الكيميـــــاء

لطلاب السنة الأولى التحضيرية للكليات الطبية

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الجمهورية العربية السورية
وزارة التعليم العالي

وزارة التعليم العالي
MINISTRY OF HIGHER EDUCATION

الكيميـــــاء

لطلاب السنة الأولى التحضيرية للكليات الطبية

إعداد

د. عبد الحليم منصور - جامعة دمشق - كلية العلوم

د. حسن كلّاوي - جامعة دمشق - كلية العلوم

د. فاروق قنديل - جامعة دمشق - كلية العلوم

د. هاني طالب - جامعة دمشق - كلية الهندسة المدنية

د. عبد الوهاب علاف - هيئة الطاقة الذرية

د. يمن أتاسي - مركز البحوث العلمية - المعهد العالي

د. لمى يوسف - جامعة دمشق - كلية الصيدلة

لجنة المتابعة والتدقيق وإخراج الكتاب

د. فرانسوا قره بت - جامعة دمشق - كلية العلوم

د. نبيل نادر قوشجي - جامعة دمشق - كلية طب الأسنان

وقل رب زدني علما
Damascus University

المحتويات

المقدمة iv

1 المولات والمعادلات 1
1.1 مقدمة 1
2.1 كتل الذرات والجزيئات 1
3.1 الكتل الذرية النسبية الدقيقة 2
4.1 كمية المادة 4
5.1 حسابات المول الكتل المتفاعلة 6
6.1 الصيغ الكيميائية والمعادلات الكيميائية 10
7.1 المحاليل والتركيز 15
8.1 الحسابات المتعلقة بحجوم الغازات 19

2 البنية الذرية 25
1.2 العناصر والذرات 25
2.2 داخل الذرة 25
3.2 عدد النيوكليونات 28
4.2 ما عدد البروتونات والنترونات والإلكترونات؟ 29

3 الالكترونات في الذرات 33
1.3 البنية الإلكترونية البسيطة 33
1.3 دلائل البنية الذرية 34
3.3 الطبقات الفرعية والمدارات الذرية 37
4.3 التشكيلات الإلكترونية 39
5.3 طرز تغيرات طاقات التأين في الجدول الدوري 42

4 الربط الكيميائي 49
1.4 مقدمة: أنواع الربط الكيميائي 49
2.4 الارتباط الأيوني 50
3.4 الربط المشترك 52
4.4 أشكال الجزيئات 56
5.4 الربط المعدني (الفلزي) 60
6.4 القوى بين الجزيئية 61
7.4 الربط و الخواص الفيزيائية 69

5 حالات المادة 75
1.5 حالات المادة 75
2.5 الحال الغازية 76
3.5 الحال السائلة 80
4.5 الحال الصلبة 81
5.5 السيراميك 86
6.5 الحفاظ على المواد 87

6 تغيرات الانتالبية 93
1.6 مدخل: تغيرات الطاقة 93
2.6 ماهي تغيرات الانتالبية؟ 93
3.6 تغيرات الانتالبية المعياري 95
4.6 قياس تغيرات الانتالبية 97
5.6 قانون هس 101

7 تفاعلات الريدوكس (أكسدة/إرجاع) والتحلل الكهربائي 111
1.7 ما هو تفاعل الأكسدة/الإرجاع؟ 111
2.7 تفاعلات الأكسدة/الإرجاع وانتقال الإلكترونات 112
3.7 أرقام الأكسدة 113
4.7 التحلل الكهربائي 118

8 التوازن 128
1.8 التفاعلات العكوسة والتوازن 128
2.8 تغيّر وضعية التوازن 131
3.8 عبارات التوازن وثابتته K_c 135
4.8 التوازن في التفاعلات الغازية ثابتة التوازن K_p 139
5.8 التوازن في الصناعة الكيميائية 142
6.8 التوازن الحمضي - القاعدي 143

9 سرعات التفاعل 154
1.9 مقدمة في حركية التفاعل 154
2.9 تأثير التركيز في سرعة التفاعل 156
3.9 تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعل 156
4.9 الحفز 157

10 الدورية 161
1.10 مقدمة - بنية الجدول الدوري 161
2.10 دورية الخواص الفيزيائية 163
3.10 دورية الخواص الكيميائية 167
4.10 أكاسيد عناصر الدور 3 168
5.10 كلوريدات عناصر الدور 3 171

11 النتروجين والكبريت 176

1.11 غاز النتروجين 176
2.11 الأمونيا ومركبات الأمونيوم 177
3.11 الكبريت وأكاسيده 181
4.11 حمض الكبريت 183

12 مقدمة في الكيمياء العضوية 187

1.12 مقدمة 187
2.12 تمثيل الجزئيات العضوية 188
3.12 الزمر الوظيفية 190
4.12 تسمية المركبات العضوية 191
5.12 الربط في الجزيئات العضوية 192
6.12 التصاوُغ البنيوي 193
7.12 التصاوُغ الفراغي 194
8.12 آليات التفاعلات العضوية 195
9.12 أنماط التفاعلات العضوية 197

13 الهدروكربونات 200

1.13 مقدمة: الألكانات 200
2.13 مصادر الألكانات 201
3.13 تفاعلات الألكانات 202
4.13 الألكينات 206
5.13 تفاعلات الإضافة في الألكينات 207

14 هالوجينات الألكانات 216

1.14 المقدمة 216
2.14 تفاعلات الاستبدال النكليوفيلي 216
3.14 آلية الاستبدال النكليوفيلي في هالوجين الألكانات 218
4.14 تفاعلات الحذف 220
5.14 استعمالات هالوجينات الألكانات 220

15 الأغوال و الإسترات 223

1.15 مقدمة - الأغوال 223
2.15 تفاعلات الأغوال 223

16 المركبات الكربونيلية 231

1.16 مقدمة - الألدهيدات والكيتونات 231
2.16 تحضير الألدهيدات والكيتونات 232
3.16 إرجاع الألدهيدات والكيتونات 233
4.16 الإضافة النكليوفيلية مع HCN 233
5.16 اختبار الألدهيدات والكيتونات 234

17 التوازن الأيوني 239

1.17 المدخل 239
2.17 حساب قيمة الـ pH 240
3.17 الحموض الضعيفة وثابتة تفكك الحمض K_a 242
4.17 المشعرات والمعايرات الحمضية-القاعدية 245
5.17 المحاليل الدارئة 249
6.17 التوازن والذوبانية 253

18 حركية التفاعلات 261

1.18 مقدمة 261
2.18 سرعة التفاعل 261
3.18 معادلات السرعة 266
4.18 ما مرتبة التفاعل؟ 268
5.18 الحسابات المتضمنة k ثابت السرعة 271
6.18 استنتاج مرتبة التفاعل من المعطيات التجريبية 272
7.18 الحركية وآلية التفاعل 275
8.18 الحفازات 278

19 العناصر الانتقالية 289

1.19 ما هو العنصر الإنتقالي؟ 289
2.19 الخواص الفيزيائية للعناصر الانتقالية 291
3.19 تفاعلات الأكسدة والإرجاع 292
4.19 الروابط وتشكل المعقد 294

20 البنزين و مركباته 301

1.20 مقدمة عن البنزين 301
2.20 تفاعلات الأرينات 303
3.20 الفينول 306
4.20 تفاعلات الفينول 307

21 الحموض الكربوكسيلية والمشتقات الأسيلية 311

1.21 حموضة الحموض الكربوكسيلية 311
2.21 كلوريدات الأسيل 312
3.21 تفاعلات لتكوين ثلاثي - بود الميتان 315

22 مركبات الأزوت العضوية 317

1.22 الأمينات 317
2.22 الأميدات 320
3.22 الحموض الأمينية 321
4.22 البيتيدات والبروتينات 322

23 البلمرة 326

1.23 أنواع البلمرة 326
2.23 البولي أميدات 327
3.23 متعددات الإستر 328
4.23 استنتاجات حول البوليميرات 329

24 كيمياء الحياة 334

1.24 مقدّمة 334
2.24 إعادة التعريف بالحموض الأمينيّة والبروتينات 335
3.24 بنية البروتينات 337
4.24 الإنزيمات 340
5.24 العوامل المؤثّرة على فعّالية الإنزيم 346
6.24 الحموض النّوويّة 348
7.24 اصطناع البروتينات 352
8.24 الطّفرات الجينيّة 357
9.24 انتقالات الطّاقة في التّفاعلات الكيميائيّة الحيويّة 359
10.24 المعادن في الأنظمة البيولوجيّة 361

25 التّصميم والمواد 374

1.25 تصميم أدوية طبيّة جديدة 374
2.25 تصميم البلمرات 379
3.25 التّقانة النّانويّة 382
4.25 محاربة التّلوّث 384
5.25 "الكيمياء الخضراء" 386

وقل رب زدني علما
Damascus University

1 المولات والمعادلات

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- تعريف المصطلحات: الكتلة الذرية النسبية، والكتلة النظيرية النسبية، والكتلة الجزيئية النسبية، وكتلة الصيغة النسبية استناداً على سلّم .
- تحليل أطياف الكتلة بدلالة وفرة النظائر (لا لزوم لمعرفة عمل مطياف الكتلة)
- حساب الكتلة الذرية النسبية بعد معرفة الوفرة النسبية للنظائر أو طيفها الكتلي.
- تعريف مصطلح المول بدلالة ثابت أفوكادرو.
- تعريف مصطلحي الصيغة الجزيئية والصيغة التجريبية.
- كتابة الصيغ التجريبية والجزيئية باستعمال معطيات الاحتراق أو التركيب الكتلي.
- كتابة المعادلات الموزونة وإنشاؤها.
- إنجاز الحسابات -بما فيها استعمال مفهوم المول- التي تتعلق بـ
  - الكتل المتفاعلة (انطلاقاً من الصيغ والمعادلات)
  - حجوم الغازات (مثال عند حرق الهدروكربونات)
  - حجوم المحاليل وتراكيزها
- إنجاز الحسابات مع الأخذ بعين الاعتبار عدد الأرقام المعنوية المعطاة أو المطلوبة في السؤال
- استنتاج العلاقات الستوكيومترية من الحسابات المتعلقة بالكتل المتفاعلة، وحجوم الغازات وحجوم المحاليل وتراكيزها.

1.1 مقدمة

كان البشر لآلاف السنين يستخلصون المواد بتسخين الصخور وتقطير عصائر النبات. وقد تعلم الكيميائيون خلال القرنين المنصرمين المزيد عن كيفية الحصول على المواد من الصخور والهواء والبحر والنباتات. كما اكتشفوا أيضاً الشروط المناسبة لهذه المواد للتفاعل فيما بينها لصنع مواد جديدة مثل الأصبغة، واللدائن، والأدوية. عند صنع مادة جديدة، من المهم مزج المواد المتفاعلة وفق النسب المناسبة للتأكّد أنّ أياً منها لن يُهدر. لتحقيق ذلك يلزمنا معرفة الكتل النسبية للذرات والجزيئات وكيفية استعمالها في الحسابات الكيميائية.



الشكل 1.1 المعايرة هي طريقة مستعملة لإيجاد كمية مادة معينة في محلول.

2.1 كتل الذرات والجزيئات

الكتلة الذرية النسبية A_r

لذرات العناصر المختلفة كتل مختلفة. وعند القيام بالحسابات الكيميائية، يلزمنا معرفة مدى ثقل ذرة مقارنة بأخرى. إن كتلة ذرة وحيدة هي من الصغر بحيث يستحيل وزنها مباشرة. للتغلب على هذه المشكلة، يلزمنا وزن الكثير من الذرات ثم نقارن هذه الكتلة بكتلة العدد نفسه من ذرات «معيارية». لقد اختار العلماء استعمال النظير كربون12- معياراً.

لقد أُعطي كتلة تعادل بالضبط 12 واحدة. ويجري إيجاد كتلة الذرات الأخرى بمقارنة كتلها بكتلة ذرات الكربون-12. وتُسمى هذه الكتلة بالكتلة الذرية النسبية A_r

الكتلة الذرية النسبية هي الكتلة الوسطية الموزونة للذرات الموجودة طبيعياً لعنصر على سلم يكون فيه لذرة الكربون-12 كتلة تعادل بالضبط 12 واحدة.

ينتج من هذا أنّ

A_r [العنصر Y] =

$$\frac{12 \times \text{الكتلة الوسطية لذرة واحدة من العنصر } Y}{\text{كتلة ذرة واحدة من الكربون} - 12}$$

نستعمل الكتلة الوسطية لذرة من عنصر بعينه لأنّ معظم العناصر هي مزائج للعديد من النظائر. على سبيل المثال. الكتلة الذرية النسبية الدقيقة A_r للهدروجين هي 1.0079. وهي قيمة قريبة جداً من الواحد ومعظم الجداول الدورية تعطي A_r للهدروجين على أنها 1.0. غير أنّ لبعض عناصر الجدول الدوري قيماً ليست أعداداً صحيحة. فمثلاً A_r للكلور هي 35.5. وذلك لأنّ للكلور نظيرين. في عينة من الكلور يشكل الكلور35- نحو ثلاثة أرباع ذرات الكلور ويشكّل الكلور37- نحو الربع.

الكتلة النظيرية النسبية

النظائر هي ذرات لها العدد ذاته من البروتونات ولكن بأعداد مختلفة من النترونات. تمثّل عدد النيوكليونات (العدد الكلي للنترونات والبروتونات في الذرة) بعدد مكتوب في أعلى ويسار رمز العنصر. مثلاً Ne^{20} . أو بعدد مكتوب بعد اسم العنصر أو رمزه. مثلاً النيون أو Ne-20.

نستعمل مصطلح الكتلة النظيرية النسبية للدلالة على كتلة نظير معين لعنصر على سلم يكون فيه للكربون-12 كتلة تعادل 12 واحدة بالضبط. فمثلاً. تكون الكتلة النظيرية النسبية للكربون-13 هي 13.00. فإذا كنا نعلم الوفرة الطبيعية لكل نظير عنصر ما والكتل النظيرية الموافقة. أمكننا حساب الكتلة الذرية النسبية للعنصر بدقة. ولإيجاد المعطيات اللازمة لذلك نستعمل جهازاً يسمى مطياف الكتلة.

الكتلة الجزيئية النسبية M_r

إنّ الكتلة الجزيئية النسبية لمركب M_r هي الكتلة النسبية لجزيء واحد من المركب على سلّم يكون فيه للنظير كربون-12 كتلة قدرها 12 واحدة تماماً. نحصل على الكتلة الجزيئية النسبية بجمع الكتل الذرية النسبية لكل الذرات الموجودة في الجزيء.

مثلاً. الميتان:

الصيغة:	CH_4
الذرات الموجودة:	$1 \times C; 4 \times H$
اجمع قيم A_r:	$(1 \times A_r[C]) + (4 \times A_r[H])$
M_r للميتان:	$(1 \times 12.0) + (4 \times 1.0) = 16.0$

كتلة الصيغة النسبية

بالنسبة إلى المركبات الحاوية على أيونات نستعمل مفهوم كتلة الصيغة النسبية. ويجري حسابها بالطريقة نفسها المستعملة لحساب الكتلة الجزيئية النسبية. تُعطى أيضاً الرمز نفسه، M_r. مثلاً. في حال هدروكسيد المغنزيوم:

الصيغة	$Mg(OH)_2$
الأيونات الموجودة	$1 \times Mg^{2+}; 2 \times (OH^-)$
اجمع قيم A_r:	$(1 \times A_r[Mg]) + (2 \times (A_r[O] + A_r[H]))$
M_r لهدروكسيد المغنزيوم:	$(1 \times 24.3) + (2 \times (16.0 + 1.0))$ = 58.3

اختبر معلوماتك

1. استعمل الجدول الدوري لحساب الكتل النسبية للصيغ التالية:

a. كلوريد الكالسيوم، $CaCl_2$

b. كبريتات النحاس (II)، $CuSO_4$

c. كبريتات الأمونيوم، $(NH_4)_2SO_4$

d. نترات المغنزيوم - 6 - ماء، $Mg(NO_3)_2.6H_2O$

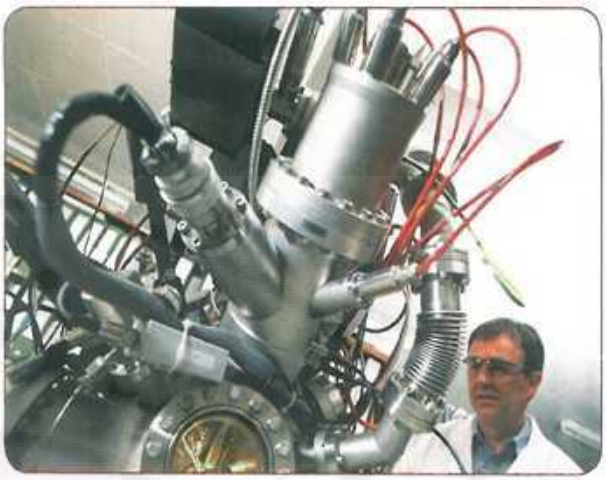
مساعدة: للسؤال d يلزمك حساب كتلة الماء بصورة منفصلة ثمّ تضيفها إلى M_r نترات المغنزيوم.

3.1 الكتل الذرية النسبية الدقيقة

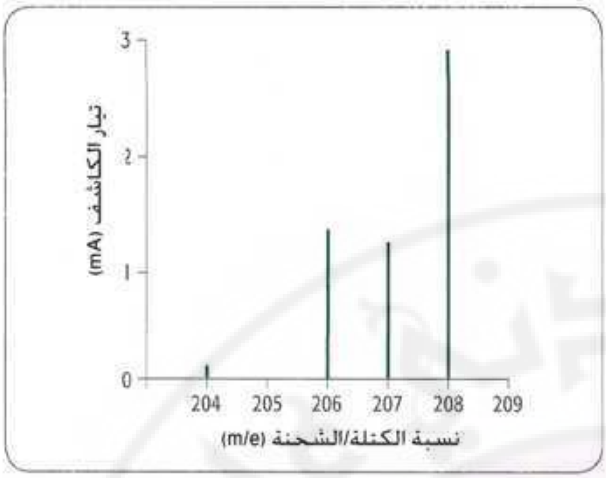
مطياف الكتلة

يستعمل مطياف الكتلة (الشكل 2.1) لقياس الكتلة لكل نظير موجود في عنصر ما. كما يقارن أيضاً الكميات المتوافرة من كل نظير-الوفرة النسبية. يظهر الشكل 3.1 مخططاً مبسطاً لمقياس الطيف. لا يُتوقع منك أن تعرف تفاصيل عمل مقياس الكتلة. ولكن من المفيد فهم كيفية الوصول إلى النتائج.

يجري تحويل ذرات العنصر في العينة المتبخرة إلى أيونات. ثمّ يصل تيار الأيونات إلى مكشاف بعد حرفها بحقل مغناطيسي قوي. وكلما ازدادت شدة الحقل المغناطيسي. كلما ازداد وصول أيونات النظائر الأكثر ثقلاً إلى المكشاف.



الشكل 2.1 مطياف الكتلة هو جهاز ضخم ومعقد



الشكل 4.1 طيف الكتلة لعينة الرصاص.



الشكل 3.1 مخطط مبسط لمطياف الكتلة.

الكتلة النظيرية	% الوفرة النسبية
204	2
206	24
207	22
208	52
المجموع	100

الجدول 1.1 المعطيات من الشكل 4.1.

للحقيقة

يمكن استعمال مطيافية الكتلة ذات المسبر المكروي الليزري للتحقق من أنّ مبيداً حشرياً قد التصق على سطح نبات محصود بعد أن جرى رشه به.

ويكون المكشاف موصولاً بحاسوب يُظهر طيف الكتلة الذي يبين الوفرة النسبية على المحور الشاقولي ونسبة كتلة الأيون إلى شحنته (m/e) على المحور الأفقي. يظهر الشكل 4.1 طيف كتلة نموذجي لعينة من الرصاص. كما يظهر في الجدول 1.1 كيف تفسّر المعطيات.

تعطي قيم m/e في حال الأيونات المشحونة إيجابياً شحنة فردية عددَ النيوكليونات في النظير الذي جرى كشفه. يبين الجدول 1.1 الخاص بالرصاص أن 52% من الرصاص هو من النظير ذي الكتلة النظيرية 208. والباقي هو من الرصاص-204 (2%) والرصاص-206 (24%) والرصاص-207 (22%).

تحديد A_r من أطياف الكتلة

تُستعمل المعطيات التي نحصل عليها من مطياف الكتلة لحساب الكتلة الذرية النسبية لعنصر بدقة بالغة. لحساب الكتلة الذرية النسبية نتبع الطريقة التالية:

- نضرب كل كتلة نظيرية بالنسبة المئوية لوفرتها.
- نجمع الأعداد الناتجة
- نقسم على 100.

نستعمل هذه الطريقة لحساب الكتلة الذرية النسبية للنيون من طيف كتلته الموضح في الشكل 5.1.

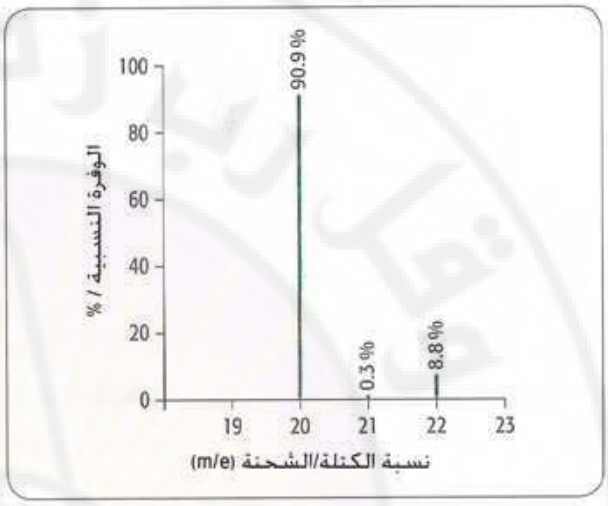
لطيف الكتلة الخاص بالنيون ثلاث قمم:

$(90.9\%)^{20}N$ ، $(0.3\%)^{21}N$ ، $(8.8\%)^{22}N$.

وتكون A_r للنيون هي:

$$A_r = \frac{(20.0\times 90.9)+(21.0\times 0.3)+(22.0\times 8.8)}{100} = 20.2$$

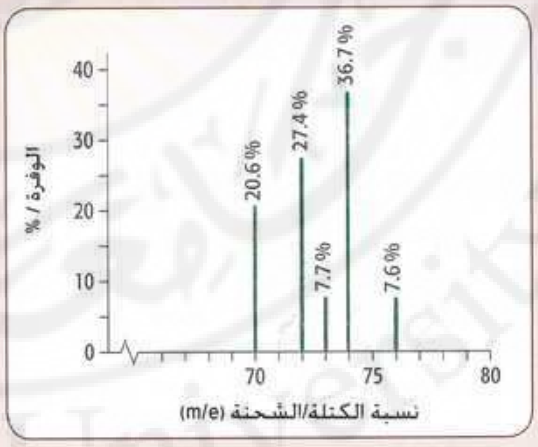
لاحظ أنّ هذا الجواب معطى بثلاثة أرقام معنوية. وهذا متوافق مع المعطيات المتوفرة.



الشكل 5.1 طيف الكتلة للنيون Ne.

اختبر معلوماتك

2 انظر إلى طيف الكتلة الخاص بالجرمانيوم Ge.



الشكل 6.1 طيف الكتلة للجرمانيوم Ge.

a. اكتب الصيغة النظيرية لنظير الجرمانيوم الأثقل.

b. استعمل النسبة المئوية لوفرة كل نظير لحساب الكتلة الذرية النسبية للجرمانيوم.

للحقيقة

يمكن لمطياف الكتلة العالي التفريق أن يعطي كتلاً نظيرية نسبية دقيقة جداً. مثلاً O^{16}=15.995 و S^{32}=31.972. و بستطيع الكيميائيون بفضل ذلك التمييز بين جزيئات مثل SO_2 و S_2 اللتين تبدوان أنّ لهما الكتلة الجزيئية النسبية ذاتها.

4.1 كمية المادة

المول وثابت أڤوكادرو

تُبيّن لنا صيغة مركب عدد ذرات كل عنصر الموجودة في الصيغة الواحدة أو الجزيء الواحد من هذا المركب. ففي الماء نعرف أنّ ذرتين من الهدروجين $(A_r = 1.0)$ تتحدان بذرة من الأكسجين $(A_r = 16.0)$. ولذلك فإنّ نسبة كتل ذرات الهدروجين إلى ذرات الأكسجين في جزيء الماء تساوي 2 : 16. ومهما يكن عدد جزيئات الماء تكون النسبة دوماً ذاتها. ولكن حتى وإن أخذنا كتلة 1000 ذرة. فهي من الصغر بحيث يصعب وزنها. علينا إذن أن نزيد العدد أكثر بكثير للوصول إلى كمية من المادة يسهل وزنها.

إنّ الكتلة الذرية النسبية أو الكتلة المولية النسبية لمادة مقاسة بالغرامات تُسمى مولاً من هذه المادة. أي أنّ مولاً من الصوديوم $(A_r = 23.0)$ يزن 23.0 g. ونكتب اختصار المول mol. ونعرّف المول بدلالة النظير الكربون-12 المعياري.

إن مولاً من مادة هو كمية من هذه المادة تضم العدد نفسه من جسيمات محددة (ذرات أو جزيئات أو أيونات) الذي تضمه ما مقداره تماماً 12 g من نظير الكربون12- من الذرات.

ونشير غالباً إلى كتلة مول من المادة على أنها الكتلة المولية (اختصاراً M). وواحدة الكتلة المولية هي $g.mol^{-1}$.

إنّ عدد الذرات في مول من الذرات كبير جداً، 6.02×10^{23} ذرة. ويسمى هذا العدد ثابت أڤوكادرو (أو عدد أڤوكادرو). ويُرمز له بـ L. يُطبّق ثابت أڤوكادرو على الذرات والجزيئات والأيونات والإلكترونات. وهكذا في 1 مول من الصوديوم يوجد 6.02×10^{23} من ذرات الصوديوم وفي 1 مول من كلوريد الصوديوم يوجد 6.02×10^{23} من أيونات الصوديوم و 6.02×10^{23} من أيونات الكلوريد.

من المهم في كل مرة أن نوضّح ماهية الجسيمات التي نشير إليها. فإذا قلنا فقط «مولات من الكلور»، فمن غير الواضح أنقصدُ ذرات الكلور أم جزيئات الكلور؟! إنّ مولاً من جزيئات الكلور Cl_2 يضمّ 6.02×10^{23} من جزيئات الكلور ولكنه يضمّ مثلي هذا العدد من ذرات الكلور لوجود ذرتين من الكلور في كل جزيء من الكلور.



الشكل 7.1 كان أميديو أڤوكادرو (1776-1856)، وهو عالم إيطالي أول من استنتج أن الحجوم المتساوية من الغازات تضم أعداداً متساوية من الجزيئات. ومع أنّ ثابت أڤوكادرو قد سمي باسمه، فقد قام علماء آخرون بحساب عدد الجسيمات الموجودة في مول واحد.

للحقيقة

يُعطى ثابت أڤوكادرو الرمز L، وهذا لأنّ قيمته قد حُسبت للمرة الأولى من قبل يوهان جوزيف لوشميدت Johann Joseph Loschmidt (1821-1895). كان لوشميدت أستاذاً في الكيمياء الفيزيائية في جامعة ڤينا.

المولات والكتلة

إنّ الوحدة الأساسية للكتلة في الجملة الدولية (SI) هي الكيلوغرام. ولكنه كتلة ضخمة للاستعمال في العمل المخبري الكيميائي. ولهذا يفضّل الكيميائيون استعمال الكتلة المولية النسبية أوكتلة الصيغة بالغرامات (1000g=1kg). يمكنك إيجاد عدد المولات من مادة باستعمال كتلة المادة والكتلة الذرية النسبية (A_r) أو الكتلة الجزيئية النسبية (M_r).

$$\text{عدد المولات (mol)} = \frac{\text{كتلة المادة بالغرامات (g)}}{\text{الكتلة المولية (g.mol}^{-1}\text{)}}$$

مثال محلول

ما عدد مولات كلوريد الصوديوم الموجودة في 117.0 g من كلوريد الصوديوم NaCl؟
(قيم A_r: $Na = 23.0$ ، $Cl = 35.5$)

الكتلة المولية لـ $NaCl$ =

$$35.5 + 23.0 = 58.5\,\text{g.mol}^{-1}$$

$$\text{عدد المولات (mol)} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الكتلة المولية}}$$

$$= \frac{117.0}{58.5}$$

$$= 2.0\ \text{mol}$$



الشكل 18. من اليسار إلى اليمين، مول واحد من كل من النحاس، والبروم، والكربون، والزئبق، والرصاص.

اختبر معلوماتك

1. a. استعمل قيم A_r $N = 14.0$ $Fe = 55.8$ $S = 32.1$ ، $O = 16.0$) لحساب كمية المادة بالمولات في كل مما يأتي:
   i. 10.7g من ذرات الكبريت
   ii. 64.2g من جزيئات الكبريت S_8
   iii. 60.45g من نترات الحديد اللامائية (III) $Fe(NO_3)_3$.

   b. استعمل قيمة ثابت أڤوكادرو لحساب العدد الكلي للذرات في 7.10g من ذرات الكلور.
   (قيمة A_r: $Cl = 35.5$)

لإيجاد كتلة مادة موجودة في عدد معين من المولات، يلزمنا إعادة ترتيب المعادلة:

$$\text{عدد المولات (mol)} = \frac{\text{كتلة المادة بالغرامات (g)}}{\text{الكتلة المولية (g.mol}^{-1}\text{)}}$$

كتلة المادة بالغرامات (g)

مثال محلول

2. ما هي كتلة هدروكسيد الصوديوم NaOH الموجودة في 0.25 mol من هدروكسيد الصوديوم ؟

(A_r قيم : H = 1.0, Na = 23.0, O = 16.0)

الكتلة المولية لـ NaOH =

$16.0 + 23.0 + 1.0 = 40.0\,g.mol^{-1}$

الكتلة = عدد المولات x الكتلة المولية

$= 0.25 \times 40.0\,g = 10.0\,g\ NaOH$

اختبر معلوماتك

4 استعمل قيم A_r الآتية ($Fe = 55.8$. $C = 12.0$. $Na = 23.0$. $O = 16.0$. $H = 1.0$). احسب كتلة ما يلي:

a. 0.20 مولاً من ثنائي أكسيد الكربون. CO_2

b. 0.050 مولاً من كربونات الصوديوم. Na_2CO_3

c. 5.00 مولاً من هدروكسيد الحديد (II). $Fe(OH)_2$

5.1 حسابات المول

الكتل المتفاعلة

عند مفاعلة المواد الكيماوية بعضها مع بعض يلزمنا معرفة ما هي الكتلة اللازمة من كل متفاعل بحيث تتفاعل بتمامها دون مخلفات. لحساب ذلك يلزمنا معرفة المعادلة الكيميائية التي تظهر لنا نسبة مولات المتفاعلات والمنتَجات- أي ما يُسمى الأمثال التفاعلية أو ستوكيومترية المعادلة. مثلاً في التفاعل:

$$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$$

يتفاعل مول واحد من أكسيد الحديد (III) مع ثلاثة مولات من أحادي أكسيد الكربون ليعطي مولين من الحديد وثلاثة مولات من ثنائي أكسيد الكربون. إن ستوكيومترية المعادلة هي 1:3:2:3 تُسمى الأعداد الكبيرة المتضمنة في المعادلة (3,2,3) الأعداد الستوكيومترية (الأمثال التفاعلية).

للحقيقة

تأتي كلمة «ستوكيومترية» من كلمتين يونانيتين تعنيان «عنصر» و«قياس».



الشكل 9.1 في تفاعل الحديد مع الكبريت ينتج سلفيد الحديد. نستطيع أن نحسب تماماً كمية الحديد اللازمة للتفاعل مع الكبريت وكتلة النواتج المتشكلة بمعرفة الكتلة المولية لكل من المتفاعلات والمعادلة الكيميائية الموزونة.

ولإيجاد كتلة المواد الناتجة عن تفاعل كيميائي نستعمل:

- كتلة المتفاعلات
- الكتلة المولية للمتفاعلات
- المعادلة الموزونة

مثال محلول

3. يحترق المغنزيم في الأكسجين مشكلاً أكسيد المغنزيوم

$$2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$$

يمكننا حساب كتلة الأكسجين اللازم ليتفاعل مع مول واحد من المغنزيوم. كما يمكننا حساب كتلة أكسيد المغنزيوم المتشكل.

المرحلة الأولى اكتب المعادلة الموزونة

المرحلة الثانية اضرب كتلة الصيغة مقدرة بالغرامات بالعدد الستوكيومتري الموافق في المعادلة.

$2Mg$	+	O_2	→	$2MgO$
$2 \times 24.3\,g$		$1 \times 32.0\,g$		$2 \times (24.3\,g + 16.0\,g)$
$48.6\,g$		$32.0\,g$		$80.6\,g$

من هذا الحساب يمكننا أن نستنتج أنّه

- يلزمنا 32.0 g من الأكسجين لكي تتفاعل تماماً مع 48.6 g من المغنزيوم
- يتشكل لدينا 80.6 g من أكسيد المغنزيوم.

إذا حرقنا $12.15\ g$ من المغنزيوم $(0.5\ mol)$ تحصل على $20.15\ g$ من أكسيد المغنزيوم. لأنّ ستوكيومترية التفاعل تظهر أنّه مقابل كل مول من المغنزيوم المحترق نحصل على العدد نفسه من مولات أكسيد المغنزيوم.

في هذا النوع من الحسابات لا يلزمنا دائماً معرفة الكتلة المولية لكل مادة متفاعلة. أما إذا كان هنالك زيادة في أحد المتفاعلات أو أكثر، فلا نحتاج إلا لمعرفة كتلة المتفاعل غير الزائدة بالغرامات. وكذلك كتلته المولية (وتسمى بالمادة المحددة للتفاعل).

مثال محلول

4. يتفاعل الحديد مع أحادي أكسيد الكربون ليعطي الحديد وثنائي أكسيد الكربون.

$$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$$

احسب الكتلة الأعظمية من الحديد الناتج عندما يجري إرجاع $798\ g$ من أكسيد الحديد (III) بزيادة من أحادي أكسيد الكربون. (قيم A_r: $Fe = 55.8$ ، $O = 16.0$)

المرحلة الأولى $Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$

المرحلة الثانية مول واحد من أكسيد الحديد (III) $\leftarrow$ 2 مول من الحديد

$(2\times55.8)+(3\times16.0) \leftarrow 2\times55.8$

$159.6\ g\ Fe_2O_3 \leftarrow 111.6\ g\ Fe$

المرحلة الثالثة $798\ g \leftarrow 798\times\frac{111.6}{159.6}$

$= 558\ g\ Fe$

يُلاحظ أننا في المرحلة الثالثة استعملنا النسب لحساب كمية الحديد المنتج من $798\ g$ من أكسيد الحديد (III).

اختبر معلوماتك

5 a. يتفاعل الصوديوم مع زيادة من الأكسجين ليشكّل بيروكسيد الصوديوم Na_2O_2.

$$2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$$

احسب الكتلة الأعظمية التي تتشكّل من بيروكسيد الصوديوم عندما يُحرق $4.60\ g$ من الصوديوم في زيادة من الأكسجين. (قيم A_r: $Na = 23.0$ ، $O = 16.0$)

b. يجري إرجاع الفصدير (IV) إلى فصدير بالكربون. يتشكل أيضاً أحادي أكسيد الكربون.

$$SnO_2 + 2C \rightarrow Sn + 2CO$$

احسب كتلة الكربون التي تتفاعل تماماً مع $14.0\ g$ من أكسيد الفصدير (IV). قدّم إجابتك بثلاثة أرقام معنوية. (قيم A_r: $Sn = 118.7$ ، $C = 12.0$ ، $O = 16.0$)

ستوكيومترية تفاعل

نجد ستوكيومترية تفاعل إذا علمنا مقادير كل من المتفاعلات التي تتفاعل مع بعضها بعضاً تماماً والمقادير المتشكلة من كل منتج.

مثلاً، إذا فاعلنا $4.0\ g$ من الهدروجين مع $32.0\ g$ من الأكسجين، نحصل على $36.0\ g$ من الماء (قيم A_r: $H = 1.0$ ، $O = 16.0$)

هدروجين (H_2) + أكسجين (O_2) $\leftarrow$ ماء (H_2O)

$\frac{4.0}{2\times1.0} = 2\ mol$ $\quad$ $\frac{32.0}{2\times16.0} = 1\ mol$ $\quad$ $\frac{36.0}{(2\times1.0)+16.0} = 2\ mol$

إنّ هذه النسبة هي نسبة الأعداد الستوكيومترية في المعادلة. لذا فالمعادلة هي:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

ما يزال بالإمكان استنتاج ستوكيومترية هذا التفاعل حتى وإن كنا نجهل كتلة الأكسجين المتفاعلة. إنّ نسبة الهدروجين إلى الماء هي $1:1$. ولكن هناك ذرة أكسجين وحيدة في جزيء الماء- أي نصف الكمية الموجودة في جزيء الأكسجين. لذا فإن النسبة المولية للأكسجين إلى الماء في المعادلة يجب أن تكون واحد إلى اثنين $1:2$.

اختبر معلوماتك

6. يتفاعل $56.2\ g$ من السّلكون Si مع ما قدره تماماً $284.0\ g$ من الكلور Cl_2 ليشكّل $340.2\ g$ من كلوريد السّلكون (IV) $SiCl_4$. استعمل هذه المعلومة لحساب ستوكيومترية التفاعل. (قيم A_r: $Si = 28.1$ ، $Cl = 35.5$)

الأرقام المعنوية

عندما نقوم بحسابات كيميائية، فمن المهم إعطاء الجواب بعدد من الأرقام المعنوية يتلاءم مع المعطيات. تظهر الأمثلة التالية العدد 526.8 مدوراً إلى أعداد مختلفة من الأرقام المعنوية:

مدوراً إلى أربعة أرقام معنوية: 526.8
مدوراً إلى ثلاثة أرقام معنوية: 527
مدوراً إلى رقمين معنويين: 530

عند كتابة إجابة حساب معين، يجب أن تكون الإجابة بالعدد نفسه من الأرقام المعنوية التي هي للمعطيات ذات العدد الأقل من الأرقام المعنوية.

مثال محلول

5. ما عدد مولات أكسيد الكالسيوم الموجودة في $2.9\,g$ من أكسيد الكالسيوم؟

(قيم A_r: $O = 16.0$ ، $Ca = 40.1$)

إذا قسمت 2.9 على 56.1 نحصل على $0.051693...$ إنّ أقل عدد للأرقام المعنوية في المعطيات هو 2 (الكتلة $2.9\,g$). لذلك فإن جوابك يجب أن يُعطى برقمين معنويين لا أكثر: $0.052\,mol$

ملاحظة 1 الأصفار قبل عدد ما هي ليست أرقاماً معنوية. مثلاً 0.004 هو عدد برقم معنوي واحد.

ملاحظة 2 بعد الفاصلة العشرية، تعدّ الأصفار الواقعة بعد العدد أرقاماً معنوية. مثلاً 0.0040 هو عدد برقمين معنويين و 0.00400 هو عدد بثلاثة أرقام معنوية.

ملاحظة 3 إذا كنت تجري حساباً على عدة مراحل، فلا تجرِ تدويرات في المراحل البينية. دوّر في المرحلة النهائية.

التركيب بالنسبة المئوية بالكتلة

نستطيع استعمال صيغة مركب والكتل الذرية النسبية لحساب النسبة المئوية الكتلية لعنصر معين في المركب.

$$\text{النسبة المئوية الكتلية \%} = \frac{\text{عدد مولات عنصر محدد في المركب} \times \text{الكتلة الذرية} \times 100}{}$$

مثال محلول

6. احسب النسبة المئوية الكتلية للحديد في أكسيد الحديد (III) Fe_2O_3.

(قيم A_r: $O = 16.0$ ، $Fe = 55.8$)

النسبة المئوية الكتلية للحديد %

$$\frac{2 \times 55.8}{(2 \times 55.8) + (3 \times 16.0)} \times 100 =$$

$$69.9\% =$$



الشكل 10.1 فلز الحديد غير النقي Fe_2O_3. يمكننا حساب كتلة الحديد التي يمكن الحصول عليها من Fe_2O_3 باستعمال الكتل المولية.

اختبر معلوماتك

7. احسب النسبة المئوية الكتلية للكربون في الإيثانول C_2H_5OH.

(قيم A_r: $H = 1.0$ ، $O = 16.0$ ، $C = 12.0$)

الصيغ التجريبية (الخبرية)

الصيغة التجريبية لمركب هي نسبة الأعداد الصحيحة الأبسط للعناصر الموجودة في الجزيء أو واحدة الصيغة. في حين تُظهر الصيغة الجزيئية لمركب العدد الكلي لذرات كل عنصر موجود في الجزيء.

يُظهر الجدول 2.1 الصيغ الجزيئية والتجريبية لعدد من المركبات.

- إنّ صيغة مركب أيوني هي دوماً صيغته التجريبية.
- إن الصيغ التجريبية والصيغ الجزيئية للجزيئات اللاعضوية البسيطة هي على الغالب ذاتها.
- للجزيئات العضوية على الغالب صيغ تجريبية وجزيئية مختلفة

للحقيقة

يجب أن يكون المركب العضوي نقياً جداً حتى نحسب صيغته التجريبية. يستعمل الكيميائيون غالباً الكروماتوغرافيا الغازية لتنقية المركبات قبل القيام بتحليل الصيغة.

المركب	الصيغة التجريبية	الصيغة الجزيئية
ماء	H_2O	H_2O
بيروكسيد الهدروجين	HO	H_2O_2
ثنائي أكسيد الكبريت	SO_2	SO_2
البوتان	C_2H_5	C_4H_{10}
حلقي الهكسان	CH_2	C_6H_{12}

الجدول 2.1 بعض الصيغ الجزيئية والتجريبية

اختبر معلوماتك

8 اكتب الصيغ التجريبية لـ:

a. الهدرازين N_2H_4
b. الأوكتان C_8H_{18}
c. البنزن C_6H_6
d. النشادر NH_3

يمكن إيجاد الصيغة التجريبية بتعيين كتلة كل من العناصر الموجودة في عينة المركب. يمكن الوصول إلى ذلك في بعض المركبات بالاحتراق.

أمثلة محلولة

7. استنتج صيغة أكسيد المغنزيوم. نصل إلى هذه الصيغة كما يلي:

• احرق كمية معروفة من المغنزيوم 0.486 g في زيادة من الأكسجين

• سجّل كتلة أكسيد المغنزيوم المتشكل 0.806 g

• احسب كتلة الأكسجين المتحدة مع المغنزيوم

$(0.806 - 0.486)\,g = 0.320\,g$

• احسب النسبة المولية للمغنزيوم إلى الأكسجين

(قيم A_r: $Mg = 24.3$ ، $O = 16.0$)

عدد مولات $Mg = \dfrac{0.486\,g}{24.3\,g.mol^{-1}} = 0.0200\,mol$

عدد مولات الأكسجين $= \dfrac{0.320\,g}{16.0\,g.mol^{-1}} = 0.0200\,mol$

إنّ النسبة الأبسط للمغنزيوم إلى الأكسجين هي 1:1.

لذلك فإنّ الصيغة التجريبية لأكسيد المغنزيوم هي MgO.

8. عندما يحترق 1.55 g من الفسفور احتراقاً كاملاً نحصل على 3.55 g من أكسيد الفسفور. استنتج الصيغة التجريبية لهذا الأكسيد.

(قيم A_r: $O = 16.0$ ، $P = 31.0$)

		P	O
الخطوة ١	سجل كتلة كل عنصر	1.55 g	3.55 − 1.55 = 2.00 g
الخطوة ٢	قسّم على الكتل الذرية	$\dfrac{1.55\,g}{31.0\,g.mol^{-1}} = 0.05\,mol$	$\dfrac{2.00\,g}{16.0\,g.mol^{-1}} = 0.125\,mol$
الخطوة ٣	قسّم على الرقم الأصغر	$\dfrac{0.05}{0.05} = 1$	$\dfrac{0.125}{0.05} = 2.5$
الخطوة ٤	إذا لزم الأمر، أوجد النسبة الأصغرية من الأعداد الصحيحة للوصول إلى الصيغة التجريبية	P_2O_5	

يمكن أيضاً استنتاج الصيغة التجريبية ابتداء من المعطيات التي تعطي النسب المئوية الكتلية للعناصر في مركب كيميائي.

مثال محلول

9. يضم مركب من الكربون والهدروجين 85.7% من الكربون و 14.3% من الهدروجين كتلياً. استنتج الصيغة التجريبية للمركب الهدروكربوني.

(قيم A_r: $C = 12.0$ ، $H = 1.0$)

		C	H
الخطوة 1	سجل النسبة المئوية الكتلية	85.7	14.3
الخطوة 2	قسّم على قيم A_r	$\frac{85.7}{12.0} = 7.142$	$\frac{14.3}{1.0} = 14.3$
الخطوة 3	قسّم على العدد الأصغر	$\frac{7.142}{7.142} = 1$	$\frac{14.3}{7.142} = 2$

الصيغة التجريبية هي CH_2

اختبر معلوماتك

9. إن التركيب الكتلي لهدروكربون هو 10% من الهدروجين و 90% من الكربون. استنتج الصيغة التجريبية لهذا المركب.
(قيم A_r: $C = 12.0$ ، $H = 1.0$)

الصيغ الجزيئية

تظهر الصيغة الجزيئية العدد الفعلي للذرات الموجودة في الجزيء. والصيغة الجزيئية أكثر فائدة من الصيغة التجريبية. نستعمل الصيغة الجزيئية لكتابة المعادلات الموزونة ولحساب الكتل المولية. إنّ الصيغة الجزيئية هي دوماً من مضاعفات الصيغة التجريبية. مثلاً الصيغة الجزيئية للإيتان C_2H_6 هي ضعفا الصيغة التجريبية CH_3.

نحتاج لإيجاد الصيغة الجزيئية معرفة:

- الكتلة المولية النسبية للمركب
- الصيغة التجريبية

مثال محلول

لمركب الصيغة التجريبية CH_2Br. كتلته المولية النسبية هي 187.8. استنتج الصيغة الجزيئية لهذا المركب.
(قيم A_r: $C = 12.0$ ، $H = 1.0$ ، $Br = 79.9$)

الخطوة 1 أوجد كتلة الصيغة التجريبية:
$12.0 + (2 \times 1.0) + 79.0 = 93.9$

الخطوة 2 قسم الكتلة المولية النسبية على كتلة الصيغة التجريبية:
$\frac{187.8}{93.9} = 2$

الخطوة 3 اضرب عدد الذرات في الصيغة التجريبية بالعدد من الخطوة 2: $2 \times CH_2Br$ وبهذا تكون الصيغة الجزيئية $C_2H_4Br_2$.

اختبر معلوماتك

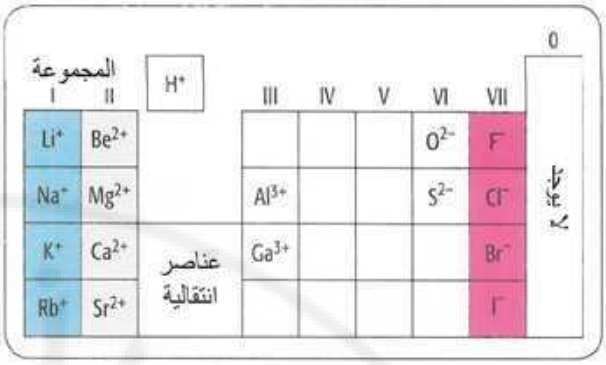
10. يعطي الجدول أدناه الصيغ التجريبية والكتل المولية لثلاثة مركبات A، B، C. أوجد الصيغ الجزيئية لكل من هذه المركبات.
(قيم A_r: $C = 12.0$ ، $H = 1.0$ ، $Cl = 35.5$)

المركب	الصيغة التجريبية	M_r
A	C_3H_5	82
B	CCl_3	237
C	CH_3	112

6.1 الصيغ الكيميائية والمعادلات الكيميائية

استنتاج الصيغة

إنّ البنية الإلكترونية لمختلف العناصر في مركب ما هي التي تحدد صيغة المركب. تتعين صيغة مركب أيوني بالشحنات الموجودة على كل أيون. إنّ عدد الشحنات الموجبة يساوي عدد الشحنات السالبة بحيث تكون الشحنة الكلية للمركب معدومة. يمكننا إيجاد صيغة مركب إذا علمنا شحنات الأيونات. يُظهر الشكل 11.1 شحنات بعض الأيونات البسيطة مع ربطها بموقع العنصر في الجدول الدوري. للجدول الدوري المدروس 18 مجموعة لأنّ العناصر الانتقالية قد جرى ترقيمها على أنها مجموعات من 3 إلى 12. وهكذا نجد الألمنيوم في المجموعة 13 والكلور في المجموعة 17. في حالة أيون معدن بسيط من المجموعتين 1 و 2، تكون قيمة الشحنة الموجبة معادلة لرقم المجموعة في الجدول. في حالة أيون معدن بسيط من المجموعة 13 تكون قيمة الشحنة +3. بينما في حالة أيون لا-معدن بسيط من المجموعة 15 إلى 17، فإن قيمة الشحنة السالبة تساوي 18 مطروح منها رقم المجموعة. أما الشحنات على أيونات المعادن الانتقالية فهي متنوعة. مثلاً للحديد نوعان من الأيونات، Fe^{2+} و Fe^{3+} (الشكل 12.1).



الشكل 11.1 الشحنات على بعض الأيونات البسيطة مرتبط بموقعها في الجدول الدوري.

تسمى الأيونات التي تضمّ أكثر من نوع من الذرات الأيونات المركبة. يظهر الجدول 3.1 صيغ بعض الجذور التي يجب أن تعرفها. نحصل على صيغة مركب أيوني بموازنة شحنات الأيونات فيه.

الأيون	الصيغة
الأمونيوم	NH_4^+
الكربونات	CO_3^{2-}
الكربونات الحامضية	HCO_3^-
الهيدروكسيد	OH^-
النترات	NO_3^-
الفسفات	PO_4^{3-}
الكبريتات	SO_4^{2-}

الجدول 3.1 صيغ بعض الأيونات المركبة الشائعة



الشكل 12.1 كلوريد الحديد (II) (إلى اليسار) و كلوريد الحديد (III) (إلى اليمين). يضمّ كلا المركبين الحديد والكلور، ولكن لهما صيغتان مختلفتان.

للحقيقة

عادة ما تُكتب صيغة أكسيد الحديد (II) FeO . غير أنها لا توجد أبداً نقية في الطبيعة وهي تضم دائماً بعضاً من أيونات الحديد (III) إضافة إلى أيونات الحديد (II). إنّ صيغتها الفعلية هي $[Fe^{2+}_{(0.86)}Fe^{3+}_{(0.095)}]O^{2-}$ وهي معتدلة كهربائياً.

أمثلة محلولة

11 استنتج صيغة كلوريد المغنزيوم.

الأيونات الموجودة Mg^{2+} و Cl^- . لتحقيق الاعتدال الكهربائي، نحتاج أيونين Cl^- مقابل أيون من Mg^{2+} . $(-1\times 2)+(+2\times 1)=0$ والصيغة هي $MgCl_2$.

12 استنتج صيغة أكسيد الألمنيوم.

الأيونات الموجودة Al^{3+} و O^{2-} . لتحقيق الاعتدال الكهربائي، يلزمنا ثلاثة أيونات O^{2-} مقابل أيونين من Al^{3+} . $(-2\times 3)+(+3\times 2)=0$ والصيغة هي Al_2O_3 .

يجري تعيين صيغة مركب تشاركي من عدد الإلكترونات اللازمة لملء الطبقة السطحية لكل ذرة فيه. بصورة عامة، تشكل ذرات الكربون أربع روابط مع الذرات الأخرى، وتشكل ذرات الهالوجين والهدروجين رابطة واحدة، بينما تشكل ذرة الأكسجين رابطتين. وهكذا فإنّ صيغة الماء H_2O تتبع هذه القاعدة. إنّ صيغة الميتان هي CH_4 بحيث ترتبط كل ذرة الكربون بأربع ذرات هدروجين. ومع ذلك هنالك الكثير من الاستثناءات لهذه القواعد.

تُسمى المركبات الحاوية على أيونين بسيطين أحدهما معدني والآخر لا-معدني بإضافة «يد» إلى نهاية اسم العنصر اللامعدني.

صوديوم + كلور ← كلوريد الصوديوم

زنك + كبريت ← كبريتيد الزنك

تسمى الأيونات المركبة الحاوية أكسجين بإضافة «ات». فعلى سبيل المثال، يضم أيون الكبريتات كبريت وأكسجين، ويضم أيون الفسفات الفسفور والأكسجين.

اختبر معلوماتك

11. a اكتب صيغ كل من المركبات التالية:

i. نترات المغنزيوم

ii. كبريتات الكالسيوم

iii. يوديد الصوديوم

iv. بروميد الهدروجين

v. كبريتيد الصوديوم

b سمّ كل من المركبات التالية:

i. Na_3PO_4

ii. $(NH_4)_2SO_4$

iii. $AlCl_3$

iv. $Ca(NO_3)_2$

موازنة المعادلات الكيميائية

عندما تتفاعل المواد الكيميائية، لا يمكن للذرات أن تتكوّن أو تفنى. لذلك يجب أن يكون لكل نوع من الذرات في جهة المتفاعلات العدد نفسه في جهة المنتجات. والمعادلة المرمزة ما هي إلا طريقة مختزلة لوصف تفاعل كيميائي. فهي تظهر نوع الذرات في المتفاعلات وعددها وكذلك نوع الذرات في المنتجات وعددها. إذا كان عدد الذرات من كل نوع هو نفسه في المتفاعلات والمنتجات نقول إنّ المعادلة موزونة. اتبع الأمثلة التالية لترى كيفية موازنة معادلة.

أمثلة محلولة

13. موازنة معادلة

الخطوة 1 اكتب صيغ كل المواد والنواتج. مثلاً:

$$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$$

الخطوة 2 عدّد ذرات كل من المتفاعلات والمنتجات.

$$\begin{array}{ccccc} H_2 & + & O_2 & \rightarrow & H_2O \\ 2[H] & & 2[O] & & 2[H]+1[O] \end{array}$$

الخطوة 3 وازن إحدى الذرات بوضع عدد أمام أحد المتفاعلات أو المنتجات. في مثالنا هذا يلزم موازنة ذرات الأكسجين في الجهة اليمنى، بحيث تصبح مساوية في العدد لذرات الأكسجين في الجهة اليسرى. تذكر أنّ العدد ما قبل الصيغة يضرب جميع عدد الذرات داخل الصيغة. فمثلاً في $2H_2O$ لدينا أربع ذرات هدروجين وذرتا أكسجين.

$$\begin{array}{ccccc} H_2 & + & O_2 & \rightarrow & 2H_2O \\ 2[H] & & 2[O] & & 4[H]+2[O] \end{array}$$

الخطوة 4 تابع الموازنة بالطريقة ذاتها، بحيث توازن نوعاً واحداً من الذرات في كل مرة إلى أن تنتهي من موازنة جميع أنواع الذرات.

$$\begin{array}{ccccc} 2H_2 & + & O_2 & \rightarrow & 2H_2O \\ 4[H] & & 2[O] & & 4[H]+2[O] \end{array}$$

لاحظ أنّه عند موازنة معادلة يتوجب عليك عدم تغيير صيغ أي من المتفاعلات أو المنتجات.

14 اكتب معادلة موزونة لتفاعل أكسيد الحديد (III) مع أحادي أكسيد الكربون لتشكيل الحديد وثنائي أكسيد الكربون.

الخطوة 1 الصيغ: $Fe_2O_3 + CO \rightarrow Fe + CO_2$

الخطوة 2 تعداد الذرات: $Fe_2O_3 + CO \rightarrow Fe + CO_2$

الخطوة 3 موازنة ذرات الحديد:

$$\begin{array}{ccccc} 2[Fe]+ & 1[C]+ & 1[Fe] & 1[C]+ \\ 3[O] & 1[O] & & 2[O] \\ Fe_2O_3 & + CO & \rightarrow 2Fe & + CO_2 \end{array}$$

الخطوة 4 موازنة ذرات الأكسجين

$$\begin{array}{ccccc} 2[Fe]+ & 1[C]+ & 2[Fe] & 1[C]+ \\ 3[O] & 1[O] & & 2[O] \\ Fe_2O_3 & + 3CO & \rightarrow 2Fe & + 3CO_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccc} 2[Fe]+ & 3[C]+ & 2[Fe] & 3[C]+ \\ 3[O] & 3[O] & & 6[O] \end{array}$$

لاحظ أنه في الخطوة 4 يأتي الأكسجين الموجود في CO_2 من مركبين Fe_2O_3 و CO. وبغية موازنة المعادلة، فإنه يتوجب على عدد ذرات الأكسجين التي مصدرها أكسيد الحديد أن يساوي عدد ذرات الأكسجين التي مصدرها أحادي أكسيد الكربون.

اختبر معلوماتك

12 اكتب معادلات موزونة للتفاعلات التالية:

a. يتفاعل الحديد مع حمض كلور الماء ليعطي كلوريد الحديد (II) $FeCl_2$ والهدروجين.

b. يتفكك هدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$ عند التسخين ليعطي أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 والماء.

c. يحترق الهكسان C_6H_{14} في جو من الأكسجين ليعطي ثنائي أكسيد الكربون والماء.

استعمال رموز الحال

قد نجد من المفيد أحياناً أن نعين الحالات الفيزيائية للمتفاعلات والمنتجات في تفاعل كيميائي. ويكون هذا مهماً على وجه الخصوص عند مناقشة التوازن الكيميائي وسرع التفاعلات.

نستعمل رموز الحالة التالية:

- (s) صلب
- (l) سائل
- (g) غاز
- (aq) محلول مائي

تُكتب رموز الحالة بعد صيغة كل مادة متفاعلة أو ناتجة. فمثلاً:

$$ZnCO_3(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow ZnSO_4(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

اختبر معلوماتك

13. اكتب معادلات موزونة، تضم رموز الحال، للتفاعلات التالية:

a. تتفاعل كربونات الكالسيوم الصلبة مع محلول حمض كلور الماء لتعطي الماء وثنائي أكسيد الكربون ومحلولاً مائياً من كلوريد الكالسيوم

b. يتفاعل محلول مائي من كبريتات الزنك $ZnSO_4$ مع محلول مائي من هدروكسيد الصوديوم. النواتج هي راسب من هدروكسيد الزنك $Zn(OH)_2$ ومحلول مائي من كبريتات الصوديوم



الشكل 13.1 تفاعل كربونات الكالسيوم مع حمض كلور الماء. إنّ معادلة هذا التفاعل مع رموز الحال للمواد الكيميائية هي: $CaCO_3(s) + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$

موازنة المعادلات الأيونية

عندما تنحل المركبات الأيونية في الماء، فإنّ الأيونات تنفصل بعضها عن بعض. فمثلاً:

$$NaCl(s) + aq \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

تضم المركبات الأيونية أملاحاً مثل بروميد الصوديوم، وكبريتات المغنزيوم، ونترات الأمونيوم. كما تضمّ الحموض والأسس أيونات. فمثلاً نجد أيونات $H^+(aq)$ و $Cl^-(aq)$ في حمض كلور الماء و $Na^+(aq)$ و $OH^-(aq)$ في هدروكسيد الصوديوم.

وتشمل العديد من التفاعلات الكيميائية في المحاليل المائية مركبات أيونية. وتسهم فقط بعض الأيونات في المحلول بهذه التفاعلات.

وتسمى الأيونات التي لا تؤدي دوراً في التفاعل **الأيونات الشاهدة**.

إنّ المعادلة الأيونية أبسط من المعادلة الكيميائية الكاملة. إذ تُبين فقط الأيونات أو غيرها من الجسيمات التي تتفاعل، ولا تظهر فيها الأيونات الشاهدة. قارن المعادلة الكاملة لتفاعل الزنك مع المحلول المائي لكبريتات النحاس (II) مع المعادلة الأيونية.

- المعادلة الكيميائية الكاملة

$$Zn(s) + CuSO_4(aq) \rightarrow Cu(s) + ZnSO_4(aq)$$

- بوجود الشحنات

$$Zn(s) + Cu^{2+}SO_4^{2-}(aq) \rightarrow Zn^{2+}SO_4^{2-}(aq) + Cu(s)$$

- بإلغاء الأيونات الشاهدة

$$Zn(s) + Cu^{2+}\cancel{SO_4^{2-}(aq)} \rightarrow Zn^{2+}\cancel{SO_4^{2-}(aq)} + Cu(s)$$

- المعادلة الأيونية

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

في المعادلة الأيونية سوف تلاحظ أنّه:

- لاتوجد أيونات كبريتات- إنها أيونات شاهدة كأنها لم تتغير

تظهر الأمثلة التالية كيف نُغيّر المعادلة الكاملة إلى معادلة أيونية.

أمثلة محلولة

15. كتابة معادلة أيونية

الخطوة 1 اكتب المعادلة الكاملة الموزونة.

$$Mg(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$$

الخطوة 2 اكتب كل الأيونات الموجودة. أي متفاعل أو منتَج له رمز حال (s) أو (l) أو (g). أو هو جزيء في المحلول الكلور $Cl_2(aq)$ مثلاً. لا يُشطَر إلى أيونات.

$$Mg(s) + 2H^+(aq) + 2Cl^-(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) + H_2(g)$$

الخطوة 3 اشطب الأيونات التي تظهر في كلا طرفي المعادلة (الأيونات الشاهدة)

$$Mg(s) + 2H^+(aq) + \cancel{2Cl^-(aq)} \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + \cancel{2Cl^-(aq)} + H_2(g)$$

الخطوة 4 اكتب المعادلة خلواً من الأيونات الشاهدة.

$$Mg(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2(g)$$

16. اكتب المعادلة الأيونية لتفاعل المحلول المائي للكلور مع المحلول المائي لبروميد البوتاسيوم. إنّ النواتج هي محلول البروم والمحلول المائي لكلوريد البوتاسيوم.

الخطوة 1 المعادلة الكاملة الموزونة:

$$Cl_2(aq) + 2KBr(aq) \longrightarrow Br_2(aq) + 2KCl(aq)$$

الخطوة 2 الأيونات الموجودة

$$Cl_2(aq) + 2K^+(aq) + 2Br^-(aq) \longrightarrow Br_2(aq) + 2K^+(aq) + 2Cl^-(aq)$$

الخطوة 3 اشطب الأيونات الشاهدة

$$Cl_2(aq) + \cancel{2K^+(aq)} + 2Br^-(aq) \longrightarrow Br_2(aq) + \cancel{2K^+(aq)} + 2Cl^-(aq)$$

الخطوة 4 اكتب المعادلة الأيونية النهائية

$$Cl_2(aq) + 2Br^-(aq) \longrightarrow Br_2(aq) + 2Cl^-(aq)$$

اختبر معلوماتك

14. حوّل المعادلات الكاملة إلى معادلات أيونية:

a $H_2SO_4(aq) + 2NaOH(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + Na_2SO_4(aq)$

b $Br_2(aq) + 2KI(aq) \rightarrow 2KBr(aq) + I_2(aq)$

يفضل الكيميائيون عادة كتابة المعادلات الأيونية عند دراسة تفاعلات الترسيب. وتفاعل الترسيب هو تفاعل بين محلولين مائيين ليعطي راسباً صلباً. يمكن تبسيط طريقة كتابة المعادلة الأيونية لهذا النوع من التفاعلات. كل ما يلزمك هو:

- كتابة صيغة الراسب على أنه ناتج (أو منتج)
- كتابة الأيونات التي تشكّل الراسب على أنها متفاعلات.

مثال محلول

17. يتفاعل محلول مائي من كبريتات الحديد (II) مع محلول مائي من هدروكسيد الصوديوم. يتشكل راسب من هدروكسيد الحديد (II). مع محلول مائي من كبريتات الصوديوم.

اكتب المعادلة الكاملة الموزونة:

$$FeSO_4(aq) + 2NaOH(aq) \rightarrow Fe(OH)_2(s) + Na_2SO_4(aq)$$

المعادلة الأيونية هي:

$$Fe^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow Fe(OH)_2(s)$$

اختبر معلوماتك

15. اكتب المعادلات الأيونية لتفاعلات الترسيب الآتية:

a $CuSO_4(aq) + 2NaOH(aq) \rightarrow Cu(OH)_2(s) + Na_2SO_4(aq)$

b $Pb(NO_3)_2(aq) + 2KI(aq) \rightarrow PbI_2(s) + 2KNO_3(aq)$

7.1 المحاليل والتركيز

حساب تركيز محلول

إنّ تركيز محلول هو كمية المادة المنحلة أو المذابة في مذيب ما لتحضير $1\,dm^3$ من المحلول. والمذيب هو عادة الماء. يوجد $1000\,cm^3$ في الديسيمتر المكعب. عند إذابة مول واحد من مركب لتحضير $1\,dm^3$ من المحلول، يكون التركيز $1\,mol\,dm^{-3}$.

تركيز محلول $(mol\,dm^{-3})$ =

$$\frac{\text{عدد مولات المادة المذابة } (mol)}{\text{حجم المحلول } (dm^3)}$$

نستعمل المصطلحات «مركز» و«ممدد» للإشارة إلى الكمية النسبية للمادة المذابة في المحلول. فالمحلول ذو التركيز المنخفض من المذاب هو م حلول ممدد. أما إذا كان المحلول عالي التركيز من المذاب فهو محلول مركز.

عند القيام بحسابات تدخل فيها التراكيز مقدرة بالـ $mol\,dm^{-3}$ يلزمنا:

- تحويل الكتلة من غرامات إلى ما يكافئها من مولات
- تحويل الـ cm^3 إلى الـ dm^3 (بقسمة العدد مقدراً بالـ cm^3 على 1000).

مثال محلول

18. احسب تركيز هدروكسيد الصوديوم NaOH مقدراً بالـ $mol\,dm^{-3}$ في محلول حجمه $250\,cm^3$ ويضم $2.0\,g$ من هدروكسيد الصوديوم.

(قيمة M_r لـ NaOH: 40.0)

الخطوة 1 حوّل الغرامات إلى ما يكافئها من مولات:

$$\frac{2.0}{40.0} = 0.050\,mol\,NaOH$$

الخطوة 2 حوّل الـ cm^3 إلى الـ dm^3:

$$250\,cm^3 = \frac{250}{1000}\,dm^3 = 0.25\,dm^3$$

الخطوة 3 احسب التركيز

$$\frac{0.050\,(mol)}{0.25\,(dm^3)} = 0.20\,mol\,dm^{-3}$$



الشكل 14.1 يجب ضبط تركيز الكلور في مياه حوض السباحة بعناية.

كثيراً ما يحتاج حساب كتلة المادة الموجودة في محلول معلوم التركيز والحجم.

للقيام بهذا يجب:

- إعادة ترتيب معادلة التركيز:

عدد المولات = التركيز × الحجم

- ضرب عدد مولات المادة المذابة بكتلتها المولية

كتلة المادة المذابة (g) =

عدد المولات (mol) × الكتلة المولية $(g\,mol^{-1})$

مثال محلول

19. احسب كتلة كبريتات النحاس اللامائية (II) في $55\,cm^3$ من محلول مائي لكبريتات النحاس (II) بتركيز $0.20\,mol\,dm^{-3}$.

(قيم A_r: Cu = 63.5 ، O = 16.0 ، S = 32.1)

الخطوة 1 حوّل cm^3 إلى dm^3:

$$= \frac{55}{1000} = 0.055\,dm^3$$

الخطوة 2 عدد المولات = التركيز $(mol\,dm^{-3})$ × حجم المحلول (dm^{-3})

$$= 0.20 \times 0.055 = 0.011\,mol$$

الخطوة 3 الكتلة (g) =

عدد المولات (mol) × الكتلة المولية $(g\,mol^{-1})$

$$= 0.011 \times (63.5 + 32.1 + (4 \times 16.0)) = 1.8\,g$$

والإجابة معطاة برقمين معنويين.

اختبر معلوماتك

16. a احسب التركيز مقدراً بالـ $mol\,dm^{-3}$ للمحاليل التالية:

(قيم A_r: $C = 12.0$ ، $H = 1.0$ ، $Na = 23.0$ ، $O = 16.0$)

i. محلول من هدروكسيد الصوديوم NaOH حجمه $50\ cm^3$ ويحوي $2.0\ g$ من هدروكسيد الصوديوم.

ii. محلول من حمض الخل CH_3CO_2H حجمه $250\ cm^3$ ويحوي $12.0\ g$ من حمض الخل.

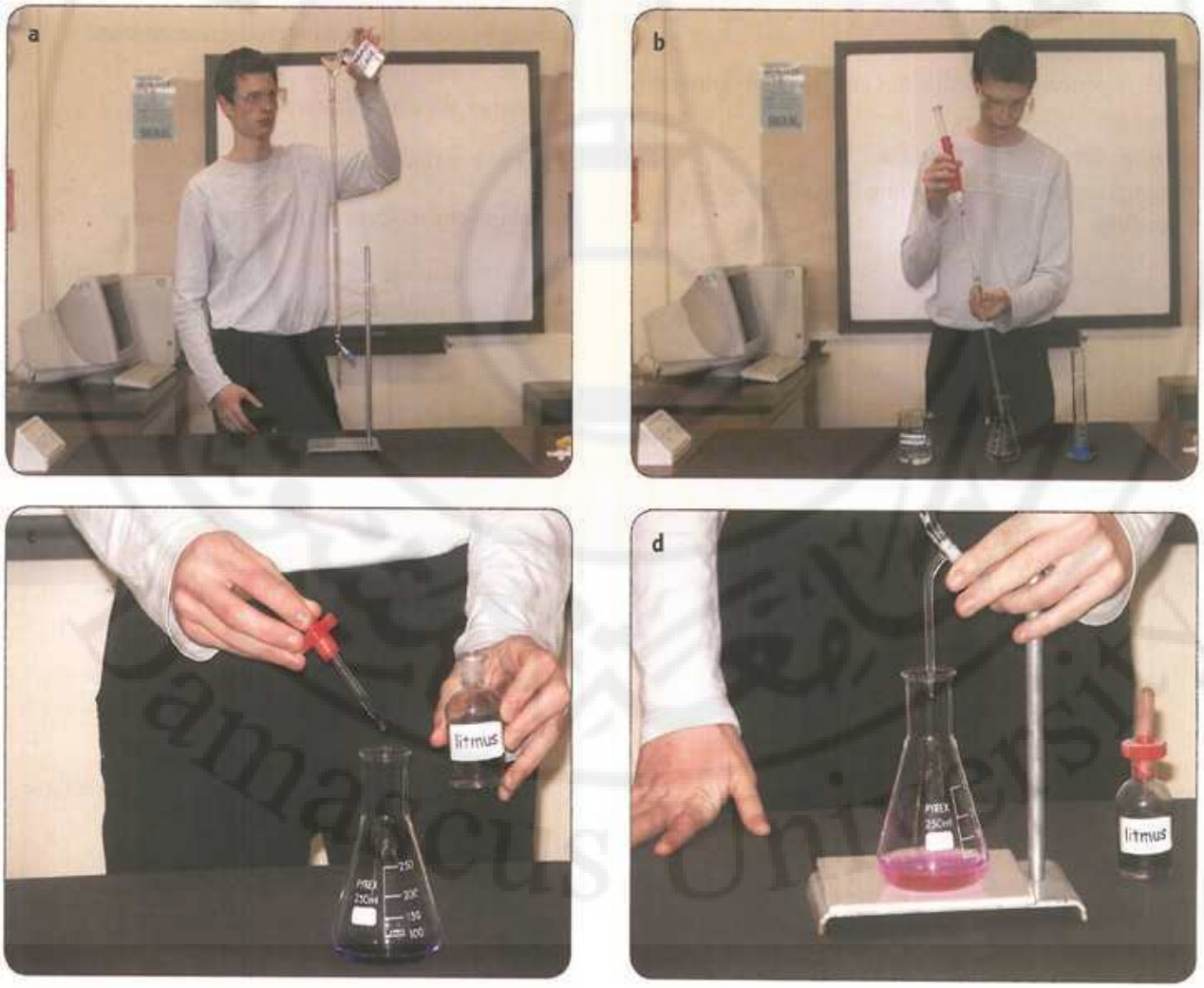
b احسب عدد مولات المذاب في المحاليل التالية:

i. $40\ cm^3$ من محلول مائي من حمض الآزوت بتركيز $0.2\ mol\,dm^{-3}$.

ii. $50\ cm^3$ من محلول مائي من هدروكسيد الكالسيوم بتركيز $0.01\ mol\,dm^{-3}$.

كيفية إجراء المعايرة الحجمية

نستعمل طريقة تسمى المعايرة لتعيين كمية المادة الموجودة في محلول مجهول التركيز. هنالك عدة أنواع مختلفة للمعايرة. وأكثرها شيوعاً معادلة أساس بحمض (الشكل 15.1).



الشكل 15.1 a. يُستعمل القمع لملء السحاحة بحمض كلور الماء. b يُستعمل ماصّ مدرج لإضافة حجم قدره 25.0 cm3 من محلول هدروكسيد الصوديوم إلى دورق المعايرة. c يُضاف مشعر لوني اسمه عباد الشمس إلى محلول هدروكسيد الصوديوم الذي يصبح أزرق اللون. d جرى إضافة 12.5 cm3 ح لون عباد الشمس أحمر. مبيناً أنّ هذا الحجم من الحمض كافٍ لتعديل الأساس.

إذا أردنا تعيين تركيز محلول من هدروكسيد الصوديوم نتبع الطريقة التالية.

- أحضر حمضاً معلوم التركيز.
- املأ سحاحة بالحمض (بعد أن تكون قد غسلتها بقليل منه).
- سجّل القراءة الابتدائية للسحاحة.
- قس حجماً معلوماً من الأساس بالاستعانة بممص مدرّج وضعه في دورق معايرة.
- أضف مشعراً إلى الأساس في دورق المعايرة.
- أضف الحمض من السحاحة ببطء فوق الأساس في الدورق. حرّك المزيج طيلة الوقت حتى يتغير لون المشعر (نقطة النهاية).
- سجّل القراءة الأخيرة للسحاحة. إنّ القراءة الأخيرة مطروح منها القراءة الأولية تسمى العيار. تُعيّن عادة قيمة العيار الأول بصورة تقريبية.
- كرّر الطريقة بإضافة الحمض قطرة قطرة عند الاقتراب من نقطة النهاية.
- كرر الطريقة أيضاً إلى حين الوصول إلى عيارين لا يختلفان الواحد عن الآخر بأكثر من $0.10\ cm^3$.
- خذ متوسط قيمتي هذين العيارين.

	خشن	1	2	3
القراءة النهائية للسحاحة /cm^3	37.60	38.65	36.40	34.75
القراءة الابتدائية للسحاحة /cm^3	2.40	4.00	1.40	0.00
العيار /cm^3	35.20	34.65	35.00	34.75

عليك أن تدرك أنّ:

- كلّ قراءات السحاحة معطاة بدقة $0.05\ cm^3$ تُكتب الواحدات على هذا النحو '/cm^3'.
- إنّ العيارين اللذين لايختلفان الواحد عن الآخر في المثال السابق إلا بـ $0.01\ cm^3$ هما 1 و3. لذلك يؤخذ وسطيهما.
- إنّ العيار الوسطي هو $34.70\ cm^3$.

للحقيقة

تم تطوير أول سحاحة من قبل الفرنسي فرانسوا ديكروازيل François Descroizilles في القرن الثامن عشر. و كان الفرنسي جوزيف غي لوساك Joseph Gay-Lussac أول من استعمل مصطلحي ممص وسحاحة في مقالة نُشرت عام 1824.

في كل معايرة لا بدّ من معرفة ما يلي:

1. المعادلة الموزونة للتفاعل
2. حجم المحلول في السحاحة (في المثال السابق كان حمض كلور الماء)
3. تركيز المحلول في السحاحة
4. حجم المحلول في دورق المعايرة (في المثال السابق كان هدروكسيد الصوديوم)
5. تركيز المحلول في دورق المعايرة

إذا كنا نعرف أربعاً من هذه المعلومات الخمس. أمكننا حساب الخامسة. وهكذا إذا أردنا أن نحسب تركيز هدروكسيد الصوديوم في دورق المعايرة يلزمنا معرفة المعلومات الأربع الأولى.

حساب تركيز محلول بالمعايرة

تُستعمل المعايرة غالباً لإيجاد التركيز الدقيق لمحلول. يُظهر المثال المحلول 20 الخطوات المتبعة لحساب تركيز محلول من هدروكسيد الصوديوم عند تعديله بمحلول مائي من حمض الكبريت المعلوم التركيز والحجم.

مثال محلول

20. جرى تعديل $25\ cm^3$ من محلول هدروكسيد الصوديوم بما مقداره بالضبط $15.10\ cm^3$ من حمض الكبريت بتركيز $0.200\ mol\ dm^{-3}$.

$$2NaOH + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

احسب تركيز محلول هدروكسيد الصوديوم مقدراً بالـ $mol\ dm^{-3}$.

الخطوة 1 احسب مولات الحمض

عدد المولات = التركيز $(mol\ dm^{-3})$ × حجم المحلول (dm^3)

$$0.200 \times \frac{15.10}{1000} = 0.00302\ mol\ H_2SO_4$$

الخطوة 2 استعمل ستوكيومترية المعادلة الموزونة لحساب عدد مولات هدروكسيد الصوديوم NaOH.

عدد مولات NaOH = 2× عدد مولات الحمض من الخطوة (1)

$$0.00302 \times 2 = 0.00604\ mol\ NaOH$$

الخطوة 3 حساب تركيزهدروكسيد الصوديوم $NaOH$.

تركيز محلول $(mol\ dm^{-3})$ = عدد المولات المذابة (mol) / حجم المحلول (dm^3)

$$= \frac{0.00604}{0.0250}$$

$$= 0.242\ mol\ dm^{-3}$$

ملاحظة 1 نستعمل في الخطوة الأولى الكاشف (المتفاعل) الذي نعرف حجمه وتركيزه معاً.

ملاحظة 2 نضرب في الخطوة 2 بالعدد 2 لأن المعادلة تظهر أنّ مولين من $NaOH$ يتفاعلان مع مول واحد من حمض الكبريت.

ملاحظة 3 في الخطوة 2 قسمنا على 0.0250 لأننا حولنا من cm^3 إلى dm^3، $\frac{25.0}{1000} = 0.0250$.

ملاحظة 4 أعطيت الإجابة بثلاثة أرقام معنوية لأنّ العدد الأصغر للأرقام المعنوية في المعطيات هو ثلاثة.

اختبر معلوماتك

17. a معادلة تفاعل هدروكسيد السترونسيوم مع حمض كلور الماء هي:

$$Sr(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow SrCl_2 + 2H_2O$$

جرى تعديل $25.0\ cm^3$ من محلول هدروكسيد السترونسيوم بمقدار $15.00\ cm^3$ تماماً من حمض كلور الماء بتركيز $0.100\ mol\ dm^{-3}$. احسب تركيز هدروكسيد السترونسيوم مقدراً بالـ $mol\ dm^{-3}$.

b جرى تعديل $20.0\ cm^3$ من محلول هدروكسيد الصوديوم بتركيز $0.400\ mol\ dm^{-3}$ بمقدار $25.25\ cm^3$ تماماً من حمض الكبريت. احسب تركيز حمض الكبريت مقدراً بالـ $mol\ dm^{-3}$. علماً أنّ معادلة التفاعل هي:

$$H_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

استنتاج الستوكيومترية بالمعايرة

يمكننا الاستعانة بنتائج المعايرة لإيجاد ستوكيومترية تفاعل. للوصول إلى ذلك. يلزمنا معرفة تركيزي كلا المتفاعلين وحجميهما. يوضّح المثال التالي كيفية تعيين ستوكيومترية التفاعل بين هدروكسيد معدن وحمض.

مثال محلول

21. جرت معايرة $25.0\ cm^3$ من محلول هدروكسيد معدن تركيزه $0.0500\ mol\ dm^{-3}$ بمحلول حمض كلور الماء بتركيز $0.200\ mol\ dm^{-3}$. لزم تماماً $12.50\ cm^3$ من محلول حمض كلور الماء لتعديل هدروكسيد المعدن. استنتج ستوكيومترية هذا التفاعل.

الخطوة 1 احسب عدد مولات كل مادة متفاعلة.

عدد مولات هدروكسيد المعدن = التركيز $(mol\ dm^{-3})$ × حجم المحلول (dm^3)

$$= 0.0500 \times \frac{25.0}{1000} = 1.25 \times 10^{-3}\ mol$$

عدد مولات حمض كلور الماء = التركيز $(mol\ dm^{-3})$ × حجم المحلول (dm^3)

$$= 0.200 \times \frac{12.50}{1000} = 2.50 \times 10^{-3}\ mol$$

الخطوة 2 استنتج أبسط نسبة مولية بين هدروكسيد المعدن وحمض كلور الماء.

من الهدروكسيد: $1.25 \times 10^{-3}\ mol$ من الحمض $2.50 \times 10^{-3}\ mol$

هدروكسيد : حمض $= 1 : 2$

الخطوة 3 اكتب المعادلة

$$M(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow MCl_2 + 2H_2O$$

إنّ مولاً من أيونات الهدروكسيد يعدّل مولاً من أيونات الهدروجين. ولما كان مول من هدروكسيد المعدن يعدّل مولين من حمض كلور الماء. فعلى هدروكسيد المعدن أن يضمّ أيونين من الهدروكسيد في واحدة الصيغة.

اختبر معلوماتك

18. جرت معايرة $20.0\ cm^3$ من محلول هدروكسيد معدن تركيزه $0.0600\ mol\ dm^{-3}$ بمحلول حمض كلور الماء بتركيز $0.100\ mol\ dm^{-3}$. لزم تماماً $24.00\ cm^3$ من محلول حمض كلور الماء لتعديل هدروكسيد المعدن.

a. احسب عدد مولات هدروكسيد المعدن المستعملة.

b. احسب عدد مولات حمض كلور الماء المستعملة.

c. ما هي أبسط نسبة مولية لهدروكسيد المعدن إلى حمض كلور الماء.

d. اكتب معادلة موزونة لهذا التفاعل بالاستعانة بإجابات الأسئلة a و b و c. استعمل الرمز M للدلالة على المعدن.

8.1 الحسابات المتعلقة بحجوم الغازات

استعمال الحجم المولي لغاز

اقترح العالم الإيطالي أميديو أفوكادرو عام 1811 أنّ حجوماً متساوية من كل الغازات تضمّ العدد نفسه من الجزيئات. ويسمى هذا بفرضية أفوكادرو. إنّ هذه الفكرة هي صحيحة تقريباً مادام الضغط ليس عالياً جداً أو درجة الحرارة ليست منخفضة جداً.

من المناسب قياس حجوم الغازات عند الدرجة $(20^\circ C)$ والضغط $(1atm)$. يشغل مول واحد من أي غاز عند درجة حرارة الغرفة وضغطها (r.t.p.) حجماً قدره $24.0\ dm^3$. وهكذا يضم كل من $24.0\ dm^3$ من ثنائي أكسيد الكربون و $24.0\ dm^3$ من الهدروجين مولاً واحداً من جزيئات الغاز.

يمكننا استعمال الحجم المولي الغازي $24.0\ dm^3$ عند (r.t.p.) لإيجاد:

- حجم كتلة معطاة من غاز أو حجم عدد مولات معطاة من غاز.
- كتلة حجم معطى من غاز أو عدد مولاته.

أمثلة محلولة

٢٢. احسب حجم $0.40\ mol$ من النتروجين عند (r.t.p.).

الحجم $(dm^3) = 24.0 \times$ عدد مولات الغاز

الحجم $= 0.40 \times 24.0$

$= 9.6\ dm^3$

23. احسب كتلة الميتان CH_4 الموجودة في $120\ cm^3$ من الميتان.

(قيمة M_r للميتان $= 16.0$)

إنّ $120\ cm^3$ تعادل $0.120\ dm^3$

عدد مولات الميتان $=$ حجم الميتان $(dm^3)/24.0$

$$= \frac{0.120}{24.0}$$

$$= 5 \times 10^{-3}\ mol$$

إنّ كتلة الميتان $=$

$$5 \times 10^{-3} \times 16.0$$

$$0.080\ g\ methane$$

اختبر معلوماتك

19. a احسب الحجم، مقدراً بالـ dm^3، الذي يشغله $26.4\ g$ من ثنائي أكسيد الكربون عند (r.t.p.).

(قيم A_r: $C = 12.0$ ، $O = 16.0$)

b يشغل غاز الهليوم حوجلة حجمها $120\ cm^3$ عند (r.t.p.). احسب كتلة الهليوم الموجود في الحوجلة.

(قيمة A_r: $He = 4.0$)



الشكل 16.1 .على أطباء التخدير أن يكونوا على دراية بحجوم الغازات بحيث يبقى المرضى مخدرين أثناء العمليات الجراحية.

للحقيقة

تضمّ غرفة كبيرة أبعادها $(4\ m \times 4\ m \times 4\ m)$ حوالي $2600\ mol$ من الغاز أي ما يعادل $60\ kg$ من النتروجين و $17\ kg$ من الأكسجين!

حجوم الغازات والستوكيومترية

يمكننا استعمال نسبة حجوم الغازات المتفاعلة للوصول إلى ستوكيومترية التفاعل. إذا مزجنا $20\,cm^3$ من الهدروجين مع $10\,cm^3$ من الأكسجين وفجرنا المزيج، نجد أنّ الغازات قد تفاعلت بعضها مع بعض تماماً ولم يتبقَ أي أثر من الأكسجين أو الهدروجين. ووفقاً لفرضية أفوكادرو فإنّ حجوماً متساوية من الغازات تضمّ الأعداد نفسها من الجزيئات، ومن ثمّ الأعداد نفسها من مولات الغازات. وهكذا فإنّ النسبة المولية للهدروجين إلى الأكسجين هي 2 إلى 1. يمكننا تلخيص هذا كما يلي:

	هدروجين	+ أكسجين	→ ماء
	(H_2)	(O_2)	(H_2O)
	$20\,cm^3$	$10\,cm^3$	
	2	: 1	
	$2H_2$	+ O_2	$\longrightarrow 2H_2O$

ويمكننا أن نعمم هذه الفكرة على التجارب عند حرق الهدروكربونات. يُظهِر المثال التالي كيفية استنتاج صيغة البروبان وستوكيومترية التفاعل. البروبان هو مركب هدروكربوني أي يضم الكربون والهدروجين فقط.

مثال محلول

٢٤. عندما يتفاعل تماماً $50\,cm^3$ من البروبان مع $250\,cm^3$ من الأكسجين، يتشكّل $150\,cm^3$ من ثنائي أكسيد الكربون.

ماء + ثنائي أكسيد الكربون → أكسجين + بروبان

	$150\,cm^3$	$250\,cm^3$	$50\,cm^3$
النسب المولية	3	5	1

ولأنّ مولاً من البروبان ينتج ثلاثة مولات من ثنائي أكسيد الكربون، فيجب أنّ يحتوي مول واحد من البروبان على ثلاث مولات من ذرات الكربون.

$$C_3H_x + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + yH_2O$$

تتفاعل المولات الخمس من جزيئات الأكسجين مع كل من الكربون والهدروجين الموجودين في البروبان. ثلاثة منها كوّنت ثنائي أكسيد الكربون. ويبقى مولان من جزيئات الأكسجين يتفاعلان مع الهدروجين لتشكيل الماء. وثمة أربعة مولات من ذرات الأكسجين في مولين من جزيئات الأكسجين. لذا يتشكل أربعة مولات من الماء.

$$C_3H_x + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

ولهذا يجب أن يكون هنالك 8 ذرات هدروجين في جزيء البروبان

$$C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

اختبر معلوماتك

20. يتفاعل $50\,cm^3$ من هديد الفسفور الغازي PH_n مع تماماً $150\,cm^3$ من الكلور Cl_2 ليعطي ثلاثي كلوريد الفسفور السائل و $150\,cm^3$ من غاز كلوريد الهدروجين HCl.

a. ما عدد مولات الكلور التي تتفاعل مع مول واحد من الهديد الغازي؟

b. استنتج صيغة هديد الفسفور.

c. اكتب معادلة موزونة لهذا التفاعل.

الملخص

- الكتلة الذرية النسبية لعنصر هي الكتلة الوسطية الموزونة للذرات الموجودة طبيعياً من هذا العنصر وذلك على سلّم يكون فيه لذرة الكربون-12 كتلة قدرها تماماً 12 واحدة. تعتمد أيضاً الكتلة المولية النسبية والكتلة النظيرية النسبية وكتلة الصيغة النسبية على سلم أساسه ^{12}C.
- يمكن تعيين نوع كل نظير وكميته النسبية بمطيافية الكتلة.
- يمكن حساب الكتلة الذرية النسبية لعنصر من طيفه الكتلي.
- المول الواحد من مادة ما هو م قدار المادة الذي يحتوي العدد نفسه من الجسيمات الموجودة في مقدار 12 g تماماً من الكربون -12.
- ثابت أڤوكادرو هو عدد الجسيمات المحددة النوع (ذرات أو أيونات أو جزيئات) الموجودة في مول من هذه الجسيمات.
- تُظهِر الصيغ التجريبية النسبة العددية الصحيحة الأبسط للذرات الداخلة في مركب كيميائي.
- يمكن حساب الصيغ التجريبية بالاستعانة بكتل العناصر الموجودة وكتلها الذرية النسبية أو من معطيات الاحتراق.
- تُظهِر الصيغ الجزيئية العدد الكلي لذرات كل عنصر موجود في جزيء واحد أو في واحدة صيغة المركب.
- يمكن حساب الصيغة الجزيئية ابتداء من الصيغة التجريبية إذا كانت الكتلة الجزيئية النسبية معلومة.
- يمكن استعمال مفهوم المول لحساب:
  - الكتل المتفاعلة
  - حجوم الغازات
  - حجوم المحاليل وتراكيزها
- يمكن الوصول إلى ست وكيومترية تفاعل ابتداء من حسابات تتضمن الكتل المتفاعلة وحجوم الغازات وحجوم المحاليل وتراكيزها.

أسئلة نهاية الفصل

1 أ. i ماذا تفهم من العبارة الكتلة الذرية النسبية؟

ii عينة من البورون لها التركيب المئوي الكتلي التالي:

$^{10}_{5}B$ (18.7%), $^{11}_{5}B$ (81.3%)

احسب قيمة الكتلة الذرية النسبية للبورون. أعط الجواب بثلاثة أرقام معنوية.

ب. يمكن لأيونات B^{3+} أن تتشكل بقذف البورون الغازي بإلكترونات عالية الطاقة في مطياف الكتلة. استنتج عدد الإلكترونات في الأيون B^{3+}.

ج. يوجد البورون في مركبات اسمها بورات

i استعمل قيم A_r المعطاة أدناه لحساب الكتلة المولية النسبية لبورات الحديد (III) $Fe(BO_2)_3$.

(قيم A_r: $B = 10.8$ ، $Fe = 55.8$ ، $O = 16.0$)

ii إنّ الكتلة الذرية النسبية للحديد $Fe = 55.8$. لماذا لا تكون الكتلة الذرية النسبية الدقيقة عدداً صحيحاً؟

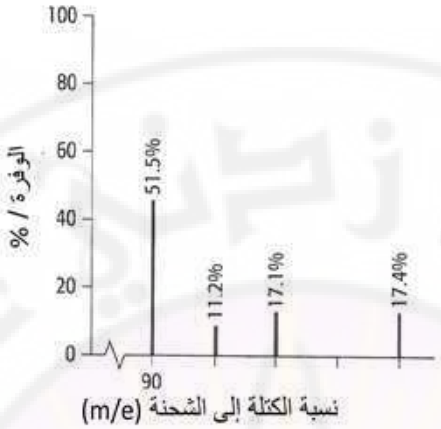
هذا السؤال هو بخصوص معدنين انتقاليين هما الهافنيوم (Hf) والزركونيوم (Zr).

2 أ. يشكل الهافنيوم بيروكسيداً بالصيغة $HfO_3.2H_2O$. استعمل قيم A_r المعطاة أدناه لحساب الكتلة المولية النسبية لبيروكسيد الهافنيوم.

(قيم A_r: $H = 1.0$ ، $Hf = 178.5$ ، $O = 16.0$)

ب. للهافنيوم نظير له 72 بروتوناً وعدد نيوكليوني 180. اكتب الرمز النظيري لهذا النظير مظهراً هذه المعلومة.

ج. يظهر أدناه طيف كتلة الزركونيوم.



i استعمل المعلومات المستقاة من طيف الكتلة لحساب الكتلة الذرية النسبية للزركونيوم. أعط جوابك بثلاثة أرقام معنوية.

ii تبين أطياف الكتلة العالية الفصل الكتل النظيرية النسبية الدقيقة. ماذا تفهم من المصطلح الكتلة النظيرية النسبية؟

3 تتفاعل كربونات الصوديوم الصلبة مع حمض كلور الماء مكونة محلولاً مائياً من كلوريد الصوديوم وثنائي أكسيد الكربون والماء.

$$Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

أ. أعد كتابة المعادلة مع إضافة رموز الحال.

ب. احسب عدد مولات حمض كلور الماء اللازمة لتتفاعل تماماً مع $4.15\,g$ من كربونات الصوديوم.
(قيم A_r: $C = 12.0$ ، $Na = 23.0$ ، $O = 16.0$)

ج. عرّف مصطلح المول.

د. جرت معايرة $25.0\,cm^3$ من محلول مائي من كربونات الصوديوم بتركيز $0.0200\,mol\,dm^{-3}$ بحمض كلور الماء. إنّ حجم حمض كلور الماء اللازم لمعايرة كربونات الصوديوم تماماً هو $12.50\,cm^3$.

i احسب عدد مولات كربونات الصوديوم الموجودة في محلول كربونات الصوديوم.

ii احسب تركيز حمض كلور الماء.

ه. ما عدد مولات ثنائي أكسيد الكربون المتشكل عندما يتفاعل $0.200\,mol$ من كربونات الصوديوم مع زيادة من حمض كلور الماء.

و. احسب حجم هذا العدد من مولات ثنائي أكسيد الكربون عند r.t.p.. (يشغل مول واحد من أي غاز عند r.t.p. حجماً قدره $24.0\,dm^3$).

4 الهدروكربونات هي مركبات من الكربون والهدروجين فقط. بفرض أن الهدروكربون Z يتألف من 80% من الكربون و20% من الهدروجين.

أ. أوجد الصيغة التجريبية للهدروكربون Z.

(قيم A_r: $C = 12.0$, $H = 1.0$)

ب. إنّ الكتلة المولية للهدروكربون Z هي $30.0\ g\ mol^{-1}$. استنتج الصيغة الجزيئية له.

ج. عند حرق $50\ cm^3$ من هدروكربون Y. فإنه يتفاعل مع حجم قدره تماماً $300\ cm^3$ من الأكسجين ليشكل $200\ cm^3$ من ثنائي أكسيد الكربون. يتشكل الماء أيضاً من هذا التفاعل. استنتج معادلة هذا التفاعل. اشرح نقاشك.

د. للبروبان صيغة جزيئية C_3H_8. احسب كتلة $600\ cm^3$ من البروبان عند r.t.p.. (يشغل مول واحد من أي غاز عند r.t.p. حجماً قدره $24.0\ dm^3$) (قيم A_r: $C = 12.0$, $H = 1.0$)

5 عندما يتفاعل كلوريد التيتانيوم $TiCl_4$ مع الصوديوم. ينتج كلوريد الصوديوم $NaCl$ والتيتانيوم Ti.

أ. اكتب المعادلة الرمزية الموزونة للتفاعل الحاصل.

ب. ما هي كتلة التيتانيوم الناتج من $380\ g$ من كلوريد التيتانيوم؟ أعط إجابتك بثلاثة أرقام معنوية. (قيم A_r: $Cl = 35.5$, $Ti = 47.9$)

ج. ما هي كتلة التيتانيوم الناتج بتفاعل $46.0\ g$ من الصوديوم؟ أعط إجابتك بثلاثة أرقام معنوية. (قيم A_r: $Na = 23.0$)

6 في هذا السؤال أعط كل إجاباتك بثلاثة أرقام معنوية.

يمكن كتابة التفاعل بين $NaOH$ و HCl على الشكل:

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

وفق هذا التفاعل. جرى تعديل $15.0\ cm^3$ من حمض كلور الماء بـ $20.0\ cm^3$ من هدروكسيد الصوديوم بتركيز $0.0500\ mol\ dm^{-3}$

أ. ما هو حجم كل من (بالـ dm^3):

i الحمض؟

ii الأساس؟

ب. احسب عدد مولات الأساس.

ج. احسب عدد مولات الحمض وتركيزه.

7 أعط كل إجاباتك بثلاثة أرقام معنوية.

تتفكك نترات الأمونيوم بالتسخين لتعطي أكسيد النتروجين (I) والماء كما يلي:

$$NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2O(g) + 2H_2O(l)$$

أ. ما هي كتلة الصيغة لنترات الأمونيوم؟

ب. ما عدد مولات نترات الأمونيوم الموجودة في $0.800\ g$ من الصلب؟

ج. ماحجم غاز N_2O الناتج من هذه الكتلة من نترات الأمونيوم؟

8 أعط كل إجاباتك بثلاثة أرقام معنوية.

أ. جرى حل $1.20\,dm^3$ من غاز كلوريد الهدروجين في $100\,cm^3$ من الماء.

i ما عدد مولات غاز كلوريد الهدروجين الموجودة؟

ii ماذا كان تركيز حمض كلور الماء المتشكل؟

ب. جرت معايرة $25.0\,cm^3$ من الحمض بهدروكسيد الصوديوم بتركيز $0.200\,mol\,dm^{-3}$ لتشكيل كلوريد الصوديوم NaCl والماء:

$$NaOH + HCl \longrightarrow H_2O + NaCl$$

i ما عدد مولات الحمض المستعملة؟

ii احسب حجم هدروكسيد الصوديوم المستعمل؟

9 أعط كل إجاباتك بثلاثة أرقام معنوية.

جرت مفاعلة $4.80\,dm^3$ من غاز الكلور مع محلول هدروكسيد الصوديوم. وكان التفاعل الحاصل هو التالي:

$$Cl_2(g) + 2NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + NaOCl(aq) + H_2O(l)$$

أ. ما عدد مولات Cl_2 المتفاعلة؟

ب. ما هي كتلة NaOCl المتشكلة؟

ج. إذا كان تركيز NaOH $2.00\,mol\,dm^{-3}$، ما هو حجم محلول هدروكسيد الصوديوم اللازم؟

د. اكتب المعادلة الأيونية لهذا التفاعل.

10 يتفاعل أكسيد الكالسيوم مع حمض كلور الماء وفق المعادلة:

$$CaO + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O$$

أ. ما هي كتلة كلوريد الكالسيوم المتشكلة عندما يتفاعل $28.05\,g$ من أكسيد الكالسيوم مع زيادة من حمض كلور الماء؟

ب. ما هي كتلة حمض كلور الماء المتفاعلة مع $28.05\,g$ من أكسيد الكالسيوم؟

ج. ما هي كتلة الماء الناتج؟

11 عند مزج غاز النشادر مع غاز كلوريد الهدروجين. فإنهما يتفاعلان ويعطيان كلوريد الأمونيوم الصلب

أ. اكتب المعادلة الموزونة لهذا التفاعل مع ذكر رموز الحال؟

ب. احسب الكتل المولية للنشادر وكلوريد الهدروجين وكلوريد الأمونيوم.

ج. عيّن حجمي كل من النشادر وكلوريد الهدروجين اللازمين للتفاعل عند r.t.p. لتشكيل $10.7\,g$ من كلوريد الأمونيوم؟ (يشغل مول واحد من أي غاز عند r.t.p. حجماً قدره $24.0\,dm^3$).

2 البنية الذرية

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- تعرّف البروتونات والنترونات والإلكترونات ووصفها بدلالة شحناتها النسبية وكتلها النسبية
- استنتاج سلوك حزم البروتونات والنترونات والإلكترونات في حقل كهربائي
- وصف توزّع الكتلة والشحنات ضمن الذرة
- استنتاج عدد البروتونات والنترونات والإلكترونات الموجودة في كل من الذرات والأيونات بمعرفة الشحنة والعددين البروتوني والنيكليوني.
- وصف إسهام البروتونات والنترونات في النوى الذرية بدلالة العدد البروتوني والعدد النيوكليوني
- التمييز بين النظائر على أساس تباين أعداد النترونات الموجودة

1.2 العناصر والذرات

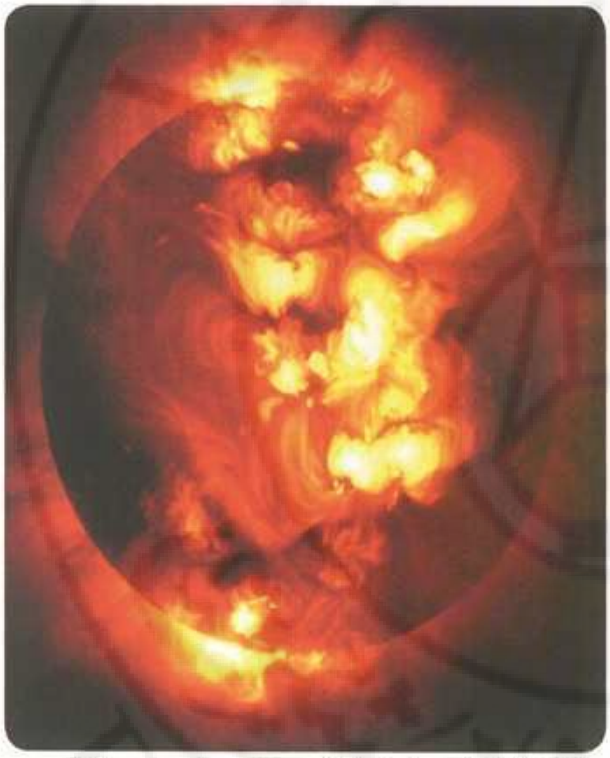
تتكون كل مادة في حياتنا من عناصر كيميائية. لا يمكن لهذه العناصر أن تخضع لمزيد من التجزئة بطرائق كيميائية إلى مواد أبسط. وقليلةٌ هي العناصر، مثل الآزوت والذهب، التي نجدها في الطبيعة كما هي غير متّحدة مع عناصر أخرى. في حين أنّ معظم العناصر توجد متحدة بشكل مركبات، مع عناصر أخرى.

