الخاصة بالإنضاج درجة الحرارة التي يتم فيها التفاعل وتدعى درجة حرارة الإنضاج. في الحالات القياسية عند إجراء التجارب في المخابر يتم الانضاج في الدرجة $20\mu 1C^{o}$ ويتم ذلك بوضع عينات الخرسانة بالماء بعد فكها من القالب في اليوم التالي

لعملية الصب وتكون درجة حرارة المستودع المائي مثبتة في المجال $20\mu 1C^{o}$ وتبقى في هذه الدرجة حتى موعد كسر العينة، ندعو هذه العينة القياسية بالعينة الشاهد. إذا تمت عملية الإنضاج بدرجات حرارة منخفضة بالدرجة $5C^{o}$ مثلاً فإن المقاومة المبكرة تكون منخفضة بسبب بطء التفاعل بدرجات حرارة منخفضة، لكن بعد عدة أيام تزداد المقاومة لتصبح مساوية إلى مقاومة العينة الشاهد ثم تتجاوزها إلى قيمة أعلى. أما إذا تمت عملية الإنضاج بدرجات حرارة أعلى من الدرجة القياسية، الدرجة $35C^{o}$ مثلاً، فإن المقاومة المبكرة تكون أعلى من مقاومة العينة الشاهد، لكن بعد عدة أيام تصبح مساويةً للعينة الشاهد، وعلى المدى البعيد عندما ينتهي التفاعل تصبح مقاومة العينة أقل من مقاومة العينة الشاهد. والسبب في ذلك هو أن الإنضاج بحرارة عالية يسرع التفاعل في المراحل الأولى وتتحول العجينة الاسمنتية بسرعة إلى الحالة المتصلبة مما يحد من إمكانية توزع حبيبات الاسمنت بشكل أكثر تجانساً في العينة. أما الإنضاج بدرجات حرارة منخفضة فيعطي مقاومة نهائية مرتفعة لأن بقاء العجينة الاسمنتية بشكلها الطري لفترة أطول يتيح توزع حبيبات الاسمنت بشكل أكثر تجانساً مما ينعكس إيجابياً على المقاومة النهائية. الشكل التالي يوضح تغير المقاومة بدرجات إنضاج مختلفة.

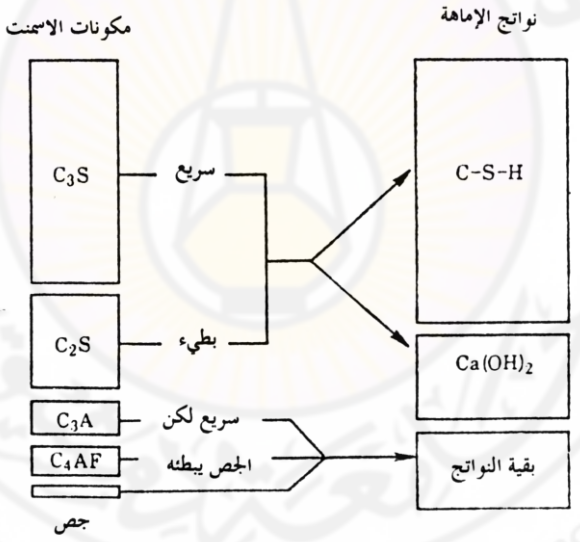


الشكل (10-10) تغير المقاومة مع الزمن بدرجات إنضاج مختلفة.

الفصل الحادي عشر
آلية تصلب الاسمنت البورتلاندي
والعوامل المؤثرة على الصلابة

11-1 نواتج تفاعلات إماهة مكونات الاسمنت:

بعد انتهاء تفاعلات إماهة مكونات الاسمنت تختفي هذه المكونات وينتج بدلاً عنها مركبات جديدة بعضها له دور كبير في الترابط وبعضها له دور ضعيف وبعضها ليس له دور رابط والمخطط التالي يبين الحجوم النسبية للمواد المتفاعلة مع الماء والمواد الناتجة عن تفاعلات إماهة مكونات الاسمنت.



الشكل (1-11) الحجوم النسبية للمواد الداخلة والناتجة عن تفاعلات إماهة مكونات الاسمنت

وهذه قائمة بالمواد الناتجة عن التفاعلات:

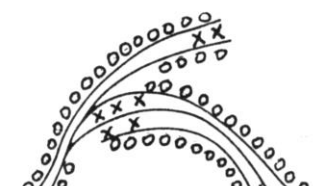
1. سيليكات الكالسيوم المائية: صيغتها التقريبية $C_3S_2H_3$ أو $C-S-H$
2. ماءات الكالسيوم: صيغتها CH
3. ألومينات ثلاثية الكالسيوم سداسية الماء: C_3AH_6
4. أحادي سلفو ألومينات: $C_4A\bar{S}H_{12}$

5. أحادي سلفو حديدات: $C_4F\bar{S}H_{12}$

6. إيترينايت (إيترينجيت): $C_6(A,F)\bar{S}_3H_{32}$

نستعرض فيما يلي صفات أهم هذه المواد ودورها في التصلب.

1-1-11 سيليكات الكالسيوم المائية: تشكل نحو 50-65% من حجم نواتج إماهة الاسمنت كلها وهي مادة لابلورية بيضاء اللون كتلتها الحجمية $(2.3-2.6)\ g/cm^3$ لها أشكال مختلفة جداً منها صفائح $1\times0.1\mu$ وسماكتها أقل من 0.01μ، ويمكن لصفائح $C-S-H$ أن تتكون من طبقات تشبه طبقات الغضار ويفصل بين الطبقات كمية من الماء الحاوي على شوارد الكالسيوم. تلتف هذه الصفائح على بعضها وتتجعد بشكل عشوائي لذلك تكون الفراغات بين الصفائح غير منتظمة وعشوائية، منها ما هو مسامي ومنها ما هو شعري دقيق. الصيغة المقترحة لسيليكات الكالسيوم المائية $C_3S_2H_3$ هي تقريبية فليس له صيغة محددة تماماً. تتراوح النسبة $\frac{C}{S}$ بين 2 – 1.5 اعتماداً على عدة عوامل أهمها: عمر العينة ودرجة حرارة الإماهة والنسبة $\frac{W}{C}$ وكمية الشوائب من الأكاسيد المرافقة لها. تكون هذه المادة بشكل كتلة من دقائق صغيرة لا يمكن رؤيتها إلا باستعمال المجهر الالكتروني، وتبلغ مساحتها السطحية قيمة عالية جداً نحو $250-450\,m^2/g$ وهي تفوق المساحة السطحية للاسمنت بأكثر من ألف ضعف، وانحلالها في الماء ضعيف جداً. إن صفائح $C-S-H$ صلبة وقوية ترتبط مع بعضها جانبياً بوساطة شوارد الكالسيوم المنحلة في الماء المحتجز بين الصفائح حيث ترتبط هذه الشوارد مع الشوارد السيليكاتية السالبة الموجودة في الصفائح فتمنع هذه الجسور انزلاق الصفائح على بعضها، كما تلعب قوى فاندرفالس أيضاً في زيادة الترابط بين الصفائح. نظراً للمساحة السطحية الكبيرة لصفائح $C-S-H$ فإنها تدمص قسماً من الماء على سطحها كما تحتجز بعض الماء بين الصفائح وفي المسامات والأقنية الشعرية. هذا الماء يدعى الماء الحر تمييزاً له عن الماء المتفاعل وهو الماء الذي يدخل في تركيب نواتج التفاعل مثل $C-S-H$ و CH وغيرها...



× الماء المحتجز بين الصفائح

0 الماء المدمص

الشكل **(2-11)** صفائح $C-S-H$

11-1-2 ماءات الكالسيوم $Ca(OH)_2$ ورمزها المختصر هو CH وتشكل نحو 20% من حجم نواتج الإماهة. تتكون من بلورات صلبة غير مسامية ذات شكل موشوري سداسي منتظم تبلغ كتلتها الحجمية $2.24\,g/cm^3$ وأبعادها $0.01-0.1\,m.m$ وفي بعض الحالات يمكن أن تصل إلى ميليمترات. ليس لماءات الكالسيوم أي دور رابط بل تعد أجساماً صلبة تشكل حيزاً من ناتج التفاعل وهي أكثر انحلالاً من $C-S-H$ ولذلك فإنها أول المركبات التي تبدأ بالانحلال عندما يرشح الماء من خلال الجدران الاسمنتية، وهذا يؤدي إلى تآكل الخرسانة تدريجياً عندما يمر الماء خلالها. تظهر بلورات ماءات الكالسيوم في العجينة الاسمنتية في بداية مرحلة التسارع عندما تترسب من المحلول المائي فوق المشبع ثم تنمو وتكبر خلال فترة الإماهة وتبدو في نهاية التفاعل كبلورات صلبة محاطة بصفائح وإبر من $C-S-H$.

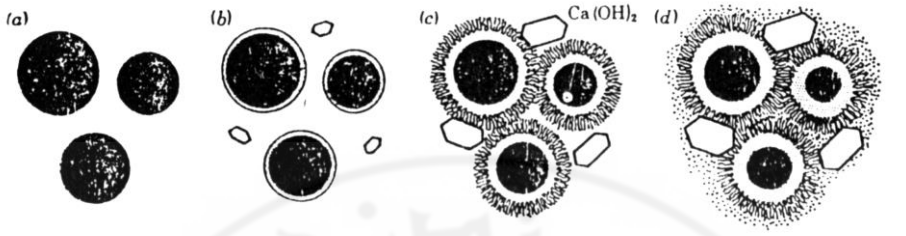
11-1-3 النواتج الأخرى وتشكل نحو 15% من حجم نواتج إماهة الاسمنت، وهي نواتج إماهة C_3A و C_4AF بحضور الجصّ حيث تتشكل مواد متبلورة ضعيفة الانحلال في الماء تكون بشكل صفائح رقيقة أبعادها صغيرة جداً، تبلغ الكتلة الحجمية لأحادي سلفو ألومينات $C_4A\bar{S}H_{12}$ القيمة $1.95\,g/cm^3$ وهو يتألف من صفائح رقيقة سداسية الشكل غير منتظمة أبعادها $1\times1\mu$ وسماكتها 0.1μ، أما الايترينايت $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ فتبلغ كتلته الحجمية $1.75\,g/cm^3$ ويكون بشكل إبر موشورية طويلة أبعادها $1\times0.5\mu$. لذلك تكون المساحة

السطحية لهذه النواتج كبيرة جداً وتشبه في شكلها صفائح $C-S-H$ لكنها أقل تماسكاً منها وأقل أهمية كمادة رابطة إذ تلعب دوراً ثانوياً في ربط مكونات الخلطة الاسمنتية مع بعضها.

11-2 آلية عملية التصلب:

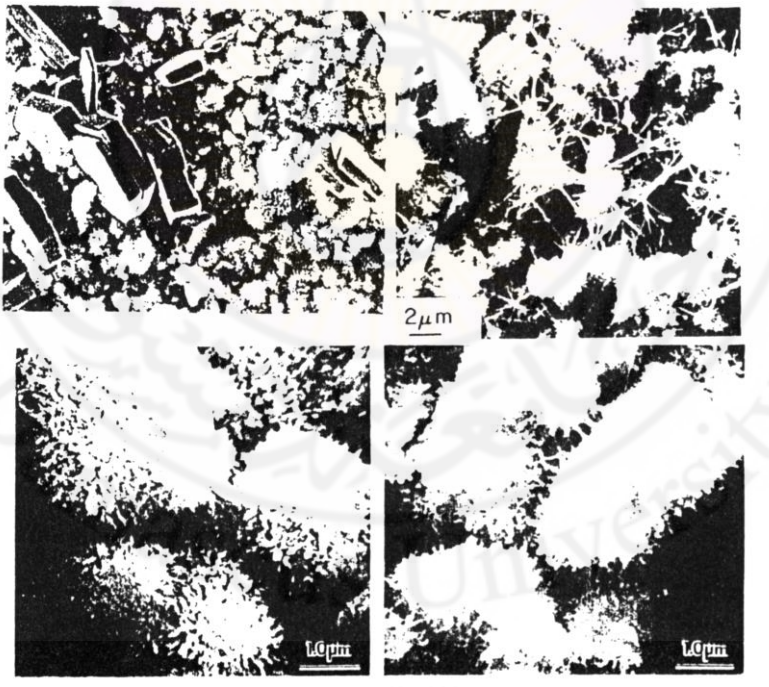
إن آلية التصلب هي الخطوات والمراحل التي تمر بها العجينة الاسمنتية لتتحول من شكلها العجيني المرن إلى الحجر الاسمنتي الصلب نتيجة التفاعلات الكيميائية بين الماء ومكونات الاسمنت. عندما يمزج الاسمنت مع الماء تتفاعل الطبقة السطحية من حبيبات الاسمنت مع الماء وتتشكل طبقة هلامية غنية بالشوارد، يكون تركيز هذه المادة الهلامية عالياً على سطح حبيبات الاسمنت لكن هذه المادة الهلامية لا تمنع حبيبات الاسمنت من الانزلاق على بعضها فتبقى العجينة بشكلها اللين المرن خلال فترة الخمول. في بداية مرحلة التسارع تبدأ المادة الهلامية بالترسب بشكل صفائح $C-S-H$ وهذا يظهر من دراسة تفاعلات إماهة C_3S و C_2S باستعمال النظير المشع $^{45}_{20}Ca$ إذ تتحول سيليكات الكالسيوم أولاً إلى الطور المائي ثم تتفاعل لتعطي سيليكات الكالسيوم المائية الضعيفة الانحلال فتترسب من محلول فوق مشبع بشكل ألياف وصفائح ملتفة على بعضها أو مجوفة ذات نهايات وأفرع جانبية، وتترسب بلورات ماءات الكالسيوم الصلبة كما تبدأ نواتج إماهة C_3A بالترسب وتشكل هذه المواد المترسبة صفائح ونتوءات إبرية كالأشواك على سطح حبيبات الاسمنت مما يعيق انزلاقها وتبدأ العجينة بالتماسك وهذا ما يعرف ببداية عملية الأخذ. مع استمرار التفاعل يترسب المزيد من الهلام على الصفائح والأشواك فتنمو وتكبر وتتشابك المواد المترسبة على الحبيبات المتجاورة فتزداد قوة الترابط والمقاومة مع مرور الزمن، وعندما يزداد سمك المواد المترسبة حول حبيبات الاسمنت تتناقص سرعة التفاعل بسبب صعوبة نفوذ الماء، لكن التفاعل يستمر بطيئاً حتى نهايته، لذلك تستمر المقاومة بالازدياد تدريجياً. عادةً تتألف الخلطة الاسمنتية من اسمنت وماء ورمل وحصويات وتشغل الرمال والحصويات الجزء الأكبر من حجم الخلطة وتقوم المواد الرابطة المتشكلة بربط كل هذه المكونات مع بعضها لتشكيل الحجر الاسمنتي الصلب (الخرسانة).

يوضح الشكل التالي مراحل التصلب أثناء إماهة الاسمنت.



الشكل (3-11) مراحل التصلب وتطور القوى الرابطة عند إماهة الاسمنت

ويظهر في الشكل (4-11) بعض الصور الملتقطة باستعمال المجهر الالكتروني لعينات من الاسمنت أثناء فترة التصلب وتبدو فيها صفائح $C-S-H$ بشكل إبري و شوكي تربط بين حبيبات الاسمنت، كما تبدو بلورات ماءات الكالسيوم ذات الشكل الموشوري السداسي.



الشكل (4-11) ترابط حبيبات الاسمنت كما يظهرها المجهر الالكتروني

في الاسمنت التجاري يحوي C_3S بعض الشوائب من الأكاسيد الموجودة في الكليذكر، ويدعى C_3S المشوب "آليت" (Alite)، كما يدعى C_2S المشوب "بليت" (Belite). إن وجود الشوائب يؤثر على سرعة تفاعلات الإماهة وعلى تطور المقاومة، فوجود 1% من أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 مع C_3S يزيد المقاومة المبكرة. ولذلك تكون صفائح $C-S-H$ المتشكلة ليست نقية تماماً بل تحوي بعض الشوائب وهي غالباً أكاسيد الألمنيوم والحديد والمغنيزيوم.

11-3 تحديد درجة تفاعل الاسمنت α :

درجة التفاعل هي بالتعريف النسبة بين وزن الاسمنت المتفاعل ووزن الاسمنت الكلي ويرمز لها بالرمز α وهو عدد ليس له واحدة تتراوح قيمته بين الصفر في حال عدم حصول تفاعل وبين الواحد في حال حصول تفاعل تام، أي عندما يتفاعل كل الاسمنت تكون $\alpha=1$ ، ولحساب النسبة المئوية لكمية الاسمنت المتفاعلة تضرب قيمة α بالعدد 100. إن حساب قيمة α بدقة ليس أمراً سهلاً فهو يحتاج إلى أجهزة متطورة ومهارة عالية، من هذه الطرق نذكر: إنعراج أشعة X لتحديد كمية المواد الناتجة عن التفاعل والمتناسبة مع درجة التفاعل، وطرق التحليل الحراري التفاضلي والتي تمكننا مثلاً من تحديد كمية ماءات الكالسيوم الناتجة عن الإماهة والتي تتناسب أيضاً مع درجة التفاعل α. أما الطرق الأسهل والأقل دقة فتعطي قيمة تقريبية لـ α لأن العملية تحتمل العديد من الأخطاء في القياسات نتيجة عوامل مختلفة. من هذه الطرق الطريقة المتي تعتمد على تحديد وزن الماء المتفاعل W_H ولشرح هذه الطريقة نستذكر بنية العجينة الاسمنتية وهي في طور التصلب، فهي تتألف من: صفائح $C-S-H$ وبلورات ماءات الكالسيوم CH ونواتج إماهة C_3A و C_4AF مثل $C_4A\bar{S}H_{12}$ و $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ وكلها تحوي ماء في تركيبها، هذا الماء يدعى الماء المتفاعل ويرمز لوزنه بـ W_H. بالإضافة إلى الماء المتفاعل يوجد ماء حر محتبس في المسامات أو بين الصفائح أو مدمص على السطح الواسع للصفائح، هذا الماء الحر يمكن أن يتبخر كلياً عند تسخين قطعة من الاسمنت المتصلب بعد طحنها إلى الدرجة $105C^o$ مدة 24 ساعة. أما الماء المتفاعل فلا ينطلق عند الدرجة $105C^o$ بل يحتاج إلى درجات حرارة أعلى تبعاً لنوع المادة التي يدخل في تركيبها، ويبدأ قسم من الماء المتفاعل بالانطلاق عند التسخين إلى درجات حرارة أعلى من $170C^o$ وبشكل تدريجي حيث ينطلق بعض الماء المداخل في تركيب الصفائح، وعند

الدرجة $525C^{o}$ تبدأ ماءات الكالسيوم بالتفكك إلى أكسيد الكالسيوم وماء يتحول إلى بخار وهكذا يؤدي التسخين إلى درجة عالية إلى فقدان الماء المتفاعل كله.

لتحديد درجة التفاعل α بالطريقة الحرارية تؤخذ عينة من القطعة الاسمنتية المتصلبة وتطحن ثم توزن بدقة وتوضع في فرن بالدرجة $105C^{o}$ مدة 24 ساعة ثم توزن من جديد ويكون فارق الوزن مساوياً لكمية الماء الحر في العينة. تعاد العينة إلى الفرن وتسخن ثانيةً إلى الدرجة $1000C^{o}$ مدة ساعة واحدة فينطلق الماء المتفاعل ويكون فرق الوزن بين المدرجتين $105C^{o}$ و $1000C^{o}$ مساوياً لوزن الماء المتفاعل W_H ، وما تبقى يكون وزنه مساوياً لوزن المواد الصلبة المستعملة في تحضير العينة على افتراض عدم تفكك المواد الصلبة بالتسخين (باستثناء فقدان الماء المتفاعل).

عند حساب كمية الماء اللازمة للتفاعل مع 100 g اسمنت اعتماداً على المعادلات التي تمثل تفاعلات إماهة مكونات الاسمنت نجد أن كل 100 g اسمنت تحتاج إلى 24 g ماء تقريباً (يختلف هذا الرقم قليلاً باختلاف صنف الاسمنت) حتى يكون التفاعل تاماً أي $\alpha=1$ وعليه يمكن كتابة العلاقة التالية:

$$W_H = 0.24\, W_C \alpha$$

حيث: W_H = وزن الماء المتفاعل.

W_C = وزن الاسمنت.

α = درجة التفاعل.