لكلّ عنصر رمزه الكيميائي الخاص به. والرموز الكيميائية هي في الغالب مشتقة من كلمات لاتينية أو يونانية. يُظهِر الجدول 1.2 بعض أمثلة ذلك.

تضم العناصر الكيميائية نوعاً واحداً من الذرات. والذرة هي الجزء الأصغر من العنصر الذي يمكن أن يشارك في تحوّل كيميائي. تتصف الذرات بأنها لا متناهية في الصغر، إذ يبلغ قطر ذرة الهدروجين حوالي $10^{-10}\,m$. ولهذا يجب أن تكون أيضاً كتلة ذرة ما صغيرة جداً، فكتلة ذرة الهدروجين الواحدة $1.67\times10^{-27}\,kg$ فقط.

العنصر	الرمز
الكربون	C
الليتيوم	Li (من اليونانية 'lithos')
الحديد	Fe (من اللاتينية 'ferrum')
البوتاسيوم	K (من العربية «القوالية» أو من اللاتينية 'kalium')

الجدول 1.2 بعض الأمثلة عن الرموز الكيميائية



الشكل 1.2 شمسنا مكونة إلى حد كبيرمن الهدروجين والهليوم. وهذه صورة مركبة باستعمال الأشعة السينية والتلسكوب الضوئي الشمسي.

2.2 داخل الذرة

بنية الذرة

في كل ذرة تتركّز كامل الكتلة تقريباً في حيز صغير جداً في مركزها يُسمى **النواة**. تتألف النواة من جسيمات تسمى نيوكليونات. هنالك نوعان من النيوكليونات: **البروتونات والنترونات**. ولذرات العناصر المختلفة أعداد مختلفة من البروتونات. خارج النواة، هناك جسيماتٌ تُسمى **الإلكترونات** تتحرك في مناطق تسمى

للحقيقة

نقصد بالتقانة النانوية تصميم أجسام وصنعها بحيث يكون لها ثخانة لا تتجاوز بضعة آلاف من الذرات أو أقل. يمكن تحريك مجموعات من الذرات من مكان لآخر على سطوح خاصة. وبهذه الطريقة يأمل العلماء، مثلاً، أن يطوروا آلات بالغة الدقة يمكن أن تساعد في إيصال الأدوية بالضبط إلى المكان الذي يحتاجها من الجسم.

غالباً ما يستعين الكيميائيون بنموذج للذرة يجدونه مُناسباً تتحرك فيه الإلكترونات حول النواة في طبقات إلكترونية. وتقع كل طبقةٍ على مسافة محددة عن النواة لها مستواها الطاقيّ الخاص بها. وفي ذرة معتدلة، يساوي عددُ الإلكترونات عددَ البروتونات.

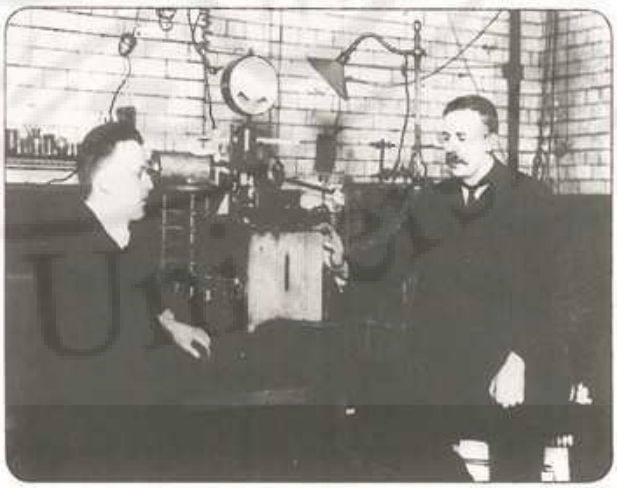
يُظهِر الشكل 3.2 نموذجاً بسيطاً لذرة الكربون.

الذرات بالغة الصغر. ولكن نواة ذرة ما أصغر بكثير. فإذا كان قطر الذرة هو بمقاس ملعبٍ لكرة القدم، فإنّ النواة ستكون بحجم حبة البازلاء. هذا يعني أنّ الذرة هي بمعظمها فراغ! وتكون الإلكترونات أصغر بكثير من البروتونات والنترونات.

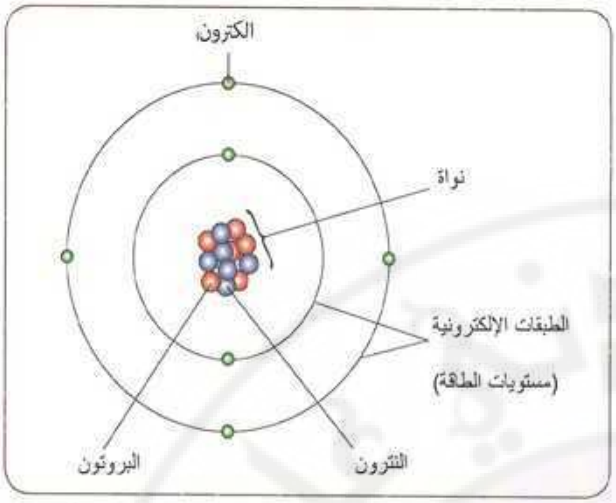
تجارب بجسيمات دون- ذرية

يمكننا استنتاج الشحنة الكهربائية للجسيمات دون- الذرية من سلوك حزم من الإلكترونات والبروتونات والنترونات في حقول كهربائية. فإذا أطلقنا حزمة من الإلكترونات باتجاه صفيحتين مشحونتين، فستنحرف الإلكترونات مبتعدة عن الصفيحة المشحونة سلبياً وباتجاه الصفيحة الموجبة (الشكل 4.2)، مما يدلّ على أنّ الإلكترونات مشحونة سلبياً.

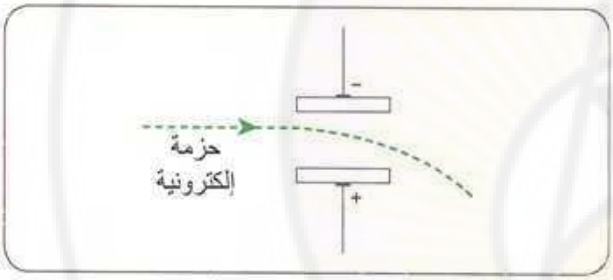
يمكن استعمال أنبوب أشعة مهبطية (الشكل 5.2) لتوليد حزم من الإلكترونات. ففي إحدى نهايتي الأنبوب سلك معدني (المهبط) يُسخّن إلى درجات حرارة عالية عندما



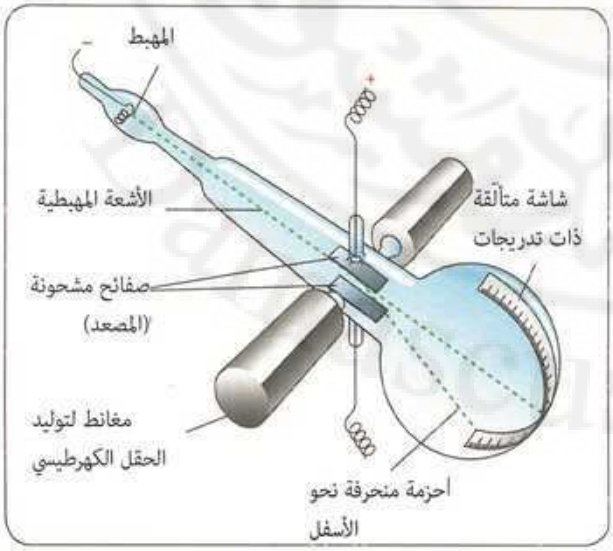
الشكل 2.2 إرنست رذرفورد (يسار) وهانس غايغر (يمين) وهما يستعملان جهاز الجسيمات ألفا، أدى تفسير النتائج الى اقتراح



الشكل 3.2 نموذج ذرة الكربون. هذا النموذج ليس دقيقاً جداً لكنه مفيد لفهم ما يحصل للإلكترونات أثناء التفاعلات الكيميائية.



الشكل 4.2 حُرفت الحزمة الإلكترونية بعيداً عن الصفيحة المشحونة سلبياً باتجاه الصفيحة المشحونة إيجابياً.



الشكل 5.2 تنحرف حزمة الإلكترونات في أنبوب الأشعة المهبطية بحقل كهرطيسي. يبيّن اتجاه الانحراف أن الإلكترون مشحون سلبيا

يُطبّق عليه فولطية منخفض. وفي النهاية الأخرى شاشة متفلورة تتوهج عندما تصدمها الإلكترونات.

تصدر الإلكترونات من السلك المسخّن ويجري جذبها باتجاه صفيحتين معدنيتين مشحونتين إيجابياً. تشكل الإلكترونات حزمة بمرورها بين الصفيحتين الموجبتين. وعندما تصطدم الحزمة بالشاشة تتولّد بقعة من الضوء. إذا طُبّق حقل كهربائي عبر هذه الحزمة انحرفت (انحنت) الإلكترونات. يظهر لنا من حقيقة أنّ الإلكترونات تنجذب بسهولة إلى المصعد المشحون إيجابياً وأنها تنحرف بسهولة بتأثير حقل كهربائي أنّ:

- للإلكترونات شحنة سالبة
- للإلكترونات كتلة صغيرة جداً.

جرت في السنوات التي تلت تجارب على حزم الإلكترونات والبروتونات والنترونات. وقد أظهرت نتائج هذه التجارب أنّ:

- حزمة البروتونات تنحرف مبتعدة عن الصفيحة المشحونة إيجابياً.

ولأنّ الشحنات المتماثلة تتدافع. فإنّ البروتونات يجب أن تكون مشحونة إيجابياً (الشكل ٧.٢)

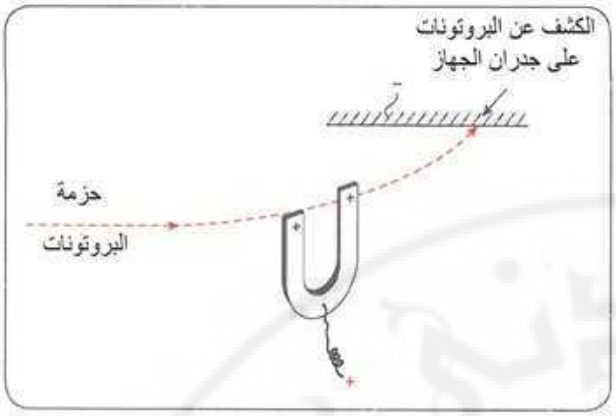
- حزمة الإلكترونات تنحرف مقتربة من الصفيحة المشحونة إيجابياً. ولأنّ الشحنات غير المتماثلة تتجاذب. فإنّ شحنة الإلكترونات يجب أن تكون سالبة
- حزمة النترونات لم تنحرف. وهذا لأنّها غير مشحونة.



الشكل 6.2 قام تومسون بحساب نسبة الشحنة إلى الكتلة الخاصة بالإلكترونات. استعمل نتائج التجارب عن الإلكترونات في أنابيب الأشعة المهبطية.

للحقيقة

يعتقد علماء الذرة الآن أن جسيمات أولية تسمى الكواركات واللبتونات هي وحدات البناء التي تتشكل بدءاً منها المادة في أغلبها. وهم يعتقدون أنّ البروتونات والنترونات مكونة من الكواركات وأنّ الإلكترون هو أحد أنواع اللبتونات.



الشكل 7.2 حُرفت حزمة البروتونات مبتعدة عن المنطقة المشحونة إيجابياً. مما يدلّ على أن البروتون مشحون إيجابياً.

تتطلب هذه التجارب تطبيق فولطيات عالية لإظهار انحراف حزمة البروتونات. يقابل ذلك فولطية منخفضة جداً تلزم لإظهار انحراف حزمة الإلكترونات. تدلنا هذه التجارب على أنّ كتلة البروتونات أكبر بكثير من كتلة الإلكترونات. فلو استعملنا الفولطية نفسها لحرف البروتونات والإلكترونات. فإنّ انحراف حزمة الإلكترونات سيكون أكبر كثيراً من انحراف حزمة البروتونات. وما ذلك إلاّ لأنّ كتلة البروتون أكبر من كتلة الإلكترون بحوالي 2000 مرة.

اختبر معلوماتك

1 تمرّ حزمة من الإلكترونات بجوار صفيحة ذات شحنة سالبة عالية. وعندما تمر هذه الإلكترونات قريباً من الصفيحة. تنحرف مبتعدة عنها.

a. ما هو الانحراف الذي تتوقعه. إن وجد. فيما لو جرت إعادة التجربة بحزم i البروتونات وii النترونات؟ وضّح إجاباتك.

b. ما الجسيم دون-الذري (إلكترون أو بروتون أو نترون) الأكثر انحرافاً؟ وضح إجاباتك.

الكتل والشحنات: ملخص

للإلكترونات والبروتونات والنترونات شحنات وكتل مميّزة. وهذه القيم هي من الصغر بحيث يصعب أن تكون مفيدة جداً عند مناقشة الخواص الكيميائية العامة. فمثلاً شحنة الإلكترون الواحد هي $-1.602\times10^{-19}\,C$. ولهذا فإننا نقارن بين كتل هذه الجسيمات وشحناتها بالاستعانة بشحناتها وكتلها النسبية.

الجسيم دون الذري	الرمز	الكتلة النسبية	الشحنة النسبية
إلكترون	e	$\frac{1}{1836}$	-1
نترون	n	1	0
بروتون	p	1	$+1$

الجدول 2.2 مقارنة بين الإلكترونات والبروتونات والنترونات.

3.2 عدد النيوكليونات

العدد البرتوني والعدد النيوكليوني

يُسمّى عدد البروتونات في نواة ذرة ما العدد البروتوني (Z)، وهو معروف أيضاً باسم العدد الذري. فلكل ذرة من ذرات العنصر نفسه العدد نفسه من البروتونات في نواتها. والعدد الذري هو الذي يجعل الذرة على ما هي عليه.

فمثلاً يجب أن تكون الذرة ذات العدد البروتوني 11 ذرة عنصر الصوديوم. الجدول الدوري رتّب العناصر وفق تزايد أعدادها البروتونية.

أمّا **العدد النيوكليوني** (A) فهو عدد البروتونات مضافاً إليه عدد النترونات في نواة ذرة ما. ويُعرَف أيضاً باسم **العدد الكتلي**.

ما عدد النترونات؟

نستطيع الاستعانة بالعدد النيوكليوني والعدد البروتوني لإيجاد عدد النترونات في ذرة ما. فلمّا كان:

العدد النيوكليوني=عدد البروتونات + عدد النترونات

كان:

عدد النترونات= العدد النيوكليوني- عدد البروتونات

$$= A - Z$$

مثلاً. لذرة الألمنيوم عدد نيوكليوني 27 وعدد بروتوني 13. ولهذا فإنّ لذرة الألمنيوم 27-13=14 نتروناً.

اختبر معلوماتك

2 استعن بالمعلومات الموجودة في الجدول كي تستنتج عدد الإلكترونات والنترونات في ذرة معتدلة من:

a. الفاناديوم.
b. السترونسيوم.
c. الفسفور.

الذرة	العدد النيوكليوني	العدد البروتوني
الفاناديوم	51	23
السترونسيوم	84	38
الفسفور	31	15

النظائر

إنّ لجميع ذرات العنصر الواحد العدد نفسه من البروتونات. ولكن من الممكن أن يكون لها أعداد مختلفة من النترونات. تسمى ذرات العنصر نفسه التي لها أعداد مختلفة من النترونات النظائر.

النظائر هي ذرات العنصر نفسه بأعداد نيوكليونية (كتلية) مختلفة.

تتماثل نظائر عنصر ما في خواصها الكيميائية لأنّ لها العدد نفسه من الإلكترونات. وللنظائر خواص فيزيائية متباينة قليلاً. كأن تختلف قليلاً بالكثافة.

ويمكننا كتابة رموز للنظائر. إذ نضع الرقم النيوكليوني في أعلى ويسار الرمز الكيميائي والعدد البروتوني في أسفل ويساره.

يُكتب رمز نظير البورون الذي له خمسة بروتونات و11 نيوكليوناً على النحو:

$$^{11}_{5}\mathrm{B}$$

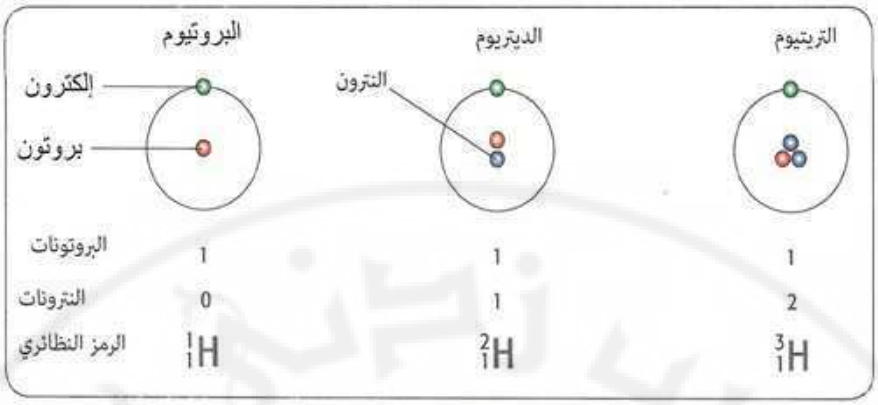
العدد النيوكليوني ← 11
العدد البروتوني ← 5

للهدروجين ثلاثة نظائر. يظهر الشكل 8.2 البنية الذرية ورموز نظائر الهدروجين الثلاثة.

عموماً عند الكتابة عن النظائر. يلجأ الكيميائيون إلى تسميتها بدون كتابة العدد البروتوني.

للحقيقة

يمكن للنظائر أن تكون ذات نشاط إشعاعي أو بدونه. ويمكن لنظائر مشعة بعينها (نظائر نشيطة إشعاعياً) أن تُستعمل للتحقق من تسرب الغاز أو النفط في أنابيب النقل وكذلك للتحقق من ثخانة الورق. كما تُستعمل أيضاً في الطب لمعالجة بعض أنواع السرطانات ولفحص نشاط الغدة الدرقية في الحنجرة.



الشكل 28. البنية الذرية ورموز نظائر الهدروجين الثلاثة.

ويكتفون بوضع العدد النيوكليوني بعد اسم النظير. مثلاً تسمى نظائر الهدروجين: الهدروجين-1 والهدروجين-2 والهدروجين-3.

اختبر معلوماتك

3 استعن بالجدول الدوري في الحل.

a. اكتب صيغ نظائر الذرات المعتدلة الآتية

i. البروم-81

ii. الكلسيوم-44

iii. الحديد-58

iv. البالاديوم-110

b. ما هو عدد البروتونات والنترونات في كل من هذه الذرات؟

4.2 ما عدد البروتونات والنترونات والإلكترونات؟

في الذرة المعتدلة يكون عدد البروتونات ذات الشحنة الموجبة في النواة مساوياً عدد الإلكترونات ذات الشحنة السالبة خارج النواة. عندما تكتسب الذرة إلكترونات أو تخسرها تتشكل الأيونات التي هي مشحونة كهربائياً. مثلاً:

$$Cl + e^- \longrightarrow Cl^-$$

أيون كلور	اكتُسِب إلكترون	ذرة كلور
17 بروتون		17 بروتون
18 إلكترون		17 إلكترون

لأيون الكلور شحنة سلبية وحيدة لأنّ له 17 بروتوناً (+) و18 إلكتروناً (-).

$$Mg \longrightarrow Mg^{2+} + 2e^-$$

ذرة المغنزيوم	أيون المغنزيوم	انتُزع إلكترونان
12 بروتون	12 بروتون	
12 إلكترون	10 إلكترون	

يحمل المغنزيوم الشحنة (2+) لأنّ له 12 بروتوناً (+) ولكن له (10) إلكترونات (-) فقط.

الرمز النظائري للأيون المشتق من الكبريت-33 هو $^{33}_{16}S^{2-}$. لأيون الكبريتيد 16 بروتوناً و17 نتروناً (لأنّ 33-16=17) و18 إلكتروناً (لأنّ 16+2=18).

اختبر معلوماتك

4 استنتج عدد الإلكترونات في كل من هذه الأيونات:

a. $^{40}_{19}K^+$

b. $^{15}_{7}N^{3-}$

c. $^{18}_{8}O^{2-}$

d. $^{71}_{31}Ga^{3+}$

الملخص

- لكل ذرة بنية داخلية إذ النواة في المركز والإلكترونات المشحونة سلبياً مرتبة في طبقات خارج النواة.
- معظم كتلة الذرة مركّزة في النواة التي تضم البروتونات (مشحونة إيجابياً) والنترونات (غير مشحونة).
- تنحرف حزم البروتونات والإلكترونات بتأثير الحقول الكهربائية ولكن لا تنحرف حزم النترونات.
- كل ذرات العنصر الواحد لها العدد نفسه من البروتونات. وهذا ما نعبر عنه بالعدد البروتوني (Z). والذي يُسمّى أيضاً العدد الذري
- العدد النيوكليوني، والذي يُسمّى أيضاً العدد الكتلي (A). هو مجموع أعداد البروتونات والنترونات في الذرة.
- نحصل على عدد النترونات في ذرة بطرح العدد البروتوني من العدد النيوكليوني $(A-Z)$.
- في الذرة المعتدلة عدد الإلكترونات يساوي عدد البروتونات. وعندما يزيد عدد البروتونات على عدد الإلكترونات، تصبح الذرة أيوناً مشحوناً إيجابياً. وعندما يزيد عدد الإلكترونات على عدد البروتونات، تصبح الذرة أيوناً مشحوناً سلبياً
- النظائر هي ذرات لها العدد الذري نفسه ولكن تختلف بالعدد النيوكليوني. وهي تختلف فيما بينها فقط بعدد النترونات التي تضمها.

أسئلة نهاية الفصل

1 البورون عنصر من المجموعة 31 من الجدول الدوري.

أ. للبورون نظيران. ماذا تفهم من المصطلح نظير؟

ب. عين عدد البروتونات والنترونات والإلكترونات في ذرة واحدة معتدلة من ذرات النظير $^{11}_{5}B$.

ج. عين الشحنات والكتل النسبية لـ

i. إلكترون

ii. نترون

iii. برتون

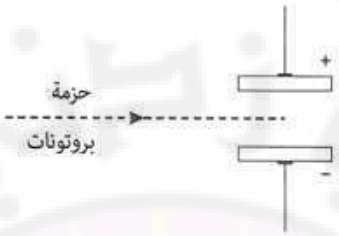
4 الزركونيوم rZ والهافنيوم fH هما معدنان. لأحد نظائر الزركونيوم 04 بروتوناً و 19 نيوكليوناً

أ. i اكتب الرمز النظائري لهذا النظير.

ii ما عدد النترونات الموجودة في هذا النظير؟

ب. تُولّد نظائر الهافنيوم $^{180}_{72}Hf^{2+}$ في مطياف الكتلة. ما عدد الإلكترونات الموجودة في أيون الهافنيوم؟

c إنّ الجسيمات دون الذرية الموجودة في الزركونيوم والهافنيوم هي الإلكترونات والبروتونات والنترونات.
أطلقت حزمة من البروتونات في حقل كهربائي تولده صفيحتان مشحونتان كما هو موضح في المخطط:



i صف سلوك حزمة البروتونات عند عبورها ما بين الصفيحتين المشحونتين.
اشرح إجابتك.

ii صف واشرح سلوك حزمة النترونات عند عبورها ما بين الصفيحتين المشحونتين.

3 أ. اشرح بنية الذرة مع إعطائك تفاصيل عن الجسيمات دون الذرية الموجودة فيها.

ب. اشرح المصطلحين **العدد الذري** و**العدد النيوكليوني**.

ج. انسخ وأكمل الجدول التالي:

الذرة المعتدلة	العدد الذري	العدد النيوكليوني	أعداد كل جسيم دون ذري موجود فيها
Mg	12	24	
Al	13	27	

د. اشرح لماذا تكون الذرات معتدلة.

ه. لذرة الأكسجين 8 بروتونات في نواتها. علل لماذا لا يمكن أن يكون لها 9 بروتونات.

و. عند حساب الكتلة النسبية لذرة، لا نستعمل كتلة الإلكترونات في الحسابات. علل ذلك.

4 يعبر الرمزان التاليان عن نظيري عنصر اليورانيوم

$^{235}_{92}U$ ، $^{238}_{92}U$

أ. اشرح دلالة المصطلح **نظير**.

ب. i بماذا يتماثل هذان النظيران؟

ii بماذا يختلفان؟

ج. يمكن تحويل ذرات اليورانيوم في مطياف الكتلة إلى أيون اليورانيوم U^{2+}. عيّن عدد الإلكترونات الموجودة في أيون U^{2+}.

يبين الجدول أدناه نظيري الكلور الموجودين في الطبيعة

أ. انسخ الجدول وأكمله.

	$^{35}_{17}Cl$	$^{37}_{17}Cl$
عدد البروتونات		
عدد الإلكترونات		
عدد النترونات		

ب. الكتلة الذرية النسبية للكلور هي 35.5. ماذا ينبئك ذلك عن الوفرة النسبية لنظيري للكلور الموجودين طبيعياً؟

ج. يحوي كلوريد المغنزيوم أيونات المغنزيوم Mg^{2+} وأيونات الكلوريد Cl^-

i اشرح لماذا يكون أيون المغنزيوم مشحوناً إيجابياً.

ii اشرح لماذا يكون أيون الكلوريد مشحوناً بشحنة سالبة وحيدة.

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- ☐ وصف عدد المدارات s وp وd وطاقاتها النسبية والتي توافق الأعداد الكمومية 1 و2 و3 وكذلك المدارات 4s و 4p.
- ☐ وصف أشكال المدارات s وp.
- ☐ إعطاء التشكيل الإلكتروني للذرات والأيونات بعد معرفة
- ☐ العدد البروتوني والشحنة.
- ☐ شرح مصطلح طاقة التأين واستعماله.
- ☐ شرح العوامل التي تؤثّر في طاقات تأين العناصر.
- ☐ شرح مناحي طاقات التأين عبر الدور وهبوطاً في المجموعة في الجدول الدوري.
- ☐ استنتاج التشكيلات الإلكترونية للعناصر من معطيات طاقات التأين المتتالية
- ☐ تفسير معطيات طاقات التأين المتتالية لعنصر بدلالة موقع العنصر في الجدول الدوري

1.3 البنية الإلكترونية البسيطة

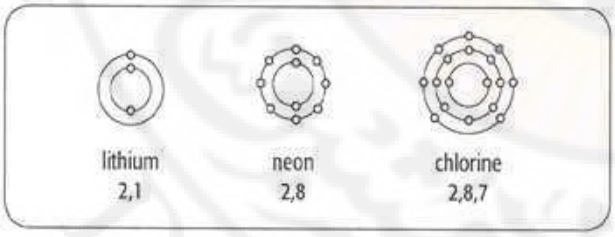
لقد رأينا في الصفحة 26 أنّ الإلكترونات مرتبة خارج النواة في مستويات طاقية أو طبقات كمومية.



الشكل 1.3 حركة الإلكترونات بين مستويات الطاقة هي مصدر الطاقة الضوئية. وتسمى المواد الكيمائية ضمن الأنابيب «بالمتألقات الكيميائية».

يجري ترقيم **المستويات الطاقية الرئيسة** أو **الطبقات الكمومية الرئيسة** (الرمز n) على حسب بعدها عن النواة. فالمستوى الطاقي الأدنى n=1 هو الأقرب إلى النواة والمستوى الطاقي n=2 أبعد. وهكذا. إنّ وللإلكترونات في الطبقات الكمومية الأبعد عن النواة طاقة أعلى وهي أقل ارتباطاً بالنواة.

يُسمى ترتيب الإلكترونات في الذرة البنية الإلكترونية أو **التشكيل الإلكتروني**. يوضّح الشكل 2.3 التشكيل الإلكتروني لليتيوم والكربون والنيون مع طريقة مختصرة لكتابة البنية.



الشكل 2.3 البنى الإلكترونية البسيطة لليثيوم والنيون والكلور. نوى الذرات غير ظاهرة.

يظهر الجدول 1.3 عدد الإلكترونات في كل من الطبقات الكمومية الرئيسة (مستويات الطاقة) للعناصر الأحد عشرة الأولى في الجدول الدوري. وتستطيع كل طبقة كمومية رئيسة أن تستوعب حداً أقصى من الإلكترونات خاصاً بها:

- الطبقة 1- حتى 2 إلكترون
- الطبقة 2- حتى 8 إلكترون
- الطبقة 3- حتى 18 إلكتروناً
- الطبقة 4- حتى 32 إلكتروناً

	العدد الذري	عدد الإلكترونات في الطبقة		
		$n=1$	$n=2$	$n=3$
H	1	1		
He	2	2		
Li	3	2	1	
Be	4	2	2	
B	5	2	3	
C	6	2	4	
N	7	2	5	
O	8	2	6	
F	9	2	7	
Ne	10	2	8	
Na	11	2	8	1

الجدول 1.3 التشكيل الإلكتروني البسيط للعناصر الأحد عشر الأولى في الجدول الدوري.

اختبر معلوماتك

1. اكتب التشكيل الإلكتروني البسيط للذرات الآتية مبيناً الطبقات الكمومية الرئيسة فقط:

a. الكبريت $Z=12$

b. الفلور $Z=9$

c. البوتاسيوم $Z=19$

b. الكربون $Z=6$

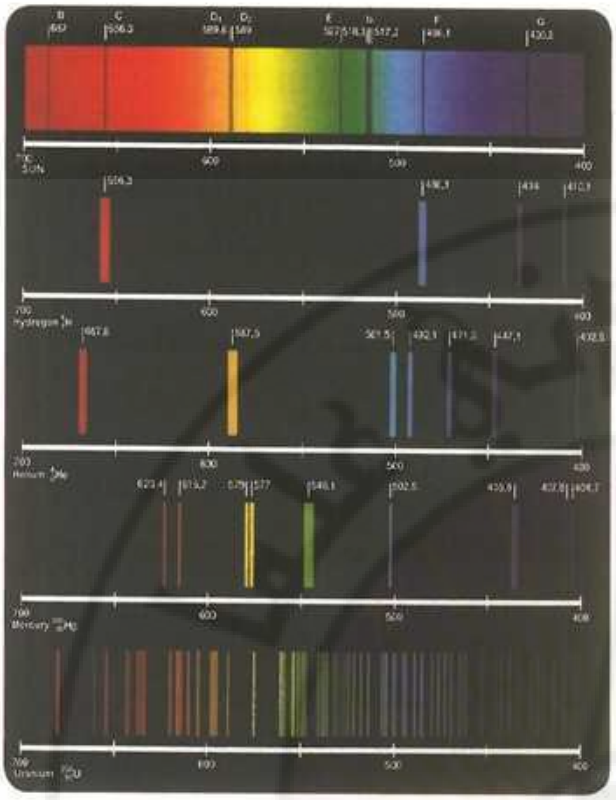
2.3 دلائل البنية الذرية

طاقة التأين ΔH_i

يستطيع العلماء بتوجيه إلكترونات عالية الطاقة على الذرات أن يعينوا كمية الطاقة التي يلزم تقديمها لتشكل أيوناً بانتزاع إلكترون واحد من كل الذرة.

يُسمى تغير الطاقة الذي يصحب هذه العملية **طاقة التأين**.

إنّ طاقة التأين الأول لعنصر هي الطاقة اللازمة لنزع إلكترون واحد من كلّ ذرة في مول من ذرات العنصر في الحالة الغازية لتكوين شكيل مول واحد من الأيونات الغازية المشحونة إيجابياً (+1).



الشكل 3.3 يمكن استعمال تواترات خطوط طيف الإصدار الذري لحساب قيمة طاقة التأين.

تُقاس طاقات التأين في الشروط المعيارية. والرمز العام لطاقة التأين هو ΔH_i . وواحدتها $kJ\,mol^{-1}$.

إنّ رمز طاقة التأين الأولى هو ΔH_{i1} . وبالاستعانة بالكلسيوم كمثال نكتب: $Ca(g) \rightarrow Ca^{+}(g)+e^{-}$ وتكون طاقة التأين الأول $\Delta H_{i1}=590\,kJ\,mol^{-1}$.

إذا انتزع إلكترون ثان من كل أيون في مول من الأيونات الغازية +1. نسمي الطاقة اللازمة لانتزاعه طاقةَ التأين الثاني ΔH_{i2} . وبالاستعانة بالكلسيوم كمثال للمرة الثانية: $Ca^{+}(g) \rightarrow Ca^{2+}(g)+e^{-}$ وتكون طاقة التأين الثاني $\Delta H_{i2}=1150\,kJ\,mol^{-1}$.

إنّ انتزاع إلكترون ثالث من كل أيون في مول من الأيونات الغازية +2 يسمى بطاقة التأين الثالث. وبالاستعانة بالكلسيوم كمثال مرة أخرى:

$Ca^{2+}(g) \rightarrow Ca^{3+}(g)+e^{-}$ وتكون طاقة التأين الثالث $\Delta H_{i3}=4940\,kJ\,mol^{-1}$.

ونستطيع المتابعة في انتزاع الإلكترونات من الذرة إلى أن تبقى النواة فقط. ونسمي هذا التتابع في طاقات التأين **طاقات التأين المتتالية**.

العنصر		الإلكترونات المنتزعة										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	H	1310										
2	He	2370	5250									
3	Li	519	7300	11800								
4	Be	900	1760	14850	21000							
5	B	799	2420	3660	25000	32800						
6	C	1090	2350	4620	6220	37800	47300					
7	N	1400	2860	4580	7480	9450	53300	64400				
8	O	1310	3390	5320	7450	11000	13300	71300	84100			
9	F	1680	3370	6040	8410	11000	15200	17900	92000	106000		
10	Ne	2080	3950	6150	9290	12200	15200	20000	23000	117000	131400	
11	Na	494	4560	6940	9540	13400	16600	20100	25500	28900	141000	158700

الجدول 2.3 طاقات التأين المتتالية للعناصر الأحد عشر الأولى من الجدول الدوري.

يظهر الجدول 2.3 طاقات التأين المتتالية عاقبة للعناصر الأحد عشر الأولى في الجدول الدوري. تبين لنا المعطيات في الجدول 2.3 ما يلي:

بالنسبة إلى كل عنصر، تتزايد طاقات التأين، وذلك لأنّ شحنة الأيون تزداد عند نزع إلكترون تلو الآخر. وعند كل انتزاع لإلكترون تصبح قوة التجاذب بين البروتونات ذات الشحنة الموجبة في النواة والإلكترونات المتبقية ذات الشحنة السالبة أكبر. لذلك يلزم مزيد من الطاقة للتغلب على قوى التجاذب هذه.

هنالك فروق كبيرة بين بعض طاقات التأين المتتالية. ففي حال الآزوت يحصل هذا بين طاقتي التأين الخامس والسادس. في حال الصوديوم يظهر أول فرق كبير بين طاقتي التأين الأول والثاني. تشير هذه التغيرات الكبيرة إلى أنّ الطاقة الثانية من طاقات التأين في المثالين السابقين توافق انتزاع الإلكترون من طبقة كمومية رئيسة أقرب إلى النواة.

فمثلاً، في حال طاقة التأين الخامس للآزوت يجري نزع الإلكترون من الطبقة الكمومية الرئيسة الثانية، بينما في حال طاقة التأين السادس للآزوت يجري نزع الإلكترون من الطبقة الكمومية الرئيسة الأولى.

اختبر معلوماتك

2. a اكتب المعادلات التي تصف:

i طاقة التأين الأول للكلسيوم

ii طاقة التأين الثالث للبوتاسيوم

iii طاقة التأين الثاني لليثيوم

iv طاقة التأين الخامس للكبريت

b إنّ طاقة التأين الثانية للآزوت هي $\Delta H_{i2} = 2860\ \text{kJ mol}^{-1}$. في حين أنّ طاقة التأين الثالثة للآزوت هي $\Delta H_{i3} = 4590\ \text{kJ mol}^{-1}$. فسّر لماذا تكون طاقة التأين الثالث للآزوت أعلى.

العوامل الثلاثة التي تؤثر في طاقات التأين

1 مقدار الشحنة النووية

تزداد الشحنة النووية الموجبة مع ازدياد العدد الذري (العدد البروتوني). وكلما ازدادت الشحنة الموجبة، ازدادت قوة التجاذب بين النواة والإلكترونات. ولذا يلزم المزيد من الطاقة للتغلب على قوى التجاذب عند انتزاع إلكترون.

- عموماً، تزداد طاقة التأين بازدياد العدد البروتوني.

2 بُعد الإلكترونات الخارجية عن النواة

تتناقص قوة التجاذب بين الشحنات الموجبة والسالبة بسرعة مع ازدياد المسافة بينهما. ولهذا فإنّ الإلكترونات في الطبقات البعيدة عن النواة تكون أقل انجذاباً إلى النواة من الإلكترونات الأقرب إلى النواة.

- كلما كانت الطبقة الإلكترونية الخارجية أبعد عن النواة كلما كانت طاقة التأين أخفض.

3 مفعول حجب الإلكترونات الداخلية

بما أنّ الإلكترونات مشحونة سلبياً، فإنها تتنافر فيما بينها. وبهذا تتنافر إلكترونات الطبقات الداخلية مع إلكترونات الطبقات الخارجية، بحيث تمنع إلكتروناتُ الطبقات الداخلية إلكتروناتِ الطبقة الخارجية من تحسس الشحنة النووية كاملة. يسمى هذا **الحجب**. وكلما ازداد تأثير الحجب على الإلكترونات الخارجية من قبل الإلكترونات الداخلية، كلما انخفضت قوى التجاذب بين النواة والإلكترونات الخارجية.

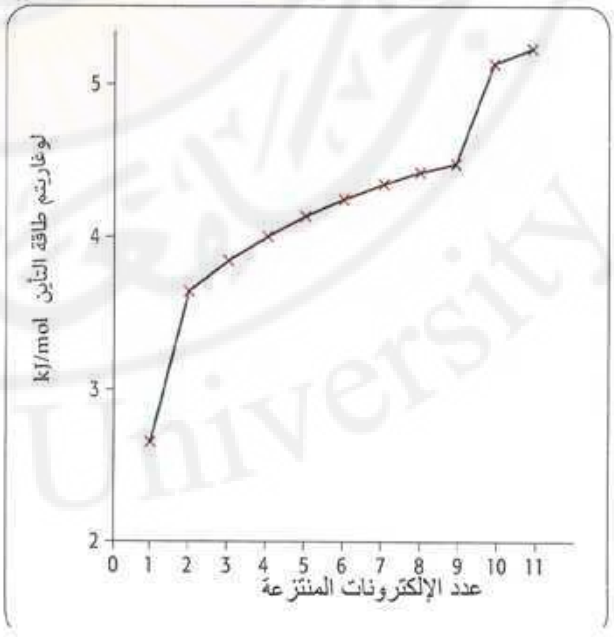
- تكون طاقة التأين أخفض، كلما ازداد عدد الطبقات الإلكترونية الممتلئة بين النواة وإلكترونات الطبقة الخارجية.

تفسير طاقات التأين المتتالية

يظهر الشكل 4.3 منحني تغيرات طاقات التأين المتتالية للصوديوم بدلالة عدد الإلكترونات المنتزعة. جرى الاستعانة بسلم لوغاريتمي (بالأساس 10) وذلك لأنّ لقيم طاقات التأين المتتالية مجالاً واسعاً.

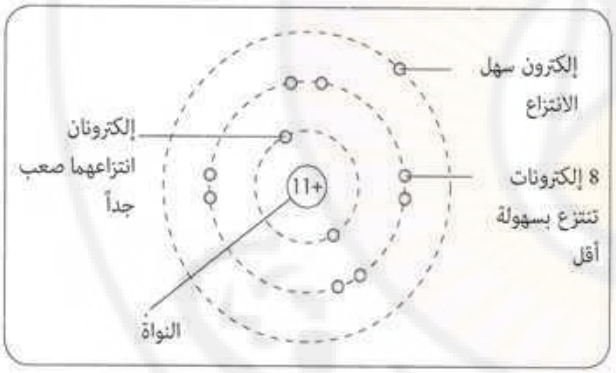
يمكننا من الشكل 4.3 استنتاج ما يلي بشأن عنصر الصوديوم:

- إنّ للإلكترون الأول المنتزع طاقة تأين منخفضة مقارنة بباقي المعطيات، إذ يسهل انتزاع هذا الإلكترون من الذرة، فهو على الأرجح الأبعد عن النواة ومحجوب جيداً بالطبقات الإلكترونية الداخلية.



الشكل 4.3 بياني لوغاريتم ($\log_{10}$) طاقة تأين الصوديوم بدلالة

- إنّ انتزاع الإلكترون الثاني أكثر صعوبة مقارنة بالأول، إذ توجد قفزة كبيرة في قيم طاقات التأين. وهذا يعني أنّ الإلكترون الثاني هو في طبقة أقرب إلى النواة من الإلكترون الأول. تشير مقارنة طاقتي التأين الأول والثاني إلى أنّ للصوديوم إلكتروناً وحيداً في طبقته الخارجية.
- لا يترافق انتزاع الإلكترونات من الثاني حتى التاسع إلا بتغير تدريجي في طاقات التأين المتتالية، مما يوحي بأنّ هذه الإلكترونات الثمانية تقع جميعاً في الطبقة ذاتها.
- للإلكترونين العاشر والحادي عشر طاقتا تأين عاليتان نسبياً عند مقارنتهما مع بقية المعطيات. وهذا يشير إلى أنهما شديدا القرب من النواة، ولا بدّ من وجود قوة تجاذب كبيرة بين النواة وبين هذين الإلكترونين وليس هنالك إلكترونات داخلية لتحجّبهما. كما أنّ الزيادة الكبيرة في طاقة التأين بين الإلكترونين التاسع والعاشر تؤكّد أنّ الإلكترون العاشر أقرب إلى النواة من الإلكترون التاسع.



الشكل 5.3 يمكن استنتاج توزيع الإلكترونات في ذرة الصوديوم من قيم طاقات التأين المتتالية.

اختبر معلوماتك

3 a تظهر طاقات التأين المتتالية للبورون في الجدول 3.3.

التأين	الأول	الثاني	الثالث	الرابع	الخامس
طاقة التأين/ $kJ\,mol^{-1}$	799	2420	3660	25000	32800

الجدول 3.3 طاقات التأين المتتالية للبورون

i علل الزيادة الكبيرة بين طاقتي التأين الثالث والرابع.

ii فسّر كيف تؤكد القيم أعلاه أنّ البنية الإلكترونية للبورون هي: 2,3.

b ارسم في حال الألمنيوم $(Z = 13)$ بيانياً ترسيمياً للتنبؤ بتغيرات اللوغاريتم العشري $\log_{10}$ لطاقات التأين المتتالية (المحور y) بدلالة عدد الإلكترونات المنتزعة (المحور x).

يمكننا على هذا النحو استعمال طاقات التأين المتتالية لـ:

التنبؤ بالتشكيل الإلكتروني البسيط للعناصر أو التحقق منه.

التحقق من عدد الإلكترونات في الطبقة السطحية لعنصر، ومن ثمّ تعيين المجموعة التي ينتمي إليها هذا العنصر.

مثال محلول

1 تظهر طاقات التأين المتتالية ΔH_i لعنصر X في الجدول 4.3. إلى أي مجموعة من الجدول الدوري ينتمي X؟

نبحث عن قفزة كبيرة في قيمة طاقات التأين. وهذا يحصل بين نزع الإلكترونين السادس والسابع. يجري انتزاع الإلكترون السادس بسهولة نسبياً، بينما يتطلب انتزاع الإلكترون السابع ثلاثة أضعاف الطاقة اللازمة لانتزاع الإلكترون السادس. وهذا يعني وجود ستة إلكترونات في الطبقة الخارجية للعنصر X. إذن يجب أن يكون العنصر X في المجموعة VI من الجدول الدوري.

اختبر معلوماتك

4. a طاقات التأين الست الأولى لعنصر هي:

1090, 2350, 4610, 6220, 37 800 and 47 300 kJ mol^{-1}

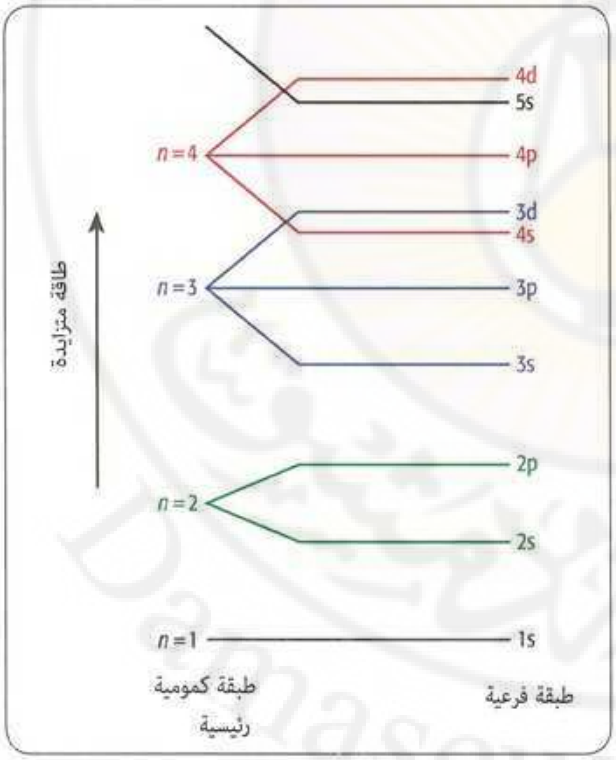
إلى أية مجموعة من الجدول الدوري ينتمي هذا العنصر؟ علل إجابتك.

b ارسم بيانياً ترسيمياً للتنبؤ بتغيرات اللوغاريتم العشري $\log_{10}$ لطاقات التأين المتتالية الأربعة الأولى لعنصر من المجموعة II.

3.3 الطبقات الفرعية والمدارات الذرية

الطبقات الفرعية الكمومية

تتفرع الطبقات الأساسية، باستثناء الأولى منها، إلى **طبقات فرعية** (أو مستويات فرعية)، تضم كلّ طبقة كمومية أساسية عدداً مختلفاً من الطبقات الفرعية. يجري التمييز بين هذه الطبقات الفرعية بالحروف s أو p أو d . هنالك أيضاً الطبقات الفرعية f للعناصر التي تضم أكثر من 57 إلكتروناً. يُظهِر الشكل 6.3 الطبقات الفرعية للمستويات الكمومية الرئيسة الأربع الأولى. تزداد في أي طبقة كمومية رئيسية، طاقة الإلكترونات وفق الترتيب s<p<d.



الشكل 6.3 الطبقات الفرعية للطبقات الكمومية الرئيسة الأولى.

	عدد الإلكترونات المنتزعة									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ΔH_i / kJ mol^{-1}	1000	2260	3390	4540	7010	8500	27 100	31 670	36 580	43 140

الجدول 4.3 طاقات التأين المتتالية للعنصر X (في المثال المحلول).

أعلى عدد من الإلكترونات المسموح به في كل طبقة فرعية هو: s=2 وp=6 وd=10.

- يضم المستوى الكمومي الرئيسي الأول n=١ إلكترونين كحد أقصى وذلك في الطبقة الفرعية s.
- يضم المستوى الكمومي الرئيسي الثاني n=٢ ثمانية إلكترونات كحد أقصى: إلكترونين في الطبقة الفرعية s و٦ إلكترونات في الطبقة الفرعية p.
- يضم المستوى الكمومي الرئيسي الثالث n=٣ ثمانية عشر إلكتروناً كحد أقصى: إلكترونين في الطبقة الفرعية s و٦ إلكترونات في الطبقة الفرعية p و١٠ إلكترونات في الطبقة الفرعية d.

سوف تلاحظ من الشكل 6.3 أنّ ترتيب الطبقات الفرعية وفق تزايد الطاقة لا يتبع النمط المعتاد s ثم p ثم d للعناصر التي تلي الأرغون، إذ يتداخل ترتيب الطبقات الفرعية بعد الأرغون. فالعنصر الذي يلي الأرغون هو البوتاسيوم. وتقع إلكترونات البوتاسيوم السطحية في الـ 4s وليس في الطبقة الفرعية 3d. والعنصر الأول الذي يضم إلكتروناً في الطبقة الفرعية 3d هو العنصر 21 أي السكانديوم.

للحقيقة

عندما تصدم إلكترونات عالية السرعة جسيمات غازية في ضغط منخفض، تمكن رؤية خطوط ملونة بجهاز يُسمى المطياف. تأتي الحروف s و p و d من العبارات المستعملة لوصف هذه الخطوط: s (حاد) و p (أساسي) و d (منتشر).

المدارات الذرية

لكل طبقة فرعية **مدار ذري** أو أكثر.

المدار الذري هو ذلك الحيز من الفراغ حول نواة ذرة ما يمكن أن يشغله إلكترون أو اثنان.

وبما أنّ المدار لا يمكن أن يشغله على الأكثر إلا إلكترونان، فإنّ عدد المدارات في كل طبقة فرعية يجب أن يكون:

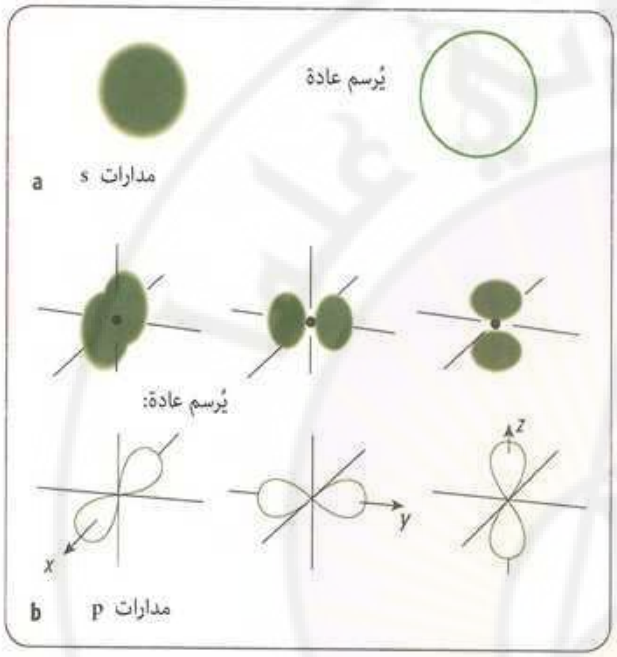
-s مدار واحد

-p ثلاثة مدارات

-d خمسة مدارات.

أشكال المدارات

لكل مدار شكل ثلاثي الأبعاد. وضمن هذا الشكل، ثمة احتمال كبير لوجود إلكترون أو إلكترونين في المدار. يمثّل الشكل 7.3 كيفية تمثيل المدارات s وp.



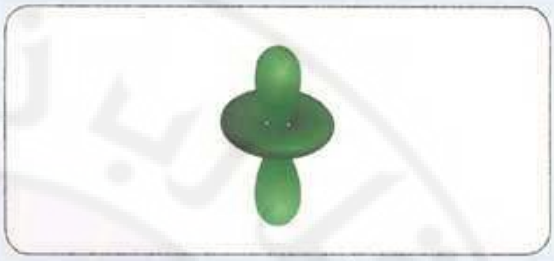
الشكل 7.3 تمثيل المدارات (موقع النواة ظاهر على شكل نقطة سوداء) a : المدارات s كروية. b :المدارات p لها فصوص p_x و p_y و p_z على امتداد المحاور x و y وz.

للمدار s شكل كروي. ويكون للمدار 2s في الطبقة الكمومية الرئيسية الثانية الشكل ذاته الذي للمدار 1s في الطبقة الكمومية الأولى. كلاهما كروي. ولكن تكون طاقة الإلكترونات في 2s أعلى من طاقة إلكترونات المدار 1s. توجد ثلاثة مدارات 2p في الطبقة الكمومية الثانية. ولكل منها الشكل عينه. يشبه شكلها الساعة الرملية «بفصين». وتنتظم مجموعة الفصوص الثلاث وفق زوايا قائمة فيما بينها على امتداد المحاور x و y و z. ولهذا تسمى المدارات $2p_x$ و $2p_y$ و $2p_z$. وتكون للمدارات 2p الثلاث الطاقة نفسها. توجد أيضاً ثلاثة مدارات 3p في الطبقة الكمومية الثالثة. وأشكالها مشابهة لأشكال المدارات 2p.

المدارات d أكثر تعقيداً في الشكل والانتظام الفراغي. لا يلزمك معرفة أشكال هذه المدارات d في دراستك الراهنة.

للحقيقة

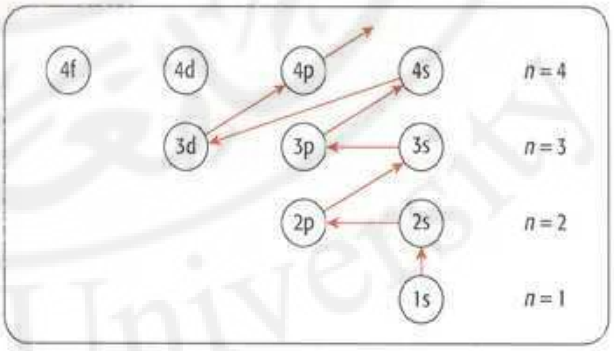
في عام 1925 اقترح لوي دوبروي Louis de Broglie أن الإلكترونات تسلك سلوك الأمواج. وهذا ما قاد إلى فكرة غمامات احتمال وجود إلكترون. وغمامة احتمال وجود إلكترون في واحد من أنواع المدار d غريبة جداً - فهي تشبه مدار p معدل مع وجود حلقة حول منتصفه (الشكل 8.3).



الشكل 8.3 شكل المدار dz^2.

ملء الطبقات والمدارات

إنّ التشكيل الإلكتروني (البنية الإلكترونية) الأكثر استقراراً لذرة هو ذاك الذي له أقل كمية طاقة. والترتيب الذي تُملأ بموجبه الطبقات الفرعية يتعلق بطاقاتها الفرعية النسبية. إنّ الطبقة الفرعية ذات الطاقة الأخفض هي 1s لذا فهي تُملأ أولاً. تتبعها المدارات التي هي أعلى منها تدريجياً بالطاقة. وكما جرت الإشارة إليه في الشكل 6.3 فإنّ ترتيب الطبقات الفرعية وفقاً لتزايد الطاقة لا يتبع نمطاً عادياً -بحيث نملأ s ثم p ثم d- وذلك بعد عنصر الأرغون الذي يكون فيه المدار 3p ممتلئاً كلياً. يُظهر الشكل 9.3 ترتيب ملء الطبقات الفرعية.



الشكل 9.3 مخطط يظهر الترتيب الذي يجري وفقه ملء المدارات حتى الطبقة $n = 4$.

اختبر معلوماتك

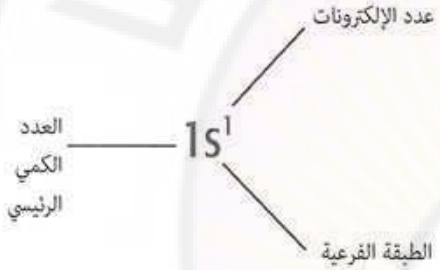
5 a سمّ أنواع المدارات الثلاثة الموجودة في الطبقة الكمومية الرئيسية الثالثة.

b اذكر العدد الأعظمي من الإلكترونات التي يمكن أن توجد في كل طبقة فرعية من الطبقة الكمومية الثالثة.

4.3 التشكيلات الإلكترونية

تمثيل التشكيلات الإلكترونية

فيما يلي طريقة مفصلة لكتابة التشكيل الإلكتروني لذرة ما تتضمن معلومات عن عدد الإلكترونات في كل طبقة فرعية. كما في الهدروجين.



- للهليوم إلكترونان. وكلاهما يقع في المدار 1s لأنه يستطيع أن يستوعب إلكترونين كحد أقصى. ويكون التشكيل الإلكتروني للهليوم $1s^2$.
- لليثيوم ثلاثة إلكترونات. وبما أنّ المدار 1s يتسع فقط لإلكترونين. فإنّ الإلكترون الثالث سيقع في الطبقة الفرعية التالية الأعلى طاقياً 2s. وبهذا يكون التشكيل الإلكتروني لليثيوم $1s^2\,2s^1$.

تجري إضافة الإلكترونات للعناصر المتتالية واحداً تلو الآخر بحيث تمتلئ الطبقات الفرعية وفق ترتيب تزايد طاقتها. يظهر في الجدول 5.3 التشكيلات الإلكترونية للعناصر الثماني عشرة الأولى من الجدول الدوري.

وعندما يُراد منك أن تستعمل هذا النوع من الترميز المفصل. سيكون سؤال الامتحان على هذا النحو: "استعمل الترميز $1s^2$ لإعطاء التشكيل الإلكتروني ..."

اختبر معلوماتك

6 استعمل الترميز $1s^2$ لإعطاء التشكيل الإلكتروني للذرات ذات الأعداد الذرية الآتية:

a 16

b 9

c 20

العدد البروتوني	الرمز	التشكيل الإلكتروني
1	H	$1s^1$
2	He	$1s^2$
3	Li	$1s^2 2s^1$
4	Be	$1s^2 2s^2$
5	B	$1s^2 2s^2 2p^1$
6	C	$1s^2 2s^2 2p^2$
7	N	$1s^2 2s^2 2p^3$
8	O	$1s^2 2s^2 2p^4$
9	F	$1s^2 2s^2 2p^5$
10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$
11	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
12	Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
13	Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
14	Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
15	P	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
16	S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
17	Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
18	Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

الجدول 5.3 التشكيلات الإلكترونية للعناصر الثماني عشرة الأولى من الجدول الدوري.

يظهر في الجدول 6.3 التشكيل الإلكتروني لبعض العناصر التي تأتي بعد الأرغون. مُثّل في هذا الجدول جزء من التشكيل الإلكتروني لكل عنصر بالرمز [Ar]. يمثل «لب الغاز النبيل» هذا البنيةَ الإلكترونية للأرغون: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. وهذه الطريقة هي كتابة مختزلة للتشكيل الإلكتروني للذرات الكثيرة الإلكترونات. عليك أن تلاحظ ما يلي:

التشكيل الإلكتروني للبوتاسيوم

للبوتاسيوم البنية الإلكترونية $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. يقع الإلكترون الخارجي في الطبقة الفرعية 4s وليس في الطبقة الفرعية 3d وذلك لأنّ طاقة 4s أخفض من 3d.

ملء الطبقة الفرعية 3d

بعد الكالسيوم تصبح الطبقة الفرعية 4s ممتلئة تماماً. ومن ثمّ يقع الإلكترون التالي في الطبقة الفرعية 3d وليس في الطبقة الفرعية 4p. ولهذا يكون للسكانديوم التشكيل الإلكتروني

العدد الذري	الاسم (الرمز)	التشكيل الإلكتروني
19	Potassium (K)	$[Ar]\,4s^1$
20	Calcium (Ca)	$[Ar]\,4s^2$
21	Scandium (Sc)	$[Ar]\,3d^1 4s^2$
24	Chromium (Cr)	$[Ar]\,3d^5 4s^1$
25	Manganese (Mn)	$[Ar]\,3d^5 4s^2$
29	Copper (Cu)	$[Ar]\,3d^{10} 4s^1$
30	Zinc (Zn)	$[Ar]\,3d^{10} 4s^2$
31	Gallium (Ga)	$[Ar]\,3d^{10} 4s^2 4p^1$
35	Bromine (Br)	$[Ar]\,3d^{10} 4s^2 4p^5$
36	Krypton (Kr)	$[Ar]\,3d^{10} 4s^2 4p^6$

الجدول 6.3 التشكيلات الإلكترونية لبعض العناصر من 19 إلى 36. حيث يمثل [Ar] البنية الإلكترونية للأرغون أي $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

ذات الطاقة الأخفض- المدار الفرعي 3d فوق المدار 4s ولكن تحت المدار 4p. ومن ثمّ يبدأ طراز ملء المدار الفرعي 3d لينتهي بالزنك.

للزنك التشكيل الإلكتروني $[Ar]3d^{10} 4s^2$.

الكروم والنحاس

لا يتبع التشكيل الإلكتروني للكروم والنحاس الطراز المتوقع.

للكروم التشكيل الإلكتروني $[Ar]3d^5 4s^1$ (بدلاً من التشكيل المتوقع $[Ar]3d^4 4s^2$). للنحاس التشكيل الإلكتروني $[Ar]3d^{10} 4s^1$ (بدلاً من التشكيل المتوقع $[Ar]3d^9 4s^2$). يجب عليك أن تتعلم أنّ هذين العنصرين هما استثناءان لطراز الملء.

من الغاليوم إلى الكريبتون

تُضاف الإلكترونات إلى الطبقة الفرعية 4p وذلك لأنه مستوى الطاقة الأعلى الذي يلي الـ 3d.

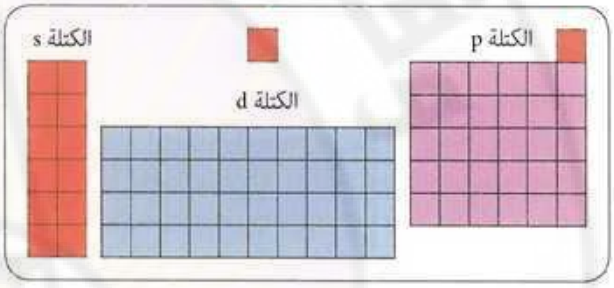
اختبر معلوماتك

7. استعمل الترميز $1s^2$ لتعطي التشكيل الإلكتروني للعناصر التالية:
   a. الفاناديوم $(Z = 23)$
   b. النحاس $(Z = 29)$
   c. السيلينيوم $(Z = 34)$

المدارات والجدول الدوري

يعكس ترتيب العناصر في الجدول الدوري البنية الإلكترونية للعناصر. يمكن تقسيم الجدول الدوري إلى كتل من العناصر (الشكل 10.3).

- لعناصر المجموعتين I وII إلكترونات خارجية في الطبقة الفرعية s.
- لعناصر المجموعات من III إلى ٠ (باستثناء الهليوم) إلكترونات سطحية في الطبقة الفرعية p.
- تُسمى العناصر التي تُضاف فيها إلكترونات إلى الطبقات الفرعية d عناصر الكتلة-d. ومعظم هذه العناصر هي عناصر انتقالية.



الشكل 10.3 بعض كتل العناصر في الجدول الدوري

اختبر معلوماتك

8 a لعنصر ما التشكيل الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$.

i إلى أي كتلة من الجدول الدوري ينتمي هذا العنصر؟

ii إلى أي مجموعة ينتمي هذا العنصر؟

iii عيّن هوية هذا العنصر.

b إلى أي كتلة من الجدول الدوري ينتمي العنصر ذو التشكيل الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$؟

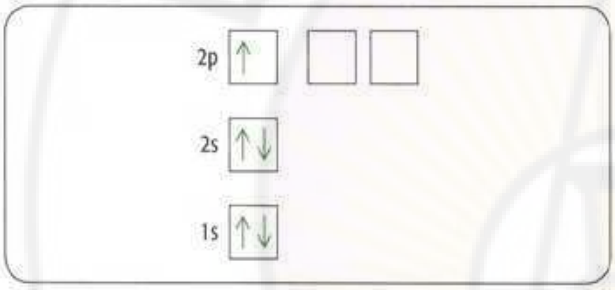
للحقيقة

يعود لون مركبات العنصر الانتقالي إلى الإلكترونات المتحركة ضمن الطبقات الفرعية وخصوصاً ضمن الطبقات الفرعية d.

ملء المدارات

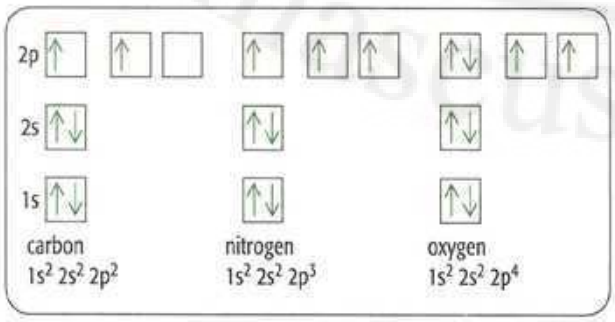
هنالك طريقة مفيدة في تمثيل التشكيل الإلكتروني بمخطط يضع الإلكترونات في صناديق (الشكل 11.3).

- يمثل كلّ صندوق مداراً ذرياً.
- يمكن ترتيب الصناديق (المدارات) وفقاً لتزايد الطاقة من الأسفل إلى الأعلى.
- يُمثل الإلكترون بسهم.
- يمثّل اتجاه السهم «السبين» الإلكتروني. (نتخيل أنّ الإلكترون يدور حول محوره إما بجهة دوران الساعة أو بعكسها).
- عندما يكون هنالك إلكترونان في مدار، فإنّ «سبيني» الإلكترونين متعاكسان. بحيث أنّ السهمين في هذا الصندوق في اتجاهين متعاكسين.



الشكل 11.3 التشكيل الإلكتروني للبورون وفق الشكل الصندوقي.

تتنافر الإلكترونات في الحيز نفسه فيما بينها لأنّ لها الشحنة نفسها. لذلك، وعندما يكون الأمر متاحاً، فإنّ الإلكترونات سوف تشغل مدارات منفصلة في الطبقة الفرعية نفسها لتقليل هذا التدافع. ويكون «السبين» الخاص بهذه الإلكترونات في الاتجاه نفسه. لا تكون الإلكترونات متزاوجة إلا عندما لا يتوفر المزيد من المدارات الفارغة ضمن الطبقة الفرعية. وعندها تكون السبينات متعاكسة لتخفيف التنافر إلى حده الأدنى. لتوضيح هذه النقاط، يبين الشكل 12.3 البنى الإلكترونية للكربون والآزوت والأكسجين.



التشكيل الإلكتروني للأيونات

تتشكل الأيونات الموجبة عندما تُنتزع الإلكترونات من الذرات. لأيون الصوديوم Na^+ (العدد البروتوني: 11) عشرة إلكترونات. ولهذا، فإنّ تشكيله الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^6$. لاحظ أنّ هذا هو التشكيل الإلكتروني للنيون- العنصر الذي يضم عشرة إلكترونات في كل ذرة من ذراته.

تتشكل الأيونات السالبة عندما تكتسب الذرات إلكترونات. لأيون الكبريتيد S^{2-} (العدد البروتوني: 16) ثمانية عشر إلكتروناً. ولهذا، فإنّ تشكيله الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. وهو التشكيل الإلكتروني نفسه للأرغون- العنصر الذي يضم ثمانية عشر إلكتروناً في كل ذرة من ذراته.

لاحظ أنّه وبصورة عامة يجري انتزاع إلكترونات من الطبقة الفرعية الخارجية من المعادن لتشكّل أيوناتها الموجبة. لكن عناصر الكتلة-d تتصرف بصورة مختلفة قليلاً. فقراءة في الجدول الدوري من البوتاسيوم إلى الزنك، تبين أنّ الطبقة الفرعية 4s تمتلئ قبل الطبقة الفرعية 3d. ولكن عندما تفقد ذرات عنصر من الكتلة-d إلكترونات لتشكّل أيونات، فإنّ إلكترونات 4s هي التي تغادر أولاً.

على سبيل المثال:

التشكيل الإلكتروني لذرة التيتانيوم $Ti: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2 \leftarrow$

$Ti^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$

التشكيل الإلكتروني لذرة الكروم $Cr: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1 \leftarrow$

$Cr^{3+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$

اختبر معلوماتك

9 اكتب التشكيل الإلكتروني للأيونات التالية:

a $(Z=13)\ Al^{3+}$

b $(Z=8)\ O^{2-}$

c $(Z=26)\ Fe^{3+}$

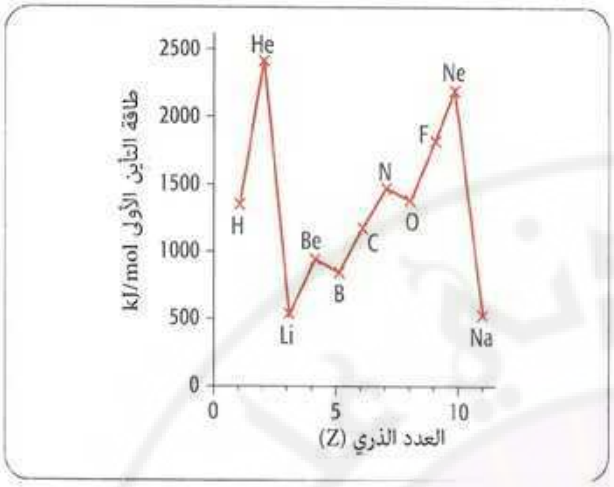
d $(Z=29)\ Cu^{2+}$

e $(Z=29)\ Cu^{+}$

5.3 طرز تغيرات طاقات التأين في الجدول الدوري

الطرز ضمن دور

يبين الشكل 13.3 كيفية تغير طاقة التأين الأول ΔH_{11} عبر الدورين الأول والثاني. يمكننا أن نشرح شكل المنحنى بصورة رئيسة بالإشارة إلى الأمور



الشكل 13.3 بياني تغيرات طاقات التأين الأول للعناصر من الهدروجين إلى الصوديوم بدلالة العدد الذري

1. هنالك زيادة عامة في ΔH_{11} عبر الدور. وهذا يطبّق في الدور الأول (الهدروجين والهليوم)، والدور الثاني (من الليثيوم إلى النيون) وأيضاً في الأدوار الأخرى. ولكن الإلكترون المنتزع يأتي من الطبقة ذاتها. لذلك تزداد قوة التجاذب بين النواة الموجبة والإلكترونات السالبة الخارجية عبر الدور لأنّ:

I الشحنة النووية تزداد

II المسافة بين النواة والإلكترون السطحي تبقى إلى حد ما ثابتة

III الحجب من قبل الإلكترونات الداخلية يبقى إلى حد ما ثابتاً

2. ثمّة انخفاض سريع في طاقة التأين بين آخر عنصر في الدور وأول عنصر في الدور الذي يليه. فطاقة التأين الأول ΔH_{11} لليثيوم أقل بكثير من ΔH_{11} للهليوم: للهليوم إلكترونان، وهما في الطبقة الكمومية الأولى. ولكن لليثيوم ثلاثة إلكترونات. والإلكترون الثالث يقع في الطبقة الكمومية التالية الأبعد عن النواة. ولهذا فإنّ قوة التجاذب بين النواة الموجبة والإلكترونات الخارجية السالبة تنخفض لأنّ:

I المسافة بين النواة والإلكترون الخارجي تزداد

II حجب الطبقات الداخلية يزداد

III يفوق هذان العاملان في تأثيرهما زيادة الشحنة النووية.

3. هنالك انخفاض بسيط في ΔH_{11} بين البيريليوم والبورون. ومع أنّ للبورون بروتون إضافي مقارنة بالبيريليوم، إلا أنّ هنالك انخفاض بسيط في ΔH_{11} عند انتزاع

هذا الإلكترون الخارجي الإضافي. للبيريليوم البنية الإلكترونية $1s^2 2s^2$ وللبورون البنية الإلكترونية $1s^2 2s^2 2p^1$. يجب أن يكون الإلكترون الخامس للبورون في الطبقة الفرعية 2p، التي هي أبعد قليلاً عن النواة من الطبقة الفرعية 2s. هنالك تجاذب أقل بين الإلكترون الخامس في البورون والنواة لأنّ:

I المسافة بين النواة والإلكترون الخارجي ازدادت قليلاً

II حجب الطبقات الداخلية ازداد قليلاً

III يفوق هذان العاملان في تأثيرهما زيادة الشحنة النووية.

4. هنالك انخفاض بسيط في ΔH_{i1} بين النتروجين والأكسجين. للأكسجين بروتون إضافي مقارنة بالنتروجين والإلكترون المنتزع هو في الطبقة الفرعية 2p. لذلك قد تظن أن ΔH_{i1} ستزداد. إلا أنّ التزاوج السبيني للإلكترونات يؤدي دوراً مهماً هنا. فإذا عدت إلى الشكل 12.3، سترى أنّ الإلكترون المنتزع من النتروجين هو من مدار يضم إلكتروناً غير متزاوج. في حين أنّ الإلكترون المنتزع من الأوكسجين هو من مدار يضمّ زوجاً من الإلكترونات. ينجم عن التدافع الإضافي بين زوج الإلكترونات في هذا المدار حاجة لطاقة أقل لنزع هذا الإلكترون. ولهذا فإنّ ΔH_{i1} للأكسجين أقل بسبب **تنافر التزاوج السبيني**.

تكرر هذه الطرز نفسها عبر الدور الثالث. غير أنّ وجود عناصر من الكتلة-d يعطّل هذا الطراز. لأنّ لعناصر الكتلة-d طاقات تأيّن أول متماثلة نسبياً وعالية إلى حد ما.

الطرز نزولاً في المجموعة

تنخفض طاقة التأين الأول هبوطاً في المجموعة في الجدول الدوري.

فعلى سبيل المثال، في المجموعة 1 تكون قيم ΔH_{i1} هي:

$Na = 494\,kJ\,mol^{-1}$ $Li = 519\,kJ\,mol^{-1}$

$K = 418\,kJ\,mol^{-1}$

$Rb = 403\,kJ\,mol^{-1}$

عند الانتقال في مجموعة من الأعلى إلى الأسفل، فإنّ الإلكترون المنتزع هو دوماً من النوع نفسه من المدارات ولكن من مستوى كمومي رئيسي أعلى مباشرة- 2s لليثيوم، و 3s للصوديوم، و 4s للبوتاسيوم. وعلى الرغم من ازدياد الشحنة النووية نزولاً في مجموعة، فإنّ هنالك تجاذباً أقل بين الإلكترون الخارجي والنواة لأنّ:

I المسافة بين النواة والإلكترون الخارجي قد ازدادت

II حجب الطبقات الداخلية ازداد

III يفوق هذان العاملان في تأثيرهما زيادة الشحنة النووية.

اختبر معلوماتك

10 a إنّ طاقات التأين الأولى لأربعة عناصر متتالية في الجدول الدوري هي:

$Na = 494\,kJ\,mol^{-1}$، $Mg = 736\,kJ\,mol^{-1}$، $Al = 577\,kJ\,mol^{-1}$،

$Si = 786\,kJ\,mol^{-1}$

i اشرح الزيادة العامة في طاقات التأين من الصوديوم إلى السلكون.

ii علل انخفاض طاقة التأين الأول في الألمنيوم مقارنة بالمغنزيوم.

b طاقة التأين الأول للفلور هي $1680\,kJ\,mol^{-1}$ في حين أنّ طاقة التأين الأول لليود هي $1010\,kJ\,mol^{-1}$. علل ارتفاع طاقة التأين الأول للفلور عنه لليود على الرغم من أنّ للفلور شحنة نووية أصغر.

الملخص

- لا يمكن لإلكترونات ذرة ما أن توجد إلا في مستويات طاقة معينة (طبقات) خارج النواة.
- تُعطى مستويات الطاقة الرئيسة (الطبقات) أعداداً كمومية رئيسة هي $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$. المستوى الطاقي الأخفض $(n = 1)$ هو الأقرب إلى النواة.
- يمكن تقسيم الطبقات إلى طبقات فرعية معروفة باسم الطبقات الفرعية s، p، d التي بإمكانها أن تتسع كحد أقصى إلى 2 و6 و10 إلكترونات بالترتيب.
- إنّ الحيز من الفضاء الذي يُرجح أن يُجد فيه إلكتروناً هو المدار. ولكل طبقة فرعية عدد من المدارات تتسع لإلكترونين كحد أقصى للطبقات الفرعية s و p وd: 1 و 3 و5 مدارات على الترتيب.
- مدارات s كروية الشكل. أما مدارات p فلها «فصان».
- عندما يقع إلكترونان في مدار واحد فإنهما يدوران بجهتين متعاكستين. ونقول إنهما متزاوجان.
- نحصل على التشكيل الإلكتروني لذرة بإضافة إلكترونات لكل مدار بدءاً من المستويات الأخفض طاقياً.
- عندما تُضاف إلكترونات إلى مدارات من الطبقة الفرعية نفسها فإنها تتوضع في مدارات منفصلة إن أمكن. وعندما لا يمكن تحقيق ذلك فإنها تتزاوج.
- إنّ طاقة التأين الأول لعنصر هي الطاقة اللازمة لانتزاع إلكترون من كل ذرة في مول من ذرات العنصر في الحال الغازية (لتشكّل أيونات +1).
- تسمى طاقات التأين اللازمة لانتزاع إلكترون أول ثم ثان فثالث ثم رابع... من كل ذرة أو أيون في مول من الذرات الغازية طاقات التأين المتتالية.
- يعتمد مقدار طاقة التأين على عوامل أربع:
  - المسافة بين النواة والإلكترون
  - عدد الشحنات الموجبة في النواة
  - درجة حجب الإلكترونات الخارجية من قبل الإلكترونات الداخلية
  - تنافر الزوج السبيني.
- يمكن تفسير مناحي تغير طاقة التأين الأول للعناصر عبر دور أو مجموعة بالاستعانة بالعوامل الأربع المذكورة أعلاه.
- تعكس قيمُ طاقات التأين المتتالية البنية الإلكترونية للذرات.

Damascus University

أسئلة نهاية الفصل

1. يمثّل الرسم البياني طاقات التأين الثلاث عشرة للألمنيوم



أ. عرّف مصطلح طاقة التأين الأول.

ب. كيف يقدم البياني دليلاً على وجود ثلاث طبقات إلكترونية في ذرة الألمنيوم؟

ج. اكتب معادلة تضم رموز الحال لتمثيل طاقة التأين الثاني للألمنيوم.

د. اكتب التشكيل الإلكتروني لأيون الألمنيوم Al^{3+} بالاستعانة بالترميز $1s^2$.

2. يبين الجدول المعطى طاقات التأين الأولى ΔH_{i1} مقدرة بالـ $kJ\,mol^{-1}$ لعناصر الدور الثالث من الجدول الدوري.

العناصر	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
ΔH_{i1}	494	736	577	786	1060	1000	1260	1520

أ. علّل الزيادة بصورة عامة في قيمة ΔH_{i1} على امتداد الدور.

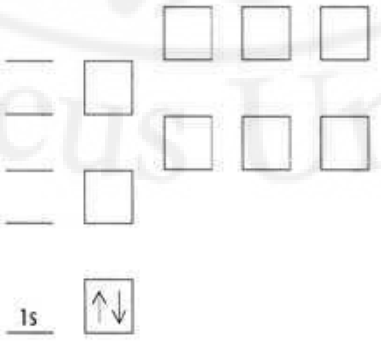
ب. علّل انخفاض قيمة ΔH_{i1} للألمنيوم مقارنة بالمغنزيوم.

ج. اكتب التشكيل الإلكتروني للأرغون $(Z = 18)$ بالاستعانة بالترميز $1s^2$.

د. انسخ المخطط أدناه ثم املأه بالإلكترونات الخمسة عشر للفسفور مع:

i. إضافة تسميات للطبقات الفرعية الأخرى

ii. تبيان كيفية توزّع الإلكترونات



ه. تنبّأ بقيمة طاقة التأين الأول للبوتاسيوم الذي يحوي إلكتروناً إ

3 أ. ماذا يعني لك المصطلح مدار ذري؟

ب. ارسم تمثيلاً لأشكال

i المدار s

ii المدار p.

ج. للعنصر X التشكيل الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$.

i إلى أية كتلة من الجدول الدوري ينتمي العنصر X؟

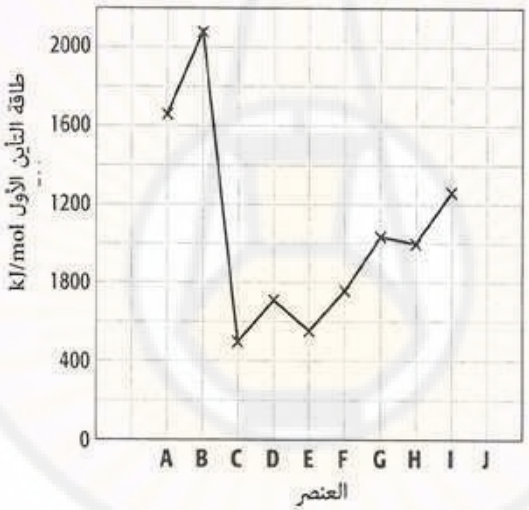
ii عيّن العدد الأعظمي للإلكترونات في الطبقة الفرعية d؟

iii يشكّل العنصر X أيوناً من النوع X^{2+}.

اكتب التشكيل الإلكتروني الكامل لهذا الأيون بالاستعانة بالترميز $1s^2$.

iv اكتب رمز الطبقة الفرعية التي تبدأ بالامتلاء عقب ملء 3d و 4s كلياً.

4. يظهر أدناه طاقات التأين الأول لعدة عناصر ذات أعداد ذرية متتالية



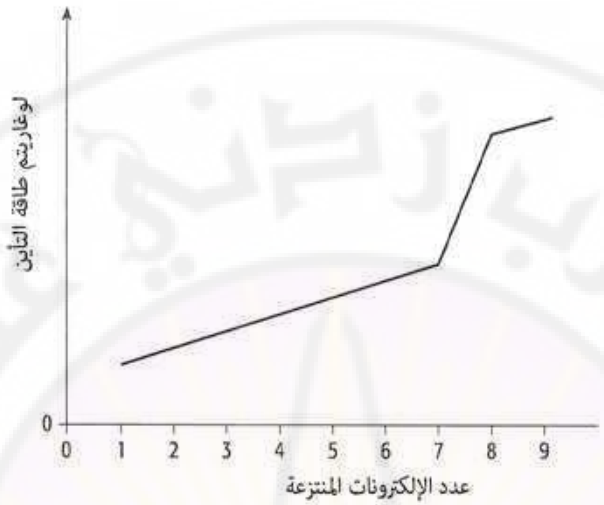
أ. عيّن العناصر من A إلى I التي تنتمي إلى المجموعة 1 من الجدول الدوري.

ب. عيّن أيّ العناصر من A إلى I الذي يمكن أن يكون له التشكيل الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$.

ج. اشرح الزيادة في طاقة التأين الأول بين العنصرين E وG.

د. قدّر طاقة التأين الأول للعنصر L.

ه. إنّ طاقات التأين المتتالية للعنصر A موضحة بالبياني الترسيمي:



ما هي المعلومات التي يعطيها البياني الترسيمي عن كيفية توزع الإلكترونات في الطبقات للعنصر A؟

5 أ. عرّف ما يلي:

i طاقة التأين الأول

ii طاقة التأين الثالث.

ب. أعط المعادلات الممثلة لـ:

i طاقة التأين الأول للمغنزيوم

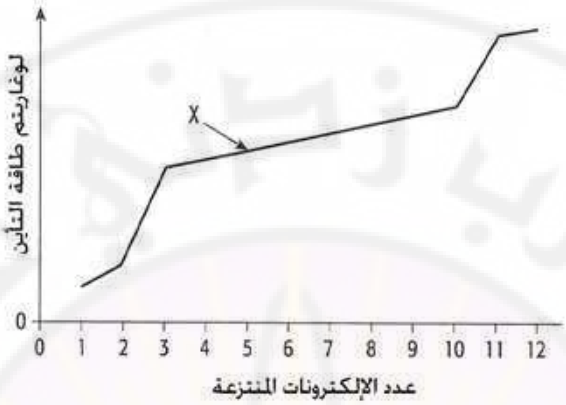
ii طاقة التأين الثالث للمغنزيوم.

ج. ما هي طاقات التأين الممثلة بالمعادلات التالية:

i $Mg^{3+}(g) \longrightarrow Mg^{4+}(g) + e^-$

ii $Al^{5+}(g) \longrightarrow Al^{6+}(g) + e^-$

6 يُظهر البياني اللوغاريتم العشري لطاقة تأين المغنزيوم بدلالة عدد الإلكترونات المنتزعة. استعمل هذا البياني الترسيمي للإجابة عن الأسئلة التالية.



a علل لماذا يسهل انتزاع الإلكترونين الأول والثاني.

أ. لماذا يوجد ارتفاع حاد في طاقة التأين عند انتزاع الإلكترون الثالث؟

ب. ما المعلومة التي يقدمها البياني عن التوزع الإلكتروني في المغنزيوم؟

ج. أعطِ المعادلة المعبرة عن طاقة التأين المشار إليها بالحرف X (طاقة التأين الخامس)؟

7 أ. يظهر الجدول طاقات التأين الخمس الأولى للعناصر (من A إلى E). عيّن إلى أي مجموعة ينتمي كل من هذه العناصر؟

العنصر	طاقة التأين/ $kJ\ mol^{-1}$				
	1st	2nd	3rd	4th	5th
A	786.5	1577.1	3231.6	4355.5	16091
B	598.8	1145.4	4912	6491	8153
C	496	4562	6910	9543	13354
D	1087	2353	4621	6223	37831
E	578	1817	2744	11577	14842

ب. اشرح محاكمتك عند إجابتك عن العنصر E.

ج. ارسم بيانياً ترسيمياً تظهر فيه تغيرات لوغاريتم طاقة تأين الفسفور (العدد الذري 15) بدلالة عدد الإلكترونات المنتزعة.

8 أ عرّف مصطلح **طاقة التأين الأول**.

ب ارسم بيانياً ترسيمياً تظهر فيه تغيرات لوغاريتم طاقة تأين الكلور (العدد الذري 17) بدلالة عدد الإلكترونات المنتزعة.

ج اشرح شكل البياني الذي رسمته.

4 الربط الكيميائي

الحصيلة التعليمية

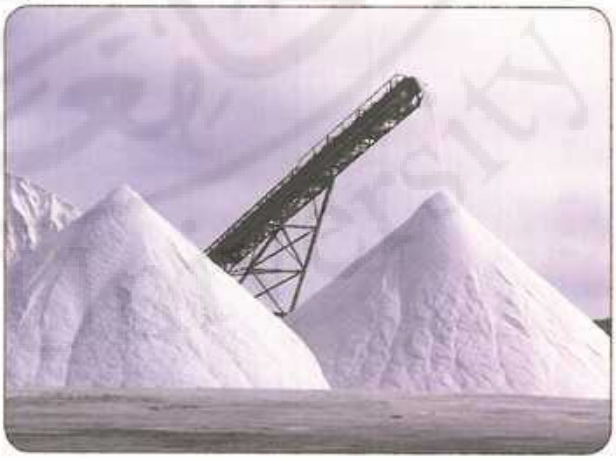
يفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على :

- وصف الارتباط الأيوني (التكافؤ الأيوني) كما في كلوريد الصوديوم و أكسيد المغنزيوم وكذلك استعمال مخططات (النقطة - و- التصالب).
- وصف الارتباط المشترك كما في الهدروجين و الأكسجين و الكلور و كلوريد الهدروجين وثنائي أكسيد الكربون و الميتان و الإيتن و كذلك استخدام مخططات (النقطة - و- التصالب).
- وصف الارتباط التساندي (التكافؤ المنحي) كما في تشكل أيون الأمونيا و في جزئية Al_2Cl_6 وكذلك استخدام مخططات (النقطة - و- التصالب) .
- تفسير الأشكال وزوايا الروابط في الجزيئات باستخدام النموذج الكيفي لتنافر الزوج الاكتروني (بما فيها الأزواج الوحيدة), باعتماد الأمثلة البسيطة التالية BF_3 (مثلثي) و CO_2 (خطي) و CH_4 (رباعي الوجوه) و NH_3 (هرمي) و H_2O (لاخطي) SF_6 (ثماني الوجوه).
- وصف الارتباط المشترك بدلالة تداخل المدارات وإعطاء الرابطتين σ و π .
- تفسير زوايا الرابطة في الإيتان و الإيتن وشكلهما .
- استنتاج شكل جزيئات مشابهة لتلك التي ذكرت أعلاه مع زوايا الروابط فيها .
- شرح الحدود مثل طاقة الرابطة وطولها وقطبيتها, واستخدام هذه الحدود لمقارنة تفاعلية الروابط المشتركة.
- وصف القوى بين الجزيئات (بما فيها قوى فان درفالس) بالاستناد إلى ثنائيات الأقطاب الدائمة و المحرضة, كمافي $CHCl_3$ (l) و Br_2 (l) والغازات النبيلة السائلة.
- وصف الارتباط الهدروجيني باعتماد الماء والامونيا مثالين بسيطين للجزيئات التي تحوي مجموعات N-H و H-O .
- وصف الارتباط المعدني (الفلزي) بدلالة شبيكة الايونات الموجبة المحاطة بالكترونات متحركة .
- وصف وتفسير واستنتاج تأثير مختلف أنواع الربط (الأيوني و المشترك و المعدني والربط الهدروجيني والتجاذبات بين الجزيئية الأخرى) في الخواص الفيزيائية للمواد.
- استنتاج نمط الارتباط الموجود من معلومة معينة.

1.4 مقدمة: أنواع الربط الكيميائي

عرضنا في الفصل 3 التشكيل الإلكتروني في الذرات الفردية.

ويمكننا استخدام تشكيلات الإلكترونات هذه لفهم ما يحدث عندما تتحد الذرات لتشكيل مركبات. يؤدي انتقال الإلكترون كاملاً من ذرة إلى أخرى مختلفة إلى تشكيل رابطة أيونية. أما في تقاسم الإلكترونات الخارجية فتتشكل رابطة مشتركة. وكلا الرابطتين الأيونية و المشتركة قوية جداً. ولابد من تقديم مقدار كبير من الطاقة لكسرها. وثمة نوع ثالث من الارتباط القوي هو الارتباط المعدني (الفلزي).



الشكل 1.4 استخرج كلوريد الصوديوم هذا من باطن الأرض. كلوريد الصوديوم مادة أيونية.

ومع أن الذرات ضمن الجزيئات يجمع بينها روابط مشتركة قوية، فإن القوى بين الجزيئات ضعيفة. نسميها القوى بين الجزيئية. ثمة عدة ضروب للقوى بين الجزيئية :

- قوى فان در فالس (تدعى أيضاً قوى التشتت) و قوى ثنائي القطب المؤقت - ثنائي القطب المحرض.
- قوى ثنائي القطب - ثنائي القطب الدائم .
- الروابط الهدروجينية.

يساعد فهم هذه الأنماط المختلفة من الربط الكيميائي وكذلك القوى بين الجزيئية، في تفسير بنية العناصر و المركبات وخواصها الفيزيائية.

2.4 الارتباط الأيوني

كيف تتكون الأيونات ؟

تتكون الأيونات عندما تخسر الذرات الالكترونات أوتربحها.

- تتكون الأيونات الموجبة عندما تخسر ذرة الكتروناً واحداً أو أكثر. تخسر ذرات المعادن عادة الالكترونات و تكّون أيونات موجبة.
- تتكون الأيونات السالبة عندما تربح الذرات الكتروناً واحداً أو أكثر. تربح ذرات اللامعادن عادة الالكترونات وتشكل أيونات سالبة. تعتمد شحنة الأيون على عدد الالكترونات المكتسبة أو التي خسرتها الذرة (انظر الصفحة 29).

عندما تتحد المعادن مع اللامعادن تنتقل الالكترونات من الطبقة الخارجية للمعادن إلى الذرات اللامعدنية. وتربح ذرة اللامعادن ما يكفيها من الالكترونات لتملأ طبقتها الخارجية. لينتهي كل من ذرات المعادن واللامعادن بطبقات الكترونية خارجية ممتلئة. يصبح لها التشكيل الكتروني في الغاز النبيل .

يوضح الشكل 2.4 أن :

- لأيون الصوديوم بنية الكترونية $^{+}[2.8]$ تماماً كبنية النيون .
- لأيون الكلوريد بنية الكترونية $^{-}[2.8.8]$ تماماً كبنية الأرغون .

للحقيقة

أول من أشار إلى أن التشكيل الكتروني للأيونات يماثل ذلك للغازات النبيلة كان الفيزيائي الألماني والتركوسل في 1916. وفي العام نفسه توصل الكيميائي الأمريكي جيلبرت لويس بشكل مستقل إلى الفكرة ذاتها.

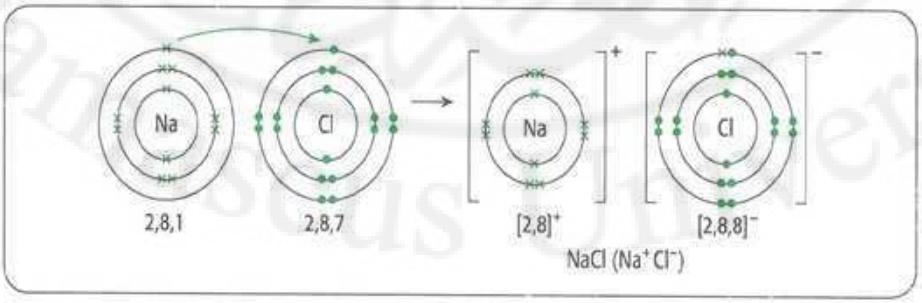
تؤدي قوة التجاذب الكبيرة بين الأيونات المتخالفة الشحنة السالبة والموجبة إلى تكون **رابطة أيونية**. وتسمى الرابطة الأيونية أحياناً **الرابطة التكافؤية الكهربائية**. تترتب الأيونات في البنية الأيونية في نمط متكرر منتظم (انظر الفصل 5) لذلك فإن القوة بين الأيون والأيونات المخالفة بالشحنة المحيطة به بالغة الشدة. بكلام آخر إن الربط الأيوني قوي جداً.

مخططات النقطة - و- التصالب

استخدمنا في الشكل 2.4 النقاط والتصالبات لتمثيل التشكيل الالكتروني لكل من أيون الكلوريد وإيون الصوديوم. يساعد ذلك في معرفة مصدر الالكترونات ومصيرها. لكن يجب أن لا يوحي ذلك بأن الالكترونات المنتقلة تختلف عن غيرها. تسمى مثل هذه المخططات **مخططات النقطة - و- التصالب**. وعندما يرسم مخطط النقطة والتصالب لمركب أيوني فمن المسلم به أن ترسم المدارات الالكترونية الخارجية لأيون المعدن بدون أي الكترونات. وذلك لأن الكتروناته انتقلت إلى الأيون السالب. يظهر الشكل 4.4 الطبقة الخارجية في مخطط النقطة - و - التصالب لكلوريد الصوديوم.

يظهر مخطط النقطة - و - التصالب:

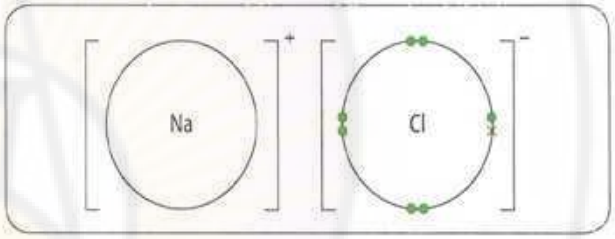
- الكترونات الطبقة الخارجية فقط.
- أن شحنة الأيون تتوزع بشكل متجانس واستخدمنا لذلك الأقواس المربعة.
- كتبت شحنة كل أيون في الزاوية اليمين العلوية من الأقواس المربعة.



الشكل 2.4 تشكل أيون الصوديوم وأيون الكلوريد بانتقال الالكترون .



الشكل 3.4 تتكون بلورات هذا الملح من ملايين من ايونات الصوديوم وايونات الكلور.

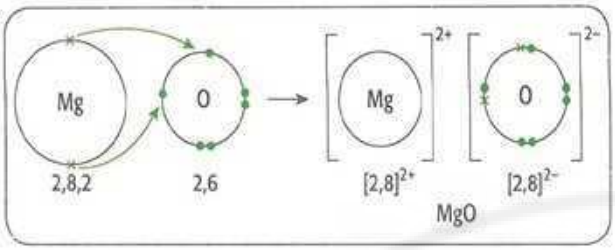


الشكل 4.4 مخطط النقطة - و - التصالب لكلوريد الصوديوم.

بعض أمثلة مخططات النقطة - و - التصالب

أكسيد المغنزيوم

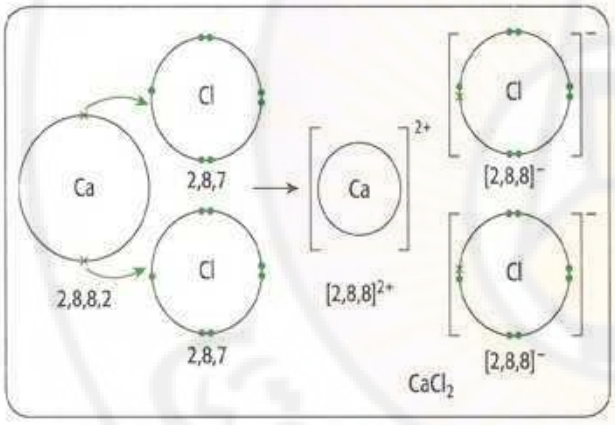
عندما يتفاعل المغنزيوم مع الأكسجين مشكلاً أكسيد المغنزيوم ينتقل زوج الالكترونات من الطبقة الخارجية لذرة المغنزيوم إلى المدارات غير المتلئة لذرة الأكسجين. وتحقق كل من ذرات المغنزيوم بخسارتها زوج الالكترونات التشكيل الالكتروني (8.2) (الشكل 5.4). ويحقق كذلك كل من ذرات الأكسجين بربحه زوجاً من الالكترونات التشكيل الالكتروني (8.2). يمثل (8.2) التشكيل الالكتروني للنيون. أي أنه» تشكيل غازنبيل».



الشكل 4.5 مخطط النقطة - و - التصالب لأكسيد المغنزيوم.

كلوريد الكالسيوم

تمتلك كل ذرة كلسيوم الكترونين أثنين في طبقتها الخارجية يمكنهما الانتقال إلى ذرتي كلور. تحقق ذرة الكالسيوم بخسارتها الكترونين التشكيل الالكتروني (2,8,8) (الشكل 6.4). وتحقق كل من ذرتي الكلورالإثننين بربحها الكترون لكل ذرة. التشكيل الالكتروني «للغاز النبيل » الأرغون.



الشكل 6.4 مخطط النقطة - و - التصالب لكلوريد الكالسيوم

اختبر معلوماتك

1 ارسم مخططات النقطة - و - التصالب للمركبات الأيونية التالية. مبنياً فيها الكترونات الطبقة الخارجية فقط.

a كلوريد البوتاسيوم. KCl

b أكسيد الصوديوم. Na_2O

C أكسيد الكلسيوم. CaO

d كلوريد المغنزيوم. $MgCl_2$

3.4 الربط المشترك

الروابط المشتركة المفردة

عندما يتحد ذرتان لامعدنيتان، يقتسمان زوجاً من الالكترونات أو أكثر فيما بينهما. يسمى زوج الالكترونات المقتسم **رابطة مشتركة** مفردة، أو زوجاً رابطياً. وتمثل الرابطة المشتركة المفردة بخط مفرد بين الذرات. مثلاً Cl-Cl.

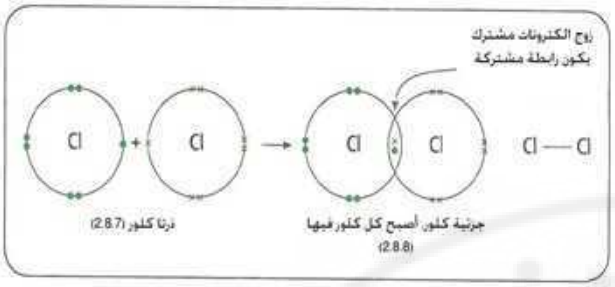
يمكنك أن ترى أنه عندما تتحد ذرات الكلور سوية لاتدخل كل الكتروناتها في الارتباط. فلا تدخل أزواج الالكترونات في الطبقة الخارجية في الارتباط وتدعى **أزواجاً وحيدة**. تمتلك كل ذرة في جزيئة الكلور ثلاثة أزواج وحيدة من الالكترونات وتتشارك بزوج واحد من الكترونات الربط. (الشكل 8.4)



الشكل 7.4 (a) البروم و(b) اليود عنصران، يمتلك كلاهما جزيئة مشتركة بسيطة.

للحقيقة

كان العالم الانكليزي اسحاق نيوتن أول من اقترح أن جسيمات المادة تجمع بينها قوى. كان ذلك 1685.



الشكل 8.4 تتشارك ذرتا كلور بالالكترونات لتكوين رابطة مشتركة مفردة.

نقوم عند رسم تراتيب الالكترونات في الجزيئة بما يلي:

- استخدام «النقطة» لتمثيل الاكترون من إحدى الذرات و«التصالب» لتمثيل الالكترون من الذرة الأخرى.
- إذا كان ثمة أكثر من نوعين من الذرات يمكن اللجوء لاستعمال رموز إضافية، كالدائرة الصغيرة أو المثلث الصغير.
- نرسم الالكترونات الخارجية أزواجاً. للتأكيد على عدد الأزواج الرابطية وعدد الأزواج الوحيدة.
- يبين الشكل 9.4 بعض أمثلة مخططات النقطة - و- التصالب لجزيئات بسيطة مرتبطة تشاركياً. ثمة حالات لاتحقق فيها الالكترونات حول نواة الذرة تشكيل الغاز النبيل. مثلاً:
- ثلاثي فلوريد البورون، BF_3، له ستة الكترونات حول ذرة البورون. توصف ذرة البورون بأنها «فقيرة بالالكترونات».
- سداسي فلوريد الكبريت، SF_6، له أثنا عشر الكتروناً حول ذرة الكبريت المركزية. ويقال ان لذرة الكبريت «ثمانيّة موسّعة» (الشكل 10.4).

اختبر معلوماتك

2 ارسم مخططات نقطة - و- تصالب لكل من الجزيئات ذات الربط التشاركي. عين فقط الالكترونات في الطبقات الخارجية. لاحظ أن ذرة البريليوم في القسم d فقيرة بالالكترونات وفي القسم e ذرة الفسفور لها «ثمانية موسعة».

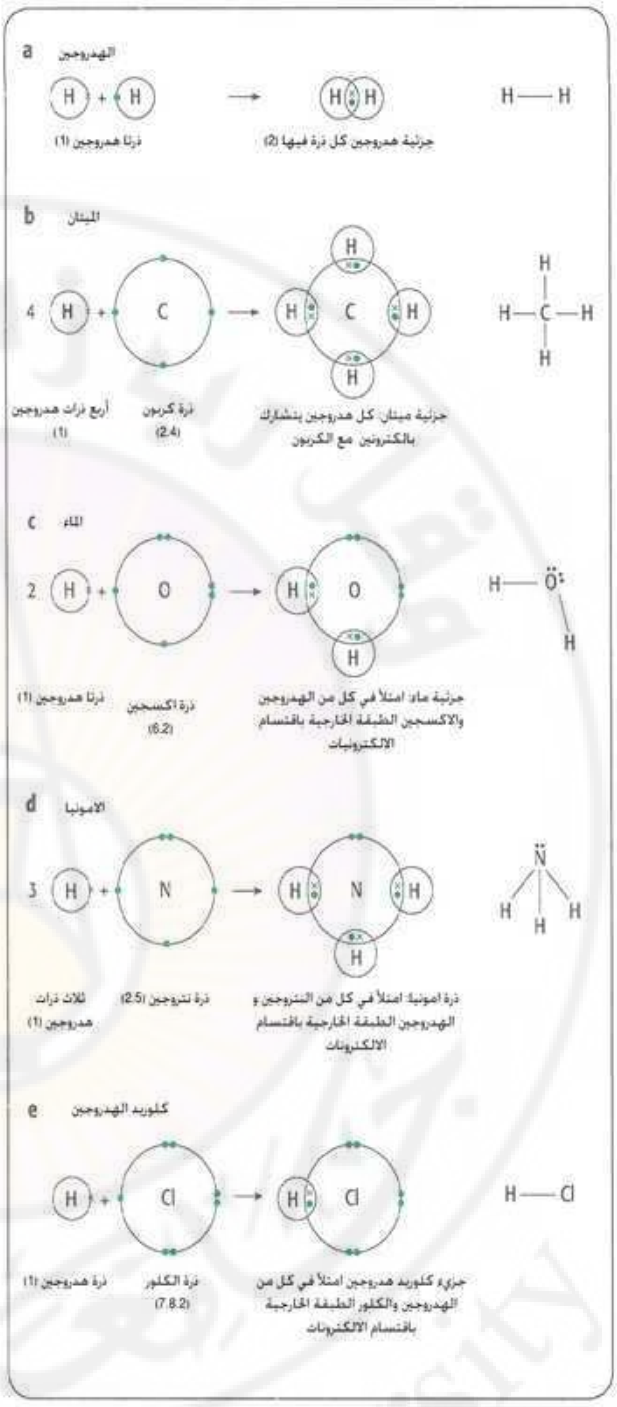
a رباعي كلورميتان، CCl_4

b كلوريد الفسفور (III)، PCl_3

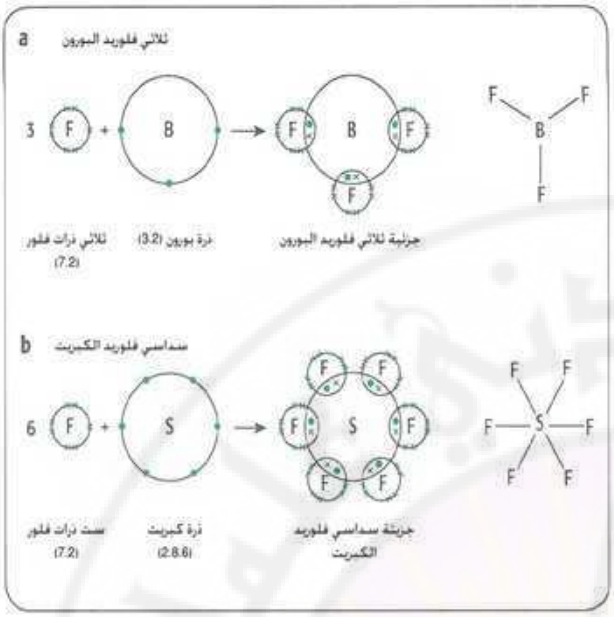
c البروم Br_2

d كلوريد البريليوم $BeCl_2$

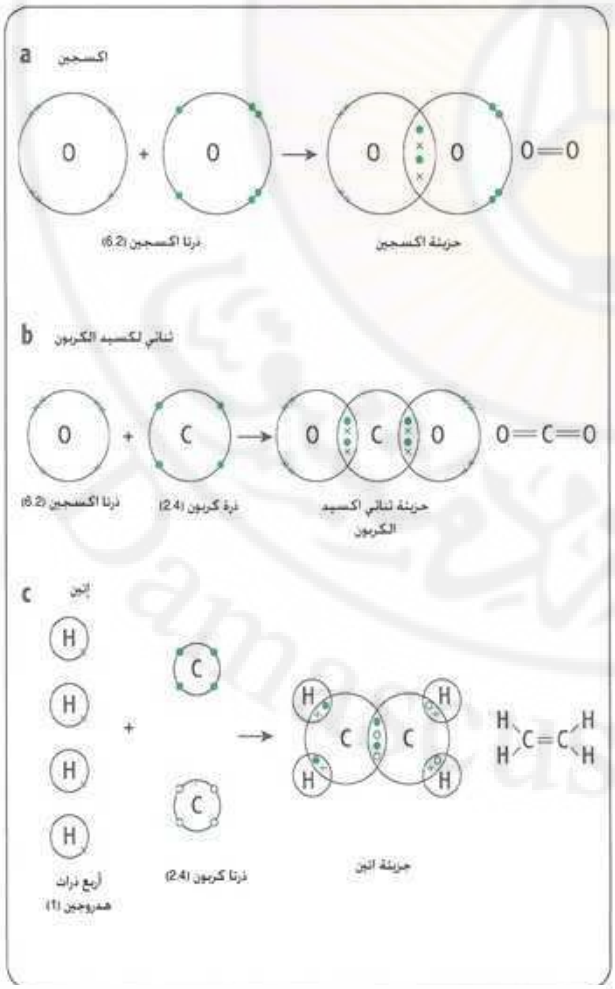
e كلوريد الفسفور(V) . PCl_5



الشكل 9.4مخططات النقطة - و- التصالب لبعض المركبات التشاركية a الهدروجين.H_2 b.الميتان.CH_4 c.الماء H_2O d.الأمونيا NH_3 ، وكلوريد الهيدروجين. HCl.



الشكل 10.4 مخطط النقطة - و- التصالب لـ a ثلاثي كلوريد البورون BF_3. وb سداسي فلوريد الكبريت.



الروابط المشتركة المتعددة

يمكن لبعض الذرات أن تترابط بعضها مع بعض باقتسام زوجين من الالكترونات. تسمى الرابطة المتكونة، **رابطة مشتركة مزدوجة**. تمثل الرابطة المشتركة المزدوجة بخط مضاعف بين الذرات المعنية، مثلاً O=O. يعرض الشكل 11.4 مخططات النقطة - و- التصالب لكل من الأكسجين وثنائي أكسيد الكربون والإيثن. وهي تمتلك جميعاً روابط مزدوجة.

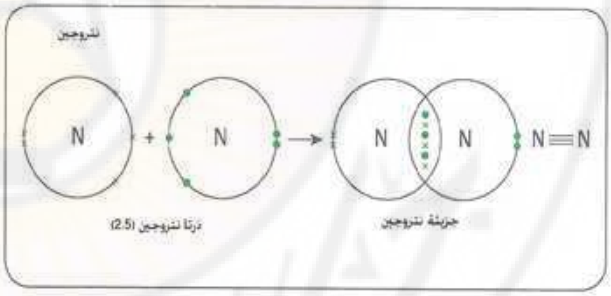
• حتى تتشكل جزيئة الأكسجين تأخذ كل من ذرتيه الكترونين أثنين لإتمام الطبقة الخارجية. إذن ثمة زوجان من الالكترونات المشتركة مع تشكيل إثنتين من الروابط المشتركة.

• أما من أجل ثنائي أكسيد الكربون فتحتاج كل ذرة اكسجين لاكتساب الكترونين أثنين كما في السابق. لكن ذرة الكربون تحتاج لاكتساب أربعة الكترونات لإتمام طبقتها الخارجية. وهكذا تشكل كل من ذرتي الاكسجين رابطتين مع الكربون . بحيث يصبح للكربون ثمانية الكترونات حول نواته.

• وفي الإيتن يتشارك ذرتا هدروجين بزوج من الالكترونات مع ذرة الكربون. ويبقى في كل من ذرتي الكربون الكترونان إثنان في الطبقة الخارجية للذرة. ترتبط سوية. فتتشكل بذلك رابطة مزدوجة بين الذرتين.

ويمكن للذرات أن تتحد سوية بتشاركها بثلاثة أزواج من الالكترونات مشكلة رابطة تدعى **الرابطة المشتركة الثلاثية** يبين الشكل 12.4 مخطط نقطة -و- التصالب للرابطة الثلاثية في جزيئة النتروجين.

تتقاسم كل من ذرتي النتروجين ثلاثة أزواج من الالكترونات. فتربح كل ذرة ثلاثة من الالكترونات لتكمل بذلك طبقتها الخارجية وتتشكل بذلك جزيئة الأزوت.



الشكل 12.4 مخطط النقطة -و- التصالب في جزيئة النتروجين.

اختبر معلوماتك

3 ارسم مخطط النقطة - و- التصالب للجزيئات التالية ذات الروابط المشتركة. مبيناً فقط الطبقات الالكترونية الخارجية:

a الإيتن $CH_2 = CH_2$

b ثنائي سلفيد الكربون

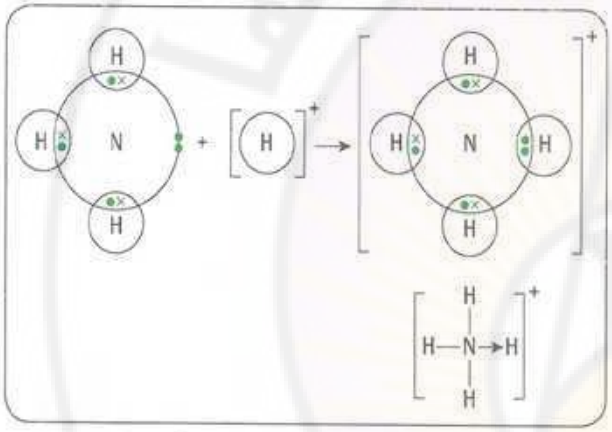
الربط التساندي (ارتباط المنح التساهمي)

تتشكل **الرابطة التساندية** (أو **رابطة المنح التساهمي**) لتشوء الرابطة التساندية ينبغي توفر:

• ذرة تمتلك زوجاً وحيداً من الالكترونات.

• ذرة ثانية ذات مدار غير ممتلئ تقبل الزوج الوحيد. أي أنها ذرة فقيرة بالالكترونات.

يعد الأمونيوم، NH_4^+، مثال هذا النوع من الارتباط : يتشكل أيون الأمونيوم بتفاعل الأمونيا مع أيون الهدروجين H^+ . ويتصف أيون الهدروجين بأنه فقير بالالكترونات. تتسع طبقته إلى الكترونين أثنين. أما ذرة النتروجين في الأمونيا فتمتلك زوجاً وحيداً من الالكترونات. ويقدم هذا الزوج الوحيد على ذرة النتروجين كلا الالكترونين اللازمين لتكوين الرابطة (الشكل 13.4).

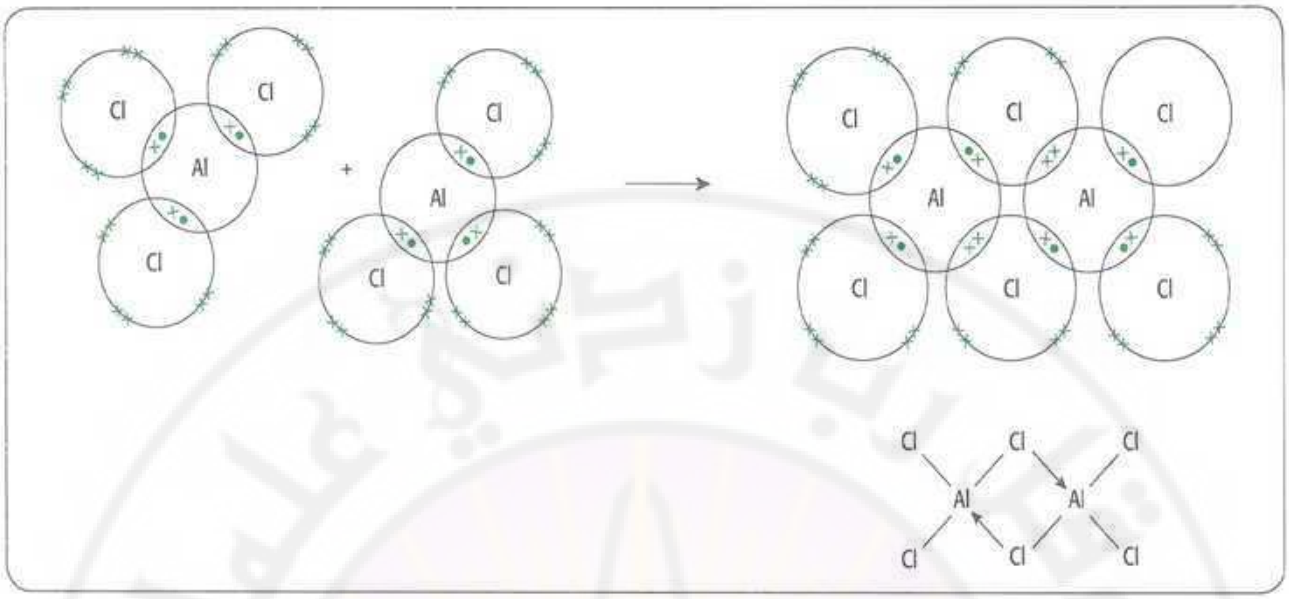


الشكل 13.4 تشكل الرابطة التساندية في أيون الأمونيوم.

تُمثل الرابطة التساندية في الصيغ المفصلة للمركبات (التي تظهر كل الذرات والروابط) بسهم ينطلق رأسه مبتعداً عن الزوج الوحيد المشكل للرابطة.

ومن الجزيئات الأخرى ذات الروابط التساندية، كلوريد الألمنيوم. يوجد هذا المركب في درجات الحرارة العالية بشكل جزيئات صيغتها $AlCl_3$. وهي جزيئة فقيرة بالالكترونات. إذ أنها بحاجة إلى زوج من الالكترونات لإتمام الطبقة الخارجية للألمنيوم.

وتتحد ، في درجات الحرارة الأدنى، جزيئتان من $AlCl_3$. لتعطيا جزيئة صيغتها Al_2O_6. تتحد ذرتا $AlCl_3$ بأن تقوم الأزواج الوحيدة من الالكترونات على ذرتي الكلور بتكون روابط تساندية مع ذرتي الألمنيوم. كما هو موضح في الشكل 14.4



الشكل 14.4 مخطط النقطة - و- التصالب لجزيئة كلوريد الألمنيوم . Al_2Cl_6.

اختبر معلوماتك

4 a ارسم مخططات نقطة -و- تصالب لإظهار تشكل الرابطة التساندية بين الأنواع التالية:

i ثلاثي فلوريد البورون، BF_3،والأمونيا NH_3، لتكوين مركب (صلب) من F_3BNH_3.

ii الفسفين، PH_3، وأيون الهدروجين، H^+ ، لتكوين أيون PH_4^+.

b اكتب الصيغة المفصلة لكل من المركبين المتشكلين في a، ومثل الرابطة التساندية بسهم.

طول الرابطة وطاقتها

يمكن القول بشكل عام . إن الروابط المزدوجة هي أقصر من الروابط المفردة. ويعزى ذلك إلى أن للرابطة المزدوجة كمية أكبر من الشحنة السالبة بين نواتي الذرتين فيزداد التجاذب بين الالكترونات و النواتين قوةً. مما يؤدي إلى زيادة تقاربهما. وبذلك تقصر الرابطة وتزداد قوتها. تقاس قوة الرابطة بقياس **طاقة الرابطة**. وهي الطاقة اللازمة لكسر مول واحد من رابطة معينة في الحال الغازية للجزيئة (انظر أيضاً الفصل 6). يعرض الجدول 1.4 بعض قيم أطوال الروابط وطاقاتها.

الرابطة	طاقة الرابطة \ ك. جول مول$^{-1}$	طول الرابطة / ن م
C-C	350	0.154
C=C	610	0.134
C-O	360	0.143
C=O	740	0.116

الجدول 1.4 أمثلة قيم طاقات الروابط وأطوالها.

يؤثر طول الرابطة في تفاعلية المركب.تتصف الجزيئات في الحال الغازية والسائلة بأنها في حركة عشوائية دائبة التصادم فيما بينها. ولا يحدث التفاعل بين الجزيئات إلا عندما تتصادم بطاقة تكفي لكسر الروابط في إحدى الجزيئين المتفاعلين أو في الاثنتين معاً. فالنتروجين مثلاً غير تفاعلي لأنه يمتلك رابطة ثلاثية N≡N. يلزم لكسرها مقدار زائد من الطاقة يساوي 994 ك جول مول$^{-1}$. وأما الأكسجين فأكثر تفاعلية.ومع أنه ذو رابطة مزدوجة لكنه لا يلزم لكسر مول واحد من روابط C=O سوى 496 كيلو جول مول$^{-1}$. ويعّد طول الرابطة أحد العوامل التي تؤثر في تفاعلية الجزيئة . ومن العوامل الأخرى المهمة قطبية الرابطة (انظر الصفحة 62) وهل هي من النوع π (رابطة باي) (انظر الصفحة 58) أو من النوع σ (رابطة سيغما). كل ذلك له دور في كبير التفاعلية الكميائية.

اختبر معلوماتك

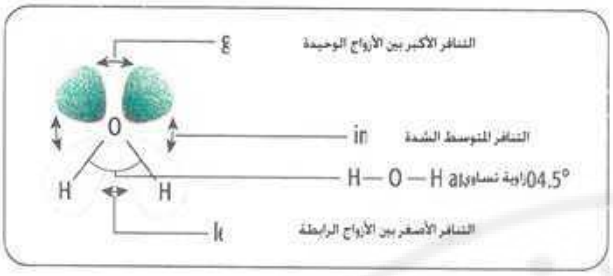
5 يضم الجدول التالي أطوال الروابط وطاقتها لبعض هاليدات الهدروجين :

هاليدالهدروجين	طول الرابطة/ ن م	طاقة الرابطة / ك جول مول$^{-1}$
H-Cl	0.127	431
H-Br	0.141	366
H - I	0.161	299

a ما هي العلاقة بين طول الرابطة وطاقة الرابطة في هاليدات الهدروجين هذه ؟

b علل السبب في تناقص قيم طاقة الرابطة وفق الترتيب HCl > HBr > HI.

c اقترح طولاً للرابطة في هاليد فلوريد الهدروجين . HF.



الشكل 15.4 التنافر بين أزواج الالكترونات الوحيدة والرابطة في جزيئة الماء.

تعيين أشكال الجزيئات

تعين الاختلافات في تنافر الزوج الالكتروني شكل الجزيئة وزوايا الروابط فيها. يقارن الشكل 16.4 أشكال الجزيئة وزوايا الروابط في كل من الميتان والأمونيا والماء. يعرض الشكل 4.17 نماذج مجسمة لهذه الجزيئات. لكل من هذه الجزيئات الأربع أربعة أزواج من الالكترونات تحيط بالذرة المركزية. يلاحظ أنه عند رسم المخططات الثلاثية الأبعاد بمثل «الإسفين» المثلث الرابطة المتجهة نحوك وبمثل الخط المنقط الرابطة المبتعدة عنك.

4.4 أشكال الجزيئات

نظرية تنافر الزوج الالكتروني

بما أن للالكترونات جميعاً الشحنة (السالبة) نفسها . لذا فهي تتنافر عندما تتقارب. وهكذا يتنافر الزوج الالكتروني في الروابط المحيطة بالذرة المركزية في جزيئة مع الأزواج الالكترونية الأخرى. وترغم قوى التنافر هذه الأزواج الالكترونية على الابتعاد حتى تصبح قوى التنافر أصغرية.

يعتمد شكل الجزيئة ذات الروابط المشتركة وزوايا الروابط فيها على:

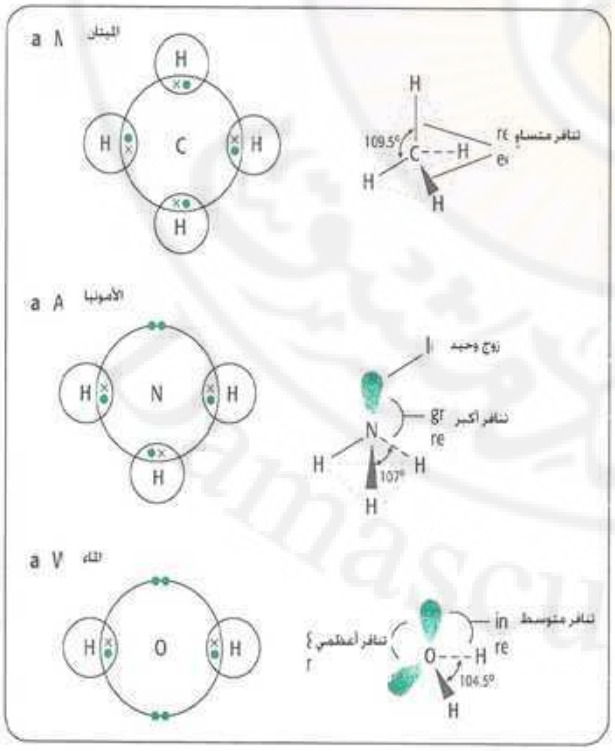
- عدد أزواج الالكترونات حول الذرة.
- أهي أزواج وحيدة أم أزواج رابطة؟

تمتلك أزواج الالكترونات الوحيدة غمامة شحنة الكترونية أكثر تركيزاً من أزواج الالكترونات الرابطة. فغمامات شحنها أكثر اتساعاً وأقرب بعض الشيء من نواة الذرة المركزية . الأمر الذي ينتج عنه مقدار مختلف من التنافر بين أنواع أزواج الالكترونات المختلفة . ويترتب التنافر كالتالي:

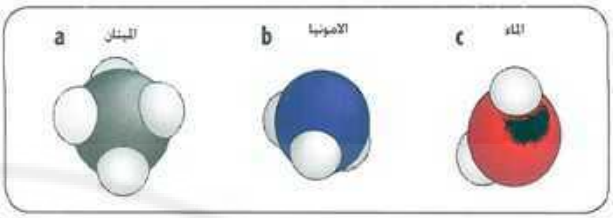
زوج وحيد_زوج وحيد (التنافر الأكبر) > زوج وحيد_زوج رابط > زوج رابط_زوج رابط

(التنافر الأصغر).

يبين الشكل 15.4 التنافر بين الأزواج الوحيدة (زهر) والأزواج الرابطة



الشكل 16.4 تعتمد زوايا الروابط في a الميتان وb الأمونيا وc الماء على نمط تنافر الزوج الالكتروني.



الشكل 17.4 أشكال الجزيئات. ثلاثة نماذج مجسمة تبين شكل الجزيئة لكل من a الميتان CH_4.b الأمونيا NH_3.c الماء H_2O.

• للميتان أربعة أزواج من الالكترونات الرابطية تحيط بذرة الكربون المركزية. وينشأ عن قوى التنافر المتساوية لكل من هذه الأزواج من الالكترونات الرابطية شكل رباعي وجوه فيه زاوية H-C-H تساوي 109.5°.

• أما في الأمونيا والماء فيتشوه الترتيب الرباعي الوجوه للأزواج الالكترونية حول الذرة المركزية.

• للأمونيا ثلاثة أزواج الكترونية رابطة وزوج وحيد واحد. وبما أن التنافر زوج وحيد-زوج رابط أكبر منه في زوج رابط - زوج رابط، تدفع أزواج الالكترونات الرابطة لمزيد من الاقتراب بعضها من بعض. وهذا يعطي جزيئة الأمونيا شكلاً هرمياً مثلثياً. زاوية H-N-H فيه تساوي 107°.

• يمتلك الماء زوجين من الالكترونات الرابطة وزوجين وحيدين. والتنافر الأعظمي للزوج من الالكترونات هو بين الزوجين الوحيدين. الأمر الذي يدفع بالروابط إلى مزيد من التقارب. وشكل جزئية الماء هو شكل V لاخطّي. الزاوية H-O-H فيها تساوي 104.5°.

اختبر معلوماتك

6 a خمن شكل الجزيئات التالية التي قمت برسمها في الاختبار-2

i رباعي كلور الميتان. CCl_4

ii كلوريد البيريليوم. $BeCl_2$

iii كلوريد الفسفور(III)

b ارسم مخطط النقطة -و- التصالب لكل من الجزيئتين:

i سلفيد الهدروجين. H_2S

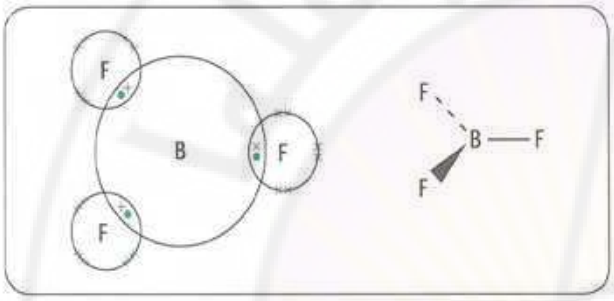
ii الفسفين. PH_3.

مزيد من أشكال الجزيئات

يمكننا، باتباع قواعد تنافر الزوج الالكتروني، تعيين أشكال جزيئات أخرى.

ثلاثي فلوريد البورون

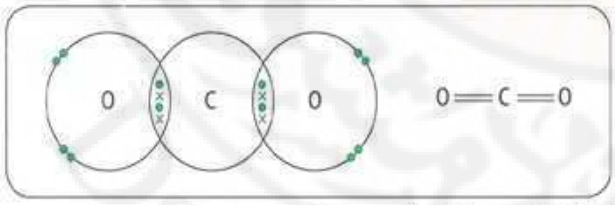
ثلاثي فلوريد البورون جزيئة فقيرة بالالكترونات. فهي لا تمتلك سوى ستة الكترونات في طبقتها الخارجية. تتنافر أزواج الالكترونات الثلاثة الوحيدة هذه بالتساوي. لذلك فزوايا الرابطة H-B-F فيها 120° (الشكل 18.4) يوصف شكل هذا الجزيئة بأنه مثلثي مستوي. (مثلي يعني أن له ثلاث زوايا)



الشكل 18.4 ثلاثي فلوريد البورون.

ثنائي أكسيد الكربون

يمتلك هذا الجزيء أثنتين من روابط الكربون -الأكسجين المزدوجة بدون أية أزواج وحيدة. تتنافر الالكترونات الأربع في كل من الروابط المزدوجة مع الالكترونات الأخرى بطريقة مماثلة للالكترونين في الروابط المفردة. (الشكل 19.4). لذا فإن زاويه الرابطة O=C=O تساوي 180° يوصف شكل هذه الجزيئة بأنه خطي.



الشكل 19.5 ثنائي أكسيد الكربون

للحقيقة

توصف جزيئة ثلاثي فلوريد الكلور، ClF_3، بأنها مثلثية هرمية. لوجود زوج من الالكترونات الوحيدة في كل جزيئة. يتنافر الواحدمنها مع الأخر بأكبر من تنافر الأزواج الرابطة.

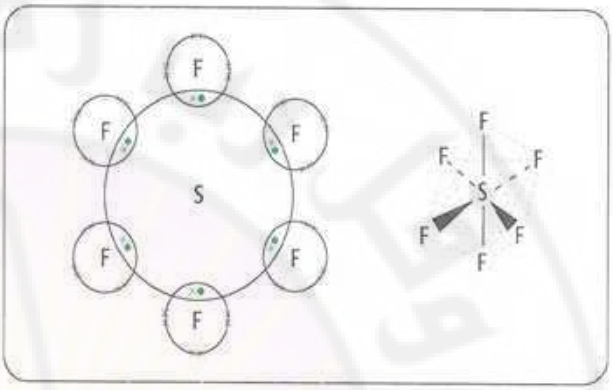
وهكذا تصغر زاوية الرابطة F-Cl-F إلى القيمة 87.5°



سداسي فلوريد الكبريت

يمتلك هذا الجزيء ستة أزواج رابطة من الالكترونات بدون أية أزواج وحيدة.

وينجم عن التنافر المتساوي بين أزواج الكترونات بنية موضحة في الشكل 20.4 زوايا الرابطة جميعاً تساوي 90°. وتوصف بأنها جزيئة ثمانية الوجوه.



الشكل 20.4 سداسي فلوريد الكبريت

اختبر معلوماتك

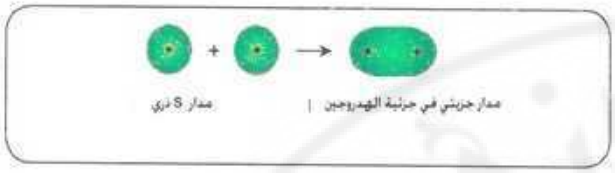
7 a ارسم مخطط نقطة -و- تصالب لجزيئة سداسي فلوريد السلينيوم، SeF_6. لذرة السيلينيوم ستة الكترونات في طبقتها الالكترونية الخارجية.

b استنتج شكل سداسي فلوريد السلينيوم.

C ارسم شكل جزيئة كلوريد الفسفور (V) الذي رسمت مخطط نقطة -و- تصالب لها في الاختبار2.

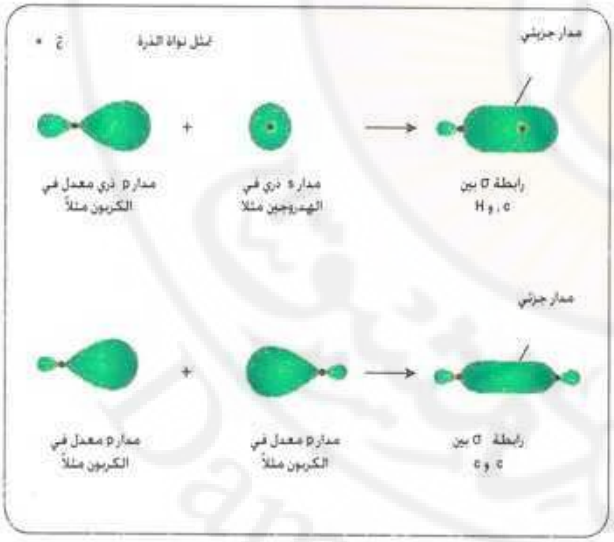
الروابط σ والروابط π

تتكون الرابطة المشتركة المفردة عندما تتحد معاً ذرتا لامعدن. تمتلك كل من الذرتين المتحدتين مداراً ذرياً فيه الكترون واحد غير متزواج. تتداخل المدارات الذرية عندما تتكون الرابطة المشتركة معطية مداراً متحداً يحتوي على الكترونين أثنين. يسمى هذا المدار المتحد مداراً جزيئياً. ويعين مقدار تداخل المدارات الجزيئية قوة الرابطة. فتزداد الرابطة قوة مع ازدياد مقدار التداخل. يوضح الشكل 21.4 كيف تتداخل مدارات S الذرية لذرتي الهدروجين لتكوين رابطة مشتركة.



الشكل 21.4 يتداخل مداران S ذريان في الهدروجين لتكوين رابطة مشتركة.

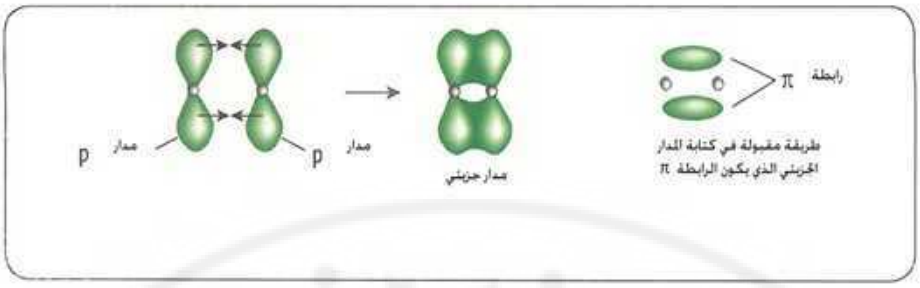
كذلك يمكن لمدارات P الذرية أن تتداخل لتكوين روابط مشتركة. تتعدل مدارات P عند دخولها في تكون روابط مفردة لتحوي بعض خواص المدار S. فيتغير شكل المدار بعض الشيء لجعل أحد فصوص المدار P أكبر. وعندما تتداخل إحدى مدارات P المعدلة هذه خطياً (نهاية -أمام) مع مدار S أو مع مدارP معدل آخر تسمى الرابطة σ (**رابطة سيغما**). يوضح الشكل 22.4 كيفية تكون روابط σ.



الشكل 22.4 رابطتا σ تكونتا بالتداخل الخطي بين المدارات الذرية. (تداخل نهاية- أمام)

تتوزع الكثافة الالكترونية بانتظام حول الخط الواصل بين الذرات المكونة للرابطة.

تدعى الروابط التي تتشكل بتداخل مدارات P جانبياً الروابط (**روابط Pi**). تتصف الرابطة π بأنها غير متناظرة حول



الشكل 23.4 تتكون روابط π بالتداخل الجانبي بين المدارات الذرية

المحور الواصل بين نوى الذرات التي تكون الرابطة. يبين الشكل 23.4 كيفية تكوين الرابطة π من مداري p يتداخلان جانبياً.

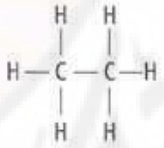
كثيراً ما ترسم رابطة π مفردة على شكل غمامتين الكترونيتين تنشأ كل منهما من أحد فصوص المدار P . لكن لاتنس أن غمامتي الالكترونات في الرابطة π تمثل رابطة واحدة مكونة من مجموع الكترونين.

أشكال بعض الجزيئات العضوية

يمكن تفسير شكل الجزيئة بدلالة أنماط الكثافة الالكترونية التي تصادف في روابط σ وروابط π .

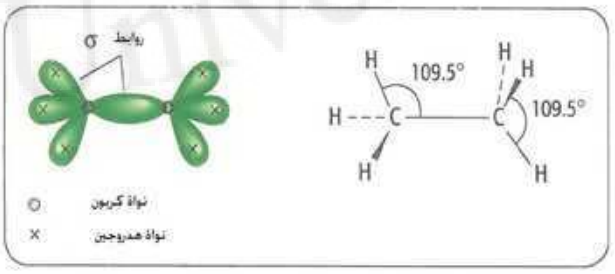
الإيتان

الصيغة المفصلة للإيتان هي :



تتكون الروابط في الإيتان جميعاً بالتداخل الخطي بين المدارات الذرية ، أي أنها جميعاً روابط σ .

يوضح الشكل 24.4 توزع الكثافة الالكترونية في الإيتان بروابط σ فيه. تتنافر كل مناطق الكثافة الالكترونية بالتساوي. مما يجعل الزوايا H-C-H متساوية (109.5°)



الشكل 24.4 توزع الكثافة الالكترونية في الإيتان

الإيتن:

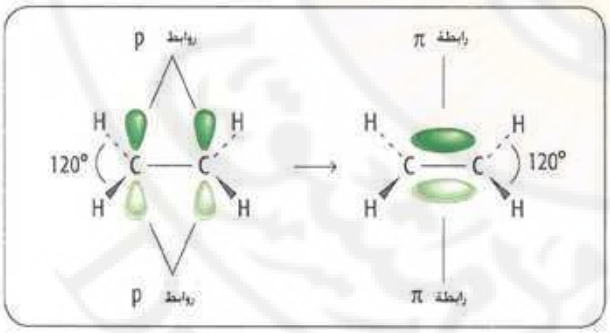
الصيغة المفصلة للإيتن هي

تمتلك كل من ذرتي الكربون في الإيتن أربعة الكترونات خارجية تشكل ثلاثة منها روابط σ ، أثنتين منها مع ذرتي الهدروجين والثالثة مع ذرة الكربون الأخرى.

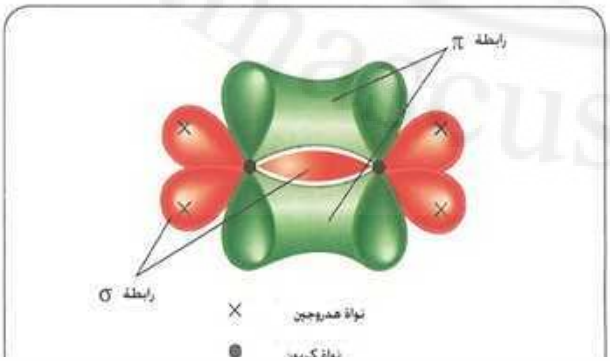
ويقع الالكترون الرابع في كل من ذرتي الكربون في المدار P: ما يلبث أن يتداخل جانبياً مع مدار P المثيل على ذرة الكربون الأخرى فيتشكل بذلك مدار π .

يبين الشكل 25.4 كيفية حدوث ذلك.

يوضح الشكل 26.4 توزع الكثافة الالكترونية في كلا رابطتي σ و π .



الشكل 25.4 تداخل مدارات p لتشكيل رابطة π في الايتن.



والإيثن جزئية مستوية لأن ذلك يؤمن التداخل الأعظمي بين مدارات P التي تكون الرابطة π . ستلاحظ أن الغمامات الالكترونية المكونة للرابطة π تقع فوق مستوي نوى الكربون والهدروجين وتحته.

والمتوقع أن تكون الزاوية H-C-H في هذا المركب نحو 120° لأن مناطق الكثافة الالكترونية في الرابطة σ موزعة بالتساوي. لكن بسبب موضع الرابطة π فإن هذه الزاوية هي 117°. وذلك يجعل قوى التنافر أصغرية.

5.4 الربط المعدني

ما هي الرابطة المعدنية؟

ترتص الذرات في المعدن سوية بترتيبات منتظمة تدعى الشبيكة. وتميل ذرات المعادن في الشبيكة إلى التخلي عن الكتروناتها الخارجية فتصبح أيونات موجبة. تقع الكترونات الطبقة الخارجية في مستويات طاقة جديدة. وهي حرة في حركتها خلال شبيكة المعادن. نسمى هذه الالكترونات: الالكترونات اللامتوضعة. ويتصف هذا النوع من الالكترونات بأنه لا ينتمي إلى ذرة أو رابطة بعينها.

الرابطة المعدنية قوية. لأن الأيونات تتماسك بالتجاذب الكهراكدي القوي بين شحنها الموجبة والشحنة السالبة للالكترونات اللامتوضعة. (الشكل 28.4). ويفعل هذا التجاذب الكهراكدي في جميع الاتجاهات. تزداد الرابطة المعدنية قوة مع:

- ازدياد الشحنة الموجبة على الأيونات في شبيكة المعدن.
- تناقص حجم أيونات المعدن في الشبيكة.
- ازدياد عدد الالكترونات المتحركة في الذرة.

الربط المعدني وخواص المعادن

يمكن استخدام النموذج المقترح للربط المعدني لشرح كثير من خواص المعادن.

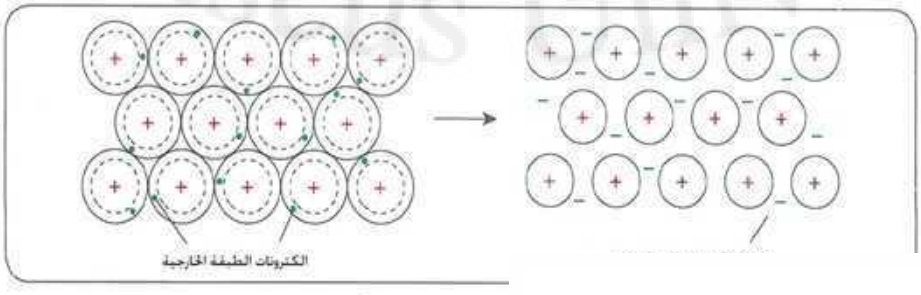


الشكل 27.4 معادن. بدءاً من الزاوية اليسار الأعلى. مع عقارب الساعة: صوديوم . ذهب. زئبق . مغنزيوم . نحاس.

للحقيقة

لماذا الزئبق سائل (الشكل 29.4) . تربط بين ذرات الزئبق رابطة معدنية - مع ذلك فهو سائل. يوحي ذلك بأن الرابطة المعدنية ليست قوية . لكن لمَ ذلك؟. يمكنك التوصل إلى معرفة السبب في ذلك بالقيام ببعض البحث الشخصي في الشبكة العنكبوتية بأن تكتب مثلاً « لماذا الزئبق سائل» أو relativistic contraction.

أغلب المعادن لها نقاط غليان مرتفعة ونقاط انصهار مرتفعة يلزم مقدار كبير من الطاقة لا ضعاف قوى التجاذب الكبيرة بين أيونات المعدن والالكترونات اللامتوضعة. ولا يمكن التغلب على قوى التجاذب هذه إلا في درجات حرارة عالية.



لشحونة إيجابياً وبين الالكترونات اللامتوضعة.



الشكل 4.29 الزئبق سائل في درجة الحرارة العادية.

المعادن تنقل الكهرباء

عندما تطبق فولطية على قطعة من المعدن، يمر تيار كهربائي فيها لأن الالكترونات اللامتوضعة حرة الحركة. والربط المعدني هو نوع الربط الوحيد الذي يسمح لنا بالتنبؤ بثقة بأن جسماً صلباً ينقل الكهرباء. لايمكن للأجسام الصلبة ذات الروابط المشتركة نقل الكهرباء لأن الكتروناتها ليست حرة الحركة، باستثناء الغرافيت. ولا يمكن للأجسام الصلبة الأيونية نقل الكهرباء لأن كلا الكتروناتها وأيوناتها ليست حرة الحركة.

المعادن تنقل الحرارة

يعزى نقل الحرارة في جزء منه إلى حركة الالكترونات اللامتوضعة وفي جزء آخر إلى الاهتزازات التي تمر من أيون معدن إلى آخر.

اختبر معلوماتك

8 أجب الأسئلة التالية . مع الشرح الكامل بدلالة الربط المعدني.

a فسر لماذا يمتلك الألمنيوم نقطة انصهار أعلى منه للصوديوم.

b ناقلية الحديد غير القابل للصدأ الحرارية هي 82 واط م$^{-1}$ k^{-1} وناقلية النحاس الحرارية 400 واط م$^{-1}$ k^{-1} لماذا تزود بعض قدور الفولاذ غير القابل للصدأ بقاعدة من نحاس؟

c لماذا الألمنيوم أفضل ناقلاً للكهرباء من الصوديوم؟

6.4 القوى بين الجزيئية

تكون القوى ضمن الجزيئات الناجمة عن الارتباط المشترك قوية. بينما القوى بين الجزيئات تكون ضعيفة بالمقارنة.وتسمى القوى بين الجزيئية.

ثمة ثلاثة أنواع من هذه القوى:

- قوى فان درفالس (تدعى أيضاً قوى التشتت وقوى ثنائي القطب المؤقت - ثنائي القطب المحرض).
- قوى ثنائي القطب - ثنائي القطب الدائم.
- قوى الربط الهدروجيني.

يقارن الجدول 2.4 القوة النسبية بين هذه الأنواع من القوى بين الجزيئية والروابط الأخرى.

نوع الرابطة	قوة الرابطة/ ك جول مول-1
الرابطة الأيونية في كلوريد الصوديوم	760
رابطةO-H المشتركة في الماء	464
الرابطة الهدروجينية	50-20
قوى ثنائي القطب - ثنائي القطب الدائم	20-5
قوى فان درفالس	20-1

الجدول 2.4 متانة الأنواع المختلفة من الروابط والقوى بين الجزيئية.

لتفهم كيف تعمل القوى بين الجزيئية علينا التعرف في البدء على الكهرسلبية وقطبية الرابطة.



الكهرسلبية

الكهرسلبية هي مقدرة ذرة معينة، مرتبطة تشاركياً بذرة أخرى، أن تجذب زوج الكترونات الرابطة نحوها.

وكلما ازدادت قيمة الكهرسلبية ازدادت قوة الذرة على جذب الالكترونات في الرابطة المشتركة نحوها. تتلخص أنماط الكهرسلبية في المجموعات من I إلى VII على النحو:

- تزداد الكهرسلبية عبر الدور من المجموعة I إلى VII
- تزداد الكهرسلبية صعوداً في كل مجموعة.

يعني هذا أن الفلور هو أكثر العناصر كهرسلبية.

وتترتب كهرسلبية العناصر الأكثر كهرسلبية على النحو:

ازدياد الكهرسلبية ←

$$Br < Cl < N < O < F$$

ويمتلك الكربون والهدروجين كهرسلبية أدنى منها لأغلب العناصر اللامعدنية الأخرى.

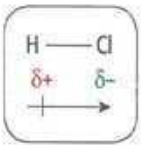
القطبية في الجزيئات

عندما تتساوى كهرسلبية ذرتين تشكلان رابطة مشتركة فإنهما تقتسمان بالتساوي زوج الالكترونات. ويقال إن الرابطة لاقطبية. مثالها الهدروجين (H_2) وCl_2 (الكلور) والبروم(Br_2) جميعها جزيئات لاقطبية.

وعندما تتشكل رابطة مشتركة بين ذرتين تختلفان في كهرسلبيتهما. تشد الذرة الأكثر كهرسلبية إليها زوج الالكترونات في الرابطة.

نتيجة ذلك:

- لا ينطبق مركز الشحن الموجبة على مركز الشحن السالبة.
- نقول إن التوزع الالكتروني غير متناظر.
- الذرتان مشحونتان جزئياً.
- يتبين لنا:
  - أن الذرة الأقل كهرسلبية ذات شحنة جزئية δ^+ («دلتا موجبة»)
  - أن الذرة الأكبر كهرسلبية ذات شحنة جزئية δ^- («دلتا سالبة»)
- نقول إن الرابطة قطبية (أو أن لها ثنائي قطب)



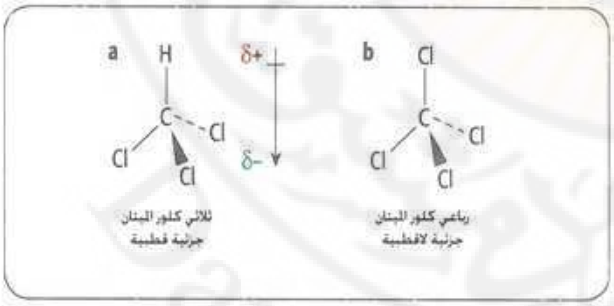
الشكل 31.4 كلوريد الهدروجين جزئية قطبية

يبين الشكل 31.4 الرابطة القطبية في كلوريد الهدروجين. وكلما ازداد الفارق في قيمة الكهرسلبية بين الذرات في الرابطة المشتركة ازدادت الرابطة قطبية. تقاس درجة قطبية الجزيئة بعزم ثنائي القطب فيها. ويبين اتجاه ثنائي القطب بالسهم ⟵ يشير السهم إلى النهاية المشحونة جزئياً سلبياً في ثنائي القطب.

وفي الجزيئات التي يزيد عدد ذراتها على أثنتين علينا أن نأخذ بالحسبان:

- قطبية كل رابطة
- ترتيب الروابط في الجزيئة

فجزيئة ثلاثي كلور الميتان $CHCl_3$ قطبية، تتجه ثنائيات القطب C-Cl الثلاثة فيها إلى الاتجاه نفسه. لذلك لا تنعدم محصلتها بفعل قطبية الرابطة C-H . وذلك لأن الرابطة C-H تكاد تكون لاقطبية. فالتوزع الالكتروني غير متناظر والجزيئة قطبية ذات نهاية سلبية باتجاه ذرات الكلور. يعرض ذلك الشكل 32.4 a



الشكل 32.4 قطبية كل من a ثلاثي كلور الميتان. وb رباعي كلور الميتان.

وبعض الجزيئات غير قطبية بالرغم من أنها تحتوي على روابط قطبية. ويعزى ذلك إلى أن الروابط القطبية في هذا النوع من الجزيئات مرتبة بطريقة تتنافى معها ثنائيات الأقطاب . ومثالها رباعي كلوريد الميتان CCl_4 (الشكل 32.4 b) تحوي هذه الجزيئة أربع روابط قطبية C-Cl تتجه نحو الزوايا الأربع لرباعي وجوه. وهكذا تتنافى ثنائيات الأقطاب في كل من الروابط الأربع، والجزيئة لاقطبية.

للحقيقة

يمكن تعيين توزع الشحنة في الجزيئات والأيونات بتقنية تدعى مطيافيه أشعة X- .وهي تقوم على قذف الجزيئة بأشعة X- وقياس طاقة الالكترونات الصادرة.وقد توصل العلماء بهذه الطريقة إلى أن الكبريت في أيون السلفات له شحنة مقدارها1.12 + وحدة. وأن لكل من ذرات الأكسجين الأربع شحنة قدرها0.78- وحدة.

اختبر معلوماتك

9 هل الجزيئات التالية قطبية أم لاقطبية؟ علل إجابتك.

(قيم الكهرسلبية H=2.1.C=2.5.S=2.5.Br=2.8.Cl=3.0.F=4.0)

a الكلور، Cl_2

b فلوريد الهيدروجين، HF

C جزيئة ثنائي كلوريد الكبريت ذات الشكل V ، SCl_2

d الجزيئة الرباعية الوجوه ، كلور الميتان CH_3Cl

e الجزيئة الرباعية الوجوه رباعي بروم الميتان CBr_4

القطبية والتفاعلية الكيميائية

تتأثر التفاعلية الكيميائية بقطبية الرابطة. مثلاً النتروجين $N \equiv N$ وأول أكسيد الكربون $C \equiv O$ كلاهما يمتلك رابطة ثلاثية ويحتاج كل منهما إلى كمية طاقة متماثلة لكسرها. والنتروجين جزيئة لاقطبية ذو تفاعلية منخفضة. أما أول أكسيد الكربون فهو جزيئة قطبية الأمر الذي يفسر تفاعليته مع الأكسجين واستعماله عميلاً مرجعاً. تبدأ كثير من التفاعلات الكيميائية بقيام عميل بمهاجمة أحد الطرفين المشحونين في جزيئة قطبية. مثلاً يتصف كلور الإيثان C_2H_5Cl، بأنه أكثر تفاعلية بما لايقاس من الإيثان C_2H_6، لأن كثيراً من المركبات ، مثلاً أيونات OH^- ، تستطيع مهاجمة ذرة الكربون ذات الشحنة دلتا موجب في الرابطة C-Cl القطبية.

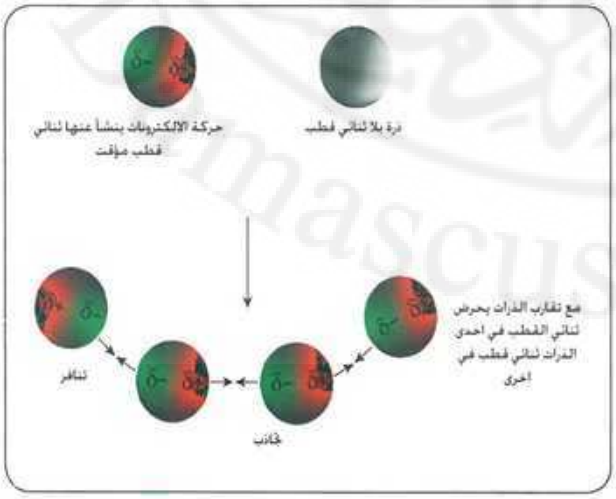
ومثل هذا الهجوم ليس ممكناً مع الإيثان لأن الرابطة C-H عملياً ليست قطبية. وهذا يفسر السبب في أن الألكانات. كالإيثان. ليست تفاعلية.

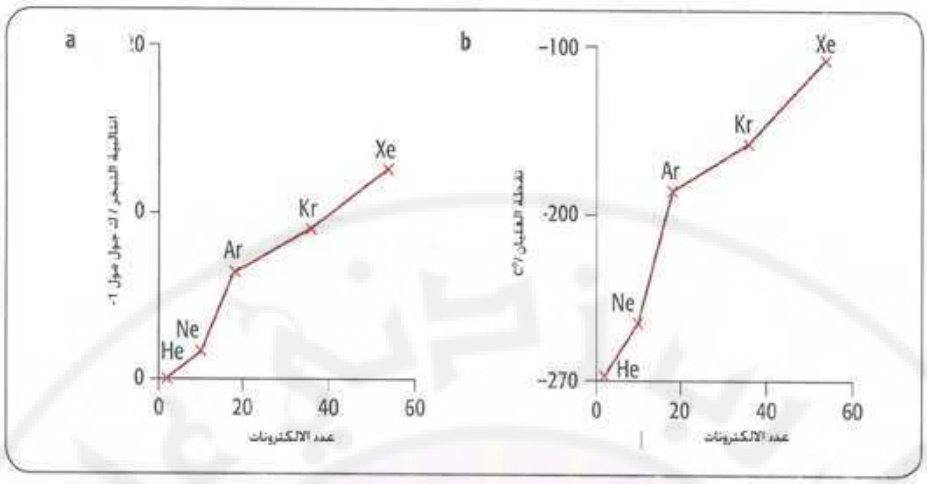
قوى فان درفالس

توجد الغازات النبيلة كالنيون و الأرغون. على شكل ذرات معزولة. ومع أن بالإمكان إماعة الغازات النبيلة لكن في درجات حرارة شديدة الانخفاض. إذن هناك قوى تجاذب جداً ضعيفة بين ذراتها. تبقي هذه القوى الذرات بعضها مع بعض في الحال السائلة.

أما البروم وهو جزئ لاقطبي ، فهو سائل في درجة الحرارة العادية. وتبقي قوى التجاذب الضعيفة جزيئات البروم بعضها مع بعض في درجة حرارة الغرفة . تدعى قوى التجاذب الضعيفة جداً **قوى فان درفالس**. توجد قوى فان درفالس بين كل الذرات و الجزيئات. فكيف تنشأ ؟

إن غمامات الشحنة الالكترونية في الجزيئة القطبية (أو الذرة) دائمة الحركة . يؤدي ذلك إلى وجود غمامة الشحنة في أحد أطراف الجزيئة أكثر من الطرف الآخر . مما يعني أن أحد طرفي الجزيئة له. لفترة وجيزة. شحنة سالبة أكبر من الطرف الآخر. وهكذا ينشأ ثنائي قطب مؤقت على الجزيئة . ويمكن لثنائي القطب هذا أن يحرض نشوء ثنائي قطب على الجزيئات المجاورة . وتنشأ نتيجة لذلك قوى تجاذب بين الطرف $\delta +$ في ثنائي القطب في إحدى الجزيئات مع الطرف $\delta -$ في ثنائي القطب في جزيئة مجاورة (الشكل 33.4). إن ثنائيات الأقطاب هذه هي مؤقتة دائماً لأن الغمامات الالكترونية دائمة الحركة. تدعى قوى فان درفالس أحياناً قوى ثنائي القطب المؤقت - ثنائي القطب المحرض .





الشكل 34.4 a تغيرات انتالبية التبخير و b نقاط الغليان في الغازات النبيلة مرسومين بدلالة عدد الالكترونات الموجودة .

تزداد قوى فان درفالس مع :

- ازدياد عدد الالكترونات (والبروتونات) في الجزيئة .
- ازدياد عدد نقاط التلامس بين الجزيئات - نقاط التلامس هي المواضع التي تمس فيها تماماً الجزيئات بعضها بعضاً بأكبر قدر ممكن.

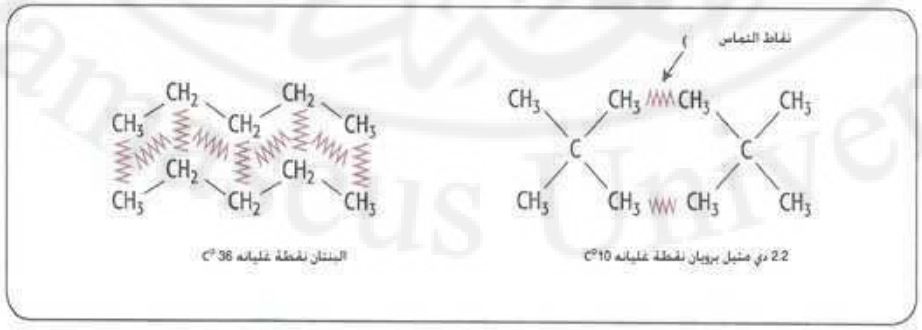
يمكن بالاعتماد على الاختلافات في مقدار قوى فان درفالس تفسير منحى تغيرات انتالبية التبخير و نقاط الغليان في الغازات النبيلة. يعرض الشكل 34.4 كيف تتغير هاتان الكميتان بتغير الالكترونات الموجودة .(تغير انتالبية التبخير هي ما يلزم من الطاقة لتحويل مول من سائل إلى مول من الغاز).

يمكن ملاحظة أن كلاً من تغير انتالبية التبخير و نقاط الغليان في الغازات النبيلة يزداد بازدياد عدد الالكترونات.

الشكل 35.4 فرق نقطة غليان البنتان عنها في 2,2 دي متيل بروبان يمكن تفسيره بدلالة شدة قوى فان درفالس.

ويرد هذا إلى أن قوى فان درفالس بين الذرات تزداد بزيادة إعداد الالكترونات.لذلك تلزم طاقة أكبر لتغيير السائل إلى بخار وبالتالي تكون نقطة الغليان أعلى.

أما تأثير ازدياد عدد نقاط التماس فيمكن رؤيته بمقارنة نقطتي غليان البنتان (نقطة غليانه 36 م°) مع 2.2 دي متيل بروبان (نقط غليانه 10 م°) (الشكل 35.4) . فمع أن لكلا الجزيئتين العدد نفسه من الالكترونات , إلا أن جزيئات البنتان يمكنها الاصطفاف الواحدة بجانب الأخرى فيكون هناك عدد كبير من نقاط التماس , وتزداد قوى فان درفالس وتزداد معها نقطة الغليان . أما جزيئات 2,2 دي متيل بروبان فهي أكثر تراصّاً. و ينقص بالتالي السطح المتاح للتماس بين الجزيئات المتجاورة . وتكون قوى فان درفالس أصغر بعض الشيء. ومنه تكون نقاط الغليان أدنى.

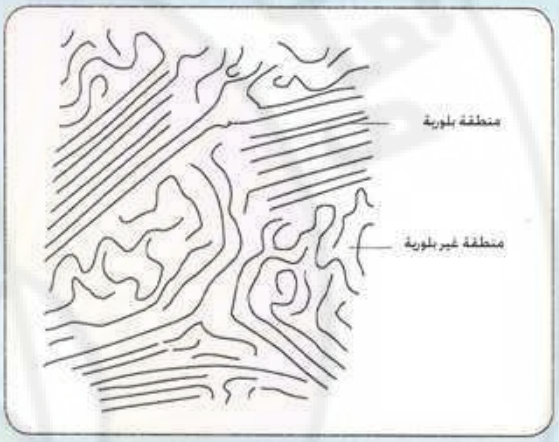


الشكل 35.4 فرق نقطة غليان البنتان عنها في 2,2 - دي متيل بروبان. يمكن تفسيره بدلالة شدة قوى فان درفالس.

إن قوى فان درفالس بين الذرات الفردية منخفضة جداً , إلا أن إجمالي قوى فان درفالس بين الجزيئات اللاقطبية الزائدة الطول , مثلاً جزيئات البولي (ايتن) تكون أكبر كثيراً (انظر الصفحة 229)، مما يجعل هذه المادة صلبة في درجة الحرارة العادية .

للحقيقة

ثمة نوعان من البولي ايتن : البولي ايتن المنخفض الكثافة , LDPE والبولي ايتن العالي الكثافة HDPE . يمتلك كل منهما مناطق بلورية وأخرى غير بلورية (الشكل 36.4).



الشكل 36.4 مناطق بلورية و غير بلورية في البولي ايتن

يمتلك HDPE مناطق بلورية أكثر حيث الجزيئات أكثر تقارباً منها في LDPE و قوى فاندرفالس الكلية أكبر في HDPE لذا فهو الأقوى بين الاثنين.

اختبر معلوماتك

10. a نقاط غليان الهالوجينات هي :

الفلور	- 188
الكلور	- 35
البروم	+ 59
اليود	+ 184

i صف منحى تغير نقاط الغليان هذه نزولاً في المجموعة VII.

ii اشرح هذا المنحى .

b يضم الجدول التالي قائمة بصيغ بعض الألكانات ونقاط غليانها . اشرح المنحى في نقاط الغليان هذه.

الالكان	الصيغة البنيوية	نقطة الغليان /c^{o}
الميتان	CH_4	- 164
الايتان	CH_3CH_3	- 88
البروبان	$CH_3CH_2CH_3$	- 42
البوتان	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	0

قوى ثنائي القطب الدائم – ثنائي القطب

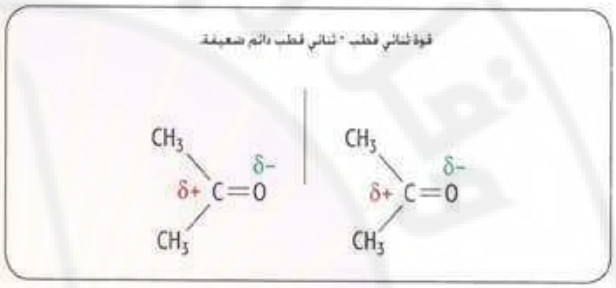
يكون ثنائي القطب في بعض الجزيئات دائماً، و يسمى هذا النوع من الجزيئات: جزيئات قطبية. سيجذب تيار دقيق من الجزيئات القطبية نحو ساق بلا ستيكية أو مشط مشحونتين كهربائياً . (يمكن شحن الساق بدلكها بقطعة قماش صوفي). يعرض الشكل 37.4 نتيجة هذه التجربة .



الشكل 37.4 انحراف الماء بتأثير مشط من النايلون مشحون كهربائياً .

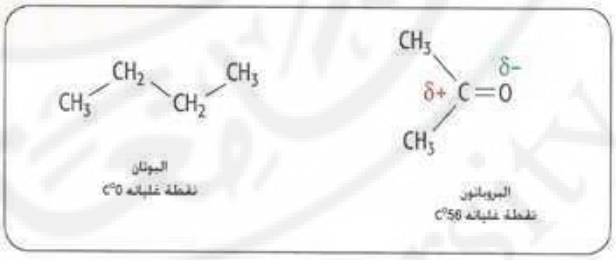
تنجذب الجزيئات إلى الساق المشحونة سواء أكانت مشحونة سلبياً أم إيجابياً .وذلك لأن للجزيئات طرفين مشحونين سلبياً و ايجابياً .

تدعى القوة بين جزيئتين لهما ثنائي قطب دائم : **قوى ثنائي القطب الدائم- ثنائي القطب**. تسبب قوة التجاذب بين الشحنة $\delta +$ على إحدى الجزيئات و الشحنة $\delta -$ على جزيئة أخرى قوى تجاذب ضعيفة بين الجزيئات (الشكل 38.4) .



الشكل 38.4 قوى ثنائي قطب - ثنائي قطب في البروبانون .

أما من أجل الجزيئات الصغيرة ذات العدد نفسه من الالكترونات. فقوى ثنائي القطب الدائم - ثنائي القطب عادة اشد من قوى فان درفالس . مثلاً : يمتلك البروبانون ($CH_3COCH_3, M_r = 58$) نقطة غليان أعلى من البوتان ($CH_3CH_2CH_2CH_3, M_r = 58$) (الشكل 4.39). يعني هذا ان الطاقة اللازمة لكسر القوى بين الجزيئية بين جزيئات البروبانون أكبر منها بين جزيئات البوتان .



الشكل 39.4 يمكن تفسير الفرق بين نقطتي غليان كل من البروبانون و البوتان بالفرق في نوع القوة بين الجزيئية في المركبين .

إن قوى ثنائي القطب الدائم - ثنائي القطب بين جزيئات البروبانون هي من الشدة بحيث تجعل من البروبانون سائلاً في درجة الحرارة العادية . أما بين جزيئات البوتان فلا وجود إلا لقوى فان درفالس الضعيفة التي تجعل من البوتان غازاً في درجة الحرارة العادية.

اختبر معلوماتك

11 يمتلك كل من البروم Br_2 وكلور اليود ICl العدد نفسه من الالكترونات . لكن نقطة غليان أحادي كلوريد اليود تزيد نحو 40 على تلك للبروم .اشرح هذا الفرق .

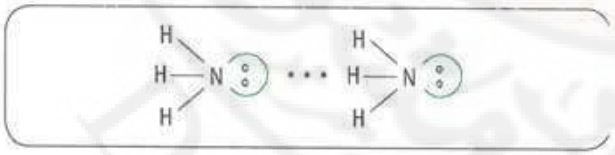
الرابطة الهدروجينية

الربط الهدروجيني هو الأقوى بين أنواع القوى بين الجزيئية. يلزم لحدوث الرابطة الهدروجينية بين جزيئتين ما يلي :

- وجود جزيئة تحوي ذرة هدروجين ترتبط تشاركياً بـ F أو O أو N (الذرات الثلاثة الأكبر سلبية)

- جزيئة ثانية تمتلك ذرة F أو O أوN ذات زوج الكتروني وحيد متوفر.

عندما ترتبط ذرة هدروجين تشاركياً بذرة شديدة الكهرسلبية تكون الرابطة مستقطبة بقوة .والشحنة $\delta +$ على ذرة الهدروجن تكفي لتكوين رابطة مع زوج الالكترونات الوحيد على ذرة F أو ذرة O أو ذرة N في الجزيئة المجاورة (الشكل 40.4). تساوي قوة التجاذب هنا نحو عُشر قوة رابطة مشتركة عادية. وفي حال قوة رابطة أعظمية تكون الزاوية بين الرابطة المشتركة بذرة الهدروجين و رابطة الهدروجين عادة 180°.



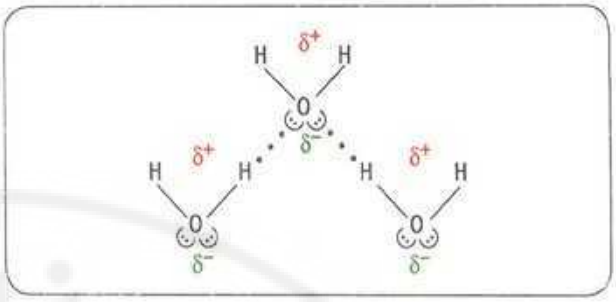
الشكل 40.4 الرابطة الهدروجينية بين جزيئي أمونيا. مثلت الرابطة الهدروجينية بخط من النقاط.

يعتمد وسطي عدد الروابط الهدروجينية التي تتشكل في الجزيئة على :

- عدد ذرات الهدروجين المرتبطة بـF أوO أو N في الجزيئة

- عدد الأزواج الوحيدة الموجودة على F أو O أوN.

يمتلك الماء في جزيئته ذرتي هدروجين و زوجي الكترونات وحيدين (الشكل 4.41), لذلك فالرابطة الهدروجينية واسعة الانتشار بين جزيئات الماء, وسطياً يوجد رابطتا هدروجين لكل جزيئة.



الشكل 41.4 يمكن للماء أن يشكل وسطياً رابطتي هدروجين لكل جزيء.

أما الأمونيا فهو أقل في روابطه الهدروجينية من الماء (انظر 40.4) , يشكل جزئ الأمونيا الواحد وسطياً رابطة هدروجين واحدة . ومع أن في جزئ الأمونيا ثلاث ذرات هدروجين غير أنه لا يحوي إلا زوجاً واحداً من الالكترونات الوحيدة الذي يمكنه تشكيل رابطة هدروجينية.

اختبر معلوماتك

12 ارسم مخططات بين فيها الرابطة الهدروجينية بين الجزيئات التالية :

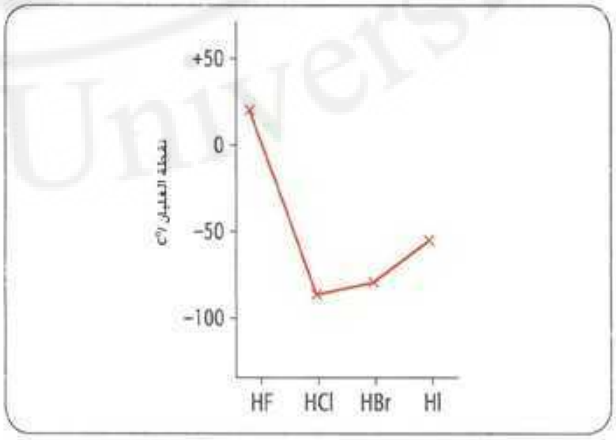
a الايتانول C_2H_5OH

b الأمونيا والماء

C جزيئان من فلوريد الهدروجين.

كيف تؤثر الرابطة الهدروجينية في نقطة الغليان ؟

لبعض المركبات نقاط غليان أعلى من المتوقع. ويمكن إرجاع ذلك إلى الرابطة الهدروجينية . يبين الشكل 42.4 بياني نقاط غليان هاليدات الهدروجين. HF و HCl وHBr وHI. مرسومة بدلالة موضع الهالوجين في الجدول الدوري .



الشكل 42.4 نقاط غليان هاليدات الهدروجين .

يعزى صعود نقطة الغليان من HCl إلى HI إلى ازدياد عدد الالكترونات في ذرات الهالوجين نزولاً في المجموعة .يؤدي هذا إلى زيادة قوى فان درفالس مع ازدياد حجم الذرة . وإذا اقتصرت القوة بين جزيئات فلوريد الهدروجين على قوى فان درفالس كان المتوقع أن تكون نقطة غليانه قريبة من - 90, لكنه يغلي في 20 . ويرجع السبب إلى أن القوى بين الجزيئية من نوع الرابطة الهدروجينية بين جزيئات HF هي أقوى .

اختبر معلوماتك

13. يضم الجدول التالي نقاط غليان بعض هدريدات المجموعة V.

الهدريد	نقط الغليان/ °C
NH_3 الأمونيا	- 33
PH_3 المُسفين	- 88
AsH_3 الأرسين	- 55
SbH_3 الستبين	- 17

- فسر منحى نقاط الغليان من المُسفين إلى الستبين .

- فسر لماذا لا تتبع نقطة غليان الأمونيا هذا المنحى .

خواص الماء العجيبة

1- تغير انتالبية التبخر ونقطة الغليان

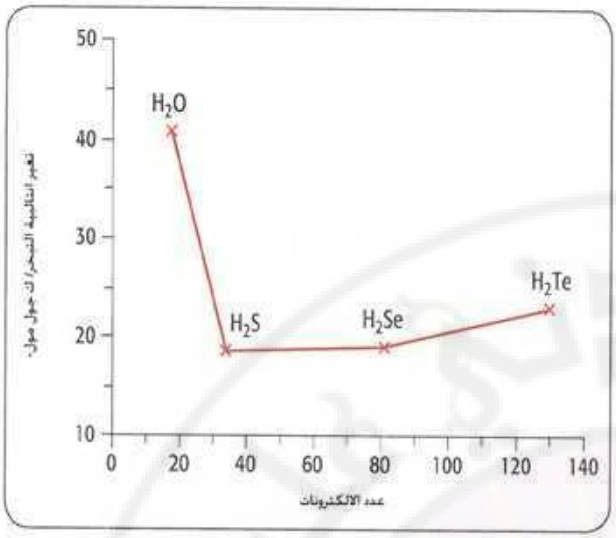
للماء تغير انتالبية تبخر ونقطة غليان أعلى كثيراً من المتوقع. يعزى ذلك إلى الرابطة الهدروجينية الواسعة الا نتشار فيه .

يبين الشكل 43.4 تغير انتالبية التبخر للماء ولهدريدات المجموعة VI الأخرى .

إن صعود قيمة تغير انتالبية التبخر من H_2S إلى H_2Te مرده ازدياد عدد الالكترونات في ذرات المجموعة VI نزولاً. يؤدي هذا إلى زيادة قوى فان درفالس مع زيادة حجم الجزيئات . وإذا لم يكن للماء سوى قوى فان درفالس بين جزيئاته لكان المتوقع أن يكون تغير انتالبيته نحو 17 كيلو جول مول$^{-1}$. غير أن تغير انتالبية التبخر للماء أعلى كثيراً.



الشكل 44.4 الجليد يطفو على الماء



الشكل 43.4 تغيرات انتالبية التبخر في هدريدات المجموعة VI بدلالة عدد الالكترونات الموجودة.

ويشير هذا أيضاً إلى الحاجة إلى مزيد من الطاقة لكسر الروابط بين جزيئات الماء بالمقارنة مع هدريدات عناصر المجموعة VI الأخرى .

2- التوتر السطحي و اللزوجة

للماء توتر سطحي عال و لزوجة عالية.

يخفّض الربط الهدروجيني مقدرة جزيئات الماء على الانزلاق الواحدة فوق الأخرى, لذا كانت لزوجته عالية . كما أن الروابط الهدروجينية في الماء تمارس قوة للأسفل لدى سطح السائل. يجعل ذلك التوتر السطحي للماء أعلى منه لكثير من السوائل.

للحقيقة

يمكنك جعل إبرة تطفو على سطح الماء! ضع قطعة صغيرة من منديل ورقي على سطح قليل من الماء في صحن . على السطح أن يكون ساكناً. ضع إبرة على سطح قطعة المنديل. يبدأ المنديل بالغوص ببطء تاركاً الإبرة تطفو على السطح. يكتسب الماء بالربط الهدروجيني قيمة توتر سطحي عال. إذا أضفت قليلاً من المنظف المنزلي غاصت الإبرة.

3 – الجليد أقل كثافة من الماء

أغلب الأجسام الصلبة تكون أكثر كثافة من سوائلها . يرجع ذلك إلى أن الجزيئات أكثر ارتصاصاً في الحال الصلبة , إلا في الماء . ففي الجليد تسود شبكة ثلاثية الأبعاد من الروابط الهدروجينية بين

ينتج عن ذلك شبيكة صلدة تكون فيها كل من ذرات الأكسجين محاطة برباعي وجوه من ذرات الهدروجين . تسمح هذه البنية (الأكثر انفتاحاً) بجعل جزيئات الماء أكثر تباعداً بعض الشيء منها في الماء السائل (الشكل 45.4), و بالتالي تقل كثافة الجليد عنها للماء السائل.



الشكل 4.45 نموذج الجليد . ذرات الأكسجين حمراء, وذرات الهدروجين بيضاء و الروابط الهدروجينية زرقاء . تجعل الروابط الهدروجينية هذه الجليد أقل كثافة من الماء.

7.4 الربط و الخواص الفيزيائية

يؤثر نمط الربط بين الذرات أو الأيونات أو الجزيئات في الخواص الفيزيائية للمادة.

الحال الفيزيائية في الضغط ودرجة الحرارة العاديين

المركبات الأيونية

تكون المركبات الأيونية صلبة في درجة الحرارة و الضغط العاديين , لأن :

ثمة قوى تجاذب كهراكدة قوية (روابط أيونية) تمسك بالأيونات الموجبة و السالبة معاً.

تترتب الأيونات بانتظام في شبيكة (انظر الفصل 5) حيث الأيونات المتعاكسة الشحنة متجاورة.

كذلك للمركبات الأيونة نقاط انصهار ونقاط غليان وتغيرات انتالبية تبخر عالية. يحتاج إلى مقدار كبير من الطاقة للتغلب على قوى التجاذب الكهراكدي الشديدة .

المعادن

جميع المعادن , باستثناء الزئبق. صلبة. و أغلبها له نقاط غليان ونقاط انصهار وتغيرات انتالبية تبخر عالية. إذ يحتاج إلى مقدار كبير من الطاقة للتغلب على قوى التجاذب العالية بين الأيونات الموجبة و«بحر» الالكترونات اللامتوضعة.

المركبات التشاركية

تكون المركبات ذات الروابط المشتركة ببنيتها الجزيئية الأبسط , كالماء و الأمونيا ,عادة سائلة أو غازية . ينشأ ذلك عن أن القوى بين الجزيئات ضعيفة . و لايحتاج إلى مقدار زائد من الطاقة للتغلب على القوى بين الجزيئية هذه ,لذلك تكون لهذه المواد نقاط غليان و نقاط انصهار و تغيرات انتالبية تبخر منخفضة ,بالمقارنة مع المركبات الأيونية .وقد تكون بعض المواد المرتبطة تشاركياً صلبة في درجة الحرارة العادية ,كاليود , مثلاً. و البولي ايتين . ومرد ذلك إلى أن قوى فان درفالس في مثل هذه المواد لا يستهان بها . مع ذلك تبقى نقاط انصهار هذا النوع من المواد منخفضة بالمقارنة مع المركبات الأيونية أو أغلب المعادن.

الذوبانية

المركبات الأيونية

أغلب المواد الأيونية ذوابة في الماء ,وذلك لأن جزيئات الماء قطبية وهي تنجذب إلى الأيونات على سطح المادة الصلبة الأيونية. تدعى هذه التجاذبات تجاذبات أيون - ثنائي قطب (انظر الصفحة 263). تستبدل هذه التجاذبات بالقوى الكهراكدة بين الأيونات فتمر هذه إلى المحلول .

المعادن

لا تذوب المعادن في الماء لكن بعضها مثل الصوديوم و الكلسيوم يتفاعل معه.

المركبات التشاركية

تنقسم المركبات التشاركية الربط ذات البنية الجزيئية البسيطة إلى مجموعتين:

- عديمة الذوبان في الماء : أغلب المركبات ذات الرابطة التشاركية غير قطبية لذا لا تنجذب جزيئات الماء إليها, مما يجعلها غير ذوابة فيه .ومثالها البود .
- الذوابة في الماء. فالجزيئات الصغيرة التي يمكنها تكوين روابط هدروجينية مع الماء تكون عادة ذوابة فيه, ومثالها الايتانول $C2H_5$-OH.

تتفاعل بعض المواد المرتبطة تشاركياً مع الماء أكثر من أنها تذوب فيه. مثلاً. يتفاعل كوريد الهدروجين مع الماء مكوناً أيونات هيدروجين وأيونات كلوريد. وكلا النوعين من الأيونات ذوابة في الماء. يتفاعل كلوريد السليكون مع الماء ويكون أيونات الهدروجين وأيونات الكلوريد و ثنائي أكسيد السليكون. يسمى هذا التفاعل :حلمهة.

الناقلية الكهربائية

المركبات الأيونية

لاتنقل المركبات الأيونية الكهرباء عندما تكون في حالتها الصلبة. يرجع ذلك إلى أن الأيونات مثبتة في الشبيكة وليست حرة الحركة. أما عندما تنصهر. فإن المركب الأيوني يصبح ناقلاً للكهرباء لأن الأيونات عندئذٍ تصبح حرة الحركة.

المعادن

تنقل المعادن الكهرباء في الحالين الصلبة والسائلة. وذلك لأن الالكترونات اللامتوضعة فيها حرة الحركة.

المركبات التشاركية

إن المركبات التشاركية ذات البنية الجزيئية البسيطة لا تنقل الكهرباء. وذلك لخلوها من الأيونات والالكترونات الحرة الحركة.

اختبر معلوماتك

14 اشرح الفروق التالية بدلالة نوع الرابطة الموجودة.

a لأكسيد الألمنيوم نقطة انصهار 2980 م°. لكن نقطة تبخر كلوريد الألمنيوم تساوي 178 م°.

b ينقل كلوريد المغنزيوم الكهرباء منصهراً ولا ينقلها صلباً

C ينقل الحديد الكهرباء صلباً. لكن المركب الصلب من كلوريد الحديد (II) لاينقلها.

d يذوب كبريتات الصوديوم في الماء أما الكبريت فلا.

e يذوب البروبانول $CH_3CH_2CH_2OH$ في الماء أما البروبان $CH_3CH_2CH_3$ فلا.

f ينقل محلول كلوريد الهدروجين في الماء الكهرباء.

ملخص

- تتكون الأيونات عندما تربح الذرات أو تخسر الكترونات.
- يتضمن الربط الأيوني (التكافؤ الالكتروني) قوى تجاذب بين الأيونات المشحونة إيجابياً وسلبياً.
- تتشكل الرابطة المشتركة عندما تتشارك ذرتان في زوج من الالكترونات.
- يصبح للذرة أو الأيون بعد أن تشكل رابطة مشتركة أو أيونية طبقة الكترونية خارجية مثلئة.(يمكن لبعض المركبات المشتركة أن تكون فقيرة بالالكترونات أو لها «ثمانية موسعة»)
- يمكن رسم مخطط نقطة - و- تصالب لتبيان ترتيب الالكترونات في المركبات الأيونية والمشتركة.
- في الرابطة المانحة المشتركة تقدم إحدى الذرات كلا الإلكترونين لدى تشكيل الرابطة المشتركة.
- يمكن التكهن بشكل الجزيئات وزوايا الروابط فيها باعتماد فكرة أن تنافر الزوج الالكتروني الوحيد مع الأزواج الالكترونية الوحيدة الأخرى أكثر منه مع أزواج الكترونات الرابطة. وأن تنافر زوج الالكترونات الرابطة مع زوج الالكترونات الرابطة هو الأصغر.
- تتشكل الرابطة (سيغما) بتداخل أمامي بين المدارات الذرية . بينما تتشكل الرابطة (باي) بالتداخل الجانبي بين المدارات الذرية من النمط -P.
- ثلاثة أنواع من القوى بين الجزيئية الضعيفة نسبياً هي الرابطة الهدروجينة .وقوى ثنائي القطب الدائم - ثنائي القطب وقوى فان درفالس.
- يمكن استخدام فروق الكهرسلبية للتنبؤ بنوع القوى بين الجزيئية الضعيفة.
- تحدث الرابطة الهدروجينة بين الجزيئات ذات ذرة هدروجين مرتبطة تشاركياً بذرة عنصر شديد الكهرسلبية (الفلور أو الأكسجين أوالنتروجين).
- يمكن تفسير تفاعلية الرابطة المشتركة بدلالة طاقة الرابطة وطولها وقطبيتها.
- تقوم القوى بين الجزيئية إما على ثنائي القطب الدائم . كما في $CHCl_3$.أو ثنائي القطب المؤقت المحرض (قوى فان درفالس) كما في $Br_2(l)$.
- يمكن تفسير الرابطة المعدنية بدلالة شبيكة الأيونات الموجبة المحاطة بالالكترونات القابلة للحركة.
- يمكن التكهن بالخواص الفيزيائية للمواد من نوع الربط الموجود فيها.
- للمواد ذات الربط الأيوني درجات انصهار ونقاط غليان عاليتان. بينما للجزيئات البسيطة ذات الربط المشترك نقاط انصهار متدنية.
- يؤثر وجود الرابطة الهدروجينة في جزيئة في كل من نقطة غليانها ونقطة انصهارها.

أسئلة نهاية الفصل:

1. يبين الجدول التالي العدد الذري ونقاط الغليان لبعض الغازات النبيلة:

الغاز	الهليوم	النيون	الأرغون	الكربتون	الكزينون
العدد الذري	2	10	18	36	54
نقطة الغليان / م°	-253	-246	-186	-152	-107

أ. استخدم الأفكار بشأن القوى بين الذرات لشرح منحى نقطة الغليان في الجدول.

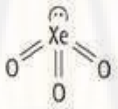
ب. يشكل غاز الكزينون عدداً من المركبات ذات الرابطة المشتركة مع الفلور.

i. ماذا تفهم من الحد رابطة مشتركة؟

ii. ارسم مخطط نقطة - و- تصالب لرباعي فلوريد الكزينون، XeF_4.

iii. اقترح شكل جزيئة XeF_4. اشرح لماذا اخترت هذا الشكل.

ج. فيما يلي بنية ثلاثي أكسيد الكزينون:

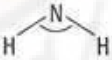


i. اشرح بالعودة إلى الأزواج الالكترونية، لماذا يمتلك ثلاثي أكسيد الكزينون هذه البنية.

ii. ارسم بنية ثلاثي أكسيد الكزينون وبين عليها الشحنة الجزئية على الذرات واتجاه ثنائي القطب في الجزيء.

2. كلا المركبين ، كلوريد الألمنيوم، $AlCl_3$والأمونيا ، NH_3، جزيئة مشتركة.

أ. i . ارسم مخطط جزيئة الأمونيا تبين فيه شكلها ، والأزواج الالكترونية الوحيدة.

ii. اذكر زاوية الرابطة  في جزيئة الأمونيا.

ب. اشرح لماذا جزيئة الأمونيا قطبية.

ج. يمكن لجزيئة الأمونيا وجزيئة كلوريد الألمنيوم أن يترابطا معاً بتكوين رابطة تساندية.

i. اشرح كيف تتشكل الرابطة التساندية.

ii. ارسم مخطط نقطة -و- تصالب يظهر فيه الربط في المركب المكون من الأمونيا وكلوريد الألمنيوم ، H_3NAlCl_3.

(استخدم • لالكترون النتروجين ، و ° لالكترون الألمنيوم و x لالكترون كل من الهدروجين والكلور)

د. تتحد جزيئات كلوريد الألمنيوم ، مثانياً، مشكلة مركباً صيغته Al_2Cl_6.

ارسم صيغة توضيحية (تظهر كل الذرات والروابط) لتبين الربط في جزيئة Al_2Cl_6. مثل روابط المنح المشتركة بأسهم.

3. يمكن استخدام قيم الكهرسلبية للتكهن بقطبية الرابطة.

أ. اشرح الحد كهرسلبية .

ب. فيما يلي قيم الكهرسلبية لبعض الذرات :

H=2.1, C=2.5 F= 4.0 ,Cl =3.0 ,I=2.5.

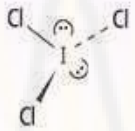
استخدم هذه القيم في التنبؤ عن قطبية الروابط التالية بأن تعيد الرسم بعد إضافة + δ و - δ فوق كل ذرة فيها.

i. H-I

ii. F-I

iii. C-Cl

ج. فيما يلي بنية ثلاثي كلوريد اليود . ICl_3:



i. صف شكل هذه الجزيئة.

ii. اشرح لماذا كان لجزيئة ICl_3 هذا الشكل؟

iii. اقترح قيمة لزاوية الرابطة CL-I-Cl

د. يبين الجدول التالي نقاط غليان هاليدات الهدروجين:

هاليد الهدروجين	HF	HCl	HBr	HI
نقطة الغليان/ م°	+20	-85	-67	-35

i. اشرح المنحى في نقاط الغليان من HCl إلى HI.

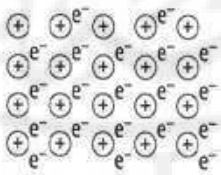
ii. اشرح لماذا نقطة غليان HF أعلى كثيراً من نقطة غليان HCl؟

ه. رباعي كلور الميتان جزيئة لا قطبية .

i. ارسم مخططاً يبين شكل هذه الجزيئة .

ii. اشرح سبب لاقطبية هذه الجزيئة Cl-I-Cl .

4. يبين المخطط أدناه قسماً من بنية معدنية عملاقة



أ. استخدم هذا المخطط في شرح السمات الرئيسية في الربط المعدني .

ب. اشرح لماذا للمعادن ناقلة جيدة للكهرباء .

ج. فسر لماذا للمعادن عموماً نقاط انصهار عالية .

د. فسر لماذا معدن البوتاسيوم ناقل للكهرباء أفضل من الليثيوم .

5. الميتان غاز في درجة حرارة الغرفة.

أ. اشرح لماذا الميتان غاز في درجة الحرارة العادية .

ب. ارسم مخططاً يوضح شكل جزيئة الميتان . عين عليه قيمة زاوية الرابطة



ج. يحوي الطيب (العطر) عادة جزيئات ذات بنية بسيطة. فسر لماذا ؟

د. لدى تقريب ساق مشحونة سلبياً من تيار من البروبانون CH_3COCH_3 , ينجذب تيار البروبانون إلى الساق .

ارسم بنية توضيحية لجزيئة البروبانون. وفسر به سبب انجذاب تيار البروبانون نحو الساق .

6. يود الصوديوم و أكسيد المغنزيوم كلاهما مركب أيوني . أما اليود و الأكسجين فكلاهما جزيئة مشتركة الربط .

أ. ارسم مخطط نقطة -و- تصالب لكل من :

i. أكسيد المغنزيوم

ii. الأكسجين

ب. كيف يختلف يوديد الصوديوم عن اليود في الذوبانية في الماء ؟ اشرح اجابتك .

ج. اشرح لماذا ينقل مصهور يوديدالصوديوم الكهرباء بينما مصهور اليود لا يفعل ذلك ؟

د. تبلغ نقطة غليان يوديد الصوديوم 1304 م°. وتبلغ نقطة غليان اليود 184 م° فسر هذا الفارق.

7. سلفيد الهدروجين H_2S مركب مشترك الربط .

أ. ارسم مخطط نقطة - و- تصالب لمركب سلفيد الهدروجين .

ب. ارسم مخططاً لجزيئة سلفيد الهدروجين مبيناً شكلها . عين على المخطط :

ج. i. قيمة الزاوية 

ii. الشحنة الجزئية + δ و - δ على كل ذرة .

iii. مثل بسهم اتجاه ثنائي القطب في الجزيئة ككل .

د. الاكسجين O , والكبريت S , والسلينيوم Se . تنتمي إلى المجموعة نفسها في الجدول الدوري .

i. اشرح لماذا نقطة غليان سلنيد الهدروجين H_2Se أعلى منها لسلفيد الهدروجين H_2S .

ii. اشرح لماذا نقطة غليان الماء أعلى كثيراً منها لسلفيد الهدروجين .

8. يبين الجدول التالي أنواع الربط في عدد من العناصر و المركبات .

العنصر أو المركب	نوع الربط
Fe, Na	معدني
$NaCl$, $MgCl_2$	أيوني
CO_2, Br_2	مشترك ضمن الجزيئة

أ. ارسم مخططاً مع التسميات يبين الربط المعدني.

ب. اشرح لماذا نقطة انصهار كلوريد المغنزيوم عالية بينما نقطة

ج. اشرح لماذا ينقل الصوديوم الصلب الكهرباء بينما كلوريد الصوديوم الصلب لا ينقل .

د. ارسم مخطط نقطة -و- تصالب لثنائي أكسيد الكربون .

i. صف شكل جزيئة ثنائي أكسيد الكربون .

ii. اشرح لماذا كان لجزيئة ثنائي أكسيد الكربون هذا الشكل .

ه. البروم سائل في درجة حرارة الغرفة . تتماسك جزيئات البروم بقوى فان درفالس ضعيفة .

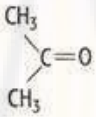
اشرح منشأ قوى فان درفالس .

9. يغلب انتشار الروابط الهدروجينية في الماء , ما يكسبه خصائص غريبة (شاذة) .

أ. اشرح لماذا يكون الجليد أقل كثافة من الماء السائل .

ب. اذكر خاصيتين شاذتين أخريين للماء السائل .

ج. للبروبانون البنية التالية :



يكون البروبانون رابطة هدروجينية مع الماء عندما يذوب فيه .

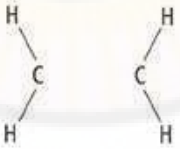
i. ما هي السمات اللازمة لكل من جزيء الماء و البروبانون حتى يشكلا رابطة هدروجينية ؟

ii. ارسم مخططاً لجزيئي الماء و البروبانون عندما يشكلان رابطة هدروجينية .

د. d للبروبانون رابطة مزدوجة, إحداهما رابطة (رابطة سيغما) و الثانية رابطة (رابطة باي) .

i. اشرح الفرق بين الرابطتين σ و π بدلالة طريقة تشكلهما.

ii. ارسم المخطط أدناه ثم أكمله مع التسمية ليظهر فيه شكل الغمامات الالكترونية في كل من الرابطتين و بين ذرتي الكربون في الايتن.



5 حالات المادة

الحصيلة التعليمية

يفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على :

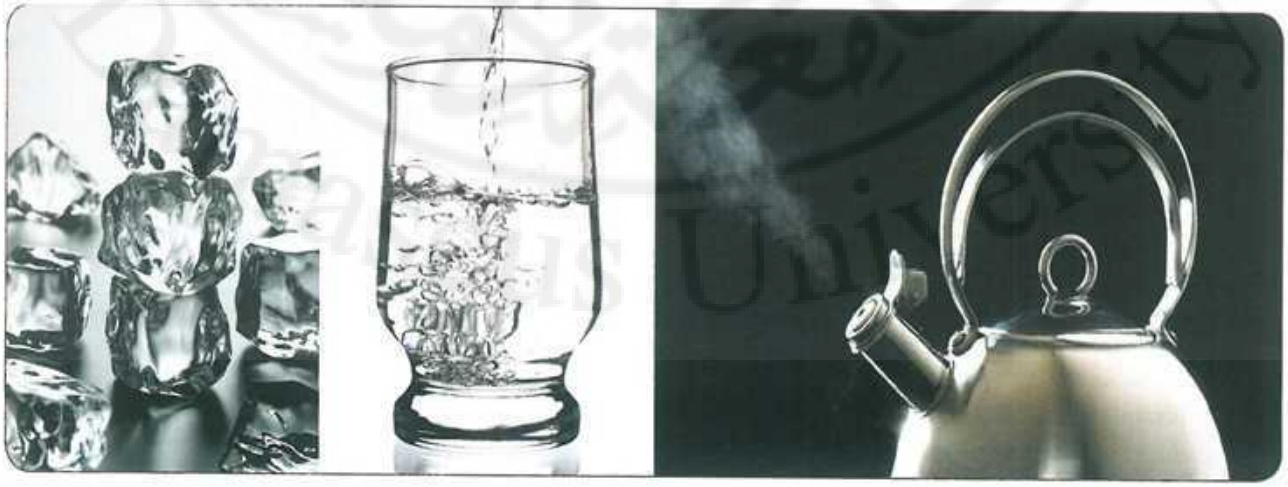
- ☐ ذكر الفرضيات الأساسية للنظرية الحركية المطبقة في حال الغاز المثالي.
- ☐ شرح كيفي بدلالة القوى بين الجزيئات وحجم الجزيئات
  - _ الشروط اللازمة لاقتراب الغاز من السلوك المثالي
  - _ تحديد المثالية تحت ضغوط عالية جداً ودرجات حرارة منخفضة جداً
- ☐ ذكر واستعمال معادلة الغازات العامة PV=nRT في الحسابات بما في ذلك تعيين الكتلة المولية M_m.
- ☐ استعمال النموذج الحركي للجزيئات لتوصيف الحالة السائلة والانصهار والتبخر وضغط البخار
- ☐ توصيف ، بعبارات بسيطة ، البنية الشبيكة للبلورات الصلبة و هي :
  - _الأيونية ، كما في حال كلوريد الصوديوم وأكسيد المغنزيوم .
  - _ الجزيئية البسيطة ، كما في حال اليود
  - _ الجزيئية العملاقة ، كما في حال الغرافيت والألماس وأكسيد السيليكون (IV)
  - _ ذات الروابط الهدروجينية ، كما في الجليد
  - _ المعدنية ، كما في النحاس (مفهوم الخلية الوحدة غير مطلوب)
- ☐ شرح المتانة و درجة الانصهار العالية والخواص العازلة للسيراميك بدلالة بنيته الجزيئية العملاقة
- ☐ الربط بين استعمالات السيراميك الذي أساسه أكسيد المغنيزيوم وأكسيد الألمنيوم وأكسيد السليكون (IV) وبين خصائصه. مثلاً استعمالاته كما في تبطين الأفران و العوازل الكهربائية و الزجاج و الآنية الفخارية.
- ☐ وصف و تفسير استعمال المعادن : الألمنيوم (بما في ذلك سبائكه). و النحاس (بما في ذلك خليطة سبيكة النحاس الأصفر، الصفر، Brass) بدلالة خصائصها الفيزيائية .
- ☐ تفهم أن مصادر المواد إلى انتهاء ، وأهمية عمليات إعادة التدوير.
- ☐ اقتراح نوع البنية و الرابطة في مادة اعتماداً على المعلومات الفيزيائية الواردة .

1.5 حالات المادة

اطلعنا في الفصل السابق على أنواع الروابط التي تجمع الجسيمات في المواد الصلبة و السائلة مع بعضها البعض. والتي تجعل تحويل الغازات إلى الحالة السائلة ممكناً. في هذا الفصل سندرس كيف يمكن لتقارب الجزيئات و حركتها أن يؤثرا في خصائص حالات المادة الثلاث (الشكل 1.5)

ليس للغازات شكل محدد أو حجم محدد . إن جزيئات الغاز :

- شديدة التباعد بعضها عن بعض مما يسمح بإخضاعها للضغط
- مترتبة عشوائياً
- يمكن أن تنتقل بحرية من مكان لآخر في كل الاتجاهات .
- تأخذ السوائل شكل الوعاء الموجودة فيه.
- الجسيمات السائلة :
- متقاربة مع بعضها البعض. لذلك يكون للسوائل حجم ثابت ويمكن فقط أن تضغط بشكل طفيف .



الشكل 1.5 الحالات الثلاث للماء هي الجليد والماء والبخار. البخار الذي نشاهده في المنطقة بين المتكاثفات وفوهة الإبريق . لايمكننا رؤيتها لأنها عديمة اللون

- مرتبة عشوائياً
- لها حركات محددة من مكان لآخر في كل الاتجاهات .

المواد الصلبة لها شكل وحجم محددين. الجسيمات الصلبة :

- مكوناتها في تماس بعضها مع بعض لذلك لا يمكن ضغطها
- لها على الأغلب ترتيب منتظم
- لايمكن لمكوناتها أن تتبادل أماكنها - يمكنها فقط أن تهتز .

اختبر معلوماتك

-1 صف التغيرات التي تحدث في تقارب و حركة الجسيمات عندما :
يتحول الجسم الصلب إلى سائل
يتحول السائل إلى غاز

تعتمد حال المادة . في درجة حرارة الغرفة وضغطها . على بنيتها وعلى الرابطة بين مكوناتها. تصادف خمسة أصناف من البنية في العناصر و المركبات وهي :

- ذرية بسيطة مثل غاز الأرغون
- جزيئية بسيطة مثل غاز ثنائي أكسيد الكربون
- أيونية عملاقة مثل كلوريد الصوديوم
- معدنية عملاقة مثل الحديد
- جزيئية عملاقة مثل ثنائي أكسيد السيليكون (IV)

البنية الذرية البسيطة الموجودة في الغازات النبيلة. لها عموماً صفات فيزيائية مشابهة للغازات الجزيئية البسيطة .

2.5 الحال الغازية

النظرية الحركية للغازات

الفكرة التي تنص على أن الغازات هي في حركة دائمة تدعى **النظرية الحركية للغازات**. تقوم هذه النظرية على بعض الفرضيات:

- جزيئات الغاز سريعة وعشوائية الحركة.
- المسافة بين جزيئات الغاز أكبر بكثير من قطر الجزيئات ولذا فإن حجم الجزيئات مهمل
- لاتوجد قوى تجاذب أو تنافر بين جزيئات الغاز
- الاصطدامات بين جزيئات الغاز هي اصطدامات مرنة - هذا يعني أن الاصطدامات لا تؤدي إلى فقد الطاقة الحركية بالتصادم (الطاقة الحركية هي الطاقة المترابطة مع الجسيمات المتحركة)
- تتعلق درجة حرارة الغاز بمعدل الطاقة الحركية للجزيئات .

من الناحية النظرية يدعى الغاز الذي يتوافق مع هذه الموصفات **بالغاز المثالي** في الواقع أن الغازات التي نصادفها لا تتوافق تماماً مع هذه المواصفات مع أنها قد تكون قريبة جداً منها. و الغازات التي نصادفها تدعى **الغازات الحقيقية**.

إن الغازات النبيلة ذات الذرات الصغيرة مثل الهليوم و النيون تقترب من سلوك الغاز المثالي لأن القوى بين الجزيئية صغيرة جداً.

اختبر معلوماتك

-2 اشرح لماذا تكون القوى بين الجزيئية في عينة من الهليوم و النيون صغيرة جداً

للحقيقة

بعض أنواع الفاكهة في ماليزيا و أندونيسيا لها رائحة قوية لدرجة أن بعض الفنادق لا تسمح بوجودها في فناء الفندق. لو لم تكن جزيئاتها بحركة مستمرة في الهواء لما وصلت الرائحة إلى أنوفنا.