فمن أجل 100 g اسمنت ومن أجل تفاعل تام $\alpha=1$ نجد أن وزن الماء المتفاعل هو:

$$W_H = 0.24\times 100\times 1 = 24\, g$$

تعاد كتابة العلاقة على الشكل التالي:

$$\alpha = \frac{W_H}{0.24\, W_C}$$

تستعمل هذه العلاقة لحساب قيمة α إذا علم وزن الماء المتفاعل ووزن الاسمنت المستعمل كما يتضح من المثال التالي:

تطبيق: احسب قيمة درجة التفاعل α لعينة صلبة بعمر عدة أيام مؤلفة من الاسمنت والماء والرمل السيسيلي SiO_2 وهو رمل ثابت حرارياً في الدرجة $1000C^o$. حضرت العينة بمزج وزن اسمنت إلى ثلاثة أوزان رمل مع كمية من الماء وتركت لتتصلب. أخذت عينة من القطعة المتصلبة وطحنت ووزنت فكان وزنها 100 g. وضعت العينة في الفرن في الدرجة $105C^o$ مدة 24 ساعة فأصبح وزنها 88.2 g، ثم سخنت ثانية إلى الدرجة $1000C^o$ فأصبح وزنها 85.4 g

الحـــل:

وزن الماء الحر $=100-88.2=11.8\,g$

وزن الماء المتفاعل $=88.2-85.4=2.8\,g$

وزن الاسمنت + الرمل $=85.4\,g$

الرقم 85.4 يمثل وزن الرمل والاسمنت بعد الحرق وهو مساوٍ لوزن الاسمنت والرمل قبل الحرق لأن الرمل ثابت حرارياً، ولما كان وزن الاسمنت هو ربع وزن المزيج عند تحضير العينة يكون:

وزن الاسمنت $=W_C=\dfrac{85.4}{4}=21.35\,g$

$$\alpha=\frac{W_H}{0.24\,W_C}=\frac{2.8}{0.24\times 21.35}=0.55$$

11-4 نسبة الماء إلى الاسمنت $\dfrac{W}{C}$ عند تحضير الخلطة:

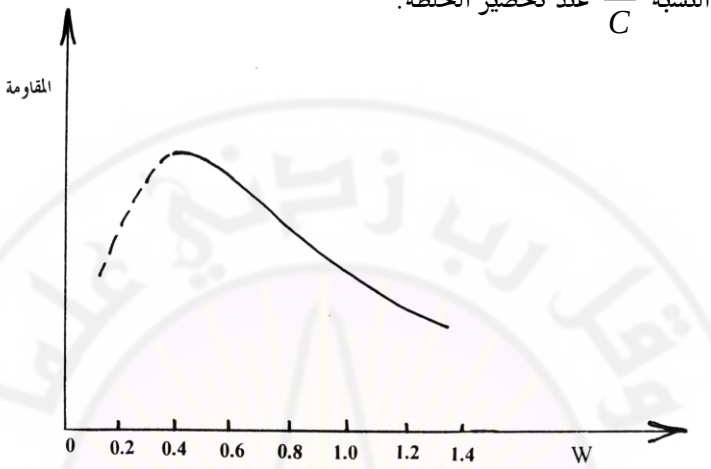
إذا مزج الاسمنت مع الكمية اللازمة من الماء لإتمام التفاعل والمحسوبة نظرياً وهي 24 g لكل 100 g اسمنت (أي النسبة $\dfrac{W}{C}=\dfrac{24}{100}=0.24$) وترك المزيج في وعاء مغلق لفترة زمنية طويلة جداً، فلا يتفاعل كل الاسمنت مع الماء لأن قسماً من الماء يحتبس في المسامات وبين صفائح $C-S-H$ فلا يستطيع التفاعل مع ما تبقى من الاسمنت. حتى يتفاعل كل الاسمنت في

العينة يجب زيادة كمية الماء، وقد وجد عملياً أن أقل كمية لازمة من الماء حتى يتفاعل كل الاسمنت الموجود في العينة هو 40 g ماء لكل 100 g اسمنت أي عند النسبة $\frac{W}{C}=0.4$ ، ويستعمل من هذا الماء 24 g في التفاعل مع الاسمنت ويبقى 16 g كماء حر في المسامات وبين الصفائح ومدمص على السطح الواسع للصفائح. من الناحية العملية عندما تحضر خلطة من الاسمنت والرمل والحصويات والماء عند النسبة $\frac{W}{C}=0.4$ فإن هذه الخلطة تبدو جافة بشكل كتل متجمعة حول بعضها لم تصل إلى الحالة العجينية المرنة وغير ملائمة للصب في قوالب لأن الخلطة لا يمكنها ملء الفراغات كلها في القالب ويقال عن مثل هذه الخلطات إن قابلية تشغيلها (Workability) ضعيفة. تزداد قابلية التشغيل بإضافة كمية من الماء إلى الخلطة فترتفع النسبة $\frac{W}{C}$ إلى أكثر من 0.4 وتتحول إلى الشكل العجيني المرن وتزداد الميوعة وقابلية التشغيل مع زيادة النسبة $\frac{W}{C}$ وتصبح عملية الصب سهلة لكن الثمن الذي يدفع مقابل زيادة قابلية التشغيل باهظ جداً فالخرسانة الناتجة تكون ضعيفة المقاومة وذات مسامية عالية ونفوذية عالية للماء الذي ينقل معه الأملاح إلى داخل الخرسانة وبذلك يتسبب في تآكل الخرسانة، وفيما يلي نستعرض أهم هذه الجوانب.

11-4-1 تأثير النسبة $\frac{W}{C}$ على مقاومة الخرسانة:

إذا تمكنا من تحضير عجينة اسمنتية ذات قابلية تشغيل كافية للصب عند النسبة $\frac{W}{C}=0.4$ فإن مقاومة الخرسانة الناتجة تكون في قيمتها العظمى، عندما تزيد النسبة $\frac{W}{C}$ أي عندما نزيد كمية الماء مع بقاء كمية الاسمنت ثابتة فإن حجم الخلطة يكون أكبر وهذا يعني أن متوسط المسافة بين حبيبات الاسمنت يزداد كلما زادت النسبة $\frac{W}{C}$ ويتوجب على المادة الرابطة أن تتوزع في حجم أكبر لذلك تضعف قوة الروابط بين حبيبات الاسمنت والرمل والحصويات وينتج

عن ذلك ضعف مقاومة الخرسانة للضغوط المطبقة عليها. الشكل (5-11) يبين كيفية تغير المقاومة مع تغير النسبة $\frac{W}{C}$ عند تحضير الخلطة.



الشكل **(5-11)** تغير مقاومة الخرسانة بدلالة النسبة $\frac{W}{C}$

أن معظم عمليات الصب تتم عملياً عند النسبة $\frac{W}{C} = 0.7$ أو أكثر وهذا يعني خسارة كبيرة في المقاومة. يمكن تخفيض النسبة $\frac{W}{C}$ مع الإبقاء على درجة مقبولة من قابلية التشغيل باستعمال نوع من الإضافات الكيميائية للاسمنت كما سنرى في الفصل القادم.

11-4-2 تأثير النسبة $\frac{W}{C}$ على حجم المسامات في الخرسانة

بارتفاع النسبة $\frac{W}{C}$ يزداد حجم العينة لوجود كمية زائدة من الماء تترك بعد تبخرها مسامات وفراغات في الخرسانة، لذلك يمكن القول إن حجم المسامات في الخرسانة المتصلبة يتناسب طرداً مع النسبة $\frac{W}{C}$ عند تحضير الخلطة. من ناحية أخرى، تتصلب العجينة الاسمنتية بعد عدة ساعات وتأخذ حجماً ظاهرياً معيناً لكنه يكون مسامياً، ومع استمرار التفاعل يتحول المزيد من الاسمنت غير المتفاعل إلى نواتج التفاعل ذات الحجم الأكبر من حجم المواد المتفاعلة وهذه الزيادة في الحجم تملأ بعض المسامات والفراغات ضمن الخرسانة، لذلك يمكن القول إن حجم

المسامات يتناقص مع زيادة درجة التفاعل α وحتى انتهاء التفاعل عندما $\alpha=1$. بناء على ذلك نكتب العلاقة التي تعطي حجم المسامات في الخرسانة المتصلبة بدلالة النسبة $\frac{W}{C}$ وبدلالة درجة التفاعل α وهي:

$$P_C = \frac{W}{C} - 0.36\alpha$$

حيث: P_C = حجم المسامات في الخرسانة مقدراً بـ cm^3 لكل غرام اسمنت.

$\frac{W}{C}$ = نسبة الماء إلى الاسمنت عند تحضير الخلطة.

α = درجة التفاعل.

الرقم الموجود في العلاقة وهو 0.36 هو رقم ثابت.

تطبيق: تحضر عينة من 50 g اسمنت مع 40 g ماء وتترك لتتصلب، ما هو حجم المسامات المتشكلة عندما تكون درجة التفاعل $\alpha=0.5$ وكم يصبح حجم المسامات عندما ينتهي التفاعل؟ قارن هذه النتائج مع عينة أخرى من 50 g اسمنت مع 20 g ماء.

الحـــل:

حجم المسامات في العينة الأولى من أجل $\alpha=0.5$ هو

$$P_C = \frac{W}{C} - 0.36\alpha = \frac{40}{50} - 0.36(0.5) = 0.62\,cm^3/g \text{ (اسمنت)}$$

يصبح حجم المسامات من العينة الأولى من أجل $\alpha=1$

$$P_C' = \frac{40}{50} - 0.36(1) = 0.44\,cm^3/g \text{ (اسمنت)}$$

حجم المسامات في العينة الثانية من أجل $\alpha=0.5$ هو:

$$P_C'' = \frac{20}{50} - 0.36(0.5) = 0.40 - 0.18 = 0.22\,cm^3/g \text{ (اسمنت)}$$

ومن أجل تفاعل تام $\alpha=1$ يصبح حجم المسامات

$$P_C''' = \frac{20}{50} - 0.36(1) = 0.40 - 0.36 = 0.04\,cm^3/g \text{ (اسمنت)}$$

بالمقارنة نجد أن حجم المسامات يتناقص كثيراً عندما تقل النسبة $\frac{W}{C}$ من 0.8 إلى 0.4 فمن أجل القيمة نفسها لـ α نجد أن نسبة حجم المسامات في العينة الثانية إلى الأولى هي:

$$\frac{P_C''}{P_C} = \frac{0.22}{0.62} \approx 0.35$$

أي أن حجم المسامات في العينة الثانية يشكل 35% من حجم المسامات في العينة الأولى عندما تكون $\alpha = 0.5$

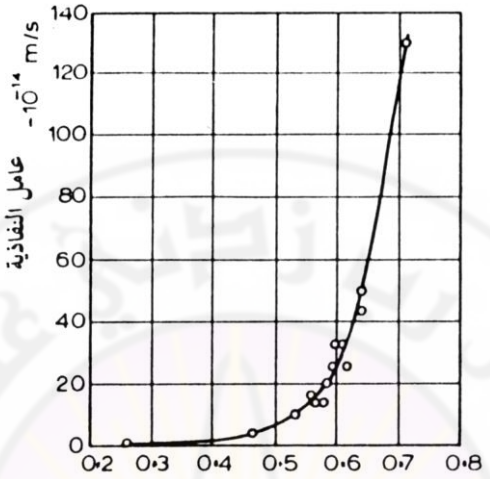
أما عندما $\alpha = 1$ فتكون النسبة:

$$\frac{P_C'''}{P_C'} = \frac{0.04}{0.44} = 0.09$$

أي أن حجم المسامات في العينة الثانية يشكل 9% فقط من حجم المسامات في العينة الأولى عندما يكون التفاعل تاماً $\alpha = 1$.

10-4-3 تأثير النسبة $\frac{W}{C}$ على نفوذية الخرسانة:

عند زيادة النسبة $\frac{W}{C}$ تصبح الخرسانة أكثر مسامية كما تتباعد الصفائح عن بعضها قليلاً وتزداد كمية الأقنية الشعرية التي تتشكل بعد التصلب لذلك تزداد نفوذية الخرسانة للماء زيادة كبيرة. يعبر عن قابلية مادة لإمرار الماء خلالها بما يسمى "عامل النفاذية" وهو مقدار يدل على المسافة التي يتغلغل الماء في المادة خلال واحدة الزمن. يزداد عامل النفاذية للخرسانة ببطء شديد إذا زادت النسبة $\frac{W}{C}$ في المجال (0.4-0.5) أما عندما تتجاوز النسبة 0.5 فيزداد عامل النفاذية بمقدار أكبر، وإذا تجاوزت النسبة 0.6 يزداد عامل النفاذية بشكل حاد جداً ويتضاعف مئات المرات عندما تصبح النسبة $\frac{W}{C} = 0.8$ كما هو موضح بالشكل التالي:



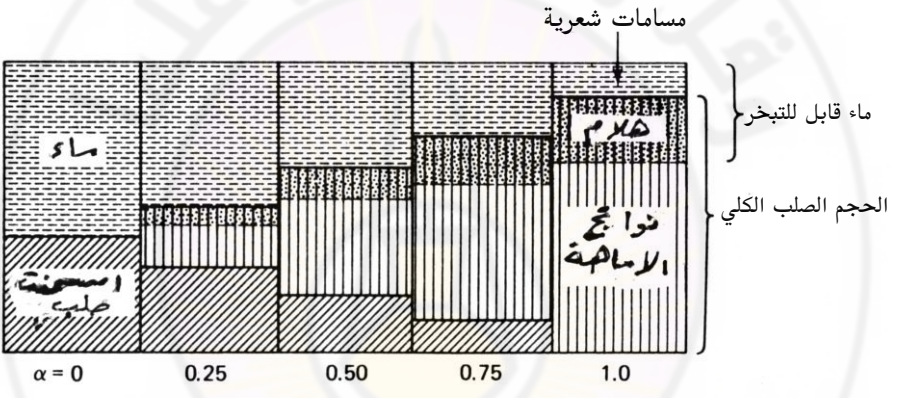
الشكل **(6-11)** تغير عامل النفاذية للخرسانة بدلالة $\frac{W}{C}$

10-4-4 تأثير النسبة $\frac{W}{C}$ على التآكل الكيميائي وديمومة الخرسانة:

الأثر السلبي الناتج عن زيادة النسبة $\frac{W}{C}$ والذي لا يظهر إلا على المدى الزمني البعيد هو تعرض الخرسانة للتآكل الكيميائي إذ إن زيادة نفوذية الخرسانة للماء بسبب ارتفاع النسبة $\frac{W}{C}$ تسمح لكميات أكبر من الماء من الدخول إلى داخل الخرسانة، غالباً تحوي المياه كمية من الأملاح وحمض الكربون التي تسبب تآكل الخرسانة وحديد التسليح، ولا تستطيع هذه المواد المسببة للتآكل الدخول إلى داخل الخرسانة إلا عن طريق الماء الراشح خلالها. مع مرور الوقت يزداد التآكل حتى يصل إلى مرحلة خطرة توجب الترميم والإصلاح أو الهدم وإعادة البناء. إن طول فترة صلاحية البناء للإستخدام يعبر عنه بالديمومة ومن الواضح أن زيادة النسبة $\frac{W}{C}$ يؤثر كثيراً على ديمومة البناء، فإذا كانت الخرسانة كتيمة فلا تتعرض للتآكل ويمكن أن تبقى صالحة للاستعمال لمئات السنين وتتصف بديمومة جيدة، ومع زيادة النسبة $\frac{W}{C}$ تنقص ديمومة البناء.

11-5 تغير حجم عجينة الاسمنت بسبب تفاعلات الإماهة:

يزداد حجم مادة الاسمنت الصلبة بسبب تفاعلات الإماهة، إذ إن الكتلة الحجمية للاسمنت العادي الجاف قبل تفاعله مع الماء $3.15\ g/cm^3$، بينما تبلغ الكتلة الحجمية لنواتج تفاعلات الإماهة $2.1\ g/cm^3$ وهذا يعني أن حجم المواد الصلبة الناتجة عن التفاعل أكبر من حجم الاسمنت الجاف، وهذه الزيادة في الحجم تشغل الجزء الأكبر من حجم الماء المضاف إلى الاسمنت لتشكيل العجينة، يوضح الشكل التالي حجوم المواد قبل وبعد إتمام تفاعل الإماهة



الشكل (7-11) التغير الحجمي في عجينة الاسمنت بسبب تفاعلات الإماهة

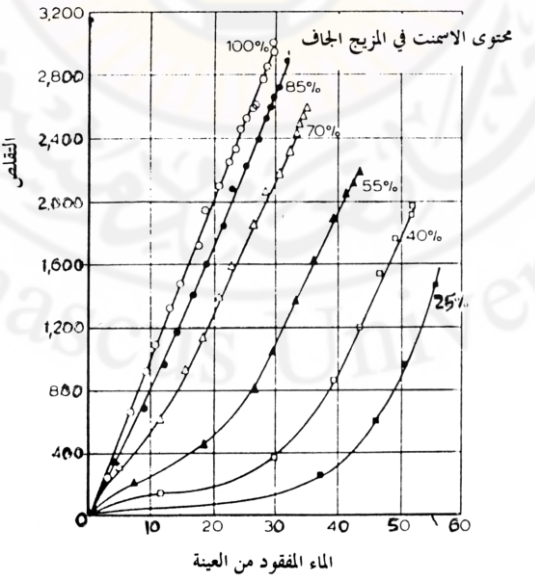
يستنتج من الشكل أن حجم 100 g اسمنت جاف هو $\frac{100}{3.15}=31.8\,cm^3$، يمزج الاسمنت مع 42 g ماء حجمه $42cm^3$ فيكون حجم العينة $31.8+42=73.8\,cm^3$ قبل التفاعل. ينتج عن التفاعل أجسام صلبة حجمها الفعلي $48.9\,cm^3$ بالإضافة إلى طبقة مائية هلامية تحتبس في المسامات وبين الصفائح حجمها $19cm^3$ فيصبح الحجم $48.9+19=67.9\,cm^3$ وتبقى فراغات ضمن المادة المتصلبة بشكل مسامات وأقنية شعرية حجمها $5.9\,cm^3$ ليصبح الحجم الكلي $67.9+5.9=73.8\,cm^3$.

إن الزيادة في حجم المادة الصلبة بسبب التفاعل يفسر تناقص حجم المسامات في الخرسانة والمحسوبة من العلاقة $P_C=\frac{W}{C}-0.36\alpha$، إذ إن الزيادة في حجم المادة الصلبة يتوضع في الفراغات والمسامات فتقل قيمة P_C.

6-11 التقلص بفعل الجفاف Dry Shrinkage:

عندما تتعرض الخرسانة إلى جو حار وجاف قليل الرطوبة فإنها تعاني من نوعٍ من ا لمتقلص يدعى التقلص بفعل الجفاف وسببه تبخر جزء من الماء الموجود بين صفائح $C-S-H$ بـ شكل محلول هلامي مدمص على سطح الصفائح فتقترب الصفائح من بعضها مقداراً يتناسب مع كمية الماء المفقودة بالتبخر، كما يحدث أمر مشابه عند تبخر الماء الموجود بين أ نواع الـ صفائح الأ خرى مـ ثل صفائح أحادي سلفو ألومينات.

تتألف الخرسانة من اسمنت ورمل وحصويات، يؤثر التقلص بفعل الجفاف على الاسمـ نت فقط ولا يؤثر عملياً على الر مال والحـ صويات، لذلك يزداد ا لمتقلص بفـ عل الجـ فاف كلـ ما كا نت الخرسانة غنية بالاسمنت، فإذا كانت الخرسانة 100% اسمـ نت فإن ا لمتقلص يزداد خطـ ياً مع كمية الماء المفقود من العينة، وفي الخرسانة الحاو ية ر مل وحـ صويات تـ قل قيـ مة ا لمتقلص وتـ صبح العلاقة بين مقدار التقلص وكمية الماء المفقود غير خطية، ويكون التقلص صغيراً جداً إذا كان ا لماء المفقود صغيراً ثم يتزايد بشكل ملحوظ بعد قيمة معينة تتحدد بنسبة الاسمنت في الخرسانة كما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل (8-11) تقلص الخرسانة بفعل الجفاف

11-7 التآكل الكيميائي للخرسانة:

يزداد تماسك الخرسانة ومقاومتها تدريجياً أثناء تفاعلات الإماهة وتصل المقاومة إلى حدها الأعلى بعد انتهاء التفاعلات ويستغرق ذلك وقتاً طويلاً يقرب من سنة. يفترض أن تحافظ الخرسانة على تلك المقاومة إذا لم تؤثر عليها عوامل تضعف تماسك الخرسانة ومقاومتها. لكن الواقع يدل على أن الخرسانة تتأثر بالعديد من العوامل التي تؤدي إلى إضعافها مع الزمن وحتى الوصول إلى حد لايتمكن البناء تحمل القوى المطبقة عليه فينهار. هذا الزمن قد يكون قصيراً أو طويلاً جداً بحسب شدة وتأثير العوامل التي تعمل على إضعافه. تقسم هذه العوامل إلى عوامل ميكانيكية كالصدمات وقوى الاحتكاك والهزات الأرضية والزلازل، وعوامل فيزيائية بسبب التقلص والتمدد لاختلاف درجات الحرارة، وعوامل كيميائية سببها تفاعلات كيميائية بين مكونات الخرسانة والمواد الكيميائية المختلفة التي تستطيع الوصول إلى داخل الخرسانة وخاصة المياه بما تحمله من أملاح منحلة ومواد حمضية تؤدي إلى تآكل الخرسانة وضعف تماسكها. هذا النوع من التآكل يدعى بالتآكل الكيميائي للخرسانة وسندرس فيما يلي الجوانب المتعلقة بهذا النوع من التآكل.

11-7-1 التآكل بسبب رشح الماء العادي:

يرشح الماء من خلال جدران الخرسانة إما بسبب ضغط هيدروليكي على أحد جوانب الجدار فيمر الماء عبر الأقنية الشعرية والمسامات حتى يصل إلى السطح الآخر للجدار، أو بالخاصة الشعرية حيث يرتفع الماء في الأقنية الشعرية للخرسانة. عندما يلامس الماء مكونات الخرسانة خلال مروره ضمن الكتل الخرسانية فإنه يحل بعض هذه المكونات التي لها بعض القابلية للانحلال مثل بلورات ماءات الكالسيوم الناتجة عن إماهة C_3S و C_2S فتنحل ماءات الكالسيوم وتتحول إلى شوارد كالسيوم وشوارد ماءات تحملها المياه الراشحة حتى تصل إلى الوجه الآخر للجدار فتصبح في تماس مع الهواء الحاوي غاز CO_2 فيتفاعل CO_2 مع المحلول محولاً ماءات الكالسيوم إلى كربونات الكالسيوم الضعيفة الانحلال تترسب على سطح الجدار ويتبخر الماء مخلفاً مسحوقاً هشاً من كربونات الكالسيوم ذات اللون الأبيض، وأحياناً يكون مشوباً بمركبات ملونة صفراء أو خضراء من بعض الأكاسيد المعدنية، يكون التآكل بطيئاً في البداية لكن مع مرور

السنين ينحل المزيد من المواد من داخل الخرسانة وتزداد مسامية الخرسانة ويزداد معدل مرور الماء خلالها فتزداد سرعة التآكل.

11-7-2 التآكل بسبب رشح الماء الحمضي:

الحموض هي العدو الأكبر للخرسانة بسبب الصفة القلوية للخرسانة والمتي تتفاعل مع الحموض بسهولة وسرعة، كما تتفاعل الحموض مع فولاذ التسليح أيضاً. لحسن الحظ الحموض القلوية مثل HCl ، HNO_3 ، H_2SO_4 ليست منتشرة في الطبيعة ويقتصر وجودها على أماكن محدودة مثل مياه الصرف الصحي لبعض المعامل التي تستعمل هذه الحموض أو من بعض التسربات من أماكن تخزين أو استعمال هذه الحموض. أما الحمض الأكثر انتشاراً في المياه هو حمض الكربون H_2CO_3 الذي يتشكل في المياه نتيجة انحلال غاز CO_2 في الماء ليعطي حمضاً ضعيفاً يتشرد على مرحلتين حسب المعادلات التالية:

$$CO_2 + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

عندما يمر هذا الماء الحمضي خلال الخرسانة فإنه يتفاعل مع أكثر من مكونات من مكونات الخرسانة محولاً مواداً صلبةً إلى مواد أكثر انحلالاً، من هذه المواد بلورات ماءات الكالسيوم المتي تتحول إلى ثنائي كربونات الكالسيوم الأكثر انحلالاً حسب المعادلة:

$$H_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 + H_2O$$

كما يتفاعل الماء الحمضي مع الرمال والحصويات الكلسية ومكونها الأساسي هو كربونات الكالسيوم إذ يتحول أيضاً إلى ثنائي كربونات الكالسيوم حسب المعادلة:

$$H_2CO_3 + CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

وهكذا تتحول بعض الأجسام الصلبة داخل الخرسانة إلى أجسام منحلة تجرف مع الماء إلى خارج الخرسانة مخلفةً وراءها بعض الفراغات.

11-7-3 التآكل الكبريتاتي:

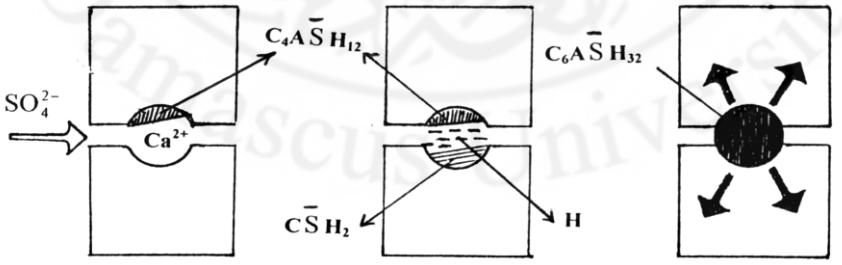
يعد التآكل الكبريتاتي من أخطر أنواع التآكل الكيميائي على الخرسانة، يحدث هذا التآكل عندما تدخل شوارد الكبريتات SO_4^{2-} إلى داخل الخرسانة عن طريق الماء المذي يرشح خلالها حاملاً معه شوارد الكبريتات المنحلة، قد يكون مصدرها مياه جوفية غنية بالكبريتات أو تربة جصية ينحل جزء منها في الماء أو غير ذلك. بعد وصول شوارد الكبريتات إلى داخل الخرسانة تصادف شوارد الكالسيوم المنحلة في مياه المسامات فتتفاعل معها مشكلةً الجص حسب المعادلة:

$$SO_4^{2-} + Ca^{2+} + 2H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O$$

ثم يتفاعل الجص مع أحادي سلفو ألومينات $C_4A\bar{S}H_{12}$ وهو المركب الناتج عن إماهة C_3A ليشكل مادة الايترينايت ذات الحجم الكبير إذ تتبلور هذه المادة مع 32 جزيئة ماء حسب المعادلة:

$$2C\bar{S}H_2 + C_4A\bar{S}H_{12} + 16H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32}$$

إذا كانت كميات الجص وأحادي سلفو ألومينات وافرة فتتشكل كمية كبيرة من الايترينات في معظم المسامات ويكون حجم الايترينايت في المسام أكبر من حجم المسام نفسه فتنشأ قوة ضاغطة داخل المسامات تؤدي إلى ظهور قوى إجهاد داخلي على جدران المسامات وبالتالي إلى إضعاف تماسك صفائح $C-S-H$ مع بعضها وفي النهاية تبدأ الخرسانة في التفتت من الداخل والشكل التالي يوضح مراحل التآكل:



الشكل (9-11) مراحل التآكل الكبريتاتي

يعبر عن تركيز شاردة الكبريتات في المحلول المائي بالميلي غرام في الليتر mg/L من $\overline{S}$ أي SO_3 وأحياناً يستعمل الـ PPm للدلالة على التركيز كأجزاء بالمليون ويكون 1 mg/L = 1 PPm. إذا كان تركيز شوارد الكبريتات في المحلول المائي أقل من 1000 PPm فالتآكل الكبريتاتي يكون ضعيفاً، وإذا كان التركيز 1000-2000 PPm فالتآكل متوسط الشدة، وإذا كان التركيز أكبر من 2000 PPm فالتآكل يكون شديداً. أما في التربة الجصية فالتآكل يكون ضعيفاً إذا كانت النسبة الوزنية المئوية للجص في التربة أقل من 0.2%، ويصبح التآكل متوسطاً إذا كانت النسبة 0.2-0.5%، ويكون التآكل شديداً إذا زادت النسبة على 0.5%.

عندما يلامس جدار اسمنتي محلولاً مائياً غنياً بشوارد الكبريتات من أحد وجهيه فإنه يتعرض لتآكل أشد مما لو تعرض وجهها الجدار إلى المحلول المائي، وسبب ذلك هو الضغط الهيدروليكي على أحد الجوانب الذي يدفع الماء إلى الجانب الآخر ويزيد من معدل رشح المياه الحاملة لشوارد الكبريتات، أما إذا تساوى الضغط الهيدروليكي على الجانبين، فإن شوارد الكبريتات لا تُجبر على المرور ضمن الخرسانة. وقياساً على ذلك فإن تعاقب الجفاف والرطوبة على الجدار الاسمنتي يؤدي إلى زيادة التآكل الكبريتاتي لأن الماء الحاوي شوارد الكبريتات يندفع بقوة أكبر نحو الطرف الجاف حاملاً معه شوارد الكبريتات إلى العمق.

لمنع التآكل الكبريتاتي إما أن تمنع شوارد الكبريتات من الدخول إلى الخرسانة عن طريق انقاص نفوذيتها للماء أو طليها بمواد عازلة للماء، لكن هذا لا يمكن ضمان تحقيقه دائماً، أو أن يستعمل نوع من الاسمنت يقاوم التآكل الكبريتاتي وهو الصنف V حسب تصنيف ASTM ويتميز باحتوائه على نسبة منخفضة من C_3A ولذلك تكون كمية أحادي سلفو ألومينات الناتجة عن إماهة C_3A صغيرة ولا تؤدي بتفاعلها مع الجص إلى تشكل كميات كبيرة من الايترينايت. يشترط في صنف الاسمنت المقاوم للكبريتات أن تكون نسبة C_3A أقل من 5% وعليه فإن حجم الايترينايت المتشكل يمكن أن يملأ الجزء الأكبر من حجم المسام دون أن يؤثر بقوى إجهاد داخلي، وهذه النتيجة إيجابية جداً على الخرسانة إذ تقلل نفوذية الخرسانة للماء وتجعلها أكثر مقاومة للتآكل الكيميائي.

عند إجراء بعض الأبحاث لاختبار مدى تأثر نوع من الخرسانة بالتآكل الكبريتاتي يجب تسريع عملية التآكل لأنها عادةً تستغرق وقتاً طويلاً. يمكن تسريع تفاعل التآكل الكبريتاتي بغمر

العينة في محلول كبريتاتي بتركيز عالٍ ثم تجفيف العينة ثم إعادة غمرها وهكذا... تقاس مقاومة العينات بعد عدد من تعاقبات الجفاف والغمر لمعرفة مدى تأثر العينات بالتآكل الكبريتاتي.

يصبح التآكل الكبريتاتي أكثر خطورة إذا كان المحلول المائي يحوي كبريتات المغنيزيوم لأنها تتفاعل أيضاً مع المادة الرابطة في الخرسانة وهي $C-S-H$ ويكفي غمر الخرسانة في محلول مشبع من كبريتات المغنيزيوم مدة سنتين أو ثلاث حتى تتخرب. تتفاعل كبريتات المغنيزيوم مع $C-S-H$ حسب المعادلة:

$$C_3S_2H_3 + 3M\bar{S}H_n \rightarrow 3C\bar{S}H_2 + 3MH + 2SH_x$$

كما يتفاعل أحادي سلفو ألومينات مع كبريتات المغنيزيوم مشكلاً ماءات المغنيزيوم ضعيفة الانحلال وذات الحجم الكبير. وتتفاعل كبريتات المغنيزيوم أيضاً مع بلورات ماءات الكالسيوم لتحولها إلى ماءات المغنيزيوم حسب المعادلة:

$$CH + M\bar{S}H_n \rightarrow C\bar{S}H_2 + MH$$

11-7-4 التآكل القلوي السيليكاتي:

يحدث هذا النوع من التآكل الكيميائي للخرسانة عندما توجد في الاسمنت نسبة مرتفعة من الأكاسيد القلوية $K_2O + Na_2O$ تزيد عن 1% وعندما توجد مع الرمال والحصويات مواد سيليكاتية فعالة يمكن أن تتفاعل مع ماءات الصوديوم وماءات البوتاسيوم مشكلةً سيليكات الصوديوم والبوتاسيوم كبيرة الحجم تكون بشكل هلامي تتمدد داخل الخرسانة وتؤدي إلى حصول تشققات. يتعلق التآكل القلوي السيليكاتي بنسبة القلويات القوية في الاسمنت ونوعية السيليكا وفعاليتها ونسبة الرطوبة ضمن الخرسانة.

11-8 المواد المسببة للتمدد والانتفاخ:

تتفاعل بعض المواد ببطء مع مكونات الخرسانة أو مع الماء ضمن الخرسانة مشكلةً مواداً كبيرة الحجم. تتم هذه التفاعلات بعد أن تبدأ العجينة الاسمنتية بالتصلب لذلك يؤدي تشكلها إلى

زيادة في حجم العجينة أو ما يعرف باسم الانتفاخ وبالتالي إضعاف المقاومة وربما تفتت الخرسانة. من هذه المواد الكلس الحر وأكسيد المغنيزيوم والجص.

11-8-1 الكلس الحر CaO

يسبب الكلس الحر في الاسمنت انتفاخاً في العجينة الاسمنتية بسبب تفاعله البطيء مع الماء مشكلاً ماءات الكالسيوم ذات الحجم الكبير. إن مصدر الكلس الحر في الاسمنت هو الأحجار الكلسية المستعملة في صناعة الإسمنت إذا كانت موجودة بنسبة زائدة عن الكمية اللازمة للتفاعل مع الغضار، إذ تتفكك كربونات الكالسيوم عند التسخين إلى أكسيد الكالسيوم وغاز CO_2 ، وإذا تعرض CaO إلى حرارة عالية نحو $1400C^{o}$ في الفرن يتغير شكله البلوري ويصبح تفاعله مع الماء بطيئاً بحيث يحصل هذا التفاعل بعد أن تبدأ العجينة بالتصلب ويشكل ماءات الكالسيوم حجمها الكبير يؤدي إلى حصول الانتفاخ، لذلك تحدد المواصفات العالمية قيمة عظمى للكلس الحر لا يسمح بتجاوزها.

11-8-2 أكسيد المغنيزيوم Mgo :

إن تأثير أكسيد المغنيزيوم مشابه كثيراً لتأثير أكسيد الكالسيوم الحر، فهو من المواد المسببة للانتفاخ بسبب تفاعله مع الماء ببطء مشكلاً نواتج كبيرة الحجم من ماءات المغنيزيوم حسب المعادلة:

$$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$$

أو باستعمال الرموز الخاصة $M + H \rightarrow MH$

لذلك تحدد المواصفات العالمية الحد الأعلى المسموح به من أكسيد المغنيزيوم في الاسمنت بحيث لا يسبب تمدداً كبيراً يصل إلى مرحلة الضرر.

11-8-3 الجص:

وهو كبريتات الكالسيوم المائية $CaSO_4.2H_2O$ ويضاف بنسبة 4% - 3 إلى الكلينكر أثناء طحنه بهدف ضبط تفاعل C_3A السريع وإذا أضيف إلى الاسمنت كميات إضافية من الجص فإنها تتفاعل مع نواتج تفاعل إماهة C_3A وتشكل مركبات كبيرة الحجم تؤدي إلى حصول انتفاخ وإضعاف مقاومة الخرسانة.

الفصل الثاني عشر
الإضافات الكيميائية للخلطات الأسمنتية
Chemical Admixtures
وأنواع الأسمنت الأخرى

12-1: أهمية الإضافات وأسباب إستعمالها:

12-1-1 تعريفها:

يواجه العاملون في مجال البناء بعض الصعوبات والمشاكل في تعاملهم مع الخلطات الأسمنتية أثناء تحضيرها أو أثناء عملية التصلب أو بعد إتمام التصلب، لذلك جرت محاولات عديدة للتغلب على هذه الصعوبات باستعمال مواد كيميائية تضاف إلى الخلطة الخرسانية، وقد أعطت هذه المواد نتائج ممتازة فلاقت رواجاً تجارياً كبيراً وانتشرت في العديد من الدول في النصف الثاني من القرن العشرين وخاصة الدول المتقدمة في أوروبا والولايات المتحدة واليابان، وتستعمل هذه الإضافات الكيميائية في معظم المنشآت الخرسانية في تلك البلاد، كما بدأت في الإنتشار في معظم بلاد العالم الأخرى وظهرت شركات عديدة تنتج وتوزع تلك المواد نظراً للمميزات المختلفة والعديدة التي يمكن الحصول عليها باستعمال هذه المواد. تعرف هذه المواد حسب $ASTM-C-125$ بأنها " مواد كيميائية غير الحصويات والماء تضاف إلى الخلطات الخرسانية أو المونة الأسمنتية مباشرة قبل الخلط أو خلال عملية الخلط بهدف إعطاء خواص معينة للخلطة وتحسين أداء عملها وهي بشكلها العجيني، ولتحسين واكتساب صفات معينة للخرسانة بعد التصلب ". إذا استعملت هذه المواد وفق هذا التعريف فتدعى المواد المضافة إلى الخرسانة Chemical admixtures تمييزاً لها عن المواد التي تضاف إلى الأسمنت في المعامل بغير هذا الهدف ومنها مثلاً المواد المساعدة للطحن إذ تدعى مثل هذه المواد " المواد المضافة للاسمنت " Chemical additives.

12-1-2 الغاية من إستعمالها:

تستعمل الإضافات الكيميائية لتعديل خواص الخرسانة أو المونة الأسمنتية وهي بشكلها العجيني أثناء تحضيرها وخلطها ونقلها وصبها، ولتحسين مواصفات الخرسانة بعد التصلب ويشمل هذا ما يلي:

- زيادة قابلية التشغيل دون زيادة نسبة الماء.
- تخفيض النسبة $\frac{W}{C}$ مع المحافظة على قابلية تشغيل مناسبة.
- إطالة زمن بداية الأخذ.
- تقصير زمن بداية الأخذ.
- تحسين قابلية ضخ العجينة.
- إنقاص أو تأخير إنتشار الحرارة في بداية عملية التصلب.
- زيادة المقاومة المبكرة.
- زيادة المقاومة الكلية.
- إنقاص نفوذية الخرسانة للماء.
- تحسين ديمومة الخرسانة .
- زيادة قوة إرتباط الخرسانة بفولاذ التسليح.
- تثبيط التفاعلات المؤدية إلى تآكل فولاذ التسليح.

يجب التأكد من فعالية المادة المضافة خاصة في الحالات التالية:

- عند إستعمال الإضافة بوجود نوع معين من الإضارات (رمل وحصويات) غير مستعمل سابقاً مع النوع نفسه من الإضافة.
- عند إستعمال الإضافة مع أنواع أخرى من الأسمنت.
- عند إجراء عمليات الخلط والصب في درجات حرارة خارج المجال الموصى به من قبل الشركة المصنعة للمادة المضافة.

12-1-3 تصنيفها:

بعض الإضافات لها أكثر من تأثير على الخلطات الخرسانية مثل زيادة قابلية التشغيل مع زيادة زمن الأخذ، وعلى ذلك تصنف الإضافات الكيميائية للخلطات الأسمنتية وفق $ASTM-C-494$ حسب تأثيرها على زمن الأخذ وسرعة التفاعل وفق ما يلي:

- الصنف A = مخفض لنسبة الماء إلى الأسمنت $\frac{w}{c}$.
- الصنف B = مؤخر (مبطئ) للتصلب.
- الصنف C = مسرع للتصلب.
- الصنف D = مخفض لنسبة الماء ومؤخر للتصلب.
- الصنف E = مخفض لنسبة الماء ومسرع للتصلب.
- الصنف F = مخفض لنسبة الماء عالي الفعالية.
- الصنف G = مخفض لنسبة الماء عالي الفعالية ومؤخر للتصلب.