الغازات المثالية (الكاملة)

يعتمد الحجم الذي يشغله غاز ما على :

- ضغطه . يقاس الضغط بالباسكال . Pa
- درجة حرارته . تقاس درجة حرارة الغاز بالكلفن K

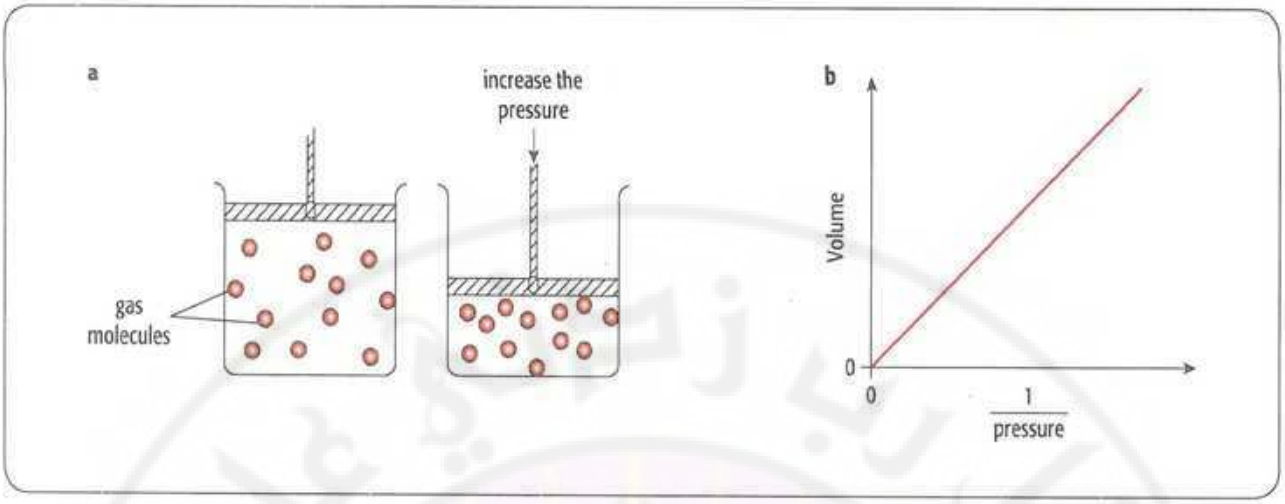
درجة الحرارة كلفن تساوي الدرجة السلزية °C (المئوية) + 273 مثلا» الدرجة السلزية 100 هي 100+273= 373 K

اختبر معلوماتك

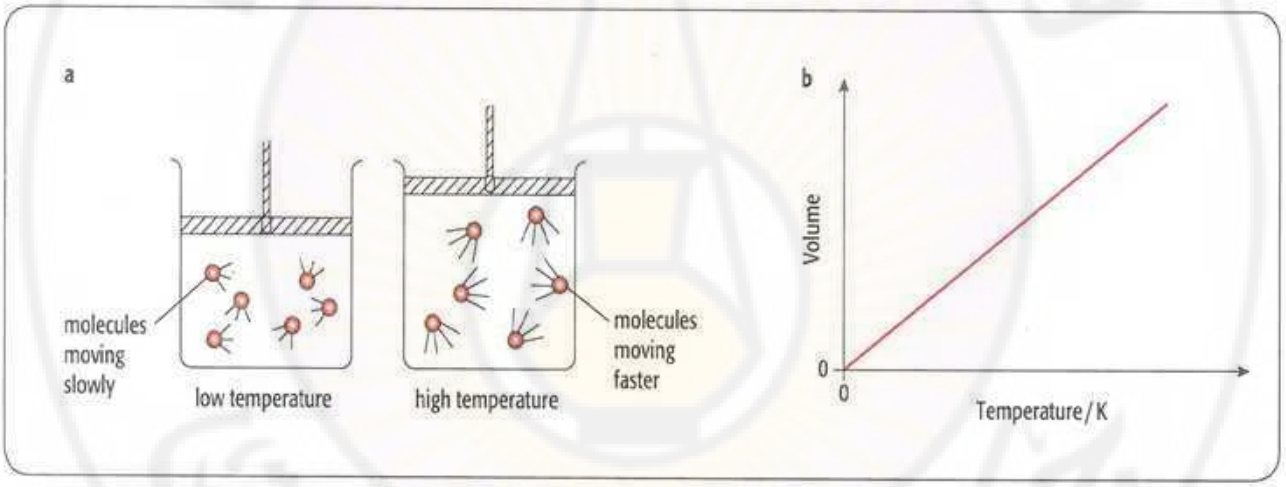
3- - a حوّل الدرجات التالية إلى كلفن
245°C
-45°C
b- كم باسكال موجود في 15 kPa ؟

للحقيقة

دعي سلم درجة الحرارة كلفن تكريماً للورد كلفن. اقترح كلفن أنه عند الدرجة نحو 273- سلزية تتوقف جسيمات الغاز عن الحركة ويصبح حجم الغاز مساويا" للصفر. اسم كلفن الأصلي كان ويليام تومسون. عندما أصبح لورداً اختار الاسم كلفن وهو اسم النهر خارج مخبره في غلاسكو.اسكوتلندا.



الشكل 2.5 a- عندما ينقص حجم الغاز يزداد ضغطه وذلك لتزايد تواتر جزيئات الغاز التي تصدم جدار الوعاء . b - في حالة غاز مثالي يبين الخط البياني بين حجم الغاز و مقلوب الضغط علاقة تناسب



الشكل 3.5 a- عندما تزداد درجة الحرارة يزداد حجم الغاز. فالجزيئات تصدم الجدران بقوة متزايدة.
b - في حال غاز مثالي يكون حجم الغاز متناسباً مع درجة الحرارة بالكلفن .

تبدي الغازات الموجودة في وعاء ضغطاً لأن جزيئات الغاز تصدم جدران الوعاء باستمرار. فإذا انقصنا حجم الغاز (في درجة حرارة ثابتة) فإن جزيئات الغاز ترصّ مقتربة من بعضها البعض ويزداد صدمها جدران الوعاء تكراراً. ولذلك يزداد ضغط الغاز (الشكل a 2.5) الشكل البياني لحجم الغاز بدلالة مقلوب الضغط 1/p يعطي علاقة تناسب (كما يظهر من الخط المستقيم . بالشكل b 2.5). نقول إن الحجم يتناسب عكساً مع الضغط.

عندما يسخن غاز تحت ضغط ثابت يزداد حجمه (الشكل a 3.5). وذلك لأن جزيئات الغاز تتحرك بسرعة أكبر وتصدم جدران الوعاء بقوة أكبر. إذا كان على ضغط الغاز أن يكون ثابتاً فإن جزيئات الغاز يجب أن تبتعد عن بعضها البعض. إن حجم الغاز تحت ضغط ثابت يكون متناسباً مع درجة حرارته بالكلفن (الشكل b 3.5)

يتغير حجم الغاز المثالي بشكل متناسب تماماً مع درجة حرارته وكذلك مع مقلوب ضغطه.

اختبر معلوماتك

4-بعض التفاعلات الكيميائية المتضمنة غازات تنجز في أنابيب زجاجية مغلقة لا تنصهر في درجات حرارة عالية. إن جدران الأنابيب تكون رقيقة وسهلة الانكسار. استعمل النظرية الحركية للغازات

قام العلماء بقياسات دقيقة لتبيان كيفية تغير حجم الغازات مع درجة الحرارة والضغط. وقد تبين لنا أن الغازات لا تسلك دوماً بدقة ما نتوقع أن تسلكه الغازات المثالية. لأن الغازات الحقيقية لا تخضع للنظرية الحركية للغازات من وجهتين :

- قوى تجاذب ليست معدومة بين الجزيئات.
- لايمكننا تجاهل حجم الجزيئات الغازية نفسها.

نلاحظ هذه الاختلافات بخاصة عند الضغوط العالية جداً ودرجات الحرارة المنخفضة. ففي هذه الشروط:

- تكون الجزيئات قريبة من بعضها البعض
- حجم الجزيئات ليس مهملاً بالمقارنة مع حجم الوعاء
- ثمة قوى تجاذب بين الجزيئات مثل قوى فاندر فالس. وقوى تجاذب ثنائي قطب-ثنائي قطب
- قوى التجاذب تشد الجزيئات نحو بعضها البعض بعيداً عن جدران الوعاء
- ضغط الغاز أقل من الضغط المتوقع للغاز المثالي
- الحجم الفعال للغاز أقل من الحجم المتوقع للغاز المثالي

اختبر معلوماتك

5- a - ما هو المقصود بالحد غاز مثالي ؟
b - تحت أي شروط تختلف الغازات الحقيقية عن الغازات الكاملة ؟ أعط أسباباً لجوابك

معادلة الغازات العامة

من أجل غاز مثالي ، يمكن أن ندمج القوانين حول كيفية تعلق حجم الغاز بدرجة حرارته وبضغطه . نعلم أيضاً - من الصفحة 19 - أن حجم غاز ما يتناسب أيضاً مع عدد المولات الموجودة. يؤدي الجمع بين ذلك كله إلى **معادلة الغازات العامة**.

$$pV=nRT$$

p الضغط مقدراً بالباسكال Pa

v حجم الغاز مقدراً بالمتر مكعب m^3 $(1m^3=1000dm^3)$

n عدد المولات $(n=\frac{m}{Mr})$

حسابات باستعمال معادلة الغازات العامة

إذا عرفنا أربعة من المقادير الفيزيائية الخمسة في معادلة الغازات العامة يمكننا حساب الخامس.

أمثلة محلولة

1. احسب الحجم الذي يشغله 0.500مول من ثنائي أكسيد الكربون تحت ضغط 150 kPa ودرجة حرارة 19 °C .
$(R=8.31\ JK^{-1}\ mol^{-1})$

خطوة 1 حوّل الضغط و درجة الحرارة إلى الوحدات الصحيحة

150 KPa=150 000 Pa ; 19 °C = 19+273=292K

خطوة 2 أعد ترتيب معادلة الغازات العامة إلى الشكل المطلوب:

$$pV=nRT \Rightarrow V=\frac{nRT}{P}$$

خطوة 3 التعويض بالأرقام:

$$V=\frac{nRT}{p}$$

$$=\frac{0.500\times 8.31\times 292}{150\,000}$$

$$=8.09\times10^{-3}\,m^3$$
$$=8.09\,dm^3$$

2. دورق سعته $5.00\ dm^3$ يحوي 4.00 g من الأكسجين . احسب الضغط الذي يبديه الغاز في الدرجة 127 °C

$$(R=8.31\,JK^{-1}\,mol^{-1};\ M_r\ \text{oxygen}=32.0)$$

خطوة 1 حوّل درجة الحرارة والحجم إلى الوحدات الصحيحة. واحسب عدد مولات (الأكسجين)

$$127°C=127+273=400\,K;$$

$$5\,dm^3=\frac{5.00}{1000}m^3=5.00\times10^{-3}\,m^3$$

$n = \frac{m}{Mr}$

$= \frac{4.00}{32.0}$

$= 0.125\ mol$

خطوة 2- أعد ترتيب معادلة الغازات العامة إلى الشكل المطلوب

$pV = nRT \quad so \quad p = \frac{nRT}{V}$

خطوة 3 عوض بالأرقام

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$p = \frac{0.125 \times 8.31 \times 400}{5 \times 10^{-3}}$$

$$p = 8.31 \times 10^{4}\ Pa$$

اختبر معلوماتك

6- a- احسب الحجم الذي يشغله 272 g من الميثان تحت ضغط 250 KPa ودرجة حرارة 54 C°

(R=8.31 $JK^{-1}mol^{-1}$, M_r, methane=16.0)

b - الضغط الذي يبديه 0.25 مول من أول أكسيد الكربون في دورق سعته 10 dm^3 هو 120 kPa احسب درجة الحرارة في الدورق بالكلفن.

حساب الكتل المولية النسبية

الطريقة الدقيقة لإيجاد الكتلة المولية النسبية لمادة هي باستعمال مطياف الكتلة (انظر الفصل 1). الطريقة الأخرى الأقل دقة لكنها مناسبة للمخابر المدرسية هي استعمال معادلة الغاز العامة لإيجاد كتلة غاز في دورق كبير . وبما أن عدد الجزيئات الغرامية هو كتلة المادة مقسوماً على الكتلة المولية النسبية. فيمكننا إيجاد الكتلة المولية النسبية بسهولة بالتعويض في معادلة الغاز العامة . بالرغم من أن عملية وزن الغاز صعبة لأنه خفيف جداً. كما أنه لابد من أخذ مفعول الطفو في الهواء بالحسبان. فإن هذه الطريقة تعطي نتائج مقبولة.

مثال محلول

3 دورق حجمه 2.0 dm^3 يحوي 5.28 g من الغاز . الضغط في الدورق هو 200 kPa ودرجة الحرارة 20 °C احسب الكتلة المولية النسبية للغاز:

(R=8.31 $JK^{-1}mol^{-1}$)

خطوة 1 حول الضغط و درجة الحرارة و الحجم إلى الوحدات الصحيحة. وأحسب عدد مولات الأكسجين.

$$200\,kPa = 2.00 \times 10^{5}\,Pa;$$

$$20°C = 20 + 273 = 293\,K;$$

$$2.00\,dm^3 = \frac{2.00}{1000}\,m^3 = 2.00 \times 10^{-3}\,m^3$$

خطوة 2 أعد ترتيب معادلة الغاز العامة الى الشكل المطلوب

$PV=nRT \quad , n=\frac{m}{Mr}$

وعليه يكون $pv=\frac{m}{Mr}RT$

وعليه نجد $Mr=\frac{m}{pV}RT$

خطوة 3 عوض بالأرقام

$$M_r = \frac{mRT}{pV}$$

$$= \frac{5.28 \times 8.31 \times 293}{(2.00 \times 10^{5}) \times (2.0 \times 10^{-3})}$$

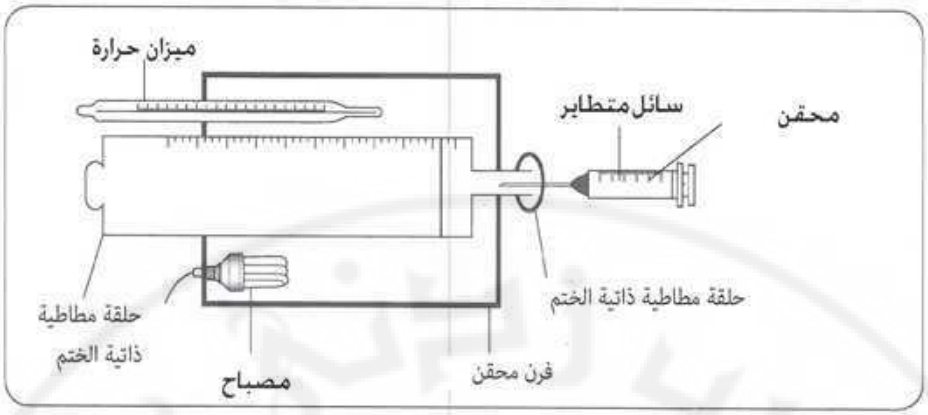
$$= 32.14$$

$$= 32\,g\,mol^{-1}$$

يمكن تطبيق هذه الطريقة لإيجاد الكتلة المولية النسبية لسائل متطاير. بحقن السائل المتطاير في محقن اخر للغازات موضوع في فرن محقن (الشكل 4.5). يتبخر السائل في محقن الغازات ويسجل حجم الغاز.

إجراءات العمل:

1. ضع محقن الغاز في فرن المحقن واتركه حتى تثبت درجة الحرارة.
2. سجل حجم الهواء في محقن الغاز.
3. املأ المحقن تحت الجلدي(المحقن المستعمل لإعطاء الحقن تحت الجلد) بالسائل المتطاير واحسب كتلته الكلية
4. احقن قليلاً من السائل في محقن الغاز ثم أوجد ثانيةً الكتلة



الشكل 4.5 الكتلة المولية النسبية لسائل متطاير يمكن إيجادها باستعمال فرن محقن

5. دع السائل يتبخر في محقن الغازات
6. سجل الحجم النهائي للبخار + الهواء في محقن الغازات
7. سجل درجة حرارة الجو والضغط

تجري الحسابات بنفس الطريقة المذكورة في المثال المحلول (3).

حجم الغاز الناتج هو:

الحجم النهائي لمحقن الغاز - الحجم البدائي لمحقن الغاز.

الكتلة المستعملة في الحسابات هي:

(الكتلة البدائية للمحقن تحت الجلدي+السائل)

- (الكتلة النهائية للمحقن تحت الجلدي+السائل).

اختبر معلوماتك

7- عند تبخر 0.08g من سائل (x) في الدرجة 100 °C يتشكل $23cm^3$ من البخار. إذا كان الضغط الجوي 1.02×10^5 Pa احسب الكتلة المولية النسبية للسائل (x)

($R=8.31JK^{-1}mol^{-1}$)

3.5 الحال السائلة

سلوك المحاليل

عندما تسخن مادة صلبة:

- الطاقة المنتقلة إلى الجسم الصلب تجعل الجزيئات تهتز بعنف أكبر.
- تضعف قوى التجاذب بين الجزيئات
- يتحول الجسم الصلب إلى سائل عندما تصبح درجة حرارته عالية إلى قدر كاف.

ندعو هذا التغير في الحال انصهاراً.

أما الأجسام الصلبة الجزيئية فليزمها درجات حرارة أخفض تكفي فقط للتغلب على قوى التجاذب الضعيفة بين الجزيئات.

جسيمات السائل تكون دوماً قريبة من بعضها البعض. لكنها تملك طاقة حركية كافية لجعل الجسيمات تنزلق على بعضها باستمرار وبشكل عشوائي. أنها لا تتحرك بحرية كما هو الحال في جسيمات الغاز. لكن لفترات قصيرة تتقارب الجسيمات في السوائل وتترتب بطريقة منتظمة بعض الشيء. لكن هذا الانتظام سرعان ما يزول عندما تحصل الجزيئات على طاقة حركية من الجزيئات المجاورة.

عندما نبرد سائل فإن الجزيئات:

- تفقد طاقة حركية فلا تتحرك في مختلف الاتجاهات بسرعة.
- تعاني من قوى تجاذب متزايدة.
- تتوقف عن الانزلاق حول بعضها البعض عندما تنخفض درجة الحرارة إلى حد كاف. فيتصلب السائل.

ندعو تغير الحال هذا: تجمداً.

للحقيقة

في عام 1827لاحظ عالم النبات البريطاني روبرت براون أن حبيبات غبار الطلع في الماء تتحرك عشوائياً. لم يظهر تفسير لذلك إلا بعد سنين عديدة. عندما أقترح أن الحركة العشوائية تعود إلى قذف غبار الطلع بجزيئات الماء.

التبخر وضغط البخار

عندما نسخن سائل:

- تجعل الطاقة المنقولة إلى السائل الجسيمات تتحرك بسرعة أكبر
- تضعف قوى التجاذب بين الجسيمات.
- الجسيمات ذات الطاقة الأكبر هي أول من يتحرر من قوى التجاذب التي تجمعها إلى بعضها البعض في الحال السائلة.

• يتبخر السائل - يحصل ذلك في درجة حرارة دون نقطة الغليان.

• تضعف قوى التجاذب بشكل كاف لكل الجسيمات لتصبح متحررة تماماً عن بعضها عن البعض. وتتحرك بسرعة وعشوائية وتنتشر في جميع الأرجاء.

• يحدث غليان السائل عند نقطة الغليان. هذا التحول من الحال السائلة إلى الحال الغازية يدعى **تبخراً**. إن مقدار الطاقة اللازم لتحويل مول واحد من سائل إلى مول واحد من غاز تدعى انتالبية التبخر.

عندما نبرد بخاراً فإن الجسيمات :

• تخسر طاقة حركية ولذلك تتحرك الجسيمات بسرعة أقل.

• تخضع لقوى تجاذب متزايدة.

• تتحرك أكثر بطأ وتصبح قريبة من بعضها البعض عندما تصبح درجة الحرارة منخفضة كفاية. ويتميع الغاز.

ندعو هذا التغير **تكاثفاً**.

تغيرات الحال عكوسة. يمكن أن يغلي الماء ليكون بخاراً. ويمكن أن يتكاثف البخار ليشكل الماء السائل. هذه التغيرات تتضمن انتقالات متعاكسة من الطاقة . فمثلاً يجب أن تنقل الطاقة إلى الماء حتى يغلي ويتحول إلى بخار. لكن عندما يتكاثف البخار ليشكل ماء. تنقل الطاقة من البخار.

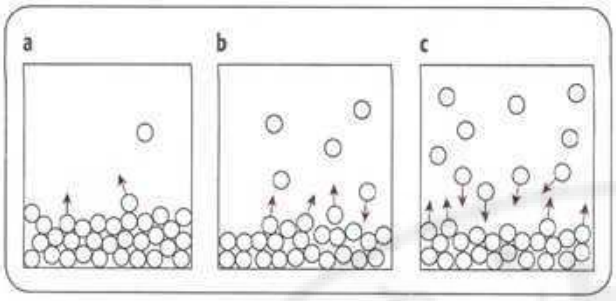
إذا وضعنا شيئاً من الماء في كأس مفتوحة فإنه يتبخر حتى لايبقى منه شيء .لكن ماذا يحدث عندما نترك الماء ليتبخر في وعاء مغلق؟ في البداية تنطلق جزيئات الماء من سطح السائل وتصبح بخاراً (الشكل 5.5 a). وبازدياد انطلاق الجزيئات أكثر فأكثر تصبح جزيئات البخار قريبة من بعضها. وفي النهاية لايمكن للجزيئات ذات الطاقة الحركية المنخفضة أن تتغلب على قوى التجاذب بين الجزيئات المتجاورة. ويبدأ البخار بالتكاثف وهكذا تعود بعض جزيئات البخار إلى السائل (الشكل 5.5 b) وأخيراً تعود جزيئات الماء إلى الحالة السائلة بالمعدل نفسه الذي تتبخر فيه. ويحصل نوع من التوازن (الشكل 5.5 c- انظر الفصل 8).

في التوازن يبقى تركيز جزيئات الماء في حال البخار ثابتاً

معدل انتقال متساو

جزيئات الماء في البخار ⇌ جزيئات الماء في السائل.

يدعى. في هذا الوضع. الضغط الناتج عن البخار المتوازن مع السائل **ضغط البخار**. سبب نشوء ضغط البخار هو اصطدام جزيئات البخار بجدران الوعاء.



الشكل 5.5: a- تنتقل جزيئات الماء من السائل إلى البخار. b-بانتقال عدد أكبر من جزيئات الماء من السائل إلى البخار يبدأ بعضها بالعودة إلى السائل. c- وعند التوازن تمضي الجزيئات من السائل إلى البخار بالمعدل ذاته في مضيها من البخار إلى السائل.

يزداد ضغط البخار بازدياد درجة الحرارة لأن:

• جسيمات الغاز تملك طاقة حركية أكبر.

• تتحرك جسيمات الغاز بسرعة أكبر ولذلك تصبح قابلة للتغلب بسهولة على قوى التجاذب بين الجزيئية. درجة الحرارة التي يصبح فيها ضغط البخار مساوياً للضغط الجوي هي **نقطة غليان** السائل.

اختبر معلوماتك

8- البروم هو سائل أحمر- بني . يوضع بعض البروم في وعاء مغلق. يبدأ البروم بالتبخر. لون البخار فوق سطح البروم السائل يصبح غامقاً أكثر فأكثر. بعد بعض الوقت لا يزداد اللون غماقة. استعمل الأفكار المتعلقة بانتقال الجزيئات لشرح هذه الظواهر.

4.5 الحال الصلبة

كثير من المركبات الأيونية والمعدنية والتشاركية هي مواد بلورية. تعود البنية المنتظمة للبلورات إلى التكدس المنتظم للجسيمات في البلورة. ندعو هذا الترتيب المتكرر المنتظم للأيونات أو الذرات أو الجزيئات **الشبيكة** البلورية.

الشبيكات الأيونية

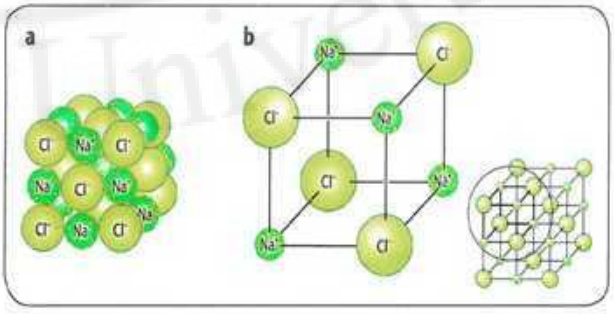
للشبيكات الأيونية ترتيب ثلاثي الأبعاد من أيونات موجبة وأيونات سالبة على التناوب. تدعى المركبات التي لها شبيكات أيونية

يعتمد نوع الشبيكة المتشكلة على الأبعاد النسبية للأيونات الموجودة. والشبيكات الأيونية لكلوريد الصوديوم وأكسيد المغنزيوم هي مكعبية. في كلوريد الصوديوم كل أيون من الصوديوم محاط بستة أيونات كلوريد ذات شحنة معاكسة. إن أيونات الكلوريد أكبر بكثير من أيونات الصوديوم. تتلاءم أيونات الصوديوم في مواضعها في الفراغات بين أيونات الكلوريد بحيث تكون أكثر ما يمكن قرباً منها (الشكل 6.5).

لأكسيد المغنزيوم البنية الشبيكة نفسها لكلوريد الصوديوم. حل أيونات المغنزيوم محل أيونات الصوديوم كما أن أيونات الأكسجين حل محل أيونات الكلوريد.

تعكس خواص المركبات الأيونية بنيتها وروابطها:

- فهي صلبة قاسية. تحتاج إلى الكثير من الطاقة لحدش سطحها بسبب قوى التجاذب القوية التي تجمع الأيونات مع بعضها البعض.
- وهي هشة. يمكن أن تنفصل البلورات الأيونية إلى أجزاء عندما تصدم وفق اتجاه طبقة الأيونات نفسها. يمكن لطبقات الأيونات أن تنزاح بسبب قوة الصدمة فتصبح الأيونات ذات الشحنات المتماثلة متجاورة. إن قوة التدافع بين آلاف الأيونات في الطبقات التي تحمل شحنات متماثلة تؤدي إلى انفصام البلورة وفق مستويات الانقسام.
- لها نقاط انصهار مرتفعة ونقاط غليان مرتفعة لأن التجاذب بين الأعداد الكبيرة من الأيونات المتعاكسة الشحنة في الشبيكة والتي تعمل في كل الاتجاهات وتقوم بربطها مع بعضها البعض بقوة. تزداد نقاط الانصهار والغليان مع ازدياد كثافة الشحنة على الأيونات. إن أكسيد المغنزيوم $Mg^{+2}O^{-2}$ له درجة انصهار (2852°C) أعلى من درجة انصهار كلوريد الصوديوم (801°C) $Na^{+}Cl^{-}$ وذلك بسبب وجود قوة تجاذب كهراكدي بين الأيونات المضاعفة الشحنة أكبر من قوة التجاذب بين الأيونات الأحادية الشحنة المتقاربة في الحجم معها.
- العديد من هذه المركبات ذواب في الماء.
- تنقل التيار الكهربائي فقط عندما تكون منصهرة أو عندما تكون بشكل محلول (انظر صفحة69)



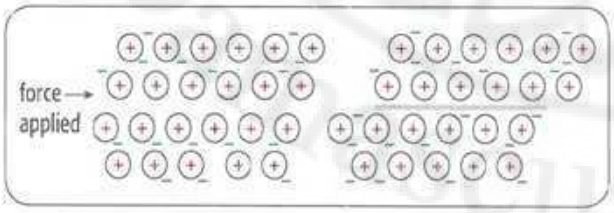


الشكل 7.5: يتألق الياقوت المصقول في الضوء. يقطع الياقوت بتطبيق قوة وفق مستويات الانقسام بين طبقات الأيونات في البلورة.

الشبيكات المعدنية

تعلمنا في الفصل 4 أن الشبيكة المعدنية تتألف من أيونات محاطة ببحر من الالكترونات. ترصّ الأيونات غالباً في طبقات سداسية الوجوه أو في ترتيب مكعبي.

عند تطبيق قوة فإن الطبقات يمكن أن تنزلق على بعضها البعض. لكن في الرابطة المعدنية تعمل قوى التجاذب بين أيونات المعدن والالكترونات غير المتوضعة في كل الاتجاهات. وهكذا عندما تنزلق الطبقات يعاد بسهولة تشكل روابط معدنية جديدة بين الأيونات في مواقع شبيكة جديدة والالكترونات غير المتوضعة (الشكل 8.5). تستمر الالكترونات غير المتوضعة بالامساك بالأيونات مع بعضها البعض في الشبيكة. يكون للمعدن الآن شكل مختلف. وهذا يفسر قابلية المعادن للتصفيح(يمكن طرق المعادن ليتغير شكلها) والسحب (يمكن سحبها إلى أسلاك). إن متانة الشد العالية وقساوة معظم المعادن تعود أيضاً إلى قوى التجاذب الكبيرة بين أيونات المعدن والالكترونات غير المتوضعة.



الشكل 8.5:عند تطبيق قوة على بنية معدنية. تنزلق الطبقات على بعضها البعض وتعيد تشكلها في مواقع شبيكة جديدة.

للحقيقة

الغاليوم له صفات معدنية غير اعتيادية. تكفي حرارة راحة الكف لصهره.



الشكل 9.5 : يمكن بوضوح مشاهدة البلورات المعدنية أو الحبيبات في صفيحة المعدن هذه.

السبائك وخواصها

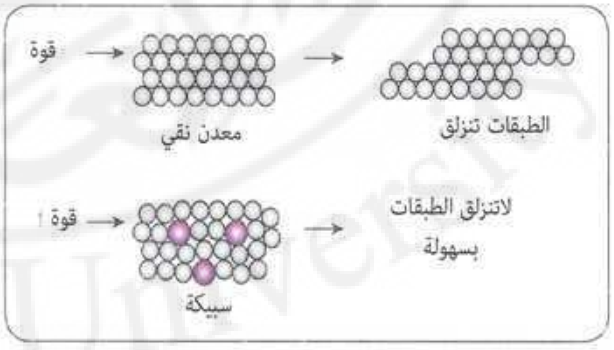
السبيكة هي مزيج من معدنين أو أكثر أو من معدن مع لا معدن . يصبح المعدن المضاف لتشكيل سبيكة جزءاً من الشبيكة البلورية للمعدن الآخر .

سبيكة الصفر (النحاس الاصفر) هي سبيكة من النحاس (70%) مع الزنك (30%) .

إنها أقوى من النحاس و تبقى قابلة للتصفيح. لهذا السبب تستعمل في الآلات الموسيقية و أدوات الزينة مثل قبضات الأبواب.

لكن لماذا يكون الصفر أقوى من النحاس النقي؟

إنّ أيونات الزنك أكبر من أيونات النحاس ووجود أيونات معدنين مختلفين بالحجم، يجعل ترتيب الشبيكة أقل انتظاماً. هذا يوقف طبقة الأيونات عن الانزلاق على بعضها البعض بسهولة عند تطبيق قوة (الشكل 10.5).



الشكل (10.5) انزلاق طبقة الأيونات في سبيكة يكون أقل سهولة منها في المعدن النقي لأن بنية الشبيكة أقل انتظاماً.

يتصف معدن الألمنيوم النقي بأنه طري وقابل للسحب وله ناقلية كهربائية وحرارية عاليتان . وبسبب متانته المنخفضة فإن الاستعمالات الهندسية للألمنيوم النقي قليلة. لكن يمكن أن تزداد متانته بإضافة عناصر أخرى مثل النحاس و المغنزيوم السيليكون والمنغنيز. كثير من سبائك الألمنيوم تكون خفيفة الوزن و قوية و مقاومة للتآكل. لذلك تستعمل لصنع أجسام الطائرات و قوالب اسطوانات محركات السيارات و إطارات الدراجات الهوائية وكل الحالات التي تكون فيها الكثافة المنخفضة مقرونة بالمتانة والمقاومة للتآكل أمراً مهماً.

اختبر معلوماتك

9- فسر مايلي:

a- لماذا تكون معظم المعادن قوية، لكن المواد الصلبة الأيونية تكون هشة؟

b- لماذا تكون سبيكة النحاس والقصدير أقوى من كل من النحاس والقصدير منفردين؟

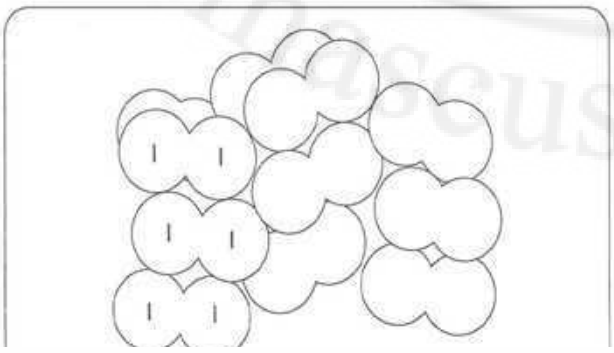
للحقيقة

البرونز هو سبيكة من النحاس والقصدير. بُني تمثال من البرونز ارتفاعه 33 متراً قرب الميناء في جزيرة رودس (اليونان) منذ ما يزيد على2000 سنة. تهدم التمثال بعد هزة أرضية وفي النهاية اشتراه تاجر سوري! أعيد تدوير البرونز لصنع أدوات مفيدة.

الشبيكات الجزيئية البسيطة

يمكن أيضاً للمواد ذات البنية الجزيئية البسيطة، مثلاً، اليود أن تشكل بلورات (الشكل 11.5). هذا يعكس رصّاً منتظماً للجزيئات في البنية الشبيكة .

والمسافة بين نوى جزيئات اليود المتجاورة هي أكبر من المسافة بين النوى في جزيئة اليود .ويعزى هذا إلى أن القوى بين الجزيئات هي قوى فاندرفالس الضعيفة ،بينما القوى بين الذرات في الجزيئة



هي روابط مشتركة قوية. يلزم مقدار قليل جداً من الطاقة للتغلب على قوى فاندرفالس بين الجزيئات . تتفكك الشبيكة بسهولة عند تسخين بلورات اليود, لذلك كانت نقطة انصهار اليود منخفضة. يشكل الجليد شبيكة بلورية. للجليد والماء خصائص غريبة بسبب الرابطة الهدروجينية .

اختبر معلوماتك

10 يبين الجدول خصائص أربعة عناصر. استعمل المعلومات لإجابة الأسئلة التالية .(افترض أن الفولاذ له خواص مشابهة للحديد) .

العنصر	الكثافة gcm^{-3}	متانة الشد 10^{10} Pa	الناقلية الكهربائية 10^8 Sm^{-1}
المنيوم	2.70	7.0	0.38
حديد	7.86	21.1	0.10
نحاس	8.92	13.0	0.59
كبريت	2.07	ينكسر بسهولة	1×10^{-23}

a- لماذا يفضل استعمال الألمنيوم بلت من الفولاذ على النحاس لصنع أسلاك الكهرباء الهوائية.

b- اقترح لماذا يصنع العديد من قطع محركات السيارات من سبائك الألمنيوم بدلاً من الفولاذ.

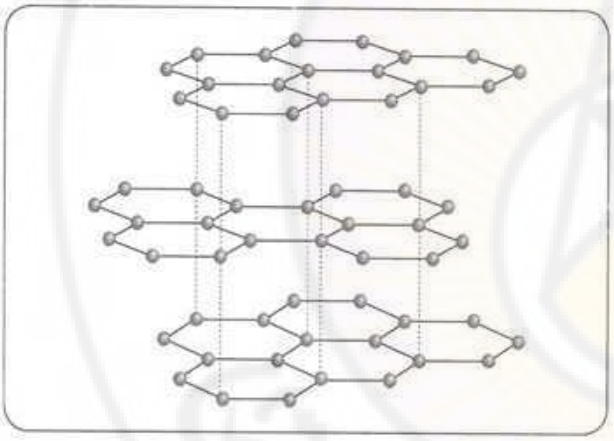
c- فسر الاختلافات في متانة الشد و الناقلية الكهربائية للحديد و الكبريت.

البنى الجزيئية العملاقة

بعض البنى ذات الروابط التشاركية لها شبكة ثلاثية الأبعاد من الروابط التشاركية في كل أنحاء البنية. ندعو هذه البنى **بالبنية الجزيئية العملاقة** أو البنية التشاركية العملاقة. لهذه المواد نقاط انصهار و غليان مرتفعة بسبب وجود عدد كبير من الروابط التشاركية القوية تصل بين مجمل أنحاء البنية. كلا العنصرين مثل (الغرافيت والألماس) والمركبات مثل ثنائي أكسيد السيليكون, هي بنى جزيئية عملاقة. الكربون والغرافيت فهما شكلان مختلفان للعنصر نفسه, تدعى الأشكال البلورية او الجزيئية للعنصر نفسه **متآصلة**.

الغرافيت

تنتظم في الغرافيت ذرات الكربون في طبقات مستوية . وتنتظم ذرات الكربون في كل طبقة بأشكال مسدسة. ترتبط كل ذرة كربون بثلاث ذرات أخرى بروابط تشاركية قوية (الشكل 12.5) . يشغل الإلكترون الرابع من كل ذرة كربون مداراً من نوع p. تتداخل هذه المدارات من نوع p على كل ذرة كربون في كل طبقة مستوية جانبياً. تتشكل غمامة من الالكترونات غير المتوضعة فوق مستوي حلقات الكربون وتحتها. تنضم هذه الغمامات الالكترونية لتشكل حلقات ممتدة غير متوضعة من الالكترونات.



الشكل 12.5 بنية الغرافيت

تجتمع طبقات ذرات الكربون مع بعضها البعض بقوى فاندرفالس الضعيفة.

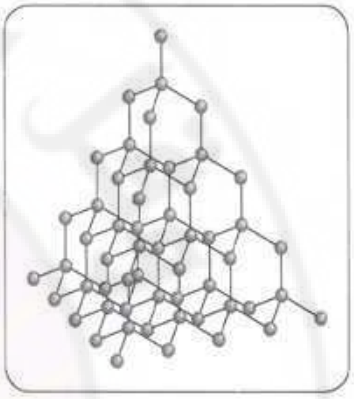
ترتبط خواص الغرافيت ببنيته.

- نقاط انصهار وغليان مرتفعة: يوجد ترابط تشاركي قوي في كل طبقات ذرات الكربون. يلزم الكثير من الطاقة للتغلب على هذه الروابط القوية.
- الطراوة: يمكن خدش الغرافيت بسهولة. القوى بين طبقات ذرات الفحم ضعيفة, يمكن لطبقات الغرافيت أن تنزلق فوق بعضها البعض عند تطبيق قوة عليها. تنفصل الطبقات بسهولة إلى رقائق. هذا التحول إلى رقائق هو ما يجعل الغرافيت يستعمل في أقلام الرصاص و يبدو زلقاً.
- ناقل جيد للكهرباء: عند تطبيق فولطية, فإن الالكترونات غير المتوضعة يمكنها أن تتحرك على طول الطبقات.

الألماس

في الألماس تشكل كل ذرة كربون أربع روابط تشاركية مع أربع ذرات أخرى (الشكل5.13) تنتظم ذرات الكربون بشكل رباعي الوجوه حول بعضها البعض.

تمتد شبكة ذرات الكربون في كل أنحاء البنية بدون انهيار في بنيتها ويكسب هذا التوزع المنتظم للذرات الألماس البنية البلورية.



الشكل 13.5 بنية الألماس

ترتبط خواص الألماس ببنيته

- نقاط انصهار وغليان مرتفعة: يوجد ترابط تشاركي قوي في كامل البنية. يلزم الكثير من الطاقة لكسر هذه الروابط القوية وفصل الذرات عن بعضها البعض.
- القساوة: لايمكن خدش الألماس بسهولة بسبب صعوبة كسر الشبكة الثلاثية الأبعاد للروابط التشاركية القوية.
- لاينقل التيار الكهربائي أو الحرارة: الالكترونات السطحية الأربعة لكل ذرة كربون داخلة في رابطة تشاركية. هذا يعني أنه لاتوجد الكترونات حرة متوفرة لنقل التيار الكهربائي.

للحقيقة

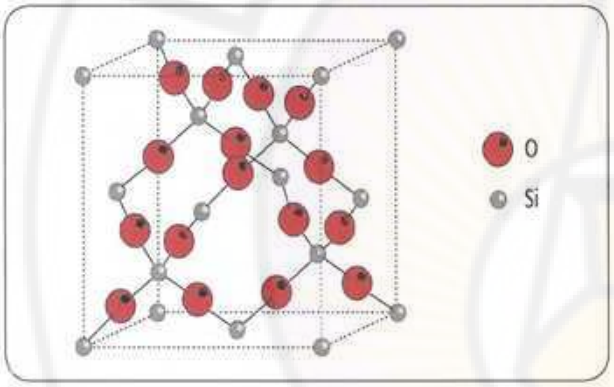
يمكن صنع الألماس الاصطناعي بتسخين أشكال أخرى من الكربون تحت ضغط عال. والألماس الاصطناعي يحضر بحجوم جداً صغيرة كي يستعمل لصنع المجوهرات لكن يمكن استعماله في رؤوس الحفارات.

أكسيد السيليكون (IV)

توجد عدة أشكال لأكسيد السيليكون (IV). يتشابه أكسيد السيليكون (IV) الموجود في فلز الكوارتز (الشكل 14.5) في بنيته مع الألماس (الشكل 15.5)



الشكل 14.5 :شكل هذه البلورات الكوارتزية يعكس ترتيب منتظم لذرات السيليكون والأكسجين



الشكل 15.5 بنية أكسيد السيليكون (IV)

ترتبط كل ذرة سلكون بأربع ذرات أكسجين لكن ذرة أكسجين واحدة ترتبط فقط بذرتين من السيليكون.

عليه فإن صيغة أكسيد السيليكون (IV) هي SiO_2. تشبه خواص ثنائي أكسيد السيليكون خواص الألماس. فهو بشكل بلورات صلبة عديمة اللون ذات نقاط انصهار وغليان مرتفعة ولا ينقل التيار الكهربائي.

الرمل هو بمعظمه أكسيد السيليكون (IV).

اختبر معلوماتك

11- فسر الخصائص التالية لأكسيد السيليكون (IV) بالعودة إلى بنيته وربطه:

a- له نقطة انصهار عالية.

b-لاينقل التيار الكهربائي.

c- هو مادة صلبة بلورية.

d- قاس.

12 - انسخ وأتمم الجدول أدناه لمقارنة خصائص البنى: الأيونية العملاقة، والجزيئية العملاقة، المعدنية العملاقة، والجزيئية البسيطة.

	أيونية ضخمة	جزيئية ضخمة	معدنية	جزيئية بسيطة
مثالان				
الجسيمات الموجودة				
القوى التي تجمع الجسيمات معاً				
الحالة الفيزيائية في درجة حرارة الغرفة				
نقاط الانصهار ودرجة الغليان				
القساوة				
الناقلية الكهربائية				
الذوبانة في الماء				

5.5 السيراميك

ماهو السيراميك؟

السيراميك هو مادة صلبة لا عضوية وغير معدنية تحضر بتسخين مادة أو مزيج مواد إلى درجات حرارة عالية.

معظم المواد السيراميكية تكون ذات بنية جزيئية لكن بعضها، مثل أكسيد المغنزيوم تحوي أيونات معدنية في بنيتها.

يصنع السيراميك غالباً بتسخين الغضار الذي يحوي أكسيد الألمنيوم، أو الرمل الذي يحوي أكسيد السيليكون (IV)، مع مواد أخرى. يمكن أن يصنع السيراميك بأشكال معقدة .

للسيراميك خصائص مميزة:

• نقطة انصهار وغليان مرتفعتان جداً:

• لاينقل التيار الكهربائي: إنه عازل كهربائياً. وذلك لأنه لا يحوي أيونات ولا الكترونات حرة الحركة.

• لاينقل الحرارة: لايوجد الكترونات حرة.

• يحتفظ بمتانته في درجات حرارة عالية (فوق الدرجة 550): تدعى المواد التي لها هذه الخاصية بالمتحملة للحرارة (نارية). الشبكة ذات الروابط التشاركية القوية لايمكن أن تتحطم حتى في درجات حرارة عالية.

• قاسية: لايمكن خدشها بسهولة لأنه من الصعب كسر الروابط التشاركية القوية في الشبكة الثلاثية الأبعاد.

• خاملة كيميائياً: يعود النشاط الكيميائي إلى الالكترونات في الذرات.في السيراميك تكون الالكترونات مقيدة بقوة بروابط تشاركية قوية وغير جاهزة للتفاعل.

للحقيقة

كمة «سيراميك» آتية من الكلمة اليونانية «Keramikos» وتعني الفخار.

استعمالات السيراميك

يعتمد استعمال السيراميك على المواد الموجودة فيه.

• يستعمل السيراميك الحاوي أكسيد المغنزيوم:

- عازلاً كهربائياً في الأسلاك الكهربائية الصناعية. حيث يحيط أكسيد المغنزيوم بأسلاك النحاس.

- مادة متحملة للحرارة في بطانات الأفران.

- ألواح الجدران المقاومة للحريق.

• يستعمل السيراميك الحاوي اكسيد الألمنيوم:

- مادة متحملة للحرارة في بطانات الأفران

- كمادة ساحجة لطحن المواد القاسية. فهي لاتنقل الحرارة ولا تنصهر عند انطلاق الحرارة أثناء الطحن.

- لصنع نوافذ شفافة بوجود أكسيد الألمنيوم ومعدن السكانديوم المستعملة في الأفران والمركبات العسكرية.

• يستعمل السيراميك الحاوي أكسيد السيليكون(IV):

- كمادة متحملة للحرارة في بطانات الأفران.

- كمادة ساحجة مثلا لصنع ورق تنعيم السطوح (ورق زجاج)

- لصنع الزجاج

البورسلان هو سيراميك يصنع بحرق الغضار. يحوي الغضار كميات متنوعة من أكسيد الألمنيوم وأكسيد السيليكون(IV). يستعمل البورسلان لصنع المواد الفخارية (أطباق وصحون وكؤوس). كما أنه مادة هامة عازلاً كهربائياً يستعمل في الأبراج الكهربائية ذات الفولطية العالية.

البورسلان الذي يفصل بين العوازل يمنع الأسلاك من ملامسة الأبراج الكهربائية أو الأسلاك الأخرى.

اختبر معلوماتك

13 استعمل الأفكار حول البنية والروابط لشرح:

a - لماذا تبطن الأفران غالباً بالآجر الحراري المصنوع من سيراميك مزيج من أكسيد الألمنيوم وأكسيد السيليكون(IV)

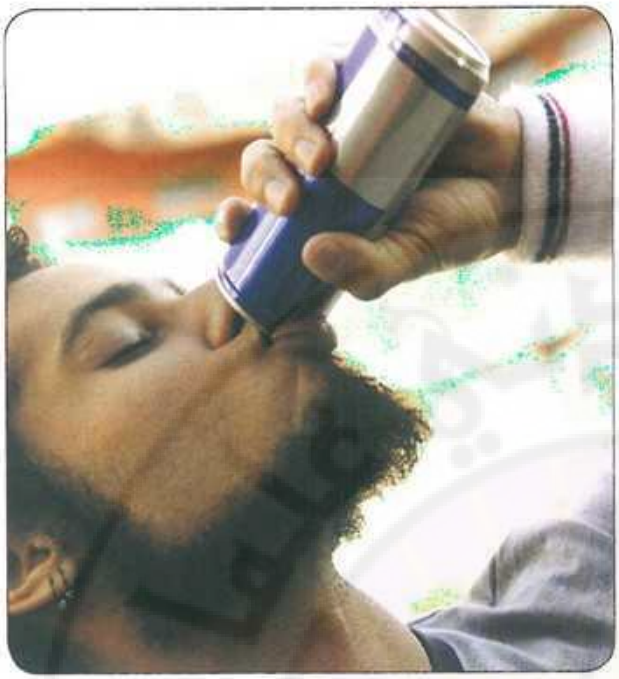
b - لماذا يستعمل سيراميك أكسيد الألمنيوم لطحن المواد القاسية وتحويلها إلى مسحوق.

6.5 الحفاظ على المواد

لماذا يحافظ على المواد؟

من نافل القول إن خامات المعادن في الأرض محدودة. إذا نفذت بالاستعمال فلا يمكن استعاضتها. ترمى عادة الأشياء التي نصنعها من المعادن والمواد الأخرى من القشرة الأرضية. يؤدي هذا إلى مرامي ضخمة للنفايات ومايتبع ذلك من مشاكل في الطبيعة والبيئة.

يحتاج استخلاص المعادن من خاماتها إلى الكثير من الطاقة ومصادر الطاقة هي أيضاً محدودة ونحن بحاجة إلى الحفاظ عليها أيضاً وإحدى الطرائق التي تساعد في الحفاظ على المواد والطاقة هي إعادة تدوير المعادن (الشكل 16.5).



الشكل 16.5: تذكر أن تعيد تدوير العلب وعلب الألمنيوم على حد سواء .كذلك يمكن توفير الطاقة والموارد بإعادة تدوير علب الفولاذ.

إعادة تدوير المواد

يلزم قدر كبير من الطاقة لاستخلاص المعادن وتنقيتها. إن تجميع المعادن المستعملة وإعادة تدويرها أقل تكلفة من استخلاصها من خاماتها.

عملية إعادة التدوير لها ميزات عدة

- توفر الطاقة (وهذا يساعد على التغلب على الاحترار العالمي بما أننا نحرق كميات أقل من الوقود الاحفوري).
- تحافظ على إمدادات المواد الخام.
- لاتمتلئ مكبات النفايات بسرعة لوجود كميات أقل من النفايات.
- أنها أقل تكلفة من استخلاص المعادن من خاماتها.

ليس من السهل دوماً إعادة تدوير المعادن. يجب أن تجمع وتخزن ثم تنقل إلى وحدة إعادة التدوير. هذا يتطلب طاقة وأموالاً. ما يجعل من فصل المعادن. كلاً على حدة أمراً صعباً. مثلاً تصنع علب «القصدير» من الفولاذ المطلي بالقصدير. يجب فصل المعدنين قبل إعادة استعمالهما. أسهل المعادن تدويراً اثنان. هما النحاس والألمنيوم.

النحاس

معظم خامات النحاس المتبقية في الأرض تحوي أقل من 1% نحاس. ترجع أهمية تدوير النحاس إلى:

- إعادة تدوير النحاس يحتاج إلى طاقة أقل من تلك اللازمة لنقل النحاس الخام إلى وحدة الصهر واستخلاص النحاس منه.
- يلزم قدر أقل من الطاقة لاستخلاص النحاس المعاد تدويره وتنقيته. وعليه تكون نقاوته كافية لاخضاعه للتحلل الكهربائي. ليس من الضروري للنحاس المستعمل في صنع أنابيب المياه وأدوات الطهي أن يكون نقياً جداً. ولذلك فإن تنقية محدودة للنحاس المعاد تدويره تكفي لهذه الاستعمالات. أما النحاس المستعمل للأسلاك الكهربائية فيجب أن تكون نقاوته 99.99% وهذا يتحقق بالتنقية بالتحلل الكهربائي.

الألمنيوم

تنقية الألمنيوم وإعادة قولبته أرخص بكثير من استخلاص الألمنيوم من خام البوكسيت.

يأتي الوفر بسبب:

- لاحاجة لاستخراج خامات الألمنيوم من الأرض أو نقلها إلى وحدات الصهر. اذ تحتاج هذه العمليات إلى طاقة.
- لا لزوم لمعالجة البوكسيت للحصول على أكسيد ألمنيوم نقي من أجل التحلل الكهربائي.
- صهر خردة الألمنيوم يحتاج طاقة أقل مقارنة بالطاقة اللازمة لصهر أكسيد الألمنيوم.
- لايلزم إجراء عملية التحلل الكهربائي المكلفة للألمنيوم (انظر الفصل 7)

خلاصة

- تنص النظرية الحركية للغازات أن جزيئات الغاز هي دوماً في حركة عشوائية مستمرة بسرعات متفاوتة.
- يزداد حجم الغاز بارتفاع درجة الحرارة، ويتناقص عند ازدياد الضغط.
- يمكن حساب حجم غاز تحت شروط مختلفة من درجات الحرارة والضغط باستعمال معادلة الغاز المثالي PV=nRT
- يمكن استعمال معادلة الغاز المثالي لحساب الكتلة المولية النسبية للجزيئات البسيطة.
- لاتخضع الغازات لمعادلة الغاز المثالي في درجات حرارة منخفضة وضغوط مرتفعة.
- يمكن استعمال نموذج النظرية الحركية للجزيئات لوصف حالات المادة بدلالة تقارب الجزيئات وحركتها ولوصف تغيرات الحال وضغط البخار.
- تشكل المركبات الأيونية مثل كلوريد الصوديوم وأكسيد المغنيزيوم بنية شبيكة عملاقة ثلاثية الأبعاد تحوي أيونات وفق نمط متكرر بانتظام.
- القوى الأيونية القوية تقوم بعملها في كل الاتجاهات بين الأيونات في الشبيكة مسببة ارتفاع نقاط انصهار وغليان المواد.
- المواد الجزيئية البسيطة الصلبة ذات درجات الانصهار المنخفضة مثل اليود لها ترتيب منتظم للجزيئات: انها بلورية. توجد قوى ضعيفة بين جزيئية.
- البنى التشاركية العملاقة (الجزيئية العملاقة) مثل الألماس فيها عدد كبير من الروابط التشاركية مرتبة في نموذج متكرر بانتظام.
- الروابط التشاركية القوية بين الذرات في البنى الجزيئية العملاقة تؤدي إلى ارتفاع درجات الانصهار والغليان.
- في المعادن، تترتب الذرات متقاربة في شبيكة عملاقة بحيث تكون الالكترونات السطحية حرة الحركة.
- للمعادن مثل الألمنيوم والنحاس وسبائكها استعمالات متنوعة . والتي تعود إلى خواصها الفيزيائية مثل الكثافة وقابلية السحب والناقلية والقساوة .
- يمكن استعمال المعطيات الفيزيائية لاقتراح نوع البنية و الروابط الموجودة في مادة ما.
- تعود خواص السيراميك مثل المتانة ودرجة الانصهار المرتفعة والعازلية إلى بنيتها الجزيئية العملاقة.
- يمكن استعمال السيراميك لتبطين الأفران وللعزل الكهربائي وفي الزجاج والفخار وذلك لدرجات انصهارها المرتفعة وخواصها العازلة.
- لإعادة التدوير دور هام في المحافظة على المصادر المحدودة مثل المعادن.

أسئلة نهاية الفصل

1. أربعة أصناف للبنية هي :
   - جزيئية عملاقة
   - أيونية عملاقة
   - معدنية عملاقة
   - جزيئية بسيطة

أ. أعط مثالين عن البنية الأيونية العملاقة و مثالين عن البنية الجزيئية البسيطة

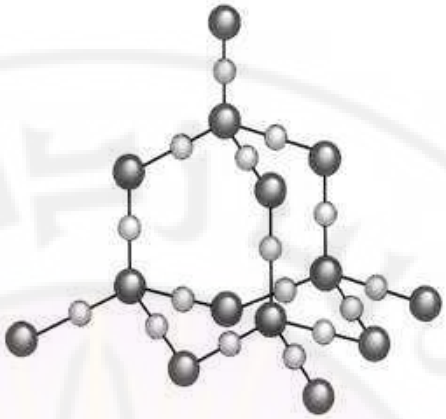
ب. فسر لماذا تكون البنية الأيونية العملاقة هي غالباً هشة بينما البنية المعدنية قابلة للسحب

ج. فسر لماذا تكون درجات انصهار البنية الجزيئية العملاقة أعلى من درجات انصهار البنية الجزيئية البسيطة

د. الألماس و الغرافيت هما شكلان من الكربون لهما بنية جزيئية عملاقة . فسر لماذا ينقل الغرافيت الكهرباء بينما لا يقوم الألماس بذلك.

2. بنية كل من ثنائي أكسيد الكربون وثنائي أكسيد السيليكون تظهر في الشكل أدناه .

O=C=O



استعمل معرفتك بالبنية و الروابط لتفسير ما يلي :

أ. ثنائي أكسيد الكربون هو غاز في درجة حرارة الغرفة

ب. نائي أكسيد السيليكون (IV) هو صلب له درجة انصهار مرتفعة .

ج. ثنائي أكسيد الكربون وثنائي أكسيد السيليكون (IV)، كلاهما، لاينقل الكهرباء.

3. هذا السؤال هو حول الغازات

أ. ماذا تفهم من التعبير غاز مثالي؟

ب. تحت أية شروط لايسلك الغاز سلوكاً مثالياً؟ فسر اجابتك من أجل واحد من هذه الشروط

ج. الهليوم هو غاز نبيل يوجد بشكل ذرات منفردة . اشرح لماذا :

i. للهليوم درجة غليان منخفضة

ii. لا ينقل الهليوم التيار الكهربائي

د. يحوي بالون الطقس 0.500 kg من الهليوم . احسب حجم الغاز في البالون تحت ضغط 0.500×10^5Pa ودرجة حرارة -20.0 ℃ ($R=8.31JK^{-1}mol^{-1}$, $A_r H_e=4.0$)

4. الماء والبروم هي مواد ذات بنية جزيئية بسيطة.

أ. كلا الماء والبروم يشكل بنية شبيكة في الحالة الصلبة. ماذا تفهم من الحد شبيكة؟

ب. درجة غليان الماء هي 100℃ ودرجة غليان البروم هي 59 ℃ اشرح سبب هذا الفرق وفق مفهوم القوى بين الجزيئية.

ج. استعمل الأفكار حول النظرية الحركية لشرح ماذا يحدث عندما يتبخر البروم ليشكل بخار البروم

د. يترك بعض البروم السائل يستمر في التبخر في إناء زجاجي مغلق إلى أن لايلاحظ أي تغير في لون بخار البروم تحت هذه الشروط يصبح ضغط البخار ثابتاً.

i. ماذا تفهم من التعبير ضغط البخار؟

ii. فسر لماذا يبقى ضغط البخار ثابتاً في الإناء.

ه. عندما يتبخر 0.20g من سائل Y.ذي بنية جزيئية بسيطة ينتج $80cm^3$ من البخار.إذا كانت درجة الحرارة 98 ℃ والضغط 1.1×10^5 Pa احسب الكتلة المولية النسبية لـ y

($R=8.31JK^{-1}mol^{-1}$)

5. يعطي الجدول التالي معلومات عن الخواص الفيزيائية لخمس مواد A إلى E

أ. انسخ الجدول و أملأ الفراغات فيه

المادة	درجة الانصهار	الناقلية الكهربائية		نوع البنية
		بالحال الصلبة	بالحال المنصهرة	
A	مرتفعة	ضعيفة	جيدة	i
B	منخفضة	ii	iii	iv
C	مرتفعة	ضعيفة	ضعيفة	v
D	مرتفعة	جيدة	vi	معدنية ضخمة
E	مرتفعة	ضعيفة	vii	تشاركية ضخمة

ب. فسر درجة الانصهار والناقلية الكهربائية للمادة A

ج. فسر درجة الانصهار والناقلية الكهربائية للمادة B

6. ترتبط استعمالات المعادن غالباً بخواصها:

أ. صف بنية معدن نموذجي.

ب. اشرح لماذا تكون المعادن قابلة للسحب.

ج. استعمل المعلومات في الجدول أدناه لإجابة الأسئلة التي تتبعه:

العنصر	الكثافة/ gcm^{-3}	متانة الشد/ $10^{6}Pa$	الناقلية الكهربائية/ $10^{6}sm^{-1}$
المنيوم	2.70	7.0	0.38
نحاس	8.92	13.0	0.59
فولاذ	7.86	21.1	0.10

i. لماذا الألمنيوم أكثر ملاءمة من الفولاذ لصنع هياكل الطائرات؟

ii. اشرح لماذا تصنع أسلاك الكهرباء الهوائية من الألمنيوم بلبّ من الفولاذ بدلاً من النحاس فقط

د. يبين الجدول التالي تأثير تسبيك النحاس مع الزنك على متانة السبيكة

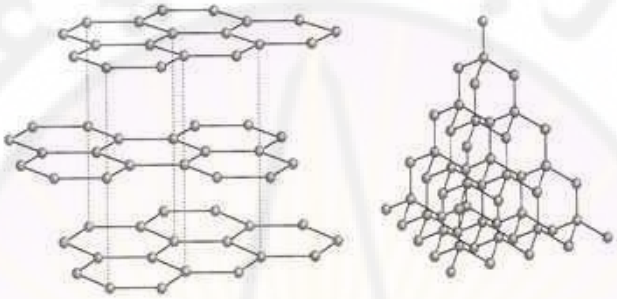
% نحاس	% زنك	متانة الشد / $10^{6}Pa$
100	0	2.3
80	20	3.0
60	40	3.6
0	100	1.4

i. صف وفسر التغير في متانة الشد عند تزايد نسبة الزنك من 0% إلى 40%

ii. أذكر اسم سبيكة النحاس مع الزنك.

ه. عدة معادن، مثل الألمنيوم، يمكن إعادة تدويرها. أعط ثلاثة أسباب لماذا يصنع 90% من الألمنيوم بإعادة التدوير بدلاً من استخلاصه من خاماته.

7. الشكل التالي يبين بنية الغرافيت والألماس.



استعمل الشكل ومعرفتك بالروابط والبنية لإجابة الأسئلة التالية.

أ. اشرح لماذا درجات انصهار الغرافيت والألماس مرتفعة؟

ب. i لماذا يستعمل الغرافيت في صنع مقابض مضارب التنس؟

ii. لماذا يستعمل الغرافيت في أقلام «الرصاص» للكتابة؟

ج. i اشرح لماذا يستعمل الألماس في رؤوس الحفارات العالية السرعة؟

8. بلورات كلوريد الصوديوم لها بنية شبيكة

أ. صف شبيكة كلوريد الصوديوم

ب. فسر الخصائص التالية لكلوريد الصوديوم

i. لكلوريد الصوديوم نقطة انصهار مرتفعة.

ii. ينقل كلوريد الصوديوم الكهرباء عندما يكون منصهراً لكنه لاينقلها عندما يكون صلباً

iii. كلوريد الصوديوم قاس لكنه هش.

9. تستعمل المواد السيراميكية في الحياة اليومية في تبطين الأفران . ومن أجل عوازل الحرارة والكهرباء ومن أجل الآنية الفخارية.

أ. ماذا تفهم من كلمة سيراميك؟

ب. استعمل معرفتك بالبنية والروابط في السيراميك لتفسير لماذا يستعمل أكسيد الألمنيوم كمادة مبطنة للأفران

ج. استعمل المعلومات في الجدول أدناه للإجابة عن الأسئلة التالية:

صنف السيراميك	الكثافة gcm^{-3} /	متانة الشد GPa/	الناقلية الكهربائية $Wm^{-1}K^{-1}$
آنية خزفية	2.5	40	1.6
e-بورسلين	2.5	70	1.6
المنيوم عالي	3.7	310	19

i. اقترح لماذا البورسلان e-. وليس السيراميك عالي الألمنيوم. يستعمل عازلاً بين أسلاك الطاقة الهوائية.

ii. اقترح لماذا السيراميك عالي الألمنيوم. وليس الآنية الخزفية. تستعمل في بناء المركبات العسكرية.

د. يستعمل أكسيد المغنيزيوم في صنع أسلاك النحاس ذات الفولطية العالية.
انظر الشكل أدناه.
اشرح. بالعودة إلى بنية أكسيد المغنزيوم. لماذا يستعمل هذا المركب في أسلاك الفولطية العالية.



6 تغيرات الانتالبية

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- تفسير أن بعض التفاعلات الكيميائية تكون مرفوقة بتغيرات في الطاقة، على الأغلب بشكل طاقة حرارية.
- تفسير أن تبادلات الطاقة يمكن أن تكون ناشرة للحرارة(سالبة ΔH)أوماصة للحرارة(موجبة ΔH).
- انشاء مخطط مسار التفاعل وتفسيره بدلالة تغير انتالبية التفاعل.
- شرح واستعمال المصطلحات **تغير انتالبية التفاعل** و**الشروط المعيارية** فيما يتعلق بتغيرات انتالبية التشكل والاحتراق والاماهة والذوبان والتعديل والترذيذ.
- تفسير المصطلح **طاقة الرابطة** واستعماله.
- حساب تغيرات الانتالبية من النتائج التجريبية، بما في ذلك استخدام العلاقة: $mc\Delta T$ = تغير الانتالبية.
- تطبيق قانون هس لانشاء حلقات طاقة بسيطة واستعمال هذه الحلقات في حسابات الطاقة.
- تطبيق قانون هس لتعيين تغيرات الطاقة التي لايمكن ايجادها بتجارب مباشرة.
- تفهم التفاعلات الكيميائية بدلالة انتقالات الطاقة المرافقة لكسر الروابط الكيميائية وصنعها.
- حساب تغير انتالبية تفاعل باستعمال وسطي انتالبيات الرابطة.

1.6 مدخل: تغيرات الطاقة

عند حدوث تفاعل كيميائي يحصل تغير في الطاقة. يمكن للطاقة أن تأخذ اشكالاً عديدة بما في ذلك الحرارة والضوء والصوت والطاقة الكهربائية. كما أن الطاقة الكيميائية في الذرات والروابط في مادة هي أيضاً مهمة جداً. ولعل أحد أهم الانتقالات الواضحة للطاقة في التفاعلات الكيميائية هو انتقال الحرارة (الشكل 1.6) يسخن محرك السيارة عندما تنتقل الطاقة من الوقود المحترق. تحرر الألعاب النارية الكثير من الطاقة بشكل حرارة (وكذلك بشكل ضوء وصوت) عندما تنفجر. تبقى أجسامنا دافئة بسبب الأكسدة المستمرة للغذاء الذي نتناوله .

تمتص الطاقة في بعض التفاعلات. تستعمل النباتات طاقة الشمس لتحويل ثنائي اكسيد الكربون والماء إلى كربوهدرات في عملية التركيب الضوئي. ويحتاج إلى طاقة لتحويل المواد الصلبة إلى سائلة.



الشكل 1.6 التفاعلات الكيميائية في هذا الحريق تحرر كميات كبيرة من الطاقة.

2.6 ماهي تغيرات الانتالبية؟

ناشرة للحرارة أم ماصة لها؟

توصف التفاعلات الكيميائية التي تطلق طاقة إلى الوسط المحيط بأنها ناشرة للحرارة. في التفاعلات الناشرة للحرارة ترتفع درجة حرارة الوسيط المحيط. مثلاً، عندما يتفاعل المغنيزيوم مع حمض الكبريت في انبوب اختبار تتحول الحرارة المنتشرة إلى الوسط المحيط وترتفع درجة حرارة مزيج التفاعل في انبوب الاختبار.

$$Mg(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow MgSO_4(aq) + H_2(g) \quad \text{طاقة متحررة}$$

يتضمن الوسط المحيط:

- المذيب (في هذه الحالة هو الماء)
- الهواء حول انبوب الاختبار
- انبوب الاختبار نفسه
- أي شيء مغموس في انبوب الاختبار (مثلاً ميزان الحرارة).

ومن الأمثلة الأخرى على التفاعلات الناشرة للحرارة:

- احتراق الوقود
- أكسدة الكربوهدرات في أجسام الحيوانات والنباتات (التنفس)
- تفاعل الماء مع الكلس الحي (اكسيد الكالسيوم)

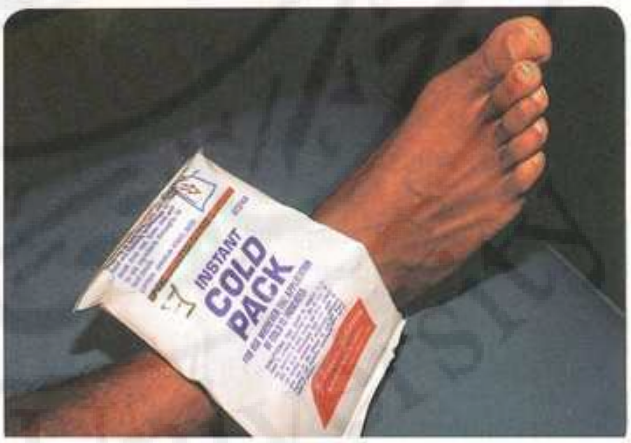
توصف التفاعلات الكيميائية التي تمتص طاقة من الوسط المحيط بأنها **ماصة للحرارة**. في التفاعلات الماصة للحرارة تنخفض درجة حرارة الوسط المحيط (الشكل 2.6). مثلاً، عندما يتفاعل كربونات الصوديوم الحمضية مع محلول مائي من حمض الليمون في انبوب اختبار فإن درجة حرارة المزيج في أنبوب الاختبار تنخفض. يمتص حمض الليمون وكربونات الصوديوم الحمضية الطاقة الحرارية من المذيب وأنبوب الاختبار والهواء.

أمثلة تفاعلات ماصة للحرارة أخرى:

- تفكك الحجر الكلسي بالتسخين (كل تفاعلات التفكك هي ماصة للحرارة)
- التركيب الضوئي (حيث تزود الطاقة بواسطة أشعة الشمس)
- ذوبان بعض أملاح الأمونيوم في الماء

$$NH_4Cl(s) + aq \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

كلوريد الامونيوم — ماء — ايونات الامونيوم — ايونات الكلوريد



الشكل 2.6 استعمال كمّادة تبريد لمعالجة الاصابات الرياضية. عندما تدلك الكمّادة، يمتزج الماء مع بلورات كلوريد الامونيوم . بذوبان البلورات تنتقل الطاقة من الوسط المحيط وتبرد الاصابة.

اختبر معلوماتك

1 . صنف كلاً من العمليات التالية. ناشرة للحرارة أو ماصة لها:

a احتراق المغنيزيوم في الهواء.

b تبلور كبريتات النحاس (II) من محلول مشبع .

C التفكك الحراري لنترات المغنيزيوم.

d تخمر الغلوكوز بواسطة الخميرة.

e تبخر ماء البحر.

للحقيقة

علب الطعام ذاتية التسخين تستعمل لتسخين الوجبات في المخيمات. يستعمل هنا تفاعل ناشر للحرارة بين كلور الكالسيوم اللامائي والماء لتسخين الطعام.

تغيرات الانتالبية وسيماء مخططات الانتالبية

يطلق على الطاقة المتبادلة بين تفاعل كيميائي والوسط المحيط تحت ضغط ثابت **تغير الانتالبية**.

والانتالبية هي الطاقة الكلية المرافقة للمواد المتفاعلة. يرمز للانتالبية بـ H. ليس بامكاننا قياس الانتالبية. لكن يمكننا قياس تغير الانتالبية عند تبادل الطاقة الحرارية مع الوسط المحيط. يمكن أن نكتب ذلك على الشكل:

$$\Delta H = H(\text{نواتج}) - H(\text{متفاعلات})$$

تغير الانتالبية — انتالبية النواتج — انتالبية المتفاعلات

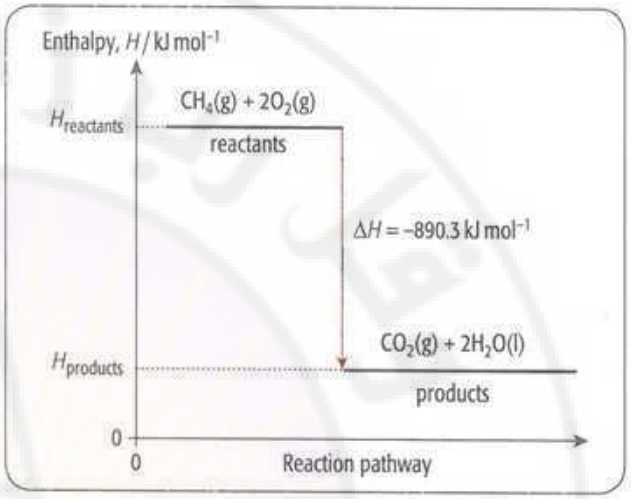
الرمز Δ هو الشكل الاستهلالي للحرف اليوناني دلتا. يستعمل هذا الرمز غالباً بمعنى التغير في المقدار. فمثلاً ΔT تعني التغير في درجة الحرارة ΔH تعني التغير في الانتالبية.

واحدات تغير الانتالبية هي الكيلوجول لكل مول ($KJmol^{-1}$).

يمكننا رسم **سيماء مخطط الانتالبية** (يعرف أيضاً بمخطط مسار التفاعل) لاظهار تغيرات الانتالبية.

تظهر انتالبية المواد المتفاعلة والناتجة على محور y. ويُظهر المحور x مسار التفاعل. بحيث تكون المواد المتفاعلة على جهة اليسار والنواتج على جهة اليمين.

من أجل تفاعل ناشر للحرارة، تنطلق الطاقة إلى الوسط المحيط. وعليه فإن انتالبية المواد المتفاعلة يجب أن تكون أكبر من انتالبية نواتج التفاعل. يمكن أن نرى من سيماء مخطط الانتالبية لاحتراق الميتان (الشكل 2.6) أن $H_{\text{متفاعلات}} - H_{\text{منتجات}}$ هو سالب



الشكل 2.6 مخطط سيماء انتالبية احتراق الميتان

يمكن أن نضمّن هذه المعلومة في معادلة التفاعل:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H = -890.3\,kJ\,mol^{-1}$$

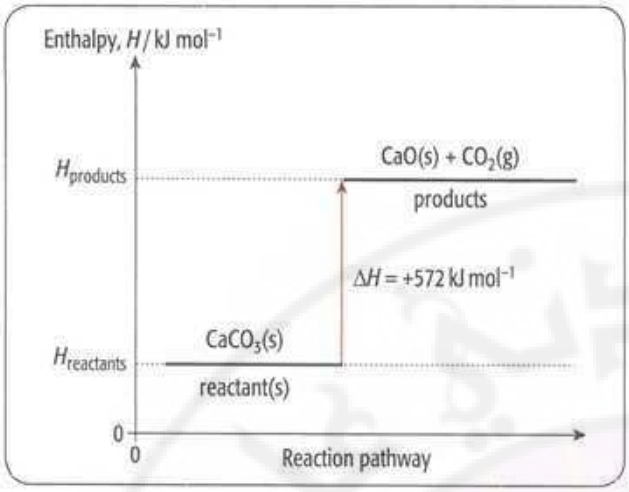
الإشارة السالبة تظهر أن التفاعل ناشر للحرارة.
من أجل تفاعل ماص للحرارة، تمتص المواد الداخلة في التفاعل الطاقة من الوسط المحيط. وعليه يجب أن تكون انتالبية النواتج أكبر من انتالبية المواد المتفاعلة.
يمكن أن نرى من مظهر مخطط الانتالبية من أجل التفكك الحراري لكربونات الكالسيوم (الشكل 6.4) أن $H_{\text{متفاعلات}} - H_{\text{منتجات}}$ هو موجب

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g) \qquad \Delta H = +572\,kJ\,mol^{-1}$$

الإشارة الموجبة تظهر أن التفاعل ماص للحرارة.

اختبر معلوماتك

2. ارسم مخطط سيماء الانتالبية من أجل:
a احتراق الكبريت ليشكل ثنائي اكسيد الكبريت
b التفاعل الماص للحرارة



الشكل 6.4 سيماء مخطط الانتالبية في تفكك كربونات الكالسيوم

3.6 تغيرات الانتالبية المعياري

الشروط المعيارية

لجعل أية مقارنة في تغيرات الانتالبية مقارنة عادلة يجب أن نستعمل الشروط نفسها. وتدعى هذه **الشروط المعيارية**:

- ضغط مقداره 10^5 Pa (10^5 Pa is 100 kPa. يساوي تقريباً الضغط الجوي الطبيعي)
- درجة الحرارة 298 K (25°C) (أضف 273) إلى الدرجة السيلزية لتحويل درجة الحرارة إلى كلفن.
- كل مادة مشمولة في التفاعل هي في حالتها الفيزيائية الطبيعية (صلب، سائل، غاز) تحت الضغط 10^5 Pa والدرجة 298 K

يشير الرمز θ إلى أن تغير الانتالبية يعود إلى تفاعل يجري في شروط معيارية. تشير المعلومات في هذا التفاعل:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H^\theta = -890.3\,kJ\,mol^{-1}$$

أنه عندما يتفاعل مول واحد من غاز الميتان مع 2 مول من غاز الاكسجين لتشكيل مول واحد من غاز ثنائي اكسيد الكربون و2 مول من الماء في الحال السائلة يكون تغير الانتالبية المعياري هو $-890.3\,KJ\,mol^{-1}$

تشكيلة متنوعة من تغيرات الانتالبية

يمكننا أن نصنف تغيرات الانتالبية وفق نوع التفاعل الكيميائي الحاصل. مثلاً:

- تغير انتالبية التشكل
- تغير انتالبية الاحتراق
- تغير انتالبية التعديل

- تغير انتالبية الذوبان
- تغير انتالبية التردذ
- تغير انتالبية الاماهة

في معظم الحالات العامة يمكننا استعمال التعبير:

- تغير انتالبية التفاعل

تغير انتالبية التفاعل المعيارية، ΔH_r^θ

إن تغير انتالبية التفاعل المعيارية هو التغير في الانتالبية عندما تتفاعل كميات المواد التي تظهر في المعادلة لإعطاء النواتج تحت شروط معيارية. المواد المتفاعلة ونواتج التفاعل يجب أن تكون في الحالة المعيارية.

إن رمز التغير في انتالبية التفاعل المعيارية هو ΔH_r^θ. التغيرات في انتالبية التفاعل يمكن أن تكون ناشرة للحرارة أو ماصة للحرارة. ولابد من إعطاء المعادلة الكيميائية التي تصف التفاعل . مثلاً، المعادلة التالية:

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H_r^\circ = -286\,kJ\,mol^{-1}$$

تبيّن لنا تغير الانتالبية عندما يتشكل مول واحد من الماء من الهدروجين والاكسجين. يتحررفي هذه الحال 286 kJ من الطاقة. ومن ناحية اخرى اذا كتبنا المعادلة بالشكل:

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) \qquad \Delta H_r^\circ = -572\,kJ\,mol^{-1}$$

يتشكل 2 مول من الماء من الهدروجين والاكسجين ويتحررفي هذه الحال 572 kJ من الطاقة.

تغير انتالبية التشكل المعيارية ΔH_f^θ

تغير انتالبية التشكل المعيارية هو تغير الانتالبية عندما يتشكل مول واحد من عناصره تحت شروط معيارية. كل المواد المتفاعلة والناتجة عن التفاعل يجب أن تكون بحالها المعيارية.

إن رمز تغير انتالبية التشكل المعيارية هو ΔH_f^θ. يمكن لتغير انتالبية التشكل المعيارية أن يكون ناشراً للحرارة أو ماصاً لها. تكتب صيغة المركب بين قوسين مربعين بعد الرمز ΔH_f^θ لمساعدتنا عند القيام بإجراء الحسابات المتضمنة تغيرات الانتالبية . أمثلة ذلك:

$$2Fe(s) + 1\tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s)$$
$$\Delta H_f^\circ\,[Fe_2O_3(s)] = -824.2\,kJ\,mol^{-1}$$

$$C(graphite) + 2S(s) \rightarrow CS_2(l)$$
$$\Delta H_f^\circ\,[CS_2(l)] = +89.7\,kJ\,mol^{-1}$$

لاحظ أن رمز الحال للكربون يظهر بشكل غرافيت. وذلك لأنه يوجد عدة أشكال للكربون لكن الغرافيت هو اكثرها استقراراً. ونختار الشكل الأكثر استقراراً عند كتابة المعادلات حيث تظهر التغيرات في الانتالبية.

بالتعريف، تغير انتالبية التشكل المعيارية لأي عنصر في حاله المعيارية يساوي الصفر.

تغير انتالبية الاحتراق المعيارية ΔH_c^θ

إن تغير انتالبية الاحتراق المعيارية هو تغير الانتالبية عندما يحترق مول واحد في زيادة من الاكسجين تحت شروط معيارية. يجب أن تكون المواد المتفاعلة والناتجة عن التفاعل في حالها المعيارية.

إن رمز انتالبية الاحتراق المعيارية هو ΔH_c^θ . وتغيرات انتالبية الاحتراق هي دوماً ناشرة للحرارة. والمواد المحترقة يمكن أن تكون عناصر أو مركبات.

$$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g) \qquad \Delta H_c^\circ\,[S(s)] = -296.8\,kJ\,mol^{-1}$$

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$$
$$\Delta H_c^\circ\,[CH_4(g)] = -890.3\,kJ\,mol^{-1}$$

يلاحظ أن المعادلة الأولى يمكن أن تعد إما تغير انتالبية الاحتراق للكبريت أو تغير انتالبية التشكل لثنائي اكسيد الكبريت.

اختبر معلوماتك

3. صنف كلاً من التفاعلات التالية كـ:

ΔH_r°, ΔH_f° or ΔH_c°:

a $MgCO_3(s) \rightarrow MgO(s) + CO_2(g)$

b $C(graphite) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$

c $HCl(g) + NH_3(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$

d $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$

تغير انتالبية التعديل المعيارية ΔH_n^θ

إن تغير انتالبية التعديل المعيارية ΔH_n^θ هو تغير الانتالبية عندما يتشكل مول واحد من الماء من تفاعل حمض مع قلوي تحت شروط معيارية.

مثلاً:

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$
$$\Delta H_n^\circ = -57.1\,kJ\,mol^{-1}$$

من أجل أي تفاعل حمض _ قلوي تكون المعادلة الأيونية:

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l)$$

الأيونات الاخرى في المحلول Cl^- و Na^+ هي أيونات مشاهدة ليس لها دور في التفاعل

تغير انتالبية الذوبان المعيارية ΔH_{sol}^θ

إن تغير انتالبية الذوبان المعياري ΔH_{sol}^θ هو تغير الانتالبية عندما يذوب مول واحد من مادة في مذيب لتشكيل محلول لانهائي التمديد تحت شروط معيارية.

المحلول اللانهائي التمديد هو المحلول الذي لاينتج مزيداً من التغير في الانتالبية عند اضافة كمية أكبر من المذيب. مثال ذلك اضافة كمية قليلة من هدروكسيد الصوديوم الصلبة إلى كمية كبيرة من الماء.

$$NaOH(s) + aq \rightarrow NaOH(aq)$$

نستعمل كميات معلومة من المذاب والمذيب مع زيادة في المذيب للتأكد من ذوبان كل المذاب.

تغير انتالبية الترذيذ المعيارية ΔH_{at}^θ

إن تغير انتالبية الترذيذ المعيارية ΔH_{at}^θ ، هو تغير الانتالبية عندما يتشكل مول واحد من ذرات غازية من عنصرها تحت شروط معيارية.

إن تغير انتالبية الترذيذ المعيارية للهدروجين العائد إلى المعادلة:

$$\frac{1}{2}H_2(g) \rightarrow H(g) \qquad \Delta H_{at}^\circ[\tfrac{1}{2}H_2(g)] = +218\,kJ\,mol^{-1}$$

تغير الانتالبية المعيارية لتميه ملح لامائي

تغير الانتالبية المعيارية لتميه ملح لامائي هو تغير الانتالبية عند تشكل مول واحد من ملح مميه ابتداءً من مول واحد من ملح لامائي تحت شروط معيارية.

فمثلاً:

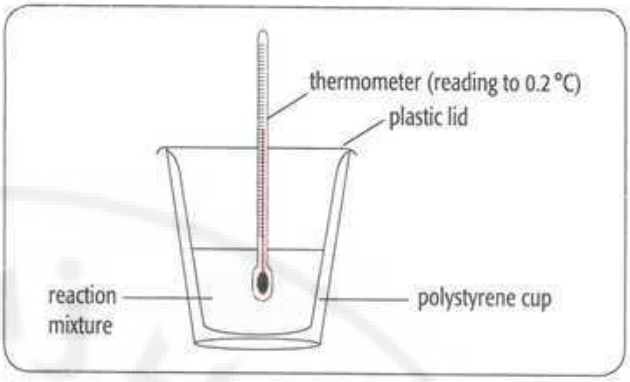
$$Na_2S_2O_3(s) + 5H_2O(l) \rightarrow Na_2S_2O_3.5H_2O\,(s)$$
$$\Delta H^\circ = -55.0\,kJ\,mol^{-1}$$

يجب هنا أن لايحصل التباس مع تغير انتالبية الاماهة المعيارية للأيونات المائية.

4.6 قياس تغيرات الانتالبية

قياس كمية الحرارة

يمكننا قياس تغير الانتالبية لبعض التفاعلات بتقنية تدعى قياس كمية الحرارة. والجهاز المستعمل للقياس يدعى المسعر. ويمكن أن يكون المسعر البسيط مجرد كاساً للشرب من البوليستيرين (الشكل 5.6) أو دورق تفريغ أو علبة معدنية.



الشكل 5.6 كأس من البوليستيرن يستعمل مسعراً لتعيين بعض تغيرات الانتالبية.

عند إجراء التجارب في القياسات المسعرية نستعمل كميات معلومة من المواد المتفاعلة وحجوم معلومة من السوائل. ونقيس أيضاً تغير درجة حرارة السائل في المسعر عند حدوث التفاعل. يجب أن تكون دقة ميزان الحرارة 0.1 أو 0.2 درجة مئوية. يعتمد قياس كمية الحرارة على حقيقة أن كل 4.18J من الطاقة تلزم لرفع درجة حرارة 1 g من الماء درجة سلزية واحدة.

الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة 1 g من سائل درجة سلزية واحدة تدعى السعة الحرارية النوعية c للسائل. وعليه تكون السعة الحرارية النوعية $4.18 J g^{-1} °C^{-1}$

تعطى الطاقة المنتقلة على شكل حرارة (تغير الانتالبية) بالعلاقة التالية:

$$q = mc\Delta T$$

حيث q هي الطاقة المنتقلة مقدرة بالجول

m كتلة الماء مقدرة بالغرام

c السعة الحرارية النوعية مقدرة بـ $J g^{-1} °C^{-1}$

ΔT التغير في درجة الحرارة السلزية

بما أن $1 cm^3$ من الماء يزن 1 g يمكن. في المعادلة. استبدال حجم الماء مقدراً بالسم^3 بكتلة الماء مقدرة بـالغرام.

المحاليل المائية للحموض والقلويات والأملاح يفترض لحد كبير انها ماء. مع المحاليل نقوم بالافتراضات التالية:

- $1 cm^3$ من المحلول له كتلة تساوي 1 g
- للمحلول المائي السعة الحرارية النوعية نفسها للماء.

للحقيقة

في العام 1782/3 كان العالمان الفرنسيان لافوازيه ولابلاس أول من استعمل «مسعر الثلج» للكشف عن كمية الحرارة المنطلقة في التفاعلات الكيميائية. فقد قاما بقياس كمية الثلج المنصهر عندما يسخنه تفاعل كيميائي.

اختبر معلوماتك

4. a احسب كمية الطاقة المنتقلة عندما يسخن $75 cm^3$ من الماء من الدرجة 23 °C إلى الدرجة 54 °C

b عندما ينحل 8g من كلوريد الصوديوم في $40 cm^3$ من الماء تنخفض درجة الحرارة من 22 °C إلى 20.5 °C .

احسب الطاقة التي امتصها المحلول عند ذوبان كلوريد الصوديوم.

c أضاف احد الطلاب $50 cm^3$ من هدروكسيد الصوديوم إلى $50 cm^3$ حمض كلور الماء.

كلا المحلولين كان لهما درجة حرارة بدائية 18 °C. عندما مزج المحلولان حصل تفاعل وارتفعت درجة الحرارة إلى 33 °C احسب كمية الطاقة المتحررة في هذا التفاعل.

تغير انتالبية التعديل تجريبياً

يمكننا ايجاد تغير انتالبية تعديل هدروكسيد الصوديوم مع حمض كلور الماء بمزج حجوم متساوية من محاليل متساوية التركيز من الحمض والقلوي معاً في كأس من البوليستيرين. الطريقة النموذجية للتفاعل المذكور أعلاه كما يلي:

1 ضع $50 cm^3$ من حمض كلور الماء ذي التركيز1.0 $mol\ dm^{-3}$ في الكأس وسجل درجة حرارته.

2 أضف $50 cm^3$ من هدروكسيد الصوديوم ذي التركيز1.0 $mol\ dm^{-3}$ (له درجة الحرارة نفسها) إلى الحمض في الكأس.

3 حرك مزيج التفاعل بميزان الحرارة وسجل اعلى درجة حرارة.

في هذه التجربة تنتقل معظم كمية الحرارة إلى المحلول لأن كأس البوليستيرين عازل حراري جيد. تبرد المحلول الدافىء لايشكل مشكلة كبيرة: التفاعل سريع ولذلك تبلغ درجة الحرارة قيمتها العظمى

قبل أن يحدث الكثير من التبرد للمحلول الدافيء . مع ذلك تبقى هناك كمية ضائعة من الحرارة في الهواء وميزان الحرارة وهذا يجعل النتيجة تبدو أقل نشرا» للحرارة من القيمة المذكورة في الكتب المرجعية وهي -57.1kjmol^{-1}

النتائج والحسابات

السعة الحرارية النوعية =4.18Jg^{-1}°C^{-1} (بافتراض أن السعة الحرارية النوعية للمحلول هي السعة الحرارية النوعية نفسها للماء)

درجة الحرارة البدائية للمحلول المتفاعل= 21.3°C

درجة الحرارة النهائية للمحلول الناتج = 27.8°C

ارتفاع درجة الحرارة = 6.5°C

استعمل العلاقة $mc\Delta T$

كمية الطاقة الحرارية المتحررة =100×4.18×6.5=2717J

في البداية يحوي مزيج التفاعل 50cm^{3}من حمض كلور الماء ذي التركيز1.0 mol dm^{-3}
و50cm^3 من هدروكسيد الصوديوم ذي التركيز1.0 mol dm^{-3}.
يحسب عدد المولات لكل منهما (وكذلك بالنسبة للماء المتشكل) كما يلي:

$$\frac{\text{التركيز} \times \text{الحجم } (cm^3)}{1000} = \frac{1.0\times50}{1000} = 0.050mol$$

وعليه فإن2717J من الطاقة تحررت من 0.050 مول من الحمض.
ولذلك من أجل مول واحد من الحمض (مشكلاً مولاً واحداً من الماء) الطاقة المتحررة هي :

$$\frac{2717}{0.050} = -54340Jmol^{-1} = -54KJmol^{-1}$$

(مقربة إلى رقمين معنويين). الإشارة السالبة تُظهر أن التفاعل ناشر للحرارة

اختبر معلوماتك

5 فسر لماذا لا يكون تغير انتالبية التعديل لمول واحد من حمض الكبريت H_2SO_4. هو تغير انتالبية التعديل المعيارية.

تغير انتالبية الذوبان تجريبياً

يمكن إيجاد تغير انتالبية ذوبان هدروكسيد الصوديوم باستعمال كأس من البوليستيرين مسعراً. نستعمل كمية معلومة من المذاب والمذيب الموجود بكمية زائدة للتأكد من ذوبان كل المذاب.

أسلوب العمل هو التالي:

1-زن كأس البوليستيرين الفارغ.

2-اسكب 100cm^{3}من الماء في الكأس ثم زن الكأس مع الماء.

3-سجل درجة الحرارة لدى ثباتها باستعمال ميزان حرارة بدقة 0.2 °C

4-أضف قليلاً من حبيبات هدروكسيد الصوديوم (مادة أكالة مخرشة) المحفوظة في شروط جافة.

5-حافظ على تحريك المزيج باستمرار باستعمال ميزان الحرارة وسجل درجة الحرارة في فترات زمنية ثابتة. مثلاً كل 20 ثانية.

6- استمر بتسجيل درجة الحرارة لخمس دقائق بعد وصول درجة الحرارة إلى حدها الأعظمي.

7- زن الكأس مع محتوياته لحساب كتلة هدروكسيد الصوديوم المذابة

النتائج والحسابات

كتلة كأس البوليستيرين = 23.00g

كتلة كأس البوليستيرين+ الماء = 123.45 g

كتلة الماء= 100.45g

كتلة الكأس + الماء + هدروكسيد الصوديوم = 124.95g

كتلة هدروكسيد الصوديوم المذابة = 1.5g

حرارة الماء البدائية = 18.0 °C

حرارة الماء النهائية= 21.6 °C

ارتفاع درجة الحرارة= 3.6 °C

من النتائج يكون 1.5 g من هدروكسيد الصوديوم مذاباً في 100.45cm^3(100.45g) من الماء. وينتج عن ذلك ارتفاع في درجة الحرارة مقداره 3.6 °C

الطاقة المنتقلة = كتلة الماء × السعة الحرارية النوعية × تغير درجة الحرارة

بشكل حراري

(J) (g) $Jg^{-1}°C^{-1}$ (°C)

$1511.57\ J \approx 1.5kJ = 100.45 \times 4.18 \times 3.6$

(الجواب مقرب إلى رقمين معنويين)

1.5g من هدروكسيد الصوديوم تحرر 1.5k J من الطاقة عند الانحلال.

1 مول من هدروكسيد الصوديوم (M_r= 40 Jmol^{-1})

$$\frac{40}{1.5} \times 1.5kJ = \text{تحرر}\ ^{40}kJ$$

في هذه التجربة نفترض أن السعة الحرارية النوعية للمحلول مساوية للسعة الحرارية النوعية للماء. بالإضافة إلى ذلك يمكن أن تؤخذ الضياعات الحرارية بالحسبان لأن ذوبان هدروكسيد الصوديوم يستغرق بعض الوقت. هذا يعني أن مزيج التفاعل له مرحلة تبريد أطول.

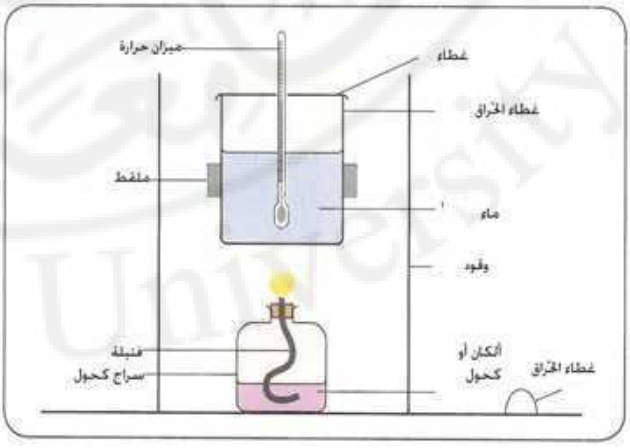
اختبر معلوماتك

6 أضاف طالب 10 g (0.25 mol) من هيدروكسيد الصوديوم إلى $40cm^3$ من الماء لتحضير محلول مركز. ذابت كل كمية هدروكسيد الصوديوم. قاس أعلى درجة حرارة بلغها. افترض أن هذه النتائج ستعطيه قيمة دقيقة لتغير انتالبية الذوبان المعيارية. أعط سببين لماذا كان مخطئاً.

إيجاد تغير انتالبية الاحتراق

تجربة: تغير انتالبية احتراق البروبان-1-ول

يمكننا إيجاد تغير انتالبية الاحتراق بحرق كتلة معلومة من المادة واستعمال الحرارة المنطلقة لرفع درجة حرارة كتلة معلومة من الماء. يتألف الجهاز المستعمل لهذا الغرض من مصباح كحولي ومسعر معدني (الشكل 6.6)



الشكل 6.6 جهاز بسيط يستعمل لإيجاد تغير انتالبية الاحتراق لوقود.

الطريقة هي :

1- زن المصباح الكحولي الحاوي على البروبان-1- ول. غطاء المصباح يجب أن يبقى موضوعاً على المصباح عندما لايكون المصباح مشتعلاً لتجنب تبخر الوقود.

2- صب $100\ cm^3$ (100 g) من الماء في المسعر. من أجل دقة أكبر يجب أن يعين وزنه.

3- حرك الماء وسجل درجة حرارته باستعمال ميزان حرارة بقراءة دقتها لاتقل عن 0.1 ℃.

4- ضع المصباح الكحولي تحت المسعر . أبعد الغطاء وأشعل الفتيل. يجب أن يحكم طول الفتيل مسبقاً بحيث لا تحترق مادة الفتيل وأن اللهب يلامس أسفل المسعر فقط.

5- استمر بتحريك الماء بميزان الحرارة حتى يصل ارتفاع درجة الحرارة إلى نحو 10 ℃. سجل هذه الدرجة.

6- أبعد المصباح الكحولي . ضع الغطاء عليه وقم بوزنه.

النتائج والحسابات:

لإيجاد تغير انتالبية الاحتراق نحتاج لمعرفة:

- كتلة الوقود المحترق.
- ارتفاع درجة حرارة الماء.
- كتلة الماء.
- الكتلة المولية للوقود(بروبان-1- ول)

كتلة الماء = 100g

كتلة المصباح الكحولي والبروبان -1- ول في البداية = 86.27g

كتلة المصباح الكحولي والبروبان -1- ول في النهاية= 86.06g

كتلة البروبان -1- ول المحترق = 0.21g

درجة حرارة الماء البدائية=20.2℃

درجة حرارة الماء النهائية=30.9℃

ارتفاع درجة حرارة الماء = 10.7℃

استعمال العلاقة $q = mc\Delta T$ (كتلة الماء×السعة الحرارية النوعية للماء× الارتفاع في درجة الحرارة)

الطاقة المنطلقة باحتراق 0.21g من البروبانول

$=100\times4.18\times10.7=4472.6J$

كتلة 1 مول من البروبان -1- ول هي 60g وعليه فإن الطاقة المنطلقة من حرق 60g من البروبان-1-ول هي $4472.6 \times \frac{60}{0.21}$

$=1277885.7\ Jmol^{-1} = 1300KJ\ mol^{-1}$

(مقرب إلى رقمين معنويين) وهذا أقل بكثير من القيمة المنشورة التي تساوي $-2021KJ\ mol^{-1}$ وهذا يعود إلى ضياع جزء من الحرارة إلى الوسط المحيط.

اختبر معلوماتك

7 حسب أحد الطلاب تغير الانتالبية المعيارية لاحتراق الكحول الإيتيلي ΔH_c^θ (C_2H_5OH) بقياس كمية الحرارة فكانت $^{-1}$ mol KJ-870. القيمة حسب المنشور هي $^{-1}$ mol KJ1367- فسر الفرق بين القيمتين.

5.6 قانون هس

انحفاظ الطاقة

ينص قانون انحفاظ الطاقة على أن << الطاقة لا تخلق ولا تفنى >> . يدعى هذا القانون الأول في الترموديناميك.

ينطبق هذا القانون أيضاً على التفاعلات الكيميائية. كمية الطاقة الكلية للمواد الكيميائية وما يحيط بها يجب أن تبقى ثابتة. في عام 1840 طبق العالم الألماني هس قانون انحفاظ الطاقة على تغيرات الانتالبية.

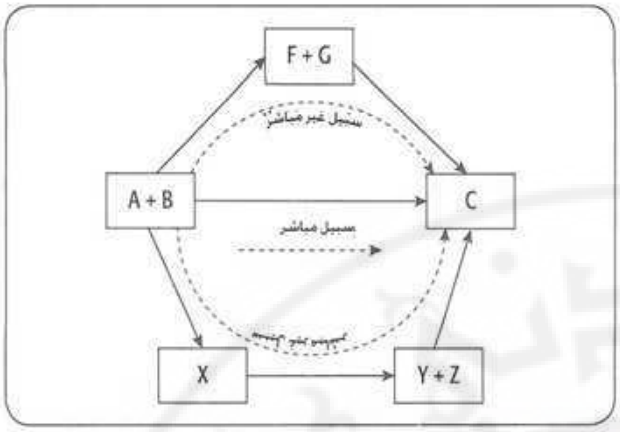
ينص قانون هس أن تغير الانتالبية الكلي في تفاعل كيميائي يكون مستقلاً عن الطريق الذي تسلكه المواد الكيميائية طالما أن الشروط الابتدائية والنهائية تبقى نفسها.

للحقيقة

أحد أوائل الأشخاص الذين اقترحوا « آلة دائمة الحركة» كان Bhaskara من الهند . الذي وصف دولاباً يمكنه الدوران للأبد. ما زال الناس يحاولون صنع " حركة دائمة" . مع أن ذلك يتناقض مع قانون انحفاظ الطاقة.

دورات الانتالبية

يمكننا إيضاح قانون هس برسم دورات الانتالبية (دورات هس) . في الشكل 7.6 تتحد المواد المتفاعلة BوA مباشرة لتشكل C. هذاهو الطريق المباشر. يوضح الشكل طريقين آخرين غير مباشرين. أحد الطريقين لتحويل A+B إلى C هو تحويل A+B إلى مواد أخرى F+G (مركبات متوسطة)، والتي تتحد بعد ذلك لتشكل C.



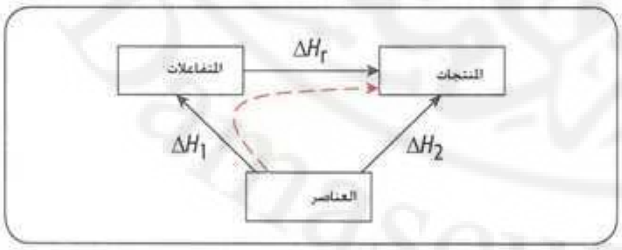
الشكل 7.6تغير الانتالبية له القيمة نفسها بغض النظر عن الطريق المتبع.

يخبرنا قانون هس أن تغير الانتالبية للتفاعل من أجل الطريق المباشر له القيمة نفسها من أجل الطريق غير المباشر. ليس مهماً عدد المراحل الموجودة في الطريق غير المباشر . فهذا لايمنع استعمال قانون هس.

يمكننا استعمال قانون هس لحساب تغيرات الانتالبية التي لانستطيع إيجادها تجريبياً باستعمال قياس كمية الحرارة. على سبيل المثال. تغير انتالبية تشكل البروبان لايمكن إيجادها بتجربة مباشرة لأن الهدروجين لايتفاعل مع الكربون تحت الشروط المعيارية.