12-1-4 جوانب متعلقة بإستعمال الإضافات:

أغلب الإضافات تكون بالحالة السائلة ويمكن تمديدها بالماء قبل إضافتها إلى الخلطة الخرسانية لضمان توزعها بتجانس أفضل. بعض الإضافات الصلبة تكون قابلة للإنحلال بالماء، لذلك تحل بالماء قبل الإستعمال ويجب إتباع توصيات الشركة المنتجة للحصول على النتائج المطلوبة. إن توقيت إضافة المادة إلى الخلطة يكون له في بعض الحالات دور في تغيير فعالية المادة، فمثلاً إضافة بعض المواد المؤخرة للتصلب مباشرةً مع ماء الخلطة يعطي مفعولاً مختلفاً عن الحالة التي يتم فيها إضافة قسم من الماء إلى الخلطة ثم إضافة ما تبقى من الماء مخلوطاً مع المادة المضافة بعد بضع دقائق، وهذا ما يعرف بعملية تأخير إضافة المادة (Delayed addition). تلاحظ هذه الظاهرة عند إستعمال الملدنات إذ تزداد فعالية الملدن في حالة الإضافة المتأخرة، ويعزى السبب في زيادة الفعالية إلى شراهة C_3A لإدمصاص بعض جزيئات الملدن على سطحه عند بدء التفاعل، فإذا تأخرت عملية إضافة الملدن بضع دقائق بعد مزج الأسمنت مع قسم من الماء، فإن الجزء السطحي من حبيبات C_3A يكون قد تفاعل مع الجص والماء فيقل إدمصاصه لجزيئات الملدن.

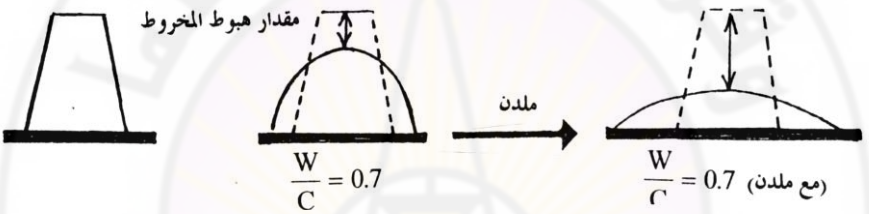
في بعض الحالات يكون لإستعمال الإضافات الكيميائية فائدة عظيمة لأنة يمكن أن يجنبنا أعباء الإصلاح الهائلة وينطبق عليه المثل القائل: درهم وقاية خير من قنطار علاج. مثال ذلك المشاكل الانشائية التي ظهرت في المدن الساحلية في منطقة الخليج في فترة السبعينات والثمانينات من القرن الماضي إذ كان متوسط عمر البناء 15 – 10 سنة فقط، وسبب ذلك سوء التنفيذ وإستعمال نسبة $\frac{w}{c}$ عالية عند تحضير الخرسانة مما أدى إلى كون الخرسانة الناتجة عالية المسامية تسمح برشح المياه بسهولة فدخلت مياه البحر الغنية بالأملاح إلى داخل الخرسانة وتراكمت شيئاً فشيئاً حتى وصل التآكل إلى مراحل خطرة. وقد عقد مؤتمر دولي خاص لدراسة هذه الظاهرة في دولة الإمارات العربية عام 1994 وكان من أهم توصياته إنقاص نفوذية الخرسانة للماء بإنقاص النسبة $\frac{w}{c}$ عند تحضير الخلطات ويمكن أن يتحقق ذلك بإستعمال الملدنات ذات الفعالية العالية للحصول على خرسانة كتيمة تقريباً. سندرس في الفقرات التالية بعض أنواع الإضافات الكيميائية ودواعي إستعمالها وآلية تأثيرها على الخلطات الخرسانية.

12-2 الملدنات ومخفضات نسبة الماء (Plasticizers – Water reducers):

12-2-1 تأثير الملدنات على ميوعة الخلطة الأسمنتية:

وجدنا سابقاً أن مقاومة الخرسانة تكون عظمى عندما تكون نسبة الماء إلى الأسمنت $\frac{w}{c}=0.4$، لكن الخلطة تكون عند تحضيرها بتلك النسبة جافة ومتكتلة على بعضها لعدم وصولها إلى الحالة العجينية المناسبة لعملية الصب، لذلك يقال إن قابلية التشغيل (Workability) لهذه الخلطة ضعيفة يجب تحسينها بإضافة المزيد من الماء إلى الخلطة. تقاس قابلية التشغيل عملياً بمقدار " هبوط المخروط " (Slump) وهي المسافة المتي تنخفضها قمة العجينة الأسمنتية الموضوعة في قالب مخروطي الشكل بعد إبعاد القالب، فكلما زادت ميوعة الخلطة تكون قيمة هبوط المخروط أكبر. ليكن لدينا عجينة أسمنتية نسبة الماء إلى الأسمنت فيها $\frac{w}{c}=0.7$ ولتكن قيمة هبوط المخروط 75 m.m يمكن زيادة ميوعة الخلطة دون زيادة النسبة

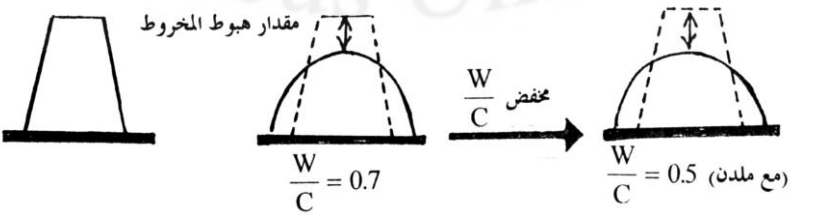
$\frac{w}{c}$ وذلك بإضافة نسبة ضئيلة من مواد " ملدنة " (Plasticizers) أو مواد " ملدنة عالية الفعالية " (Super Plasticizers) تضاف عادةً مع ماء الخلطة ويؤدي وجودها إلى إرتفاع قيمة هبوط المخروط إلى قيم تصل إلى 175 m.m أو أكثر حسب كمية ونوع الملدن المضاف. إذا استعملت هذه الأنواع من الإضافات بهدف زيادة قابلية التشغيل مع المحافظة على النسبة نفسها $\frac{w}{c}$ فإنها تدعى بالملدنات كما هو موضح بالشكل التالي.



الشكل **(12-1)** الملدنات تزيد قابلية التشغيل عند ثبات $\frac{w}{c}$

12-2-2 تأثير الملدنات على النسبة $\frac{w}{c}$:

إذا كانت قيمة هبوط المخروط في الشكل السابق وهي 75 m.m مقبولة عملياً، فيمكن إنقاص النسبة $\frac{w}{c}$ من 0.7 إلى 0.5 مثلاً مع المحافظة على قابلية التشغيل نفسها وذلك بإضافة نسبة ضئيلة من الملدن. إذا استعمل الملدن بهذا الهدف وهو تخفيض النسبة $\frac{w}{c}$ فإنه يدعى " مخفض لنسبة الماء " (water – reducer) كما هو موضح بالشكل (12-2):



الشكل **(12-2)** مخفضات نسبة الماء تنقص $\frac{w}{c}$ عند ثبات قابلية التشغيل.

مخفضات نسبة الماء العادية تخفض كمية الماء بمقدار 5-12% مع المحافظة على قابلية التشغيل نفسها، بينما مخفضات نسبة الماء عالية الفعالية تخفض كمية الماء بمقدار 12-35% مع المحافظة على قابلية التشغيل نفسها.

إن الميزات التي يحصل عليها بإنقاص نسبة $\frac{w}{c}$ مفيدة جداً وعديدة أهمها زيادة المقاومة المبكرة والنهائية زيادة كبيرة، وإنقاص نفوذية الخرسانة للماء، وزيادة مقاومة الخرسانة وفولاذ التسليح للتآكل الكيميائي، وتحسين كبير في ديمومة الخرسانة. فما هي هذه المواد وما هي آلية عملها؟

12-2-3 التركيب الكيميائي للملدنات ومخفضات نسبة الماء:

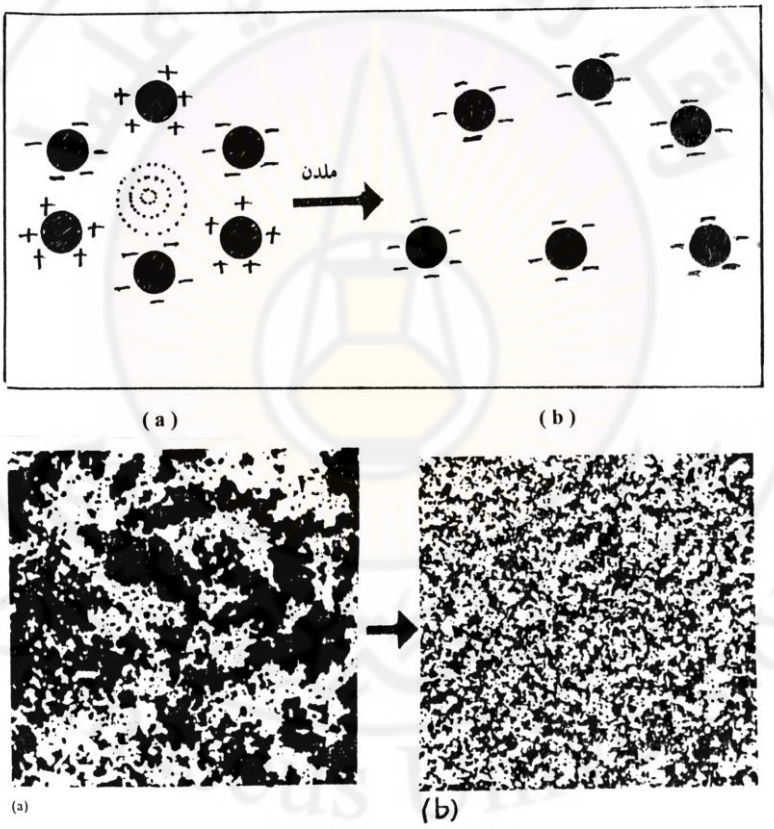
يكون في معظمه من المواد التالية:

1. حمض الليغنين المسلفن وأملاحه المنحلة مثل أملاح الصوديوم والبوتاسيوم وبعض المركبات المشتقة منه.
2. بعض الحموض العضوية الهيدروكسيلية وأملاحها المنحلة.
3. أملاح متكاثف متعدد للميلامين المسلفن.
4. أملاح متكاثف الحموض السلفونية للنفتالين.
5. بعض المركبات اللاعضوية مثل أملاح التوتياء ومركبات البورات والفوسفات.

12-2-4 آلية تأثير الملدنات ومخفضات نسبة الماء:

تفسر آلية تأثير الملدنات على ميوعة الخلطة الأسمنتية وفق ما يلي، عندما يمزج الأسمنت مع الماء تتشكل طبقة هلامية غنية بالشوارد على سطح حبيبات الأسمنت، بعضها يكون مشحوناً بشحنات موجبة وبعضها بشحنات سالبة. تنشأ قوى تجاذب كهربائي ساكن بين الحبيبات ذات الشحن المتعاكسة فتتجمع هذه الحبيبات على بعضها محتجزة فيما بينها كمية من الماء. عند

إضافة الملدن تتعدل بعض الشحنات، فمجموعة السلفون مثلاً تعدل الشحنات الموجبة على سطح حبيبات الأسمنت فتزول قوى التجاذب وتظهر قوى تنافر بين الحبيبات ذات الشحنات السالبة فتبتعد عن بعضها محررةً الماء المحتبس فيما بينها فتبدو العجينة أكثر ميوعةً، وما يدعم هذا التفسير أن كمون زيتا (Zetta Potential) الذي يقيس الكمون على سطح الحبيبات الصغيرة يصبح أكثر سلبية بسبب إضافة الملدنات. الشكل التالي يوضح آلية عمل الملدنات:



الشكل **(3-12)** آلية تأثير الملدنات.

12-3 المواد المؤخرة أو المبطئة للتصلب (Retarders):

على الرغم من الوقت الطويل اللازم لإتمام التفاعلات بين الماء والأسمنت، توجد بعض الحالات التي تتطلب تأخير عملية التصلب وإبطاء التفاعل في المراحل الأولى من تفاعلات الإماهة بهدف التغلب على بعض الصعوبات في عملية الصب وتحسين مواصفات الخرسانة بعد التصلب. تعرف المواد المؤخرة للتصلب بأنها مواد تضاف إلى الخلطة الأسمنتية أثناء تحضيرها منحلة في ماء الخلطة بهدف إطالة فترة الخمول والإبقاء على الخلطة بشكلها العجيني لفترة زمنية أطول، ولتقليل سرعة تفاعل إماهة الأسمنت في المراحل الأولى.

12-3-1 دواعي استعمال مؤخرات التصلب:

1. عند الرغبة في إطالة فترة الخمول للتمكن من إنهاء عمليات الخلط والنقل والصب قبل بدء التصلب خاصة في الطقس الحار حيث يكون تفاعل الإماهة أسرع من المعتاد فيقصر طول فترة الخمول. عند إضافة مؤخر التصلب تزداد فترة الخمول وتبقى الخلطة بشكلها العجيني لفترة أطول تتناسب مع كمية المادة المضافة ونوعيتها.
2. عند إجراء عملية صب كبيرة تحتاج إلى عدة صبات متتالية تستغرق عدة ساعات، إذ يمكن أن تبدأ الدفعة الأولى بالتصلب قبل المدفعات التالية ولذلك تكون مناطق الاتصال بين الدفعات مناطق ضعف لعدم تمكن أجزاء العجينة المضافة من التداخل بشكل جيد مع الدفعة الأولى التي بدأت بالتصلب. للتغلب على ضعف الخرسانة الناتج عن وجود مناطق الاتصال بين المدفعات المتلاحقة يجب أن تنتهي عملية الصب بكاملها قبل أن تبدأ العجينة بالتصلب وبذلك تصبح الخلطات كلها كأنها خلطة واحدة وتبدأ بالتصلب كقطعة واحدة. إن إستعمال مؤخرات التصلب يمكننا من تحقيق هذا الأمر بسبب إطالة فترة الخمول.
3. لتجنب التشققات الحرارية الناتجة عن إنتشار كمية كبيرة من الحرارة في المراحل الأولى من التفاعل، ويظهر ذلك خاصة في الكتل الخرسانية الضخمة كالسدود. إن إضافة مؤخرات التصلب يبطئ تفاعل الإماهة ولذلك تنتشر حرارة الإماهة خلال زمن

طويل مما يسمح لقسم من هذه الحرارة بالانتقال إلى الوسط الخارجي فلا يحصل تراكم كبير للحرارة في جوف الكتلة الخرسانية.

4. لتوسيع دائرة عمل الجبالات المركزية المتي تحضر خلطات خرسانية وتوزعها إلى ورشات العمل ضمن دائرة لا تتعدى عدة كيلومترات حتى لا تتصلب العجينة الأسمنتية قبل إيصالها وصبها، يمكن بإضافة مؤخرات التصلب تأخير زمن بداية الأخذ وبالتالي توسيع دائرة العمل بأمان.

12-3-2 التركيب الكيميائي لمؤخرات التصلب:

1. بعض الحموض العضوية الهيدروكسيلية (تتعلق فعالية المادة بموضع زمرة الهيدروكسيل بالنسبة للمجموعة الكربوكسيلية إذ يكون موضع زمرة الهيدروكسيل في الموقع $\propto$ أو β بالنسبة للمجموعة الكربوكسيلية في أغلب مؤخرات التصلب).
2. حمض الليغنين المسلفن (له فعل مؤخر للتصلب بالإضافة إلى صفته الملدنة).
3. بعض المواد العضوية الحاوية على عدة مجموعات هيدروكسيلية مثل الفحوم المائية وبعض أنواع السكاكر.
4. بعض المركبات اللاعضوية مثل أملاح التوتياء والرصاص والفوسفات.

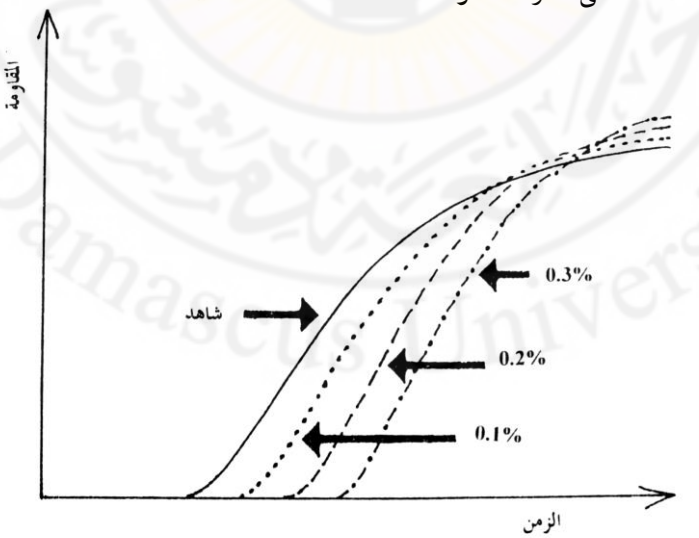
12-3-3 آلية تأثير مؤخرات التصلب:

إن عمل مؤخرات التصلب يتركز في إطالة فترة الخمول بسبب تأثيرها على تفاعلات إماهة C_3S ، لكن لا يوجد تفسير واحد متفق عليه لتفسير آلية عملها، بعض الباحثين يفسر آلية عملها وفق نظرية تشكل الطبقة الواقية بالقول إن المادة المؤخرة للتصلب تدخل في تركيب $C-S-H$ (I) لتصبح إما أكثر سماكة أو أكثر استقراراً وتحتاج إلى زمن أطول لتتحول إلى $C-S-H$ (II). البعض الآخر يفسر آلية عملها وفق نظرية تأخر تشكل ونمو بلورات ماءات الكالسيوم بالقول إن مؤخرات التصلب ترتبط مع شوارد الكالسيوم مثل EDTA التي تشكل معقداً منحلاً مع الكالسيوم فيقل تركيز شوارد الكالسيوم الحرة في المحلول فلا تتمكن ماءات الكالسيوم من

الترسب إلا بعد فترة أطول ريثما يتشكل المزيد من شوارد الكالسيوم في المحلول. مهما يكن التفسير الصحيح فإن تأثير هذه المواد لا يتغير وهو: إطالة فترة الخمول وإبقاء الخلطة الأسمنتية بشكلها العجيني لفترة أطول، وإبطاء سرعة تفاعلات إماهة الأسمنت في الأيام الأولى بعد مزجه مع الماء، وتقليل كمية الحرارة المنتشرة في المراحل المبكرة من التفاعل.

12-3-4 تأثير مؤخرات التصلب على مقاومة الخرسانة:

لمّا كان لمؤخرات التصلب تأثير مبطئ على تفاعلات إماهة الأسمنت خاصة في المراحل الأولى من التفاعل فإن مقاومة الخرسانة الحاوية على مؤخر تصلب تكون في الأيام الأولى أصغر من مقاومة الخرسانة التي لا تحوي مؤخر وتدعى " الشاهد " (Control)، أما بعد عدة أسابيع تصبح مقاومة الخرسانة الحاوية مؤخر تصلب مساوية بل حتى أكبر قليلاً من مقاومة الشاهد لأن المقاومة النهائية تتعلق بكمية الأسمنت وهي نفسها في الحالتين، ويعود الإرتفاع القليل في مقاومة العينة التي تحوي مؤخر تصلب إلى بقاء الخلطة بشكلها العجيني لفترة أطول مما يتيح فرصة أفضل لتوزع حبيبات الأسمنت في الخلطة بشكل أكثر تجانساً. الشكل التالي يبين تأثير وجود مؤخر التصلب بنسب مختلفة على مقاومة الخرسانة:



الشكل (4-12) تأثير مؤخرات التصلب على مقاومة الخرسانة.

12-4 مسرعات التصلب:

وهي نوع من الإضافات التي تسرع تفاعلات إماهة الأسمنت في المرا حل الأولى من التفا عل ويؤدي وجودها إلى تقصير فترة الخمول وإنتشار حرارة أكبر في المراحل الأولى من التفاعل وإلى إرتفاع المقاومة المبكرة للخرسانة.

12-4-1 دواعي إستعمال مسرعات التصلب:

1. في الطقس البارد الذي يؤثر على سرعة تفاعل إماهة الأسمنت فيصبح التفا عل بطيئاً في درجات الحرارة المنخفضة وتكون المقاومة المبكرة ضعيفة، لذلك يمكن إستعمال المسرعات معاكسة تأثير انخفاض الحرارة وتسريع التفاعل وتحسن في المقاومة المبكرة وتقصير فترة الخمول.
2. لتحضير القطع الخرسانية مسبقة الصنع والتي تصب في قوالب ثم تنزع من القوالب بعد أن تكتسب مقاومة كافية، وهذا يتطلب بعض الوقت، لذلك يمكن إستعمال المسرعات أن نحصل على المقاومة الكافية بوقت أقصر فيمكن فك القوالب وإعادة إستعمالها بتواتر أكبر.
3. في حالات الإصلاح والترميم التي تتطلب الحصول على مقاومة عالية للأسمنت في وقت مبكر. يمكن الحصول على النوع المناسب من الأسمنت بإستعمال اسمنت نعومته عالية جداً مضافاً إليه مسرع التصلب فتكون مقاومته بعد يوم واحد مساوية أو تزيد عن مقاومة الأسمنت العادي بعمر عدة أيام.

12-4-2 التركيب الكيميائي لمسرعات التصلب:

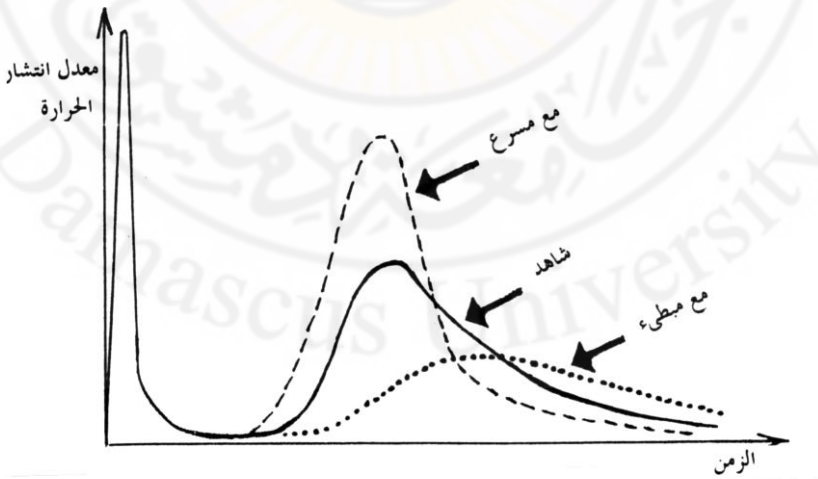
تتألف مسرعات التصلب من المواد التالية:

1. أملاح منحلة لاعضوية مثل أملاح الكلور والبروم والفلور وتيوسيانات ونترات و نترات وتيوسلفات وسيليكات وألومينات وماءات المعادن القلوية.

2. مركبات منحلة عضوية مثل ثلاثي إيتانول أمين ونملات الكالسيوم وبروبيونات الكالسيوم.
3. مطحون ناعم من اسمنت متفاعل يقوم بدور بذور تساعد على سرعة تفاعل إماهة الأسمنت.
4. سيليكات الأمونيوم المنحلة والتي تسرع إماهة C_3S.
5. مطحون ناعم جداً من كربونات الكالسيوم.

12-4-3 آلية تأثير مسرعات التصلب:

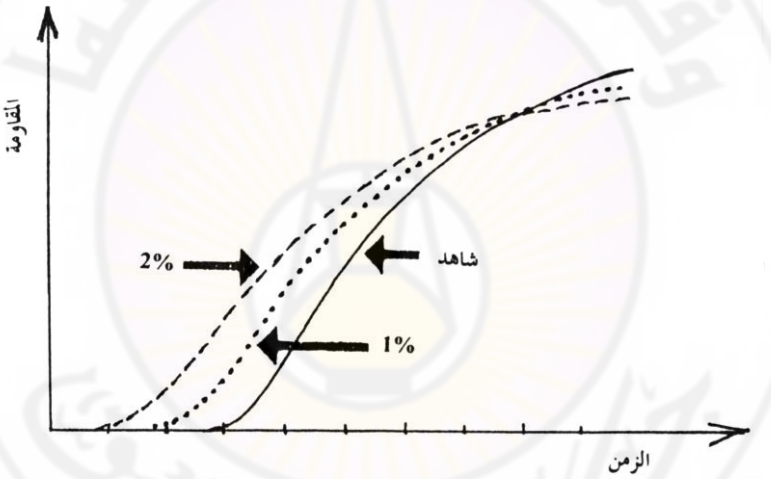
لا يوجد تفسير واحد متفق عليه لآلية عمل مسرعات التصلب، والأمر المتفق عليه هو أن عمل المسرعات هو التأثير على تفاعل إماهة المكون الرئيسي في الأسمنت وهو C_3S حيث يصبح تفاعل الإماهة أسرع وتقصر فترة الخمول وتنتشر حرارة أكبر في المراحل المبكرة من التفاعل كما يظهر من دراسة مخططات سرعة التفاعل بدلالة الزمن والموضحة في الشكل التالي الذي يبين معدل انتشار الحرارة بدلالة الزمن لعينة اسمنت " شاهد " بدون أية إضافة ولعينة اسمنت مع مؤخر تصلب وعينة اسمنت مع مسرع تصلب.



الشكل (12-5) معدل إنتشار الحرارة لأسمنت لوحده أو مع مبطئ أو مع مسرع.

12-4-4 تأثير المسرعات على مقاومة الخرسانة:

تكون المقاومة المبكرة للخرسانة الحاوية مسرع تصلب أكبر من مقاومة الخرسانة الشاهد بسبب سرعة التفاعل في المراحل الأولى والتي تنتج كمية أكبر من المادة الرابطة $C-S-H$ ، لكن هذا التزايد في المقاومة لا يظهر على المدى البعيد إذ تصبح المقاومة بعد بضعة أيام مساوية لمقاومة الشاهد وبعد عدة أسابيع يمكن أن تصبح أقل من مقاومة الشاهد، ولعل السبب في ذلك هو قصر فترة الخمول وعدم توزع المادة الأسمنتية في الخلطة بشكل متجانس مما يؤثر سلباً على المقاومة. الشكل (6-12).



الشكل (6-12) تأثير مسرعات التصلب على مقاومة الخرسانة

12-5 المواد المانعة لرشح المياه (Water – Proofing materials):

يفترض في الخرسانة المحضرة بطريقة مثالية أن تكون كتيمة بذاتها دون الحاجة إلى إضافات أو طبقات طلائية أو مواد عازلة، لكن من الناحية العملية لا تحضر الخلطات بالشكل المثالي وتكون الخرسانة الناتجة ذات مسامية عالية، إذ تزداد المسامية مع زيادة النسبة $\frac{w}{c}$ بهدف زيادة قابلية التشغيل. للحصول على خرسانة كتيمة يجب أولاً أن تحضر بأقل قيمة ممكنة للنسبة $\frac{w}{c}$ ويساعد على ذلك استعمال الملدنات. ويمكن إغلاق بقية المسامات والأقنية الشعرية في الخرسانة بإضافة بعض المواد التي تترسب في هذه الأقنية عند تفاعلها مع شوارد الكالسيوم بشكل

أملاح ضعيفة الانحلال ودفوعة للماء أو كارهة له (hydrophobic). تضاف هذه المواد إلى الخلطة الخرسانية بنسب ضئيلة عادةً لا تتجاوز 2% إذ لا يمكن استعمال نسب عالية لأن ذلك يضعف المقاومة، فإذا كانت مسامية الخرسانة غير مرتفعة فإن إضافة مانعات الرشح بنسبة لا تتجاوز كثيراً 2% أمر مفيد جداً في زيادة الكتامة ومنع رشح المياه، إما إذا كانت الخلطة عالية المسامية، كأن تكون محضرة بنسبة $\frac{w}{c}$ مرتفعة جداً، أو أن العجينة لم تصب وترج وتدمك جيداً لملء كل الفراغات، فإن الخرسانة الناتجة تكون غير كتيمة ولا يجدى معها إضافة مواد مانعة للرشح بنسبة نحو 2%.

12-5-1 التركيب الكيميائي للمواد المانعة لرشح المياه:

تتألف معظم مانعات رشح المياه إما من مواد عضوية تتفاعل مع بعض مكونات الخرسانة مشكلةً مواداً راسبة دفوعة للماء، أو من مواد عضوية مستحلبة في الماء تضاف إلى الخلطة أثناء تحضيرها.

أهم المواد المستعملة:

1. بعض أملاح الحموض العضوية ذات سلسلة طويلة من الفحوم الهيدروجينية مثل أملاح حمض الشمع، وقد تستعمل هذه المواد بالحالة الصلبة بشكل مسحوق ناعم (بودرة).
2. بعض الحموض العضوية الصلبة يمكن أن تستعمل مباشرة بشكل مسحوق مثل حمض الشمع.
3. بعض المركبات الشمعية أو الإسفلتية المستحلبة في الماء حيث يزول الاستحلاب عند مزج المستحلب مع الخلطة الأسمنتية وتتحول المادة المستحلبة إلى مادة شمعية أو إسفلتية وماء بعد أن تتوزع في العجينة.

12-5-2 آلية تأثير مانعات الرشح:

بعض هذه المواد يتفاعل مع شوارد الكالسيوم في مسامات الخرسانة فتترسب بشكل أملاح عضوية دفوعة للماء، فشمعات الصوديوم مثلاً تتحول إلى شمعات الكالسيوم وتترسب في الأقذية

الشعرية ومسامات الخرسانة وتقوم سلسلة الفحم الهيدروجيني الطويلة في حمض الشمع بإعاقة مرور الماء. تتوزع بعض المواد الشمعية أو الأسفلتية ضمن الخلطة الأسمنتية بشكل طبقة رقيقة تغلف بعض الحبيبات الصلبة في الخرسانة بطبقة دفوعة للماء فتقلل نفوذية الخرسانة للماء.

12-5-3 تأثير مانعات الرشح على مقاومة الخرسانة:

تؤثر مانعات الرشح سلباً على مقاومة الخرسانة، هذا التأثير يكون صغيراً عندما تضاف هذه المواد إلى الخرسانة بنسب ضئيلة، مثلاً %(2-1). أما إذا زادت النسبة فإن المواد العضوية المترسبة على سطح حبيبات الأسمنت والرمل الناعم تعيق عمل $C-S-H$ في ربط مكونات الخرسانة مع بعضها، إذ لا تتشكل روابط بين المواد الأسمنتية اللاعضوية والمواد العضوية المتي تتشكل منها مانعات رشح المياه. فالثمن الذي يدفع للحصول على خرسانة كتيمة تقريباً هو تناقص مقاومة الخرسانة، هنا يجب الموازنة بين الصفتين: المقاومة ونفوذية الماء أيهما أكثر أهمية للحالة قيد البحث، فإذا كانت الكتامة أكثر أهمية من المقاومة فيمكن التنازل عن بعض المقاومة للحصول على خرسانة أكثر كتامة.

12-6 المواد المساعدة على الإنضاج (Curing agents):

وهي المواد التي ترش على سطح الخرسانة بعد الصب مباشرة لتشكيل طبقة رقيقة من مادة شمعية أو عضوية على سطح الخرسانة تمنع الماء الموجود في العجينة من التبخر مما يسمح باستمرار تفاعل إماهة الأسمنت دون الحاجة إلى رش الخرسانة بالماء في الأيام المتي تلي عملية الصب. إن كمية الماء الموجودة في العجينة الأسمنتية تكفي لاستمرار تفاعلات الإماهة إذا لم يتبخر منها شيء، لكن عملياً يتبخر معظم ماء العجينة بتأثير الشمس والرياح، لذلك يجب تعويض الماء المفقود برش الخرسانة بالماء يومياً وحتى يتفاعل معظم الأسمنت بعد نحو أسبوعين أو ثلاثة. إذا كانت عملية الصب في منطقة فقيرة بالماء فيمكن رش سطح الخرسانة بمحلول من مادة عضوية مثل حمض الشمع في محل متطاير أو مستحلبة في الماء باستخدام جهاز رش يحول المحلول إلى رذاذ ناعم على سطح الخرسانة، فتتشكل قشرة من المادة العضوية أو الشمعية على سطح الخرسانة بعد تبخر المحل

تمنع تبخر ماء العجينة فيستمر تفاعل الإماهة دون الحاجة إلى الرش بالماء. بعد عدة أسابيع يمكن إزالة الطبقة الشمعية بسهولة بكنسها لأنها لا تلتصق بقوة على سطح الخرسانة.

12-7 مساعدات الضخ (Pumping aids):

حتى يمكن ضخ الخلطات الخرسانية إلى أماكن الصب باستعمال مضخات يجب أن يكون كل من ميوعة الخلطة ولزوجتها مناسباً للضخ، فإذا كانت الخلطة عالية الميوعة وقليلة اللزوجة فإن الحصويات الكبيرة تنفصل عن بقية الخلطة أثناء الضخ، وإذا كانت الخلطة منخفضة الميوعة فيمكن أن تعرقل عمل المضخة، لذلك تضاف مواد مساعدة للضخ دورها الأساسي هو زيادة لزوجة الخلطة مع إحتفاظها بميوهة كافية لتسهيل عملية الضخ. تتألف هذه المواد من مواد سللوزية إيترية أو من متضاعف أوكسي ايتلين.

12-8 الأسمنت المخلوط:

إذا أضيف إلى الأسمنت البورتلاندي أثناء طحنه مواد أخرى مثل الخبث أو الأحجار الكلسية أو البوزولانا بنسبة صغيرة لا تتجاوز 5% تبقى تسمية الأسمنت " الأسمنت البورتلاندي". وإذا أضيفت هذه المواد بنسبة 5-20% فنحصل على اسمنت مخلوط يكون اسمه حسب المادة المضافة: أسمنت (بورتلاندي □ خبثي) أو أسمنت (بورتلاندي □ كلسي) أو أسمنت (بورتلاندي □ بوزولاني). وإذا تجاوزت نسبة المادة المضافة 20% فيصبح اسمه بحسب نوع المادة المضافة إلى الأسمنت مثل الأسمنت الخبثي والأسمنت الكلسي والأسمنت البوزولاني.

12-8-1 الأسمنت البورتلاندي □ البوزولاني (Portland – Pozzolana Cement):

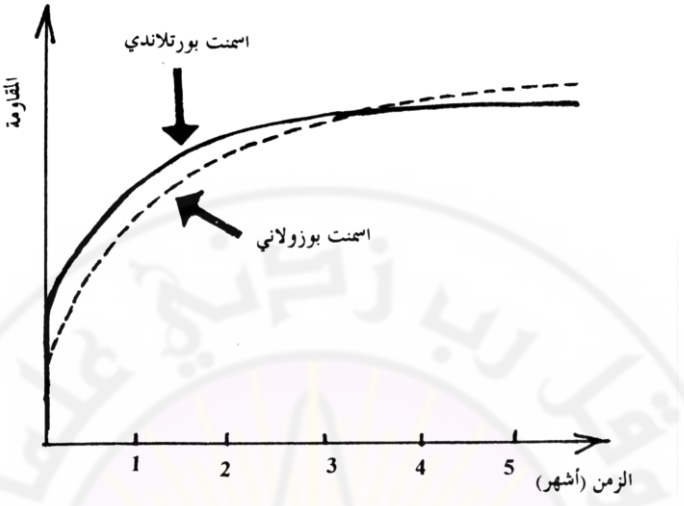
هو مزيج من الأسمنت البورتلاندي والبوزولانا تكون نسبة البوزولانا في المجال 5-20% ومادة البوزولانا هي مواد سيليكاتية طبيعية أو صناعية تحوي مواد سيليكاتية فعالة تكون غالباً غير متبلورة. يمكن لهذه المواد السيليكاتية أن تتفاعل ببطء مع ماءات الكالسيوم والماء لتشكل سيليكات

الكالسيوم المائية وهي المادة الرابطة الرئيسة في الأسمنت المتصلب. إن ماءات الكالسيوم تنشأ عن إماهة C_3S و C_2S وهي بلورات موشورية سداسية ليس لها دور رابط تنحل جزئياً في الماء مما يؤدي إلى تآكل الخرسانة، كما أن البوزولانا نفسها مادة غير رابطة، لكنها يمكن أن تتفاعل مع ماءات الكالسيوم وينتج عن التفاعل مادة رابطة هي $C-S-H$ تساهم في زيادة الترابط بين مكونات الخرسانة. إن التفاعل المذكور سابقاً مرافق بزيادة في حجم المادة الصلبة، هذه الزيادة في الحجم تملأ قسماً من المسامات في الخرسانة فتقل نفوذيتها للماء وتزداد كتامتها وبالتالي تصبح أكثر مقاومة للتآكل الكيميائي بسبب إنخفاض عامل النفوذية. توجد البوزولانا في الطبيعة في المناطق البركانية بشكل أحجار مسامية ناتجة عن صخور إندفاعية غنية بالمواد السيليكاتية غير المتبلورة كما في منطقة شهبا في جبل العرب ومنطقة في إيطاليا جوار قرية بوزولي التي اشتق منها اسم بوزولانا. أما البوزولانا الصناعية فهي الرماد الناتج عن محطات الطاقة الحرارية التي تستعمل الفحم الحجري كوقود ويتخلف عن الإحتراق رماد سيليكاتي ناعم يدعى الرماد المتطاير (Fly – Ash) بشكل بودرة ناعمة جاهزة للاستعمال بمزجها مع الأسمنت البورتلاندي.

يكون تفاعل البوزولانا مع ماءات الكالسيوم بطيئاً يستغرق عدة أشهر، لذلك تكون مقاومة الخرسانة المحضرة باستعمال الأسمنت البوزولاني أقل مقاومة في الشهرين الأولين من مقاومة الخرسانة المحضرة بالأسمنت البورتلاندي، لكن مع مرور الزمن تزداد مقاومة خرسانة الأسمنت البوزولاني لتصبح مساوية إلى مقاومة خرسانة الأسمنت العادي ثم يمكن أن تصبح أكبر وهذا يعود إلى كمية البوزولانا المضافة ومدى فعاليتها إذ ليست لكل المواد البوزولانية الفعالية نفسها. توجد طريقة قياسية لتقدير فعالية المادة البوزولانية، لكن الإختبار الفعلي الحقيقي هو مقارنة خواص عينة من الخرسانة البوزولانية مع عينة من الخرسانة محضرة من نوع الأسمنت نفسه لكن بدون مادة البوزولانا وتشمل هذه المقارنة قيم المقاومة بأعمار مختلفة وحجم المسامات وعامل النفوذية والتأثر بالتآكل الكيميائي الخ ...

تظهر فعالية المادة البوزولانية من خلال تزايد المقاومة مع المزمن كما يتضح من الشكل (7-12) ومن تزايد كتامة الخرسانة وانخفاض حجم المسامات. أما إذا كانت المادة البوزولانية غير فعالة فإن دورها يكون كمادة صلبة مالئة فقط مثل بقية الرمال أو الحصويات الصلبة المضافة ولا يلاحظ تحسن في المقاومة على المدى البعيد بعد عدة أشهر من الصب.

وقل رب زدني علما
Damascus University



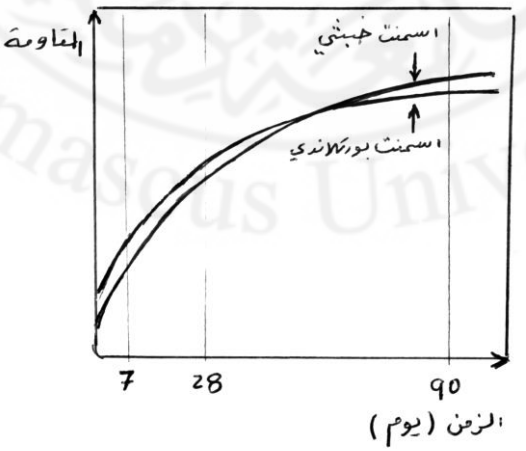
الشكل (7-12) تطور المقاومة للاسمنت البوزولاني والبورتلاندي مع الزمن.

أهم الميزات من استعمال الأسمنت البوزولاني هي:

1. تحقيق بعض الوفر المالي بسبب استبدال كمية من البوزولانا رخيصة الثمن بكمية من الأسمنت البورتلاندي.
2. الأسمنت البوزولاني أقل نشراً للحرارة من الأسمنت البورتلاندي، لذلك يمكن استعماله في الطقس الحار وفي الكتل الكبيرة الأبعاد لأن احتمال التشقق الحراري يكون أقل.
3. الخرسانة الناتجة عند إستعمال الأسمنت البوزولاني تكون أكثر كتامة أو أكثر مقاومة لرشح المياه.
4. الخرسانة الناتجة عند إستعمال الأسمنت البوزولاني أكثر مقاومة للتآكل الكيميائي وخاصة التآكل الكبريتاتي وللتآكل بسبب مرور الماء الحاوي حمض الكربون.
5. على الرغم من توفير نسبة من الأسمنت وضعف المقاومة المبكرة، لكن المقاومة النهائية تكون جيدة وتساوي إن لم تكن أفضل من مقاومة خرسانة الأسمنت البورتلاندي.
6. يمكن التغلب على ضعف المقاومة المبكرة لخرسانة الأسمنت البوزولاني بزيادة نعومة الأسمنت والبوزولانا.