تغير انتالبية تفاعل من تغيرات انتالبية التشكل

بإمكاننا حساب تغيرات انتالبية تفاعل باستعمال نمط دورة الانتالبية الظاهرة في الشكل 8.6



الشكل 8.6 دورة انتالبية لحساب تغير الانتالبية لتفاعل. يظهر الخط المنقط الطريق غير المباشر (مرحلتان).

نستعمل تغيرات انتالبية التشكل للمواد المتفاعلة والناتجة لحساب تغيرات انتالبية التفاعل. نأخذ بالحسبان اتجاهات الأسهم

وطريق من مرحلتين (غير مباشر). عند استعمال قانون هس نجد أن:

$$\Delta H_{\text{طريق مباشر}} = H_{\text{طريق غير مباشر}} + H_r$$

وعليه يكون $\Delta H_r = \Delta H_2 - \Delta H_1$

لحساب تغير الانتالبية لتفاعل باستعمال هذا النوع من دورة الانتالبية نتبع مايلي:

- اكتب المعادلة الموازنة في الأعلى.
- ارسم الدورة وفيها العناصر في الأسفل.
- ارسم كل الأسهم وتأكد إنها تذهب بالاتجاهات الصحيحة.
- طبق قانون هس آخذاً بالحسبان عدد الجزيئات الغرامية لكل من المواد المتفاعلة و الناتجة .

إذا كان هناك 3 جزيئات غرامية من أحد النواتج.مثلاً $3CO_2$. يجب أن نضرب تغير انتالبية التشكل بالعدد 3. تذكر أيضاً أن تغير انتالبية التشكل المعيارية لعنصر في حالته المعيارية يساوي الصفر.

مثال محلول

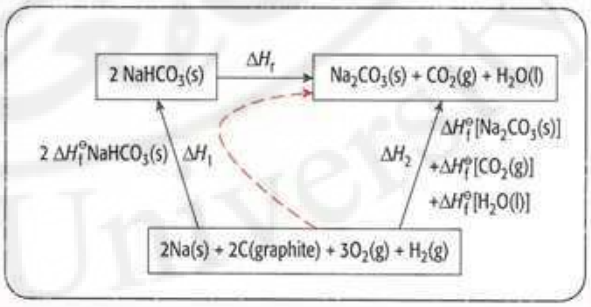
احسب تغير الانتالبية المعيارية للتفاعل:

$$2NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(S) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

تغيرات انتالبية التشكل للمواد في المعادلة هي:

$$\Delta H_f^\circ [NaHCO_3(s)] = -950.8\,kJ\,mol^{-1}$$
$$\Delta H_f^\circ [Na_2CO_3(s)] = -1130.7\,kJ\,mol^{-1}$$
$$\Delta H_f^\circ [CO_2(g)] = -393.5\,kJ\,mol^{-1}$$
$$\Delta H_f^\circ [H_2O(l)] = -285.8\,kJ\,mol^{-1}$$

دورة الانتالبية تظهر في الشكل9.6



الشكل 9.6 دورة الانتالبية في تفكك كربونات الصوديوم الحمضية. يظهر الخط المنقط طريق المرحلتين باستعمال قانون هس

باستعمال قانون هس

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_r$$
$$\Delta H_f^\circ [Na_2CO_3(s)] + \Delta H_f^\circ [CO_2(g)] + \Delta H_f^\circ [H_2O(l)] = 2\Delta H_f^\circ [NaHCO_3(s)] + \Delta H_r$$
$$(-1130.7) + (-393.5) + (-285.8) = 2(-950.8) + \Delta H_r$$
$$-1810.0 = -1901.6 + \Delta H_r$$
$$\text{So } \Delta H_r^\circ = (-1810.0) - (-1901.6)$$
$$= +91.6\,kJ\,mol^{-1} \text{ (for the equation shown)}$$

ملاحظة:

i إن قيمة $\Delta H_f^\circ NaHCO_3(s)$ مضروبة بالرقم 2 لأن 2 مول من $NaHCO_3$ تظهر في المعادلة .

ii تضاف قيم $\Delta H_f^\circ [Na_2CO_3(s)]$, $\Delta H_f^\circ [CO_2(g)]$ و $\Delta H_f^\circ [H_2O(l)]$ إلى بعضها لإعطاء قيمة ΔH_2.

يجدر الانتباه إلى أن بعض القيم يمكن أن تكون موجبة وبعضها سالبة.

اختبر معلوماتك

8. a **ارسم دورة الانتالبية لحساب ΔH_r^θ من أجل التفاعل:**

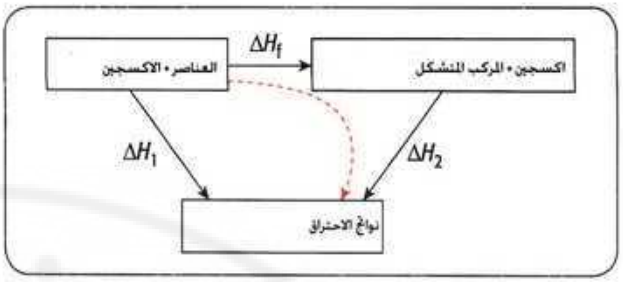
$$2Al(s) + Fe_2O_3(s) \rightarrow 2Fe(s) + Al_2O_3(s)$$

b **احسب ΔH_r^θ باستعمال المعلومات التالية:**

$$\Delta H_f^\circ [Fe_2O_3(s)] = -824.2\,kJ\,mol^{-1}$$
$$\Delta H_f^\circ [Al_2O_3(s)] = -1675.7\,kJ\,mol^{-1}$$

إيجاد تغير انتالبية التشكل من تغيرات انتالبية الاحتراق

يمكننا أن نحسب تغيرات انتالبية التشكل للعديد من المركبات باستعمال نمط دورة الانتالبية المبينة في الشكل 10.6 نستعمل تغير انتالبية الاحتراق للمواد المتفاعلة والناتجة لحساب تغيرات انتالبية التشكل. عندما نأخذ بالحسبان اتجاه



الشكل 10.6 دورة الانتالبية لحساب تغير انتالبية التشكل من تغيرات انتالبية الاحتراق. يظهر الخط المنقط الطريق من مرحلتين.

الأسهم لإيجاد طريق من مرحلة واحدة (مباشر) ومن مرحلتين (غير مباشر) . ونستعمل قانون هس نجد أن:

$$\Delta H_{1\ \text{طريق مباشر}} = \Delta H_{f\ \text{طريق من مرحلتين}} + \Delta H_2$$

ومنه $\Delta H_f = \Delta H_1 - \Delta H_2$

لحساب تغير انتالبية التشكل باستعمال هذا النمط من الدورات:

- اكتب في الأعلى معادلة تغير انتالبية التشكل . أضف الأكسجين إلى كل جهة من المعادلة لموازنة تفاعلات الاحتراق.
- ارسم الدورة مع وجود نواتج الاحتراق في الأسفل.
- ارسم كل الأسهم . وتأكد من أنها تذهب بالاتجاه الصحيح.
- طبق قانون هس . آخذاً بالحسبان عدد المولات لكل من المواد المتفاعلة والنواتج.

مثال محلول

2 احسب تغير انتالبية التشكل المعياري للإيثان C_2H_6.

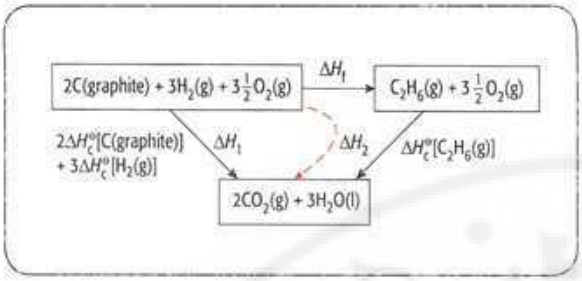
تغيرات انتالبية الاحتراق ذات الصلة هي :

$$C(\text{graphite}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$
$$\Delta H_c^\circ[C(\text{graphite})] = -393.5\,\text{kJ mol}^{-1}$$

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$$
$$\Delta H_c^\circ[H_2(g)] = -285.8\,\text{kJ mol}^{-1}$$

$$C_2H_6(g) + 3\tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$$
$$\Delta H_c^\circ[C_2H_6(g)] = -1559.7\,\text{kJ mol}^{-1}$$

دورة الانتالبية تظهر في الشكل 11.6



الشكل 11.6 دورة الانتالبية لإيجاد تغير انتالبية التشكل للإيثان باستعمال تغيرات انتالبية الاحتراق. يمثل الخط المنقط الطريق من مرحلتين

باستعمال قانون هس

$$\Delta H_1 = \Delta H_f + \Delta H_2$$
$$2(-393.5) + 3(-285.8) = \Delta H_f + (-1559.7)$$
$$-1644.4 = \Delta H_f + (-1559.7)$$
$$\text{So } \Delta H_f = -1644.4 - (-1559.7) = -84.7\,\text{kJ mol}^{-1}$$

اختبر معلوماتك

a 9 ارسم دورة الانتالبية لحساب تغير انتالبية التشكل للكحول الإيتيلي C_2H_5OH . باستعمال تغيرات انتالبية الاحتراق .

b احسب قيمة $\Delta H_f^\theta[C_2H_5OH(l)]$ باستعمال المعلومات التالية:

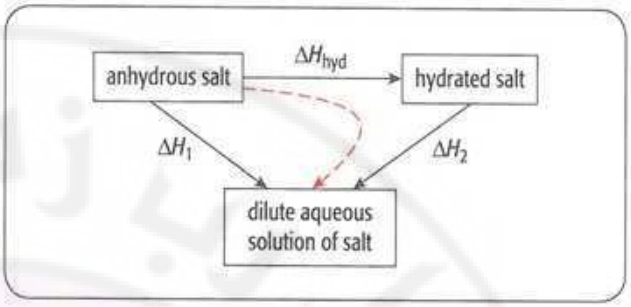
$$\Delta H_c^\circ[C(\text{graphite})] = -393.5\,\text{kJ mol}^{-1}$$
$$\Delta H_c^\circ[H_2(g)] = -285.8\,\text{kJ mol}^{-1}$$
$$\Delta H_c^\circ[C_2H_5OH(l)] = -1367.3\,\text{kJ mol}^{-1}$$

حساب تغير انتالبية إماهة ملح لامائي

ذوي الأملاح الممهة مثل كبريتات النحاس(II) $CuSO_4.5H_2O$. جزيئات ماء خيط بأيوناتها. ومن الصعوبة بمكان قياس تغير الانتالبية عندما يتحول ملح لا مائي مثل تيو كبريتات الصوديوم إلى الحال الممهة

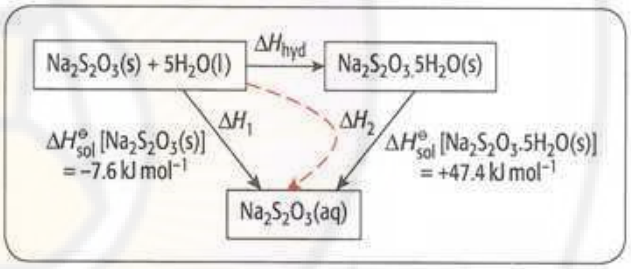
$$Na_2S_2O_3(S) + 5H_2O(L) \longrightarrow Na_2S_2O_3.5H_2O\ (S)$$

مع ذلك يمكننا استعمال دورة الانتالبية لحساب ذلك. نستعمل تغيرات انتالبية الذوبان المعبارية لإتمام دورة الانتالبية (الشكل 12.6)



الشكل: 12.6 دورة الانتالبية لحساب تغير انتالبية الاماهة لملح لا مائي. يمثل الخط المنقط الطريق من مرحلتين.

يعرض الشكل 13.6 دورة الانتالبية لحساب انتالبية الاماهة لتيو كبريتات الصوديوم اللامائي



الشكل: 13.6 دورة الانتالبية لحساب تغير الانتالبية عند تميه تيو كبريتات الصوديوم اللامائي. يمثل الخط المنقط الطريق من مرحلتين.

باستعمال قانون هس

$$\Delta H_1 = \Delta H_{hyd} + \Delta H_2$$

$$(-7.6) = \Delta H_{hyd} + (+47.4)$$

$$\text{So } \Delta H_{hyd} = (-7.6) - (+47.4) = -55.0\ kJ\ mol^{-1}$$

اختبر معلوماتك

10 اقترح لماذا يكون صعباً قياس تغير الانتالبية مباشرة عند تحويل ملح لا مائي إلى ملح مائي.

6.6 طاقات الروابط وتغيرات الانتالبية

كسر الرابطة وصنعها

تعود تغيرات الانتالبية إلى كسر روابط وتشكيلها. يحتاج كسر الروابط إلى طاقة للتغلب على قوى التجاذب التي تضم الذرات إلى بعضها البعض. وتتحرر الطاقة عندما تتشكل روابط جديدة. كسر الرابطة ماص للحرارة وتشكيل الرابطة ناشر للحرارة.

- إذا كانت الطاقة اللازمة لكسر الروابط أقل من الطاقة المتحررة عند تشكل روابط جديدة فإن التفاعل سيطلق طاقة ويكون التفاعل ناشراً للحرارة.
- إذا كانت الطاقة اللازمة لكسر الروابط أكبر من الطاقة المتحررة عند تشكل روابط جديدة فإن التفاعل سيمتص طاقة ويكون التفاعل ماصاً للحرارة.

يمكننا رسم مخططات سويات الانتالبية (مسار التفاعل) لإظهار هذه التغيرات (الشكل 14.6) في الحقيقة، ليست كل الروابط تكسر ثم يعاد تشكيلها خلال التفاعل. في معظم التفاعلات تكسر بعض الروابط فقط ثم تتشكل روابط جديدة في تسلسل نوعي. يدعى الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لكسر بعض الروابط في مركب حتى يبدأ التفاعل طاقة التنشيط

(انظر الصفحة 155)

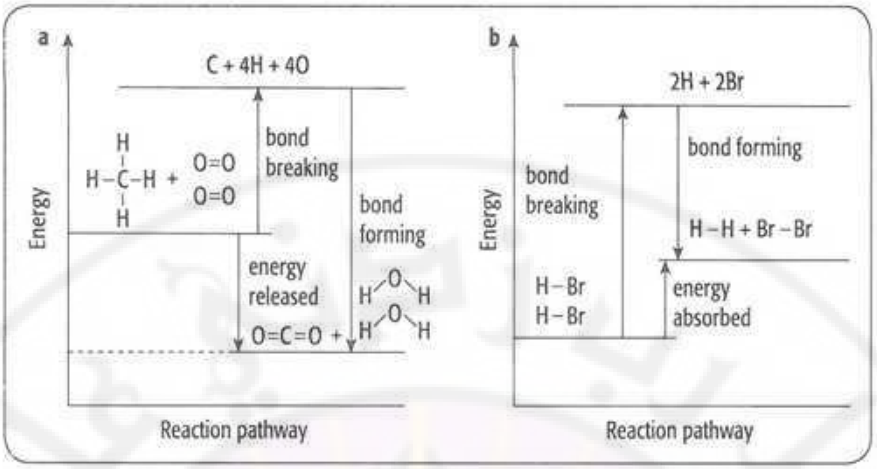
طاقة الرابطة

تدعى كمية الطاقة اللازمة لكسر رابطة تشاركية معينة طاقة تفارق الرابطة. ندعوها أحياناً طاقة الرابطة أو انتالبية الرابطة. إن رمز طاقة الرابطة هو E.نضع نوع الرابطة المكسورة ضمن قوسين بعد الرمز. وعليه فإن E(C-H) تعود إلى طاقة الرابطة لمول من الروابط الأحادية بين ذرات الكربون والهدروجين .

تعود طاقة الرابطة من أجل روابط ثنائية أو ثلاثية إلى مول واحد من روابط ثنائية أو ثلاثية. فيما يلي مثالان لمعادلتين يخصان طاقات الروابط:

$Br_2(g) \rightarrow 2Br(g)$ $\quad E(Br{-}Br) = +193\ kJ\ mol^{-1}$

$O{=}O(g) \rightarrow 2O(g)$ $\quad E(O{=}O) = +498\ kJ\ mol^{-1}$



الشكل 14.6 a مخطط سوية الطاقة يظهر كسر الرابطة وتشكيل الرابطة في احتراق الميتان (ناشر للحرارة).
b مخطط سوية الطاقة يظهر كسر الرابطة وتشكيل الرابطة في تفكك بروميد الهدروجين (ماص للحرارة).

إن قيم طاقات الروابط هي دوماً موجبة لأنها تمثل الروابط عند كسرها.

عندما تتشكل روابط جديدة فإن الطاقة المتحررة تساوي كمية الطاقة الممتصة عند كسر الرابطة من النوع ذاته. وعليه فإن تشكل جزيئات الأكسجين من ذرات الأكسجين يكون:

$2O(g) \longrightarrow O_2(g)$ $\quad E(O=O) = -498 kJ\ mol^{-1}$

طاقة الرابطة الوسطي

تتأثر طاقة الرابطة بالذرات الأخرى في الجزيئة. فالرابطة O-H في الماء لها قيمة تختلف قليلاً عن طاقة الرابطة O-H في الكحول الإيتيلي . في الكحول الإيتيلي يرتبط الأكسجين بذرة كربون وليس بذرة هدروجين أخرى. فالرابطة O-H موجودة في بيئة مختلفة.

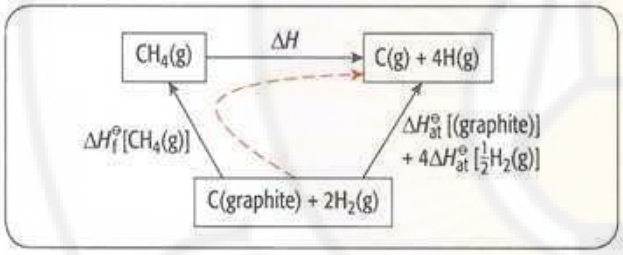
فالروابط المتماثلة في الجزيئات التي لها نوعان أو أكثر من الرابطة تملك طاقات روابط مختلفة عندما نقيسها. يلزم طاقة أكبر لكسر الرابطة الأولى O-H في الماء مما يلزم لكسر الثانية.

لهذه الأسباب نستعمل **طاقة الروابط الوسطية** مأخوذة من عدد من الروابط من النوع نفسه لكن في بيئات مختلفة.

لانستطيع دوماً إيجاد قيمة طاقات الروابط مباشرةً . لذلك يجب أن نستعمل دورة الانتالبية. يمكن إيجاد طاقة الرابطة الوسطى للرابطة C-H في الميتان باستعمال تغيرات الانتالبية لتزيذ الكربون والهدروجين إلى ذرات و باستعمال تغير انتالبية احتراق الميتان أو تشكله.

دورة الانتالبية لحساب طاقة الرابطة الوسطية للرابطة C-H موضح بالشكل 6.15. يمكن باستعمال دورة الانتالبية الموضحة بالشكل 15.6 إيجاد طاقة الرابطة الوسطية للرابطة C-H في الميتان.

وذلك بقسمة قيمة ΔH على المخطط على (4 لأنه توجد أربع روابط C-H في جزيئة الميتان).



الشكل 15.6 دورة الانتالبية لإيجاد طاقة الرابطة الوسطية للرابطة C-H . يمثل الخط المنقط الطريق من مرحلتين.

اختبر معلوماتك

11 استعمل المعلومات في الشكل 15.6 والمعلومات الواردة أدناه لإظهار أن طاقة الرابطة الوسطية للرابطة C-H هي $415.9 kJ\ mol^{-1}$.

$\Delta H_f^\circ[CH_4] = -74.8 kJ\ mol^{-1}$

$\Delta H_{at}^\circ[\frac{1}{2}H_2] = +218 kJ\ mol^{-1}$

$\Delta H_{at}^\circ[C(graphite)] = +716.7 kJ\ mol^{-1}$

حساب تغيرات الانتالبية باستعمال طاقات الروابط

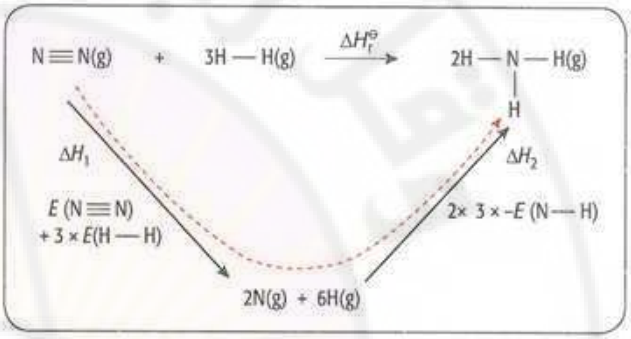
يمكننا استعمال انتالبيات الروابط لحساب تغير انتالبية تفاعل لا

مثلاً التفاعل في طريقة هابر
(انظر الصفحة 142)

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

يعرض الشكل 16.6 دورة الانتالبية لهذا التفاعل
طاقات الروابط ذات الصلة هي :

$$E(N\equiv N) = 945\,kJ\,mol^{-1}$$
$$E(H-H) = 436\,kJ\,mol^{-1}$$
$$E(N-H) = 391\,kJ\,mol^{-1}$$



16.6 دورة الانتالبية لتشكل الأمونيا يمثل الخط المنقط الطريق من مرحلتين.

وقد يكون من الأسهل عرض الحسابات كصفحة موازنة كما يظهر فيما يلي :

روابط مكسورة ΔH_1 (kJ)	روابط منشكلة ΔH_2 (kJ)
$1\times N\equiv N = 1\times 945 = 945$ $3\times H-H = 3\times 436 = 1308$	$6\times N-H = 6\times 391$
total = +2253	total = −2346

لاحظ في هذه الحسابات أنه :

- تنكسر رابطة ثلاثية واحدة في النتروجين
- تنكسر ثلاث روابط أحادية في الهدروجين
- تتشكل ست روابط أحادية N-H في الأمونيا (لأن لكل من جزيئيتي الأمونيا ثلاث روابطN-H)
- قيم كسر الروابط موجبة لأنها ماصة للحرارة . وقيم تشكل الروابط هي سالبة لأنها ناشرة للحرارة.

من دورة الانتالبية في الشكل 16.6

$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

ΔH_r = تغير الانتالبية في كسر الروابط+تغير الانتالبية في تشكل الروابط

$$\Delta H_r = 2253 + (-2346) = -93\,kJ\,mol^{-1}$$

اختبر معلوماتك

12 معادلة احتراق الكحول الإيتيلي هي :

$$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

a أعد كتابة المعادلة لإظهار كل الروابط في المتفاعلات والمنتجات.

b استعمل طاقات الروابط التالية (مقدرة بالواحدة $KJ\,mol^{-1}$) لحساب قيمة تغير الانتالبية المعيارية لهذا التفاعل:

E(C-C)=+347
E(C-H)=+410
E(C-O)=+336
E(O=O)=+496
E(C=O)=+805
E(O-H)=+465

C إن تغير انتالبية الاحتراق المعيارية للكحول الإينيلي هي $-1367.3KJ\,mol^{-1}$
اقترح لماذا تختلف هذه القيمة عن القيمة الناجمة عن استعمال طاقة الروابط.

خلاصة

- عند حصول تفاعل كيميائي. تنتقل الطاقة إلى الوسط المحيط أو منه.
- في التفاعل الناشر للحرارة. تنتقل الحرارة إلى الوسط المحيط ولذلك تكون طاقة منتجات التفاعل أقل من طاقة المواد المتفاعلة. وفي التفاعلات الماصة للحرارة. تمتص الحرارة من الوسط المحيط ولذلك تكون طاقة المنتجات أكبر من طاقة المواد المتفاعلات.
- التغيرات الحرارية في التفاعلات الكيميائية التي تؤدي إلى تسخين أو تبريد تدعى تغيرات الانتالبية(ΔH)
- تغيرات الانتالبية الناشرة للحرارة تظهر بقيم سالبة (-)
- تغيرات الانتالبية الماصة للحارة تظهر بقيم موجبة (+)
- تقارن تغيرات الانتالبية المعيارية تحت الشروط المعيارية من الضغط. 10^5 Pa (100 kPa)
- ودرجة الحرارة .298 K (25 °C)
- يمكن حساب تغير الانتالبية تجريبياً باستعمال العلاقة:
- الطاقة الحرارية = كتلة السائل × السعة الحرارية النوعية × تغير درجة الحرارة

$$q = mc\Delta T$$

- تغير انتالبية التشكل المعيارية (ΔH_f^θ) هو تغير الانتالبية عندما يتشكل مول واحد من مادة من مركب ابتداءً من عناصره تحت الشروط المعيارية.
- تغير انتالبية الاحتراق المعيارية (ΔH_c^θ) هو تغير الانتالبية عندما يحترق مول واحد من مادة في زيادة من الاكسجين تحت الشروط المعيارية
- تغير انتالبية التذرذ المعيارية (ΔH_{at}^θ) هو تغير الانتالبية عندما يتشكل مول واحد من ذرات غازية من العنصر في حالته المعيارية تحت شروط معيارية.
- تغيرات انتالبية الاماهة والذوبان المعيارية يمكن تعريفها بدلالة تفاعل مول واحد من مركب معين بشكل تام.
- تغير انتالبية التعديل المعيارية يمكن تعريفه بدلالة تشكل مول واحد من الماء عندما تتفاعل أيونات الهدروجين مع أيونات الهدوركسيل
- ينص قانون هس أن تغير الانتالبية الكلي من أجل تفاعل ما يكون مستقلاً عن الطريق الذي يسلكه التفاعل.
- يمكن استعمال قانون هس لحساب تغيرات الانتالبية لتفاعل لايحدث بشكل مباشر أو لايمكن ايجاده بالتجربة.
- يمكن استعمال قانون هس لحساب تغيرات الانتالبية لتفاعل باستعمال تغيرات انتالبية التشكل للمتفاعلات والمنتجات.
- يمكن استعمال قانون هس لحساب تغير انتالبية التشكل لمركب باستعمال تغيرات انتالبية الاحتراق للمتفاعلات والمنتجات.
- كسر الروابط ماص للحرارة. وتشكيل الروابط ناشر للحرارة.
- طاقة الرابطة هي قياس للطاقة اللازمة لكسر رابطة تشاركية.
- تستعمل غالبا طاقة الرابطة الوسطية لأن قوة الرابطة بين نوعين معينين من الذرات تختلف بعض الشيء في المركبات المختلفة.
- يمكن استعمال قانون هس لحساب تغير انتالبية تفاعل باستعمال طاقة الرابطة الوسطية للمتفاعلات والمنتجات.

أسئلة نهاية الفصل

1. يتفكك نترات النحاس (II) بالتسخين. التفاعل ماص للحرارة

$$2Cu(NO_3)_2(s) \rightarrow 2CuO(s) + 4NO_2(g) + O_2(g)$$

ب. ارسم مخطط مستويات الانتالبية (مخطط سيماء التفاعل) لهذا التفاعل

ج. ارسم مخطط دورة الانتالبية لحساب تغير الانتالبية المعياري لهذا التفاعل. مستعملاً تغيرات انتالبية التشكل

د. احسب تغير انتالبية هذا التفاعل مستعملاً تغيرات انتالبية التشكل التالية:

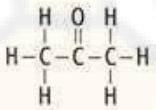
$\Delta H_f^{\ominus}[Cu(NO_3)_2(s)] = -302.9\,kJ\,mol^{-1}$
$\Delta H_f^{\ominus}[CuO(s)] = -157.3\,kJ\,mol^{-1}$
$\Delta H_f^{\ominus}[NO_2(g)] = +33.2\,kJ\,mol^{-1}$

ه. كبريتات النحاس(II) ذوابة في الماء. حلّ طالب 25.0 غ من كبريتات النحاس(II) في $100\,cm^3$ من الماء في كأس من البوليستيرين مع التحريك طيلة الوقت. انخفضت درجة حرارة الماء بمقدار 2.9

i. احسب تغير انتالبية الذوبان لكبريتات النحاس.(II)
(السعة الحرارية النوعية للماء هي $4.18\,Jg^{-1}{}^{\circ}C^{-1}$. الكتلة المولية النسبية لكبريتات النحاس $249.7\,(gmol^{-1})$

ii. اقترح مصدر واحد للخطأ في هذه التجربة واشرح كيف يؤثر الخطأ في النتائج

2. البروبانون هو سائل له البنية التالية:



معادلة الاحتراق الكامل للبروبانون هي:

$$CH_3COCH_3(l) + 4O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

أ. استخدم طاقات الروابط التالية (مقدرة بـ $KJmol^{-1}$) لحساب تغير الانتالبية المعيارية لهذا التفاعل

$E(C-C) = +347$
$E(C-H) = +413$
$E(O=O) = +496$
$E(C=O) = +805$
$E(O-H) = +465$

ب. اقترح لماذا تكون الدقة أعلى باستعمال طاقات روابط لبست طاقة الروابط الوسطية في هذا الحساب.

ج. تغير انتالبية الاحتراق المعيارية للبروبانون هي $-1816.5\,kJ\,mol^{-1}$ اقترح لماذا تختلف هذه القيمة عن القيمة التي يحصل عليها باستعمال طاقات الروابط

د. تغير انتالبية التشكل المعيارية للبروبانون هو $-248\,kJ\,mol^{-1}$

i. عرف الحد تغير انتالبية التشكل المعيارية

ii. اكتب المعادلة التي تصف تغير انتالبية التشكل المعيارية للبروبانون.

iii. فسر لماذا لايمكن ايجاد تغير انتالبية التشكل للبروبانون بتجربة وحيدة

3. يحرق $240\,cm^3$ من الايتان (C_2H_6) بطريقة محكمة. أدى ذلك إلى رفع درجة حرارة $100\,cm^3$ من الماء مقدار $33.5\,^{\circ}C$ (السعة الحرارية النوعية للماء $4.18\,Jg^{-1}\,k^{-1}$. مول واحد من جزيئات الغاز يشغل حجماً مقداره $24.0\,dm^3$ في درجة حرارة وضغط الغرفة (r.t.p)

أ. ماهو عدد مولات الايتان التي حرقت؟

ب. احسب مقدار التغير الحراري في التجربة.

ج. احسب تغير انتالبية الاحتراق المولية للايتان. كماهي مقاسة في هذه التجربة.

د. استعمل القيم ادناه لحساب تغير الانتالبية المولية المعيارية للاحتراق التام للايتان.

$\Delta H_f^{\circ}(CO_2) = -394\,kJ\,mol^{-1}$
$\Delta H_f^{\circ}(H_2O) = -286\,kJ\,mol^{-1}$
$\Delta H_f^{\circ}(C_2H_6) = -85\,kJ\,mol^{-1}$

ه. اعط أسباباً محتملة للاختلاف بين النتيجتين.

4. أ. عرف تغير انتالبية الاحتراق المعيارية.

ب. عندما يحرق الفسفور الأحمر بالاكسجين يكون تغير الانتالبية $-2967\,kJ\,mol^{-1}$ ومن أجل الفسفور الأبيض يكون تغير الانتالبية يكون $-2984\,kJ\,mol^{-1}$ التفاعل الحاصل للفسفور من أجل كلا الشكلين للفسفور:

$$P_4(s) + 5O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s)$$

i. استعمل هذه المعلومات لحساب تغير انتالبية التحول: P_4(أبيض) ⟶ P_4(أحمر)

ii. مثل هذه التغيرات على مخطط سيماء الانتالبية

5. أ. عرف تغير انتالبية التشكل المعيارية

ب. احسب تغير انتالبية التشكل المعيارية للميتان من تغيرات انتالبيات الاحتراق المعيارية التالية:

carbon = $-394\,kJ\,mol^{-1}$
hydrogen = $-286\,kJ\,mol^{-1}$
methane = $-891\,kJ\,mol^{-1}$

ج. احسب تغير انتالبية الاحتراق المعيارية للميتان باستعمال طاقة الروابط التالية:

$E(C{-}H) = +412\,kJ\,mol^{-1}$
$E(O{=}O) = +496\,kJ\,mol^{-1}$
$E(C{=}O) = +805\,kJ\,mol^{-1}$
$E(O{-}H) = +463\,kJ\,mol^{-1}$

6. أ. عرف انتالبية الرابطة الوسطية

ب. استعمل انتالبية الرابطة الوسطية التالية لحساب قيمة تغيرات الانتالبية للتفاعل:

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$$

$E(H{-}H) = +436\,kJ\,mol^{-1}$
$E(I{-}I) = +151\,kJ\,mol^{-1}$
$E(H{-}I) = +299\,kJ\,mol^{-1}$

ج. مثل هذه التغيرات على مخطط سيماء الانتالبية

7. أ. عرف تغير انتالبية الذوبان

ب. بإعطاء تغير الانتالبية ΔH_1 و ΔH_2 الواردة أدناه.

أنشىء دورة هس التي تمكنك من ايجاد تغير الانتالبية ΔH_t للتفاعل:

$$MgCl_2(s) + 6H_2O(l) \rightarrow MgCl_2.6H_2O(s) \qquad \Delta H_t$$

$$MgCl_2(s) + aq \rightarrow MgCl_2(aq) \qquad \Delta H_1$$

$$MgCl_2.6H_2O(s) + aq \rightarrow MgCl_2(aq) \qquad \Delta H_2$$

8. أ. عرف تغير انتالبية التفاعل المعيارية

ب. بإعطاء تغير الانتالبية ΔH_1 و ΔH_2 الواردة أدناه.

أنشىء دورة هس التي تمكنك من ايجاد تغير الانتالبية ΔH_t للتفاعل:

$$MgCO_3(s) \rightarrow MgO(s) + CO_2(g) \qquad \Delta H_t$$

$$MgCO_3(s) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l) \qquad \Delta H_1$$

$$MgO(s) + 2HCl(aq) \rightarrow H_2O(l) + MgCl_2(aq) \qquad \Delta H_2$$

9. في احدى التجارب استعمل مصباح كحولي لتسخين $250\,cm^3$ من الماء بحرق الميتانول(CH_3OH)

(A_r values: C = 12.0, H = 1.0, O = 16.0; specific heat capacity of water = $4.18\,J\,g^{-1}\,°C^{-1}$)

النتائج:

درجة حرارة الماء البدائية = 20.0 °C

الكتلة البدائية للمصباح + الوقود= 248.8 g

درجة حرارة الماء النهائية= 43.5 °C

الكتلة النهائية للمصباح + الوقود = 245.9 g

أ. ماهو مقدار الطاقة التي انتقلت إلى الماء مقدرةً بالجول؟

ب. ماهو عدد مولات الوقود الذي احترق؟

ج. احسب من هذه النتائج قيمة تجريبية لتغير انتالبية الاحتراق للميتانول

د. اقترح ثلاثة أسباب لماذا جوابك أصغر كثيراً من انتالبية احتراق الميتانول المعيارية المقبولة

7 تفاعلات الريدوكس (أكسدة/إرجاع) والتحلل الكهربائي

الحصيلة التعليمية

يفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- وصف وتفسير عمليات الأكسدة والإرجاع بدلالة انتقال الالكترون و/أو تغيرات رقم الأكسدة (حال الأكسدة).
- تفسير العمليات الصناعية، بما في ذلك تفاعلات المسرى في:
  - التحلل الكهربائي لمحلول ملحي باستعمال خلية حجاب.
  - استخلاص الألمنيوم من أكسيد الألمنيوم المصهور/ مزيج الكريوليت.
  - تنقية النحاس كهربائياً.

1.7 ما هو تفاعل الأكسدة/الإرجاع؟

تعرف الأكسدة ببساطة بانها اكتساب عنصر للأكسجين. مثلاً، عندما يتفاعل المغنيزيوم مع الأكسجين، يتحد المغنيزيوم مع الأكسجين لتشكيل أكسيد المغنيزيوم . ويكون المغنيزيوم قد تأكسد .

$$2Mg(s) + O_2(g) \rightarrow 2MgO(S)$$



الشكل 1.7 يحدث تفاعل أكسدة/إرجاع عند احتراق الوقود في صاروخ مكوك الفضاء.

ويعرف الإرجاع ببساطة بأنه فقد الاكسجين. عندما يتفاعل أكسيد النحاس (II) مع الهدروجين. معادلة التفاعل هي:

$$CuO(s) + H_2(g) \rightarrow Cu(s) + H_2O(l)$$

يفقد أكسيد النحاس (II) أكسجينه . ويكون أكسيد النحاس (II) قد أرجع.

لكن إذا أمعنا النظر في معادلة تفاعل أكسيد النحاس/ هدروجين. نجد أن عملية أكسدة تحدث ايضاً. فالهدروجين يكتسب أكسجين ليشكل ماءً. ويكون الهدروجين قد تأكسد. نرى أن عملية الأكسدة وعملية الإرجاع قد حدثتا معاً.

الأكسدة والإرجاع تحدثان معاً **دوماً**. ندعو التفاعلات التي يحدث فيها ذلك **تفاعلات أكسدة/إرجاع**. وهي تفاعلات مهمة جداً.

فمثلاً، أحد تفاعلات الأكسدة والإرجاع - التركيب الضوئي- يزود كامل كوكب الأرض بالغذاء. ومثال آخر - التنفس - يبقينا أحياء. كلاهما تفاعلات أكسدة/إرجاع.

يمكننا أيضاً أن نعرف الإرجاع بأنه اضافة هدروجين إلى مركب. والأكسدة بأنه انتزاع هدروجين من مركب. يلاحظ هذا غالباً في تفاعلات المركبات العضوية (انظر الصفحة 233).

توجد طريقتان أخريان لمعرفة ما إذا كانت مادة قد تأكسدت أو أرجعت في تفاعل كيميائي:

- انتقال الكترون .
- تغيرات في رقم الأكسدة

للحقيقة

تفاعلات الأكسدة والإرجاع يمكن أن تكون مكلفة جداً. عملية الصدأ هي تفاعل أكسدة الذي يتلف نحو 20% من الحديد والفولاذ كل عام . الصدأ هو أكسيد الحديد (III) المميه. يتشكل هذا عندما يتفاعل الحديد مع الأكسجين بوجود الماء.

اختبر معلوماتك

a .1 . في المعادلات التالية. عين أي المواد المتفاعلة قد تأكسد :

$PbO+H_2 \rightarrow Pb+H_2O$

$CO+Ag_2O \rightarrow 2Ag+CO_2$

$2MgO+C \rightarrow 2Mg+CO_2$

b . في كل من المعادلات التالية. عين أي المواد المتفاعلة قد أرجع :

$5CO+I_2O_5 \rightarrow 5CO_2+I_2$

$2H_2S+SO_2 \rightarrow 3S+2H_2O$

$CH_2=CH_2+H_2 \rightarrow CH_3CH_3$

2.7 تفاعلات الأكسدة/الإرجاع وانتقال الإلكترونات

أنصاف المعادلات.

يمكن أن نوسع تعريفنا ليشمل التفاعلات الحاوية أيونات.

الأكسدة هي فقدان الإلكترونات

الارجاع هو كسب الإلكترونات

فالأكسدة هي خسارة في حين أن الإرجاع هو ربح للاكترونات.

يمكنك الاعتماد على التشابه المتعمد في أحرف الكلمتين الأولى والثانية ليساعدك على عدم نسيان تعريفي الأكسدة والإرجاع.

يتفاعل الصوديوم مع الكلور ليشكل المركب الأيوني كلوريد الصوديوم .

$2Na(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2NaCl(s)$

يمكننا قسمة هذا التفاعل إلى معادلتين منفصلتين. تظهر الأولى الأكسدة وتظهر الثانية الإرجاع .

ندعو كلاً منهما نصف معادلة

عندما يتفاعل الصوديوم مع الكلور

• تفقد كل ذرة صوديوم الكترون واحد من الطبقة الإلكترونية السطحية. الأكسدة هي فقد الكترون. أي ان ذرات الصوديوم قد تأكسدت.

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

يظهر نصف المعادلة أن الصوديوم تأكسد . يقبل ايضاً أن تكتب نصف المعادلة على الشكل:

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

• تكتسب كل ذرة كلور الكتروناً واحداً كي تكمل طبقتها الإلكترونية السطحية . الإرجاع هو أكتساب إلكترونات. أي ان ذرات الكلور قد ارجعت .

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

يظهر نصف المعادلة أن الكلور قد أرجع . يوجد ذرتان من الكلور في جزيئة الكلور. لذلك يكتسب الكترونان أثنان.

في مثال آخر يتفاعل الحديد مع أيونات النحاس(II). Cu^{2+} في المحلول ليتشكل أيونات الحديد (II) . Fe^{2+} . والنحاس.

$Fe(s)+Cu^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq)+Cu(s)$

• تفقد كل ذرة حديد الكترونين لتشكل الأيون Fe^{2+} . ذرات الحديد قد تأكسدت .

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

من المقبول أيضاً كتابة نصف المعادلة على الشكل :

$Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$

• كل أيون من النحاس (II) يكتسب الكترونين . أيونات النحاس قد ارجعت .

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

موازنة أنصاف المعادلات

يمكننا بناء معادلة أيونية موازنة من نصفي معادلة بموازنة عدد الإلكترونات المفقودة والمكتسبة ومن ثم الجمع بين نصفي المعادلتين. عدد الإلكترونات المفقودة والمكتسبة في تفاعل أكسدة/إرجاع يجب أن يكون متساوياً.

أمثلة محلولة

1 أنشئ المعادلة الأيونية الموازنة في التفاعل بين النيكل و أيونات الحديد (III) . Fe^{3+} . من أنصاف المعادلات التالية:

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

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

كل ذرة نيكل تخسر الكترونين عندما تتأكسد .كل أيون Fe^{3+} يكتسب الكترون واحد عندما يرجع.

وعليه نحتاج ايونين اثنين من Fe^{3+} لاكتساب الالكترونين اللذين خسرهما عند تشكل الأيون Ni^{2+} .

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

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

المعادلة الأيونية الموازنة هي :

$$Ni(s) + 2Fe^{3+}(aq) \rightarrow Ni^{2+}(aq) + Fe^{2+}(aq)$$

لاحظ كيف حذفت الإلكترونات من المعادلة .

2 انشئ المعادلة الأيونية الموازنة من أجل تفاعل أيون اليود (I^-) مع أيون المنغنيز (VII)(MnO_4^-) بوجود أيونات الهدروجين (H^+) . لمساعدتك استعمل نصفي المعادلة التاليين :

$$2I^-(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2e^- \quad (i)$$

$$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l) \quad (ii)$$

عندما يتأكسد أيونان من اليود. يفقدان الكترونين. كل أيون من MnO_4^- يكتسب خمسة إلكترونات عندما يرجع .

وعليه يجب أن نضرب المعادلة i بـــــ 5 والمعادلة ii بـــــ 2 حتى نوازن بين اعداد الإلكترونات .

$$10I^-(aq)\ 5 \rightarrow I_2(aq) + 10e^-$$

$$2MnO_4^-(aq) + 16H^+(aq) + 10e^- \rightarrow$$

$$2Mn^{2+}(aq) + 8H_2O(l)$$

المعادلة الأيونية الموازنة هي:

$$2MnO_4^-(aq) + 10I^-(aq) + 16H^+(aq) \rightarrow$$

$$2Mn^{2+}(aq) + 5I_2(aq) + 8H_2O$$

اختبر معلوماتك

2 a أكتب نصفي معادلة للتفاعلات التالية . من أجل كل نصف معادلة بين إذا ما كان يحدث أكسدة أم إرجاع:

$$Cl_2 + 2I^- \rightarrow I_2 + 2Cl^-$$

$$2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$$

$$4Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$$

b يتفاعل معدن الزنك مع أيونات IO_3^- في محلول حمضي. اكتب معادلة أيونية موازنة لهذا التفاعل. باستعمال نصفي المعادلة أدناه :

$$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow I_2 + 6H_2O$$

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

3.7 أرقام الأكسدة

ماهي أرقام الأكسدة؟

يمكننا أن نوسع أكثر تعريفنا ليشمل الأكسدة والارجاع في التفاعلات التي تتضمن مركبات تشاركية. ننجز ذلك باستعمال أرقام الأكسدة (**أرقام الأكسدة** تدعى أيضاً **حالات الأكسدة**). رقم الأكسدة هو رقم يعطى لكل ذرة أو أيون في مركب يبين لنا درجة أكسدته. يمكن لرقم الأكسدة أن يكون موجباً أو سالباً أو صفراً. يجب أن تضاف الاشارات (+) أو (-) أيضاً.

الرقم الموجب الأكبر للأكسدة يعني أن الذرة أو الأيون هي أكثر تأكسداً. الرقم السالب الأكبر للأكسدة يعني أن الذرة أو الأيون هي أكثر ارجاعاً .

قواعد رقم الأكسدة

يمكننا إيجاد رقم الأكسدة لأي ذرة أو أيون باستعمال قواعد رقم الأكسدة. من المهم أن نلاحظ أن رقم الأكسدة يعود إلى ذرة منفردة في مركب.

1 رقم الأكسدة لأي عنصر حر غير مرتبط هو الصفر.

مثلاً . رقم الأكسدة لكل ذرة في S_8 . Cl_2 . Zn يساوي صفراً .

2 في المركبات العديد من الذرات أو الأيونات لها أرقام أكسدة ثابتة .

عناصر الفصيلة I هي دوماً 1+

عناصر الفصيلة II هي دوماً 2+



الشكل 7-2 هذا جزء من جسم سفينة. مصنوع من الحديد موقى بقضبان من معدن المغنيزيوم. تتأكسد ذرات المغنيزيوم (رقم الأكسدة =0) إلى أيونات المغنيزيوم Mg^{2+} (رقم الأكسدة = 2+) مفضلة على تحول ذرات الحديد إلى Fe^{3+} . يدعى هذا الوقاية بالتضحية.

الهدروجين هو 1+ (ماعدا الهدريدات المعدنية مثل NaH يكون 1-) .

الأكسجين هو 2- (ماعدا فوق الأكاسيد حيث يكون 1- وفي F_2O حيث يكون 2+).

3 رقم أكسدة عنصر في أيون أحادي الذرة يساوي دوماً الشحنة. فمثلاً Cl^- هو 1- . Al^{3+} هو 3+

4 مجموع أرقام الأكسدة في مركب يساوي الصفر.

5 مجموع أرقام الأكسدة في أيون يساوي شحنة الأيون.

6 في مركب أو في أيون. يعطى العنصر الأكثر كهرسلبية رقم الأكسدة السالب.

تطبيق قواعد رقم الأكسدة

في الأمثلة التالية سنستخدم رقم الأكسدة

مركبات معدن مع لا معدن

المعدن له دوماً رقم الأكسدة الموجب. واللامعدن له رقم الأكسدة السالب. مثلاً في أكسيد الصوديوم Na_2O . Na = 1+ و O = 2- .

إذا كنا لا نعلم رقم الأكسدة لإحدى الذرات. يمكننا التوصل اليه باستعمال أرقام الأكسدة الثابتة في القاعدة 2 فمثلاً في سلفيد الصوديوم:

رقم الأكسدة لكل ذرة صوديوم Na=1+

من أجل ذرتين من الصوديوم = 2+

Na_2S ليس له شحنة إجمالية .وعليه فإن مجموع أرقام الأكسدة هو صفر (القاعدة 4)

رقم أكسدة الكبريت =2-

مركبات لا معدن مع لا معدن

في المركبات التي تحوي لا معدنين مختلفين. تعتمد إشارة رقم الأكسدة على كهرسلبية كل ذرة (انظر الصفحة 62). يأخذ العنصر الأكثر كهرسلبية الإشارة السالبة (القاعدة6).

ثنائي أكسيد الكبريت ، SO_2

رقم أكسدة كل ذرة أكسجين هو 2-

من أجل ذرتين من الأكسجين 2×(2-)=4-

SO_2 ليس له شحنة . لذلك رقم الأكسدة الكلي هو صفر (القاعدة 4).

رقم أكسدة الكبريت S هو 4+

ثلاثي كلور اليود ICl_3

الكلور أكثر كهرسلبية من اليود. لذلك الكلور هو سالب (-) واليود موجب (+).

رقم أكسدة كل ذرة كلور هو 1- .

من أجل ثلاث ذرات كلور 3-=(1-)×3

ICl_3 ليس له شحنة . لذلك مجموع أرقام الأكسدة يساوي صفر (القاعدة 4)

رقم أكسدة اليود I هو 3+

الهيدرازين N_2H_4

النتروجين هو أكثر كهرسلبية من الهدروجين . وعليه فإن النتروجين (-) والهدروجين (+).

رقم أكسدة كل ذرة هدروجين هو 1+ (القاعدة 2)

رقم أكسدة اربع ذرات هدروجين هو 4+=(1+)×4

N_2H_4 ليس له شحنة. وعليه فإن مجموع أرقام الأكسدة يساوي الصفر (القاعدة 4).

رقم أكسدة ذرتان من النتروجين = 4-

رقم أكسدة كل ذرة نتروجين = 2-

المركبات الأيونية

المركبات الأيونية هي أيونات مكونة من ذرتين مختلفتين أو أكثر. مثال ذلك أيون الكبريتات. SO_4^{2-} وأيون النترات NO_3^-. نستعمل القاعدة 5 لمعرفة رقم الأكسدة الذي نجهله.

النترات NO_3^-.

رقم أكسدة كل ذرة اكسجين هو 2-

من أجل ثلاث ذرات اكسجين 3×(2-) = 6-

NO_3^- له شحنة 1- . وعليه فإن مجموع أرقام أكسدة O + N يساوي 1- (القاعدة 5).

رقم أكسدة ذرة N واحدة + رقم أكسدة ثلاث ذرات أكسجين (6-) = 1-

رقم أكسدة N = 5+

اختبر معلوماتك

3. عيّن رقم الأكسدة للذرات المكتوبة بخط ثخين في المركبات والأيونات التالية:

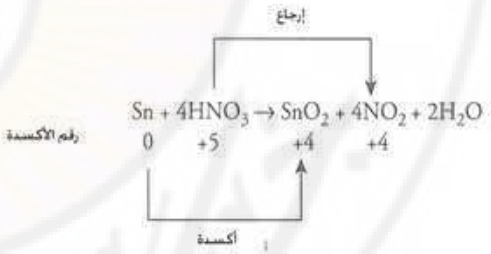
P_2O_5	e. NH_3
SO_4^{2-}	f. ClO_2^-
H_2S	g. $CaCO_3$
Al_2O_6	

الأكسدة والإرجاع ورقم الأكسدة

يمكننا تعيين الأكسدة والإرجاع بدلالة تغيرات رقم الأكسدة لذرات معينة اثناء التفاعل.

الأكسدة هي ازدياد رقم الأكسدة. الإرجاع هو نقصان رقم الأكسدة.

مثلاً، عندما يتفاعل القصدير مع حمض الآزوت. يتغير رقم الأكسدة لكل من ذرات القصدير والنتروجين كما هو موضح أدناه.





الشكل 3.7 يتفاعل النحاس مع نترات الفضة لتشكيل فضة ونترات النحاس (II) . رقم أكسدة كل ذرة نحاس ازداد بمقدار 2 ورقم أكسدة كل أيون فضة نقص بمقدار 1 .

ازداد رقم أكسدة كل ذرة قصدير بمقدار 4+ = القصدير قد تأكسد.

و نقص رقم أكسدة كل ذرة نتروجين بمقدار 1-: النتروجين قد أرجع.

رقم أكسدة كل ذرة اكسجين لم يتغير عن القيمة 2-. ورقم الأكسدة لكل ذرة هدروجين لم يتغير عن القيمة 1+. فالأكسجين والهدروجين لم يتأكسدا ولم يرجعا.

في هذا التفاعل حمض الآزوت يقوم بدور **عامل مؤكسد**:

- العوامل المؤكسدة تزيد رقم الأكسدة لذرة أخرى
- يتناقص رقم الأكسدة لإحدى ذرات العامل المؤكسد
- العامل المؤكسد هو المادة التي تخضع للإرجاع - تكتسب إلكترونات.

في هذا التفاعل يقوم القصدير بدور **عميل مرجع**:

- العوامل المرجعة تنقص رقم الأكسدة لذرة أخرى
- يزداد رقم الأكسدة لإحدى ذرات العميل المرجع
- العميل المرجع هو المادة التي تخضع للأكسدة - تفقد إلكترونات.

اختبر معلوماتك

4. a استنتج رقم الأكسدة للذرات او الأيونات المكتوبة بخط ثخين في المعادلات التالية :

في كل حال اذكر هل حصل أكسدة أم إرجاع.

i $2I^- + Br_2 \rightarrow I_2 + 2Br^-$

ii $(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2 + 4H_2O + Cr_2O_3$

iii $As_2O_3 + 2I_2 + 2H_2O \rightarrow As_2O_5 + 2H^+ + 4I^-$

iv $2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2MnCl_2 + 2KCl + 5Cl_2 + 8H_2O$

b عين العميل المرجع في كل من المعادلات اعلاه .

تسمية المركبات

نستعمل أحياناً الأرقام الرومانية بين قوسين كي نسمي المركبات. نستعمل هذه الأسماء التصنيفية للتفريق بين مركبات مختلفة مشكلة من العناصر نفسها. فمثلاً، يوجد نوعان من كلوريد الحديد. نظهر الفرق بتسميتها كلوريد الحديد (II) وكلوريد الحديد (III). الأرقام بين قوسين هي أرقام أكسدة الحديد.

• في كلوريد الحديد (II) ن رقم أكسدة الجديد هو 2+. المركب يحوي أيونات الحديد Fe^{2+} . الصيغة هي $FeCl_2$

• في كلوريد الحديد (III). رقم أكسدة الحديد هي 3+. المركب يحوي أيونات الحديد Fe^{3+}. الصيغة هي $FeCl_3$. يمكن أيضاً أن نستعمل أرقام الأكسدة للتفريق بين ذرات لا معدنية في الجزيئات والأيونات .

أكاسيد النتروجين

يوجد عدة أكاسيد للنتروجين تشمل N_2O ،NO ،NO_2. يمكن أن نميز بينها حسب رقم الأكسدة لذرات النتروجين .(رقم أكسدة الأكسجين هي عموماً 2-) .

• رقم أكسدة N في N_2O هو 1+ فهذا المركب هو أكسيد النتروجين (I)

• رقم أكسدة N في NO هو 2+. فهذا المركب هو أكسيد النتروجين (II) .

• رقم أكسدة N في NO_2 هو 4+. فهذا المركب هو أكسيد النتروجين (IV) .

أيونات النترات

يمكن أن يشكل الصوديوم والنتروجين والأكسجين مركبين مختلفين $Na^+NO_2^-$ و $Na^+NO_3^-$ (الشكل 4.7). رقم أكسدة الصوديوم هو 1+ ورقم أكسدة الأكسجين هو 2-. وعليه فإن رقم أكسدة النتروجين هو الذي يتغيّر.

• رقم أكسدة N في الأيون NO_2^- هو 3+ وعليه فإن $NaNO_2$ هو نترات (III)الصوديوم.

• رقم أكسدة N في الأيون NO_3^- هو 5+ وعليه فإن $NaNO_3$ هو نترات (V) الصوديوم.

لاحظ أن رقم الأكسدة يأتي بعد الأيون العائد إليه .

الأيونات الحاوية اكسجين وعنصر آخر تنتهي بـ (ات). فمثلاً الأيونات الحاوية كلور واكسجين هي كلورات والأيونات الحاوية كبريت واكسجين هي كبريتات .

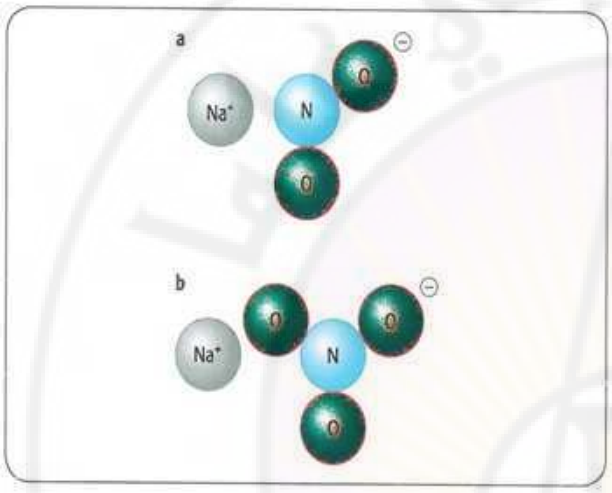
اسماء الحموض اللاعضوية الحاوية اكسجين تنتهي بـ (يك). الرقم الروماني يأتي مباشرة بعد الأيون الحاوي اكسجين وعنصر آخر.

• H_3PO_3 هو حمض الفوسفوريك (III) لأن رقم أكسدة الفوسفور هو 3+

• $HClO_4$ هو حمض الكلوريك (VII) لأن رقم أكسدة الكلور هو 7+

للحقيقة

استعمال الأرقام الرومانية لتسمية مركبات يدعى تسمية ستوك. الكيميائي الالماني الفردستوك أول من اقترح ذلك في عام 1919. وهو في نظامه الأصلي لم يستعمل الأرقام الرومانية. مثلاً أسمى كلوريد الحديد (II). كلوريد الحديد (2).



الشكل 4.7 a وحدة صيغة واحدة لنترات (III) الصوديوم . b وحدة صيغة واحدة لنترات (V) الصوديوم .

للحقيقة

تسمى أملاح الحموض الشائعة غالباً بدون أن تشمل رقم الأكسدة للأيون اللامعدني. مثلاً $Mg(NO_3)_2$ هو نترات المغنيزيوم وليس نترات (V) المغنيزيوم وكذلك K_2SO_4 هو كبريتات البوتاسيوم وليس كبريتات (VI) البوتاسيوم. لاحظ أيضاً أننا لا نعين رقم الأكسدة للمعدن إذا كان له حالة تأكسد واحدة فقط.

اختبر معلوماتك

5. أعط الأسماء النظامية الكاملة لمايلي:

a Na_2SO_3	e $FeSO_4$
b Na_2SO_4	f Cu_2O
c $Fe(NO_3)_2$	g H_2SO_3
d $Fe(NO_3)_3$	h Mn_2O_7

من الاسم إلى الصيغة

يمكنك أن تجد الصيغة لمركب من اسمه.

أمثلة محلولة

3 كل وحدة صيغة من كلورات (V) الصوديوم تحوي أيون صوديوم واحد. ماهي صيغة كلورات (V) الصوديوم ؟

من المعلوم أن:

للصوديوم رقم أكسدة 1+

للأكسجين رقم أكسدة 2-

رقم الأكسدة للكلور 5+

أيون الكلورات (V) لها شحنة 1-

(حتى توازن الشحنة 1+ للصوديوم). يمكننا أن نجد صيغة أيون الكلورات (V). من أرقام الأكسدة للأكسجين والكلور (ليكن عدد ذرات الأكسجين n):

$$\text{رقم أكسدة } (Cl) + \text{رقم أكسدة } (O) = -1$$

$$+5 \qquad n\times(-2) \qquad -1$$

$$n=3$$

وعليه فإن أيون الكلورات هو ClO_3^- وكلورات (V) الصوديوم هو $NaClO_3$

اختبر معلوماتك

6 ماهي صيغ مايلي:

كلورات (I) الصوديوم .

أكسيد الحديد (III)

نترات (III) البوتاسيوم.

كلوريد الفسفور (III) .

موازنة المعادلات الكيميائية باستعمال أرقام الأكسدة

يمكننا استعمال أرقام الأكسدة لموازنة المعادلات التي تشمل تفاعلات أكسدة/إرجاع. هذه الطريقة مفيدة بشكل خاص عندما تشمل أيونات مركبات مثل النترات (V) أو المنغنات (VII).

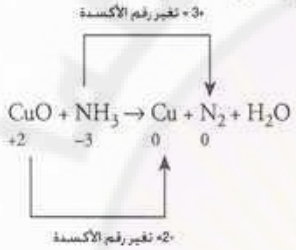
أمثلة محلولة

4 يتفاعل أكسيد النحاس (II) (CuO) مع الأمونيا (NH_3) ليشكل نحاس ونتروجين (N2) وماء .

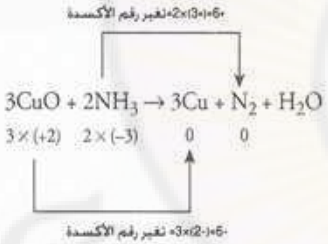
خطوة 1 : اكتب المعادلة غير الموازنة و عيّن الذرات التي تغير رقم اكسدتها .(تظهر هنا باللون الأحمر).

$$\overset{+2\ -2}{CuO} + \overset{-3\ +1}{NH_3} \rightarrow \overset{0}{Cu} + \overset{0}{N_2} + \overset{+1\ -2}{H_2O}$$

خطوة 2 : استنتج تغيرات أرقام الأكسدة



خطوة 3 : وازن تغيرات أرقام الأكسدة



إن تغير رقم الأكسدة للنحاس هو 2- وللنتروجين 3+. لموازنة تغيرات رقم الأكسدة. نحتاج إلى ضرب النحاس بالرقم 3 والنتروجين في الأمونيا بالرقم 2.

فيوازن بذلك تغير ارقام الأكسدة الكلي (6+ و 6-) .

لاحظ أننا لا نضرب N_2 بالرقم 2 لأنه توجد ذرتان من النتروجين.

عندما تثبت هذه النسب يجب أن لا تقوم بتغييرها .

خطوة 4: وازن الذرات

يوجد 6 ذرات هدروجين في $2NH_3$ في الجهة اليسرى. وهذه متوازنة مع ست ذرات على اليمين ($3H_2O$).هذا يوازن أيضاً عدد ذرات الأكسجين . المعادلة النهائية هي :

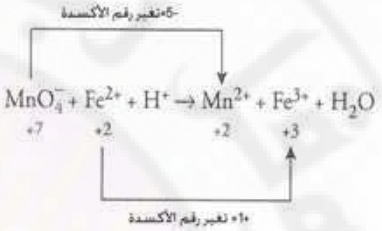
$$3CuO+2NH_3 \rightarrow 3Cu + N_2 + 3H_2O$$

5 تتفاعل أيونات المنغنات (VII) (MnO_4^-) مع أيونات الحديد Fe^{2+} في وسط حمضي (H^+) لتشكل أيونات Mn^{2+} و Fe^{3+} والماء .

خطوة 1 : أكتب المعادلة غير الموازنة وعين الذرات التي يتغير رقم أكسدتها :

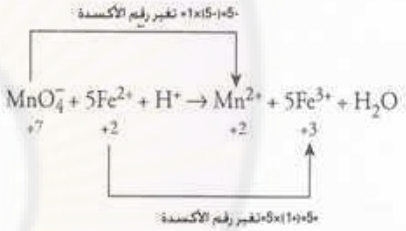
$$\overset{+7\ -2}{MnO_4^-} + \overset{+2}{Fe^{2+}} + \overset{+1}{H^+} \rightarrow \overset{+2}{Mn^{2+}} + \overset{+3}{Fe^{3+}} + \overset{+1\ -2}{H_2O}$$

خطوة 2 : استنتج تغيرات أرقام الأكسدة :



$$MnO_4^- + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+} + H_2O$$
$$+7 \quad +2 \quad +2 \quad +3$$

خطوة 3 : وازن تغيرات أرقام الأكسدة :



$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + H_2O$$
$$+7 \quad +2 \quad +2 \quad +3$$

خطوة 4 : وازن الشحنات

بدايةً تجاهل أيونات الهدروجين، بما أنها ستستعمل لموازنة الشحنات .

• الشحنة الكلية على بقية المتفاعلات هي:

$$(-1)\ (MnO_4^-\ \text{من}) + (5\times2+)\ (5Fe^{2+}\ \text{من}) = 9+$$

• الشحنة الكلية لكل من نواتج التفاعل هي :

$$(+1)\ (Mn^{2+}\ \text{من}) + (5\times3+)\ (5Fe^{3+}\ \text{من}) = 17+$$

• لموازنة الشحنات نحتاج إلى 8 أيونات من H^+ على الجهة اليسرى .

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + H_2O$$

خطوة 5 : وازن ذرات الهدروجين في الماء :

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

اختبر معلوماتك

7 استعمل طريقة رقم الأكسدة لموازنة المعادلات التالية :

a $H_2SO_4 + HI \rightarrow S + I_2 + H_2O$

b $HBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + SO_2 + H_2O$

c $V^{3+} + I_2 + H_2O \rightarrow VO^{2+} + I^- + H^+$

7.4 التحلل الكهربائي

خلايا التحلل الكهربائي

التحلل الكهربائي هو تفكك مركب إلى عناصره بالتيار الكهربائي.

يستعمل غالباً لاستخلاص المعادن العليا في سلسلة التفاعلية.

لا يمكن استخلاص هذه المعادن بتسخين خاماتها مع الكربون.

يستعمل التحلل الكهربائي ايضاً للحصول على اللامعادن مثل الكلور وكذلك لتنقية بعض المعادن. يجري التحلل الكهربائي عموماً في خلايا التحلل الكهربائي (الشكل 5.7) .

في خلية التحلل الكهربائي

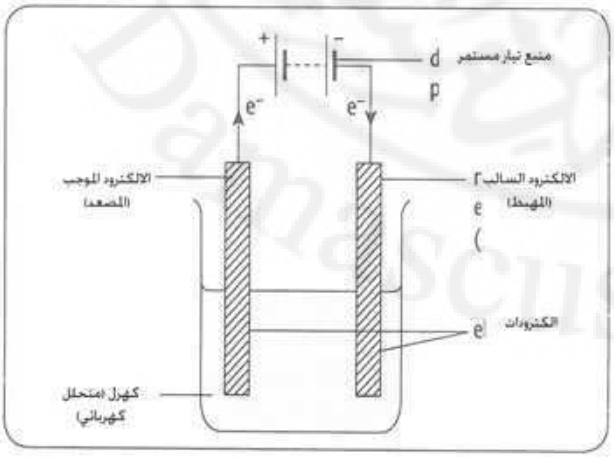
• **الكهرل** (المتحلل الكهربائي) هو المركب الذي يتفكك. هو إما مصهور مركب ايوني أو محلول مائي مركز من الأيونات.

• **المساري** (الالكترود) هي قضبان مصنوعة إما من كربون (غرافيت) أو معدن ينقل الكهرباء الى الكهرل ومنه.

_ **المصعد** هو المسرى الموجب

_ **المهبط** هو المسرى السالب

• منبع الطاقة يجب أن يكون تياراً مستمراً.



الشكل 5.7 الأجزاء الرئيسة لخلية تحلل. البنية الفعلية للخلية تختلف على حسب العنصر المستخلص. الرمز e يظهر جهة انتقال الإلكترونات في الدارة الخارجية

للحقيقة

الكلمات كاثود (مهبط) وأنود (مصعد) ابتكرهما مايكل فاراداي عام 1834 . اعتماداً على كلمات يونانية تعني طريق نازل وطريق صاعد.
ابتكر فاراداي ايضاً الكلمات أنيون (من أجل الجسيمات التي تنتقل نحو المصعد) وكاتيون (من أجل الجسيمات التي تنتقل نحو المهبط).

اختبر معلوماتك

8. a. لماذا يجب أن يكون المركب الأيوني منصهراً حتى يخضع للتحلل الكهربائي .
أعط خاصتين للغرافيت تجعله ملائماً للاستعمال مسرى. فسر إجابتك

تفاعلات ريدوكس أثناء التحلل الكهربائي

أثناء التحلل الكهربائي. تتحرك **الأيونات الموجبة** (الكاتيونات) نحو الكاثود (المهبط) وعندما تصل إلى المهبط تكتسب إلكترونات منه. مثلاً :

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

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

اكتساب إلكترونات هو إرجاع . الإرجاع يحدث دوماً لدى المهبط . إذا تشكلت ذرات معدنية فيمكن أن تترسب بشكل طبقات من المعدن على المهبط. او بشكل آخر تشكل طبقة منصهرة في الخلية . وإذا تشكل غاز الهدروجين. فإنه ينطلق على شكل فقاعات.

الأيونات السالبة (أنيونات) تتحرك نحو المصعد. وعندما تصل تخسر إلكترونات إلى المصعد . فمثلاً :

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

$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$

فقد إلكترونات هو عملية أكسدة. تحدث الأكسدة دوماً عند المصعد .

التحلل الكهربائي هو تفاعل أكسدة/إرجاع. فمثلاً عندما يتحلل مصهور كلوريد الزنك تكون تفاعلات الالكترودين هي:

المهبط : $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$ (إرجاع)

المصعد : $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ (أكسدة)

فقد الإلكترونات لدى المصعد يوازنه اكتساب إلكترونات لدى المهبط . والتفاعل الكلي هو :

$ZnCl_2 \rightarrow Zn + Cl_2$

اختبر معلوماتك

9 a فسر لماذا تتجه الكاتيونات نحو الكاثود اثناء التحلل الكهربائي

b عند التحلل الكهربائي لبوديد الرصاص، PbI_2 . يحدث التفاعل التالي:

$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$

$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$

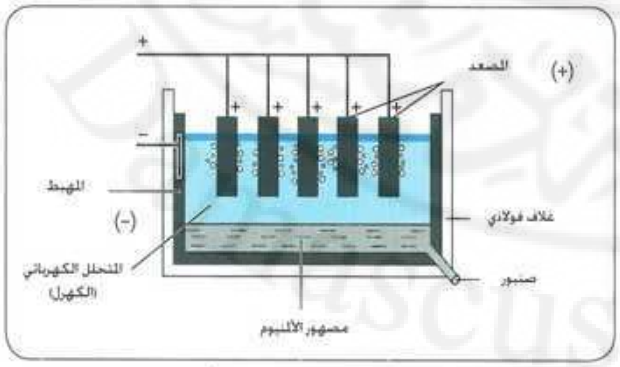
أياً من هذه المعادلات تمثل التفاعل لدى المهبط ؟ فسر إجابتك

ما هو تغير رقم الأكسدة لأيون اليود في هذا التفاعل .

$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$?

استخلاص الألمنيوم

يستخلص الألمنيوم من خام البوكسيت. الخطوة الأولى هي تنقية البوكسيت للحصول على بوكسيت نقي . Al_2O_3 من أجل التحلل الكهربائي. يجري التحلل الكهربائي في خلايا طويلة وضيقة باستعمال مساري من الكربون (انظر الشكل 6.7).



الشكل 6.7 خلية تحليل كهربائي لاستخلاص الألمنيوم . يبلغ طول كل خلية نحو 8 أمتار وعمق 1 متر وتحوي عدة الكترودات من الغرافيت. يبعد الألمنيوم المصهور إما بشفطه خلال أنبوب أو من فتحة صنبور في أسفل الخلية .

لتنفيذ التحلل الكهربائي. يجب أن يكون اكسيد الألمنيوم منصهراً. وتأتي الطاقة اللازمة لصهر الكهرل من تيار كهربائي عال جداً (40000A) يمر خلال الكهرل. لكن ثمة مشكلة هي أن درجة انصهار أكسيد الألمنيوم مرتفعة جداً (2040°C) . ونحتاج إلى الكثير من الطاقة وهذا مكلف جداً ! وتخفض متطلبات الطاقة بإذابة أكسيد الألمنيوم في كمية كبيرة من الكريوليت. Na_3AlF_6 . للكريوليت الذي ينصهر في الدرجة نحو 1000 °C. دوران رئيسيان : يذوب أكسيد الألمنيوم وبالتالي تنخفض درجة انصهار الكهرل إلى نحو 970°C.

يحسن الناقلية الكهربائية للكهرل.

تتحرك اثناء التحلل الكهربائي. أيونات الألمنيوم إلى المهبط وتتحرك أيونات الاكسجين إلى المصعد.

عند المهبط

تكتسب أيونات الألمنيوم إلكترونات لدى المهبط فترجع إلى ذرات الألمنيوم .

$$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$$

وبما أن الألمنيوم أكثر كثافة من الكهرل. لذا يهبط إلى قعر خلية التحلل الكهربائي ويزال باستعمال أنبوب شفط أو بفتحة صنبور في أسفل الخلية .

عند المصعد

تفقد أيونات الاكسجين إلكترونات لدى المصعد. أي تتأكسد إلى ذرات غاز الاكسجين التي ما تلبث أن تشكل جزيئات O_2 .

$$2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$$

يتفاعل الاكسجين مع الكترودات الكربون الساخنة. فيؤكسدها إلى غاز ثنائي أكسيد الكربون. الذي ينطلق من خلية التحلل الكهربائي. لذلك يجب أن تستبدل الألكترودات دورياً كلما استهلكت بالاحتراق.

وبالمجمل

يمكن إيجاد معادلة التفاعل الاجمالي بموازنة الإلكترونات المكتسبة

$$4Al^{3+} + 12e^- 4 \rightarrow Al$$

$$6O^{2-} \rightarrow 3O_2 + 12e^-$$

للحقيقة

تستهلك وحدة صهر ألمنيوم عادية كمية من الكهرباء تعادل استهلاك مدينة صغيرة.

المعادلة الاجمالية :

$$4Al^{3+} + 6O^{2-} \rightarrow 4Al + 3O_2$$

$$2Al_2O_3 \rightarrow 4Al + 3O_2$$

اختبر معلوماتك

a 10 يمكن خفض ورفع الأنودات في الخلايا المستعملة لاستخلاص الألمنيوم . فسر لماذا يكون ذلك ضرورياً ؟

b ماهي أهم النقاط التي يجب أخذها بالحسبان عندما تريد شركة بناء مصنع جديد لاستخلاص الألمنيوم من البوكسيت ؟

c أعط سببين لماذا تعدّ إعادة تدوير الألمنيوم أقل كلفة من استخلاصه من خاماته .

التحلل الكهربائي لمحلول ملحي (Brine)

المحلول الملحي هو محلول مركز من كلوريد الصوديوم. يحصل عليه إما من ماء البحر أو من إذابة الملح الصخري في الماء. يستعمل التحلل الكهربائي للمحلول الملحي للحصول على الكلور والهدروجين وهدروكسيد الصوديوم. وهي جميعاً ذات استعمالات مهمة.



الشكل 7.7: خلية تحلل كهربائي صناعية للكلور

للحقيقة

التحلل الكهربائي للمحلول الملحي ينتج مواداً أولية للعديد من المنتجات .

- يستعمل هدروكسيد الصوديوم لصنع الصابون كما يستعمل في استخلاص الألمنيوم .
- يستعمل الكلور في تنقية المياه وفي صنع المذيبات والمواد البلاستيكية والمواد القاصرة .
- يستعمل الهدروجين لصنع المارغرين والامونيا

الأيونات الموجودة في المحلول المائي لكلوريد الصوديوم (الكهرل) هي :

- Na^+ .
- Cl^- .
- H^+ (من الماء) .
- OH^- (من الماء) .

تتشكل أيونات الهدروجين والهدروكسيد من التأين الضعيف للماء.

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

يمكن استعمال خلية الحجاب لتحلل الماء المالح كهربائياً (الشكل 8.7) :

- الكهرليت محلول مائي لكلوريد الصوديوم
- الأنودات من تيتانيوم
- الكاتودات من فولاذ .
- يفصل الحجاب المسامي حجرة الكاثود عن حجرة الأنود. وهو مصنوع من الاسبستوس مع بلمرات. يمكن للماء، والأيونات المرور خلال الحجاب.

أثناء التحلل الكهربائي. تتحرك أيونات الصوديوم والهدروجين نحو الكاثود بينما تتحرك أيونات الكلوريد والهدروكسيد نحو الأنود

عند المهبط

كلا أيونات الصوديوم والهدروجين تتحرك نحو المهبط. لكن أيونات الهدروجين وحدها تخضع للإرجاع .

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

تخضع أيونات H^+ وحدها للإرجاع لأن أيونات العناصر الأدنى في السلسلة الكهركيميائية على الأرجح ترجع لدى المساري. والهدروجين أدنى كثيراً من الصوديوم في السلسلة الكهركيميائية. تبقى أيونات الصوديوم في حجرة المهبط ويضخ غاز الهدروجين من أعلى حجرة المهبط.

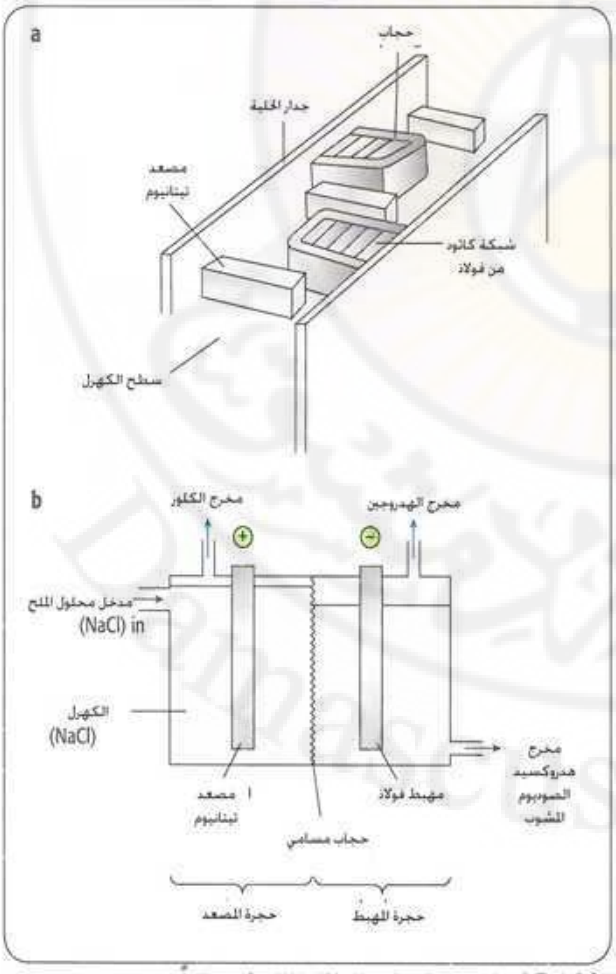
ومع نزع أيونات الهدروجين من الكهرل. يتشكل المزيد منها من الماء للتعويض. ويرجع هذا الى التوازن :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

الذي ينزاح إلى اليمين عند نزع أيونات H.

وباستمرار نزع المزيد من أيونات الهدروجين. تتراكم أيونات الهدروكسيد في حجرة المهبط. وهكذا تجتمع أيونات الصوديوم وأيونات الهدروكسيد في هذه الحجرة. يزال هذا المحلول ويركز لصنع هدروكسيد الصوديوم.

يحافظ على سوية الكهرل في حجرة المصعد أعلى منها في حجرة المهبط. مما يضمن تدفق المحلول دائماً نحو حجرة المهبط. وهذا يقلل بدوره من إمكانية عودة محلول هدروكسيد الصوديوم إلى حجرة المصعد.



الشكل 8.7 خلية حجاب. لتحلل الماء المالح كهربائياً .

عند المصعد

تتحرك أيونات الكلوريد والهدروكسيد إلى المصعد. لكن أيونات الكلوريد وحدها تخضع لعملية أكسدة .

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

تتأكسد أيونات Cl^- عند المصعد لأن تركيز أيونات الكلوريد أكبر بكثير من تركيز أيونات الهدروكسيد. يضخ غاز الكلور إلى الخارج من أعلى حجرة المصعد.

اختبر معلوماتك

a 10 هل التفاعل على الكترود الفولاذ إرجاع أم أكسدة ؟ فسر إجابتك

b الكلور الناتج عند الأنود يكون مشوباً بالأكسجين. أكتب نصف المعادلة المتوازنة لإظهار كيف يتشكل اكسجين وماء من أيونات الهدروكسيد .

c بإمكان الكلور أن يتفاعل مع محلول هدروكسيد الصوديوم ليشكل مزيجاً من كلوريد الصوديوم NaCl . وكلورات (I) الصوديوم NaClO . بين أرقام الأكسدة لـ :

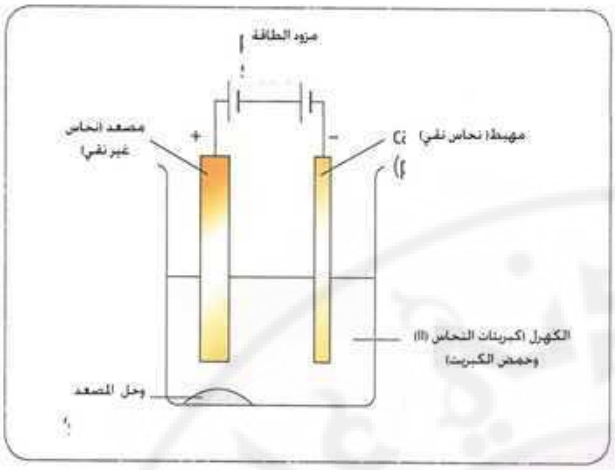
أيونات الكلوريد

ذرة الكلور في NaClO

التنقية الكهربية للنحاس

مع أن النحاس الناتج بالصهر في فرن هو بنقاوة كافية لصنع أنابيب المياه، لكن ليس بنقاوة كافية لاستعماله لأجل الاسلاك الكهربائية. من أجل ذلك نحتاج إلى نحاس بنقاوة 99.99% . يؤدي وجود كميات قليلة من الشوائب في النحاس الى انقاص ملحوظ في ناقليته الكهربائية. وبعد التحلل الكهربائي الطريقة الوحيدة لصنع نحاس نقي بكميات كبيرة (الشكل 9.7) . تتم التنقية الكهربية للنحاس في خلايا باستعمال:

- كهرل من كبريتات النحاس (II)، محمض بحمض الكبريت.
- مصعد من نحاس غير نقي.
- مهبط من نحاس نقي.



الشكل 9.7 مخطط مبسط لخلية كهربية تستعمل لتنقية النحاس.

عند المصعد

تفقد ذرات النحاس إلكترونات عند المصعد وتتأكسد إلى أيونات نحاس (II) :

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

تذهب أيونات النحاس (II) إلى المحلول ثم تنجذب إلى المهبط. تتناقص ثخانة مهبط النحاس. تتوضع الشوائب من المصعد على قعر الخلية بشكل وحل المصعد.

عند المهبط

تكتسب أيونات النحاس (II) إلكترونات عند المهبط وترجع إلى ذرات نحاس .

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

تتوضع ذرات النحاس على المهبط . يزال المهبط ويستبدل بآخر جديد.

للحقيقة

الوحل المتساقط من المصعد خلال تنقية النحاس يحوي املاحاً غير ذوابة للذهب والفضة والبلاتين. يعالج وحل المصعد لاستخلاص هذه المعادن الثمينة.

اختبر معلوماتك

12 a اثناء التحلل الكهرلي للنحاس . تشكل بعض الشوائب في أنود النحاس أملاحاً ذوابة تنحل في الكهرل .

لماذا يعد ذلك مشكلة ؟

اقترح كيف يمكن التغلب على هذه المشكلة .

b أيونات النحاس (II) في الكهرل تعطيه لوناً أزرق غامقاً. اشرح لماذا لا يتغير لون الكهرل أثناء التحلل الكهربائي. مع أن أيونات النحاس (II) تزال عند المهبط

خلاصة

- تفاعلات الأكسدة والإرجاع يمكن شرحها بدلالة :
  _ ازدياد رقم الأكسدة (حال الأكسدة) الذي هو أكسدة أو
  _ تناقص في رقم الأكسدة الذي هو إرجاع .
- يمكن أن تستعمل أرقام الأكسدة لموازنة المعادلات .
- يمكن تفسير تفاعلات الأكسدة والإرجاع بدلالة فقد الإلكترونات (أكسدة) أو اكتساب الإلكترونات (إرجاع).
- تحلل محلول الملح كهربائياً باستعمال خلية الحجاب ينتج الكلور على الأنود والهدروجين على الكاثود.
- ينتج هدروكسيد الصوديوم في خلية الحجاب لأن أيونات الصوديوم والهدروكسيد تبقى في المحلول بعد التحلل الكهربائي لمحلول مركز من كلوريد الصوديوم .
- يستخلص الألمنيوم من مزيج مصهور أكسيد الألمنيوم والكريوليت باستعمال خلية تحلل كهربائي بمصاعد من الكربون .
- يضاف الكريوليت إلى أكسيد الألمنيوم لخفض نقطة إنصهار الكهرل وللمساعدة في إذابة أكسيد الألمنيوم .
- ينقى النحاس بالتحلل الكهربائي باستعمال مصعد من النحاس غير النقي. ومهبط من النحاس النقي وكهرل من محلول مائي لكبريتات النحاس (II).

اسئلة نهاية الفصل :

1. في الإنتاج الصناعي لحمض الآزوت (النتريك) يخضع النتروجين للتغيرات التالية :

$$N_2 \xrightarrow{\text{مرحلة 1}} NH_3 \xrightarrow{\text{مرحلة 2}} NO \xrightarrow{\text{مرحلة 3}} NO_2 \xrightarrow{\text{مرحلة 4}} HNO_3$$

أ. أعط رقم الأكسدة لذرة النتروجين في كل جزيئة
ب. من أجل كل مرحلة وضح إذا حصل أكسدة أو إرجاع. فسر إجابتك في كل حال.
ج. أعط الاسم النظامي الكامل لـ NO_2
د. يتفاعل حمض الآزوت (النتريك) مع الفسفور الأحمر

$$P + 5HNO_3 \rightarrow H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$$

بالعودة إلى تغيرات رقم الأكسدة . فسر لماذا كان هذا التفاعل من النوع أكسدة/إرجاع .
ه. فسر لماذا يوصف حمض النتريك (الآزوت) بأنه عميل أكسدة في التفاعل

2. يتفاعل الكلسيوم مع الماء البارد ليشكل هدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$، وهدروجين H_2.

أ. عين رقم أكسدة الكلسيوم في :

i. معدن الكلسيوم

ii. هدروكسيد الكلسيوم

ب. عين رقم الأكسدة للهدروجين في :

i. الماء

ii. غاز الهدروجين

ج. أكتب نصفي المعادلة في التفاعل بين الماء وهدروكسيد الكلسيوم لاظهار

i. التحول من كلسيوم إلى أيونات الكلسيوم .

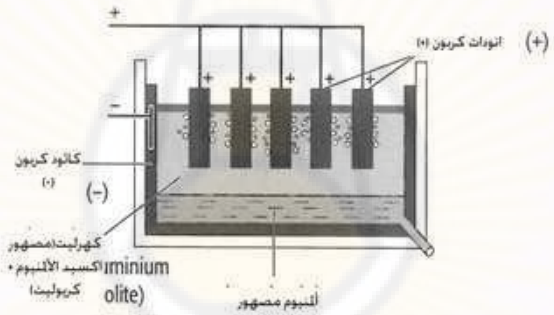
ii. التحول من الماء إلى أيونات الهدروكسيد والهدروجين

د. في أي نصف معادلة من الجزء c يحدث إرجاع . أعط تفسيراً لاجابتك .

ه. أكتب معادلة موازنة لتفاعل الكلسيوم مع الماء .

و. اشرح الدور الذي يقوم به الماء في هذا التفاعل .

3. يظهر المخطط خلية تستعمل في الاستخلاص الكهرلي للألمنيوم . الكهرل هو مزيج من أكسيد الألمنيوم والكريوليت.



أ. فسر لماذا يجب أن يكون الكهرل مصهوراً حتى يحدث التحلل الكهربائي

ب. فسر لماذا يضاف الكريوليت إلى أكسيد الألمنيوم

ج. أكتب نصف معادلة من أجل التفاعل الحاصل لدى :

i. المصعد (مسرى موجب) .

ii. المهبط (مسرى سالب) .

د. فسر لماذا يصنف التفاعل عند مهبط أنه إرجاع

ه. فسر لماذا يجب تبديل المصعد في فترات نظامية .

4. فيمايلي المعادلة غير الموازنة لتفاعل ثنائي أكسيد الكبريت مع البروم :

$$SO_2 + Br_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + Br^- + H^+$$

أ. عين رقم أكسدة الكبريت في :

i. SO_2

ii. SO_4^{2-}

ب. عين رقم أكسدة البروم في :

i. Br_2

ii. Br^-

ج. عين العميل المرجع في التفاعل. اذكر سبب إجابتك.

د. عين تغير رقم الأكسدة لـــــــ :

i. كل ذرة S

ii. كل ذرة بروم

ه. أنشئ معادلة موازنة لهذا التفاعل

5. يتفاعل الألمنيوم مع حمض كلور الماء ليشكل كلوريد الألمنيوم $AlCl_3$، وهدروجين. في تفاعل أكسدة/إرجاع .

أ. فسر بدلالة الإلكترونات . ماذا يقصد بتفاعل أكسدة/إرجاع

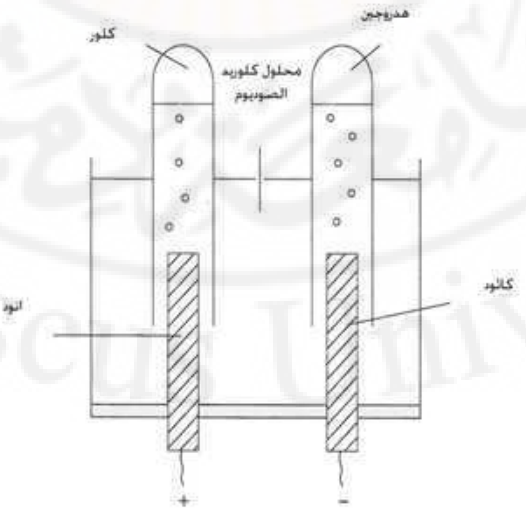
ب. i. أكتب نصف معادلة لأظهار تحول الألمنيوم إلى أيونات الألمنيوم

ii. أكتب نصف معادلة ثانية لأظهار ماذا حدث لأيونات الهدروجين من الحمض.

iii. ما هو التغير في رقم الأكسدة عند تحول أيونات الهدروجين إلى ذرات هدروجين

ج. أنشئ معادلة ايونية موازنة للتفاعل بين ذرات الألمنيوم وأيونات الهدروجين

6. يمكن أن يحلل كهربائياً محلول مائي مركز لكلوريد الصوديوم في المخبر باستعمال ألكترودات من الغرافيت . أنظر المخطط.



أ. أكتب صيغ كل الأيونات الموجودة في محلول مائي لكلوريد الصوديوم

ب. أكتب نصف المعادلات لأظهار التفاعلات لدى :

i. المصعد (المسرى الموجب)

ii. المهبط (المسرى السالب) .

ج. فسر لماذا يصنف التفاعل عند المصعد أنه تفاعل أكسدة

د. فسر لماذا يصبح المحلول بجوار المهبط بعد برهة شديد القلوية

ه. الكلور الناتج عند المصعد يمكن أن يتفاعل مع محلول مركز دافئ من هدروكسيد الصوديوم :

$$3Cl_2 + 6NaOH \rightarrow 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$$

ماهي تغيرات أرقام الأكسدة للذرة الواحدة من الكلور عندما :

i. تحول Cl_2 إلى NaCl

ii. تحول Cl_2 إلى $NaClO_3$

و. أعط الاسم النظامي للمركب $NaClO_3$

7. يتفاعل اليود I_2 مع أيونات تيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$ ليتشكل أيون اليوديد I^- وأيونات رباعي تيونات $S_4O_6^{2-}$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

أ. عين رقم الأكسدة لكل ذرة كبريت في :

i. أيون $S_2O_3^{2-}$

ii. أيون $S_4O_6^{2-}$

ب. فسر بدلالة انتقال الإلكترونات لماذا تحول اليود إلى أيون اليوديد هو تفاعل إرجاع

ج. يتحرر اليود عند تسخين ملح يحوي أيون اليوديد مع حمض كبريت مركز و MnO_2

$$2I^- + MnO_2 + 6H^+ + 2SO_4^{2-} \rightarrow I_2 + Mn^{2+} + 2HSO_4^- + 2H_2O$$

i. عين الأسم النظامي لـ MnO_2

ii. ماهو رقم أكسدة S في SO_4^{2-}؟

iii. ماهو المتفاعل الذي تأكسد في هذا التفاعل؟

iv. ماهي المادة التي لعبت دور عميل مؤكسد ؟ فسر إجابتك

8. يتفكك المركب $KBrO_3$ عندما يسخن :

$$2KBrO_3 \rightarrow 2KBr + 3O_2$$

أ. عين ارقام الأكسدة للبروم في :

i. $KBrO_3$

ii. KBr

ب. فسر باستعمال أرقام الأكسدة لماذا كان هذا التفاعل من النوع أكسدة/إرجاع .

ج. أذكر الاسم النظامي لـــــــ $KBrO_3$

د. عندما يتفاعل $KBrO_3$ مع الهدرازين N_2H_4 ينطلق غاز النتروجين .

$$2KBrO_3 + 3N_2H_4 \rightarrow 2KBr + 3N_2 + 6H_2O$$

i. ماهو تغير رقم الأكسدة في ذرات البروم عندما يتحول $KBrO_3$ إلى KBr ؟

ii. ماهو تغير رقم الأكسدة لكل ذرة نتروجين عندما يتحول N_2H_4 إلى N_2 ؟

iii. استعمل إجابتك في i و ii لتفسير سبب تفاعل 2 مول من $KBrO_3$ مع 3 مول من N_2H_4

Damascus University

8 التوازن

الحصيلة التعليميّة

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- شرح معنى **التفاعل العكوس والتوازن التحريكي** (الديناميكي)، بدلالة سرعات (معدّلات) كل من شطرَي التفاعل المباشر (أو المتقدم)، وهو التفاعل المتجه من يسار معادلة التفاعل إلى يمينها، والتفاعل العكسي (أو الراجع) وهو التفاعل المتجه من يمين المعادلة إلى يسارها.
- النص على مبدأ لوشاتوليه وتطبيقه، بصورة كيفية وبدلالة المعطيات المقدمة، لبيان تأثير تغيّر درجة الحرارة والتركيز والضغط على حالة الجملة المتوازنة.
- استنتاج إن كانت تغيّرات درجة الحرارة والتركيز والضغط ووجود حفّاز تؤثر على قيمة ثابتة توازن التفاعل.
- استنتاج عبارتَي ثابتتَي التوازن بدلالة التراكيز k_c وبدلالة الضغوط الجزئية k_p (دون التعرض إلى العلاقة بينهما).
- حساب قيمتَي ثابتتَي التوازن k_c وk_p بدلالة قيم التراكيز والضغوط الجزئية، بدءاً من المعطيات المقدمة.
- حساب كميات المواد الموجودة في حالة التوازن، بدلالة المعطيات المقدمة (دون الحاجة إلى استعمال معادلات من الدرجة الثانية).
- وصف وشرح الشروط المستعملة في عملية هابر (صنع الأمونيا) وطريقة التماس (صنع حمض الكبريتيك)، كأمثلة على فهم موضوع التوازن الكيميائي في الصناعة الكيميائية.
- إظهار فهم نظرية برونشتد - لوري في الحموض والقواعد (الأسس) وتطبيقها.
- تقديم تفسير كيفي لتباينات السلوك بين الحموض والقواعد القوية والضعيفة، وقيم أسّها الهيدروجيني (الـpH) بدلالة مدى تفككها.

1-8 التفاعلات العكوسة والتوازن

التفاعلات العكوسة

العديد من التفاعلات الكيميائية تامة بطبيعتها. فعند تفاعل المغنيزيوم مثلاً مع حمض الهيدروكلوريك (HCl)، يستمر التفاعل حتى تُستنفد كل كمية المغنيزيوم حيث



الشكل 8-1 يستعمل الماء في خزان هذا السد لتوليد الطاقة الكهربائية. ويبقى مستواه دون تغيير إذا كان تدفقه إلى الخزان مساوياً تدفقه الخارج منه. نقول إن هناك توازناً قائماً.

يقف التفاعل. إلا أن منتجات هذا التفاعل لا تعيد تكوين مواده المتفاعلة (متفاعلاته). لذلك يوصف التفاعل بأنه لا عكوس. إلّا إن تفاعلات أخرى قد تكون عكوسة. فسلفات النحاس (II) الزرقاء المميّهة تفقد ماء تبلورها عند تسخينها. وتتحول إلى سلفات لا مائية بيضاء.

$$\underset{\text{hydrated copper(II) sulfate}}{CuSO_4.5H_2O(s)} \rightarrow \underset{\text{anhydrous copper(II) sulfate}}{CuSO_4(s)} + 5H_2O(l)$$

يدعى هذا التفاعل بالتفاعل المباشر أو المتقدم.

يجري عكس هذا التفاعل عند إضافة الماء إلى سلفات النحاس (II) اللامائية.

$$CuSO_4(s) + 5H_2O(l) \rightarrow CuSO_4.5H_2O(s)$$

يدعى هذا التفاعل التفاعل العكسي أو الراجع.

يمكن إظهار هذين التفاعلين في معادلة واحدة باستعمال سهمين باتجاهين متعاكسين:

$$CuSO_4.5H_2O(s) \rightleftarrows CuSO_4(s) + 5H_2O(l)$$

يسمى التفاعل الذي يمكن لمنتجاته أن يتفاعل بعضها مع بعض لتعيد تكوين متفاعلاته، **تفاعلٌ عكوس**. ولا يجري التسخين وإضافة الماء في هذه الحالة في الوقت ذاته. إلا إن هناك نمطاً من

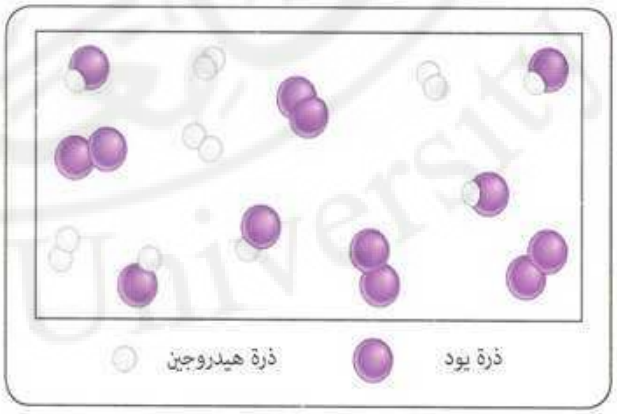


الشكل 8-2 تبدو فيه سلفات النحاس (II) الزرقاء وسلفاته اللامائية البيضاء.

التفاعلات الكيميائية يجري فيها كلا التفاعلين المباشر والعكسي **في الوقت ذاته**. كما إن هناك العديد من التفاعلات الكيميائية التي لا تُستنفد متفاعلاتها بأكملها. فتتشكل فيها بعض المنتجات دون بلوغها المردود النظري الأعظمي. وينشأ فيها مزيج من المتفاعلات والمنتجات. فالمنتجات يتفاعل بعضها مع بعض لتعيد تكوين المتفاعلات. كما تفعل المتفاعلات لتكوين المنتجات. يسمى هذا النوع من التفاعلات التفاعل **المتوازن** ويُدلّ عليه بسهمين مزدوجين غير مكتملين ⇌ ففي تفاعل غاز النتروجين في أنبوب محكم الإغلاق وفي الدرجة 400C° :

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

تتفكك جزيئات يوديد الهيدروجين معيدة تكوين جزيئات اليود والهيدروجين بالسرعة ذاتها التي تتفاعل فيها هذه الجزيئات لتكوين يوديد الهيدروجين.



الشكل 8-3 لقطة تظهر التوازن التحريكي بين غازات الهيدروجين واليود ويوديد الهيدروجين.

للحقيقة

عند تحضير الأشربة الغازية، يُحل غاز ثنائي أكسيد الكربون في الشراب بفعل الضغط. وعند رفع الغطاء عن زجاجة الشراب تتكون فيه فقاعات من هذا الغاز وتنطلق منه. يقف تكوّن هذه الفقاعات وانطلاقها عند إعادة وضع الغطاء على الزجاجة. يرجع ذلك إلى نشوء التوازن التالي:

$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq)$$

الذي يحدث تفاعله المباشر عند تحضير الشراب . وتفاعله العكسي عند رفع الغطاء عن الزجاجة.

سمات التوازن

لتفاعل التوازن أربع سمات عند ثبات شروطه :

- فهو تحريكي (ديناميكي).
- لتفاعليه المباشر والراجع سرعة واحدة.
- تبقى تراكيز متفاعلاته ومنتجاته ثابتة أثناء التوازن.
- يتطلب ، لحدوثه، جملة مغلقة.

1 تفاعل التوازن تحريكي

يعني ذلك أن جزيئات وأيونات المتفاعلات والمنتجات في **تفاعل مستمر**. فالمتفاعلات تتحول باستمرار إلى منتجات. والمنتجات تتحول بدورها إلى متفاعلات.

2 لتفاعليه المباشر والعكسي سرعة واحدة

تتساوى في حالة التوازن سرعة التفاعل المباشر مع سرعة التفاعل العكسي. إذ تتحول جزيئات، أو أيونات، المتفاعلات إلى منتجات. كما تتحول جزيئات، أو أيونات، المنتجات، إلى متفاعلات بالسرعة ذاتها.

3 تبقى تراكيز المتفاعلات والمنتجات ثابتة أثناء التوازن

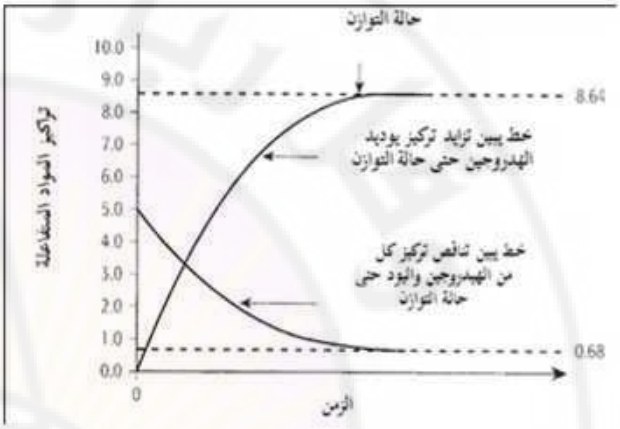
تبقى هذه التراكيز ثابتة. في حالة التوازن لتساوي سرعَتَي التفاعلين المباشر والعكسي. ويمكن الوصول إلى هذه الحالة من جهتين. إذ يمكن في التفاعل التالي :

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

أن ننطلق :

من مزيج من غاز الهيدروجين العديم اللون، وبخار اليود الأرجواني..