12-8-2 الأسمنت الخبثي (Slag Cement):

وهو أحد أنواع الأسمنت المخلوط ويتألف من الأسمنت البورتلاندي مضافاً إلى مادة الخبث الناتجة من الأفران العالية لتعدين الحديد كمنتج ثانوي. يتألف الخبث من عدة مركبات أهمها ميتا سيليكات الكالسيوم $CaSiO_3$ وألومينات الكالسيوم $CaAl_2O_4$ وفوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$ تطحن مادة الخبث مع الكلينكر فنحصل على الأسمنت الخبثي. يستعمل الأسمنت الخبثي الذي يحوي نسبة عالية من الخبث قد تصل إلى 40% في تحضير المنشآت الخرسانية التي لا تتعرض لحمولات وإجهادات كبيرة وفي أعمال الطينة وفي الخرسانة الملامسة لمياه البحر. تتفاعل مكونات الخبث مع الماء في وسط قلوي ناتج عن وجود ماءات الكالسيوم، فتنتج مواد لها صفة رابطة تساهم في زيادة التماسك وتحسين المقاومة لتعويض انخفاض المقاومة بسبب استبدال كمية من الخبث بكمية من الأسمنت البورتلاندي ويمكن أن تصل مقاومة الأسمنت الخبثي إلى مقاومة الأسمنت البورتلاندي العادي بعد أن تتم كل التفاعلات الكيميائية بعد عدة أشهر من المزج. يؤدي وجود الخبث في الأسمنت الخبثي إلى تحسن في قابلية التشغيل مما يسمح بإنقاص النسبة $\frac{w}{c}$ واكتساب بعض المقاومة، كما أن حرارة الإماهة أقل من حرارة إماهة الأسمنت البورتلاندي، وعامل التمدد الحراري لخرسانة الأسمنت الخبثي أقل بمقدار 10% من خرسانة الأسمنت البورتلاندي. الشكل التالي يوضح تغير مقاومة الأسمنت الخبثي مع الزمن بالمقارنة مع الأسمنت البورتلاندي.



الشكل (12-8) تطور المقاومة مع الزمن للاسمنت الخبثي.

الشروط اللازم توفرها في مواصفات الأسمنت الخبثي مشابهة لمواصفات الأسمنت البورتلاندي من حيث النعومة وزمن الأخذ والانتفاخ، ويفضل أن تكون نعومة الأسمنت الخبثي أعلى قليلاً من نعومة الأسمنت البورتلاندي لتعويض الانخفاض في المقاومة في الأسابيع الأولى من المزج. ونظراً لانخفاض حرارة إماهة الأسمنت الخبثي يمكن إستعماله في الكتل الخرسانية الكبيرة، كما يستعمل كاسمنت مقاوم للتآكل الكبريتاتي لانخفاض نسبة C_3A ولذلك يستعمل الأسمنت الخبثي في تحضير الخرسانة الملامسة لمياه البحار. يصنف الأسمنت الخبثي في الولايات المتحدة بالصنف IS حسب الـ ASTM، وفي ألمانيا باسم " آيزن بورتلاند " حيث تصل نسبة الخبث إلى 35% وإذا زادت النسبة عن 36% وحتى 85% يسمى اسمنت " Hochofen "، وفي فرنسا يحضر بنسبة خبث تصل إلى 50% باسم الأسمنت المعدني المخلوط. إن تحضير الأسمنت الخبثي يتطلب طاقة أقل من الطاقة اللازمة لتحضير الأسمنت البورتلاندي، لذلك نجد في بعض الدول توجهاً أكبر لإستخدام الأسمنت الخبثي، ففي هولندا يشكل الأسمنت الخبثي نحو 60% من مجمل كمية الأسمنت المستعمل من كل الأنواع.

12-9 أنواع أخرى من الأسمنت:

توجد أنواع أخرى من الأسمنت إما أنها تختلف تماماً عن الأسمنت البورتلاندي أو يدخل في تركيبها مواد أخرى بالإضافة إلى الأسمنت البورتلاندي، ولها عادةً إستعمالات خاصة في مجالات محددة من هذه الأنواع ما يلي:

12-9-1 الأسمنت الألومينى (High – alumina Cement):

يتألف من نحو 40% ألومينا Al_2O_3 ونحو 40% أكسيد كالسيوم بالإضافة إلى بعض أكاسيد الحديد ونحو 8% من السيليكا. ويحضر من الأحجار الكلسية والبوكسيت ونسبة ضئيلة من السيليكا بعد طحنها وحرقها في فرن تصل درجة حرارته إلى نحو $1600C^o$ حيث تتم تفاعلات كيميائية تؤدي إلى تشكل المادة الرئيسية وهي $CaO.Al_2O_3$ ورمزها CA بنسبة نحو 60% بالإضافة إلى نواتج أخرى كما هو مبين بالجدول التالي:

المـادة	النسبة الوزنية المئوية
CA	60
C_2S	10
C_2AS	5-20
$C_{12}A_7$	10-25
FeO	
مواد أخرى	

الجدول **(1-12)** التركيب الكيميائي للاسمنت الألومينى.

الأسمنت الناتج له زمن أخذ مقارب للأسمنت البورتلاندي لكن مقاومته أعلى بكثير من مقاومة الأسمنت البورتلاندي خاصة في المراحل المبكرة من التصلب وذلك بسبب سرعة تفاعل إماهة CA إذ تكون مقاومة خرسانة الأسمنت الألومينى بعد 24 ساعة أعلى من مقاومة خرسانة الأسمنت البورتلاندي بعمر 7 أيام وهذه المقاومة هي نحو 3/4 المقاومة النهائية التي يمكن الحصول عليها.

ساد الإعتقاد بأن الأسمنت الألومينى سينافس الأسمنت البورتلاندي لسرعة تصلبه ومقاومته العالية، لكن تراجع بسرعة بسبب حصول بعض الحوادث مما فرض قيوداً على إستعمال هذا النوع من الأسمنت في المنشآت الخرسانية المعرضة لحمولات وإجهادات عالية. إن سبب الحوادث هو عملية تحصل في الخرسانة بعد أن يتم التصلب وتدعى عملية التحول (Conversion). لفهم عملية التحول نعود إلى تفاعلات إماهة المكون الرئيسي في الأسمنت الألومينى وهو CA حيث يتفاعل مع الماء معطياً عدة نواتج بحسب درجة حرارة التفاعل وفق المعادلات التالية:

$$CA + H \begin{cases} \xrightarrow{\text{أقل من } 10C^o} C\,A\,H_{10} \\ \xrightarrow{10-25C^o} C_2AH_8 + AH_3 \\ \xrightarrow{\text{أكبر من } 25C^o} C_3AH_6 + 2AH_3 \end{cases}$$

في الواقع نحصل على مزيج من نواتج التفاعل تتغير نسبته باختلاف درجة الحرارة. إن CAH_{10} و C_2AH_8 غير ثابتين مع مرور الزمن ويمكن أن يتحولا إلى الناتج الثالث وهو C_3AH_6.

$$3CAH_{10} \rightarrow C_3AH_6 + 2AH_3 + 18H$$

إن هذا التحول يترافق مع تناقص في حجم المادة الصلبة مما يؤدي إلى ضعف الخرسانة قد يصل إلى حد إنهيارها، لذلك لم يعد الأسمنت الألومينيي يستعمل في المنشآت التي تتعرض لحمولات عالية. يمكن التقليل من حدة مشكلة التحول بطريقتين، الأولى تخفيض النسبة $\frac{w}{c}$ بحيث يستغرق تفاعل إماهة CA زمناً طويلاً وهكذا يمكن أن تعوض زيادة الحجم الناتج عن إماهة CA نقصان الحجم الناتج عن عملية التحول. أما الطريقة الثانية فهي إجراء عملية إماهة CA بدرجات حرارة مرتفعة للسماح للقسم الأعظم من CA بتشكيل C_3AH_6 مباشرة والتقليل من تشكل CAH_{10} و C_2AH_8 إلى الحد الأدنى، مع ذلك لا يمكن ضمان نجاعة هذه الحلول وتبقى بعض المخاوف عند استعمال هذا النوع من الأسمنت في تحضير الخرسانة.

إن أهم استعمال للأسمنت الألومينيي في الوقت الحالي هو الحصول على خرسانة مقاومة للحريق ولدرجات الحرارة العالية، ويتم ذلك بمزج الأسمنت الألومينيي مع رمال سيليكاتية تتفاعل بدرجات حرارة مرتفعة مع نواتج إماهة CA وتعطي مواداً صلبة متزججة تشبه السيراميك لها ثبات حراري وتقاوم درجات الحرارة العالية. كما يستعمل الأسمنت الألومينيي في تبطين الأفران وفي عمليات الإصلاح والترميم وملء الفجوات والتشققات نظراً للمقاومة العالية المبكرة التي يبديها.

12-9-2 أسمنت آبار النفط (Oil – well Cement):

يجب أن يكون الأسمنت المستعمل في آبار النفط بطيء التصلب وله زمن أخذ كبير نسبياً حتى عند درجات حرارة مرتفعة، وله ثبات ومقاومة كبيرة لعوامل التآكل الشديدة، إن محتوى أسمنت آبار النفط من C_3A يجب أن يكون قليلاً، وفي أعماق البئر يستعمل أسمنت لا يحوي C_3A وهذا يساعد على عدم التآكل الكبريتاتي لأن المياه الجوفية العميقة تكون عادةً غنية بشوارد الكبريتات. تصل درجة الحرارة في أعماق البئر إلى قيم مرتفعة نحو $260C^o$ أو حتى أكثر، لذلك

يستعمل أسمنت محتواه من C_2S مرتفع لإطالة زمن الأخذ في الحرارة العالية. يضخ عادة الأسمنت الممزوج مع نسبة عالية من الماء وبعض المواد الناعمة مثل البنتونايت للحصول على ملاط رقيق القوام له بعض اللزوجة حتى لا تنفصل الدقائق الصلبة عن الماء فيمكن ضخه إلى الأعماق ومن المهم جداً في آبار النفط إطالة الفترة التي يمكن فيها إستمرار ضخ الملاط حتى يصل إلى الأعماق.

12-9-3 الأسمنت السريع التصلب (Rapid Hardening Portland Cement):

وهو أسمنت بورتلاندي يكون عادةً محتواه من C_3S مرتفعاً قد يصل أحياناً إلى 70% ونعومته عالية حتى يتفاعل الجزء الأكبر منه في المراحل المبكرة من التفاعل إذ تصل نعومته في الأنواع الفائقة السرعة إلى نحو $7000-9000\,Cm^2/g$ وفي بعض الأنواع تضاف كمية من مسرع للتصلب إلى الأسمنت أثناء طحن الكلينكر مثل كلور الكالسيوم بنسبة لا تتجاوز 2% فنحصل على نوع خاص جداً من الأسمنت يتفاعل بسرعة كبيرة مع الماء ويكون زمن الأخذ صغيراً جداً لا يتجاوز بضع دقائق. يستعمل هذا النوع من الأسمنت في أعمال الإصلاح السريع والترميم التي تتطلب تصلباً سريعاً جداً ومقاومة عالية مبكرة. إن مدة حفظ هذا الأسمنت قبل الإستعمال قصيرة نظراً لمساحته السطحية العالية ولشراهته لامتصاص الرطوبة، لذلك يجب حفظه في مكان جاف ولا تتجاوز مدة حفظه شهراً واحداً مقابل ثلاثة أشهر للأسمنت العادي.

إن هذا النوع من الأسمنت ينشر حرارة عالية في وقت مبكر لذلك لا يجوز استعماله في الكتل الكبيرة بسبب خطورة التشققات. يبدي هذا الأسمنت مقاومة بعد 16 ساعة مساوية لمقاومة الأسمنت العادي بعمر 3 أيام، ويبدي بعد 24 ساعة مقاومة مساوية للأسمنت العادي بعمر 7 أيام، لكن بعد أكثر من 28 يوم فلا توجد زيادة ملحوظة في المقاومة النهائية عن مقاومة الخرسانة العادية.

12-9-4 الأسمنت الأبيض:

إن التركيب الكيميائي للأسمنت الأبيض يشابه التركيب الكيميائي للأسمنت البورتلاندي القاتم (أسود أو رمادي) إلا أن الشوائب الملونة مثل أكسيد المنغنيز وأكاسيد الحديد تكون قليلة جداً

إذ إن هذه الأكاسيد هي التي تكسب الأسمنت اللون القاتم حتى لو كانت نسبتها قليلة بحدود %(2-1). فمكونات الأسمنت الرئيسة هي مركبات بيضاء اللون لذلك يكون الأسمنت الفقير بالشوائب القاتمة أبيض اللون. لتحضير الأسمنت الأبيض يجب أن تكون المواد الأولية المستعملة في صناعة الأسمنت خالية تقريباً من الشوائب القاتمة اللون، كما يجب أن يكون الوقود المستعمل في فرن الحرق نظيفاً لا يعطي شوائب فحمية داكنة، وأن يتم طحن الكلينكر في مطاحن ذات كرات خاصة غير فولاذية. كل ذلك يجعل كلفة صناعة الأسمنت الأبيض أعلى قليلاً من الأسمنت العادي. لكن التركيب الكيميائي هو نفسه تقريباً مع انخفاض نسبة C_4AF ، وتكون تفاعلات الإماهة نفسها أيضاً. يستعمل الأسمنت الأبيض في أعمال الزينة والديكور إذ يمكن أن يلوّن باللون المرغوب بإضافة بعض المواد الملونة من الأكاسيد المعدنية التي تضاف إلى الخلطة أثناء تحضيرها. يبين الجدول التالي النسب المئوية لمكونات الأسمنت الأبيض:

المـادة	النسبة الوزنية المئوية
C_3S	50 - 60
C_2S	22 - 26
C_3A	10 - 12
C_4AF	0 - 1
SO_3	2.6

الجدول (2-12) التركيب الكيميائي للأسمنت الأبيض.

الفصل الثالث عشر
أجهزة التحليل والقياسات الحديثة

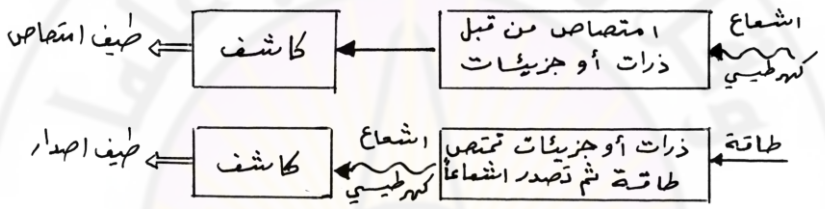
13-1 مقدمة:

تطورت أجهزة التحليل والقياس في النصف الثاني من القرن العشرين مع التقدم التكنولوجي في كل المجالات العلمية والتطبيقية ومن هذه المجالات الأجهزة المستخدمة حقل الكيمياء لتحديد نوع المادة (تحليل كيفي) وكمية المادة (تحليل كمي)، كما ظهرت أجهزة حديثة تساعد على تحديد الصيغة التفصيلية للمادة وخاصة المواد العضوية وكيفية ارتباط المذرات ببعضها وأماكن وجود المذرات في الجزيء، كما تساعد هذه الأجهزة على دراسة ومعرفة آلية بعض التفاعلات الكيميائية مما يقدم وسيلة هامة لتقدم الأبحاث العلمية. ومع تطور الحواسب الحديثة أمكن ربط الكثير من أجهزة التحليل والقياس الحديثة بالحواسب التي تقوم بجمع المعلومات وتحليلها وتصنيفها والقيام بالحسابات الرياضية اللازمة ورسم الخطوط البيانية بوقت قصير جداً مما ساعد الباحثين على توفير وقت وجهد كبيرين. ومازال التقدم في هذا المجال متسارعاً أكثر فأكثر ويتوقع أن يحقق تقدماً في السنوات القليلة القادمة يفوق التقدم المذي أحرزه خلال الفترة السابقة كلها.

13-2 المطيافية (Spectroscopy):

وهي الدراسة المتعلقة بتبادل الطاقة بين المادة والإشعاع الكهرطيسي المار بها أو الصادر عنها، فعندما يمر إشعاع في مادة يمكن للمادة أن تمتص طاقة من الإشعاع عند تواترات محددة ويدعى الطيف الناتج (طيف امتصاص)، وعندما تقدم طاقة للمادة يمكن أن يصدر عنها إشعاع ويدعى الطيف الناتج (طيف إصدار). يتم تبادل الطاقة بين المادة والإشعاع إما وفق قيم كبيرة نسبياً تكفي لجعل الالكترونات تقفز من مدار إلى مدار آخر أبعد عن النواة لا بد أن يعود إلى مداره الأصلي مصدراً الطاقة التي كان قد امتصها بشكل إشعاع له تواتر معين، تدعى أمثال هذه الطيوف بالطيوف الالكترونية الانتقالية لأن الالكترونات تنتقل من مدار إلى مدار. وإما يتم تبادل الطاقة وفق قيم متوسطة تكفي فقط لجعل الذرات تهتز في الجزيئة وكأن الجزيئة مؤلفة من كرات ترتبط مع

بعضها بنوابض، فعندما تمتص الجزيئة مقداراً من الطاقة من إشعاع مناسب فيمكن تحديد مقدار الطاقة التي يتم تبادلها والتي تتناسب مع نوع المروابط في الجزيء، يدعى مثل هذا النوع من الطيوف بطيوف الاهتزاز ومثالها طيف تحت الأحمر (IR). أما إذا كانت طاقة الإشعاع صغيرة جداً تكفي فقط لتدوير اتجاه العزم المغناطيسي الناتج عن دوران البروتونات فيتم تبادل الطاقة في المجال الأقل طاقة من الأشعة تحت الحمراء ومثالها الطيف المغناطيسي النووي (NMR). الشكل التالي يبين مبدأ طيف الإمتصاص وطيف الإصدار والفرق بينهما.



الشكل **(1-13)** مخطط مبدأ طيف الإمتصاص وطيف الإصدار.

13-3 تطبيقات المطيافية:

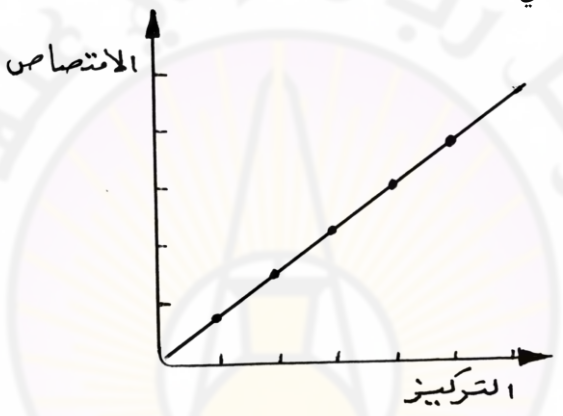
للمطيافية تطبيقات عملية عديدة جداً أهمها تطوير أجهزة لتحديد نوعية وكمية مادة كيميائية بدقة كبيرة ولو كان تركيز المادة في المحلول صغيراً جداً من مرتبة جزء من مليون من الغرام في الليتر أو حتى أقل من ذلك. كما تمكننا من تحديد الصيغة الكيميائية التفصيلية و نوع الروابط في الجزيئات وأماكن وجود الذرات في الجزيئة الخ...

13-3-1 الأجهزة الطيفية في المجال (الفوق بنفسجي ▯ المرئي):

(U.V – Visible Spectroscopy):

وهي أجهزة تقيس تركيز مادة في محلول بتراكيز صغيرة جداً إذا كانت المادة تتبادل الطاقة مع الإشعاع في مجال الأشعة فوق البنفسجية (أقل من 320 nm) أو الأشعة المرئية (320-720 nm). يتلخص مبدأ العمل بإمرار حزمة الأشعة على مفرد لوني مثل شبكة الإنعراج أو موشور للحصول على شعاع بطول موجة معين، ثم يقسم الشعاع إلى حزمتين تمر إحداها في

المحلول الحاوي على المادة المراد حساب تركيزها وتمر الأخرى في محلول مماثل لكنه لا يحوي المادة المطلوبة، ثم يقاس الفرق في شدة الإشعاع الصادر عن المحلولين والذي يتناسب مع تركيز المادة في المحلول. يمكن إتباع أسلوب آخر باستعمال محلول قياسي معلوم التركيز للمادة المطلوبة ويقاس الإمتصاص عند طول موجة معين من أجل تراكيز مختلفة ثم يرسم خط بياني للإمتصاص بدلالة التركيز ويستعمل هذا الخط لحساب التركيز للمادة المطلوبة في محلول مجهول التركيز كما هو موضح بالشكل التالي:



الشكل (2-13) الإمتصاص بدلالة التركيز.