ونرى على الشكل 8-4 تطوّر تفاعل 5 مولات من كلٍّ من جزيئات اليود وجزيئات الهيدروجين في الدرجة 500K وفي وعاء مغلق حجمه $1dm^3$. حيث يخفت مع تقدم الزمن، اللون الأرجواني لأبخرة اليود حتى تبلغ الجملة حالة توازنها. و عندها يكون عدد مولات كل من الهيدروجين واليود مساوياً 0.68 مول. وعدد جزيئات يوديد الهيدروجين 8.64 مول.



الشكل 8-4 يبيّن هذا الشكل تغيّر تراكيز المواد المتفاعلة عند تفاعل 5 مولات من كل من الهيدروجين واليود لتعطي، في تفاعل متوازن، يوديد الهيدروجين في وعاء حجمه $1dm^3$.

كما نرى على الشكل 8-5 إنه يمكن الوصول إلى حالة التوازن ذاتها عند الانطلاق من عشرة مولات من يوديد الهيدروجين التي تتفكك إلى هيدروجين ويود. وحيث تكون تراكيز مكونات الجملة المتوازنة هي ذاتها كما في الحالة السابقة.



الشكل 8-5يبين هذا الشكل تغيّر تراكيز المواد المتفاعلة عند تفكك

اختبر معلوماتك

لهذه الاسئلة صلة بالمعطيات المبينة على الشكل (8-5).

آ- لماذا يتساوى تركيزا الهيدروجين واليود عند حالة التوازن.

ب- بيّن كيفية تغيّر شدة لون المزيج المتفاعل مع تقدم الزمن.

جـ- بيّن سبب وجود 8.64 مول من جزيئات يوديد الهيدروجين في المزيج المتوازن عند وجود 0.68 مولاً من جزيئات اليود.

للحقيقة

يستعمل الكيميائيون كلمة عياني (أو كِبري) لوصف الخصائص الملاحظة التي يمكن تحديدها بسهولة، مثل لون مادة ما وكتلتها أو تركيزها. وتعني كلمة عياني ما يمكن رؤيته بالعين المجردة. ولا تتغيّر في حالة التوازن، الخصائص العيانية للجملة.

4 يتطلب حدوث التوازن جملة مغلقة.

الجملة المغلقة هي جملة لا يَفْلَت منها إلى جوارها أيٌّ من موادها المتفاعلة. أما **الجملة المفتوحة** فتفقد بعض موادها إلى هذا الجوار. يبين الشكل 8-6 الفرق بين الجملة المفتوحة والجملة المغلقة من خلال مثال عن تفكّك كربونات الكالسيوم عند تسخينها في وعاء مغلق وفي درجة حرارة مرتفعة.

يمكن دراسة العديد من التفاعلات الكيميائية دون وضعها في أوعية مغلقة، إذ يمكن الوصول إلى حالة التوازن في أوعية مفتوحة إذا جرى التفاعل بكامله في محلول دون أن ينطلق منه أي غاز.

2-8 تغيير وضعية التوازن

وضعية التوازن

ترتبط وضعية التوازن بالمقادير النسبية للمتفاعلات والمنتجات في المزيج المتوازن. وإذا ما اضطربت هذه الوضعية (بتغيّر يطرأ على درجة حرارة المزيج مثلاً)، وازداد تركيز المنتجات بالنسبة لتركيز المتفاعلات، تنزاح وضعية التوازن نحو اليمين. أما إذا أدى هذا الاضطراب إلى تناقص تركيز المنتجات بالنسبة لتركيز المتفاعلات، فإن وضعية التوازن تنزاح نحو اليسار.

مبدأ لوشاتوليه

يؤثر تغيّر درجة حرارة جملة متوازنة وتراكيزُ مكوّناتها (متفاعلاتها ومنتجاتها) على وضعية توازنها. وإذا ماكان أيٌّ من هذه المكوّنات غازاً فإن تغيّر ضغط الجملة قد يؤثر أيضاً على هذه الوضعية. كان الكيميائي الفرنسي هنري لوشاتوليه (1850-1936) أوّل من لاحظ كيفية تأثير هذه العوامل على وضعية التوازن. ووضع لذلك قاعدة عامة تعرف **بمبدأ لوشاتوليه**. تنص على ما يلي:

إذا طرأ أيُّ تغيّر على واحد أو اكثر من العوامل التي تؤثر في حالة جملة متوازنة، انزاحت وضعية توازنها نحو الجهة التي تقلّل من تأثير هذا التغيّر (أو تعاكسه).

يمكن معرفة تأثير تغيّر الضغط أو التركيز من المعادلة الستوكيومترية للتفاعل المتوازن. كما يمكن معرفة تأثير تغيّر درجة الحرارة من تغيّر أنتالبية هذا التفاعل .

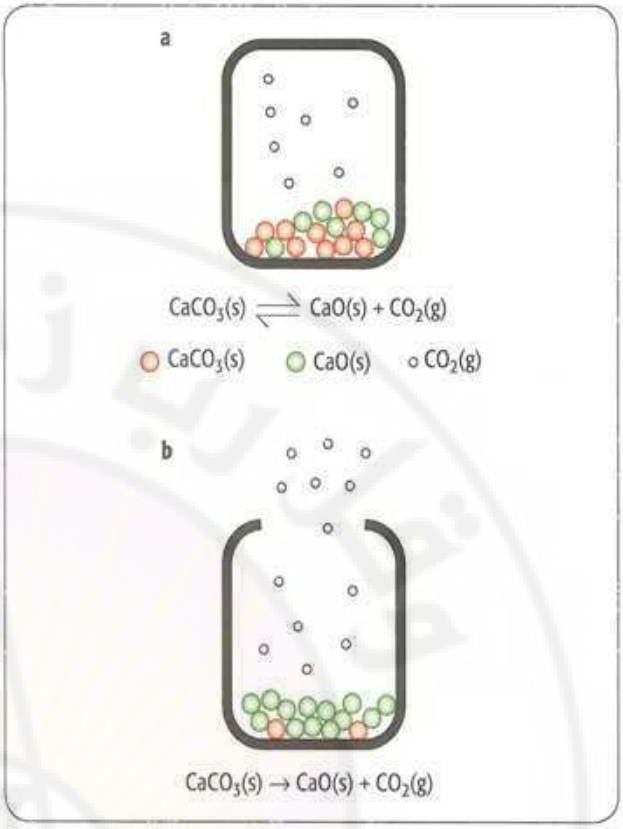
تأثير تغير التركيز في وضعية التوازن؟

عند تزايد تركيز واحد أو اكثر من المتفاعلات:

- فإن الجملة لا تكون في حالة توازن.
- وتتحول وضعية توازنها نحو اليمين للتقليل من تأثير تزايد تركيز المتفاعل.
- ويتكون المزيد من المنتجات حتى عودة حالة التوازن من جديد.

عند تزايد تركيز واحد أو أكثر من المنتجات:

- فإن الجملة لا تكون في حالة توازن.
- وتتحول وضعية توازنها نحو اليسار للتقليل من تأثير تزايد تركيز



الشكل 8-6تبدو على هذا الشكل جملة مغلقة (a) لا يفلت منها الغاز CO_2 نحو جوارها، وهي جملة متوازنة تضم كربونات الكالسيوم وأكسيده وغاز ثنائي أكسيد الكربون. كما تبدو على الشكل جملة مفتوحة (b) تتفكك فيها كربونات الكالسيوم بصورة مستمرة، بسبب ضياع غاز ثنائي أكسيد الكربون لانطلاقه نحو الجوار. لذلك تتفكك كربونات الكالسيوم بكاملها في هذه الجملة.

اختبر معلوماتك

يحوي كأس محلولاً مائياً مشبعاً من كلوريد الصوديوم، على تماس مع هذا الكلوريد الصلب غير المنحل. تنتقل أيونات الصوديوم وأيونات الكلوريد بصورة مستمرة من الجسم الصلب إلى المحلول وبالعكس.

آ - 1- بيّن لماذا تعد محتويات هذا الكأس جملة مغلقة .

2-بيّن لماذا لا يتغيّر تركيز محلول كلوريد الصوديوم المشبع مع استمرار حركة الأيونات من الجسم الصلب إلى المحلول .

ب- البروم سائل أحمر يتبخر بسهولة في درجة حرارة الغرفة. يوضع بعضٌ منه في وعاء مغلق فيلاحظ أن لون أبخرته الحمراء يصبح أكثر فأكثر سمرة وقتمة حتى يثبت. ويبقى بعض من البروم السائل في الوعاء. بيّن ماذا يحدث بدلالة تغيّر تركيز جزيئات البروم في البخار.

لنعتبر التفاعل التالي مثالاً عن هذا التأثير:

$$CH_3COOH(l) + C_2H_5OH(l) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(l) + H_2O(l)$$

حمض الإيتانويك إيتانول إيتانوات الإيتيل ماء

ماذا يحدث عند إضافة مزيد من الإيتانول؟

- يزداد تركيز الإيتانول.
- يجب إزاحة بعض الإيتانول. وفقاً لمبدأ لوشاتوليه. للتقليل من تأثير الإيتانول المضاف.
- ينزاح التوازن نحو اليمين.
- يتفاعل مزيد من الإيتانول مع حمض الإيتانويك ويتكون مزيد من إيتانوات الإيتيل والماء .
- ماذا يحدث عند إضافة مزيد من الماء؟
- يزداد تركيز الماء.
- يجب إزاحة بعض الماء. وفقاً لمبدأ لوشاتوليه. للتقليل من تركيز الماء المضاف.
- ينزاح التوازن نحو اليسار.
- يتفاعل مزيد من الماء مع إيتانوات الإيتيل ويتكون مزيد من الإيتانول وحمض الإيتانويك.

ماذا يحدث عند إزاحة بعض الماء؟

- يقلّ تركيز الماء .
- يجب إضافة بعض الماء. وفقاً لمبدأ لوشاتوليه لزيادة تركيزه.
- ينزاح التوازن نحو اليمين .
- يتفاعل مزيد من الإيتانول مع حمض الإيتانويك ويتكون مزيد من الماء و إيتانوات الإيتيل.



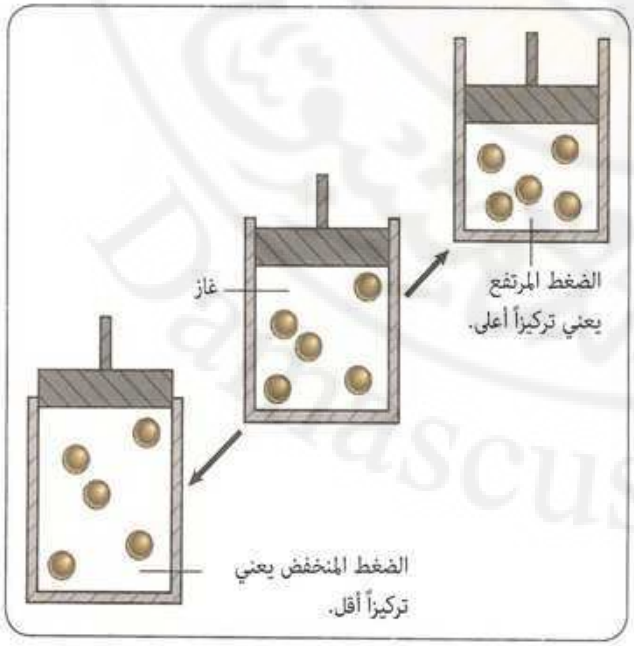
الشكل 8-7 تتكوّن الصواعد والنوازل من حركة مزيج من الماء وثنائي أكسيد الكربون وكربونات الكالسيوم بين صخور كهف أو مغارة. ويتحقق في هذا المزيج التوازن التالي :

$$CaCO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(aq) \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2(aq)$$

عند وصول قطرات من هذا المزيج إلى سقف المغارة وتوضّعها عليه ينطلق منه بعض من ثنائي أكسيد الكربون نحو الجو. فينزاح التوازن السابق نحو اليسار وتترسب كربونات الكالسيوم .

تأثير الضغط على وضعية التوازن

يؤثر الضغط على توازن التفاعلات التي تكون متفاعلاتها ومنتجاتها غازات . لأن جزيئات الأجسام الصلبة والسائلة. أو أيوناتها. تكون متراصة ولا يمكن ضغطها بسهولة. بخلاف الغازات التي تتباعد جزيئاتها . بعضها عن بعض (الشكل 8. 8).



الشكل 8-8 للضغط تأثير واضح على تركيز الغازات.

اختبر معلوماتك

3_آ_ نعتبر التفاعل المتوازن التالي:

$$CH_3COOH(l) + C_2H_5OH(l) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(l) + H_2O(l)$$

بيّن ما يحدث لوضعية التوازن عند :

إضافة المزيد من $CH_3COOC_2H_5(l)$.

إزاحة بعض من $C_2H_5OH(l)$.

ب_ نعتبر التفاعل المتوازن التالي :

$$Ce^{4+}(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Ce^{3+}(aq) + Fe^{3+}(aq)$$

بيّن ما يحدث لوضعية التوازن عند:

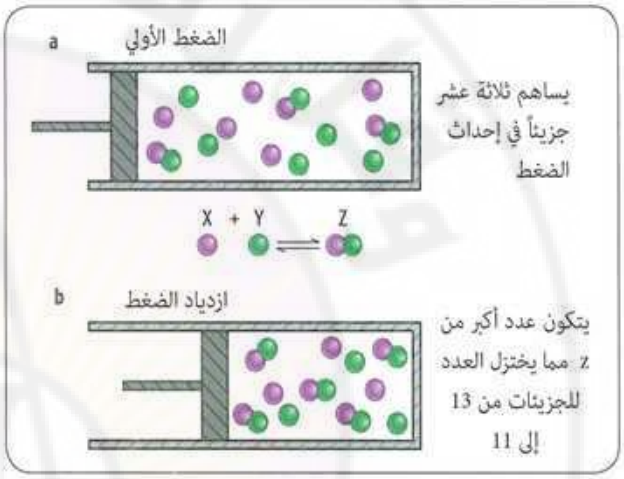
ازدياد تركيز الأيونات $Fe^{2+}(aq)$.

إضافة الماء إلى المزيج المتوازن .

ينشأ ضغط الغاز من صدم جزيئاته جدرانَ الوعاء الذي يحويها حيث يساهم كلُّ جزيء في خلق الضغط الكلي للغاز. لذلك يزداد ضغط الغاز في درجة حرارة ثابتة وفي حجم محدد، بازدياد عدد جزيئاته.

يبيّن الشكل 8-9 تأثير زيادة الضغط على التفاعل الممثّل بالعلاقة :

$$\underset{\text{1 مول}}{X(g)} + \underset{\text{1 mol}}{Y(g)} \rightleftharpoons \underset{\text{1 مول}}{Z(g)}$$



الشكل 8-9 تؤثر زيادة الضغط في انزياح التوازن نحو اليمين لتكوين عدد من الجزيئات Z أكبر من عددها السابق. ويكون العدد الكلي للجزيئات أقلّ مما كان عليه.

في هذا التفاعل جزيئان غازيان في الطرف الأيسر وجزيء واحد في الطرف الأيمن. لذلك وعند ازدياد الضغط في درجة حرارة ثابتة:

- تقترب الجزيئات بعضها من بعض (بسبب تزايد الضغط).
- تنزاح وضعية التوازن نحو الجهة التي تعمل على الإقلال من هذا التزايد.
- يجري الانزياح نحو الجهة ذات عدد الجزيئات الغازية الأقل (أي نحو الجهة التي تعاكس تزايد الضغط).
- يتكون المزيد من المنتج Z بدءاً من المتفاعلَين X وY حتى يستتبَّ التوازن من جديد .

لنعتبر مثالاً التفاعل:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

في الطرف الأيسر من معادلة هذا التفاعل ثلاثة مولات غازية، وفي طرفها الأيمن مولان فقط.

ماذا سيحدث عند ازدياد الضغط ؟

- يزداد اقتراب الجزيئات بعضها من بعض (بسبب تزايد الضغط).
- ينزاح التوازن، وفقاً لمبدأ لوشاتوليه، نحو الجهة التي يقلّ فيها عدد الجزيئات الغازية.
- تنزاح وضعية التوازن نحو اليمين.
- يزداد عدد الجزيئات SO_2 و O_2 المتفاعلة لتكوين SO_3 .
- ماذا يحدث عند خفض الضغط ؟
- يزداد تباعد الجزيئات بعضها عن بعض (بسبب انخفاض الضغط).
- ينزاح التوازن، وفقا لمبدأ لوشاتوليه، نحو الجهة التي يزداد فيها عدد الجزيئات الغازية.
- تنزاح وضعية التوازن نحو اليسار.
- يزداد تفكّك الجزيئات SO_3 وتكوّن الجزيئات SO_2 و O_2.

يلخص الجدول 8-1 تأثير تبدلات الضغط على تفاعلين غازيَّين آخرين.

تبدل الضغط	يقل عدد الجزيئات الغازية في الطرف الأيمن $N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$	يزداد عدد الجزيئات الغازية في الطرف الأيمن $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2$
ازدياد الضغط	تنزاح وضعية التوازن نحو جهة المنتجات فيتكون المزيد من NH_3	تنزاح وضعية التوازن نحو جهة المتفاعلات فينكون المزيد من N_2O_4
تناقص الضغط	تنزاح وضعية التوازن نحو جهة المتفاعلات فيتكون المزيد من H_2 و N_2	تنزاح وضعية التوازن نحو جهة المنتجات فيتكون المزيد من NO_2

الجدول 8-1: تأثير تبدلات الضغط في التفاعلات الغازية.

لاحظ

- إن وضع ثات الغازية وحدُها عند تحديد تأثير الضغط على وضعية التوازن.

اختبر معلوماتك

4_آ_ ماذا تتوقع أن يكون تأثير تزايد الضغط في التفاعلين التاليين:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$
$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

ب- ماذا تتوقع أن يكون تأثير تناقص الضغط على التفاعل :

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$$

تأثير درجة الحرارة في وضعية التوازن

يتفكك يوديد الهيدروجين في تفاعل ماصّ للحرارة وفق التفاعل

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2 \qquad \Delta H_r = +9.6 kJ\,mol^{-1}$$

ويبدو في الجدول (8-2) تأثير تبدّل درجة الحرارة على تراكيز المواد المتفاعلة في حالة التوازن عند تفكّك هذا المركب.

درجة الحرارة (درجة سلزية°c)	تركيز HI في حالة التوازن مقدراً بـ $moldm^{-3}$	تركيز H_2(أ و I_2) في حالة التوازن مقدراً بـ $moldm^{-3}$
25	0.934	0.033
230	0.864	0.068
430	0.786	0.107
490	0.773	0.114

الجدول 8-2 تأثير درجة الحرارة على تفكّك يوديد الهيدروجين.

نرى من معطيات هذا الجدول أن تراكيز المنتجات تزداد عند ارتفاع درجة الحرارة، أي أن وضعية التوازن تنزاح نحو اليمين. يمكن تفسير ذلك بدلالة مبدأ لوشاتوليه:

- يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى تزايد طاقة الجملة.
- يسير التفاعل، وفقاً لمبدأ لوشاتوليه، في الاتجاه المعاكس لتزايد الطاقة .
- فهو يسير في اتجاه امتصاص الطاقة وهو اتجاه التفاعل الماص للحرارة.
- تنزاح وضعية التوازن نحو اليمين مكوّنة المزيد من H_2 و I_2.
- هذا وإذا كان ارتفاع درجة الحرارة ينشّط التفاعلات الماصّة للحرارة، فإن خفض هذه الدرجة ينشّط التفاعلات الناشرة للحرارة:
- يؤدي خفض درجة الحرارة إلى تناقص طاقة الجملة .
- يسير التفاعل ، وفقاً لمبدأ لوشاتوليه، في الاتجاه المعاكس لتناقص الطاقة.
- فهو يسير في اتجاه حَرّر الطاقة ، وهو اتجاه التفاعل الناشر للحرارة.

يلخّص الجدول 8-3 تأثير تبدّلات درجة الحرارة على التفاعلات الماصّة للحرارة والتفاعلات الناشرة لها.

	التفاعل ماصّ للحرارة	التفاعل ناشر للحرارة
تبدل درجة الحرارة	$2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g)+I_2(g)$	$2SO_2(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$
ارتفاع درجة الحرارة	تنزاح وضعية التوازن نحو جهة المنتجات فيتكون المزيد من H_2 وI_2.	تنزاح وضعية التوازن نحو جهة المتفاعلات فيتكون المزيد من SO_2 وO_2
انخفاض درجة الحرارة	تنزاح وضعية التوازن نحو جهة المتفاعلات فيتكون المزيد من HI.	تنزاح وضعية التوازن نحو جهة المنتجات فيتكون المزيد من SO_3

الجدول 8-3 تأثير درجة الحرارة على التفاعلات الماصّة للحرارة والناشرة لها.

اختبر معلوماتك

5_آ_ ماذا تتوقع أن يكون تأثير ارتفاع درجة الحرارة على التفاعل :

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g) \qquad \Delta H_r = +41.2 kJ\,mol^{-1}$$

ب_ في التفاعل :

$$Ag_2CO_3(s) \rightleftharpoons Ag_2O(s) + CO_2(g)$$

يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى ازدياد مقدار CO_2 المتكون تحت ضغط ثابت.

بيّن إن كان هذا التفاعل ناشراً للحرارة أو ماصّاً لها وعلّل إجابتك.

هل للحفازات تأثير في وضعية التوازن؟

الحفّاز مادة تزيد سرعة التفاعل الكيميائي. فهو يسرّع الزمن اللازم للوصول إلى حالة التوازن دون أن يؤثر على وضعيته بعد بلوغها. ذلك لأنه يزيد بالمقدار ذاته، سرعتَي التفاعلين : المباشَر (المتقدم) والعكسي (الراجع).

3-8 عبارات التوازن وثابتته K_c.

عبارات التوازن

يتفاعل الهيدروجين الغازي وبخار اليود في أنبوب مغلق في الدرجة (500K) وفق التفاعل المتوازن التالي:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

ويبيّن الجدول 4-8 العلاقة بين تراكيز مواد هذا التفاعل (متفاعِلَيْه ومنتجه) حيث تدلُّ الأقواس المربّعة في العمود الأخير من الجدول على تراكيز هذه المواد مقدرة بـــــ $moldm^{-3}$. تم الحصول على هذه القيم عَبْر:

- تحضير عدة أنابيب بتراكيز أولية متباينة من كلٍّ من H_2 و I_2 و HI .
- إيصال محتويات هذه الأنابيب إلى حالة التوازن في الدرجة 500K .
- تحديد تراكيز مكوّناتها الثلاثة H_2 و I_2 و HI في حالة التوازن .

تحديد قيمة عبارة الترتيب الخاص المبيّن في العمود الأخير من الجدول. بأخذ مربّع تركيز يوديد الهيدروجين وقسمته على جداء تركيزَي اليود والهيدروجين في حالة التوازن. حيث يمكن تحديد قيمة هذه العبارة من معطيات السطر الأول في الجدول 4-8 على النحو :

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(8.64\times10^{-3})^2}{(0.68\times10^{-3})(0.68\times10^{-3})} = 161$$

نلاحظ أن لعبارة هذا الترتيب الخاص، محسوبةً بدلالة المعطيات الواردة في الجدول بأسطره المختلفة، قيمةً ثابتة تقريباً وهي حوالي 160. أيّاً كانت قيم التراكيز الأولية لـ H_2 و I_2 و HI.

نُسمّي القيمةَ الثابتة لهذه العبارة **ثابتة التوازن** k_c. حيث يشير الدليل السفلي الوارد فيها إلى أن قيمتها قد حُدّدت بدلالة قيم تراكيز المواد المتفاعلة.

وهكذا فإن علاقة بسيطة تجمع الثابتة k_c مع تراكيز المتفاعلات والمنتجات في حالة التوازن ومع المعادلة الستوكيومترية للتفاعل. تُسمى هذه العلاقة **عبارة التوازن** (أو عبارة ثابتة التوازن). لنعتبر التفاعل العام:

$$mA + nB \rightleftharpoons pC + qD$$

حيث تدل الأحرف q . p . n . m على أعداد مولات المواد المتفاعلة الواردة في معادلة التفاعل.

تكتب عبارة ثابتة توازن هذا التفاعل على النحو

$$K_c = \frac{[C]^p\,[D]^q}{[A]^m\,[B]^n}$$

- $[D]^q$ ← عند مولات المنتج D
- $[A]^m\,[B]^n$ ← عند مولات المتفاعل B
- D ↑ تركيز المنتج
- B ↑ تركيز المتفاعل

أمثلة محلولة

1 أكتب عبارة الثابتة K_c للتفاعل :

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad \Delta H_r = +9.6\,kJ\,mol^{-1}$$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

2 اكتب عبارة الثابتة K_c للتفاعل :

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]}$$

$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$	تركيز HI في حالة التوازن $moldm^{-3}$	تركيز I_2 في حالة التوازن $moldm^{-3}$	تركيز H_2 في حالة التوازن $moldm^{-3}$
161	8.64×10^{-3}	0.68×10^{-3}	0.68×10^{-3}
159	6.30×10^{-3}	0.50×10^{-3}	0.50×10^{-3}
161	18.8×10^{-3}	2.00×10^{-3}	1.10×10^{-3}
160	16.1×10^{-3}	0.65×10^{-3}	2.50×10^{-3}

الجدول 4-8 العلاقة بين تراكيز H_2 و I_2 و HI في حالة التوازن في التفاعل $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

لا تورَد في عبارة ثابتة التوازن، الموادُ الصلبة الواردة في المعادلة الستوكيومترية للتفاعل، لأن تراكيزها تظل ثابتة مهما كانت مقاديرها. ففي التفاعل :

$$Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Ag(s) + Fe^{3+}(aq)$$

تكتب عبارة ثابتة التوازن على النحو :

$$K_c = \frac{[Fe^{3+}(aq)]}{[Ag^+(aq)][Fe^{2+}(aq)]}$$

ما هي واحدات الثابتة K_c؟

تتوقف هذه الواحدات على شكل عبارة هذه الثابتة التي يُدلُّ فيها على قِيَم التراكيز في الأقواس المربعة بالواحدات، $mol dm^{-3}$.

أمثلة محلولة

3- بيّن واحدات الثابتة K_c في التفاعل :

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

$$\text{Units of } K_c = \frac{(\cancel{mol\ dm^{-3}}) \times (\cancel{mol\ dm^{-3}})}{(\cancel{mol\ dm^{-3}}) \times (\cancel{mol\ dm^{-3}})}$$

تتفانى هذا الواحدات فيما بينها . لذلك ليس لهذه الثابتة من واحدات في هذا التفاعل .

4- بيّن واحدات الثابتة K_c في التفاعل :

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]}$$

واحدات K_c

$$= \frac{(\cancel{mol\ dm^{-3}}) \times (\cancel{mol\ dm^{-3}})}{(\cancel{mol\ dm^{-3}}) \times (\cancel{mol\ dm^{-3}}) \times (mol\ dm^{-3})}$$

$$= \frac{1}{mol\ dm^{-3}} = dm^3\ mol^{-1}$$

اختبر معلوماتك

6_ اكتب عبارتَي ثابتة التوازن للتفاعلين التاليين وحدّد واحدتيهما .

a $CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$

b $4HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g) + 2Cl_2(g)$

بعض الأمثلة عن حسابات التوازن

أمثلة محلولة

5_ تعطى في هذا المثال أعداد مولات المتفاعلات والمنتجات في حالة التوازن، وكذلك حجم المزيج المتفاعل .

يتفاعل الإيتانول مع حمض الإيتانويك، لتكوين إيتانوات الإيتيل والماء وفق المعادلة:

$$CH_3COOH(l) + C_2H_5OH(l) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(l) + H_2O(l)$$

ويحوي حجم مقداره $500cm^3$ من المزيج المتفاعل في حالة التوازن: 0.235 مول من حمض الإيتانويك و 0.0350 مول من الإيتانول و 0.182 مول من كل من إيتانوات الإيتيل والماء .

احسب، بدلالة هذه المعطيات، قيمة ثابتة التوازن K_c.

الخطوة الأولى: كتابة المعادلة الموزونة للتفاعل مع تراكيز موادها إلى الأسفل من صيغها :

$$\underset{0.235 \times \frac{1000}{500}}{CH_3COOH(l)} + \underset{0.0350 \times \frac{1000}{500}}{C_2H_5OH(l)} \rightleftharpoons \underset{0.182 \times \frac{1000}{500}}{CH_3COOC_2H_5(l)} + \underset{0.182 \times \frac{1000}{500}}{H_2O(l)}$$

$$\underset{0.470\ mol\ dm^{-3}}{} \qquad \underset{0.070\ mol\ dm^{-3}}{} \qquad \underset{0.364\ mol\ dm^{-3}}{} \qquad \underset{0.364\ mol\ dm^{-3}}{}$$

الخطوة الثانية : كتابة عبارة ثابتة التوازن بدلالة التراكيز:

$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5]\ [H_2O]}{[CH_3COOH]\ [C_2H_5OH]}$$

الخطوة الثالثة : وضع قيم تراكيز المواد في حالة التوازن في هذه العبارة :

$$K_c = \frac{(0.364) \times (0.364)}{(0.470) \times (0.070)} = 4.03$$

(تكتب قيمه الثابتة بثلاثة ارقام)

الخطوة الرابعة : وضع واحدات التراكيز في عبارة الثابتة :

$$\frac{(\text{mol dm}^{-3}) \times (\text{mol dm}^{-3})}{(\text{mol dm}^{-3}) \times (\text{mol dm}^{-3})}$$

تتفانى هذه الواحدات فيما بينها ولا تكون هناك واحدة للثابتة K_c فهي عدد مجرّد وقيمتها 4.03.

ملاحظة: إذا تساوت أعداد المولات في الحدّين الأعلى والأسفل من عبارة الثابتة K_c، يمكن، لحساب قيمتها، استعمال هذه الأعداد بدل التراكيز؛ أما في الحالات الأخرى، حيث يُعطى حجم الجملة المتوازنة، فتحسب أولاً قيمُ التراكيز قبل وضعها في عبارة الثابتة K_c.

6- تعطى في هذا المثال التراكيز الأولية للمتفاعلات وتركيز المنتج في حالة التوازن.

يتفاعل البروبانون مع سيانيد الهيدروجين وفق المعادلة :

$$CH_3COCH_3 + HCN \rightleftharpoons CH_3C(OH)(CN)CH_3$$

يترك مزيج تركيزه $0.0500\ \text{moldm}^{-3}$ من كلٍّ من البروبانون وسيانيد الهيدروجين حتى يبلغ حالة التوازن في درجة حرارة الغرفة، حيث يبلغ تركيز المنتَج $0.0233\ \text{moldm}^{-3}$
احسب قيمة الثابتة K_c لهذا التفاعل.

الخطوة الأولى : كتابة المعادلة الموزونة للتفاعل مع كتابة معطيات المسألة إلى الأسفل من صيغ موادها المتفاعلة :

	CH_3COCH_3	+ HCN	$\rightleftharpoons CH_3C(OH)(CN)CH_3$
initial conc.	$0.0500\ \text{mol dm}^{-3}$	$0.0500\ \text{mol dm}^{-3}$	0
conc. at equilibrium	to be calculated	to be calculated	$0.0233\ \text{mol dm}^{-3}$

الخطوة الثانية: حساب قيم تراكيز المتفاعلات في حالة التوازن .

يبدو من معادلة التفاعل أنّ تكوّنَ مولٍ من المنتج يرافقه استهلاك مولٍ من كلٍّ من المتفاعلين. لذلك يكون تركيزا هذين المتفاعلين في حالة التوازن كمايلي :

$$CH_3COCH_3;\ 0.0500 - 0.0233 = 0.0267\ \text{mol dm}^{-3}$$
$$HCN;\ 0.0500 - 0.0233 = 0.0267\ \text{mol dm}^{-3}$$

الخطوة الثالثة: كتابة عبارة ثابتة التوازن بدلالة التراكيز .

$$K_c = \frac{[CH_3C(OH)(CN)CH_3]}{[CH_3COCH_3]\,[HCN]}$$

الخطورة الرابعة : وضع قيام تراكيز المواد في حالة التوازن في هذه العبارة :

$$K_c = \frac{(0.0233)}{(0.0267) \times (0.0267)} = 32.7$$

(تكتب قيمه الثابتة بثلاثة ارقام)

الخطوة الخامسة : وضع واحدات التراكيز في عبارة الثابتة .

$$\frac{(\text{mol dm}^{-3})}{(\text{mol dm}^{-3})(\text{mol dm}^{-3})} = \frac{1}{(\text{mol dm}^{-3})} = \text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}$$

$$\therefore K_c = 32.7\ \text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}$$

7 - تُعطى في هذا المثال التراكيز الأولية للمتفاعلات وتراكيزها في حالة التوازن، دون أيّ معطيات عن المنتجات .

تتحلمه إيتانوات الإيتيل في الماء وفق المعادلة :

$$\underset{\text{إيتانوات الإيتيل}}{CH_3COOC_2H_5} + \underset{\text{الماء}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{حمض الإيتانويك}}{CH_3COOH} + \underset{\text{الإيتانول}}{C_2H_5OH}$$

يضاف 0.1000 مول من إيتانوات الإيتيل إلى 0.1000 مول من الماء. ويضاف إلى المزيج المتكوّن مقدار ضئيل من حمّاز حمضي. ثم يُجعل حجم المزيج مساوياً 1dm^3 بإضافة مذيب خامل إليه. يبلغ عدد مولات الماء 0.0654 مول في حالة التوازن. احسب قيمة الثابتة K_c لهذا التفاعل.

الخطوة الأولى : كتابة المعادلة الموزونة للتفاعل مع كتابة معطيات المسألة إلى الأسفل من صيغ موادها المتفاعلة:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + C_2H_5OH$$

التراكيز الأولية	0.1000 moldm^{-3}	0.1000 moldm^{-3}	0	0
التركيز في حالة التوازن		0.0654 moldm^{-3}		

الخطوة الثانية : حساب قيم التراكيز المجهولة في حالة التوازن .

يبدو من معادلة التفاعل أن مولاً من إيتانوات الإيتيل يتفاعل مع مول من الماء. ولتساوي التركيزَين الأوليّين لهذين المتفاعلين. فإن تركيز إيتانوات الإيتيل في حالة التوازن يكون مساوياً تركيز الماء وهو 0.0654 moldm^{-3} . كما يكون مقدار كل من إيتانوات الإيتيل والماء المستهلَكَين في تكوين المنتجَين مساوياً:

0.0346 moldm^{-3} = (0.0654-0.1000)

ويكون تركيز كل واحد من المنتجَين مساوياً هذا المقدار. لأن مولاً واحداً من الماء يُكوّن مولاً واحداً من كلٍّ من هذين المنتجَين. لذلك يكون تركيزا هما في حالة التوازن مساويَين: 0.0346 moldm^{-3}.

ويكون تركيز مكوّنات الجملة في حالة التوازن كما هو مبيّن فيما يلي. مقدّراً بـ moldm^{-3}:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + C_2H_5OH$$

0.0654 0.0654 0.0346 0.0346

الخطوة الثالثة : كتابة عبارة ثابتة التوازن بدلالة التراكيز :

$$K_c = \frac{[CH_3COOH]\,[C_2H_5OH]}{[CH_3COOC_2H_5]\,[H_2O]}$$

الخطوة الرابعة : وضع قيم تراكيز المواد في حالة التوازن في هذه العبارة:

$$K_c = \frac{(0.0346) \times (0.0346)}{(0.0654) \times (0.0654)} = 0.280$$

(نكتب قيمة الثابتة بثلاثة أرقام)

الخطوة الخامسة: وضع واحدات التركيز في عبارة الثابتة :

$$\frac{(\text{mol dm}^{-3}) \times (\text{mol dm}^{-3})}{(\text{mol dm}^{-3}) \times (\text{mol dm}^{-3})}$$

تتفانى هذه الواحدات فيما بينها. ولا تكون هناك واحدة للثابتة K_c . فهي عدد مجرّد وقيمتها 0.280.

اختبر معلوماتك

7 - احسب قيمة الثابتة K_c للتفاعل التالي بدلالة قيم التراكيز المبيّنة مقدرة بـــ moldm^{-3}.

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$$

التركيز الأولي	10.00	10.00		
التركيز في حالة التوازن				9.47

للحقيقة

كان الكيميائيان النرويجيان كاتو غولدبرغ (K.Guldberg)وبيتر واج (P.Waage) أوّل من أجرى بعض الحسابات المرتبطة بالتوازن الكيميائي. ونشرا آراءهما حولها سنة 1864. لذلك يدعى القانون الذي توصّلا إليه. والذي يجمع بين ثابتة التوازن وتراكيز المواد المتفاعلة في حالة التوازن والمعادلة الستوكيومترية للتفاعل. قانون فعل الكتلة أو قانون غولدبرغ وَواج.

للحقيقة

تحوي كريات الدم الحمراء صباغ الهيموغلوبين ويرتبط الأكسجين معه بتفاعل متوازن تتوقف وضعية توازنه على مقدار تركيز الأكسجين في الدم.

الثابتة K_c وتبدلات التركيز

لا تتبدل قيمة الثابتة K_c عند تغيُّر تراكيز المتفاعلات والمنتجات. إذا بقيت شروط التفاعل الأخرى ثابتة.

نعتبر مثالاً . تفاعل تفكّك يوديد الهيدروجين .

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

الذي تبلغ قيمة ثابتة توازنه 6.25×10^{-3} في الدرجة 500K.

$$K_c = \frac{[H_2]\,[I_2]}{[HI]^2} = 6.25\times10^{-3}$$

يضطرب هذا التوازن عند إضافة مزيد من يوديد الهيدروجين إلى مزيجه الغازي :

- فتقلُّ في عبارة الثابتة K_c، نسبة تركيزَي المنتجَين إلى تركيز المتفاعل .
- وللعودة إلى حالة التوازن، يزداد تركيزا المنتجَين $[H_2]$ و $[I_2]$ و يقلّ تركيز المتفاعل [HI] .
- ويتمّ بلوغ حالة التوازن ثانية، عند ما تُحَقّق قيمُ تراكيز المقادير الواردة في عبارة الثابتة K_c، القيمةَ المحدّدة لهذه الثابتة وهي 6.25×10^{-3}.

الثابتة K_c وتبدّلات الضغط

يؤثر تبدّل الضغط على وضعية التوازن عند تباين أعداد الجزيئات الغازية بين طرفَي المعادلة الكيميائية. فينزاح نحو الجهة التي يعاكس فيها عددُ جزيئاتها تبدُّلَ الضغط الحاصل. ولا تتبدل قيمة الثابتة K_c في الحالات الأخرى، إذا بقيت شروط التفاعل الأخرى ثابتة.

الثابتة K_c وتبدّلات درجة الحرارة

يزيح ارتفاعُ درجة الحرارة التفاعلات الماصّة للحرارة ، مثل تفاعلات التفكّك، نحو جهة تكوُّن المزيد من المنتجات. ففي التفاعل التالي الماصّ للحرارة :

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

يؤدّي رفعُ درجة الحرارة إلى ازدياد تركيز كلٍّ من H_2 و I_2 و إلى خفض تركيز HI، مما يعني ازدياد قيمة الثابتة K_c .

$$K_c = \frac{[H_2]\,[I_2]}{[HI]^2}$$

يبيّن الجدول 8-5 كيفية تغيّر قيمة الثابتة K_c عند تبدّل درجة الحرارة.

أمّا في التفاعلات الناشرة للحرارة، مثل تفاعلات تكوُّن المنتجات ، فإن ارتفاع درجة الحرارة يزيح التوازن باتجاه التفاعل العكسي (الراجع)، أي باتجاه تكوُّن المزيد من المتفاعلات: ففي التفاعل التالي الناشر للحرارة:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

درجة الحرارة K/	قيمة الثابتة K_c (لا واحدات لها)
300	1.26×10^{-3}
500	6.25×10^{-3}
1000	18.5×10^{-3}

الجدول 8-5 تغيّر قيمة الثابتة K_c عند تبدّل درجة الحرارة في التفاعل : $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$

يؤدّي رفعُ درجة الحرارة إلى ازدياد تركيز كلٍّ من SO_2 و O_2 وخفض تركيز SO_3،

مما يعني خفض قيمة الثابتة K_c :

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2\,[O_2]}$$

اختبر معلوماتك

8_آ_ ما هو تأثير ارتفاع درجة الحرارة في قيمة الثابتة K_c في التفاعل :

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$
$$\Delta H_r = -115\,kJ\,mol^{-1}$$

ب_ اشرح لماذا لا يؤثر ازدياد تركيز الأكسجين في هذا التفاعل على قيمة الثابتة K_c .

4-8 التوازن في التفاعلات الغازية.

ثابتة التوازن K_p.

الضغط الجزئي

يُعدّ قياس الضغط في التفاعلات الغازية أسهلَ من قياس التراكيز. وينشأ الضغط الكلي في مزيج غازي من قيام كل جزيء فيه بصدم جدران الوعاء الذي يحويه؛ لذلك، وفي درجة حرارة ثابتة، فإن كلَّ غاز في المزيج يساهم في خلق الضغط الكلي بنسبة عدد م-لاته في كمية معلومة. في الشكل 8-10 يُسمى الضغط الذي يحدثه

به

للحقيقة

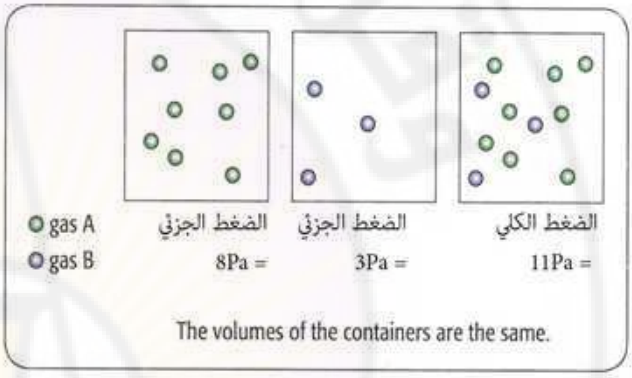
تبين معادلةُ الغاز الكامل ارتباطَ تركيز الغاز بضغطه :

$pV = nRT$

تعاد كتابة هذه المعادلة على نحو يظهر تركيز الغاز:

$$C = \frac{n}{v} = \frac{p}{RT}$$

حيث يبدو تناسبُ هذا التركيز مع الضغط عند ثبات درجة الحرارة. لثبات قيمة R . وهي ثابتة الغازات الكاملة .



الشكل 8-10 يساهم كلّ غاز في المزيج الغازي بخلق الضغط الكلي للمزيج بنسبة عدد مولاته فيه .

ويكون الضغط الكلّي للمزيج مساوياً مجموع الضغوط الجزئية لمكوّناته :

$$P_{\text{الكلي}} = P_A + P_B + P_C$$

حيث P_A و P_B و P_C هي الضغوط الجزئية لمكوّنات المزيج الغازي.

اختبر معلوماتك

9- يجري التفاعل التالي في درجة حرارة ثابتة وتحت ضغط مقداره 10.00×10^4 Pa :

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

تبلغ قيمة الضغط الجزئي لكلٍّ من الغازين N_2 و O_2، $4.85\times$ Pa 10^4 .احسب الضغط الجزئي للغاز NO في حالة التوازن.

(الباسكال Pa هو واحدة الضغط في النظام الدولي للواحدات SI ويساوي 1 نيوتن على المتر المربع).

عبارة التوازن بدلالة الضغوط الجزئية

تكتب عبارة التوازن بدلالة الضغوط الجزئية على نحوٍ مماثل لعبارته بدلالة التراكيز. على أن هناك بعض التباينات ندل عليها فيما يلي:

- يستعمل رمز الضغط P للدلالة على الضغط الجزئي .
- تكتب رموز وصِيَغ المتفاعلات والمنتجات دليلاً سفلياً لهذا الرمز .
- تكتب أعداد متفاعلات ومنتجات خاصة أسًّا للرمز (أي قوة يرفع إليها الرمز).
- لا تستعمل الأقواس المربعة في هذه العبارات.
- يُدلُّ على ثابتة التوازن بالرمز K_p. وهي ثابتة التوازن بدلالة الضغوط الجزئية. يوضح المثال التالي كل ما سبق:

في التفاعل التالي :

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

تكتب عبارة الثابتة K_p على النحو :

$$K_p = \frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2} \times p^3_{H_2}}$$

ما هي واحدات الثابتة K_p ؟

تتوقف هذه الواحدات على شكل عبارة هذه الثابتة التي يُدلُّ فيها على قيم الضغوط الجزئية بواحدات الباسكال (Pa) .

أمثلة محلولة

8- بيّن واحدت الثابتة K_p في التفاعل :

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

تكتب عبارة الثابتة K_p لهذا التفاعل على النحو :

$$K_p = \frac{p^2_{NO_2}}{p_{N_2O_4}}$$

وواحداتها :

$$\frac{\cancel{Pa} \times Pa}{\cancel{Pa}} = Pa$$

9- بيّن واحدات الثابتة K_p في التفاعل :

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

تكتب عبارة هذه الثابتة على النحو :

$$K_p = \frac{p^2_{SO_3}}{p^2_{SO_2} \times p_{O_2}}$$

وواحداتها :

$$\frac{\cancel{Pa} \times \cancel{Pa}}{\cancel{Pa} \times \cancel{Pa} \times Pa} = \frac{1}{Pa} = Pa^{-1}$$

للحقيقة

مع أن الواحدة المعيارية للضغط هي الباسكال Pa . فإن الكثير من الكيميائيين يستعملون في الصناعة واحدة الضغط الجوي (أو الجو atm) كواحدة للضغط لأن استعمالها يُسهّل إجراء الحسابات. حيث لا تكون الأعداد المستعملة أعداداً كبيرة: $1atm=1.01\times10^5$ Pa

اختبر معلوماتك

10- استخرج واحدات الثابتة K_p في التفاعلات التالية :

a $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

b $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

c $3Fe(s) + 4H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$

بعض الأمثلة عن حساب قيمة الثابتة K_p

أمثلة محلولة

10- تعطى في هذا المثال قيمة الضغط الجزئي لكل غاز في المزيج .

في التفاعل :

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

تبلغ قيم الضغوط الجزئية لمكوّناته القيم التالية تحت ضغط ثابت:

$P_{O2}=7.0\times10^6$ pa $\quad P_{SO2}=1.0\times10^6$ pa

$p_{SO3}=8.0\times10^6$ Pa

احسب قيمة ثابتة التوازن K_p

الخطوة الأولى : كتابة عبارة ثابتة التوازن بدلالة الضغوط الجزئية:

$$K_p = \frac{p^2_{SO_3}}{p^2_{SO_2} \times p_{O_2}}$$

الخطوة الثانية : وضع قيم الضغوط الجزئية في حالة التوازن في هذه العبارة :

$$K_p = \frac{(8.0\times10^6)^2}{(1.0\times10^6)^2 \times 7.0\times10^6} = 9.1\times10^{-6}$$

الخطوة الثالثة : وضع واحدة الضغوط الجزئية في العبارة:

$$\frac{\cancel{Pa}\times\cancel{Pa}}{\cancel{Pa}\times\cancel{Pa}\times Pa} = \frac{1}{Pa} = Pa^{-1}$$

$$K_p = 9.1\times10^{-6} Pa^{-1}$$

11- تُعطى في هذا المثال قيمةُ الضغط الجزئي لاثنين من مكوّنات المزيج وقيمةُ ضغطه الكلّي :

يتفاعل النتروجين مع الهيدروجين لتكوين الأمونيا وفق التفاعل التالي :

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

تبلغ قيمة الضغط الكلي للمزيج الغازي في درجة حرارة ثابتة 2.000×10^7 Pa وتبلغ قيمة الضغط الجزئي للنتروجين 1.490×10^7 Pa و للهيدروجين 0.400×10^7 Pa. احسب قيمة الثابتة K_p لهذا التفاعل.

الخطوة الأولى : حساب الضغط الجزئي للأمونيا من المعطيات السابقة ومن معرفتنا بأن :

$$p_{\text{الكلي}} = p_{N_2} + p_{H_2} + p_{NH_3}$$

$$2.000\times10^7 = (1.490\times10^7) + (0.400\times10^7) + P_{NH_3}$$

$$NH_3 = 0.110\times10^7 \text{ Pa}$$

الخطوة الثانية : كتابة عبارة ثابتة التوازن بدلالة الضغوط الجزئية :

$$K_p = \frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2} \times p^3_{H_2}}$$

الخطوة الثالثة :وضع قيم الضغوط الجزئية في حالة التوازن في هذه العبارة :

$$K_p = \frac{(0.110\times10^7)^2}{(1.490\times10^7)\times(0.400\times10^7)^3}$$

الخطوة الرابعة : وضع واحدة الضغوط الجزئية في العبارة :

$$\frac{\cancel{Pa}\times\cancel{Pa}}{\cancel{Pa}\times\cancel{Pa}\times Pa\times Pa} = \frac{1}{Pa^2} = Pa^{-2}$$

للحقيقة

يمكن حساب الضغط الجزئي لغاز في مزيج من معرفة عدد مولات كلّ غازات المزيج وضغطه الكلّي. فكلّ غاز في المزيج يساهم في خلق ضغطه الكلّي بنسبة وجوده فيه وهي ما يعرف بالكسر المولي :

$$\text{الكسر المولي لغاز} = \frac{\text{عدد مولات هذا الغاز}}{\text{العدد الكلي لمولات غازات المزيج}}$$

لنعتبر مزيجاً يحوي 0.8 مول من الغاز A، و1.2 مول من الغاز B.

تبلغ قيمة الكسر المولي للغاز A فيه: =0.4

وتحسب قيمة الضغط الجزئي للغاز في مزيج من العلاقة:

الضغط الجزئي للغاز = الكسر المولي للغاز × الضغط الكلي للمزيج

للحقيقة

يعمد الأطباء أحياناً إلى تحليل الضغوط الجزئية للغازات في الرئتين وتراكيز الغازات المنحلة في الدم لمساعدتهم على تشخيص حالات المرضى المصابين بأمراض تنفسية.

اختبر معلوماتك

11 _ يتفاعل الهيدروجين مع اليود في الدرجة $500^{\circ}c$ وفق المعادلة:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

تعطى في الجدول التالي قيم الضغوط الجزئية الأولية لكلٍّ من مكوّنات المزيج الثلاثة. وكذلك قيمتا الضغطين الجزئيّين في حالة التوازن لاثنين من هذه المكوّنات، مع الإشارة إلى بقاء الضغط ثابتاً أثناء التجربة :

	قيم الضغوط الجزئية/Pa		
	الهيدروجين	اليود	يوديد الهيدروجين
في الحالة الأولية	7.27×10^6	4.22×10^6	0
عند التوازن	3.41×10^6		7.72×10^6

أ- استنتج قيمة الضغط الجزئي لليود في حالة التوازن.

ب_ احسب قيمة ثابتة التوازن K_p مع بيان واحداتها.

5-8 التوازن في الصناعة الكيميائية

يُعدّ فهم التوازن ذا أهمية في الصناعة الكيميائية لأن العديد من مراحل الإنتاج الصناعي على نطاق واسع للأمونيا والحمض الكبريتيك ولمواد كيميائية كثيرة أخرى، تتضمّن تفاعلات توازن.

التوازن وإنتاج الأمونيا

يُصطنع غاز الأمونيا بطريقة هابر، وفق التفاعل المتوازن التالي:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad \Delta H_r = -92 kJ\,mol^{-1}$$

ويُعتمد مبدأ لوشاتولية لبيان سبل الحصول على أفضل مردود من هذا المنتج.

نرى من المعادلة السابقة أن وضعية التوازن تميل نحو اليسار في درجات الحرارة المرتفعة، حيث يكون التفاعل أسرع لأن التفاعل ناشر للحرارة (قيمة $\triangle H$ سالبة)

- ماذا يحدث عند زيادة الضغط ؟

_ ينزاح التوازن نحو جهة تناقص الضغط.

_ أي ينزاح نحو جهة تناقص عدد المولات الغازية .

_ ينزاح بالتالي نحو اليمين، لوجود مولين غازيّين في هذا الطرف وأربعة مولات غازية في الطرف الأيسر .

_ يزداد مردود إنتاج الأمونيا.

- ماذا يحدث عند خفض درجة الحرارة ؟

_ يؤدي خفض درجة الحرارة إلى خفض قيمة الطاقة المنطلقة.

_ ينزاح التوازن في اتجاه تحرّر الطاقة.

_ أي ينزاح في الاتجاه الناشر للحرارة الذي تتوجه فيه وضعية التوازن نحو إنتاج الأمونيا .

_ تنزاح وضعية التوازن نحو اليمين وتزداد قيمة الثابتة K_p.

- ماذا يحدث عند إزاحة غاز الأمونيا بتكثيفه؟

(يمكن فعل ذلك لأن درجة غليان الأمونيا أعلى بكثيرٍ من درجَتَي غليان الهيدروجين والنتروجين).

_ تنزاح وضعية التوازن نحو اليمين للتعويض عن مقدار الأمونيا المزاح.

_ يتكوّن المزيد من الأمونيا بدءًا من غازَي الهيدروجين والنتروجين للمحافظة على قيمة ثابتة للثابتة k_p.

التوازن وإنتاج حمض الكبريتيك

يتم إنتاج حمض الكبريتيك بطريقة التماس.
وتفاعُلُها الرئيسي :

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \qquad \Delta H_r = -197\,kJ\,mol^{-1}$$

يُعتمد مبدأ لوشاتوليه لبيان سبل الحصول على أفضل مردود من هذا المنتج.

- ماذا يحدث عند زيادة الضغط؟

_ ينزاح التوازن نحو جهة تناقص الضغط.
أي نحو جهة تناقص عدد المولات الغازية.
_ ينزاح التوازن بالتالي نحو اليمين لوجود مولّين غازيّين في هذا الطرف وثلاثة مولات غازية في الطرف الأيسر.
ومع ذلك فإن التفاعل يجري تحت ضغط قريب من الضغط الجوي لأن قيمة الثابتة K_p كبيرة جداً . ممّا يجعل وضعية التوازن تتّجه نحو اليمين حتى في ضغوط قريبة من الضغط الجوي. لذلك لا يصار إلى استعمال ضغوط مرتفعة لعدم لزومها من جهة ولارتفاع كلفتها من جهة ثانية .

- ماذا يحدث عند خفض درجة الحرارة ؟

_ يؤدي خفض درجة الحرارة إلى خفض قيمة الطاقة المنطلقة .
ينزاح التوازن في اتجاه تحرُّر الطاقة .
_ أي ينزاح في الاتجاه الناشر للحرارة الذي تتوجه فيه وضعية التوازن نحو إنتاج SO_3.
_ تنزاح وضعية التوازن نحو اليمين فتزداد قيمة الثابتة K_p.

يُزاح SO_3 . عملياً بامتصاصه في محلول من حمض الكبريتيك. تركيزه 98%. ولا يؤثر هذا الانزياح كثيراً على وضعية التوازن التي تتوجه نحو اليمين .

اختبر معلوماتك

12 _ يمكن إجراء عملية هابر لاصطناع الأمونيا في الدرجة 450°c تحت ضغط 1.50×10^7 Pa بوجود حفاز من الحديد.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

$$\Delta H_r = -92\,kJ\,mol^{-1}$$

بيّن سبب عدم استعمال درجات حرارة أعلى من 450°c علماً بأن ذلك يسرّع التفاعل.
بيّن لماذا يجري التفاعل تحت ضغط مرتفع بدل الضغط الجوي. علّل إجابتك.
بيّن لماذا تعد إزاحة الأمونيا فور تكوّنها عاملاً هاماً في هذه العملية الصناعية.
لماذا لا تتفكك الأمونيا ثانية بعد إزاحتها لتعيد تكوين الهيدروجين والنتروجين؟

6-8 التوازن الحمضي – القاعدي

تعاريف بسيطة للحموض والقواعد (الأسس)

يُعرّف **الحمض** ببساطة بأنه مادة تُعدِّل القاعدةَ مُكوِّنة ملحاً وماءً :

$$2HCl(aq) + CaO(s) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l)$$

حمض قاعدة ملح ماء

كما تُعرَّف **القاعدة** بأنها مادة تُعدِّل الحمضَ. ونرى من صيغ الحموض المبينة في الجدول 8-6 أنها كلّها تحوي ذرات هيدروجين. لذلك يتأيّن الحمض عند وضعه في الماء معطياً أيونات الهيدروجين. غير أن هذا التأيّن لا يكون تاماً في الحموض العضوية. مثل الحموض الكربوكسيلية (انظر الصفحة 388) لأن بعض ذرات الهيدروجين فقط تكون قادرة على تكوين الأيونات.



الشكل 8-11 a- يرجع الطعم الحامض للّيمون إلى حمض الليمون . والطعم الحامض للخل إلى حمض الإيثانويك. تستعمل صودا الغسيل

اسم الحمض	صيغته	الأيونات المتكونة في الماء
حمض الهيدروكلوريك	HCl	$H^+ + Cl^-$
حمض النتريك	HNO_3	$H^+ + NO_3^-$
حمض الكبريتيك	H_2SO_4	$2H^+ + SO_4^{2-}$
حمض الإيثانويك	CH_3COOH	$CH_3COO^- + H^+$
حمض البنزويك	C_6H_5COOH	$C_6H_5COO^- + H^+$

الجدول 8-6 صيغ وأيونات بعض الحموض الشائعة .

وُيعرَّف الحمض على نحو أفضل بأنه مادة تُحرِّر أيونات الهيدروجين عند حلّها في الماء:

$$HCl(g) + aq \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

تُرى في الجدول 8-7 صيغ بعض القواعد. ونرى أنّ منها بعض أكاسيد الفلزات وهيدروكسيداتها. تنحل بعض القواعد في الماء معطية أيونات الهيدروكسيد في المحلول وتُسمى القاعدة التي تنحل في الماء الْقلْي أو المادة القلوية:

$$NaOH(s) + aq \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

وتتكون بعض هذه المواد من تفاعل قاعدة (أساس) مع الماء. فعند انحلال غاز الأمونيا في الماء تتفاعل بعض جزيئاته مع جزيئات الماء مكوّنة أيونات الهيدروكسيد

$$NH_3(g) + H_2O(l) \rightarrow NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

فجزيء الأمونيا اكتسب أيون الهيدروجين من الماء وتحوّل إلى الأيون NH_4^+. لذلك تعرّف القاعدة على نحو أفضل بأنها مادة تتقبل أيونات الهيدروجين عند حلّها في الماء .

اسم القاعدة	صيغتها
أكسيد الكالسيوم	CaO
أكسيد النحاس (II)	CuO
هيدروكسيد الصوديوم	$NaOH$
هيدروكسيد الكالسيوم	$Ca(OH)_2$
الأمونيا	NH_3

الجدول 8-7 أسماء وصيغ بعض القواعد المألوفة.

اختبر معلوماتك

13 _أ_ أكتب معادلة انحلال هيدروكسيد البوتاسيوم في الماء .

ب_ أكتب معادلة انحلال حمض النتريك السائل في الماء .

جـ_ أكتب المعادلة الأيونية الدّالّة على :

التفاعل بين هيدروكسيد الصوديوم وحمض النتريك في محلول مائي

التفاعل بين هيدروكسيد البوتاسيوم وحمض الهيدروكلوريك في محلول مائي.

نظرية برونشتد لوري في الحموض والقواعد

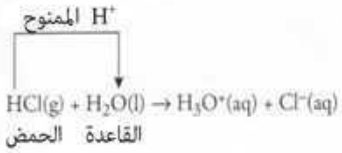
يُعدّ التعريفُ السابق للحموض والقواعد تعريفاً محدوداً وخاصّاً بالتفاعلات التي تجري في الماء. وقد اقترح كل من الكيميائي الدانماركي ج. برونشتد (J.Bronsted) والكيميائي الإنكليزي ت. لوري (T.Lowry) سنة 1923. تعريفاً أكثر شمولية للحموض والقواعد. يقوم هذا التعريف على انتقال البروتون (وهو الأيون H^+) من الحمض إلى القاعدة في التفاعل الحمضي- القاعدي .

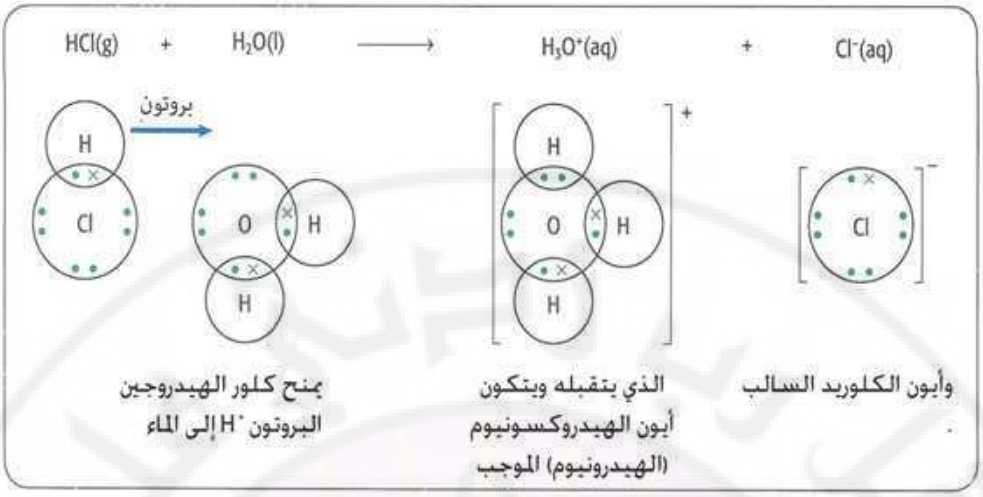
فحمض برونشتد - لوري هو مانح البروتون.
وقاعدة برونشتد - لوري هي مُتقبّل البروتون .

فعند تكوّن حمض الهيدروكلوريك ينحلّ كلوريد الهيدروجين الغازي في الماء ويتفاعل معه مكوّناً أيونات الهيدروكسونيوم (أو الهيدرونيوم H_3O^+) وأيونات الكلوريد. كما في الشكل 8-12. حيث يشارك الماء في التفاعل:

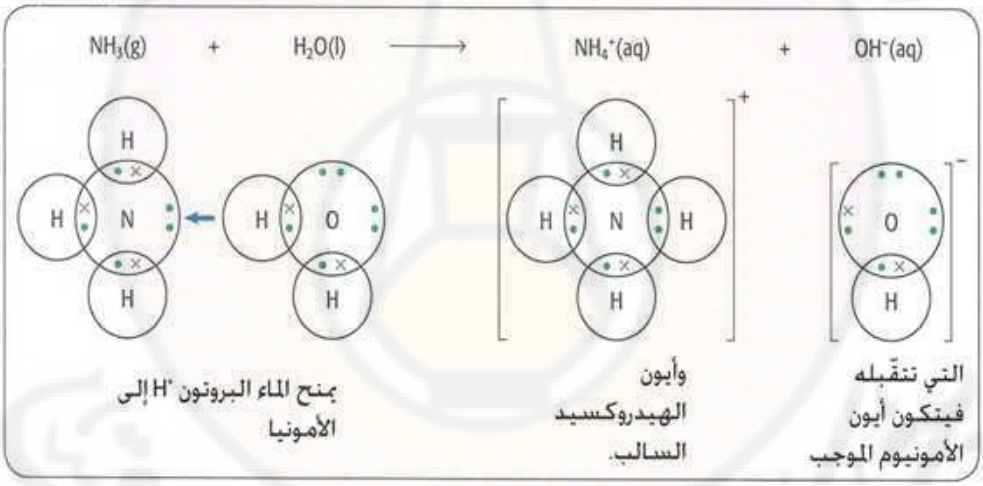
$$HCl(g) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

فحمض الهيدروكلوريك هو الحمضُ لأنه يمنح بروتوناً إلى الماء. والماءُ هو القاعدة التي تتقبل البروتون.



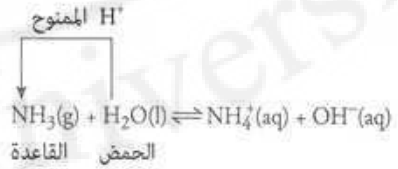


الشكل 8-12 الحمض هو مانح البروتون . وكلوريد الهيدروجين هو الحمضُ في هذا التفاعل. والقاعدةُ هي متقبّل البروتون والماءُ هو القاعدة في هذا التفاعل. أما البروتون فهو الأيون H^+ .



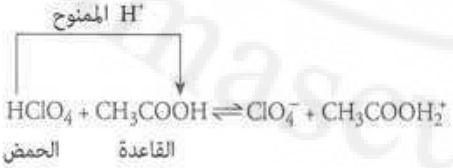
الشكل 8-13 الماء هو مانح البروتون (فهو الحمض) والأمونيا هي متقبل البروتون (فهي القاعدة)

يمكن للماء أيضاً أن يتفاعل كحمض. فعند تفاعل الأمونيا مع الماء تتقبَّل بروتوناً منه متحولة إلى الأيون NH_4^+ الشكل 8-13



توصف المواد، مثل الماء، التي يمكن أن تسلك سلوك الحمض وسلوك القاعدة بأنها ثنائية السلوك.

لا تتضمن حموض وقواعد برونشتد - لوري محاليلَ مائية دوماً. ونقدم مثالاً عن ذلك تفاعل حمض الكلوريك (VII) $HClO_4$ مع حمض الإيتانويك CH_3COOH في مذيبٍ خامل، حيث يحدث التوازن التالي :



الحمضُ في هذا التفاعل هو $HClO_4$ لأنه يمنح البروتون ، والقاعدة هي CH_3COOH لأنها تتقبل البروتون.

للحقيقة

يمكن حتى للحموض الأكّالة، مثل حمض النتريك، أن تسلك سلوك القاعدة. فعند تفاعل حمض الكبريتيك مع حمض النتريك في مذيب خامل ينشأ التوازن التالي :

$$H_2SO_4 + HNO_3 \rightleftharpoons HSO_4^- + H_2NO_3^+$$

حيث يتقبل حمضُ النتريك البروتونَ ويكون القاعدة.

عند تفاعل حمض أو قاعدة مع الماء يتكون مزيج متوازن وتتوجه وضعية التوازن بكاملها غالباً نحو جهة تكوّن المنتجات. في حالة الحموض القوية مثل حمض الهيدروكلوريك. في حين تتوجه هذه الوضعية نحو جهة المتفاعلات في حالة قواعد ضعيفة مثل الأمونيا. كما يبدو في المعادلتين التاليتين:

$$HCl(g) + aq \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

حيث يُدلُّ بسهم متقدم على تمام التفاعل

$$NH_3(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

وبسهم مزدوج على عدم تمامه.

اختبر معلوماتك

14- بيّن أيّاً من المتفاعلات هو الحمض وأيّاً هو القاعدة في التفاعلَين التاليين :

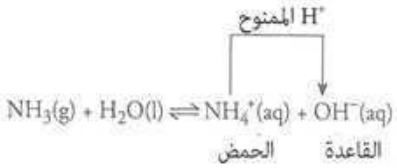
a $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

b $HCOOH + HClO_2 \rightleftharpoons HCOOH_2^+ + ClO_2^-$

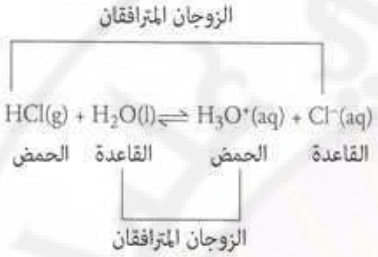
الحموض والقواعد المترافقة

تتساوى في حالة التوازن سرعتا التفاعلين المباشر (المتقدم) والعكسي (الراجع). وإذا نظرنا إلى التفاعل العكسي وفق نظرية برونشتد - لوري للحموض والقواعد في التفاعل التالي :

$$NH_3(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$



نسمي المتفاعِل والمنتج المرتبطين بانتقال بروتون من أحدهما إلى الآخر . الزوجين المترافقين.لنعتبر التفاعل التالي:

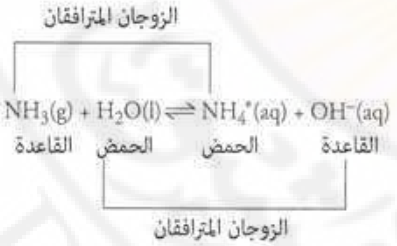


حيث نرى في التفاعل المباشر أن:

- Cl^- هو القاعدة المرافقة للحمض HCl.
- H_3O^+ هو الحمض المرافق للقاعدة H_2O .
- ونرى في التفاعل العكسي أن :
- HCl هو الحمض المرافق للقاعدة Cl^-
- H_2O هو القاعدة المرافقة للحمض H_3O^+.

وفي كل زوجين مترافقين هناك بروتون زائد في الحمض.

يبين التفاعل المتوازن التالي الأزواج المترافقة في التفاعل المتوازن بين الأمونيا والماء لإعطاء أيونات الأمونيوم والهيدروكسيد:



اختبر معلوماتك

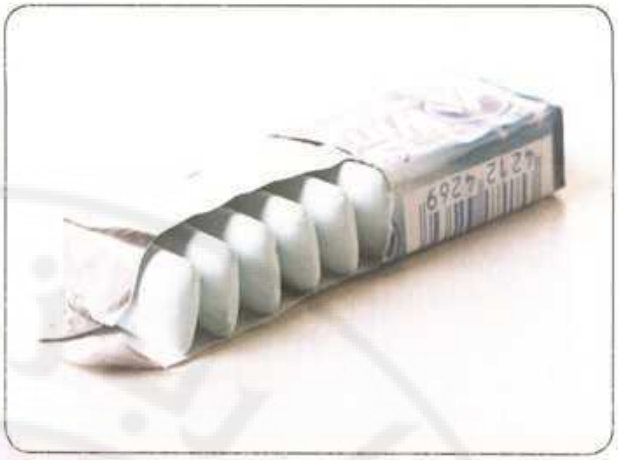
15 أ- بيّن أيّاً من المتفاعلين هو الحمض وأيّاً هو القاعدة في الجانب الأيمن من التفاعلين المتوازنين التاليين :

i $HClO_2 + HCOOH \rightleftharpoons ClO_2^- + HCOOH_2^+$

ii $H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+$

ب- بيّن في الجانب الأيمن من التفاعل التالي الحمضَ المترافق مع القاعدة في الجانب الأيسر منه :

$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$$



الشكل 8-14 في العديد من الأطعمة مقادير كبيرة من السكر الذي تحوله الجراثيم في الفم إلى حمض يتفاعل مع مينا الأسنان. وبكوّن أخذ العلكة الخالية من السكر المزيدَ من اللعاب في الفم . واللعاب مادة ضعيفة القلوية تعدّل الحمض المتكوّن.

الحموض والقواعد القوية والضعيفة

الحموض القوية

يتأيّن كلوريد الهيدروجين الغازي عند حلّه في الماء لتكوين محلول تركيزه $0.1\ moldm^{-3}$ ويكون تأيّنه تاماً. فالحمض يتفكك بتمامه بحيث ينحاز توازن تفكّكه بقوة نحو اليمين .

$$HCl(g) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

يوصف هذا التفاعل بأنه تفاعل لا عكوس وتبلغ قيمة الأس الهيدروجيني (ال pH) في محلوله الواحد . تتوقف هذه القيمة على تركيز أيونات الهيدروكسونيوم (الهيدرونيوم H_3O^+) فكلّما ازداد هذا التركيز انخفضت قيمة (ال pH) ودلّت قيمها المنخفضة على تركيزٍ عالٍ بالأيونات H_3O^+ في المحلول .

توصف الحموض التي تتفكّك بكاملها في المحلول بأنها حموض قوية

من الحموض القوية: حمض الهيدروكلوريك وحمض الكبريتيك وحمض النتريك.

الحموض الضعيفة

يتأيّن حمض الإيثانويك عند حلّه في الماء لتكوين محلول تركيزه $0.1\ moldm^{-3}$ ويكون تأيّنه جزئياً لبقاء جزيئات من الحمض في المحلول أكثر مما فيه من أيونات الإيثانوات وأيونات الهيدروكسونيوم H_3O^+. فالحمض قد تفكّك على نحوٍ جزئي بحيث تنحاز وضعية توازنه بقوة نحو اليسار :

$$\underset{\text{حمض الإيثانويك}}{CH_3COOH(l)} + H_2O(l) \rightleftharpoons \underset{\text{أيون الإيثانوات}}{CH_3COO^-(aq)} + \underset{\text{أيون الهيدرونيوم}}{H_3O^+(aq)}$$

وتكون قيمة الأس الهيدروجيني (ال pH) في المحلول مساوية 2.9، وهي قيمة أعلى بكثير من مثيلتها في محلول حمض الهيدروكلوريك مع تساوي تركيزَي الحمضَين لأن تركيز الأيون H_3O^+ في محلول حمض الإيثانويك أقل مما هو عليه في محلول حمض الهيدروكلوريك .

توصف الحموض التي تتفكّك جزئياً في محاليلها بأنها حموض ضعيفة.

ومن الحموض الضعيفة: معظم الحموض العضوية وحمض الهيدروسيانيك (HCN) وحمض سلفيد الهيدروجين (H_2S) وحمض الكربونيك (H_2CO_3).

للحقيقة

يجري الحديث أحياناً عن حمض الكربونيك الضعيف. إلا أننا لا نرى هذا الحمض أبداً في قارورة أو في زجاجة فهو في الحقيقة مزيج متوازن من ثنائي أكسيد الكربون المنحل في الماء وفق التفاعل المتوازن التالي :

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H^+(aq)$$

ويكون مقدار CO_2 الذي يكوّن حمض الكربونيك H_2CO_3 غير المتفكك ضئيلاً جداً لأن هذا الحمض سريع التأيّن.

القواعد القوية

يتأيّن هيدروكسيد الصوديوم. عند حلّه في الماء لتكوين محلول تركيزه $0.1\ moldm^{-3}$ ويكون تأيّنه تاماً. لأنه يتفكك بتمامه وينحاز تفاعل تفكّكه بقوة نحو اليمين :

$$NaOH(s) + aq \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

والمحلول الناشئ شديد القلوية بسبب التركيز المرتفع لأيونات الهيدروكسيد فيه. حيث تبلغ قيمة أسّه الهيدروجيني pH =13.

توصف القواعدُ التي تتفكّك بكاملها في محاليلها بأنها قواعد قوية.

من القواعد القوية: هيدروكسيدات فلزات المجموعة الأولى في الجدول الدوري .

القواعد الضعيفة

يتأيّن غاز الأمونيا عند حلّه في الماء لتكوين محلول تركيزه $0.1\ moldm^{-3}$ ويكون تأيّنه جزئياً. ويبقى في المحلول عدد من جزيئات الأمونيا أكثر مما فيه من أيونات الأمونيوم وأيونات الهيدروكسيد :

تنحاز وضعية التوازن بقوة نحو اليسار وتكون قيمة ال pH في المحلول مساوية 11.1، وهي قيمة أخفض بكثير مما هي عليه في محلول من هيدروكسيد الصوديوم بالتركيز ذاته، لأن تركيز أيونات الهيدروكسيد في المحلول يكون أقل.

توصف القواعد التي تتفكّك جزئياً في محلولها بأنها قواعد ضعيفة.

من القواعد الضعيفة: الأمونيا (انظر الصفحة 390) والأمينات وبعض هيدروكسيدات الفلزات الانتقالية .
تبدو في جدول 8-8 مقارنة بين قيم ال pH لبعض الحموض والقواعد القوية والضعيفة.

الحمض أو القاعدة	قيمة ال pH في محلول تركيزه $0.1\ moldm^{-3}$	قيمة ال pH في محلول تركيزه $0.1\ moldm^{-3}$	قيمة ال pH في محلول تركيزه $0.1\ moldm^{-3}$
حمض الهيدروكلوريك (حمض قوي)	0	1	2
حمض الإيثانويك (حمض ضعيف)	2.4	2.9	3.4
هيدروكسيد الصوديوم (قاعدة قوية)	14	13	12
الأمونيا (قاعدة ضعيفة)	11.6	11.1	10.6

الجدول 8-8 قيم ال pH في بعض الحموض والقواعد القوية والضعيفة الشائعة .

اختبر معلوماتك

16- حمض النتريك حمض قوي، وحمض الكلوريك HClO(l) حمض ضعيف.

آ- بيّن الفرق بين الحمض القوي والحمض الضعيف .

ب- اكتب معادلة تبين تأيّن كل واحد من هذين الحمضين في الماء.

جـ- قارن نسبياً بين قيمتي ال pH في محلولين من هذين الحمضين بتركيز $0.1\ moldm^{-3}$

د- الهيدرازين N_2H_4 قاعدة ضعيفة:

اكتب معادلة كيميائية تبين تفاعل التوازن بين الهيدرازين والماء .

قارن التراكيز النسبيّة في هذا التفاعل المتوازن لجزيئات N_2H_4وأيونات المنتجات (أيها أعلى تركيزاً وأيها أدنى).

17_آ_ تتوقف قيمة ال pH في محلول على تركيز الأيون H_3O^+.بيّن أيّاً من محاليل حمض الإيثانويك ، المبيّنة في الجدول 8-8، هو الأعلى تركيزاً بهذه الأيونات.

ب- ماهو الحمض أو القاعدة الأعلى تركيزاً بالأيونات OH^- من الحموض والقواعد المبينة في الجدول 8-8 .

جـ- بيّن سبب انخفاض الموصليّة الكهربائية في محلول من حمض الإيثانويك تركيزه $0.1\ moldm^{-3}$ عن موصليّة محلول من حمض الهيدروكلوريك بالتركيز ذاته.

د- يتفاعل كلٌّ من حمض الهيدروكلوريك وحمض الإيثانويك مع فلز المغنيزيوم، وتكون سرعة تفاعل محلول من الحمض الأول ، تركيزه $0.1\ moldm^{-3}$ أعلى من سرعة تفاعل محلول من الحمض الثاني بالتركيز ذاته. اشرح سبب ذلك .

خلاصة الفصل

- التفاعل العكوس هو تفاعل يمكن لمنتجاته أن تعيد تكوين متفاعلاته.
- التوازن الكيميائي توازن تحريكي (ديناميكي) لأن تفاعليه المباشر (المتقدم) و العكسي (الراجع) ، يحدثان في الوقت ذاته.
- يتم الوصول إلى حالة التوازن الكيميائي عند تساوي سرعتَي التفاعلين المباشر والعكسي.
- ينص مبدأ لوشاتوليه على انزياح وضعيّة التوازن الكيميائي عند تغيّر شروطه، نحو الجهة التي تعاكس التغيّر الحاصل.
- تعطى العلاقة بين تراكيز المتفاعلات والمنتجات، في التفاعل المتوازن، بعبارة ثابتة التوازن Kc .
- تُحدد قيمتا ثابتَتَي التوازن: بدلالة التراكيز (Kc) وبدلالة الضغوط الجزئية (Kp)من معطيات المسألة .
- تُحسب مقادير المتفاعلات والمنتجات، في حالة التوازن من عبارة ثابته Kc أوKp وقيمتها ، ومن معطيات المسألة .
- تؤثر تغيّرات درجة الحرارة والضغط وتراكيز المتفاعلات والمنتجات على وضعية التوازن.
- يؤثر تغيّر درجة الحرارة على قيمة ثابتة التوازن، ولا يؤثر عليها تغيّر الضغط أو التراكيز أو وجود حفّاز.
- تم اختيار الشروط المستعملة في طريقة هابر وفي طريقة التماس على نحو يحقق أفضل مردود لهما.
- تُعرّف نظرية برونشتد - لوري الحمضَ بأنه مادة تمنح البروتون ، وتُعرّف القاعدةَ بأنها مادة تتقبل البروتون .
- تتأيّن الحموض والقواعد القوية تأيّناً تاماً في محاليلها المائية، في حين يكون تأيّن الحموض والقواعد الضعيفة جزئياً في محاليلها المائية.
- تتميز الحموض والقواعد القوية والضعيفة بقيم الأس الهيدروجيني (الpH) في محاليلها المائية .

اسئلة نهاية الفصل

1. يُجرى التفاعل الثالي في وعاء مغلق، بوجود حفّاز من أكسيد الفاناديوم V_2O_5، حتى الوصول إلى حالة التوازن التحريكي، ويكون تفاعله المباشر ناشراً للحرارة.

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

آ- بيّن معنى عبارة التوازن التحريكي .

ب- بيّن كيفية تأثّر وضعية التوازن في الحالات التالية :

i. عند إزاحة بعض من SO_3في الوعاء.

ii. عند خفض قيمة الضغط في الوعاء .

iii. عند إضافة المزيد من أكسيد الفاناديوم.

iv. عند ارتفاع درجة الحرارة في الوعاء .

جـ- اذكر نص مبدأ لوشاتوليه.

د- بيّن، بدلالة مبدأ لوشاتوليه، كيفية تغيّر وضعية توازن التفاعل التالي عند ازدياد الضغط :

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$$

2. يجرى التفاعل التالي في أنبوب مغلق بإحكام وفي درجة حرارة ثابتة :

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI \qquad \Delta H_r = -9.6 kJ\,mol^{-1}$$

تبيّن معطيات الجدول التالي قيمَ الضغوط الجزئية لمكوّنات المزيج الغازي في حالة التوازن :

الغاز	الضغط الجزئي Pa
H_2	2.330×10^6
I_2	2.925×10^6
HI	10.200×10^6

آ- بيّن معنى عبارة الضغط الجزئي .
ب-احسب قيمة الضغط الكلي للمزيج.
جـ- اكتب عبارة ثابتة توازن التفاعل بدلالة الضغوط الجزئية.
د- احسب قيمة الثابتة K_p وبيّن واحداتها.
هـ- بيّن. بدلالة مبدأ لوشاتوليه. كيفية تغيّر وضعية التوازن في الحالتين التاليتين:

i. عند ارتفاع درجة الحرارة .

ii. عند إزاحة بعض البود من المزيج المتفاعل .

3. يتحقق التوازن بين المكوّنات الثلاثة A و B و C وفق المعادلة التالية : $A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$

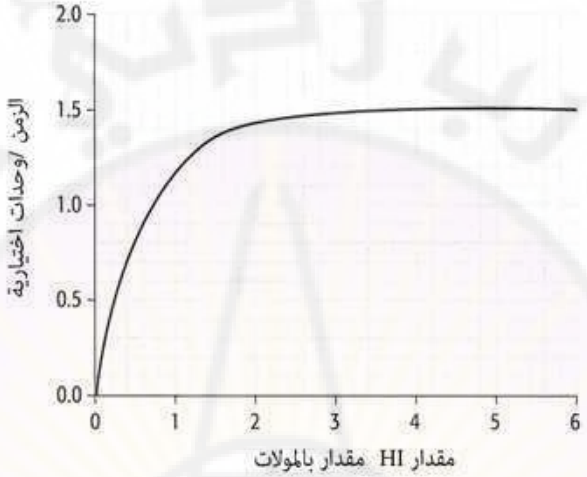
يحوي المزيج الغازي. قبل بدء التفاعل . 0.1 مول من A و 0.2 مول من B. ويتفاعل هذان المكونان معاً لإنتاج مزيج متوازن حجمه $2.00dm^3$ وفيه 0.04 مول من المكوّن C .

آ- احسب عدد مولات كلٍّ من Aو B في حالة التوازن.
ب- احسب تراكيز المكوّنات الثلاثة AوBوC في حالة التوازن .
د- i اكتب عبارة ثابتة توازن التفاعل بدلالة التراكيز (K_c).
ii احسب قيمة الثابتة K_c وبيّن واحداتها .

4. يتفاعل 1.00 مول من كل من الهيدروجين واليود الغازيّين في وعاء مغلق حجمه 1.00dm3 وفق المعادلة التالية :

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

آ- يبين المخطط التالي كيفية تغيّر عدد مولات يوديد الهيدروجين بدلالة الزمن .



ارسم مخططاً مماثلاً يبيّن كيفية تغيّر عدد مولات الهيدروجين بدلالة الزمن.

ب- احسب عدد مولات اليود في حالة التوازن.

جـ- i اكتب عبارة ثابتة توازن التفاعل بدلالة التراكيز K_c.

ii احسب قيمة الثابتة K_c وبيّن واحداتها .

5. آ. اكتب ثلاث صفات تميّز التوازن الكيميائي .

ب. يتفكك مول واحد من N_2O_4 تفككاً جزئياً معطياً NO_2 ويقوم بين هذين المكوّنين تفاعل متوازن. في شروط معيارية. وفق المعادلة التالية:

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \qquad \Delta H_r = +58\,kJ\,mol^{-1}$$

تبلغ النسبة المتفككة من N_2O_4 في حالة التوازن 20%.

i. اكتب عبارة ثابتة توازن هذا التفاعل K_c.

ii. احسب قيمة هذه الثابتة إن كان حجم المزيج الغازي المتفاعل $1dm^3$.

ج. بيّن تأثير زيادة كلٍّ من الضغط ودرجة الحرارة في قيمة الثابتة K_c .

6. تعود فقرات هذا السؤال إلى التفاعل المتوازن التالي

$$CH_3COOH(l) + C_2H_5OH(l) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(l) + H_2O(l)$$

يمزج 9.20g من الإيثانول و 12.00g من حمض الإيثانويك في مذيب خامل. ويكون الحجم الكلي للمزيج مساوياً $250cm^3$.يترك المزيج بضعة أيام حتى يصل إلى حالة التوازن. وتبلغ فيها نسبة ما تحوّل من متفاعلات إلى منتجات 70%.

آ- احسب تركيز كلّ متفاعل قبل بدء التفاعل.

ب- احسب تركيز كلّ متفاعل في حالة التوازن.

جـ- احسب تركيز كلّ منتج في حالة التوازن .

د- i اكتب عبارة ثابتة التوازن K_c لهذا التفاعل .

ii احسب قيمة هذه الثابتة .

ه_ بيّن سبب عدم وجود واحدات لها .

و- بيّن تأثير إضافة $100\ cm^3$ من الماء إلى المزيج المتوازن على :

القيمة العددية للثابتة K_c.

مردود إيثانوات الإيثيل. علّل إجابتك.

7. آ- يتأيّن كلوريد الهيدروجين والأمونيا في الماء وفق المعادلتين :

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

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

i. ما اسم الأيون H_3O^+.

ii. بيّن الحمض والقاعدة في الطرف الأيسر من كل معادلة.

iii. بيّن. بالعودة إلى المعادلتين السابقتين. لماذا يوصف الماء بأنه مادة ثنائية السلوك .

ب- يتفاعل كلوريد الهيدروجين. عند حلّه في مذيب عضوي. مع يوديد الهيدروجين وفق التفاعل .

$$HCl + HI \rightleftharpoons H_2Cl^+ + I^-$$

i. بيّن الحمض والقاعدة من بين المتفاعلَين وفق نظرية برونشتد- لوري في الحموض والقواعد.

ii. بيّن من بين المنتجَين. الحمضَ المرافق والقاعدةَ المرافقة للمركّبين اللّذين حدّدتهما في الفقرة السابقة من السؤال.

جـ - يُعدّ حمض الهيدروكلوريك حمضاً قوياً وحمض الإيثانويك حمضاً ضعيفاً .

i. بيّن الفرق بين الحمض القوي والحمض الضعيف.

ii. ماذا تتوقع أن تكون قيمة الـpH في محلول من حمض الإيثانويك في الماء تركيزه $0.1moldm^{-3}$.

iii. اكتب معادلة كيميائية تبين التفاعل الذي يمنح فيه حمض الإيثانويك بروتونا إلى الماء .

8. تعود فقرات هذا السؤال إلى التفاعل المتوازن :

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad \Delta H_r = -92\,kJ\,mol^{-1}$$

يُمزج 120.0 مول من غاز الهيدروجين و 40.0 مول من غاز النتروجين. ويضغط المزيج الغازي . ويمرّر تحت ضغط ثابت فوق حفّاز من الحديد في الدرجة 450c° .ويترك حتى يصل إلى حالة التوازن . ويكون حجمه الكلي مساوياً $1.0dm^3$ تبلغ نسبة ماحوّل من المتفاعلين إلى الأمونيا 20% .

آ- احسب عدد مولات النتروجين والهيدروجين المتبقية في حالة التوازن .

ب- احسب عدد مولات الأمونيا المتكوّنة .

جـ- اكتب عبارة ثابتة التوازن K_c

د- احسب قيمة هذه الثابتة وحدّد واحداتها .

هـ- كيف تتغيّر القيمة العددية لهذه الثابتة عند :

ارتفاع الضغط.

ارتفاع درجة الحرارة .

9. يُصطنع الإيتانول بمفاعلة الإيتِن C_2H_4 مع بخار الماء وفق التفاعل المتوازن التالي :

$$C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons C_2H_5OH(g)$$

آ- اكتب عبارة ثابتة توازن هذا التفاعل بدلالة الضغوط الجزئية K_c.

ب- ماهي واحدات هذه الثابتة .

جـ- يتحقق التوازن السابق في الدرجة 290c° وتحت ضغط $7.00 \times 10^6 Pa$ حيث تكون قيمة الضغط الجزئي للإيتِن في هذه الشروط مساوية $1.50 \times 10^6 Pa$ ولبخار الماء $4.20 \times 10^6 Pa$.

i. احسب قيمة الضغط الجزئي للإيتانول.

ii. احسب قيمة الثابتة K_p في هذه الشروط.

د- يُجرى تفاعل اصطناع الإيتانول في جملة مغلقة. بيّن معنى عبارة الجملة المغلقة .

هـ- بيّن. بدلالة مبدأ لوشانوليه. كيفيّة تغيّر وضعية توازن التفاعل المذكور عند ارتفاع قيمة الضغط .

و- تُبيّن معطيات الجدول التالي تأثيرَ درجة الحرارة على قيمة النسبة المئوية من الإيتِن المتحولة إلى إيتانول تحت ضغط ثابت.

استنتج من هذه المعطيات إشارة تغيّر أنتالية التفاعل المذكور.

درجة الحرارة /c°	النسبة المئوية المتحولة من الإيتِن (%)
260	40
290	38
320	36

9 سرعات التفاعل

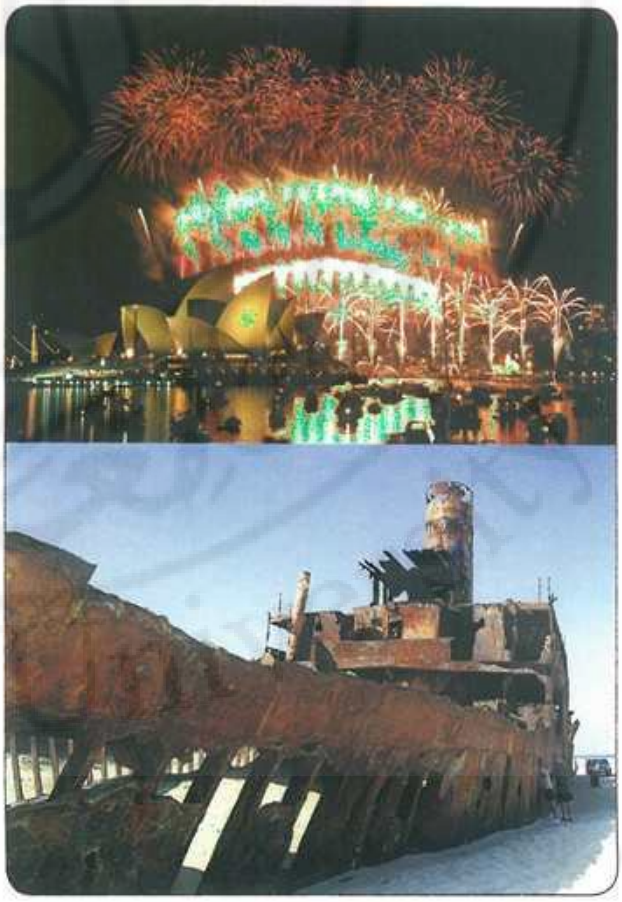
الحصيلة التعليمية:

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- شرح الحدود التالية واستعمالها: سرعة التفاعل. طاقة التنشيط. الحفز.
- أن تشرح بدلالة الاصطدام. كمياً. تأثير تغيرات التركيز في سرعة التفاعل.
- أن تتفهم المقصود بطاقة التنشيط بما في ذلك الرجوع إلى توزع بولتزمان.
- أن تشرح كيفياً. بدلالة كل من توزع بولتزمان وتردد الاصطدام. تأثير تغير درجة الحرارة في سرعة التفاعل.
- أن تشرح أن وجود الحفاز يجعل التفاعل يجري بآلية مختلفة ذات طاقة تنشيط أدنى.
- أن تفسر هذا التأثير الحفزي بدلالة توزع بولتزمان.
- أن يقدم وصفاً للأنزيمات بأنها حفازات بيولوجية مكونة من بروتينات تتمتع بفعالية نوعية.

9-1 مقدمة في حركية التفاعل

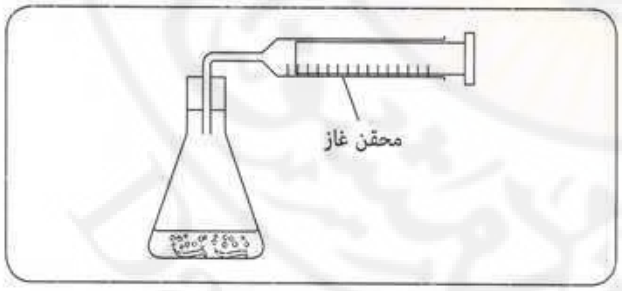
تعنى حركية التفاعلات بدراسة سرعات التفاعلات الكيميائية. تلقي المعطيات التي نحصل من تجارب السرعة. الضوء على كيفية حدوث التفاعلات الكيميائية. وبالتالي تمكن من التكهن بآلية التفاعلات.



تعرف سرعة التفاعل على النحو:

$$\text{السرعة} = \frac{\text{تغير مقدار المتفاعلات أو المنتجات}}{\text{الزمن}}$$

لا تقدم المعادلة الكيميائية الموازنة أية معلومات بشأن سرعة التفاعل. ولابد من العودة إلى التجربة لقياس السرعة التي تستهلك بها المتفاعلات أو التي تتكون بها المنتجات. وكمثال. إذا كان التفاعل يحرر غازاً يمكننا بقياس حجم الغاز المتحرر في فترات زمنية معينة تعيين سرعة التفاعل (الشكل 9.2).



الشكل 9-2: يمكن بقياس الغاز المنطلق في زمن معين حساب سرعة التفاعل مقدرة بالسم^3 من الغاز في الثانية.

نظرية التصادم

تمكن نظرية التصادم من شرح تأثير كل من التركيز ودرجة الحرارة ومساحة السطح والحفازات في سرعة التفاعل. وتنص النظرية على أنه يشترط لحدوث التفاعل بين الجسيمات. سواء كانت ذرات أم أيونات أم جزئيات. أن تخضع للاصطدام فيما بينها بتوضع صحيح وبالطاقة الكافية.

فقد يحدث عندما تتصادم جسيمات المواد المتفاعلة. أن تقفز متباعدة دون أي تغير. ويسمى هذا اصطداماً غير ناجح.

يحدث هذا النوع من التصادم الفاشل اذا كانت الجسيمات المتصادمة لا تملك من الطاقة ما يكفي للتفاعل. وبالعكس يمكن للجسميات المتفاعلة أن تتغير معطية منتجات اذا كانت تمتلك طاقة كافية عند التصادم. ويسمى هذا **اصطداماً ناجحاً** (أو **فعالاً**) (الشكل 3.9).

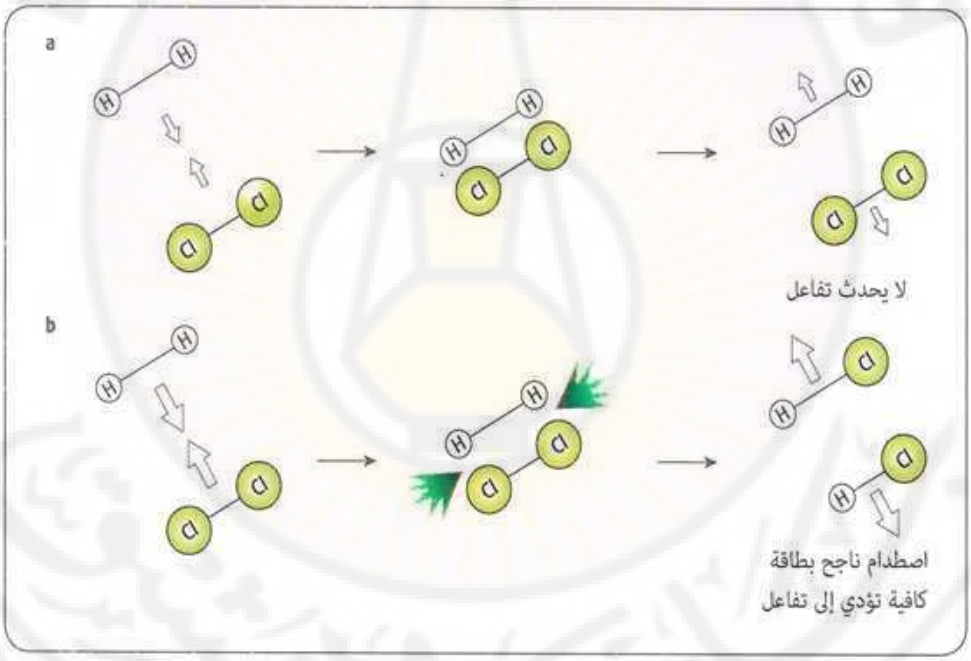
يسمى المقدار الأصغري من الطاقة الذي ينبغي أن تمتلكه الجسيمات المتصادمة للقيام باصطدام ناجح: **طاقة تنشيط التفاعل المعني**.

ويمكن إظهار طاقة التنشيط لكل من التفاعلين الناشر للحرارة والماص لها على المخططات الممثلة للانتالبية (الشكل 4.9 و 5.9).

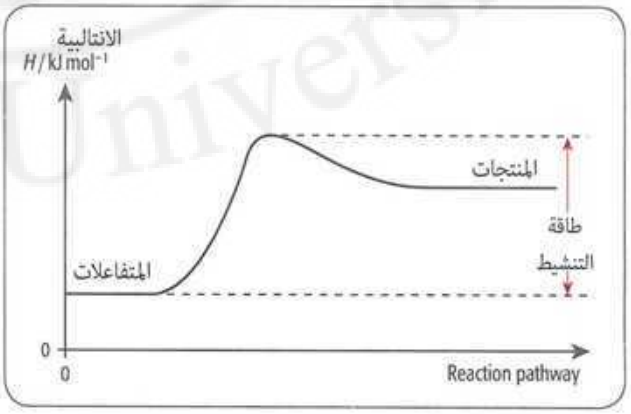
وبموجب نظرية التصادم يزداد التفاعل سرعة إذا:

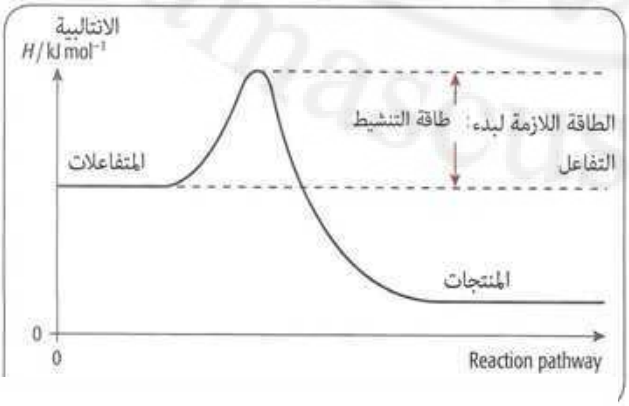
- ازداد تردد الاصطدام
- ازدادت نسبة الجسيمات التي تزيد طاقتها على طاقة التنشيط.

أما **الحفاز** فهو مادة تتسبب في ازدياد سرعة التفاعل بدون أن تتغير كيميائياً بحد ذاتها في نهاية التفاعل. ينجز الحفاز ذلك بأن يجعل بإمكان الجسيمات التفاعل بآلية بديلة تتصف بأنها تمتلك طاقة تنشيط أدنى (الشكل 6.9). يمكن الاطلاع على المزيد بشأن الحفازات في الصفحة 157.

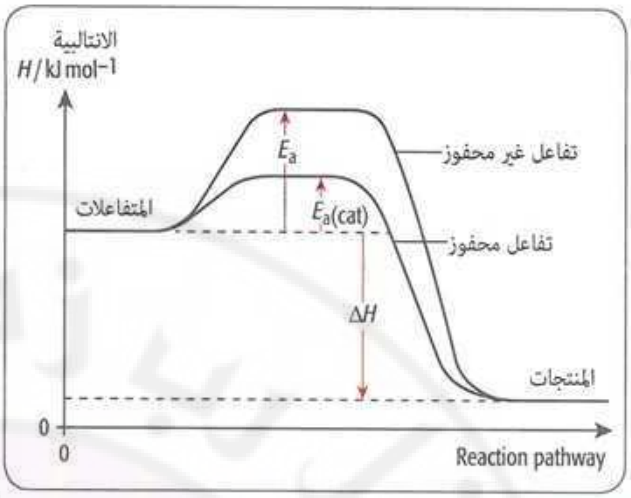


الشكل 3.9 a اصطدام غير ناجح b واصطدام ناجح (فعال)





الشكل 4.9 طاقة التنشيط في تفاعل ناشر للحرارة.



الشكل 6.9 تأثير الحفاز في طاقة التنشيط في تفاعل ناشر للحرارة.

اختبر معلوماتك

1- a- ارسم جهازاً مختلفاً يمكن استخدامه لمراقبة التفاعل المبين في الشكل 2.9.

b- ماذا نعني بـ:

- طاقة تنشيط التفاعل؟

- الحفاز؟

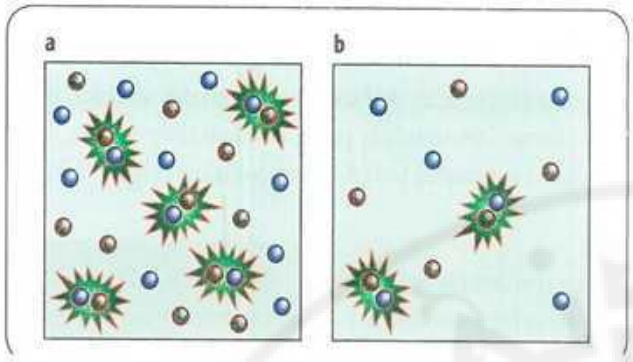
c - هل يقوم عمل الحفاز على زيادة تردد الاصطدامات؛ أم على زيادة نسبة الجسيمات ذات الطاقة التي تزيد على طاقة التنشيط؛ أم على انقاص طاقة التنشيط.

d - اشرح مستعيناً بنظرية التصادم كيف تزداد سرعة التفاعل بزيادة مساحة سطح متفاعل صلب.

2.9 تأثير التركيز في سرعة التفاعل

نقيس عادة في الكيمياء تركيز المحاليل بعدد المولات في الديسمتر المكعب. مول $دم^{-3}$. وكلما كان المحلول اكثر تركيزاً كان عدد جسيمات المذاب المنحلة في حجم معين من المذيب أكبر.

تنصف التفاعلات في المحاليل بأن المتفاعلات الأكبر تركيزاً تمتلك سرعة تفاعل أكبر. وماذلك إلا لأن الحركة العشوائية للجسيمات المتفاعلة في المحلول تؤدي الى مزيد من التصادمات فيما بينها. كما



الشكل 7.9 الجسيمات في الصندوق a أكثر تقارباً منها في الصندوق b. ثمة عدد أكبر من الجسيمات في الحجم نفسه ينجم عنه زيادة في احتمال التصادم وتردده بين الجسيمات المتفاعلة. لذا فإن سرعة التفاعل أكبر في الصندوق a منها في الصندوق b.

يشبه الضغط. في تأثيره في التفاعل المتضمن غازات. التركيز في المحاليل. اذ تزداد جزيئات الغاز في حجم معين مع زيادة الضغط . مايؤدي الى مزيد من التصادمات في واحدة الزمن وبالتالي إلى سرعة تفاعل أعلى.

اختبر معلوماتك

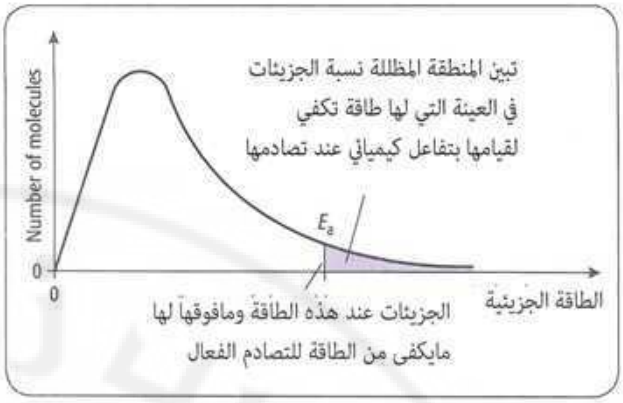
2 a- يتفاعل حمض كلور الماء الممدد مع قطع من الرخام (كربونات الكلسيوم) محرراً غاز ثنائي اكسيد الكربون. بين أياً من محاليل الحمض التالية لها سرعة التفاعل الابتدائية الأعلى: 50 $سم^3$ من محلول حمض 0.5 مول $دم^{-3}$ أم 10 $سم^3$ من محلول حمض 1.0 مول $دم^{-3}$ أم 25 $سم^3$ من محلول حمض 0.5 مول $دم^{-3}$

b - اشرح اجابتك a

3.9 تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعل

علينا كي نتفهم بعمق سرعات التفاعل أن ندقق في الطاقة التي تمتلكها الجسيمات المتفاعلة. لاتتساوى الجسيمات في عينة ما من أية مادة في مقدار الطاقة التي تمتلكها. قليل منها يمتلك مقداراً ضئيلاً نسبياً من الطاقة وقليل اخر منها يمتلك مقداراً كبيراً نسبياً من الطاقة. ويمتلك القسم الأعظم من الجسيمات مقداراً من الطاقة بين بين.

يمثل الشكل 8.9 توزع الطاقة في درجة حرارة معينة.. ويسمى هذا **توزع بولتزمان**.

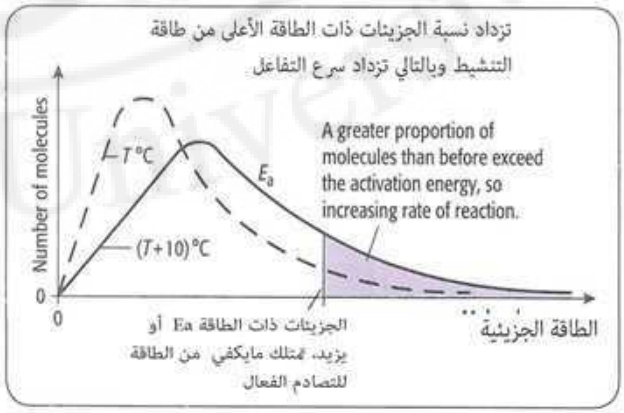


الشكل 8.9 توزع بولتزمان للطاقات الجزيئية. تظهر عليه طاقة التنشيط.

أشير بوضوح في الشكل 8.9 الى طاقة التنشيط.

وللتذكير فإن طاقة التنشيط هي الطاقة الاصغرية اللازمة للجسيمات كي تتفاعل. فعندما نزيد درجة حرارة المزيج المتفاعل يزداد وسطي الطاقة الحركية للجسيمات. وتزداد السرعة التي تتحرك بها الجسيمات في المحلول وفي الغاز وبالتالي يزداد تصادمها تكرارا. إلا أن التجربة تشير إلى أن تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعل لايمكن تفسيره بالكامل بمجرد زيادة تكرار التصادمات. بل إن العامل الأهم هو أن نسبة التصادمات الناجحة يزداد كثيراً بزيادة درجة الحرارة. يتغير توزع الطاقة الجزيئية مع زيادة درجة الحرارة كما هو مبين في الشكل (9.9). حيث يتمدد المنحني وتنزاح قمته إلى اليمين.

تمثل المساحة تحت المنحني عدد الجسميات. ويمثل الجزء المظلل منها عدد الجسيمات التي تزيد طاقتها على طاقة التنشيط.



الشكل 9.9 توزع بولتزمان للطاقة الجزيئية في درجتي الحرارة T°C, $(T + 10)$ °C مبيناً عليه طاقة التنشيط.

يتضاعف هذا الجزء تقريباً بزيادة 10 م° في درجة الحرارة وكذلك تتضاعف سرعة كثير من التفاعلات.

إذن تزيد درجة الحرارة في سرعة التفاعل لأن:

- ازدياد الطاقة يدعو إلى ازدياد سرعة الجسيمات في حركتها مما يزيد في تكرار التصادمات.
- والعامل الأهم ازدياد نسبة التصادمات الناجحة (التي تؤدي إلى تفاعل) بسبب ازدياد نسبة الجسيمات ذات الطاقة الأعلى من طاقة التنشيط.

اختبر معلوماتك

3 a- ماهو توزع بولتزمان؟

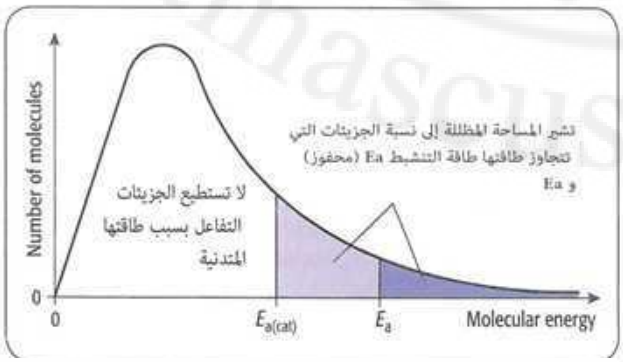
b- لماذا يؤدي زيادة 10 م° في درجة الحرارة إلى ازدياد السرعة ضعفين تقريباً.

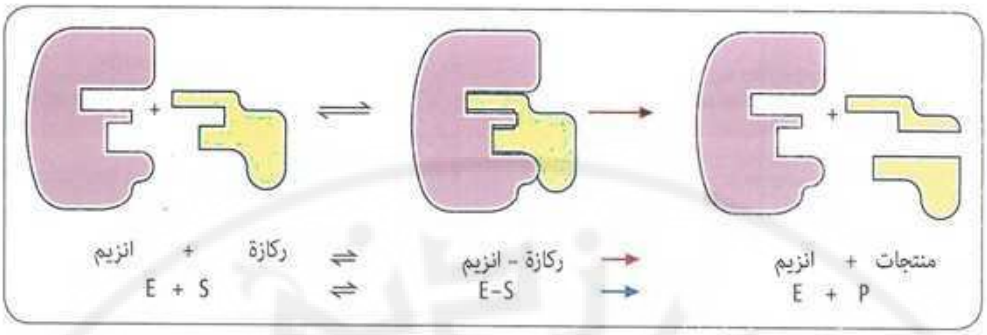
للحقيقة

لم تلاق أفكار لودفيغ بولتزمان القبول لدى الكثيرين من أقرانه إبان حياته. وقد أدى به الانتقاد اللاذع المتكرر لأعماله إلى الاحساس بالإحباط والاكتئاب فتردت صحته وانتهى به المطاف إلى الانتحار شنقاً. ثم ما لبثت نظرياته أن لاقت القبول في الأوساط العلمية بعد وفاته.

4.9 الحفز

يبين الشكل 6.9 كيفية عمل الحفاز بتوفير آلية بديلة (سبيل بديل) ذات طاقة تنشيط أدنى. يمكننا اظهار ذلك على توزع بولتزمان (الشكل 10.9).





الشكل 11.9 نموذج القفل والمفتاح لفعل الأنزيم. تتلبق (تنطبق) الركازة تماماً في المركز الفعال للأنزيم. الذي يقوم عندها بحفز تفكك الركازة الى منتجات تغادر بعدها المركز الفعال للأنزيم.

تجدر الملاحظة أن الحفاز لايغير شكل توزع بولتزمان. إلا أنه بتوفير طاقة تنشيط أدنى. يزيد في نسبة الجزيئات في المزيج المتفاعل التي تملك مايكفي من الطاقة للتفاعل. تمثل المساحة المظللة تحت المنحني أعداد الجزيئات التي طاقتها تزيد على طاقة التنشيط.

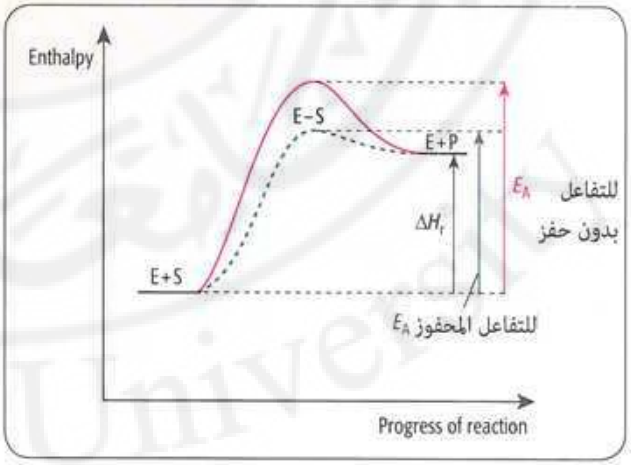
الانزيمات

تعد الأنزيمات حفازات بيولوجية وتتكون من جزيئات كبيرة من البروتين تساعد في تسريع التفاعلات الكيميائية التي تجري في المادة الحية في درجات حرارة منخفضة نسبياً.

تنطوي جزيئات الأنزيمات في أشكال خاصة يمكنها احتواء جزيئات المادة المتفاعلة في «مراكزها الفعالة». ولعّل نموذج «القفل والمفتاح» يعطي شرحاً مبسطاً لآلية عمل الأنزيمات (الشكلان 11.9 و12.9).

تتصف الأنزيمات بكفاءتها المدهشة. وهي على الأغلب لاتحفز إلا تفاعلاً بعينه يتضمن جزيئة محددة أو زوجين من الجزيئات لذا توصف الأنزيمات بأنها **نوعية** في فعلها. تدعى الجزيئة التي تتلبق (تنطبق) في مركز الأنزيم الفعال وتقوم بالتفاعل **ركازة** الأنزيم.

وتخسر أغلب الأنزيمات فعاليتها بارتفاع درجات الحرارة فوق 45 مْ تقريباً وذلك لأن ازدياد الاهتزازات الجزيئية فوق هذه الدرجة من الحرارة يتسبب في فقد الأنزيم شكله الخاص به. ويجعل الركازة غير قادرة على الانطباق في المركز الفعال.



الشكل 12.9 تفاعل محفوز بالأنزيم ماص للحرارة. بالمقارنة مع التفاعل نفسه بدون حفز. كما هو الحال مع الحفازات اللاعضوية. يوفر الانزيم مسار تفاعل مختلف ذا طاقة تنشيط أدنى (E_a)، مع بقاء تغير الانتالية الكلي(ΔH_r) ذاته.

للحقيقة

تبدأ انزيمات الإنسان بالتمسخ بسرعة في درجات حرارة أعلى من 40 مْ أما الأنزيمات في الجراثيم التي تصادف في الينابيع الحارة فدرجة حرارتها المثالية 70مْ تقريباً.

اختبر معلوماتك

4- تستخدم الأنزيمات في صناعة التقانة الحيوية. وهي تفوق في كفاءتها بما لايقاس الحفازات التقليدية المستخدمة في العمليات الصناعية.

a- سمّ الحفاز المستخدم في

- عملية هابر
- عملية التماس

b- ماهي منافع استخدام الأنزيمات بديلاً عن الحفازات التقليدية في الانتاج الصناعي لمادة كيميائية ما؟

الخلاصة

- الحركية الكيميائية هي دراسة سرعات التفاعلات الكيميائية.
- العوامل المؤثرة في سرعة تفاعل كيميائي.
  - _ مساحة السطح
  - _ التركيز (ضغط الغاز)
  - _ درجة الحرارة
  - _ الحفاز.
- طاقة تنشيط التفاعل هي مقدار الطاقة الأصغري اللازم للجسيمات المتصادمة حتى تتفاعل. تبين مخططات الانتالبية كيف تقوم طاقة التنشيط حاجزاً أمام التفاعل.
- يزداد عدد التصادمات بين الجزيئات المتفاعلة بازدياد التركيز (أو الضغط) وينجم عنه ازدياد سرعة التفاعل.
- تزداد الطاقة الحركية للجزيئات بازدياد درجة الحرارة. فيزداد معها نسبة التصادمات الناجحة بين الجزيئات المتفاعلة.
- يمثل توزع بولتزمان عدد الجزيئات في العينة بدلالة قيم الطاقة.
- ويظهر تغير تابع بولتزمان بازدياد درجة الحرارة كيف يزداد بدلالة قيم الطاقة. عدد الجزيئات ذات الطاقة التي تتجاوز طاقة التنشيط. مما يؤدي بدوره إلى زيادة سرعة التفاعل.
- يزيد الحفاز سرعة التفاعل بأن يوفر للتفاعل مساراً بديلاً بطاقة تنشيط أدنى.
- فيزداد عدد الجزيئات ذات الطاقة الكافية للتفاعل وتزداد بالتالي سرعة التفاعل.
- الانزيمات هي جزيئات من البروتين تقوم بدور حفازات فائقة الكفاءة في المواد الحية . تتصف بأنها نوعية في حفزها للتفاعلات.

أسئلة نهاية الفصل

1. أ. اشرح لماذا تزداد سرعة التفاعل بين الغازات بزيادة الضغط.
   ب. اشرح لماذا تزداد سرعة التفاعل في المحلول بزيادة التركيز.
   ج. اشرح لماذا تتفاعل المواد الصلبة المطحونة ناعماً بسرعة أكبر من المواد ذات القطع الكبيرة.

2. أ. ارسم منحنياً يبيّن توزع بولتزمان للطاقات الجزيئية. سم المحورين
   ب. ماالمقصود بطاقة التنشيط؟
   ج. ظلل المساحة على المنحني لإظهار عدد الجزيئات القادرة على التفاعل.
   د. ارسم على المنحني ذاته ما يمثل طاقة التنشيط للتفاعل نفسه لكن بوجود حفاز .
   ه. ظلل المساحة على المنحني التي تمثل العدد الإضافي من الجزيئات القادرة على التفاعل بوجود الحفاز.
   و. ارسم على الشكل نفسه منحنياً ثانياً لتوزع بولتزمان للطاقات الجزيئية لكن عند درجة حرارة أعلى قليلاً.

3. عملية هابر ناشرة للحرار
   أ. ارسم منحني تغير الانتالبية في عملية هابر لكن بدون حفاز
   ب. ارسم على المخطط ذاته منحني تغير الانتالبية في عملية هابر مع وجود الحفاز
   ج. سم طاقة التنشيط على واحد من المنحنين

4. تبلغ طاقة تنشيط تفكك الامونيا إلى عناصره بدون حفاز 335 ك جول مول$^{-1}$
   أ. اكتب معادلة هذا التفاعل. مع ذكر رموز الحالة: صلب - سائل- غاز
   ب. انتالبية تفاعل التفكك هذا تساوي =+92 ك جول مول$^{-1}$. احسب طاقة تنشيط تشكل الامونيا غير المحفوز من النتروجين والهدروجين.
   ج. إذا استخدم التنغستين حفازاً تتغير طاقة التنشيط. اشرح كيف تتغير.

10 الدورية

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل (من أجل الدور الثالث من الصوديوم إلى الأرغون) أن تكون قادراً على:

- وصف كيفي (مع الإشارة إلى الدورية) لتغيرات نصف القطر الذري و نصف القطر الأيوني ونقطة الانصهار والناقلية الكهربائية للعناصر (انظر كتيب المعطيات) .
- شرح كيفي لتغيرات نصف القطر الأيوني ونصف القطر الذري.
- تفسير تغيرات نقط الانصهار والناقلية الكهربائية بدلالة وجود ربط جزيئي بسيط أو جزيئي عملاق أو ربط فلزي في العناصر.
- شرح التغيرات في طاقة التأين الأول .
- وصف التفاعلات . إن وجدت. بين العناصر و الأكسجين (لإعطاء Na_2O . MgO . Al_2O_3 . P_4O_{10} . SO_2) والكلور (لإعطاء Nacl . $MgCl_2$. Al_2Cl_6 . $SiCl_4$. PCl_5)والماء (Na و Mg فقط).
- تعرف وشرح تغيرات عدد الأكسدة في الأكاسيد والكلوريدات بدلالة الكترونات طبقة التكافؤ فيها.
- وصف سلوك حمض/أساس وشرحه للأكاسيد والهدروكسيدات بما فيها السلوك المذبذب في التفاعل مع ماءات الصوديوم(فقط) والحموض.
- وصف تفاعلات الكلوريدات مع الماء وتفسيرها.
- تفسير التغيرات والمنحى في النقاط الأربع أعلاه بدلالة الربط والكهرسلبية.
- اقتراح أنواع الربط الكيميائي الموجود في الكلوريدات والأكاسيد من ملاحظة خواصها الفيزيائية والكيميائية.
- التكهن بالخواص المميزة للعنصر في مجموعة معينة من معرفة الدورية الكيميائية.
- استنتاج طبيعة عنصر مجهول ومكانه المحتمل في الجدول الدوري وهويته من المعلومات المعطاة عن الخواص الفيزيائية والكيميائية

1-10 مقدمة – بنية الجدول الدوري

استنبط الجدول الدوري في مطلع 1869 من قبل الكيميائي الروسي ديمتري مندلييف (الشكل 10-1) الذي نسّق العناصر المعروفة آنذاك وفق كتلتها الذرية. مرتباً العناصر ذات الخواص المتشابهة في أعمدة (10-2). وترك فراغات في المواضع الذي يحصل فيها انهيار للطراز. كانت حجته أن هذه الفراغات مصيرها للامتلاء بعناصر لم تكتشف بعد!. مثلاً ترك فراغاً أسفل السليكون وقدم تنبؤات عن سلوك العنصر «الجديد» قبل اكتشافه. كما أنه غير ترتيب الكتلة



الشكل 10-1 ديمتري مندلييف (1834 -1907)



الشكل 10-2 نسخة مندلييف للجدول الدوري موجودة على البناء الذي كان يعمل فيه في سانت بطرسبرج

الذرية لبعض العناصر عندما كان يبدو أنها لا تصطف بانتظام في الأعمدة في الجدول. شكك بعض الكيميائيين بأهمية جدول مندلييف. لكن ما لبثوا أن اقتنعوا عند اكتشاف عنصر الجرماتنيوم في 1876. يتشابه الجرمانيوم إلى درجة كبيرة في خواصه مع تلك التي كان قد تنبأ بها مندلييف بشأن العنصر «الجديد» اسفل السليكون.

نعلم الآن أن العناصر تترتب في الجدول الدوري وفق اعدادها الذرية وليس وفق كتلها الذرية. ولعل هذا يفسر السبب الذي جعل مندلييف يعيد ترتيب بعض العناصر في جدوله الذي استنبط. (قبل معرفة العلماء ببنية الذرة). يعرض الشكل 10-3 الجدول الدوري العصري. وهناك في الجدول ثماني مجموعات رئيسية (أعمدة شاقولية) ترقم عادة بأرقام رومانية. تدعى الصفوف في الجدول الدوري الأدوار. وسنعنى في هذا الفصل بالطرز الموجودة عبر الدور الثالث . من الصوديوم (Na) إلى الأرغون (Ar). ومانصادفه هنا من طرز نراه أيضاً عبر الأدوار الأخرى. يسمى تكرار الطراز نفسه: **الدورية**.

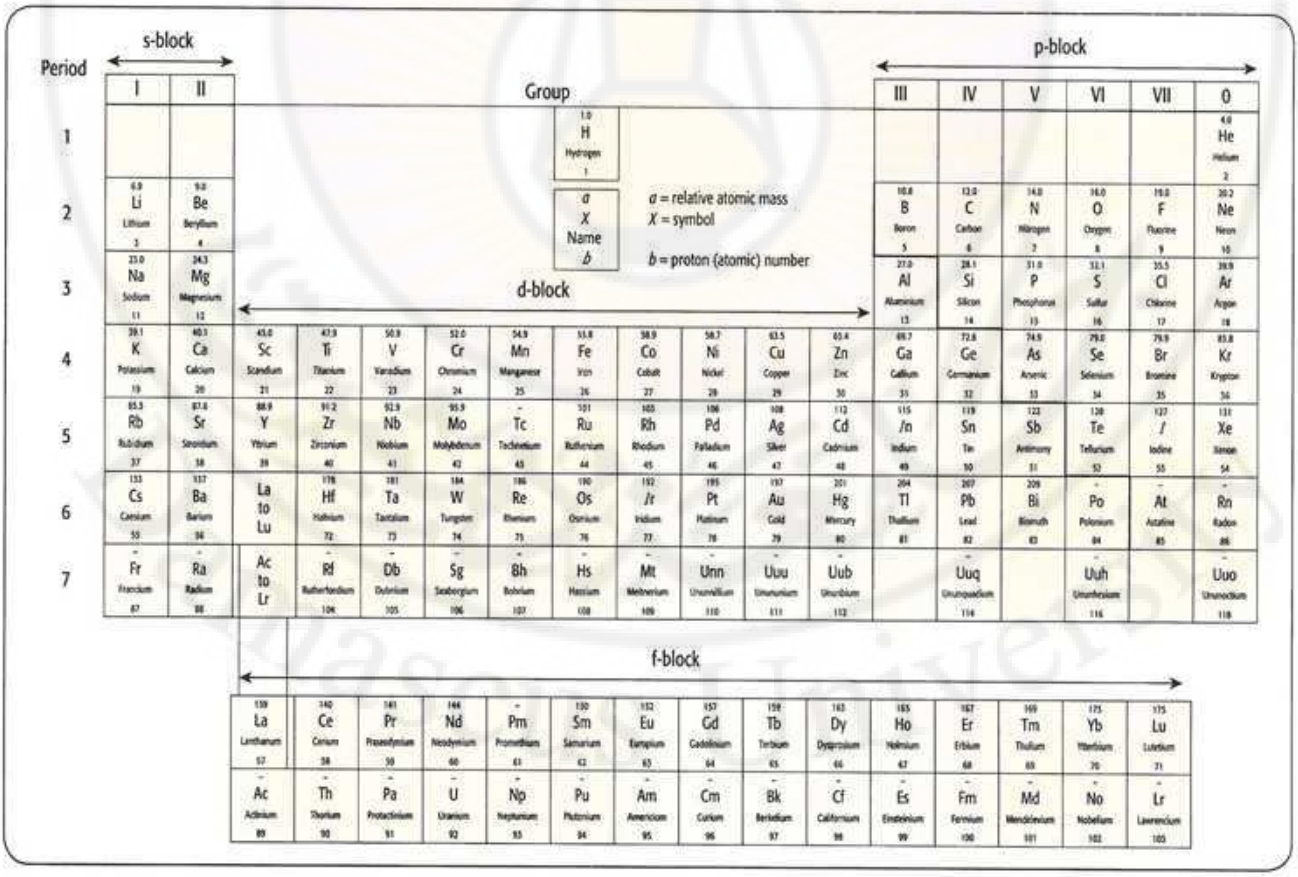
اختبر معلوماتك

أنظر في الجدول الدوري في الشكل 10-3.

ما العنصر الموجود في الدور 4، المجموعة VII؟

إن الكتلتين الذريتين النسبيتين للعنصرين التلوريوم (Te) واليود (I)هما 128 و 127 بالترتيب. لماذا كان في ذلك مشكلة لمندلييف عندما كان بصدد انشاء جدوله الدوري ؟

لماذا تدعى العناصر في المجموعتين I و II عناصر الكتلة S- وتلك في المجموعة 7 عناصر الكتلة P- ؟

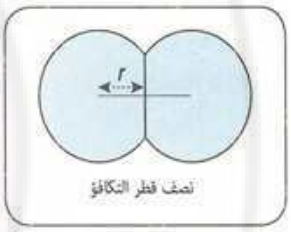


الشكل 10-3 الجدول الدوري للعناصر

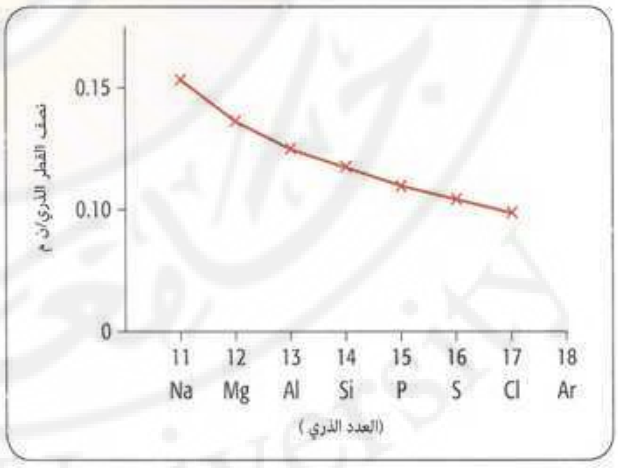
10-2 دورية الخواص الفيزيائية

الأنماط الدورية لأنصاف الأقطار الذرية

يمكن مقارنة حجوم مختلف الذرات باستعمال انصاف اقطارها . تأتي المعطيات بشان هذه القياسات من نصف القطر الذري للعنصر
(الشكل 10-4). وهناك قياسات أخرى لأنصاف الأقطار الذرية. مثلاً . أنصاف الأقطار المعدنية وأنصاف أقطار فان درفاس. ويمكن الحصول على أنصاف الأقطار التكافؤية لأغلب العناصر مما يشكل أفضل المعطيات لأغراض المقارنة عبر الجدول.
يضم الجدول 10-1 قيم أنصاف الأقطار الذرية. حيث يظهر النمط عبر الجدول بمزيد من الوضوح في البياني (الشكل 10-5).



الشكل 10-4 يمكن تعيين المسافة بين نواتي ذرتين من النمط نفسه ثم بالقسمة على أثنين يتوصل إلى نصف القطر الذري.(تكافؤ مفرد).



الشكل 10-5 بياني أنصاف اقطار الذرات بدلالة العدد الذري للعناصر في الدور 3 (بدون الأرغون)

للحقيقة

ليس لذرات الغازات النبيلة في المجموعة 0. الأرغون مثلاً.في الدور 3. نصف قطر تكافؤ لأنها لا تكون روابط بعضها مع بعض. ويمكن تعيين انصاف الأقطار الذرية من نصف قطر فان درفاس. ويمكن إيجاد ذلك من المسافة بين نوى الذرات المتجاورة المتماسة على أن لا تكون مترابطة كيميائياً. تقسم هذه المسافة على أثنين فتعطى نصف قطر فان درفاس. سيكون الرقم أعلى من نصف قطر التكافؤ المفرد لأي عنصر بسبب غياب تداخل الغمامات الالكترونية المتضمنة في نصف قطر درفالس(الشكل 10-4).

كما هو موضح في الشكل 10-5. يتناقص نصف القطر الذري عبر الدور3. ويلاحظ النمط ذاته في الأدوار الأخرى. يزداد عبر الدور كل من عدد البروتونات (وبالتالي شحنة النواة) وعدد الالكترونات بمقدار واحد. من العنصر للذي يليه. يشغل الالكترون الإضافي في هذا التتالي الطبقة الكوانتية الرئيسية ذاتها (مستوى الطاقة). ويعني هذا بقاء مفعول الحجب ثابتاً تقريباً (انظر الصفحة 36). لذلك يؤدي تعاظم قوة جذب شحنة النواة المتزايدة للإلكترونات الخارجية (الكترونات التكافؤ) إلى تقريبها أكثر إلى النواة. وهكذا ينقص نصف القطر الذري عبر الدور.

الأنماط الدورية لأنصاف الأقطار الأيونية

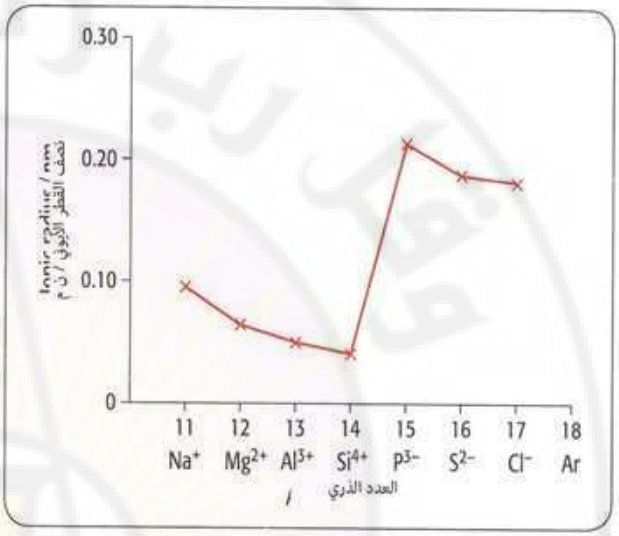
يمكنك. بما قمت به من عمل في الفصل 4. أن تدرك ان ذرات العناصر المعدنيةتشكل أيونات موجبة الشحنة (تدعى الكاتيونات). مثلاً Na^+. من جهة ثانية تعطي ذرات العناصر اللامعدنية أيونات سالبة الشحنة(تدعى الأنيونات) . مثلاً Cl^- . ما هو نمط تغير انصاف الأقطار الأيونية الذي يصادف عبر الدور 3 ؟ يضم الجدول 10-2 المعطيات وقد رسمت في الشكل 10-6.
تخسر الكاتيونات (عندما تتكون) الكترونات طبقتها الخارجية (الطبقة الكوانتية الرئيسية الثالثة أو طبقة التكافؤ) من ذراتها الأصل . لذلك فالكاتيونات أصغر حجماً من ذراتها. يضاف إلى ذلك مفعول الحجب إذ يتناقص مفعول الحجب الذي تبديه الالكترونات في هذه الكاتيونات بالمقارنة مع ذراتها الأصلية .

عنصر الدور٣	الصوديوم (Na)	المغنزيوم (Mg)	الالمنيوم (Al)	السيليكون (Si)	الفسفور (P)	الكبريت (S)	الكلور (Cl)	الأرغون (Ar)
نصف القطر الذري/ن م	0.157	0.136	0.125	0.117	0.110	0.104	0.099	-

الجدول 10-1 أنصاف الأقطار الذرية (تكافؤ مفرد) لعناصر الدور3 (لا توجد مع

أيونات عناصر الدور٣	Na+	Mg^{+2}	Al^{+3}	Si^{+4}	P^{3-}	S^{2-}	Cl^{-}	Ar
نصف القطر الأيوني/ن م	0.095	0.065	0.050	0.041	0.212	0.184	0.181	-

الجدول10-2أنصاف الأقطار الذرية لعناصر الدور3
(لا توجد معطيات عن الأرغون).



الشكل 10-6 بياني أنصاف الأقطار الأيونية بدلالة العدد الذري لعناصر الدور3 (بدون الأرغون).

عندالعبور في الجدول. من Na^{+} إلى Si^{4+} يصغر حجم الأيونات لأسباب تشبه ما قدمناه في تعليل تناقص أنصاف الأقطار الأيونية عبر الدور. تجذب شحنة النواة المتزايدة الإلكترونات الأقصى (طبقة التكافؤ) في الطبقة الكوانتية الرئيسية الثانية (مستوى الطاقة) فيجعلها تزداد اقتراباً من النواة مع ازدياد العدد الذري.
أما الأيونات المشحونة سلبياً فهي أكبر من ذراتها الأصل. إذ يربحها إلكترونات إضافية في طبقتها الكوانتية الرئيسية الثالثة. يزداد التنافر بين الالكترونات مع بقاء شحنة النواة على حالها. يتناقص حجم الأيونات. في الذهاب من P^{3-} الى Cl^{-} وذلك مع ازدياد شحنة النواة عبر الدور. الأمر الذي ينشأ عنه ازدياد حجم الأيون بالمقارنة مع ذرته.
ويتناقص حجم الأيون بدءاً من P^{3-} إلى Cl^{-} مع ازدياد شحنة النواة عبر الدور.

اختبر معلوماتك

2 ـــــــــ أنظر إلى العناصر في الدور2 من الجدول (ص 2)

استخدم معلوماتك عن عناصر الدور 3 ثم :

توقع واشرح القد النسبي لنصف قطر الليثيوم والفلور .

توقع القد النسبي ل :

ذرة الليثيوم وايونها Li^{+}

ذرة الأكسجين وايونها O^{2-}

ايون النتريد . N^{3-} وايون الفلوريد . F^{-}.

3 الأنماط الدورية لنقاط الانصهار والناقلية الكهربائية

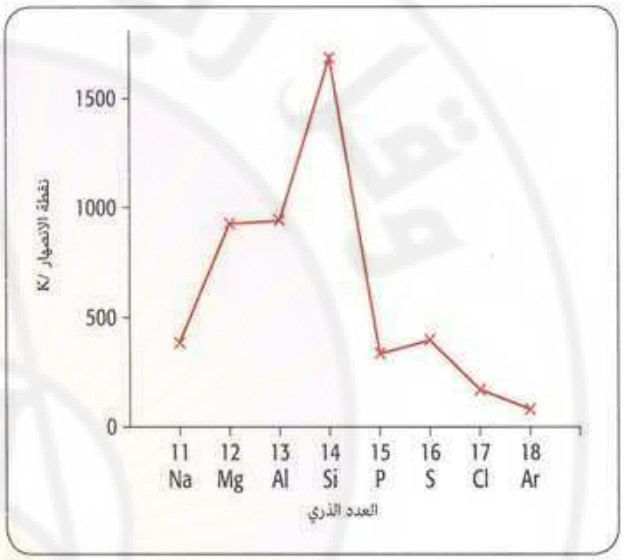
تظهر الخواص الفيزيائية. مثلاً نقطة الانصهار والناقلية الكهربائية. للعناصر أيضاً منحى واضحاً عبر الدور. وباستخدام الدور 3 مثالاً. يمكن أن نعرض المعطيات في جداول وعلى مخططات (أنظر الجدولين 3.10 و 4.10 وانظر الشكل 7-10) .
تزداد الناقلية الكهربائية عبر المعادن في الدور 3 من الصوديوم إلى الالمنيوم. ثم ما تلبث أن تهبط بشدة مع السليكون. الذي يوصف بأنه نصف ناقل. وتستمر بمزيد من التدني إلى العنصرين العازلين. الفسفور والكبريت.
ولتفسير منحى نقاط الانصهار والناقلية الكهربائية عبر الدور علينا أن ننظر في الربط في هذه العناصر وكذلك في بنيتها (الجدول 10-5).

عنصر الدور3	الصوديوم (Na)	المغنزيوم (Mg)	الالمنيوم (Al)	السيليكون (Si)	الفسفور (P)	الكبريت (S)	الكلور (Cl)	الأرغون (Ar)
			932	1683	317	392	172	84

(273K = °C .

عنصر الدور٣	الصوديوم (Na)	المغنزيوم (Mg)	الالمنيوم (Al)	السيليكون (Si)	الفسفور (P)	الكبريت (S)	الكلور (Cl)	الأرغون (Ar)
الناقلية الكهربائية/ 10^8 سيمنز/بالم	0.218	0.224	0.382	2×10^{-10}	10^{-17}	10^{-23}	-	-

الجدول 10-4 الناقلية الكهربائية لعناصر الدور3 (مقيسة بالسيمنز في المتر. Sm^{-1} . حيث السيمنز يتناسب مع السهولة التي يمكن للإلكترونات أن تمر بها عبر المادة) .



الشكل 10-7 بياني نقطة الانصهار بدلالة العدد الذري للعناصر في الدور3

يبدأ الدور بالصوديوم ويليه المغنزيوم والالمنيوم وهي جميعاً عناصر معدنية. وكما رأيت في الصفحة 60 أن ربطها المعدني يمكن أن ينظر إليه كأنما هو أيونات موجبة مرتبة في شبيكة عملاقة يمسك به سوية «بحر من الالكترونات اللامتوضعة. «تنتمي هذه الالكترونات اللامتوضعة إلى الطبقة الخارجية الأبعد (طبقة التكافؤ) وهي حرة في حركتها ضمن بنية المعدن. عندما يطبق فرق كمون تنزاح هذه الالكترونات عبر المعدن باتجاه المربط الموجب. يزداد كل من نقطة الغليان والناقلية الكهربائية من الصوديوم إلى المغنزيوم إلى الألمنيوم.

يمكن تفسير ذلك بعدد الإلكترونات الذي يمنحه كل معدن إلى «بحر» الالكترونات اللامتوضعة وبزيادة شحنة الأيونات المعدنية في الشبيكة المعدنية العملاقة. تمنح كل ذرة صوديوم الكتروناً واحداً. مشكّلة ايونات Na^+ في الشبيكة . بينما تقدم كل ذرة من ذرات الالمنيوم ثلاثة الكترونات . مشكلة ايونات Al^{+3} وهذا يجعل الربط المعدني في الالمنيوم أقوى نظراً لأن قوى التجاذب الكهراكدية بين ايوناته الثلاثية التكافؤ +3 و بين العدد الأكبر من الالكترونات اللامتوضعة التي تمسك بالبنية العملاقة أقوى. يضاف إلى ذلك وجود مزيد من الالكترونات اللامتوضعة الجاهزة للانزياح عبر البنية عند نقل المعدن للتيار . مما يجعل الالمنيوم ناقلاً أفضل للكهرباء من الصوديوم.

لعنصر السليكون الموجود في مركز الدور3 نقطة الانصهار الأعلى نظراً لبنيته الجزيئية العملاقة (تدعى ايضاً بنية مشتركة عملاقة). تتماسك كل ذرة من ذرات السليكون مع جيرانها بروابط مشتركة قوية. غير أن ناقليته الكهربائية أدنى كثيراً منها للمعادن في بداية الدور. نظراً لغياب الالكترونات اللامتوضعة الحرة الحركة في البنية. يصّنف السليكون على أنه نصف معدن أو شبه معدن .

أما العناصر إلى يمين السليكون فهي جميعاً لامعادن. توجد على شكل جزيئات صغيرة نسبياً. فالكبريت يوجد على شكل جزيئة S_8 . والفسفور على شكل جزيئة P_4 . والكلور على شكل جزيئة Cl_2. وبالرغم من أن الروابط المشتركة ضمن كل من هذه الجزيئات قوية. إلا أن قوى فان درفاس بين هذه الجزيئات ضعيفة نسبياً (انظر الصفحة 63). لذلك لا يحتاج إلا إلى مقدار محدود من الطاقة لكسر

عنصر الدور3	الصوديوم (Na)	المغنزيوم (Mg)	الالمنيوم (Al)	السيلكون (Si)	الفسفور (P)	الكبريت (S)	الكلور (Cl)	الأرغون (Ar)
الربط	معدني	معدني	معدني	مشترك	مشترك	مشترك	مشترك	-
البنية	معدنية عملاقة	معدنية عملاقة	معدنية عملاقة	جزيئية عملاقة	جزيئي	جزيئي	جزيئي	جزيئي

الجدول 10-5 الربط و البنية في عناصر الدور 3.

هذه القوى بين الجزيئية الضعيفة وصهر هذه العناصر. فالفسفور والكبريت مادتان صلبتان في درجة الحرارة العادية بنقطتي انصهار منخفضتين. أما الكلور فهو غاز .ويوجد غاز الأرغون على شكل ذرات مفردة بينها قوى فان درفالس ضعيفة جداً.

اختبر معلوماتك

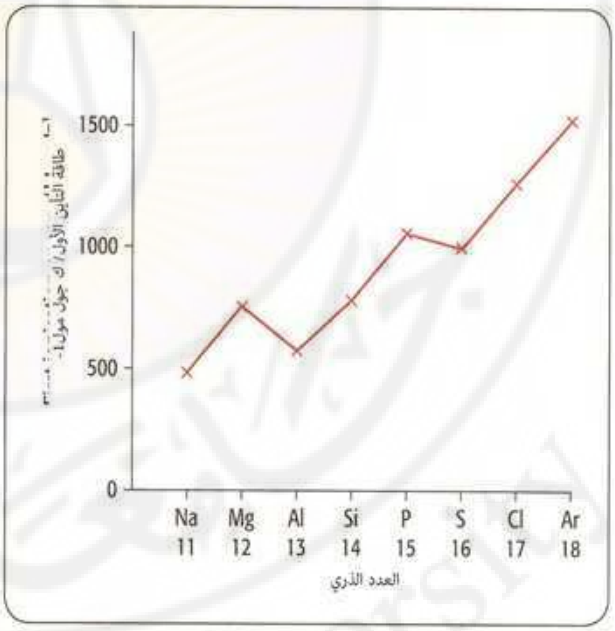
3 ـــــــــ a - لماذا نقطة انصهار الكبريت أدنى منها للسلكون؟

b- لماذا نقطة انصهار الكبريت أعلى منها للكلور ؟

C- لماذا المغنزيوم ناقل للكهرباء أفضل من :

_ الفسفور

_ الصوديوم ؟



الشكل 10-8 بياني طاقة التأين الأول $X(g) \longrightarrow X^+(g)+e^-$ بدلالة العدد الذري لعناصر الدور3

4 الأنماط الدورية لطاقات التأين الأول

اطلعت سابقاً على نمط طاقات التأين الأول للدورين الأول والثاني ، وهي معروضة في الجدول 10-6 والشكل 10-8 .

عموماً، تزداد طاقة التأين الأول عبر الدور 3 مع ازدياد الشحنة الموجبة وعدد الالكترونات التي تملأ بالتتالي الطبقة الكوانتية الثالثة. وبما أن الالكترونات موجودة في الطبقة نفسها فإن مفعول الحجب لا يتغير في ذرات كل عنصر. توجد «وهدات» ضئيلة في المنحى العام عبر الدور بين المغنزيوم والالمنيوم وبين الفسفور والكبريت. ويظهر النمط نفسه في الدور 2 من أجل Be و B و N و O. يطبق التفسير (المعطى في الصفحات (3-42) ذاته هنا في الدور 3.

اختبر معلوماتك

4 ـــــــــ a- ماهو المنحى العام في طاقات التأين الأول عبر الدور 3 ؟

b- اشرح لماذا طاقة التأين الأول للألمنيوم أدنى منها للمغنزيوم ؟

c- اشرح لماذا طاقة التأين الأول للكبريت الأولى أدنى منها للفسفور؟

d- أنظر في الدور 4 في الجدول الدوري.

طاقات التأين الأول لعناصر الكتلة p- معطاة في الجدول.

خمّن القيمة المفقودة لطاقة التأين الأول للسلينوم.

عناصر كتلة -P في الدور 4	العدد الذري	طاقة التأين الأول/ك جول مول
الغاليوم (Ga)	31	577
الجرمانيوم (Ge)	32	762
الزرنيخ (As)	33	966
السلينوم (Se)	34	-
البروم (Br)	35	1140
الكربتون (Kr)	36	1350

عنصر الدور3	الصوديوم (Na)	المغنزيوم (Mg)	الالمنيوم (Al)	السلكون (Si)	الفسفور (P)	الكبريت (S)	الكلور (Cl)	الأرغون (Ar)
طاقة التأين الأول/ك	494	736	577	786	1060	1000	1260	1520

الكيلو جول بالمول.

3-10 دورية الخواص الكيميائية

سنعرض الآن كيمياء بعض عناصر الدور 3 لا سيما الأكاسيد منها والكبارت.

تفاعلات عناصر الدور 3 مع الاكسجين

يتفاعل الصوديوم بعنف بالغ عندما يسخن ثم يوضع في قارورة غاز مليئة بالأكسجين (الشكل 10-9) إذ يحترق الصوديوم بلهب أصفر. معطياً ناتجاً ابيض صلباً هو في جلّه من اكسيد الصوديوم:

$$4Na(s) + O_2(g) \rightarrow 2Na_2O(s)$$

كذلك يتفاعل المغنزيوم بعنف عند تسخينه في الأكسجين. مكوناً أكسيد المغنزيوم. أما معدن الألمنيوم فتقيه طبقة قاسية من اكسيد الألمنيوم. أمّا عندما يكون مسحوقاً فإنه يتفاعل بشدة مع الأكسجين. وكلا المعدنين يشتعلان بلهب ابيض لامع.

$$2Mg(s) + O_2 \rightarrow 2MgO(s)$$

$$4Al(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2Al_2O_3(s)$$

يتفاعل السيليكون ببطء مع الاكسجين ويشكل اكسيد السيليكون (IV) (ثنائي أكسيد السيليكون) .

$$Si(s) + O_2(g) \rightarrow SiO_2(s)$$



الشكل 10-9 يتفاعل الصوديوم بعنف مع غاز الأكسجين

يتفاعل الفسفور أيضاً بعنف مع الأكسجين. ويصاحب ذلك لهب أبيض أو أصفر. وتتشكل غمامة بيضاء من أكسيد الفسفور (V):

$$4P(s) + 5O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s)$$

يحترق مسحوق الكبريت بلطف ويرافق ذلك لهب أزرق في وعاء مليء بالهواء أو الأكسجين. وتتحرر ابخرة سامة من ثنائي أكسيد الكبريت (الشكل 10-10) :

$$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$$



الشكل 10-10 يحترق الكبريت بلطف في غاز الأكسجين.

يعطي الإمعان في أكسدة ثنائي أكسيد الكبريت ثلاثي أكسيد الكبريت. SO_3. ويسميان أكسيد الكبريت (IV) واكسيد الكبريت (VI) على الترتيب .

$$2SO_2(g) + O_2(g) \underset{}{\overset{\text{حفاز } V_2O_5}{\rightleftharpoons}} 2SO_3(g)$$

أما الكلور والأرغون فلا يتفاعلان مع الأكسجين.

تفاعلات عناصر الدور 3 مع الكلور

عندما يسخن معدن الصوديوم ثم يلقى به في دورق يحوي غاز الكلور يحدث تفاعل شديد ويتكون كلوريد الصوديوم :

$$2Na(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2NaCl(s)$$

أما المغنزيوم والالمنيوم فكلاهما يتفاعل بعنف مع غاز الكلور:

$$Mg(s) + Cl_2(g) \rightarrow MgCl_2(s)$$

$$2Al(s) + 3Cl_2(g) \rightarrow Al_2Cl_6(s)$$

ويتفاعل السليكون ببطء مع الكلور، مثل تفاعله مع الأكسجين. معطياً كلوريد السليكون (IV):

$$Si(s) + 2Cl_2(g) \rightarrow SiCl_4(l)$$

ويتفاعل الفسفور ايضاً مع زيادة من غاز الكلور ببطء:

$$2P(s) + 5Cl_2(g) \rightarrow 2PCl_5(l)$$

يشكل الكبريت كلوريدات مثل SCl_2 و S_2Cl_2 ولا يشكل الأرغون كلوريداً.

تفاعل الصوديوم والمغنزيوم مع الماء

يتفاعل الصوديوم بعنف مع الماء البارد، ويميع مشكلاً كرة من المعدن المنصهر (الشكل 10-11). تتحرك قطعة الصوديوم على سطح الماء مطلقة غاز الهدروجين ويتناقص حجمها بسرعة حتى تتلاشى. مخلفة محلولاً قلوياً قوياً (مثلاً pH = 11) من هدروكسيد الصوديوم.

$$2Na(s) + 2H_2O(l) \rightarrow 2NaOH(aq) + H_2(g)$$

أما المغنزيوم فلا يتفاعل مع الماء البارد إلا ببطء، ويلزمه عدة ايام لإعطاء ملء أنبوب اختبار من غاز الهدروجين. والمحلول المتكون ضعيف القلوية (pH = 14) نظراً لأن هدروكسيد المغنزيوم المتشكل ضئيل الذوبان في الماء، لذلك ثمة عدد اقل



من أيونات $OH^-(aq)$ في المحلول بالمقارنة مع ناتج تفاعل الصوديوم مع الماء، لأن هدروكسيد الصوديوم أكثر ذوباناً في الماء من هدروكسيد المغنزيوم.

$$Mg(s) + 2H_2O(l) \xrightarrow{\text{تفاعل بطيء}} Mg(OH)_2(aq) + H_2(g)$$

أما المغنزيوم الساخن فيتفاعل بعنف مع الماء وهو بشكل بخار، لإعطاء اكسيد المغنزيوم والهدروجين:

$$Mg(s) + H_2O(g) \rightarrow MgO(s) + H_2(g)$$

اختبر معلوماتك

5 ـــــــ a.i. يتفاعل معدن الليثيوم في المجموعة I بطريقة مشابهة للصوديوم. فيتفاعل مع الأكسجين منتجاً أكسيد الليثوم. أكتب المعادلة السيتوكيومترية مع ذكر حال كل مكون.

ii. يتفاعل الليثيوم ايضاً مع الكلور. أكتب المعادلة السيتوكيومترية مع ذكر حال كل مكون.

b . i . يتفاعل معدن المجموعة II. الكلسيوم، مع الماء البارد بعنف أكثر من تفاعل المغنزيوم مع الماء، مكوناً محلولاً قلوياً. أكتب معادلة التفاعل مع ذكر الحال لكل مكون.

ii . يكون المحلول الذي يعطيه تفاعل 0.01 مول من الكلسيوم بالكامل مع 1 دم3 من الماء، أكثر قلوية من المحلول المتشكل عند تفاعل 0.01 مول من المغنزيوم بالكامل، مع 1 دم3 من الماء. علل السبب؟

10-4 أكاسيد عناصر الدور 3

إعداد أكسدة الأكاسيد

يبين الجدول 10-8 صيغ بعض اكاسيد عناصر الدور 3.

يتزايد عدد الأكسدة الأعظمي للعناصر عبر الدور، وما ذلك إلا لأن عنصر الدور3 في كل من الأكاسيد يمكنه إستيعاب كل الالكترونات في طبقته الخارجية الأقصى في حال ارتباطه بالأكسجين (عدد الأكسدة =2-). توجد العناصر جميعاً في حال أكسدة موجبة لأن للأكسجين كهرسلبية

عنصر الدور3	الصوديوم (Na)	المغنزيوم (Mg)	الالمنيوم (Al)	السيلكون (Si)	الفسفور (P)	الكبريت (S)	الكلور (Cl)	الأرغون (Ar)
صيغة الأكسيد	Na_2O	M_gO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	$SO_2.SO_3$	Cl_2O_7	-
عدد أكسدة عنصر الدور3	+1	+2	+3	+4	+5	+4 ، +6	+7	-

الجدول 10-8 أعداد الأكسدة لعناصر الدور 3 في بعض أكاسيدها . للكلور أكاسيد أخرى . مثلاً Cl2O رقم الأكسدة فيه +1 . و Cl2O5 رقم الأكسدة فيه +5.

أعلى من أي من عناصر الدور 3.

انظر الصفحة 62 للمزيد حول الكهرسلبية.

تأثير الماء في أكاسيد عناصر الدور 3 وهدروكسيداتها

تتفاعل أكاسيد الصوديوم والمغنزيوم مع الماء مشكلة هدروكسيدات. وهي محاليل قلوية لوجود زيادة من أيونات الهدروكسيدات :

$$Na_2O(s) + H_2O(l) \rightarrow 2NaOH(aq)$$

محلول قلوي قوي

$$MgO(s) + H_2o(l) \rightarrow Mg(OH)_2(aq)$$

محلول قلوي ضعيف

للحقيقة

يستخدم أكسيد المغنزيوم وهدروكسيده . عموماً في علاج عسر الهضم (الشكل 10-12). تقوم هاتان المادتان القلويتان بتعديل الحمض الزائد في المعدة لتخفيف حدة الألم :

$$MgO(s) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2O(l)$$

$$Mg(OH)_2(s) + 2HCl \rightarrow MgCl_2(aq) + 2H_2O(l)$$



الشكل 10-12 يتفاعل اكسيد المغنزيوم وهدروكسيده القلويان مع الحمض في المعدة معطياً ملحاً وماءً.

لا يتفاعل اكسيد الالمنيوم مع الماء ولا يذوب فيه.
لكنه يتفاعل ويذوب في المحاليل المائية الحمضية والقلوية.
مع الحمض :

$$Al_2O_3(s) + 3H_2SO_4(aq) \rightarrow Al_2(SO_4)_3(aq) + 3H_2O(l)$$

مع القلوي المركز الساخن :

$$Al_2O_3(s) + 2NaOH(aq) + 3H_2O(e) \rightarrow 2NaAl(OH)_4(aq)$$

عندما يتفاعل أكسيد الالمنيوم مع الحمض يقوم بدور الأساس - يشكل ملحاً وماء. وعندما يتفاعل مع القلوي يقوم بدور الحمض - يشكل ملحاً. تدعى المركبات التي تقوم بدور الحمض والأساس . ومثالها أكسيد الالمنيوم . **مركبات مذبذبة**.

ثنائي أكسيد السليكون أيضاً ليس ذواباً في الماء . ولا يمكن للماء كسر بنائه الجزيئي العملاق. لكنه يتفاعل ويذوب في القلوي المركز الساخن :

$$SiO_2(s) + 2NaOH(s) \rightarrow Na_2SiO_3(aq) + H_2O(l)$$

يقوم ثنائي أكسيد السليكون هنا بدور الحمض. مشكلاً ملحاً وماءً مع القلوي . ولأنه لا يتفاعل مع الحموض. يصنف على أنه أكسيد حمضي.

يتفاعل أكسيد الفسفور (V) بعنف بالغ مع الماء ويذوب فيه مكوناً محلولاً حمضياً من حمض الفسفور (V) (PH=2):

$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \rightarrow 4H_3PO_4(aq)$$

حمض الفسفور V

يتفاعل كل من أكسيدي الكبريت SO_2 و SO_3 مع الماء ويذوبان فيه (PH=1) مشكلين محاليل حمضية:

$$SO_2(s) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_3(aq)$$

حمض الكبريت IV

$$SO_3(s) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(aq)$$

حمض الكبريت VI

ملخص الطبيعة الحمضية / القلوية لأكاسيد الدور 3

يضم الجدول 10-9 ملخصاً بالطبيعة الحمضية أو القلوية لأكاسيد الدور3. عليك معرفة هذا الملخص من أجل امتحاناتك.

ويمكننا شرح سلوك الأكاسيد بالرجوع إلى بنيتها والروابط فيها (الجدول 10-10 والشكل 10-13).

تزداد كهرسلبية العناصر عبر الدور مع ازدياد جذب الالكترونات بشحنة النواة المتزايدة (انظر الصفحة 62).

يعرض الجدول 10-11 قيم الكهرسلبية التي تدل على جذب الذرة للإلكترونات في الرابطة.

تبلغ كهرسلبية الاكسجين 3.5، وكلما ازداد فرق الكهرسلبية بين أي من عناصر الدور 3 والاكسجين ازداد احتمال أن يكون الربط في الأكسيد أيونياً. تنتقل الالكترونات من الصوديوم والمغنزيوم والالمنيوم إلى الاكسجين عند تكون اكاسيدها.أما عناصر الدور3 الأخرى فتشكل أكاسيد بروابط مشتركة تتقاسم فيها الكترونات الرابطة.

يعطي كل من أكاسيد الصوديوم والمغنزيوم. والربط فيها ايوني خالص. محاليل قلوية مع الماء. حيث يتحول في هذا التفاعل ايون الأكسيد $O^{2-}(aq)$ ، إلى أيون الهدروكسيد OH^- .

وتماثل ايونات الأكاسيد هنا القلويات بتلقيها ايون H^+ من جزيئات الماء :

$$O^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightarrow 2OH^-(aq)$$

ومن جهة أخرى تتفاعل أكاسيد الفسفور والكبريت. وكلاهما لا معدن بروابط مشتركة. مع الماء وتذوب فيه مشكلة محاليل حمضية. تمنح جزيئة الحمض المتشكلة ايونات H^+ إلى جزيئات الماء وتشبه بذلك الحموض النموذجية. مثلاً حمض الكبريت (VI) :

$$H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$$

تبدي أكاسيد الالمنيوم والسيليكون غير الذوابة. خواصها الحمضية عند تفاعلها وذوبانها في المحلول القلوي. هدروكسيد الصوديوم. مثلاً . مشكلة ملحاً ذواباً. وهو سلوك نموذجي للأكسيد ذي الروابط المشتركة. يتفاعل أكسيد الالمنيوم ويذوب ايضاً في المحلول الحمضي مشكلاً ملحاً ذواباً - سلوك نمطي للأكسيد المعدني القلوي ذي الربط الأيوني-

أكاسيد الدور3	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_2 . SO_3
طبيعة حمض/اساس	اساسي	اساسي	مذبذب	حمضي	حمضي	حمضي

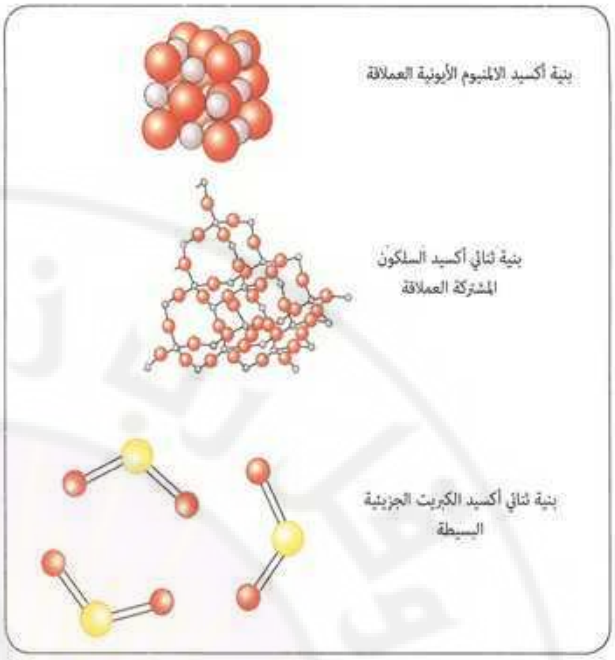
الجدول 10-9 طبيعة حمض/ اساس في أكاسيد الدور 3.

أكاسيد الدور3	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_2 . SO_3
نقطة الانصهار النسبية	عالية	عالية	عالية جدا	عالية جداً	منخفضة	منخفضة
الناقلية الكهربائية في الحال السائلة	جيدة	جيدة	جيدة	معدومة	معدومة	معدومة
الربط	أيوني	أيوني	ايوني (مع خاصية مشتركة ضعيفة)	مشتركة	مشتركة	مشتركة
البنية	أيونية عملاقة	أيونية عملاقة	ايونية عملاقة	مشتركةعملاقة	جزيئية بسيطة	جزيئية بسيطة

الجدول 10-10 بعض الخواص والربط والبنية في بعض أكاسيد الدور 3.

عنصر الدور3	الصوديوم (Na)	المغنزيوم (Mg)	الالمنيوم (Al)	السيلكون (Si)	الفسفور (P)	الكبريت (S)	الكلور (Cl)	الأرغون (Ar)
الكهرسلبية	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0	-

الأرغون).



الشكل 10-13 بنى بعض أكاسيد الدور 3

يدل هذا السلوك المزدوج على أن الربط في أكسيد الالمنيوم ليس ايونياً خالصاً وليس مشتركاً خالصاً. من هنا جاء سلوكه المذبذب.

اختبر معلوماتك

6 ـــــــ a . ينتمي عنصر الجرمانيوم إلى المجموعة IV في الدور 4. يصنف على أنه شبه معدن. كما هي حال السليكون في الدور 3.

ما هو الربط والبنية المتوقعين في عنصر الجرمانيوم ؟

يمتلك أكسيد الجرمانيوم (IV) خواص شبيهة بثنائي أكسيد السلكون. فهو أكسيد حمضي. اكتب المعادلة الموزونة لتفاعل أكسيد الجرمانيوم (IV) مع محلول مركز ساخن من هدروكسيد الصوديوم. مبيناً حال كل المواد في التفاعل .

ماذا تتوقع أن يحدث بإضافة أكسيد الجرمانيوم (IV) إلى 2.0 مول دم$^{-3}$ من محلول حمض كلور الماء؟

b . أكسيد البوتاسيوم (K_2O) أكسيد اساسي. يتفاعل مع الماء ويذوب فيه مكوناً محلولاً قلوياً .

أكتب المعادلة الكيميائية الموازنة الممثلة للتفاعل واذكر حال المواد فيها .

أكتب معادلة كيميائية موازنة مع ذكر رموز الحال لكل من المواد في تفاعل أكسيد البوتاسيوم مع حمض الأزوت الممدد .

ماذا تتوقع بشأن الربط والبنية في أكسيد البوتاسيوم ؟

10-5 كلوريدات عناصر الدور 3

اعداد أكسدة عناصر الدور 3 في كلوريداتها

يعرض الجدول 12-10 صيغ الكلوريدات الشائعة لعناصر الدور 3 . يزداد عدد الأكسدة عند عبور الدور 3 . وصولاً إلى الكبريت. ويعزى هذا إلى أن عناصر الدور 3 من الصوديوم إلى الفسفور تستنفد كل الكتروناتها في طبقتها الخارجية بالربط بالكلور (عدد الأكسدة = 1 -). وتوجد جميعاً بحالة أكسدة موجبة لأن الكلور أعلى كهرسلبية من أي من عناصر الدور 3 (الجدول 10-11).

عنصر الدور3	الصوديوم (Na)	المغنزيوم (Mg)	الالمنيوم (Al)	السيلكون (Si)	الفسفور (P)	الكبريت (S)	الكلور (Cl)	الأرغون (Ar)
صيغة الكلوريد	NaCl	$MgCl_2$	Al_2Cl_6	$SiCl_4$	PCl_5	SCl_2	-	-
عدد أكسدة العنصر	1+	2+	3+	4+	5+	2+	-	-

الجدول 10-12 اعداد الاكسدة لعناصر الدور 3 في كلوريداتها. للفسفور ايضاً كلوريد صيغته PCl_3 . عدد أكسدة الفسفورفيه 3+ وكذلك للكبريت مركب كلوريد S_2Cl_2 عدد أكسدته فيه 1+

تأثير الماء في كلوريدات عناصر الدور 3.

كما كان الحال مع الأكاسيد، تظهر الكلوريدات سلوكاً مميزاً عند إضافتها إلى الماء، ويتعلق هذا الأمر ببنيتها والربط فيها (الجدول 10-33).

في بداية الدور3، لا يتفاعل كل من كلوريد الصوديوم والماغنزيوم الأيونيان مع الماء، تنجذب جزيئات الماء القطبية إلى الأيون وتتكسر البنية الأيونية العملاقة. يحوي المحلول ايونات المعدن وأيونات الكلوريد محاطة بجزيئات الماء. توصف ايونات الكلوريد وايونات المعدن بأنها أيونات مميهة

$$NaCl(s) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

يمثل كلوريد الالمنيوم، أحياناً، بالصيغة $AlCl_3$ ، التي توحي أن الربط فيه هو على الأرجح، أيونياً. تحتل ايونات Al^{+3} و Cl^- امكنتها في البنية العملاقة ، حيث الحال كذلك في بلورات كلوريد الألمنيوم الصلبة المميهة. غير أنها تكون، بدون الماء، بالشكل Al_2Cl_6، الذي يمكن النظر إليه على أنه مثنوي لـ $AlCl_3$ (جزيئان مرتبطان معاً)، وهي جزيئة مشتركة الروابط (أنظر الشكل 10-14). وحالما يضاف الماء تتكسر المثنويات وتدخل أيونات الألمنيوم وايونات الكلوريد إلى المحلول. يكون كل من أيونات Al^{+3}، العالية الشحنة والصغيرة الحجم نسبياً، مميهة وتتسبب في أن تفقد جزيئات الماء المرتبطة بها أيون H^+ واحداً، مما يجعل المحلول حمضياً. يمكن إيضاح ذلك بالمعادلة التالية :

$$Al(H_2O)^{3+}(aq) \rightarrow [Al(H_2O)_5]^{2+}(aq) + H^+(aq)$$

يتحمله الكلوريدان السائلان، $SiCl_4$ و PCl_5 في الماء وتتحرر أبخرة بيضاء من غاز كلوريد الهدروجين في تفاعل سريع (الشكل 10-15).

$$SiCl_4(l) + 2H_2O(l) \rightarrow SiO_2(s) + 4HCl(g)$$

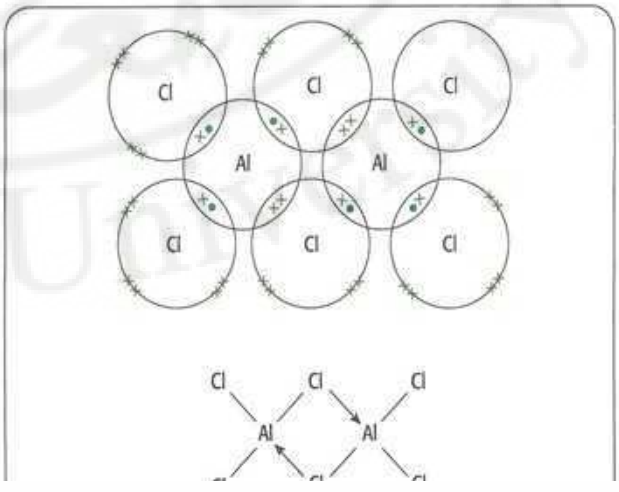
ويظهر SiO_2 بشكل راسب ابيض، ينحل قسم من غاز كلوريد الهدروجين المنطلق في الماء مخلفاً محلولاً حمضياً.

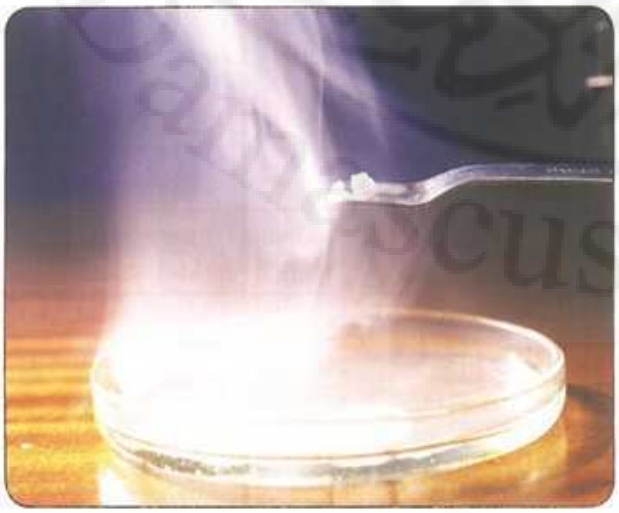
$$PCl_5(s) + 4H_2O(l) \rightarrow H_3PO_4(aq) + 5HCl(g)$$

وكلا المنتجين أعلاه ذوابان في الماء ولهما حموضة عالية.

صيغة الكلوريد	NaCl	$MgCl_2$	Al_2Cl_6	$SiCl_4$	PCl_5	SCl_2
الربط	أيوني	أيوني	مشترك	مشترك	مشترك	مشترك
البنية	ايونية عملاقة	أيونية عملاقة	جزيئية بسيطة	جزيئية بسيطة	جزيئية بسيطة	جزيئية بسيطة
ما يلاحظ عند إضافته للماء	راسب صلب ابيض يذوب معطياً محلولاً عديم اللون			تفاعل الكلوريدات مع الماء معطية ابخرة غاز كلوريد الهدروجين		
PH المحلول المتشكل مع الماء	7	6.5	3	2	2	2

الجدول 10-13 بنية كلوريدات عناصر الدور 3 والربط فيها وتأثير الماء في هذه الكلوريدات.





الشكل 10-15 يتحمله كل من كلوريد السليكون (IV) وكلوريد الفسفور (V) في الماء، وتتحرر أبخرة بيضاء من غاز كلوريد الهدروجين.

اختبر معلوماتك

a 7 . كلوريد عنصر X،مجهول، سائل في درجة الحرارة العادية.

يتفاعل مع الماء ويعطي أبخرة بيضاء مخلفاً محلولاً حمضياً.

هل ينتمي العنصر X إلى المجموعة I ، أم المجموعة II ، أم المجموعة V في الجدول الدوري ؟

ما نوع التفاعل الذي يحدث بين X والماء ؟

ما هوية الأبخرة البيضاء المنطلقة في تفاعل X مع الماء ؟

b . كلوريد عنصر مجهول ،Y، صلب في °20، لا يتفاعل هذا الكلوريد مع الماء لكنه ينحل معطياً محلولاً معتدلاً. هل ينتمي Y إلى المجموعة I أم المجموعة IV أم المجموعة VI في الجدول الدوري ؟

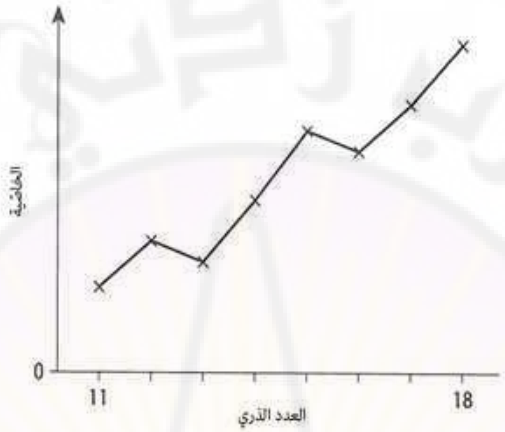
الملخص

- يتألف الجدول الدوري من أدوار هي صفوف عناصر تقع الكتروناتها الخارجية الأقصى في الطبقة الكوانتية الرئيسية ذاتها . وتختلف الذرات المتجاورة الواحدة عن الأخرى ببروتون وبالكترون واحد (وعادة بنترون واحد أو أكثر) .
- تلاحظ التغيرات الدورية، عبر كل من الأدوار، في الخواص الفيزيائية، كطاقات التأين وأنصاف الاقطار الذرية وأنصاف الاقطار الأيونية ونقاط الانصهاروالناقليات الكهربائية .
- المؤثرات الأهم في طاقات التأين وأنصاف الأقطار الذرية والأيونات هي :
  - _ قدّ الشحنة النووية الموجبة .
  - _ مسافة الالكترونات الخارجية (الكترونات التكافؤ) عن النواة .
  - _ تأثير الحجب على الالكترونات الخارجية بالكترونات الطبقات الداخلية المتلئة .
- تنحو طاقات التأين للازدياد عبر الدور .
- تتناقص أنصاف الأقطار الذرية عبر الدور بسبب ازدياد شحنة النواة .
- الأيونات الموجبة أصغر كثيراً من ذراتها . أما الشحن السالبة فأكبر بعض الشيء من ذراتها .
- تتغير بنية العناصر، عبر الدور، من البنية المعدنية العملاقة مروراً بالبنية الجزيئية العملاقة وانتهاء بالبنية الجزيئية البسيطة، تتألف عناصر المجموعة 0 من ذرات فردية .
- تتغير أكاسيد عناصر الدور 3، عبر الدور، من مركبات أساسية أيونية الربط،مروراً بمركبات جزيئية عملاقة في وسط الدور (المجموعة 4) عند السليكون . إلى أكاسيد حمضية بروابط مشتركة في جزيئات بسيطة من اكاسيد لا معدنية.أما أكسيد الالمنيوم (في المجموعة 3)فهو مذبذب، يظهر السلوك الحمضي والقلوي معاً .
- تتغير كلوريدات عناصر الدور3 . عبر الدور . من مركبات أيونية ذوابة في الماء إلى مركبات مشتركة تتحلمه مطلقة ابخرة كلوريد الهدروجين ومخلفة محلولاً حمضياً .

أسئلة نهاية الفصل

1. أ. أشرح ماذا يعني الحد : خاصّية دورية .

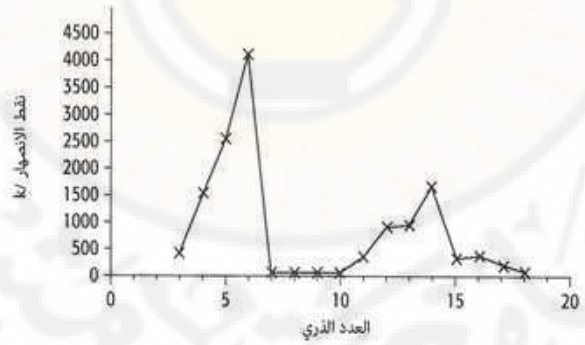
ب. يظهر البياني كيف تتغير الخاصية الدورية عندما ترسم بدلالة العدد الذري لعناصر الدور 3 (صوديوم إلى أرغون) .



i. عيّن هذه الخاصية

ii. أشرح المنحى الإجمالي عبر الدور.

2. يعرض البياني التالي تغير نقاط الانصهار بتغير العدد الذري في الدورين 2 و 3 .



أ. فسر ماذا نعني بقولنا إن نقطة الانصهار خاصية دورية.

ب. اشرح التالي :

i. نقطة انصهار السليكون أعلى منها للفسفور.

ii. نقطة انصهار الالمنيوم أعلى منها للصوديوم .

3. أ . i . صف كيف يتغير نصف القطر الذري عبر الدورين 2 و 3

ii . فسر هذا المنحى.

ب. i . صف كيف يتغير نصف القطر الذري نزولاً في كل مجموعة في الجدول الدوري .

ii . فسر هذا المنحى .

4. أ . اشرح طبيعة حمض - أساس للمحاليل الناتجة من إضافة المواد التالية إلى الماء. استعن بالمعادلات لتوضيح إجابتك .

i. كلوريد الصوديوم

ii. ثلاثي أكسيد الكبريت

iii. أكسيد الصوديوم

iv. كلوريد الفسفور (V) .

ب. i . أكتب معادلة تفاعل المغنزيوم مع الماء البارد.

ii . عين PH المحلول الناتج . فسر إجابتك .

ج. عند إضافة المغنزيوم إلى الماء يحدث تفاعل شديد البطء. على العكس يتفاعل كلوريد الفسفور (III) (PCl_3) السائل بعنف مع الماء. ويتكون H_3PO_3 في المحلول .

i. أكتب معادلة تفاعل ثلاثي كلوريد الفسفور مع الماء مع ذكر الحال

ii. ماهي PH المحلول المتوقعة ؟

iii. أذكر واحدة من الملاحظات التي قد يبديها أحد الطلاب الذين يراقبون التفاعل .

11 النتروجين والكبريت

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

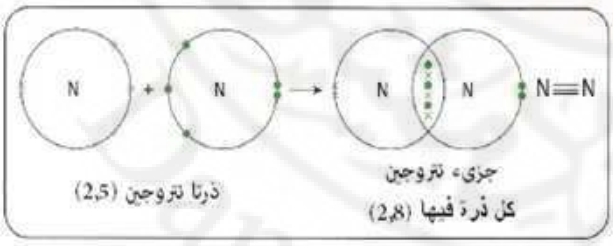
- تفسير أن النتروجين غير تفاعلي (خامل)
- وصف:
  - _ تشكيل أيون الأمونيوم وبنيته
  - _ إزاحة الأمونيا من أملاحها
- وصف طريقة هابرHaber في تصنيع الأمونيا من عناصره. بإعطاء شروط التشغيل المثلى. ومناقشة الشروط كيفياً بدلالة مبادئ الحركية والتوازنات (انظر الفصلين الثامن والتاسع)
- فهم الأهمية الصناعية للأمونيا ومركبات النتروجين المشتقة من الأمونيا
- فهم الآثار البيئية للاستعمال غير المضبوط للأسمدة الآزوتية
- فهم وجود أكاسيد النتروجين ونزعها الحفزي وشرح ذلك
- شرح سبب عدّ أكاسيد النتروجين في الغلاف الجوي من الملوثات. بما فيه دورها الحفزي في أكسدة أكاسيد الكبريت
- وصف تكون ثنائي أكسيد الكبريت في الغلاف الجوي من احتراق الوقود الكربوناتي المحتوي على الكبريت
- ذكر دور ثنائي أكسيد الكبريت في التسبب بالأمطار الحمضية ووصف التبعات البيئية لها
- ذكر التفاصيل الأساسية لعملية التماس في إنتاج حمض الكبريت
- فهم أهمية حمض الكبريت الصناعية
- وصف استعمال ثنائي أكسيد الكبريت في حفظ الأطعمة

1.11 غاز النتروجين

ينتمي النتروجين إلى المجموعة الخامسة في الجدول الدوري. وهو عنصر لا معدني. يشكل حوالي 78% من الغلاف الجوي. يوجد على شكل جزيء ثنائي الذرة N_2. والنتروجين هو الغاز غير الفعال في الهواء. ويقوم بتمديد غاز الأكسجين في الهواء ويحد من فعاليته. لتفهم عدم تفاعلية غاز النتروجين علينا النظر في الربط في جزيئه. للنتروجين التشكيل الإلكتروني التالي: $1s^2 2s^2 2p^3$. وبالتالي تحتاج ذرة النتروجين الواحدة لكسب ثلاثة إلكترونات لتحقيق تشكيل الغاز النبيل النيون بطبقة خارجية مكتملة. تحقق ذرة النتروجين ذلك بتشكيل رابطة ثلاثية مشتركة مع ذرة نتروجين أخرى (الشكل 2.11).



الشكل 1.11: يُضخ غاز النتروجين عادة أثناء تعبئة ناقلات النفط



الشكل 2.11: ارتباط جزيء النتروجين N_2.

تعد الرابطة المشتركة الثلاثية من الروابط القوية جداً حيث تبلغ طاقة الرابطة 1000 كيلو جول/مول. من الصعب كسر هذه الرابطة لذا لا يتفاعل غاز النتروجين إلا تحت شروط قاسية. مثلاً. يتفاعل الأكسجين مع النتروجين في الهواء أثناء العواصف الرعدية فيؤمن البرق طاقة التنشيط اللازمة لحدوث هذا التفاعل (الشكل 3.11) وفق المعادلة التالية:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow \underset{\text{nitrogen(II) oxide}}{2NO(g)}$$



الشكل 3.11: تكون الأكاسيد الآزوتية عند لمعان البرق.

يخضع أكسيد النتروجين NO(II) المتشكل لمزيد من الأكسدة بأكسجين الهواء معطياً غاز أكسيد النتروجين (IV) NO_2 وفق التفاعل التالي:

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow \underset{\text{nitrogen(IV) oxide}}{2NO_2(g)}$$

يذوب أكسيد النتروجين (IV) في قطرات الماء معطياً حمض الآزوت HNO_3 الذي يسقط على الأرض مع الأمطار. يشكل هذا جزءاً حيوياً من دورة النتروجين الطبيعية وفق التفاعل التالي:

$$2NO_2(g) + H_2O(l) + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow \underset{\text{حمض الآزوت}}{2HNO_3(aq)}$$

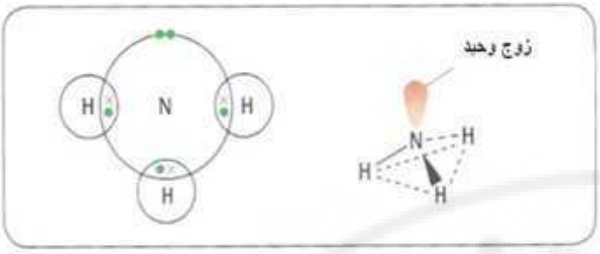
يصل بهذه الطريقة النتروجين إلى التربة بشكل ذواب فتمتصه النباتات التي تصنع من أيونات النترات NO_3^- البروتينات الضرورية للنمو.

للحقيقة

يستفيد النبات من النتروجين في تصنيع الكلوروفيل والحموض الأمينية كالدنا والرنا (DNA, RNA). يمكن التعرف على النباتات التي تعاني من نقص النتروجين من توقف نموها واصفرار أوراقها.

2.11 الأمونيا ومركبات الأمونيوم

تعد الأمونيا من مركبات النتروجين المهمة. وهي عبارة عن غاز قلوي صيغته NH_3. تحضر في الصناعة وبكميات كبيرة وفق طريقة هابر. ويوضح الشكل 4.11 الربط في الأمونيا. تعلمت سابقاً أن وجود زوج من الإلكترونات على ذرة النتروجين يسبب البنية الهرمية للأمونيا (الصفحة 57).



الشكل 4.11 : مخطط نقطة ـ وـ تصالب يبين الربط المشترك في الأمونيا وبنيته الهرمية.

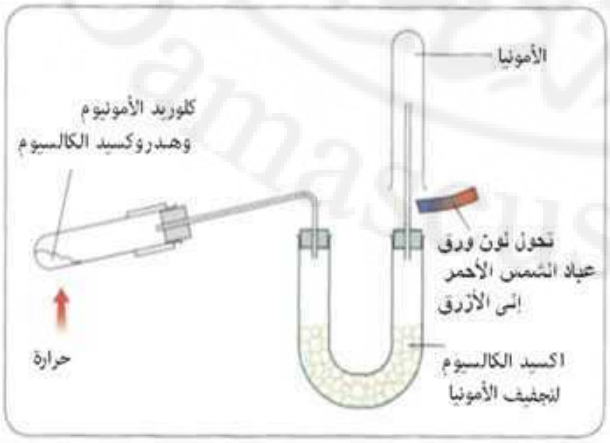
وتعلمت أيضاً أن الزوج الإلكتروني الوحيد في النتروجين يمكن منحه لأيون هدروجين H^+ من حمض ما مشكلاً رابطة تساندية مشتركة (انظر الصفحة 54). يقوم الأمونيا بدور الأساس في هذا التفاعل لأنه يتلقى أيون هدروجين:

$$\underset{\text{أيون الأمونيوم}}{NH_3(aq) + H^+(aq) \rightarrow NH_4^+(aq)}$$

تعد مركبات الأمونيوم من الأسمدة المهمة جداً. يزول النتروجين من التربة عند حصاد المحاصيل فتُستبدل مركبات الأمونيوم هذا النتروجين. تشمل أملاح الأمونيوم كلوريد الأمونيوم NH_4Cl ونترات الأمونيوم NH_4NO_3 وكبريتات الأمونيوم $(NH_4)_2SO_4$.

عند تسخين أحد أملاح الأمونيوم السابقة مع مادة قلوية ينطلق غاز الأمونيا . وهي عادة الطريقة المتبعة في تحضير غاز الأمونيا مخبرياً (الشكل 5.11). يسخن عادة المزيج الصلب من كلوريد الأمونيوم وهدروكسيد الكالسيوم للحصول على غاز الأمونيا وفق التفاعل التالي:

$$2NH_4Cl(s) + Ca(OH)_2(s) \xrightarrow{\text{حرارة}} CaCl_2(s) + 2H_2O(l) + 2NH_3(g)$$



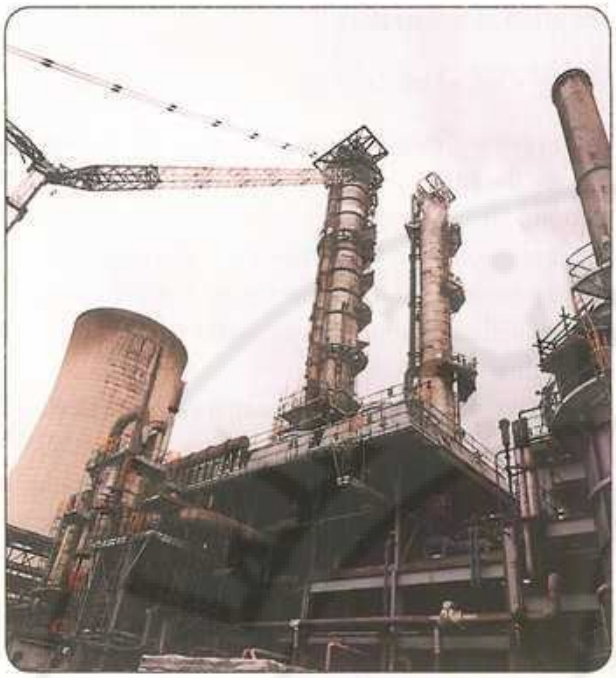
يستعمل هذا التفاعل أساساً في الكشف عن أيونات الأمونيوم. للتأكد من مركب مجهول يحتوي على أيونات الأمونيوم. يسخن مع مادة قلوية وتنطلق الأمونيا الغاز القلوي الوحيد الذي يحول ورق عباد الشمس الأحمر إلى الأزرق.

اختبر معلوماتك

1. a. اشرح عدم فعالية غاز النتروجين

b. اكتب المعادلة الكيميائية الموازنة موضحاً فيها حال المادة لتفاعل محلول الأمونيا مع حمض الآزوت الممدد.

c. اكتب المعادلة الكيميائية المتوازنة موضحاً فيها حال المادة لتفاعل كبريتات الأمونيوم الصلبة مع هدروكسيد الصوديوم الصلبة.



الشكل 6.11 مصنع حديث للأمونيا

طريقة هابر

تعرضنا لطريقة هابر سابقاً (الصفحة 142). تستخدم الصناعة هذه الطريقة لاصطناع الأمونيا (الشكل 6.11). كما اطلعنا أيضاً على الشروط اللازمة لتحسين نسبة الأمونيا المئوية في المزيج المتوازن التالي:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons^{Fe} 2NH_3(g) \qquad \Delta H = -92 \text{ ك جول مول}^{-1}$$

نتروجين هدروجين أمونيا

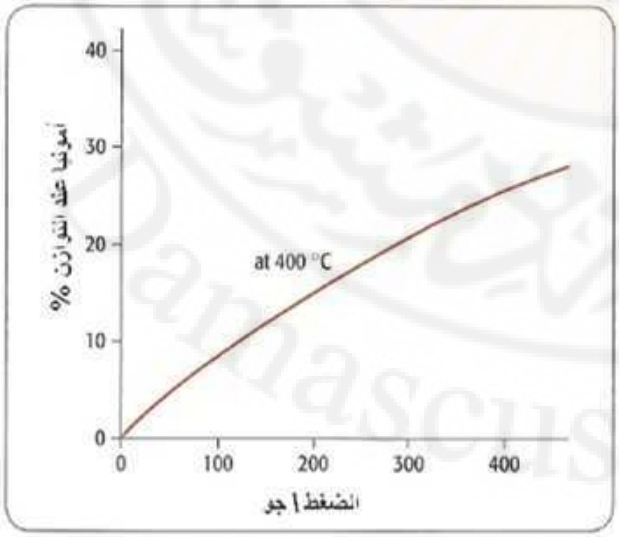
يؤخذ غاز النتروجين من الهواء أما الهدروجين فيحضر بتفاعل الغاز الطبيعي (المتان) مع بخار الماء أو أنه متوفر كناتج ثانوي من تكسير الأجزاء الثقيلة في النفط الخام (انظر الصفحة 221).

تأثير الضغط

يزداد مردود إنتاج الأمونيا بازدياد الضغط. إذ ينزاح التوازن نحو اليمين معطياً 2 مول من غاز الأمونيا بينما يوجد 4 مولات من غازي النتروجين والهدروجين على شمال التفاعل. يتراوح الضغط المطبق صناعياً بين 2500 كيلو باسكال و 30000 كيلو باسكال أي ما يعادل (25-300 ضغطاً جوياً)، يزداد مردود الأمونيا بمزيد من الضغط العالي. ولكن ذلك لا يطبق مراعاة لقضايا الأمان والتكلفة. حيث تؤدي الضغوط العالية إلى مخاطر حدوث الانفجار. كما أن تكلفة صناعة الخزانات والأنابيب الضرورية لتحمل الضغوط العالية باهظة الثمن. إضافة لذلك. هناك تكلفة أخرى كبيرة لتصنيع الضواغط اللازمة التي تتحمل الضغوط العالية إضافة إلى الطاقة الكبيرة اللازمة للتشغيل.

لتفادي المخاطر والتكلفة تستخدم ضغوط نحو 20000 ك باسكال لزيادة مردود تصنيع الأمونيا بالشروط الاقتصادية الأفضل.

أنظر الشكل 7.11 الذي يبين تأثير الضغط في مردود الأمونيا.

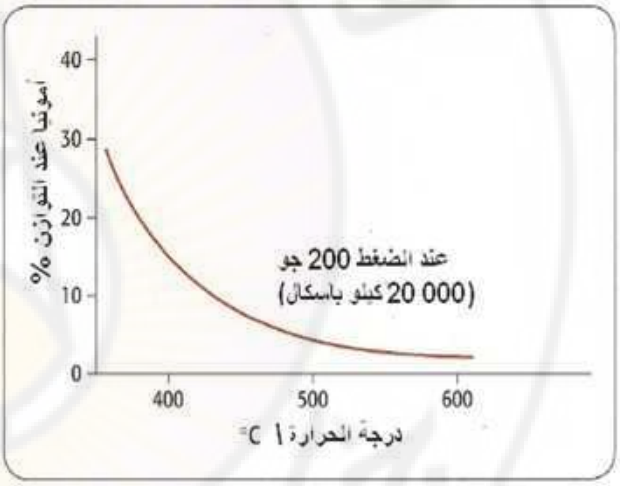


الشكل 7.11 تأثير الضغط في مردود الأمونيا عند التوازن

تأثير درجة الحرارة

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad \Delta H = -92 \text{ ك جول مول}^{-1}$$

يلاحظ من التفاعل السابق حسب طريقة هابر أنه ناشر للحرارة. لذلك لإنتاج مردود عال من الأمونيا يفضل أن يُجرى التفاعل في درجات حرارة منخفضة (انظر الصفحة 142). يبين الشكل 8.11 تناقص مردود الأمونيا عند التوازن مع ازدياد درجات الحرارة. من المعلوم أن سرعة التفاعل تزداد بازدياد درجة الحرارة. لذا مع أن درجات الحرارة المنخفضة تعطي مردوداً أعلى من الأمونيا لكن التفاعل يجري ببطء شديد. لذلك، يختار الكيميائيون درجات حرارة عالية تصل عادة إلى 450-C400°. تعطي هذه الدرجة من الحرارة مردوداً وسرعة تفاعل مقبولين. لا يتجاوز مردود التفاعل عند التوازن في هذه الدرجة من الحرارة 15%. في الواقع لا يصل التفاعل للتوازن. يبرد المزيج الغازي لدى خروجه من حجرة التفاعل ويتكاثف الأمونيا ويجمع بشكل سائل. يعاد تدوير غازا الهدروجين والنتروجين غير المتفاعلين إلى حجرة التفاعل.



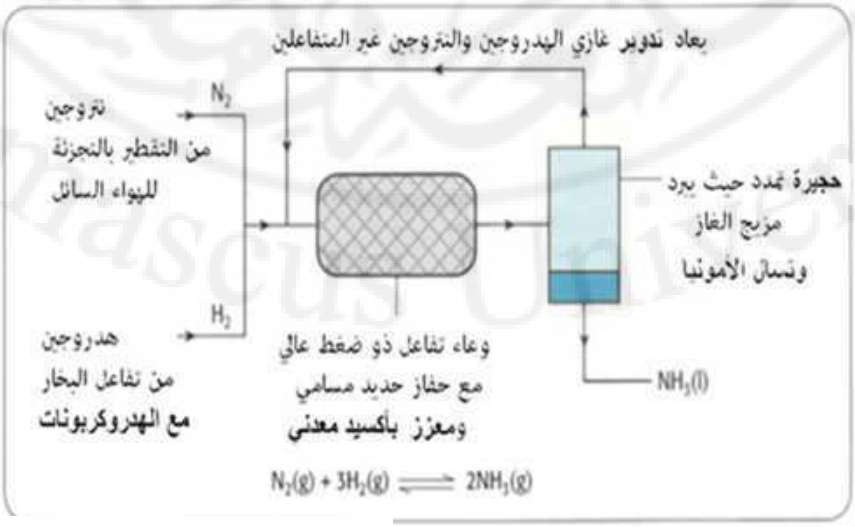
الشكل 8.11 تأثير درجة الحرارة في نسبة مردود الأمونيا عند التوازن.

استعمال الحفاز

جرى الوصول للحفاز المناسب وفق طريقة هابر بعد آلاف من محاولات «التجربة والخطأ». وقد وجد أن حفاز الحديد هو الأفضل وما زال يستعمل مع آثار من الأكاسيد الأخرى والتي تضاف للحديد بهدف تعزيز كفاءته. يقوم حفاز الحديد إلى حد ما بتسريع التفاعل المطبق في كلا الاتجاهين ولا يؤثر في مردود الأمونيا لكنه يزيد من سرعة تشكيلها. يكون الحديد على شكل حبيبات أو مسحوق لزيادة مساحة السطح لتفاعل الغازات عليه.

يعرض الشكل 9.11 ملخصاً لطريقة هابر.

شروط طريقة هابر في حجيرة التفاعل:
درجة الحرارة: بين 450-C400°
الضغط 25 - 300 ضغطاً جوياً. غالباً ما يكون 200 ضغطاً جوياً (20000 kPa)
الحفاز: حديد



الشكل 9.11 ملخص طريقة هابر في تصنيع الأمونيا

استعمالات الأمونيا ومركبات الأمونيوم

يقوم المزارعون بحصاد المحاصيل لتزويدنا بالطعام. لذلك تنشر على الحقول سنوياً ملايين الأطنان من الأسمدة لتعويض النتروجين والمغذيات النباتية الأخرى المفقودة من التربة. يستخدم ما يقرب من 85% من ملايين أطنان الأمونيا المنتجة سنوياً في صناعة الأسمدة. ولا يستعمل إلا جزء يسير من الأمونيا الخالصة بشكل أسمدة. وخصوصاً في الولايات المتحدة الأمريكية. إذ تُحقن مباشرة في التربة. إلا أن الكمية الأعظمية من الأمونيا تُفاعل مع الحمض للحصول على أملاح الأمونيوم الصلبة. تعتمد الأسمدة الآزوتية بالدرجة الأولى على نترات الأمونيوم الذي يُصنع بتفاعل الأمونيا مع حمض الآزوت:

$$NH_3(aq) + HNO_3(aq) \rightarrow NH_4NO_3(aq)$$

يسخن محلول نترات الأمونيوم لتبخير الماء وصهر المادة الصلبة. تزذذ المادة المنصهرة في برج التحضير ويمرر فيها الهواء لتجفيفها والحصول على حبيبات صلبة من نترات الأمونيوم تناسب المزارعين برشها بالجرارات الزراعية (الشكل 10.11). تستعمل أملاح أخرى للأمونيوم في التسميد مثل كبريتات الأمونيوم $(NH_4)_2SO_4$ وفسفات الأمونيوم $(NH_4)_3PO_4$.



الشكل 10.11 كيفية رش حبيبات نترات الأمونيوم على التربة

يحضر حمض الآزوت المستعمل في تصنيع نترات الأمونيوم بدوره من الأمونيا. تتألف معامل الأسمدة التي تُصنع نترات الأمونيوم. عادة. من وحدات تصنيع ثلاث هي:

- وحدة تصنيع الأمونيا وفق طريقة هابر
- وحدة تصنيع حمض الآزوت من الأمونيا
- وحدة تصنيع نترات الأمونيوم من حمض الآزوت والأمونيا.

لحمض الآزوت المركز كثير من التطبيقات المهمة الأخرى

ثُلاثيّ نترو تولوين (TNT)ويستعمل حوالي 10% من نترات الأمونيوم المُحضر في تصنيع المتفجرات. كما يُستعمل حمض الآزوت في صناعة المنظفات والدهانات والأصبغة والنايلون.

اختبر معلوماتك

2. a. لماذا توصف درجة الحرارة المختارة في طريقة هابر عادة بأنها «درجة حرارة توفيقية» ؟

b. اكتب المعادلة الكيميائية الموازنة موضحاً فيها حال المواد وذلك لتحضير سماد كبريتات الأمونيوم من محلول الأمونيا.

c. أحسب النسبة المئوية للنتروجين في سماد نترات الأمونيوم.

الكتل الذرية: $N = 14.0,\ H = 1.0,\ O = 16.0$

المشاكل البيئية التي تسببها مركبات النتروجين

حتى تؤدي أسمدة النترات. والتي هي غالباً نترات الأمونيوم ونترات البوتاسيوم KNO_3 مهمتها. عليها أن تكون ذوابة في الماء. الأمر الذي أدى إلى خلق مشكلة بيئية. يمكن غسل النترات أو تصويلها من التربة بالأمطار إلى المياه الجوفية والتي تجد طريقها فيما بعد إلى الأنهار والبحيرات. يؤدي وجود النترات في الأنهار والبحيرات إلى تكاثر النباتات المائية التي ستؤدي إلى «خنق» النهر. ولكن نمو الطحالب على السطح هو المشكلة الأبرز مسبباً حادثة التطحلب (الشكل 11.11)



الشكل 11.11 تسبب تصويل النترات من الأرض الزراعية إلى هذا النهر بظاهرة «التطحلب»

• يمكن لأزهار الطحالب أن تنتشر على سطح الماء وتمنع الضوء الضروري لحياة النباتات الأخرى الموجودة في الماء.
• عندما تموت النباتات والطحالب، تقوم البكتريا الموجودة في الماء التي تتغذى عليهما بتفكيك المكونات النباتية.
• تتكاثر البكتريا بسرعة نظراً للغذاء الوفير مستنفذة بذلك الأكسجين المنحل في الماء.
• تستخلص الأسماك الأكسجين المنحل في الماء المار عبر غلاصمها. وبدون الأكسجين تموت الأسماك و يتأثر النظام البيئي بأكمله.

ليست هذه المشكلة الوحيدة مع الأسمدة التي تتسرب من التربة. فقد اكتشفت النترات في مياه الشرب خصوصاً في المناطق الزراعية. يبدي الناس قلقهم من النترات في مياه الشرب، التي تسبب متلازمة الطفل الأزرق «blue baby» (نقص الأكسجين في دم المولود الجديد) إلى جانب سرطان المعدة. لكن آخرين يقولون أن هذا الربط بين النترات وتلك الأمراض لم يثبت بعد وأن مستوى تركيز النترات المنخفض الموصى به غير واقعي.

يمكن للمزارعين المساعدة في الحد من تركيز النترات في الماء بالإضافات الأكثر اقتصادية للأسمدة في الأوقات المناسبة من السنة، مما يساعد على تخفيف تصويل الأسمدة الزائدة من التربة.

أكاسيد النتروجين في الغلاف الجوي

رأينا في بداية الفصل مدى لاتفاعلية غاز النتروجين. ومع ذلك، يمكن أن يتفاعل النتروجين مع الأكسجين تحت شروط قاسية بوجود البرق لتشكيل نوعين من أكاسيد النتروجين مثل NO و NO_2. تحدث أكسدة مشابهة للنتروجين داخل محرك السيارة حيث تقوم مكابس المحرك بمزج الهواء الذي يكون غالباً مكوناً من غازي النتروجين والأكسجين مع الوقود وتجري عملية الاحتراق بعد إحداث الشَرارَة. تحت هذه الشروط من الضغط العالي والحرارة العالية، يشكل النتروجين أكاسيد النتروجين التي تنطلق إلى الغلاف الجوي من عوادم السيارات.

تعد أكاسيد النتروجين من الملوثات التي تسبب الأمطار الحمضية والضباب الدخاني الكيميائي (الضبخن). تحفز أكاسيد النتروجين أيضاً أكسدة ثنائي أكسيد الكبريت SO_2 في الغلاف الجوي. وينتج عن ذلك تشكيل SO_3 الذي يتفاعل مع مياه الأمطار معطياً حمض الكبريت. يبين التفاعل التالي الفعالية الحفزية لأكاسيد النتروجين وفق التفاعل التالي:

$$SO_2(g) + NO_2(g) \rightarrow SO_3(g) + NO(g)$$

يعاد إنتاج NO_2 في تفاعل NO مع الأكسجين في الهواء:

$$NO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow NO_2(g)$$

يتابع NO_2 أكسدة جزيئة أخرى من ثنائي أكسيد الكبريت معطياً جزيئة NO التي تولد جزيئة NO_2 أخرى. وهذه تؤكسد جزيئة أخرى من ثنائي أكسيد الكبريت وهكذا دواليك. ولذلك يمكن القول أن NO_2 يُحفز أكسدة SO_2.