لا تمتص بعض المواد في المجال المرئي من الطيف، لكنها تمتص في المجال فوق البنفسجي مثل بعض المواد العضوية التي تحوي رابطة مضاعفة أو أكثر بين ذرات الكربون أو بين ذرة كربون وذرة أكسجين كالألدهيدات والكيتونات والحموض العضوية، لذلك تبدو هذه المواد غير ملونة في المجال المرئي ويمكن تحديد تراكيز محاليلها في المجال فوق البنفسجي بنفس الأسلوب المستخدم في المجال المرئي. يختلف طول الموجة التي يحدث فيها الامتصاص بحسب عدد المروابط المضاعفة وتوزيعها والزمر المرتبطة بها، لذلك تمتص كل مادة في طول موجة يختلف عن الأخرى.

13-3-2 الأجهزة الطيفية في مجال الأشعة تحت الحمراء IR (Infra – red):

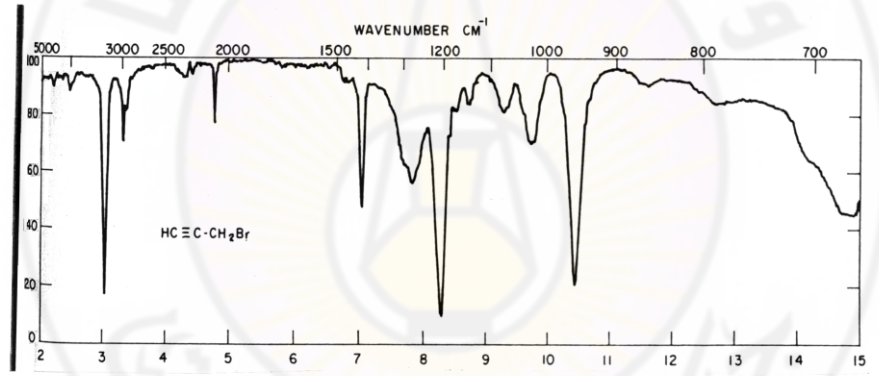
إذا مر شعاع كهرمغناطيسي ضعيف يقع طول موجته في منطقة تحت الأحمر في مادة، فإن جزيئات المادة تمتص طاقة من هذا الشعاع ويؤدي ذلك إلى زيادة اهتزاز الذرات المرتبطة مع بعضها بروابط مشتركة يمكن تشبيهها بالنوابض المهتزة. يختلف طول موجة الامتصاص بحسب نوع الرابطة بين الذرات، ونوع وترتيب الذرات المجاورة لتلك الرابطة. ينتج عن ذلك طيف امتصاص في مجال الأشعة تحت الحمراء (IR) يظهر في الطيف عصابات إمتصاص عند أطوال موجات محددة لكل نوع من الروابط.

يوضح الجدول التالي منطقة الإمتصاص في مجال تحت الأحمر معبراً عنها بالعدد الموجي (مقلوب طول الموجة) ونوع الرابطة التي تقوم بعملية الإمتصاص نتيجة الحركة الإهتزازية حول تلك الرابطة، يلاحظ أن عصابة الإمتصاص تظهر في مجال وليس في قيمة محددة لأن المذرات المجاورة لتلك الرابطة يمكن أن تزيح عصابة الإمتصاص قليلاً عن موضعها.

المركب	نوع الرابطة	العدد الموجي cm^{-1}
كحولات ، فنول	$-OH$	3600 – 3200
أميدات	$\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-NH_2$	3400 – 3000
فحوم هيدروجينية	$C-H$	3000 – 2800
كيتونات	$C=O$	1650 – 1870
أملاح الحموض العضوية	$-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O$	1650 – 1500
فنول	$-OH$	1200

سكاكر	$-OH$	1150 - 650
إيتر	$-C-O-C-$	1100

لذلك نحصل دوماً على عصابات الامتصاص نفسها و بنفس أ طوال الموجات لمركب معين وكأن هذا الطيف بمثابة بصمة مميزة لهذا المركب. كما يظهر من الشكل التالي المماثل لطيف الإمتصاص للمادة $HC\equiv C-CH_2Br$ في مجال الـ IR.



الشكل **(13-3)** طيف الإمتصاص في المجال **IR** للمركب $HC\equiv C-CH_2Br$

فالرابطة $O-H$ في الكحولات تظهر إمتصاصاً عند العدد الموجي $3300Cm^{-1}$ وعند العدد الموجي $1050Cm^{-1}$. وتظهر الرابطة المضاعفة $C=O$ في الكيتونات إمتصاصاً عند العدد الموجي $1715Cm^{-1}$ وهكذا ... يمكن أن ينزاح العدد الموجي بالزيادة أو النقصان بحسب نوعية الذرات المجاورة للرابطة قيد الدرس.

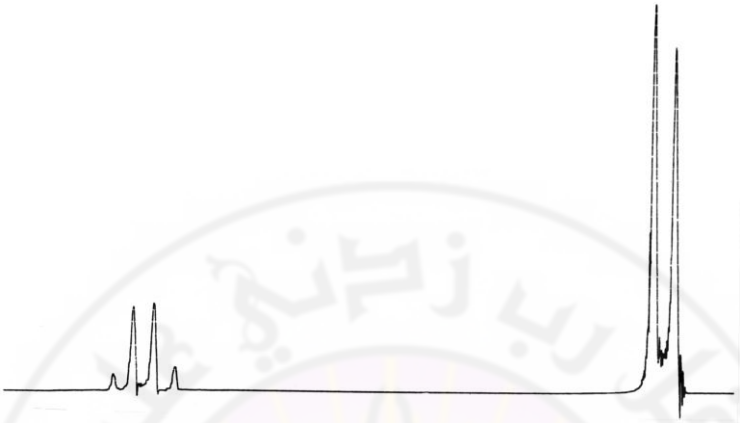
تفيد دراسة طيف الـ IR لمركب مجهول في التعرف على نوع الروابط الموجودة فيه، ومن ثم تساعد على معرفة الصيغة التفصيلية للمركب وكيفية ارتباط الذرات مع بعضها.

13-3-3 طيف الطنين المغناطيسي النووي (Nuclear Magnetic Resonance) :NMR

عند وضع مادة تحوي في تركيبها ذرات هيدروجين في حقل مغناطيسي فإن الحقل المغناطيسي لنوى ذرات الهيدروجين، والناتج عن اللف الذاتي للبروتونات، يتوجه بحيث يكون موازياً لاتجاه الحقل المغناطيسي الخارجي. عندما يمر شعاع كهرطيسي طاقته مناسبة للتبادل مع البروتونات بحيث يؤدي إمتصاص هذا القدر من الطاقة إلى عكس إتجاه المجال المغناطيسي الناتج عن اللف الذاتي للبروتونات، فإن تبادلاً للطاقة يتم عند تواتر معين عادةً من رتبة بضع مئات من الميغاهرتز.

تضخم هذه الإشارة وتسجل باستخدام راسم خاص. إذا كانت البروتونات عائدة إلى ذرات أخرى غير الهيدروجين، فإن تبادل الطاقة يتم في تواترات أخرى تختلف عن التواترات المستخدمة في حالة الهيدروجين. إذا كانت محصلة المجال المغناطيسي للبروتونات في المذرة صفراً فإن هذه الذرات لا تتبادل الطاقة مع الحقل المغناطيسي الخارجي ولا يظهر لها طيف مغناطيسي نووي، أما إذا كانت محصلة المجال المغناطيسي لها قيمة معينة فيمكن أن نحصل على طيف مغناطيسي نووي مثل النتروجين ($^{15}_{7}N$) والكربون النظير 13 ($^{13}_{6}C$) والسيليكون النظير 29 ($^{29}_{14}Si$).

يتوقع أن تكون لجميع ذرات الهيدروجين في الميتانول CH_3OH إشارة واحدة تمثل ذرات الهيدروجين الأربع، لكن في الواقع نجد إشارتين كل منهما مقسمة إلى عدة أجزاء. تتناسب المساحة تحت الإشارتين مع النسبة العددية 1:3 أي مع ثلاث ذرات هيدروجين متماثلة هي الذرات المرتبطة بالفحم، ومع ذرة هيدروجين رابعة هي المرتبطة بذرة الأكسجين. تنقسم الإشارة الكبرى المتي تمثل ذرات الهيدروجين المرتبطة بالكربون إلى فرعين وذلك بسبب وجود ذرة الهيدروجين الرابعة التي يكون مجالها المغناطيسي إما مسايراً أو معاكساً للمجال العائد إلى المذرات الثلاث. أما الإشارة الصغرى فتنقسم إلى أربعة فروع وذلك حسب الاحتمالات الممكنة لمحصلة المجال المغناطيسي الناتج عن ثلاث ذرات هيدروجين كما هو موضح بالشكل التالي:

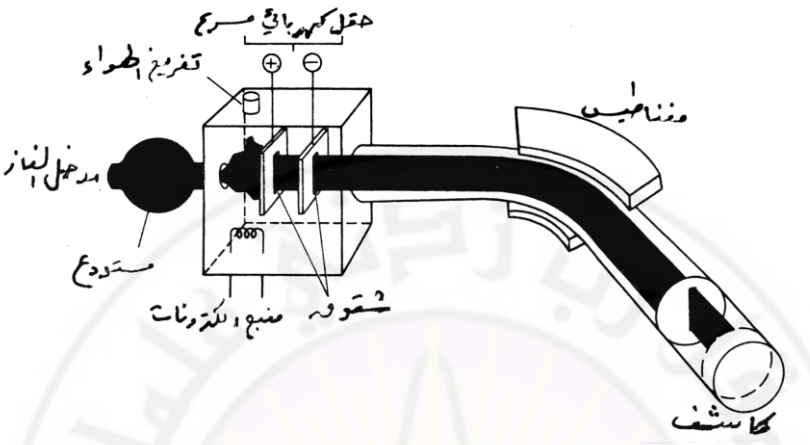


الشكل **(13-4)** طيف **NMR** للميتانول CH_3OH

لكل مركب طيف NMR خاص به ويمكن تحديد هوية المركب بعد أخذ المخطط الطيفي له ومقارنته بأطلس خاص يحوي طيوف عدد كبير من المركبات، أما الإنسان الخبير في هذا المجال فيمكنه التعرف على المركب اعتماداً على موضع الإشارات وكيفية تفرعها والمساحات المتي تحصرها. وغالباً ما يؤخذ للمركب المدروس طيوف أخرى غير الـ NMR مثل IR و MS بالإضافة إلى تحديد الكتلة المولية للمركب للتعرف على الصيغة التفصيلية للمادة.

13-3-4 مقياس الطيف الكتلوي Mass Spectrometry:

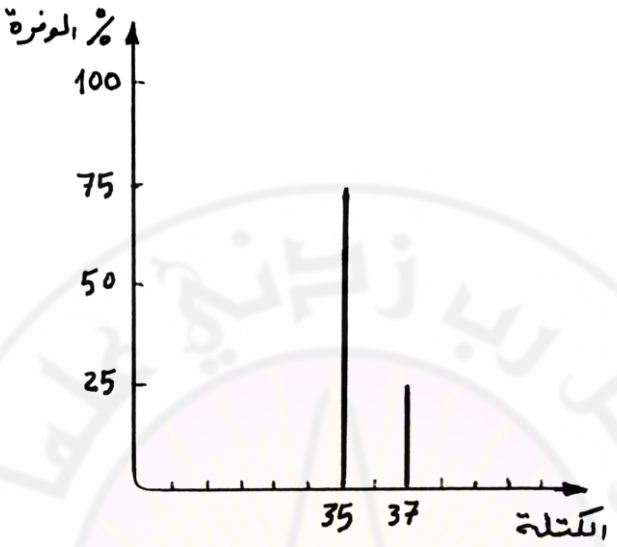
يمكن باستعمال مقياس الطيف الكتلوي تحديد الكتلة الذرية لعنصر أو لأحد نظائره أو الكتلة الجزيئية لمادة أو الأجزاء الناتجة عن إنقسام جزيئة إلى عدة أجزاء بسبب إنفصام المروابط في الجزيئة. يعتمد مبدأ مطياف الكتلة على تحويل المادة (X) إلى الحالة الغازية في وعاء مفرغ من الهواء ثم قذف المادة (X) وتحويلها إلى شاردة موجبة (X^+)، ثم تسريع الشاردة (X^+) في حقل كهربائي والتأثير عليها بحقل مغناطيسي يحرف الدقائق الموجبة الشحنة مقداراً يتناسب عكساً مع كتلة (X^+). الشكل التالي يوضح عمل مقياس الطيف الكتلوي.



الشكل (5-13) مقياس الطيف الكتلوي MS

تصطدم الشوارد في نهاية طريقها بالمكشاف الذي يتحسس للشوارد الساقطة عليه و يحول ذلك إلى إشارة كهربائية تتناسب شدتها مع عدد الدقائق الساقطة عليه، ثم تحول الإشارة إلى خط يتناسب طوله مع النسبة المئوية للشاردة أو الشوارد الموجودة.

مثال: يظهر طيف الكتلة لذرات الكلور خطين، الخط الأول كبير ويعود إلى النظير ذي الكتلة 35، والخط الثاني صغير ويعود إلى النظير ذي الكتلة 37 وتكون نسبة طول الخطين هي 1:3 كما هو موضح بالشكل التالي:



الشكل **(6-13)** طيف الكتلة لذرات الكلور.

لحساب الكتلة الذرية الوسطية لذرة الكلور نجد من الشكل السابق أن وفرة النظير 35 هي أكبر من النظير 37 بنسبة 1:3 أي أن 75% من ذرات الكلور هي من النظير 35 و 25% من ذرات الكلور هي من النظير 37 وعليه يكون متوسط الكتلة:

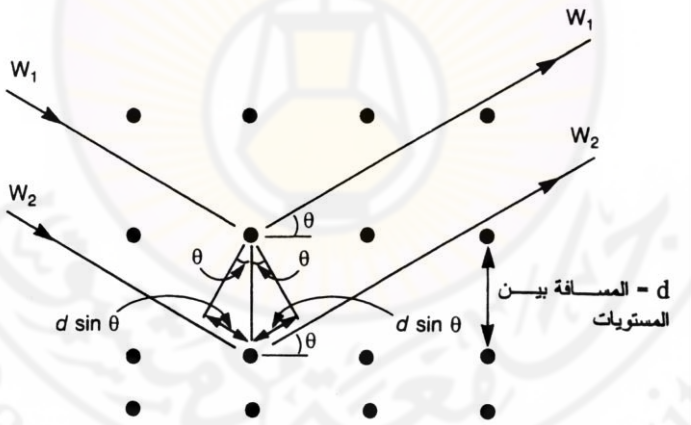
$$\frac{75}{100}\times 35+\frac{25}{100}\times 37=35.5$$

يظهر طيف الكتلة للبروبان $CH_3-CH_2-CH_3$ ثلاثة خطوط تظهر عند الكتل (44) و (29) و (15). يعود الخط الأول عند الكتلة (44) إلى الشاردة الموجبة الناتجة عن انتزاع الكترون واحد من جزيئة البروبان وهي $CH_3-CH_2-CH_3^+$ وكتلتها (44) أما الخط الثاني عند الكتلة (29) فيعود إلى الجزء الناتج عن انفصام الرابطة بين ذرتي كربون وتشكل الشاردة $CH_3-CH_2^+$ وكتلتها (29) والخط الثالث يعود إلى تحول الجزء المتبقي إلى شاردة وهو CH_3^+ وكتلته (15).

13-3-5 جهاز إنعراج أشعة X (X-Ray Diffraction):

يعتمد مبدأ عمل جهاز إنعراج أشعة X على فكرة التداخل البناء للأمواج المنعكسة، إذ عندما تمر أشعة على حاجز يحوي فتحات أبعادها من أبعاد طول موجة الأشعة، فإن الأشعة تنعرج عند سطح الحاجز وتشكل طيفاً ناتجاً عن التداخل البناء للموجات المنعكسة عن السطح. يكون التداخل بناءً إذا كان فرق المسير بين الموجتين عدداً صحيحاً من طول الموجة. أما إذا كان فرق المسير غير ذلك فإن الأمواج المتداخلة تفني بعضها.

تتولد أشعة X عند قذف بعض المواد بالكترونات ذات طاقة عالية وتكون طاقة الأشعة كبيرة وطول موجتها قصير مقارب للمسافة بين الذرات. فعند سقوط أشعة X على بلورة ملح الطعام $NaCl$ فإنها تنعكس عنها ويحصل فرق في المسير بين شعاعين متجاورين يمكن حسابه من الشكل التالي:



الشكل (13-7) انعكاس أشعة X عن سطح بلورة $NaCl$

إن فرق المسير بين الشعاعين هو 2L ولما كانت $L = d\ sin\theta$ فإن فرق المسير $2d\ sin\theta$ يجب أن يكون من مضاعفات طول الموجة λ وعليه يمكن كتابة المعادلة التالية:

$$2d\ sin\theta = n\lambda$$

وتدعى معادلة براغ التي تمكننا من حساب البعد بين صفين من صفوف المذرات (d) من قياس زاوية إنحراف أشعة X ومن معرفة طول موجة الأشعة λ.

مثال: ما هو التباعد بين صفوف الذرات في بلورة كلور البوتاسيوم إذا علمت أن أشعة X بطول موجة $\lambda = 1.54 \times 10^{-8}\ Cm$ تعطي طيفاً مخروطياً بزاوية قدرها $\theta = 14.38$ درجة من أجل $n = 1$.

نعوض في العلاقة:

$$d = \frac{n\ \lambda}{2\ sin\theta} = \frac{1.54 \times 10^{-8}}{2\ sin\ 14.38} = 3.1 \times 10^{-8}\ Cm$$

لأشعة X دور كبير في دراسة بنية المعادن والعديد من الأجسام ذات البنية البلورية الشاردية، وساعد ذلك على معرفة كيفية توضع الذرات وقياس المسافة بينها.

13-3-6 التفريق اللوني □ الكروماتوغرافيا Chromatography:

أصبحت طرق التحليل الكروماتوغرافية من أهم الطرق الحديثة لما تتمتع به من قدرة على الكشف عن مختلف المواد ولو كانت بكميات صغيرة جداً وممزوجة مع بعضها. فيمكن مثلاً معرفة مكونات قطرة واحدة مؤلفة من مزيج من عشرات المركبات العضوية باستخدام طرق التحليل الكروماتوغرافية. قامت كل طرق التحليل الكروماتوغرافي على المبدأ التالي: عندما يوضع مزيج من مادتين A و B على سطح جسم صلب تنشأ قوى إدمصاص (تجاذب على السطح) بين كل مادة والسطح الصلب، تختلف قوى الادمصاص من مادة إلى أخرى. إذا مر محلول على المادتين فستنجرف المادتان مع المحلول بسرعات مختلفة اعتماداً على قوى الإدمصاص وعلى قوى تجاذب أو انحلال كل مادة في المزيج مع الماء. والنتيجة النهائية هي إنفصال المادتين A و B عن بعضهما حيث تقطع كل مادة مسافة تختلف عن الأخرى. إذا كانت لدينا مادة مجهولة وقطعت المسافة نفسهاالتي قطعتها المادة A في الشروط نفسها فإن المادة المجهولة هي A. قامت على هذا المبدأ عدة طرق للتحليل من أهمها الكروماتوغرافيا السائلة ذات الضغط العالي (HPLC). يتألف الجهاز من أنبوب زجاجي يحوي أجساماً صلبة تشبه القطع السيراميكية ويمر في الأنبوب سائل فائق

النقاوة بسرعة ثابتة. تحقن المادة المجهولة في بداية الأنبوب وتسير مع السائل وتعاني من إدمصاص على السطح ثم إقتلاع سببه الجرف بالسائل ثم ادمصاص ثم جرف وهكذا تنفصل المادة المزيج إلى مكوناتها وتصل كل مادة إلى نهاية الأنبوب بأزمان مختلفة. يمكن التعرف على كل مادة من معرفة زمن بقائها في الأنبوب. ويتم التعرف على وصول كل مادة إلى مخرج الأنبوب باستخدام كواشف حساسة جداً بعضها يعتمد على التغير في قرينة إنكسار السائل بسبب وجود مادة فيه فيعطي إشارة تتناسب مع مقدار التغير في قرينة الإنكسار أي مع كمية المادة وتحول هذه الإشارة إلى راسم يرسم خطاً بيانياً من أجل كل مادة.

جدول المصطلحات باللغة الإنكليزية

المقابل باللغة العربية	المصطلح باللغة الإنكليزية
فترة (مرحلة) التسارع	Acceleration
حمض	Acid
سلسلة النشاط الكيميائي	Activity Series
المعادن القلوية	Alkalis
شاردة سالبة	Anion
مصعد	Anode
إسفلت	Asphalt (Bitumen)
ذرة	Atom
الكتلة الذرية	Atomic mass
العدد الذري	Atomic number
طاقة التذرية (تحويل الجزيء إلى ذرات)	Atomization energy
أساس	Base
طاقة الرابطة	Bond energy
درجة الغليان	Boiling Point (B.P)
حديد الصب (حديد الزهر)	Cast iron
مهبط	Cathode
إضافات كيميائية (تضاف للإسمنت أثناء صنعه)	Chemical additives
إضافات كيميائية (تضاف للخلطات الإسمنتية)	Chemical admixtures
رابطة كيميائية	Chemical bond
التفريق اللوني (الكروماتوغرافيا)	Chromatography

Clinker	كلينكر
Combustion	احتراق
Compound	مركب
Compressive Strength	مقاومة الضغط
Concentration	التركيز
Control Sample	عينة مقارنة (شاهد)
Coordinate bond	رابطة تساندية
Covalent bond	رابطة مشتركة
Curing agents	مواد مساعدة على الإنضاج والرعاية
Decomposition	تفكك
Diamagnetic	لا مغناطيسي (غير قابل للمغنطة)
Dry Shrinkage	التقلص بفعل الجفاف
Ductility	المرونة
Electrochemistry	الكيمياء الكهربائية
Electrolysis	التحلل بالتيار الكهربائي
Electrolytic Cell	خلية تحلل كهربائي
Electromagnetic radiation	الإشعاع الكهرطيسي
Electronegativity	الكهرسلبية
Electron affinity	الإلفة الإلكترونية
Electrostatic force	قوة (التجاذب أو التدافع) الكهربائي الساكن
Element	عنصر كيميائي
Endothermic reaction	تفاعل ماص للحرارة
Energy	طاقة
Enthalpy	المحتوى الحراري

Exothermic reaction	تفاعل ناشر للحرارة
Flash Setting	الجمود السريع (لعجينة الإسمنت)
Frequency	التواتر
Galvanic Cell	خلية غلفانية
Giant atomic or molecular structure	البنية الذرية أو الجزيئية الضخمة
Giant ionic Structure	البنية الشاردية الضخمة
Giant metallic Structure	البنية المعدنية الضخمة
Hardness	القساوة
Heat Capacity	السعة الحرارية
Heat of fusion	حرارة الانصهار
Heat of reaction	حرارة التفاعل
Heat of Vaporization	حرارة التبخر
High-alumina Cement	الإسمنت عالي الألومين
Hydration reaction	تفاعل إماهة
Hydrogen bond	الرابطة الهيدروجينية
Hydrophilic	محب للماء (منحل بالماء)
Hydrophobic	كاره للماء (غير منحل بالماء)
Induction Period	مرحلة الخمول
Infra-red radiation	الإشعاع تحت الأحمر
Initial hydration Period	مرحلة التفاعل الأولي مع الماء
Ion	شاردة
Ionic bond	رابطة شاردية
Ionisation energy	طاقة التشرد
Isotopes	النظائر
Kinetic energy	الطاقة الحركية

Lattice energy	الطاقة الشبكية
Lime Stones	أحجار كلسية
Linear molecules	جزيئات خطية (مستقيمة)
Liquid	سائل
Lone-Pair of electrons	زوج منفرد من الإلكترونات
Malleability	قابلة السحب والطرق
Magnetic field	حقل مغناطيسي
Magnetic quantum number (m_l)	العدد الكمي المغناطيسي
Mass Spectrometry	مقياس الطيف الكتلوي
Material Structure	بنية المادة
Melting Point (m.p)	درجة الانصهار
Metal	معدن
Metallic bound	رابطة معدنية
Metalloid	شبه معدن
Molality	التركيز الجزيئي الوزني
Molarity	التركيز الجزيئي الحجمي
Mole (mol)	جزيئة غرامية
Molecule	جزيئة
Monomer	جزيء وحيد الحد
Neutron	نترون
Nucleus	نواة
Non-metal	لا معدن
Non-Polar	لا قطبي
Normal Conditions	الشروط النظامية
Nuclear magnetic resonance (NMR)	الطنين المغناطيسي النووي

Octahedral molecule	جزيئة مثمنة الوجوه
Oil-Well Cement	إسمنت آبار النفط
Orbital	مدار (محط)
Osmotic pressure	الضغط الحلولي
Paramagnetic	قابل للمغنطة
Pauli exclusion principle	مبدأ الاستبعاد لباولي
Periodic table	الجدول الدوري
Phase diagram	مخطط الأطوار
Pig-iron	الحديد الخنزيري
Planar triangular molecules	جزيئات مثلثية مستوية
Plasticizers	ملدنات
Polar molecules	جزيئات قطبية
Polymer	متضاعف الحدود (بوليمير)
Polymerization	تفاعل التضاعف (بلمرة)
Portland Cement	الإسمنت البورتلاندي
Potential energy	الطاقة الكامنة
Precipitate	راسب
Principal quantum number (n)	العدد الكمي الرئيسي
Proton	بروتون
Pumping aids	مواد مساعدة للضخ
Quantum	الكم
Quantum numbers	الأعداد الكمية
Radioactivity	النشاط الإشعاعي
Rapid hardning portland cement	إسمنت بورتلاندي سريع التصلب
Redox - reaction	تفاعل أكسدة وإرجاع

Reduction	إرجاع
Resonance	طنين
Retarders	مواد مؤخرة (لتصلب الإسمنت)
Sand stones	أحجار رملية
Secondary quantum number (λ)	العدد الكمي الثانوي
Shell	طبقة (إلكترونية)
Solubility	الانحلالية
Slump	هبوط المخروط
Solute	منحل (مادة منحلة)
Solution	محلول (مزيج من محل + منحل)
Solvent	محل
Solubility production constant (k_{sp})	ثابت جداء الانحلال
Specific heat	الحرارة النوعية
Spectroscopy	المطيافية
Spin	اللف الذاتي
Stainless steel	الفولاذ المقاوم للصدأ
Standard Conditions	الشروط القياسية
Standard Potential	الكمون القياسي
Steel	فولاذ
Super Plasticizers	مواد ملدنة عالية الفعالية
Tensile Strength	قوة الشد
Tetrahedral molecules	جزيئات رباعية الوجوه
Thermal craking	تشقق حراري
Thermo chemistry	كيمياء حرارية
Thermoplastic	بلاستيك حراري (يلين بالتسخين)

Thermosetting Plastic	بلاستيك متطلب حرارياً (لا يلين بالتسخين)
Transition elements	العناصر الانتقالية
Trigonal bipyramidal molecules	جزيئات مثلثية هرمية مضاعفة
U.V – Visible spectroscopy	المطياف(في المجال) الفوق بنفسجي المرئي
Vapor pressure	ضغط البخار
Water hardness	قساوة الماء
Water- proofing	مواد مانعة لرشح المياه
Water-reducer	مخفض لنسبة الماء
Work ability	قابلية التشغيل
X- Ray diffraction	انعراج الأشعة السينية

جدول العناصر المعروفة وكتلها الذرية النسبية

العدد الذري	العنصر	رمزه	كتلته الذرية	العدد الذري	العنصر	رمزه	كتلته الذرية
1	الهيدروجين	H	1.00797	52	التللوريوم	Te	127.60
2	الهليوم	He	4.2226	53	اليود	I	126.9044
3	الليتيوم	Li	6.939	54	الكزينون	Xe	131.30
4	البريليوم	Be	9.0133	55	السيزيوم	Cs	132.905
5	البور	B	10.811	56	الباريوم	Ba	137.43
6	الكربون	C	12.01115	57	اللانتانيوم[2]	La	138.91
7	الآزوت	N	14.0067	58	السيريوم	Ce	140.12
8	الأوكسجين	O	15.9994	59	البرازيوديوم	Pr	140.907
9	الفلور	F	18.9984	60	النيوديوم	Nd	144.24
10	النيون	Ne	20.183	61	البرومسيوم	Pm	145
11	الصوديوم	Na	22.9898	62	الساماريوم	Sm	150.35
12	المغنزيوم	Mg	24.312	63	الأوربيوم	Eu	151.96
13	الألمنيوم	Al	26.9815	64	الغادولينيوم	Gd	157.25
14	السيليسيوم	Si	28.086	65	التربيوم	Tb	158.924
15	الفسفور	P	30.9738	66	الديسيروزيوم	Dy	162.50
16	الكبريت	S	32.064	67	الهولميوم	Ho	164.930
17	الكلور	Cl	35.453	68	الإربيوم	Er	167.26
18	الأرغون	Ar	39.948	69	التوليوم	Tm	168.934
19	البوتاسيوم	K	39.102	70	الأيتربيوم	Yb	173.04
20	الكلسيوم	Ca	40.08	71	اللوتسيوم	Lu	174.97
21	السكانديوم	Sc	44.965	72	الهافنيوم	Hf	178.94
22	التيتانيوم	Ti	47.90	73	التانتاليوم	Ta	180.948
23	الفاناديوم	V	50.952	74	التنغستن	W	183.85
24	الكروم	Cr	51.996	75	الرينيوم	Re	186.2

190.2	Os	الأوسميوم	76	54.9380	Mn	المنغنير	25
192.2	Ir	الايريديوم	77	55.847	Fe	الحديد	26
195.09	Pt	البلاتين	78	58.9332	Co	الكوبالت	27
106.967	Au	الذهب	79	58.71	Ni	النيكل	28
200.59	Hg	الزئبق	80	63.54	Cu	النحاس	29
204.37	Tl	التاليوم	81	65.37	Zn	الزنك	30
207.19	Pb	الرصاص	82	69.72	Ga	الغاليوم	31
208.980	Bi	البيزموت	83	72.59	Ge	الجرمانيوم	32
210	Po	البولونيوم	84	74.9216	As	الزرنيخ	33
210	At	الأستاتيوم	85	78.96	Se	السانيوم	34
222	Rn	الرادون	86	79.909	Br	البروم	35
223	Fr	الفرانسيوم	87	83.30	Kr	الكريبتون	36
226.05	Ra	الراديوم	88	85.47	Rb	الروبيديوم	37
227	Ac	الأكتينيوم	89	87.62	Sr	السترونسيوم	38
232.038	Th	الثوريوم	90	88.905	Y	الايتريوم	39
231	Pa	البروتاكتينيوم	91	91.22	Zr	الزيركونيوم	40
238.03	U	الأورانيوم	92	92.906	Nb	النيوبيوم	41
237	Np	النبتونيوم	93	95.94	Mo	الموليبدن	42
242	Pu	البلوتونيوم	94	99	Tc	التكنسيوم	43
243	Am	الأمريسيوم	95	101.07	Ru	الروتنيوم	44
247	Cm	الكوريوم	96	102.905	Rh	الروديوم	45
247	Bk	البركليوم	97	106.4	Pd	البالاديوم	46
249	Cf	الكاليفورنيوم	98	107.87	Ag	الفضة	47
154	Es	الأينشتانيوم	99	112.40	Cd	الكاديوم	48
253	Fm	الفرميوم	100	114.82	In	الإنديوم	49
256	Md	المندلفيوم	101	118.69	Sn	القصدير	50
254	No	النوبليوم	102	121.75	Sb	الأنتيموان	51
257	Lw	اللورانسيوم	103				

جدول بقيم بعض الثوابت

عدد آفوكادرو	6.0225×10^{23}	لكل مول
شحنة الإلكترون	1.6021×10^{-19}	كولون
كتلة الإلكترون	9.1091×10^{-28}	غرام
كتلة البروتون	1.67252×10^{-24}	غرام
كتلة النترون	1.67482×10^{-24}	غرام
ثابت بلانك h	6.6256×10^{-34}	جول ثانية
ثابت رايدبرغ R	1.09737×10^{5}	سم-1
سرعة الضوء	2.99792×10^{10}	سم/ثا
ثابت فاراداي F	9.6487×10^{4}	كولون/مول
ثابت الغاز R	8.2058×10^{-2}	$\frac{\text{ليتر . جو}}{\text{مول . درجة}}$
ثابت الغاز R	8.314	جول/مول درجة
حجم الجزيئة الغرامية بالشروط النظامية	22.4136	ليتر
الأنغستروم A^o يساوي	10^{-10}	متر
الضغط الجوي= 1 جو =	760 ملم زئبق	14.696 psi -
1 حريرة =	4.184×10^{7}	ارغة
1 إلكترون فولط =	23.061	كيلة حريرة/مول

المحتويـــات

مقدمـــة...	11
الفصل الأول: *بنية الذرات والنظرية الذرية*	13
1-1- تمهيد	13
1-2- طيف الهيدروجين وسلسلة بالمر	15
1-3- فرضيات بور	15
1-4- تطورات متلاحقة للنظرية الذرية	17
1-5- اكتشاف النترونات	18
1-6- واحدة الكتل الذرية	19
1-7- الكتلة الذرية والعدد الذري	20
1-8- النظائر	21
1-9- النشاط الإشعاعي	23
1-10- عمر نصف المادة المشعة	24
1-11- تطبيقات النشاط الإشعاعي	25
1-12- الأعداد الكمية	26
1-13- طاقة التشرد	29
1-14- الألفة الإلكترونية	32
1-15- الكهرسلبية	32
1-16- صور الكثافة الإلكترونية	32
الفصل الثاني: *الروابط الكيميائية وبنية المواد*	35
2-1- تمهيد	35
2-2- الروابط الكيميائية	35
2-3- أشكال الجزيئات	41

2–4– الروابط بين الجزيئات 44
2–5– بنية المواد 49
الفصل الثالث: *الكيمياء الحرارية والطاق /الترموديناميك* 57
3-1- المحتوى الحراري/ الانتالبي 57
3-2- قانون هس 59
3-3- حساب الانتالبي في تفاعلات المواد ذات الروابط المشتركة 60
3-4- تغير الانتالبي وثبات المركبات 61
3-5- تغير المحتوى الحراري والمركبات الشاردية 62
3-6- الحرارة النوعية 63
3-7- السعة الحرارية 64
3-8- الترموديناميك 65
3-9- الانتروبي والتفاعلات التلقائية 68
3-10- القانون الثاني في الترموديناميك 70
3-11- طاقة جيبس الحرة 70
3-12- التفاعلات التلقائية 72
3-13- طاقة جيبس الحرة وطاقة التنشيط 72
3-14- طاقة جيبس الحرة والتفاعلات المتوازنة 73
3-15- طاقة تشكل جيبس الحرة القياسية أسئلة ومسائل. 74
الفصل الرابع: *الكيمياء الكهربائية* 79
4–1– خلايا التحليل الكهربائي 79
4–2– تطبيقات التحليل الكهربائي 82
4–3– الخلايا الغلفانية 83
4–4– كمون الخلايا وطاقة جيبس 89
4–5– كمون الخلايا وثابت توازن التفاعل 90

4-6- كمون الخلايا وتراكيز المحاليل 90

الفصل الخامس: *الماء ومحاليل الحموض والأسس والأملاح* 95

5-1- الماء 95

5-2- الصفات الفيزيائية للماء 96

5-3- الصفات الكيميائية للماء 97

5-4- تفاعل الماء مع العناصر 97

5-5- تفاعل الماء مع المركبات 98

5-6- قساوة الماء 101

5-7- محاليل الحموض والأسس والأملاح 106

5-8- معايرة الحموض والأسس والأملاح 114

الفصل السادس: *المحاليل وتوازن الأطوار* 119

6-1- المحاليل 119

6-2- تأثير وجود مادة منحلة على ضغط بخار محلول 125

6-3- المحاليل غير المثالية 126

6-4- الاستخلاص بالمذيبات 127

6-5- انخفاض درجة التجمد وارتفاع درجة الغليان 128

6-6- الضغط الحلولي 130

6-7- التوازن بين الأطوار. 130

الفصل السابع: *المعـــادن* 139

7-1- المعادن وجودها وأنواعها 139

7-2- السلسلة الكهركيميائية 140

7-3- الصفات العامة للمعادن 140

7-4- تعدين المعادن 148

7-5- تآكل المعادن 158

7-6- طرق حماية المعادن من التآكل 161

7-7- تآكل فولاذ التسليح في الخرسانة وطرق حمايته. 163

الفصل الثامن: *المواد البنائية* 167

8-1- الفحم وبعض مركباته البنائية 167

8-2- السيليكون وبعض مركباته البنائية 177

8-3- أحجار البناء الطبيعية 184

8-4- المواد الرابطة الكلسية والجصية. 187

الفصل التاسع: *الاسمنت البورتلاندي* 191

9-1- تعريف الإسمنت البورتلاندي 191

9-2- المواد الرابطة القديمة والحديثة 191

9-3- صناعة الاسمنت البورتلاندي 193

9-4- التركيب الكيميائي للاسمنت البورتلاندي 201

9-5- الصفات العامة لمكونات الاسمنت 204

9-6- التنبؤ بالصفات العامة للاسمنت 209

9-7- التركيب الكيميائي للاسمنت و علاقات بوغ. 212

الفصل العاشر: *تفاعلات الماء مع مكونات الاسمنت* 217

10-1- تفاعلات الإماهة 217

10-2- تفاعل إماهة C_2S 226

10-3- تفاعل إماهة C_3A 227

10-4- تفاعل إماهة C_4AF 229

10-5- تفاعل إماهة الاسمنت والعوامل المؤثرة فيه 229

الفصل الحادي عشر: *آلية تصلب الاسمنت البورتلاندي* 235

11-1- نواتج تفاعلات إماهة مكونات الاسمنت 235

11-2- آلية عملية التصلب 238

11-3- تحديد درجة تفاعل الاسمنت 240

11-4- نسبة الماء إلى الاسمنت عند تحضير الخلطة. 242

11-5- تغير حجم عجينة الاسمنت بسبب تفاعلات الإماهة 248

11-6- التقلص بفعل الجفاف 249

11-7- التآكل الكيميائي للخرسانة 250

11-8- المواد المسببة للتمدد والانتفاخ. 254

الفصل الثاني عشر: *الاضافات الكيميائية للخلطات الخرسانية* 257

12-1- أهمية الاضافات وأسباب استعمالها 257

12-2- الملدنات ومخفضات نسبة الماء. 260

12-3- المواد المؤخرة للتصلب 264

12-4- مسرعات التصلب 267

12-5- المواد المانعة لرشح المياه 269

12-6- المواد المساعدة على الإنضاج 271

12-7- مساعدات الضخ 272

12-8- الإسمنت المخلوط 272

12-9- أنواع أخرى من الإسمنت 276

الفصل الثالث عشر: *أجهزة التحليل والقياسات الحديثة* 281

13-1- مقدمة. 281

13-2- المطيافية 281

13-3- تطبيقات المطيافية 282

13-4- جدول المصطلحات باللغة الإنكليزية 293

13-5- جدول الثوابت 300
13-6- جدول العناصر المعروفة وكتلها الذرية 301
13-7- الجدول الدوري 303
13-8- المراجع الأجنبية 304

المراجـــع الأجنبية

1- "Chemistry": Matter and its Changes, J.Brady, J.Russell, and J. Holum . John Wiley & Sons, Inc (2000).
2- "Chemistry", A. Wibraham, D. Stealey, and M. Mattam Addison – Wesley publishing comp. Fourth Edition (1997).
3- "Concrete", J. Young, and S. Mindess, Prentice-Hall Inc. (1981).
4- "Properties of Concrete", A. Neville, pitman publishingm Third Edition (1981).
5- "Chemistry, Aconceptual Approoch", Mortimer, D. Van Nostrand Company Forth Edition, (1979).

المراجـــع العربية

1- الكيميـاء المتقدمـة الفيزيائيـة والصـناعية، ترجمـة د. توفيـق ياسـين، منشورات المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر (2000).

2- الصـناعات اللاعضـوية، د. أحمـد الحـاج سـعيد، د. أحمـد الشـلاح، منشورات جامعة دمشق (1982).

3- الكيمياء للمهندسين، د. هاني طالب، منشورات جامعة دمشق (1998).

المدقق اللغوي: **د. خالد حلبوني**

حقوق الطبع والترجمة والنشر محفوظة لمديرية الكتب والمطبوعات