في الوقت الحاضر، تُجهز نظم عوادم السيارات بمحولات حفزية لتخفيف التلوث الناتج عن محركات المركبات. يُرجع الحفاز (مثل البلاتين) أكاسيد النتروجين إلى غاز النتروجين غير الضار حسب التفاعل التالي:

$$2CO(g) + 2NO(g) \rightarrow 2CO_2(g) + N_2(g)$$

اختبر معلوماتك

3. a. لماذا تُعد الأمونيا مهمة جداً في توفير ما يكفي من الغذاء لإطعام العالم؟

b. اذكر مشكلة بيئية واحدة ومشكلة صحية واحدة مرتبطة بالأسمدة الآزوتية.

c. اشرح كيف تشارك أكاسيد النتروجين في تشكل أكسيد الكبريت (VI)، SO_3 في الغلاف الجوي

d. يحدث التفاعل التالي في المحول الحفزي في السيارة عندما يكون ساخناً:

$$2CO(g) + 2NO(g) \rightarrow 2CO_2(g) + N_2(g)$$

اعتماداً على أرقام الأكسدة، بيّن أيها الذي أرجع وأيها الذي تأكسد في التفاعل؟

3.11 الكبريت وأكاسيده

وجدنا للتو، كيف يمكن أن يتأكسد ثنائي أكسيد الكبريت في الغلاف الجوي بأكسيد النتروجين(IV) NO_2 لتشكيل أكسيد الكبريت (IV) SO_3. (يعرف أيضاً باسم ثلاثي أكسيد الكبريت) الذي يعطي بتفاعله مع الماء حمض الكبريت. وهو المسبب للأمطار الحمضية. وفق التفاعل التالي:

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(aq)$$

يتشكل غاز ثنائي أكسيد الكبريت عند حرق الوقود الإحفوري وخاصة الفحم والنفط الخام والغاز الطبيعي بسبب احتواء تلك المصادر الأنفة الذكر على آثار من شوائب من مركبات الكبريت.

للأمطار الحمضية تأثيرات ضارة على:

- النباتات وخصوصاً الأشجار
- الأنهار والجداول والبحيرات (السمك والحيوانات الموجودة فيها)
- الأبنية والتماثيل والهياكل المعدنية (الشكل 12.11)



الشكل 12.11 تمثال منحوت من الحجر الكلسي متأثر بالأمطار الحمضية.

تقوم الأمطار الحمضية بتصويل المغذيات من التربة وبالتالي تمنع النمو الطبيعي للنبات. ليس ذلك فحسب، بل يمكن للأمطار الحمضية مهاجمة الطبقة الشمعية على الأوراق. مما يزيد من فقد الماء منها ويجعل النبات أكثر عرضة للإصابة بالأمراض والحشرات. تكون الأشجار النامية على ارتفاعات عالية أكثر عرضة وتأثراً من غيرها بالأمطار الحمضية بسبب الاتصال المباشر مع قطرات الماء الحاوية محلول حمض الكبريت في الغيوم.

يؤدي وصول الأمطار الحمضية إلى الأنهار والبحيرات إلى تخفيض درجة الحموضة أو الرقم الهدروجيني للماء (pH) . هناك الكثير من الحيوانات المائية الحساسة جداً لتغيرات pH كما أن هناك حيوانات أخرى أعلى في السلسلة الغذائية أكثر مقاومة لذلك لكن أعدادها تتضاءل مع تناقص مصدر طعامها.

تهاجم الأمطار الحمضية في المدن، الأبنية والتماثيل وخصوصاً المصنوعة من صخور الكربونات. ومن أهم تلك الصخور الأحجار الكلسية. أخيراً، كذلك يتآكل معدن الحديد المستعمل في البناء على شكل فولاذ بالأمطار الحمضية.

للحقيقة

يعاني جسر ماركو بولو Marco Polo الشهير في جنوب غرب بكين في الصين والمعروف بجسر لوقو Lugou من الأمطار الحمضية وفقاً لخبراء مختصين في هذا المجال.

حذر الخبير لوتشهون LuoZhewen بأن أكثر من 20% من الحجر الأسود Stone Lions قد لحقت به أضرار خطيرة نتيجة العوامل الجوية والتلوث. ودعا إلى وضع خطة حماية فورية للتنفيذ.

بني جسر ماركو بولو عام 1192 حيث ذكره في رحلته إلى الصين في القرن الثالث عشر. أضيف حوالي 500 قطعة حجرية من الحجر الأسود إلى الجسر في القرون اللاحقة.

توصل الكيميائيون لطرائق تخفيض انبعاث غاز ثنائي أكسيد الكبريت من الوقود الإحفوري بإنتاج البنزين والديزل الحاويين على كمية منخفضة من الكبريت. يُنزع الكبريت من الوقود في محطات الطاقة التي تحرق الوقود الإحفوري قبل حرقه. أو- بطريقة بديلة - بنزع ثنائي أكسيد الكبريت من غازات عوادم السيارات، قبل إطلاقها إلى الغلاف الجوي.

اختبر معلوماتك

4. a. اكتب المعادلة الكيميائية الموازنة، موضحاً فيها حال المادة، لتشكل حمض الكبريت من أكسيد الكبريت (IV) SO_3 الجوي.

b. اذكر ثلاث عقابيل للأمطار الحمضية.

SO_2 في الصناعات الغذائية

يذوب ثنائي أكسيد الكبريت في الماء جيداً مشكلاً حمض الكبريت (IV) (يعرف أيضاً بإسم حمض الكبريتي (sulfurous acid) H_2SO_3). يكون هذا الحمض في توازن مع أيونات سُلفيت الهدروجين HSO_3^- و أيونات الُسولفيت SO_3^{2-} وفق التفاعل التالي:

$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^- \rightleftharpoons 2H^+ + SO_3^{2-}$$

يستعمل محلول ثنائي أكسيد الكبريت في حفظ العديد من المنتجات الغذائية وخصوصاً الأطعمة الحامضية. وذلك بتثبيط نمو البكتريا والفطور كما أن مقدرته على تثبيط نمو الميكروبات هي في أحسن حالاتها عند درجات حموضة (pH)

دون 4. تشمل هذه المنتجات على الخمور والفواكه المجففة والنصف المجففة والخضروات والمخللات وعصير الفواكه وبعض أنواع النقانق (الشكل 13.11).

فضلاً عن تثبيط نمو الخميرة والبكتريا، يضاف ثنائي أكسيد الكبريت إلى الأطعمة لوقف أكسدة الدهون والحد من نضج الثمار بعد قطافها.



الشكل 13.11 يستخدم ثنائي أكسيد الكبريت ومركبات الكبريتيت ذات الصلة في حفظ العديد من الأطعمة.

4.11 حمض الكبريت

يعد حمض الكبريت واحداً من أهم منتجات الصناعات الكيميائية. وقد قيل بأن أحد المؤشرات الدالة على تقدم بلد معين هو كمية ما يستعمله ذلك البلد من حمض الكبريت.

سيشار إلى استعمالات حمض الكبريت المختلفة في فقرة لاحقة. يحضر حمض الكبريت بطريقة التماس من الكبريت والماء والهواء حيث يمكن الحصول على الكبريت من باطن الأرض. تصدر بولندا والولايات المتحدة الكبريت لجميع دول العالم. كما أنه يمكن استخلاص الكبريت الموجود على شكل شوائب في الوقود الأحفوري. في تصنيع حمض الكبريت بطريقة التماس (الشكل 14.11).

طريقة التماس

تُنجز العملية على ثلاث مراحل:

المرحلة الأولى

يُحرق في هذه المرحلة الكبريت للحصول على غاز ثنائي أكسيد الكبريت وفق التفاعل التالي:

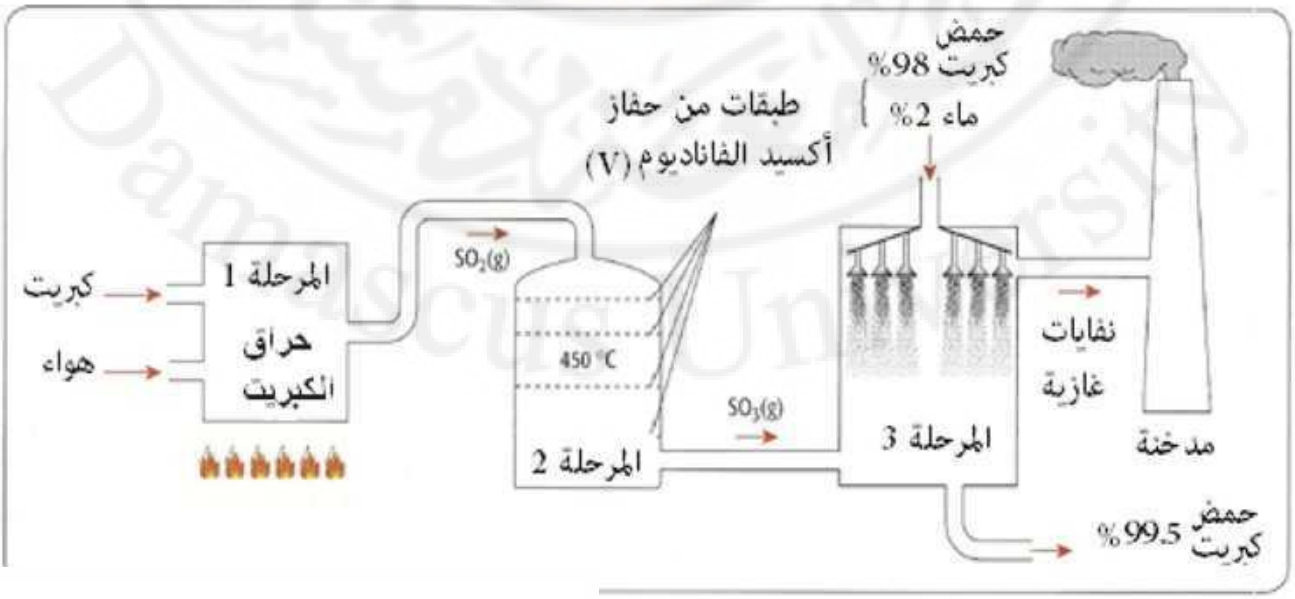
$$S(l) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$$

المرحلة الثانية

تعد هذه المرحلة الأهم في طريقة التماس. تجري هذه المرحلة في حجرة التفاعل حيث يتأكسد ثنائي أكسيد الكبريت إلى ثلاثي أكسيد الكبريت. يجب ضبط شروط التفاعل بدقة لأن التفاعل في هذه المرحلة هو تفاعل عكوس. مثلاً، تؤدي زيادة الهواء إلى انزياح التوازن نحو اليمين لصالح تشكل ثلاثي أكسيد الكبريت. وفق التفاعل التالي:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \qquad \Delta H = -197 \text{ كيلو جول مول}^{-1}$$

يلاحظ أن التفاعل الأمامي أو المباشر ناشر للحرارة. لذلك فتشكل SO_3 مفضل في درجات الحرارة المنخفضة (انظر الصفحة 143). إلا أنه إذا كانت درجة الحرارة شديدة الانخفاض فسوف تكون سرعة التفاعل بطيئة جداً. ودرجة



الشكل 14.11 طريقة التماس.

الحرارة التوفيقية هي نحو 450°C لتحقيق سرعة تفاعل مقبولة. يصل المردود التوازني لتشكيل ثلاثي أكسيد الكبريت عند الدرجة 450°C نحو 97%. وهذا المردود ممتاز جداً مقارنة مع مردود تحضير الأمونيا وفق طريقة هابر الذي لا يتجاوز 15%.

إذا عددت مولات الجزيئات الغازية على كلا طرفي المعادلة. فسترى أن التفاعل الأمامي مفضل بزيادة الضغط. و بما أن المردود يساوي 97% عند 450°C والضغط الجوي . يكتفي بزيادة طفيفة في الضغط. وهذا يوفر الطاقة التي كنا سنحتاجها لضغط الغازات إلى قيم عالية. لا يتجاوز الضغط المطبق 100 كيلو باسكال. والهدف الرئيسي لهذا الضغط المرتفع بعض الشيء هو لدفع الغازات عبر الأنابيب وخزانات التفاعل.

يستعمل أكسيد الفاناديوم الخماسي حفازاً حيث يوزع على شكل طبقات داخل وعاء التفاعل لزيادة مساحة السطح. يزيد الحفاز سرعة التفاعل بتوفير سبيل بديل للتفاعل بطاقة تنشيط أقل. لا يؤثر الحفاز في مردود ثلاثي أكسيد الكبريت. يكون التفاعل على السطح ناشراً للحرارة مما يسمح بتسخين الغازات. ثم تبرد إلى الدرجة 450°C مرة أخرى قبل إمرارها عبر الطبقة التي تلي الحفاز. لأن زيادة درجة الحرارة سيؤدي إلى تخفيض مردود SO_3.

المرحلة الثالثة

يجب أن يتحول في هذه المرحلة ثلاثي أكسيد الكبريت إلى حمض الكبريت. إن مجرد إضافة الماء إلى SO_3 ينتج عنه تفاعل عنيف يكون فيه حمض الكبريت بشكل ضباب دقيق يصعب تكثيفه. لذلك يضاف SO_3 إلى محلول حمض الكبريت المركز 98% و 2% ماء. يتفاعل ثلاثي أكسيد الكبريت بفعالية مع الماء الموجود مشكلاً محلولاً أكثر تركيزا من حمض الكبريت الذي يحوي 99.5% (انظر الشكل 14.11) وفق التفاعل التالي:

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(l)$$

تبلغ نسبة تحويل SO_2 إلى SO_3 في المرحلة الثانية 99.5%. ويمنع ما تبقى من SO_2 بالتسرب إلى الجو لأنه سام ويسبب الأمطار الحمضية. لذلك تزوّد المداخن التي تطلق الغازات النفاية إلى الجو «بغسالات» تحتوي على قلوي. مثل كربونات الكالسيوم أو هدروكسيداته. حيث يقوم القلوي بتعديل القسم الأعظم من SO_2 غير المتحول.

استعمالات حمض الكبريت

مثله كمثل حمض الآزوت. يُستعمل حمض الكبريت في صناعة الأسمدة والمنظفات والدهانات والأصبغة. كما أنه يُستعمل في العديد من المواد الكيميائية والمواد البلاستيكية وبطاريات السيارات ودباغة الجلود وتنظيف الأسطح المعدنية.

اختبر معلوماتك

5. a. اشرح لماذا تستعمل درجة الحرارة عند 450°C في طريقة التماس؟

b. اشرح لماذا لا تستعمل الضغوط العالية في طريقة التماس؟

c . ما هو الحفاز المستعمل في طريقة التماس؟

d. كيف يمكن للحفاز المستعمل أن يؤثر في المردود التوازني لـ SO_3 في طريقة التماس؟

الخلاصة

- النتروجين غاز غير تفاعلي بسبب الطاقة العالية للرابطة الثلاثية بين ذرتين منه.
- يعد الأمونيا من مركبات النتروجين الشائعة. ويقوم الأمونيا بدور الأساس ويكسب أيون هدروجين لتشكيل أيون الأمونيوم.
- يُصنع الأمونيا وفق طريقة هابر وحسب التفاعل التالي:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \overset{Fe}{\rightleftharpoons} 2NH_3(g)$$

نتروجين هدروجين أمونيا

- الشروط النموذجية في طريقة هابر: درجة الحرارة 450°C والضغط 200 جو وحفاز من الحديد.
- يستعمل معظم الأمونيا المحضرة في تصنيع أملاح الأمونيوم للأسمدة.
- نتيجة الأمطار يحدث تصويل الزيادة من الأسمدة من التربة إلى الأنهار والبحيرات. متسببة بظاهرة «التطحلب» فتقتل بذلك الحياة المائية.
- يمكن استخراج عنصر الكبريت من المناجم لاستعماله كمادة أولية في تصنيع حمض الكبريت وفق طريقة التماس.
- يُحرق الكبريت للحصول على غاز SO_2 ثنائي أكسيد الكبريت (غاز سام هو المسبب الرئيسي للأمطار الحمضية. كما يُستعمل محلول ثنائي أكسيد الكبريت في حفظ العديد من المنتجات الغذائية).
- يجري طريقة التماس عند حوالي 450°C. وفق التفاعل التالي بوجود حفاز من خماسي أكسيد الفاناديوم.

$$2SO_2(g) + O_2(g) \overset{V_2O_5}{\rightleftharpoons} 2SO_3(g)$$

- يستعمل غاز ثلاثي أكسيد الكبريت في تصنيع حمض الكبريت المركز H_2SO_4.

أسئلة نهاية الفصل

1. تُصنع الأمونيا وفق طريقة هابر
   - أ. ما هي صيغة الأمونيا
   - ب. اكتب معادلة تكوّن الأمونيا وفق طريقة هابر
   - ج. ما هي درجة الحرارة والضغط والحفاز المستعملة في طريقة هابر
   - د. اشرح درجة الحرارة المستعملة في طريقة هابر
   - ه. اشرح الضغط المستخدم في طريقة هابر
   - و. اذكر ثلاثة استعمالات للأمونيا
   - ز. اذكرصيغه أملاح الأمونيوم التالية:
     - i. كلوريد الأمونيوم
     - ii. نترات الأمونيوم
     - iii. كبريتات الأمونيوم
   - ح. يتفاعل كلوريد الأمونيوم مع هدروكسيد الكالسيوم بالتسخين لإعطاء غاز الأمونيا.
     - i. هل يستعمل هذا التفاعل المواد الصلبة أم المذابة؟
     - ii. اكتب المعادلة الكيميائية الموازنة لهذا التفاعل.

2. يصل التفاعل التالي

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

للتوازن الديناميكي. فالتفاعل المباشر ناشر للحرارة ويحفز بخماسي أكسيد الفاناديوم V_2O_5. أُعطيت وعاء تفاعل يحوي على غازات التفاعل الثلاثة والمطلوب.

أ. ماذا يحدث لموضع التوازن إذا:

i. أضفت زيادة من الأكسجين إلى وعاء التفاعل؟

ii. أزلت بعضاً من ثلاثي أكسيد الكبريت من وعاء التفاعل؟

iii. خُفض الضغط داخل الوعاء؟

iv. أضيف مزيد من خماسي أكسيد الفاناديوم؟

v. زيدت درجة الحرارة في الوعاء؟

ب. i اذكر درجة الحرارة المستعملة في طريقة التماس

ii. اشرح لماذا يكون الضغط المختار في طريقة هابر أعلى بالكاد من الضغط الجوي.

iii. اذكر ثلاثة استعمالات لحمض الكبريت.

iv. لماذا من المهم أن يحرر أقل مايمكن من ثنائي أكسيد الكبريت إلى الجو وفق طريقة التماس؟

v. اشرح مع المعادلات الموازنة كيف يدخل ثنائي أكسيد الكبريت إلى الغلاف الجوي من محطات وقود احتراق الفحم.

12 مقدمة في الكيمياء العضوية

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- ☐ تفسير واستعمال التسمية والصيغة العامة والصيغة المنشورة للأصناف التالية من المركبات:
  - _ الألكانات و الألكِنات
  - _ هالوجينات الألكانات
  - _ الأغوال بما فيها الأغوال الأولية والثانوية والثالثية
  - _ الألدهيدات والكيتونات
  - _ الحموض الكربوكسيلية والإسترات
  - _ الأمينات (وخصوصاً الأولية) والنتريلات
- ☐ (من المتوقع أن يقوم الطالب بتمييز شكل حلقة البنزن عند وجودها في المركبات العضوية. تفسير التسميات التالية ذات الصلة بالتفاعلات العضوية واستعمالها:
  - _ الزمرة الوظيفية
  - _ انشطار التحلل المتجانس والتحلل المتغاير للرابطة
  - _ الجذور الحرة، المبادرة، التغلغل، الإنهاء
  - _ النكلوفيل والإلكتروفيل
  - _ تفاعلات الإضافة والاستبدال والحذف والحلمهة
  - _ الأكسدة والإرجاع

(في معادلات تفاعلات الأكسدة والإرجاع العضوية، يُقبل الرمزان [O] للأكسدة و[H] للإرجاع.)

- ☐ وصف أشكال جزيئات الإتان والإتن والتنبؤ بشكل الجزيئات الأخرى ذات الصلة.
- ☐ وصف أشكال جزيئات الإتان والإتن بدلالة الروابط سيغما σ والروابط باي π بين ذرتي كربون-كربون
- ☐ وصف التَصاوُغ البنيوي
- ☐ وصف المصاوغات المقرون والمفروق في الألكِنات وشرح منشئها بدلالة الدوران المقيد بسبب وجود الروابط باي π.
- ☐ شرح معنى المركز الكيرالي (المراكز التخايلية) المؤدية للمصاوغات الضوئية
- ☐ استنتاج المصاوغات الممكنة لجزيء عضوي صيغته الجزيئية معلومة
- ☐ تعيين المراكز الكيرالية والمصاوغات مقرون ومفروق الممكنة لجزيء صيغته البنيوية معلومة.

1.12 مقدمة

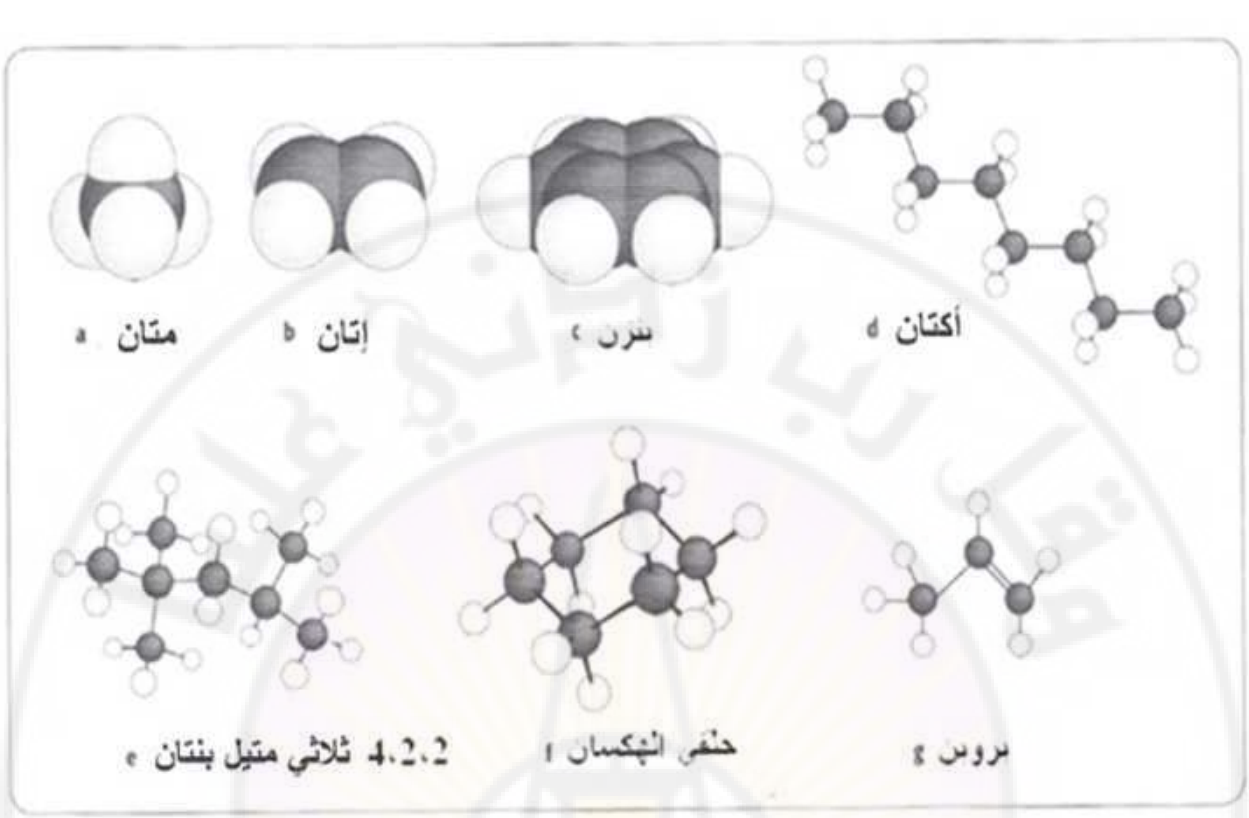
تعد المركبات العضوية الأساس في تشكيل الكائنات الحيوية (الشكل 1.12). وتحتوي جميع المركبات العضوية ذرات الكربون التي تُمثل العمود الفقري فيها، بدءاً من البروتينات في العضلات مروراً بالأنزيمات وحتى الدنا DNA المحدد لميزاتنا وخصائصنا.

ليست جميع مركبات الكربون مصنفة على أنها مركبات عضوية. تُصنف مركبات أكاسيد الكربون والكربونات وأيونات كربونات الهدروجين على أنها مركبات لاعضوية.

يبين الشكل 2.12 نوعين من التمثيل الثلاثي الأبعاد لبعض المركبات العضوية المختارة. تدعى هذه المركبات الهدرُوكَربُونات. وتحتوي فقط ذرات الكربون والهدروجين.



الشكل 1.12 تتكون كل الأشياء الحية من ذرات مرتبطة بروابط مشتركة تشكل جزيئات من المركبات العضوية. تعتمد جميع هذه الجزيئات على مركبات الكربون. تتطلب تعقيدات الحياة مجموعة كبيرة ومتنوعة من المركبات. هناك إمكانية التنوع الكبير من المركبات العضوية إذ يمكن لكل ذرة كربون الارتباط بذرات كربون أخرى لتشكيل السلاسل والحلقات. ترتبط تلك السلاسل والحلقات غالباً بذرات أخرى كالهدروجين والأكسجين والنتروجين. مما يفسر سبب وجود الملايين من المركبات العضوية المختلفة.



الشكل 2.12 أمثلة من مركبات الهدْرُوكَربون متنوعة . يستعمل الكيميائيون نماذج تمثيل عديدة لأغراض مختلفة. تستعمل ألوان مختلفة لتمثيل الذرات كما في الجدول 1.12. تعتمد النماذج من a-c التمثيل الكروي للمركبات الهدْرُوكَرْبُونية في الفراغ؛ يظهر الحيز الذي تشغله الذرات والإلكترونات المحيطة بها. بينما تمثل النماذج من d-g مركبات الهدْرُوكَرْبُون بطريقة الكرة-العود، والتي يظهر فيها بوضوح الروابط بين الذرات.

الغمامة الذرية/الإلكترونية	اللون
الهدروجين	أبيض
الكربون	رمادي غامق
الأكسجين	أحمر
النتروجين	أزرق
الفلور	أصفر-أخضر
الكلور	أخضر
البروم	بني-برتقالي
الفسفور	بني
اليود	بنفسجي
الكبريت	أصفر شاحب
البور	أصفر براق
غمامات الأزواج الإلكترونية الوحيدة	زهري
غمامات إلكترونات الرابطة π	أخضر

الجدول 1.12 الألوان المستعملة في النمذجة الجزيئية في هذا النص.

للحقيقة

ثمة مايزيد على 4 ملايين مركب عضوي معروف الآن مع إنتاج ما يزيد على 10000 مركب جديد يقوم بتصنيعها الباحثون الكيميائيون سنوياً.

2.12 تمثيل الجزئيات العضوية

نستطيع تمثيل الجزيئات العضوية بصيغ عديدة مختلفة.

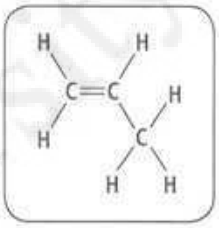
تعطينا **الصيغة التجريبية** التفاصيل الأقل. كما تعطينا النسبة الأبسط للذرات المختلفة الموجودة في الجزيء. مثلاً، للبروبن propene الصيغة التجريبية التالية CH_2 أي أن عدد ذرات الهدروجين هو ضعفا عدد ذرات الكربون. يمكن حساب هذا من المعطيات التجريبية عن كتلة كل عنصر، وبالتالي على عدد مولات كل عنصر في عينة من المركب.

تعطي **الصيغة الجزيئية** عدد الذرات الفعلي لكل ذرة في الجزيء. للوصول لتلك الصيغة لا بد من معرفة الكتلة الجزيئية النسبية للمركب. مثلاً، تبلغ الكتلة الجزيئية النسبية للبروبن 42. كما ذكرنا سابقاً، الصيغة التجريبية للبروبن هي CH_2 وبالتالي الكتلة النسبية لمجموعة الذرات هذه تساوي 14 (C=12, 2H=2). بتقسيم الكتلة الجزيئية للبروبن 42 على 14 تكون النتيجة مساوية 3 أي: (3 =42/14) وبالتالي يجب حساب جداء عدد الذرات في الصيغة التجريبية بثلاثة أي (CH_2×3) للوصول للصيغة المجملة للبروبن وهي C_3H_6.

اختبر معلوماتك

1 يحتوي مركب عضوي ذرات الكربون والهدروجين والأكسجين وله الصيغة التجريبية CH_2O كما أن الكتلة الجزيئية النسبية لهذا المركب 60. عين الصيغة المجملة لهذا المركب العضوي؟

يمكن للكيميائيين إعطاء مزيد من التفاصيل عن الجزيء بإعطاء **صيغته البنيوية**. وتدلنا هذه الصيغة على الذرات المرتبطة بكل ذرة كربون في الجزيء. إن صيغة البروبن البنيوية هي $CH_3CH{=}CH_2$. وتدلنا هذه الصيغة على عدد ذرات الهدروجين المرتبطة بكل ذرة كربون. وأن ثمة ذرتا كربون في الجزيئة تصل بينهما رابطة مزدوجة. تظهر الروابط كربون-كربون المزدوجة في الصيغة البنيوية. أما في **الصيغة المنشورة** فتظهر الروابط **كلها**. ويمكن النظر إلى هذه الطريقة في التمثيل على أنها نموذج ثنائي البعد أو نسخة مبسطة من نموذج الكرة -العود في الشكل 2.12. يعرض الشكل 3.12 الصيغة المنشورة للبروبن.



الشكل 3.12 صيغة البروبن المنشورة تبدو فيها كل الروابط في الجزيء.

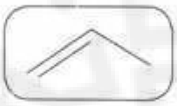
اختبر معلوماتك

2 ارسم الصيغة المنشورة لكل من :

a الإتن ذي الصيغة المجملة C_2H_4

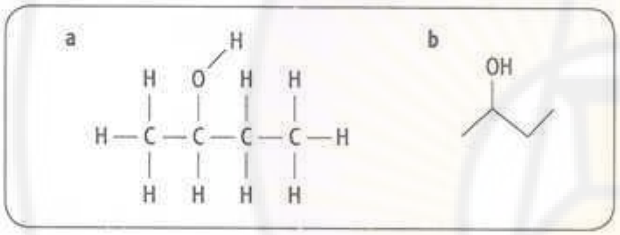
b البروبان ذي الصيغة المجملة C_3H_8

يُمكن أن تُمثل الصيغة المنشورة بصيغة أخرى تدعى **الصيغة الهيكلية**. حيث تظهر فيها جميع الروابط بدون ذرات الهدروجين والكربون كما تظهر روابط الكربون مع ذرات الكربون الأخرى. يمثل الشكل 4.12 البنية الهيكلية للبروبن.



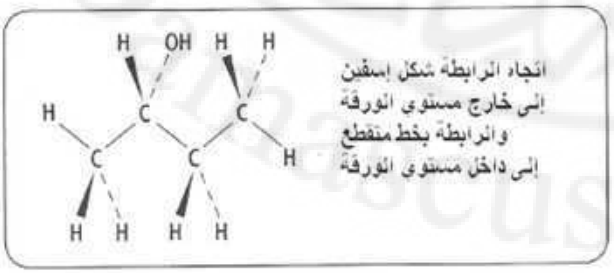
الشكل 4.12 صيغة البروبن الهيكلية.

تظهر جميع الذرات الأخرى باستثناء الكربون والهدروجين في الصيغة الهيكلية للجزيء العضوي. لاحظ في الصيغة المنشورة والهيكلية للكحول المسمى بوتان-2- أول في الشكل 5.12. ظهور ذرة الهدروجين في المجموعة OH في الصيغة الهيكلية.



الشكل 5.12 الصيغة المنشورة (a) والصيغة الهيكلية (b) للكحول المسمى بوتان-2- أول.

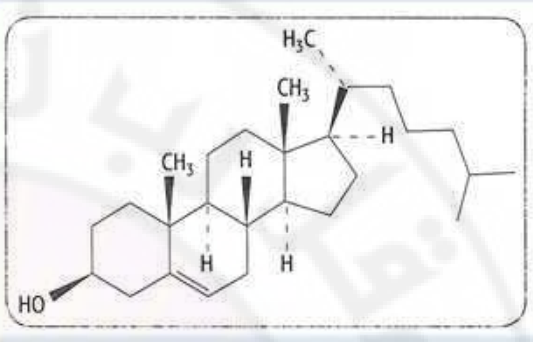
يمكن للخط «المتعرج» في سلسلة الكربون المبين في الصيغة الهيكلية أن يظهر في التمثيل الثلاثي الأبعاد للهدروكربونات في الشكل 2.12. يمكن أن تطلع فيما بعد في هذا الفصل على مزيد من الصيغ المنشورة الثلاثية الأبعاد عند النظر في فقرة المصاوغات الضوئية (انظر الصفحة 195). يمثل الشكل 6.12 صيغة بوتان-2- أول المنشورة الثلاثية الأبعاد.



الشكل 6.12 صيغة بوتان-2- أول المنشورة الثلاثية الأبعاد.

للحقيقة

من المفيد الربط بين الصيغتين البنيوية والهيكلية وهذا ما يقوم به الكيميائيون أحياناً عند تمثيل الجزيئات المعقدة. يظهر مثلاً في الشكل 7.12 جزيء الكُولِسْتِرُول.



الشكل 7.12 طريقة مفيدة للربط بين الصيغتين الهيكلية والبنيوية.

اختبر معلوماتك

3

a ارسم الصيغة البنتان الهيكلية الذي يمتلك سلسلة خطية. وصيغته المجملة C_5H_{12}

b ارسم الصيغ البنيوية للجزيئات في الشكل 2.12 (للجزيئات في d, e, f).

3.12 الزمر الوظيفية

ثمة أصناف عديدة من المركبات العضوية ذُكر بعض منها في الجدول 2.12. تتألف كل المركبات ضمن الصنف الواحد من جزيئات تحوي ذرة بعينها، أو مجموعة ذرات، تدعى **زمرة وظيفية**. لكل صنف مختلف من هذه المركبات زمرة وظيفية مختلفة. تعين الزمرة الوظيفية

بنية الزمرة الوظيفية	الصيغة العامة	الاسم	صيغة المثال البنيوية
ألكينات، $C=C$	C_nH_{2n}	ethene إتن	$CH_2=CH_2$
أرينات	C_nH_{n-6}	benzene بنزن	
هالوجينات الألكانات -X، حيث X = F, Cl, Br, I	$C_nH_{2n+1}X$	chloromethane كلور الميثان	CH_3Cl
الأغوال، $-OH$	$C_nH_{2n+1}OH$	methanol ميثانول	CH_3OH
الألدهيدات $-C(=O)H$	$C_nH_{2n+1}CHO$	ethanal إيثانال	CH_3CHO
الكيتونات $-C(=O)-C-$	$C_nH_{2n+1}COC_mH_{2m+1}$	propanone بروبانون	CH_3COCH_3
الحموض الكربوكسيلية $-C(=O)OH$	$C_nH_{2n+1}COOH$	ethanoic acid حمض الإيثانويك	CH_3COOH
الأسترات $-C(=O)-O-C-$	$C_nH_{2n+1}COOC_mH_{2m+1}$	ethyl ethanoate إيثانوات الإيثيل	$CH_3COOC_2H_5$
الأمينات $-NH_2$	$C_nH_{2n+1}NH_2$	methylamine ميثيل أمين	CH_3NH_2
النتريلات $-C\equiv N$	$C_nH_{2n+1}CN$	ethanenitrile إيثان نتريل	CH_3CN

الخواص الكيميائية المميزة للمركبات التي تمتلك تلك الزمرة الوظيفية النوعية. تمثل الرابطة المزدوجة C=C في الألكينات الزمرة الوظيفية. أما في الحموض الكربوكسيلية فالزمرة الوظيفية هي COOH-.

يظهر في الجدول 2.12 **الصيغة العامة** لكل صنف من المركبات. نستطيع باستبدال عدد بالحرف n في الصيغة العامة التوصل إلى الصيغة الجزيئية للمركب المعين الذي يحوي تلك الزمرة الوظيفية. تجدر الملاحظة أن هذه الصيغة المقترحة تفترض وجود مجموعة وظيفية واحدة فقط في الجزيء.

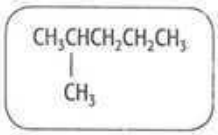
4.12 تسمية المركبات العضوية

للكيميائيين نظام موحد في تسمية المركبات العضوية يمكن تطبيقه بانتظام على الدوام. بذلك يتحقق تواصل جيد بين الكيمائيين عندما يتعلق الأمر بالحديث عن المركبات العضوية. يكون صنف الهِدرُوكَرْبُون المسمى الألكانات الأساس في نظام التسمية. يشير بادئة كل اسم إلى عدد ذرات الكربون في السلسلة الأطول في جزيئة واحدة من جزيئات المركب. يُبين الجدول 3.12 أسماء مركبات الألكانات العشر الأولى والبادئات المستعملة في تسمية الجزيئات الأخرى.

يشار إلى موقع السلسلة الجانبية أو الزمر الوظيفية بترقيم ذرات الكربون في السلسلة الأطول. يبدأ الترقيم من النهاية بحيث تكون معها أرقام المستبدلات أصغر ما يمكن (الشكل 8.12).

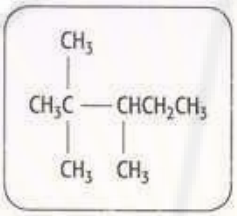
البادئة المستعملة في التسمية	اسم الألكان	الصيغة الجزيئية لسلسلة الألكان المستقيمة	عدد ذرات الكربون
ميث-	ميثان	CH_4	1
إيث-	إيثان	C_2H_6	2
بروب-	بروبان	C_3H_8	3
بيوت-	بيوتان	C_4H_{10}	4
بنت-	بنتان	C_5H_{12}	5
هكس-	هكسان	C_6H_{14}	6
هبت-	هبتان	C_7H_{16}	7
أكت-	أكتان	C_8H_{18}	8
نون-	نونان	C_9H_{20}	9
ديك-	ديكان	$C_{10}H_{22}$	10

الجدول 3.12 البادئات المستعملة في تسمية المركبات العضوية البسيطة الحاوية سلسلة هدروكربون.



الشكل 8.12 يسمى هذا المركب 2-متيل بنتان **وليس** 4- متيل بنتان.

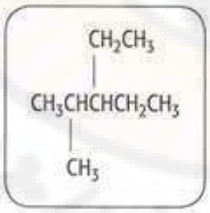
لاحظ أن سلسلة الهدروكربون الجانبية تسمى بإضافة *yl* إلى بادئة الألكان النظامي. هي في هذه الحال زمرة متيل. يدعى هذا النوع من الزمر زمرة ألكيل. وإذا كان ثمة أكثر من سلسلة ألكان جانبية أو زمرة وظيفية من النوع نفسه دللنا على ذلك العدد باستخدام ثنائي أو ثلاثي أو رباعي (حسب العدد) أمام الاسم. في الشكل 9.12 مثال ذلك.



الشكل 9.12 يسمى المركب 3,2,2- ثلاثي متيل بنتان.

لاحظ أن الأرقام تفرق عن بعضها البعض بفواصل وأن الأرقام تفصل عن الكلمات بـ (-).

إذا كان ثمة سلاسل ألكيلية جانبية لدينا جذور ألكيلية مختلفة، تُرتب بالاسم وفق تسلسل الأبجدية الإنكليزية كما في المثال في الشكل 10.12.



الشكل 10.12 يسمى هذا المركب 3-إتيل-2-متيل بنتان.

اختبر معلوماتك

4

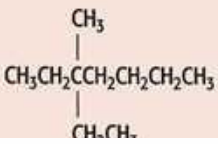
a أرسم الصيغة المنشورة لكل من:

i. 2-متيل بوتان

ii. 5,3-ثنائي إتيل هبتان

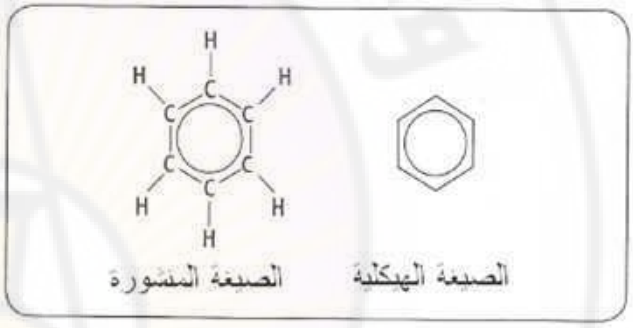
iii. 6,4,2-ثلاثي متيل أوكتان

b ما هو اسم المركب التالي؟



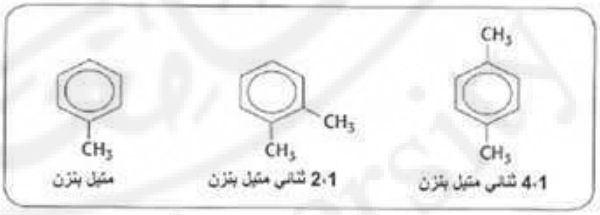
رأينا في الجدول 2.12 أسماء المركبات ذات الزمر الوظيفية الشائعة. يُطبق أيضاً نظام الترقيم للدلالة على موقع الزمرة الوظيفية في الجزيء. لا حاجة للترقيم عندما تكون الزمرة الوظيفية في نهاية السلسلة. من أمثلة ذلك الحموض الكربوكسيلية مثل حَمْضُ البُوتانُويك والألدهيدات مثل البنتانال.

بالإضافة للزمر الألكيلية. يجب تمييز الزمر العطرية. تحتوي المركبات العطرية على حلقة بنزن واحدة على الأقل. يوجد في البنزن ست ذرات من الكربون مرتبة على شكل حلقة سداسية ومرتبط بكل ذرة كربون فيها ذرة هدروجين واحدة. يبين الشكل 11.12 الصيغتين المنشورة والهيكلية للبنزن.



الشكل 11.12 طريقتان في تمثيل البنزن.

لا حاجة للترقيم عند التسمية في حال وجود زمرة ألكيل واحدة مرتبطة بحلقة البنزن لأن جميع ذرات الكربون الست في الحلقة متكافئة. أما في حال وجود أكثر من زمرة مرتبطة فلا بد من الإشارة إلى مكانها في الحلقة كما يوضح ذلك في الشكل 12.12 .



الشكل 12.12 تسمية المركبات العطرية.

اختبر معلوماتك

5 ارسم الصيغة البنيوية لكل من:

a. بروبيل البنزن

b. 1-إثيل-4-مثيل البنزن

c. 5،3،1-ثلاثي إثيل البنزن

5.12 الربط في الجزيئات العضوية

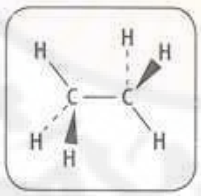
يمكن تفسير شكل الجزيئات المتشكلة ومقدرة ذرة الكربون على الارتباط بذرات كربون أخرى. بالنظر عن كثب في كيفية الربط الحاصل.

الروابط سيغما Sigma (σ) Bonds

يوجد ستة إلكترونات في كل ذرة كربون بتشكيلها الإلكتروني: $1s^2 2s^2 2p^2$. يعني هذا وجود أربعة إلكترونات في الطبقة السطحية. يمكن بتكوين أربع **روابط أحادية مشتركة** مع أربع ذرات كربون أخرى أن تكسب ذرة الكربون أربعة إلكترونات وتحقق التركيب الإلكتروني لغاز النيون النبيل. تُعرف هذه الروابط الأحادية المشتركة باسم **الروابط سيغما σ**.

يوجد الزوج الإلكتروني في الرابطة سيغما في منطقة من الفراغ (على شكل فلقة) بين نواتي الذرتين المتشاركتين بالإلكترونات. يحدث الترابط بين ذرة وأخرى بالتجاذب بين الإلكترونات السالبة الشحنة مع النوى الموجبة الشحنة (انظر الصفحة 58).

تشكل كل ذرة كربون. في الكثير من المركبات العضوية. أربع روابط من النوع سيغما. تتنافر أزواج الربط الإلكترونية الأربعة فيما بينها. مشكلة بنية رباعي الوجوه حتى تكون أبعد ما يمكن عن بعضها البعض. وتبلغ زاوية الربط في رباعي الوجوه 109.5° (انظر الصفحة 57). يبين الشكل 13.12 شكل جزيء الإيثان.

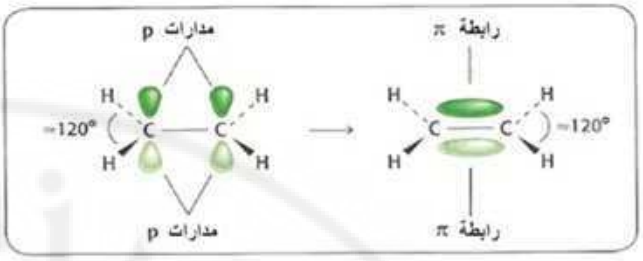


الشكل 13.12 تقارب زوايا الربط من 109.5° في جزيء الإيثان.

الروابط باي Pi (π) Bonds

يمكن للكربون في الجزيئات العضوية تشكيل روابط مزدوجة بين ذراته. بالإضافة لتشكيل الروابط الأحادية. تصادف الرابطة المزدوجة في الألكِينات كما في الإيثين. تتكون الرابطة المضاعفة من رابطة سيغما **ورابطة باي**. تشكل كل ذرة كربون حولها رابطة مزدوجة ثلاث روابط من النوع سيغما. وبالتالي يتبقى في كل ذرة كربون إلكترون إضافي خارجي في المدار 2p. وعندما يتداخل هذان المداران تتشكل الرابطة π. يوضح الشكل 14.12 كيفية تشكيل الرابطة π في جزيء الإيثين.

تكون الفلقتان المكونتان للرابطة π فوق مستوي الذرات وتحته في جزيء الإيثين.



الشكل 14.12 ينتج عن تداخل مدارات p تشكيل الرابطة π. لجزيء الإثن بنية مستوية. إذ تقع جميع ذرات الكربون والهدروجين في مستو واحد.

مما يؤدي إلى تداخل أعظمي بين مدارات P. تُحاط كل ذرة من ذرات الكربون المشاركة في الرابطة المزدوجة بثلاثة أزواج من الإلكترونات في الروابط سيغما σ . وهي جميعاً تقع في مستوي الجزيء وتتنافر فيما بينها لتعطي زوايا رابطة قدرها 120°.

يمكنك الاستزادة عن الحال الخاصة للرابطة π في البنزن في الصفحة 301.

اختبر معلوماتك

ارسم بنية ثلاثية الأبعاد لكل من:

a. البروبان
b. البروين

6.12 التصاوغ البنيوي

رأينا سابقاً كيف تُعطينا الصيغة الجزيئية للمركب معلومات حول عدد الذرات وأنواعها في جزيء واحد من المركب. ومع ذلك. هناك طرائق مختلفة لترتيب الذرات في أي صيغة جزيئية.

يعني هذا تشكل جزيئات مختلفة ذات بنى مختلفة. ينتج عنها مركبات مختلفة. تدعى هذه المركبات ذات الصيغة الجزيئية نفسها لكنها مختلفة في صيغتها البنيوية **بالمصاوغات البنيوية**.

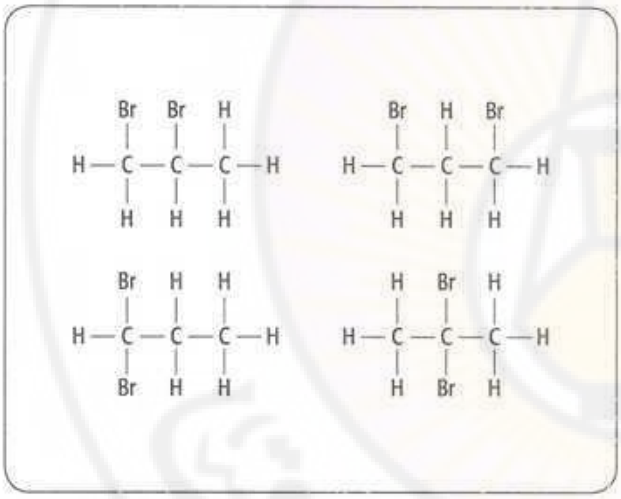
للمصاوغات البنيوية الصيغة الجزيئية نفسها لكنّها تختلف بالصيغة البنيوية

يوجد ثلاثة أنواع من التصاوغ البنيوي:

1. تصاوغ موضعي
2. تصاوغ الزمرة الوظيفية
3. تصاوغ سلسلي

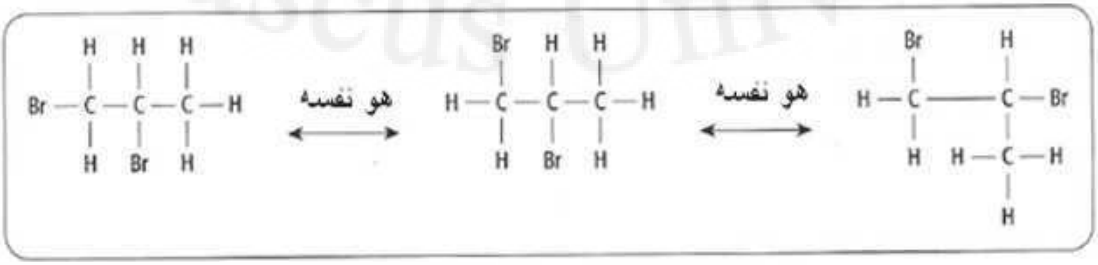
التصاوغ الموضعي

يتغير في التصاوغ الموضعي مكان الزمرة الوظيفية بين مصاوغ وآخر. مثلاً. للمركب الذي صيغته المجملة $C_3H_6Br_2$ أربعة مصاوغات محتملة كما هو موضح في الشكل 15.12.



الشكل 15.12 التصاوغ الموضعي.

يجب عند رسم الصيغة البنيوية والمنشورة للمتصاوغات المختلفة الانتباه إلى تجنب تكرار البنية نفسها. تذكر وجود دوران حر حول الرابطة كربون-كربون الأحادية. الجزيئات الثلاث جميعاً. المبينة في الشكل 16.12 هي جميعاً المركب 1,2-ثنائي بروم البروبان وليس ثلاثة متصاوغات مختلفة للصيغة المجملة $C_3H_6Br_2$.



الشكل 16.12 يوجد العديد من الطرائق في تمثيل الجزيئة نفسها بسبب ال

اختبر معلوماتك

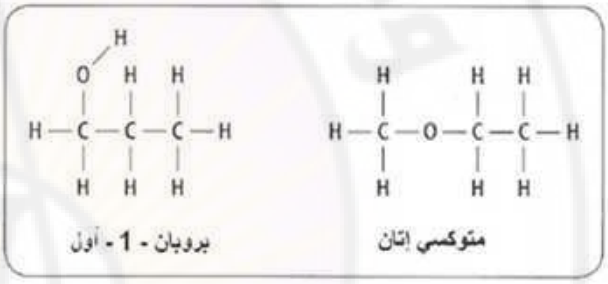
7

a. سمّ المصاوغات الأربعة في الشكل 15.12

b. ارسم الصيغة المنشورة وسمّ مصاوغ C_3H_7Cl البنيوي

تصاوغ الزمرة الوظيفية

في تصاوغ الزمرة الوظيفية يوجد زمرة وظيفية مختلفة. مثلاً، من الصيغة المجملة C_3H_8O يمكن رسم متصاوغين غول وإيتر معاً (الشكل 17.12).



الشكل 17.12 تصاوغ الزمرة الوظيفية

لهذين المتصاوغين زمر وظيفية مختلفة وبالتالي لهما خواص كيميائية مختلفة جداً.

اختبر معلوماتك

8

a. ارسم الصيغة المنشورة وسمّ مصاوغات الزمرة الوظيفية لـ C_3H_6O وذلك في حال أنه:

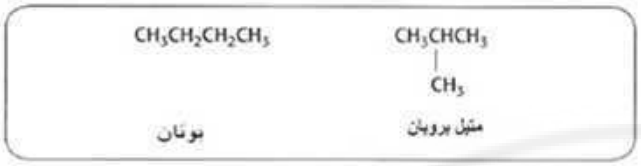
i. الدهيد

ii. كيتون

b. ارسم الصيغة المنشورة وسمّ مصاوغاً لـ C_3H_8O يمكن استعماله مثال التصاوغ الموضعي لأحد المصاوغات في الشكل 17.12.

التصاوغ السلسلي

تختلف المصاوغات السلسلية في بنية «هيكلها» الكربوني. مثلاً، يعد البوتان ومتيل البروبان من المصاوغات السلسلية. حيث يكون



الشكل 13.18 تصاوغ سلسلي.

اختبر معلوماتك

9 ارسم الصيغة المنشورة وسمّ مصاوغات الـ C_5H_{12}

7.12 التصاوغ الفراغي

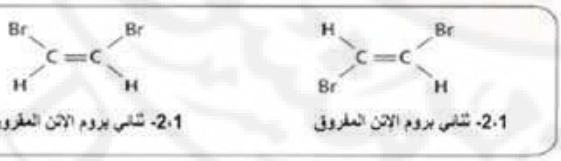
تحوي جزيئات المركبات في **التصاوغ الفراغي** على العدد نفسه من الذرات ولكن بترتيب مختلف في الفراغ. يوجد نوعان من التصاوغ الفراغي:

1 التصاوغ سيس-ترانس (مقرون ومفروق)

2 التصاوغ الضوئي.

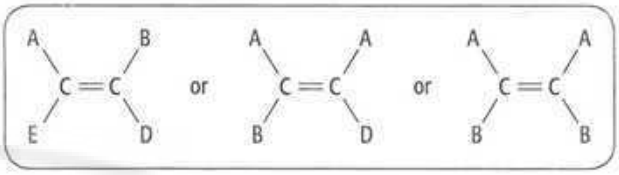
التصاوغ مقرون-مفروق

على عكس الرابطة الأحادية بين ذرتي كربون C-C، ليس هناك دوران حر حول الرابطة المزدوجة بين ذرتي كربون C=C وهذا يؤدي إلى احتمال وجود نوع مختلف من التصاوغ في المركبات العضوية غير المشبعة. يعطي الشكل 19.12 مثال ذلك.



الشكل 19.12 التصاوغ مقرون-مفروق.

نجد في مركب مقرون-1،2- ثنائي بروم الإتن أن ذرتي البروم بقيتا في الطرف نفسه من الرابطة المزدوجة. من جهة أخرى، نجد في المركب مفروق-1،2- ثنائي بروم الإتن أن ذرتي البروم توضعتا على طرفي الرابطة المزدوجة. نلاحظ في المصاوغين وجود ترتيب مختلف للذرات في الفراغ وبالتالي هما مركبان مختلفان الواحد عن الآخر، ولهما بالتالي خواص كيميائية وفيزيائية مختلفة. وحيثما كان هناك مركبات غير مشبعة ذات بنى كتلك التي في الشكل 2.12 كان هناك تصاوغ مقرون-مفروق.



الشكل 10.12 يمكن أن تنتج هذه الترتيبات الثلاثة تصاوغ مقرون-مفروق بسبب وجود الدوران المقيد حول الرابطة المزدوجة.

اختبر معلوماتك

10 ارسم الصيغة المنشورة وسمّ المصاوغين مقرون-مفروق للبوت-2-ن.

التصاوغ الضوئي

إذا احتوت الجزيئة ذرة كربون مرتبط بها أربع ذرات أو أربع مجموعات ذرات مختلفة، فيمكن لهذه الذرة تشكيل جزيئين هما مصاوغان ضوئيان لبعضهما البعض. أي أن الجزيئة الأولى هي خيال للأخرى بالمرآة ولا يمكن أن ينطبقا فوق بعضهما البعض (الشكل 21.12). يطلق على ذرة الكربون هذه المرتبط بها أربع زمر مختلفة اسم **المركز الكيرالي** للجزيئة.



الشكل 21.12 هذان الجزيئان متصاوغان ضوئيان. يسميان أحياناً متخايلان. لا يمكن انطباق الجزيئين على بعضهما البعض الأمر الذي يشبه محاولة انطباق الكف اليسرى فوق الكف الأيمن وهذا أمر غير ممكن.

للحقيقة

يحدد الجسم البشري بدقة عالية المصاوغات الضوئية التي يستعمل. حيث يقوم جسمنا باستعمال مصاوغ ضوئي محدد بدقة من الحموض الأمينية لاصطناع البروتينات. لحسن حظنا، بشكل عام هذا المصاوغ الضوئي اللازم هو ذلك الموجود في اللحوم والخضروات.

الضوء العادي غير مستقطب.

ويمكن النظر إليه على أنه حقلان كهربائي ومغناطيسي متذبذبان يهتزان وفق زاوية قائمة الواحد مع الآخر في الاتجاهات كافة. عندما يمر هذا الضوء غير المستقطب عبر مقطب فإنه يتحول إلى ضوء مستقطب ويهتز في مستو واحد فقط. سيدّور زوج من المتصاوغات الضوئية مستو الضوء المستقطب بالمقدار نفسه لكن إلى جهتين متعاكستين. أحدهما يدّور الضوء المستقطب مع عقارب الساعة و الآخر عكس عقارب الساعة.

اختبر معلوماتك

11 يُبدي الجزيء CHBrClF تصاوغاً ضوئياً. ارسم الصيغة المنشورة الثلاثية الأبعاد للمصاوغين الضوئيين للجزيء المذكور.

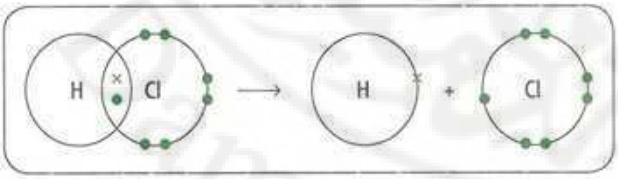
8.12 آليات التفاعلات العضوية

تبين للكيميائيين أنه من المفيد شرح التفاعلات العضوية بتلخيص إجمالي التفاعل بسلسلة من الخطوات تسمى آلية التفاعل. مثل جميع التفاعلات الكيميائية، تتضمن التفاعلات العضوية كسر وتشكيل روابط كيميائية. يوجد طريقتان لكسر الرابطة المشتركة.

- انشطار تحلل متجانس
- انشطار تحلل غير متجانس

انشطار التحلل المتجانس

تنكسر الرابطة في هذا النوع من الانشطار بشكل متناظر، بحيث تأخذ كل ذرة على طرفي الرابطة المشتركة إلكتروناً واحداً من الزوج الإلكتروني المشكل لهذه الرابطة. كما هو موضح في الشكل 22.12 بمثال بسيط هو جزيء كلوريد الهدروجين.



الشكل 22.12 انشطار التحلل المتجانس للرابطة المشتركة.

تسمى الأنواع الناتجة عن انشطار التحلل المتجانس للرابطة **جذوراً حرة**. يمكننا إظهار تشكل الجذور الحرة بالمعادلة:

$$HCl \rightarrow H\bullet + Cl\bullet$$

حيث تمثل $H\bullet$ و $Cl\bullet$ جذوراً حرة. تملك جميع الجذور الحرة

يمكنك الاستزادة في القراءة عن تفاعلات الجذور الحرة في الصفحتين 204 و 205.

• يتضمن هذا النوع من التفاعل تشكيل الجذور الحرة في **خطوة مبادرة**. يتطلب ذلك إدخال طاقة لفصم الرابطة المشتركة. لإنتاج جذرين حرين.

• يمكن للجذور الحرة المتشكلة أن تهاجم الجزيئات المتفاعلة، مولدة مزيداً من الجذور الحرة. تقوم هذه التفاعلات **بخطوات تغلغل**. ويمكن النظر إليها على أنها تفاعل سلسلي يتوقف فقط عندما تتفاعل الجذور الحرة مع بعضهما البعض.

• يشكل جذران حران بتفاعلهما مع بعضهما البعض جزيئة بدون توليد جذور حرة. لذلك تسمى هذه **العملية الإنهاء**.

للحقيقة

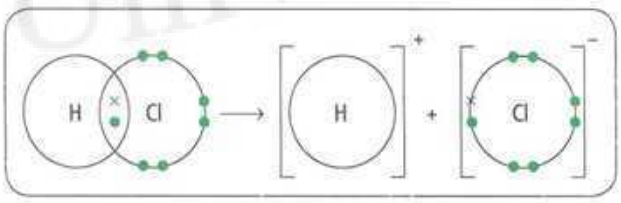
تستعمل مادة مالئة في إملاء الثقوب الصغيرة في جسم السيارة وتصلّب بإضافة مادة مصلبة من بيروكسيد البنزويل. ينكسر المركب بسهولة مشكلاً جذور حرة معززة بدورها التفاعل وتصليب المادة المالئة وانسداد الثقوب.

اختبر معلوماتك

12 اكتب معادلة الانشطار بالتحلل المتجانس للرابطة $Cl-Cl$ في جزيئة الكلور Cl_2.

انشطار التحلل غير المتجانس (المتغاير)

يتضمن النوع الثاني من كسر الروابط الانفصام «غير المتساوي» للرابطة المشتركة. تأخذ في الانشطار المتغاير الذرة الأكثر كهرسلبية كلا إلكتروني الرابطة المشتركة. يمكن أيضاً استعمال كلور الهدروجين مثال ذلك (الشكل 23.12).



الشكل 23.12: انشطار التحلل غير المتجانس لرابطة مشتركة

يمكننا إظهار هذا النوع من انفصام الروابط بمعادلة. يُظهر فيها سهم صغير ملتو حركة الزوج الإلكتروني:

$$H-Cl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

يمكن للانشطار بالتحلل غير المتجانس لرابطة أن يتضمن رابطة $C-X$، حيث تمثل X ذرة أكثر كهرسلبية من الكربون. مثلاً:

$$H_3C-Br \longrightarrow CH_3^+ + Br^-$$

في هذه الحال وبانفصام الرابطة، تأخذ ذرة Br كلا الإلكترونين المشتركين مشكلة أنيون البروميد (أيون مشحون سلبياً). وتبقى مجموعة المتيل ناقصة إلكتروناً واحداً ينتج عنه تشكيل أيون مشحون إيجابياً. يسمى هذا النوع من أيون الألكيل **الكربوكاتيون**. وغالباً ما تظهر هذه الكربوكاتيونات الفقيرة بالإلكترونات في آلية التفاعلات. وتعد مثال الأنواع المسماة **إلكتروفيل**.

الإلكتروفيل متقبل لزوج من الإلكترونات.

عندما يقبل إلكتروفيل زوجاً من الإلكترونات يؤدي ذلك إلى تشكيل رابطة مشتركة جديدة (انظر الصفحة 208).

ستصادف أيضاً النكلوفيلات عند دراسة التفاعلات العضوية. وهي أنواع غنية بالإلكترونات. أي أنها تحمل شحنة سالبة أو شحنة سالبة جزئية.

النكلوفيل مانح لزوج من الإلكترونات.

عندما يمنح نكليوفيل زوجاً من الإلكترونات يؤدي ذلك إلى تشكيل رابطة مشتركة جديدة مع الذرة الفقيرة بالإلكترونات الخاضعة للهجوم (انظر الصفحتين 208 و209).

اختبر معلوماتك

13

a اكتب معادلة تظهر الانشطار بالتحلل المتغاير للرابطة $Cl-Cl$ في كلورالمتان. استعمل سهماً ملتوياً في إجابتك.

b أي من الأنواع التالية يمكن أن يسلك سلوك النكلوفيل: H_2 ؛ H^+ ؛ OH^- ؟

a اشرح إجابتك للسؤال b.

b أي من الأنواع التالية يمكن أن يسلك سلوك الإلكتروفيل: H_2 ، H^+ ، OH^- ؟

c اشرح إجابتك للسؤال d.

9.12 أنماط التفاعلات العضوية

تتضمن تفاعلات **الإضافة** تشكيل منتج واحد من جزيئتين متفاعلتين. ومثال ذلك تفاعل الإضافة بين ألكين والبروم (انظر الصفحة 208):

$$C_2H_4 + Br_2 \rightarrow C_2H_4Br_2$$

أما تفاعلات **الحذف** فتؤدي إلى إزالة جزيئة صغيرة من جزيئة أكبر. ومثال ذلك نزع الماء من غول بحمض الكبريت المركز (انظر الصفحة 281):

$$C_2H_5OH \xrightarrow{\text{مركز } H_2SO_4} C_2H_4 + H_2O$$

وتتضمن تفاعلات **الاستبدال** تبديل ذرة، أو مجموعة من الذرات بأخرى. ومثال ذلك استبدال الكلور بالجذور الحرة في الألكانات في ضوء الشمس (انظر الصفحة 205):

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{\text{UV light}} CH_3Cl + HCl$$

استبدلت هنا ذرة Cl في CH_4 بذرة H.

و**الحلمهة** هي تفكك جزيئة بالماء. وغالباً ما يسرع هذا التفاعل بحمض أو قلوي. مثاله حلمهة هالوجين ألكان بالماء لإعطاء غول (انظر الصفحة 217):

$$C_2H_5Br + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + HBr$$

تكون الحلمهة مع القلوي أسرع وتعطي منتجات مختلفة بعض الشيء:

$$C_2H_5Br + NaOH \rightarrow C_2H_5OH + NaBr$$

تعرّف **الأكسدة** أنها خسارة الإلكترونات من ذرة ما. لكن في التفاعلات العضوية قد يكون من الأسهل النظر إلى تفاعلات الأكسدة بدلالة عدد ذرات الأكسجين و/أو الهدروجين قبل التفاعل وبعده.

الأكسدة هي إضافة ذرات الأكسجين لجزيئة و/أو إزالة ذرات الهدروجين من جزيئة.

ومثالها الأكسدة الجزئية للإيثانول إلى الإيثانال باستعمال محلول ثنائي كرومات (VI) البوتاسيوم المحمضة (انظر الصفحة 281):

$$C_2H_5OH + [O] \rightarrow CH_3CHO + H_2O$$

* يحوي الإيثانول قبل التفاعل ذرة O واحدة وست ذرات H.

* يحوي الإيثانال بعد التفاعل ذرة O واحدة وأربع ذرات H.

بالنتيجة، فقد خسر الإيثانول ذرتي H وبالتالي نستطيع أن نقول إنه تأكسد.

لاحظ أن استعمال $[O]$ هو لتبسيط المعادلة الكيميائية المستعملة في وصف تفاعلات الأكسدة. وهو شائع الاستعمال لكن يجب موازنة المعادلة كما في المعادلة العادية. مثلاً في الأكسدة التامة للإيثانول إلى حمض الإيثانويك باستعمال الكاشف أعلاه وبشروط قاسية:

$$C_2H_5OH + 2[O] \rightarrow CH_3COOH + H_2O$$

تُمثل $[O]$ ذرة أكسجين من عميل الأكسدة. نحتاج إلى العدد 2 أمام $[O]$ لموازنة ذرات الأكسجين في المعادلة.

يعد تفاعل **الإرجاع** المعاكس الكيميائي للأكسدة.

يُعرّف الإرجاع في التفاعلات العضوية بأنه نزع ذرات الأكسجين من الجزيئة و/أو إضافة ذرات الهدروجين للجزيئة.

مثلاً في إرجاع كيتون باستعمال بورات رباعي هدريد الصوديوم $NaBH_4$ (انظر الصفحة 286):

$$CH_3COCH_3 + 2[H] \rightarrow CH_3CHOHCH_3$$

لاحظ أن استعمال $[H]$ هو لتبسيط المعادلة الكيميائية المستعملة في وصف تفاعلات الإرجاع. تُمثل $[H]$ ذرة هدروجين من عميل الإرجاع. وإن العدد 2 أمام $[H]$ ضروري لموازنة ذرات الهدروجين في المعادلة.

اختبر معلوماتك

14 صنّف التفاعلات الآتية، على حسب أنماط التفاعلات الموصوفة أعلاه:

a $C_3H_7I + H_2O \rightarrow C_3H_7OH + HI$

b $CH_3CHO + 2[H] \rightarrow CH_3CH_2OH$

c $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$

d $C_2H_4 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH$

الخلاصة

- نستطيع تمثيل جزيئة عضوية بمزيدٍ من التفصيل باستعمال:
  - _ صيغتها التجريبية
  - _ صيغتها الجزيئية
  - _ صيغتها البنيوية
  - _ صيغتها المنشورة
  - _ صيغتها المنشورة الثلاثية الأبعاد.
- يُكسب وجود المجموعات الوظيفية المركبات العضوية تفاعلاتها المميزة.
- تشمل المجموعات الوظيفية المهمة كلاً من: الأغوال، وهالوجينات الألكانات، والألدهيدات، والكيتونات، والحموض الكربوكسيلية، والأمينات والنتريلات.
- يمكن تفسير أشكال الجزيئات العضوية بالروابط σ و π بين ذرات الكربون.
- ثمة نوعان من المصاوغات: المصاوغات البنيوية والمصاوغات الفراغية.
- تملك المصاوغات البنيوية الصيغة الجزيئية نفسها وتختلف بالصيغة البنيوية. ويمكننا قسمتها إلى: مصاوغات موضعية ومصاوغات المجموعة الوظيفية ومصاوغات سلسلية.
- تملك المصاوغات الفراغية الصيغة الجزيئية نفسها وتختلف بترتيب ذراتها في الفراغ.
  - _ تنشأ المصاوغات مفرون-مفروق بسبب الدوران المقيد حول الرابطة المزدوجة $C = C$.
  - _ تحتوي المصاوغات الضوئية على مركز كيرالي (ذرة كربون مرتبطة بأربعة ذرات مختلفة أو بمجموعات مختلفة من الذرات)، ينشأ عنه صور مرآتية للجزيئة لا يمكن انطباقها.

أسئلة نهاية الفصل

1. مركب كربوني P له التركيب المئوي: 85.7% كربون و14.3% هدروجين. ووجد أن وزنه الجزيئي النسبي 56.
   - أ. i احسب صيغته التجريبية.
   - ii. احسب صيغته الجزيئية.
   - ب. اكتب الأسماء والصيغ المنشورة لكل المصاوغات غير الحلقية للمركب P والتي لها المزايا التالية:
     - i سلسلة خطية.
     - ii سلسلة متفرعة.

2. كان كيميائي يتقصى الطريقة الأفضل لإنتاج 1,2- ثنائي كلور الإتان، وقد قام بذلك بطريقتين I وII.

الطريقة I: قام بمفاعلة الإتان مع الكلور بوجود الأشعة فوق البنفسجية حسب التفاعل التالي:

$$C_2H_6(g) + 2Cl_2(g) \rightarrow C_2H_4Cl_2(l) + 2HCl(g)$$

ووجد بعد التفاعل أن 600 غ من الإتان، أعطت 148.5 غ من $C_2H_4Cl_2$.

- أ. i كم مولاً من الإتان موجود في 600 غ؟
  - ii كم مولاً من 1,2- ثنائي كلور الإتان سيتشكل إذا كان المردود 100%؟
  - iii كم مولاً من 1,2- ثنائي كلور الإتان موجود في 148.5 غ؟
  - iv احسب المردود المئوي لـ 1,2- ثنائي كلور الإتان.

الطريقة II: أجرى مفاعلة الإتن مع الكلور في الظلمة حسب التفاعل التالي:

$$C_2H_4(g) + Cl_2(g) \rightarrow C_2H_4Cl_2(l)$$

وقد أعطى في هذا التفاعل 140 غ من الإتن مقدار 396 غ من $C_2H_4Cl_2$.

ب. احسب المردود المئوي لهذا التفاعل مبيناً طريقة الحساب.

ج. ثمة مصاوغات للمركب $C_2H_4Cl_2$. ارسم الصيغ المنشورة لهذه المصاوغات وسمها.

د. ما هو نوع التفاعل (من بين التفاعلات التالية: أكسدة-إرجاع. استبدال. إضافة. حلمهة) في كل من:

i. التفاعل I

ii. التفاعل II.

13 الهدروكربونات

الحصيلة التعليمية

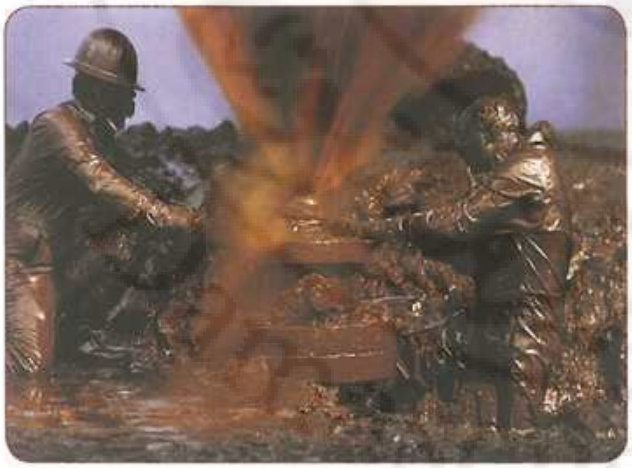
يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- معرفة الخمول العام للألكانات بما في ذلك خمولها تجاه الكواشف القطبية.
- وصف كيمياء الألكانات باعتماد تفاعلات الإتان الآتية أمثلة:
  - الاحتراق
  - الاستبدال بالكلور وبالبروم
- وصف آلية تفاعل الاستبدال الجذري في مجموعات المتيل مع الإشارة بشكل خاص لكل من تفاعلات المبادرة والتغلغل (التنامي) والإنهاء.
- وصف كيمياء الألكينات باعتماد تفاعلات الإتين الآتية أمثلة:
  - إضافة الهدروجين وبخار الماء وهاليدات الهدروجين والهالوجينات.
  - الأكسدة بأيونات المنغنات (VII) الحمضة الباردة الممددة لتشكيل الديول.
  - الأكسدة بأيونات المنغنات (VII) الحمضة الساخنة المركزة التي تؤدي إلى كسر الرابطة المزدوجة كربون-كربون لتعيين موقع وصلة الألكين في الجزيئات الأكبر.
  - البلمرة.
- وصف آلية تفاعل الإضافة الإلكتروفيلية للألكينات باستعمال مثال تفاعل البروم مع الإتين.
- تعليل استعمال النفط الخام كمصدر لكل من الهدروكربونات الأليفاتية والأروماتية (العطرية).
- اقتراح كيف يمكن استعمال «التكسير» للحصول على ألكانات وألكينات أكثر فائدة بأوزان جزيئية أخفض من جزيئات هدروكربونات أكبر.
- وصف وتعليل كيف تؤدي تفاعلات احتراق الألكانات إلى استعمالها كوقود في الصناعة والمنزل ووسائل النقل.
- ادراك العواقب البيئية لـ:
  - أحادي أكسيد الكربون وأكاسيد النتروجين والهدروكربونات غير المحترقة الناجمة من محرك الاحتراق الداخلي والخلاص منها بالحفز
  - الغازات التي تسهم في تعزيز تأثير الدفيئة
- وصف سمات البلمرة بالإضافة باعتماد متعدد (الإتين) ومتعدد (كلور الإتين) مثالين.
- ادراك مدى الصعوبة في التخلص من متعددات (الألكينات) أي: عدم المقدرة على الانحطاط الحيوي فضلاً عن نواتج احتراقها الضارة.

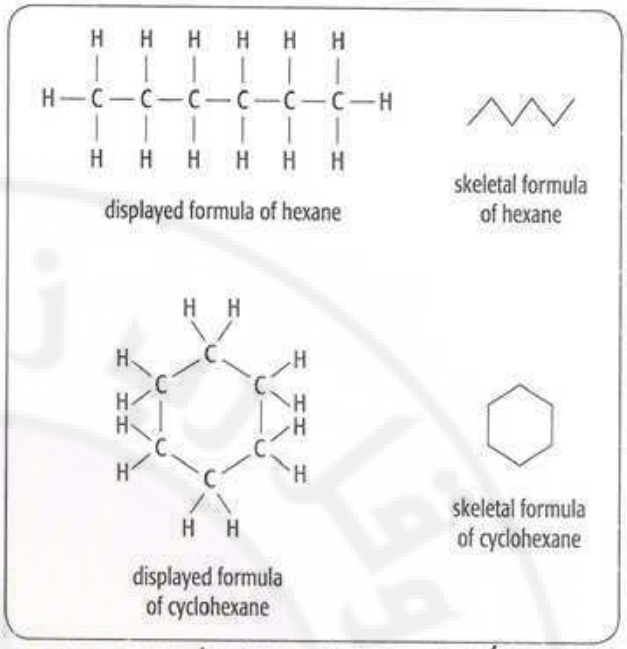
1.13 مقدمة: الألكانات

إن معظم المركبات الموجودة في مزيج الهدروكربونات الذي نسميه النفط الخام هي **ألكانات**. تعرفنا على المركبات العشر الأولى من هذه السلاسل المتتالية للمركبات المتماثلة في الجدول 3.12 (الصفحة 191). الصيغة العامة للألكانات هي C_nH_{2n+2}. فمثلاً الصيغة الجزيئية للبنتان الذي تكون فيه $n = 5$ هي C_5H_{12}.

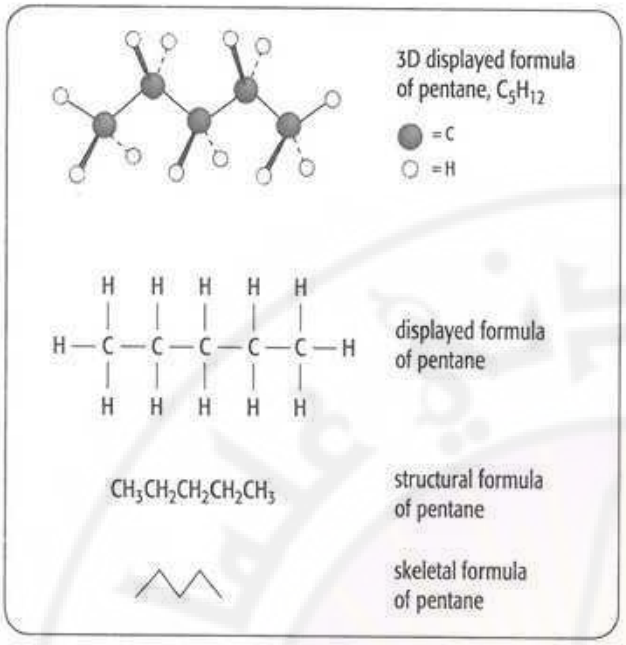
يُظهر الشكل 2.13 بعض الطرائق الأخرى لتمثيل جزيئة البنتان. لاحظ أن كل الروابط كربون-كربون هي روابط أحادية مما يعني أن الألكانات تمتلك العدد الأعظمي من ذرات الهدروجين في جزيئاتها وتعرف **بالهدروكربونات المشبعة**.



الشكل 1.13: النفط الخام هو مصدرنا الرئيسي للهدروكربونات. تحتوي مركبات الهدروكربونات على الكربون والهدروجين فقط، وهي تزودنا بالوقود مثل البنزين والديزل والكيروسين. والهدروكربونات أيضاً هي المركبات التي نبدأ بها لتحضير مركبات جديدة أخرى مثل أكثر أنواع اللدائن شيوعاً في حياتنا اليومية.



الشكل 2.13: تُظهر الصيغة المنشورة الثلاثية الأبعاد الترتيب الرباعي الوجوه للذرات حول كل ذرة كربون (بزوايا روابط تقريبية 109.5°)



الشكل 3.13: الهكسان، C_6H_{14}، وحلقي الهكسان، C_6H_{12}.

اختبر معلوماتك

1 الايكوسان هو ألكان مستقيم السلسة تحتوي جزيئته على 20 ذرة كربون.

a ما هي الصيغة الجزيئية للايكوسان؟

b ارسم الصيغة الهيكلية للايكوسان.

2.13 مصادر الألكانات

يوجد النفط الخام حبيساً في الطبقات الصخرية تحت سطح الأرض، ويتباين تركيبه في الحقول النفطية حول العالم. النفط الخام هو مزيج من الهدروكربونات- الألكانات والألكانات الحلقية ومركبات عطرية (أروماتية).

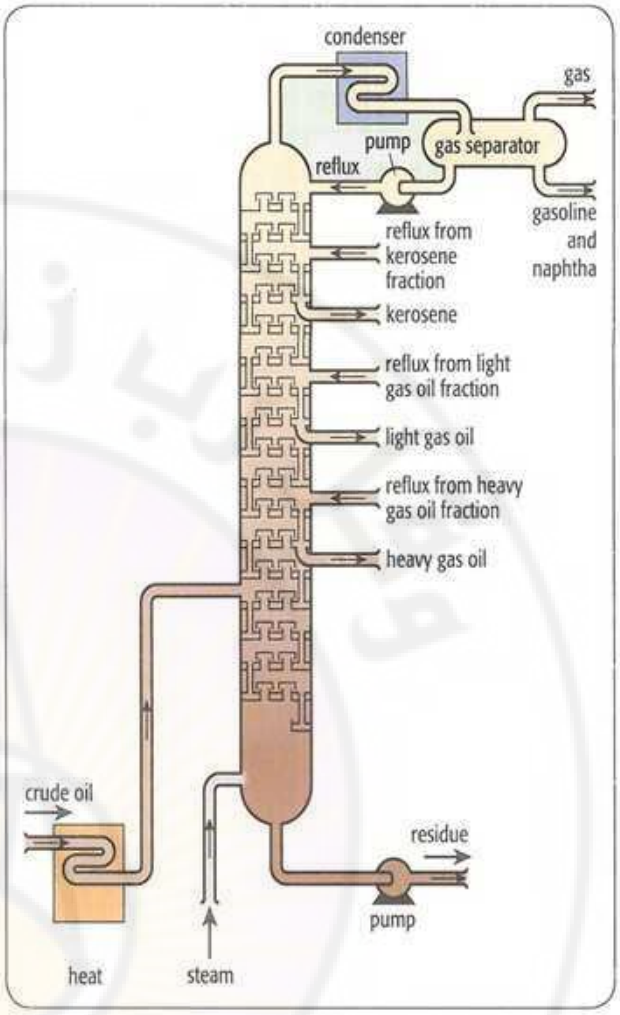
- الألكانات الحلقية هي هدروكربونات مشبعة تحتوي على حلقة مؤلفة من ثلاث ذرات كربون أو أكثر. تخيل أن ذرتي الكربون عند كل من طرفي السلسلة الخطية للألكان مرتبطتان الواحدة بالأخرى. لا يمكن لهاتين الذرتين عندئذٍ الارتباط بأكثر من ذرتي هدروجين لكل منهما وليس بثلاث ذرات كما هي الحال في الألكانات الخطية. حلقي الهكسان، C_6H_{12}، هو مثال على ذلك (الشكل 3.13).

لاحظ أن حلقي الهكسان لا يتبع قاعدة الصيغة العامة للألكانات: C_nH_{2n+2}.

- ترتكز الهدروكربونات الأروماتية (تسمى أيضاً أرينات) على حلقات البنزن (انظر الفصل 21).

يُستخرج النفط الخام من الآبار البترولية ويُنقل إلى المصافي حيث يُحول إلى وقود مفيد. والتقطير المجزأ للنفط الخام هو الخطوة الأولى التي تفصل الفئات الواسعة للهدروكربونات المختلفة إلى قطفات تكون درجات غليان الهدروكربونات فيها متشابهة. يُنجز ذلك في عمود تجزئة طويل (الشكل 4.13).

كلما كان الوزن الجزيئي للهدروكربونات منخفضاً كانت أكثر تطايراً وكان لها درجات غليان أخفض وتُجمّع قريباً من أعلى عمود التجزئة. هناك طلب كبير على هذه المركبات وبخاصة قطفة الغازولين (التي تعطي البنزين) وقطفة النفتا (التي تعطي المركبات الأولية لتحضير العديد من المواد الكيميائية في الصناعة).



الشكل 4.13: يجري التقطير المجزأ للنفط الخام في عمود التجزئة. تكون درجة الحرارة أعلى العمود أدنى منها في قاعه. يدخل النفط الخام على شكل بخار وسائل. تنجذب السوائل إلى قاع العمود بينما تصعد الهدروكربونات الأكثر تطايراً نحو الأعلى. تتكثف عند مستويات مختلفة حيث تنخفض درجة الحرارة تدريجياً وتُجمع على شكل سوائل. تغادر الهدروكربونات الأكثر تطايراً والتي تكون ألكانات قصيرة السلسلة (من المتان وحتى البوتان) من أعلى العمود على شكل غازات.

اختبر معلوماتك

2

a ارسم الصيغة المنشورة والصيغة المبسطة لحلقي الهكسان.

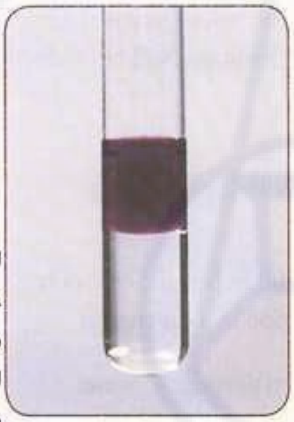
b ماهي الصيغة العامة للألكانات الحلقية ؟

c اذكر وجهي اختلاف بين جزيئة حلقي البنتان وجزيئة البنتان.

d أي الألكانين، الإيثان أم الديكان سيُجمع عند درجة الحرارة الأعلى في عمود التجزئة في مصفاة النفط ؟

3.13 تفاعلات الألكانات

عموماً، الألكانات مركبات خاملة. ويمكن تفسير ذلك بالفارق الصغير جداً في الكهرسلبية بين الكربون والهدروجين. إن جزيئات الألكان غير قطبية. وبالتالي لا يمكن للإلكترفيلات أوالنكليوفيلات أن تهاجمها. فهي لاتملك شحنة جزئية موجبة على أي من ذرات الكربون لجذب النكليوفيلات. ولاتملك مناطق عالية الكثافة الإلكترونية لتجذب الإلكتروفيلات (انظر الصفحة 196). ومع ذلك تحترق الألكانات بوجود الأكسجين وتخضع للاستبدال بالهالوجينات في ضوء الشمس. وسنتعرض لهذه التفاعلات في الفقرات التالية.



الشكل 5.13 : لا تتفاعل الألكانات غير القطبية مع المركبات القطبية مثل الماء. كما يُظهر الشكل فإن الهكسان (الملون باليود) والماء لامزوجين مع بعضهما البعض فهما لايتمازجان ولا يتفاعلان.

اختبر معلوماتك

3

a ماذا يحدث إذا أضيف الأكتان إلى محلول من هدروكسيد الصوديوم؟

b اشرح إجابتك.

احتراق الألكانات

تستعمل الألكانات غالباً وقوداً (الشكل 6.13). نقوم بحرقها لأسباب متعددة:

- لتوليد الكهرباء في محطات الطاقة.
- لتدفئة منازلنا وطهو طعامنا.
- لتزويد العمليات الصناعية بالطاقة التي تحتاجها.
- لتزويد السفن والطائرات والقطارات و الشاحنات والباصات والمركبات والدراجات النارية بالطاقة.



الشكل 6.13: الألكانات وقود مفيد.

إذا حُرق ألكان بكمية زائدة من الأكسجين، سيخضع لاحتراق كامل. سيؤكسد الكربون بشكل كامل مكوناً غاز ثنائي أكسيد الكربون وسيؤكسد الهدروجين مكوناً الماء.

ألكان + أكسجين ← (احتراق تام) ثنائي أكسيد الكربون + ماء

مثلاً، يوجد الأكتان في وقود المركبات. يخضع بعض منه لاحتراق كامل في محرك السيارة:

أكتان + أكسجين ← ثنائي أكسيد الكربون + ماء

$$2C_8H_{18} + 25O_2 \rightarrow 16CO_2 + 18H_2O$$

يمكن إعادة كتابة هذه المعادلة على الشكل:

$$C_8H_{18} + 12\tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O$$

التلوث من حرق الوقود الهدروكربوني

عندما يُمزج البنزين أو الديزل بالهواء داخل محرك السيارة تكون كمية الأكسجين محدودة. وفي هذه الشروط، لايتأكسد كل الكربون في الوقود الهدروكربوني إلى ثنائي أكسيد الكربون. بل يتأكسد بعض الكربون بشكل جزئي فقط مشكلاً غاز أحادي أكسيد الكربون. يسمى ذلك الاحتراق غير الكامل. مثلاً:

أكتان + أكسجين ← (احتراق غير تام) أحادي أكسيد الكربون + ماء

$$2C_8H_{18} + 17O_2 \longrightarrow 16CO + 18H_2O$$

أو

$$C_8H_{18} + 8\tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow 8CO + 9H_2O$$

وأحادي أكسيد الكربون هذا غاز سام يرتبط مع الهيموغلوبين في الدم. لا تستطيع بعد ذلك جزيئة الهيموغلوبين الارتباط مع الأكسجين وبالتالي لا تستطيع نقل الأكسجين خلال الجسم. يشعر المصابون بتسمم أحادي أكسيد الكربون بالدوار ثم يفقدون الوعي. وإذا لم يبعدوا عن الغاز السام يكون مصيرهم الوفاة. ليس لأحادي أكسيد الكربون رائحة مما يزيد في خطورته. ولذلك فسخانات الغاز التي يحدث فيها احتراق غير كامل، بسبب عطل فيها، هي مصدر مهدد للحياة في الغرف القليلة التهوية.

اختبر معلوماتك

4 اذكر المعادلات الموازنة لـ:

a الاحتراق الكامل للهبتان C_7H_{16} الذي يعطي ثنائي أكسيد الكربون والماء.

b الاحتراق غير الكامل للنونان C_9H_{20} الذي يعطي أحادي أكسيد الكربون والماء.

c الاحتراق غير الكامل للمتان CH_4.

بالإضافة إلى أحادي أكسيد الكربون، تطلق حركة المرور أيضاً أكاسيد النتروجين الحمضية التي تسهم بمشكلة المطر الحمضي. يمكن للمطر الحمضي أن يقتل الأشجار والحيوانات المائية في البحيرات (الشكل 7.13). يسبب المطر الحمضي أيضاً تآكل المعادن، مثلاً الحديد.



الشكل 7.13: تخربت هذه الأشجار بفعل المطر الحمضي.

لا يتأكسد غاز النتروجين في الهواء في الاحتراق الطبيعي إلا أن الأكسدة تحدث في درجات الحرارة العالية في محرك السيارة وبالتالي يمكن أن تتشكل أنواع متنوعة من أكاسيد النتروجين



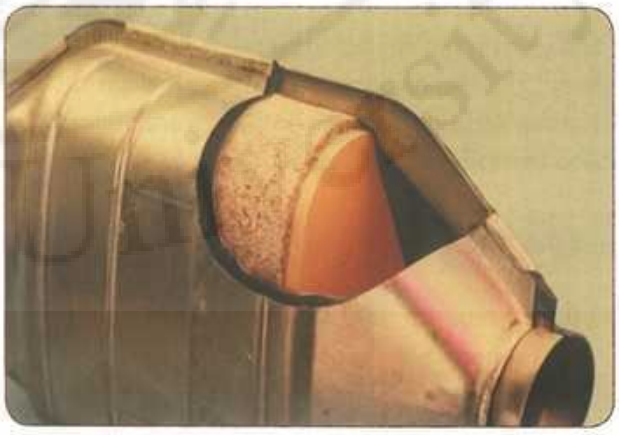
الشكل 8.13: تُلوث الأعداد الكبيرة من المركبات في الطرق غلافنا الجوي.

بالإضافة إلى أحادي أكسيد الكربون السام وأكاسيد النتروجين الحمضية. تطلق المركبات في الهواء أيضاً الهدروكربونات غير المحترقة التي يكون بعضها مسرطناً.

يمكن تجهيز المركبات حالياً بمحول حفّاز في أنظمتها العادمة (الشكل 9.13). بمجرد إحمائه يمكن أن يتسبب المحول الحفّاز بحدوث التفاعلات الآتية:

- أكسدة أحادي أكسيد الكربون إلى ثنائي أكسيد الكربون.
- إرجاع أكاسيد النتروجين إلى غاز النتروجين العديم الضرر.
- أكسدة الفحوم الهدروجينية غير المحترقة إلى ثنائي أكسيد الكربون والماء.

لسوء الحظ، لاتستطيع المحولات الحفّازة أن تقوم بأي شيء لتخفيض كمية ثنائي أكسيد الكربون (غاز الدفيئة) المتحرر من غازات عوادم المركبات.



تصف المعادلة التالية التفاعل بين أحادي أكسيد الكربون وأحادي أكسيد النتروجين على سطح المحول الحفّاز:

$$2CO + 2NO \rightarrow 2CO_2 + N_2$$

لاحظ أن كمية إضافية من ثنائي أكسيد الكربون تنطلق من أحادي أكسيد الكربون. إن ثنائي أكسيد الكربون ليس غازاً ساماً ولكنه يبقى مصنفاً كملوث بسبب اسهامه في زيادة الاحترار العالمي.

يصادف ثنائي أكسيد الكربون في الهواء بشكل طبيعي. يمتص هذا الغاز الأشعة تحت الحمراء المتحررة من الأرض عندما تبرد في الليل، مما يساعد على بقاء الأرض عند درجة الحرارة المناسبة للحياة. وبدونه كان كل الماء الموجود على كوكبنا جليداً. ظهرت **مشكلة زيادة الاحترار العالمي** بسبب الزيادة الضخمة في كمية CO_2 الناتج عن نشاطات الإنسان خلال المئتي عام الأخيرة. تحبس هذه الكمية الزائدة من CO_2 كمية أكبر من الحرارة وتسبب ارتفاعاً في متوسط درجة حرارة الأرض. يمكن أن يؤدي ازدياد درجة الحرارة هذا إلى ارتفاع مستوى البحار مما يسبب فيضانات في الأراضي المنخفضة. وسيترافق ذلك بتغيرات في المناخ حول العالم مع توقع حدوث تغيرات حادة في الطقس.

اختبر معلوماتك

5

a سمّ ملوثين من محرك السيارة يتأكسدان بالمحول الحفّاز.

b سمّ ملوثاً يُرجع بالمحول الحفّاز.

c أي ملوث من محرك السيارة لا يمكن التخلص منه باستعمال المحول الحفّاز؟ وماهي المشاكل البيئية التي يسهم فيها هذا الملوث؟

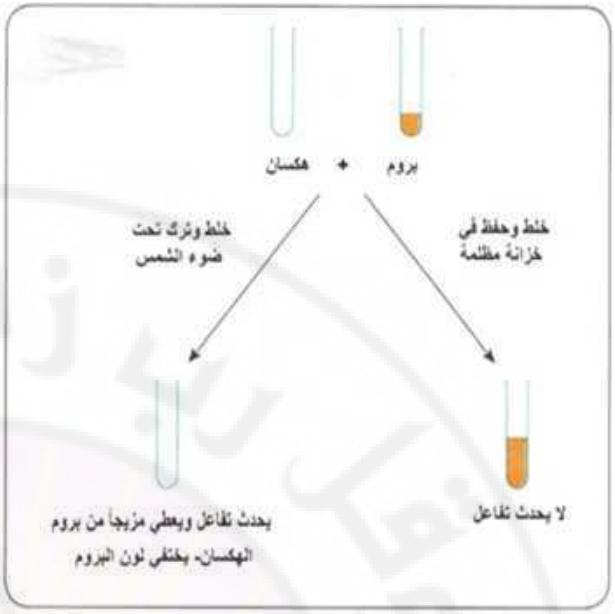
تفاعلات الاستبدال في الألكانات

تدخل الألكانات في تفاعلات الاستبدال مع الهالوجينات في ضوء الشمس. مثال ذلك:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{\text{ضوء الشمس}} CH_3Cl + HCl$$

متان — كلور متان

في هذا التفاعل، استبدلت ذرة الكلور في جزيئة المتان بذرة هدروجين. ولكن هذا التفاعل لا يحدث في الظلام (الشكل 10.13). فما هو الدور الذي يؤديه ضوء الشمس في آلية تفاعل الاستبدال؟



الشكل 10.13: يحدث تفاعل الاستبدال بين الألكانات والبروم في ضوء الشمس وليس في الظلام.

خطوة المبادرة

إن الخطوة الأولى في الآلية هي كسر الرابطة $Cl-Cl$ بالضوء فوق البنفسجي من أشعة الشمس. وهذا مثال على الانشطار التحللي المتجانس للرابطة المشتركة (انظر الصفحة 195). يسمى ذلك خطوة المبادرة في آلية التفاعل:

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{ضوء UV}} 2Cl\bullet$$

وبانكسار الرابطة $Cl-Cl$، تأخذ كل ذرة كلور أحد إلكتروني الزوج الإلكتروني في الرابطة $Cl-Cl$ وتتشكل ذرتا $Cl\bullet$. تسمى ذرات $Cl\bullet$ هذه التي تحتوي على إلكترون غير متزاوج جذوراً حرة.

خطوات التغلغل (التنامي)

تكون الجذور الحرة شديدة التفاعلية. تهاجم الألكانات ذات الطبيعة الخاملة. يهاجم جذر الكلور الحر جزيئة المتان:

$$CH_4 + Cl\bullet \rightarrow CH_3\bullet + HCl$$

في خطوة التغلغل هذه، تنكسر رابطة $C-H$ في جزيئة المتان بشكل تحللي متجانس. وينتج جذر المتيل الحر $CH_3\bullet$. الذي يمكن أن يهاجم جزيئة الكلور مشكلاً كلور المتان ويعيد توليد جذر الكلور الحر:

$$CH_3\bullet + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl\bullet$$

تتكرر بعدها خطوة التغلغل الأولى حيث يهاجم جذر الكلور الحر جزيئة متان أخرى مشكلاً جذر متيل حر الذي بدوره يولد جذر كلور حر آخر وهكذا.

تشير كلمة «تنامي» غالباً لنمو نباتات جديدة. وفي هذه الآلية يتنامى تفاعل الاستبدال بشكل تفاعل سلسلي. لايناسب هذا التفاعل تحضير هالوجين ألكان معين لأننا نحصل على مزيج من منتجات الاستبدال. يمكن أن تتضمن المنتجات في تفاعل المتان مع الكلور كلاً من ثنائي كلور المتان وثلاثي كلور المتان ورباعي كلور المتان فضلاً عن كلور المتان. تنتج المنتجات الأخرى من خطوات التنامي التي يهاجم فيها جذر الكلور الحر هالوجين ألكان تشكل للتو. مثلاً:

$$CH_3Cl + Cl\bullet \rightarrow CH_2Cl\bullet + HCl$$

الذي يمكن أن يُتبع بالتفاعل:

$$CH_2Cl\bullet + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{ثنائي كلور متان}}{CH_2Cl_2} + Cl\bullet$$

كلما كانت كمية غاز الكلور عند بداية التفاعل أكبر، كانت نسبة CH_2Cl_2 و $CHCl_3$ و CCl_4 الناتجة أكبر.

خطوات الإنهاء

عندما يلتقي جذران حران سيتفاعلان مع بعضهما البعض. ويكون المنتج جزيئة واحدة فقط. يتوقف التفاعل التسلسلي لأنه لم تتشكل جذور حرة لتتابع مراحل التفاعل. ومن أمثلة خطوات الإنهاء:

$$CH_3\bullet + Cl\bullet \rightarrow CH_3Cl$$

$$CH_3\bullet + CH_3\bullet \rightarrow C_2H_6$$

- نبدأ في خطوة المبادرة بجزيئة ونحصل على جذرين حرين اثنين.
- نبدأ في خطوات التنامي بجزيئة وجذر حر ونحصل على جزيئة مختلفة وجذر حر مختلف.
- نبدأ في خطوات الإنهاء بجذرين حرين وننتهي بجزيئة بدون تشكل الجذور الحرة.

وفي النهاية، يسمى التفاعل بين الألكانات والهالوجينات الذي يتضمن خطوات المبادرة والتنامي والإنهاء بـ: تفاعل استبدال **الجذور الحرة**.

اختبر معلوماتك

6 يمكن للبروم أن يتفاعل مع الإيثان لتشكيل بروم الإيثان.

a ماهي الشروط اللازمة ليحدث التفاعل بين البروم والإيثان؟

b ماذا نسمي هذا النوع من التفاعلات؟

a اكتب معادلة تظهر التفاعل بين الإيثان والبروم لتشكيل بروم الإيثان.

b لماذا لايعد هذا التفاعل طريقة جيدة لتحضير عينة نقية من بروم الإيثان؟

c i سم الخطوات الثلاث في آلية هذا التفاعل.

ii اكتب معادلة تظهر الخطوة الأولى في آلية التفاعل.

iii ماهو نوع انكسار الرابطة في هذه الخطوة؟

4.13 الألكِنات

لقد نظرنا في طبيعة الرابطة المزدوجة الموجودة في الهدروكربونات المسماة **بالألكِنات** (الصفحتين 292 و 8). للألكِنات التي تحتوي جزيئتها على رابطة مزدوجة واحدة الصيغة العامة C_nH_{2n}. مثلاً الإيثن C_2H_4. توصف الألكانات بأنها هدروكربونات مشبعة في حين توصف الألكِنات بأنها **هدروكربونات غير مشبعة**.

تقدم مصافي النفط ألكِنات مفيدة للصناعة الكيميائية. وقد رأينا في الصفحة 201 كيف يفصل النفط الخام في المصافي إلى قطفات. وجدت شركات النفط أن الطلب على كل قطفة مختلف. فهناك طلب عال على القطفات الأخف مثل قطفة البنزين. وبالتالي يحول بعض من فائض القطفات الأثقل إلى هدروكربونات أخف. أما جزيئات الهدروكربونات الكبيرة والأقل فائدة فتكسر إلى جزيئات أصغر وأكثر فائدة. تسمى هذه العملية **التكسير**.

تُدخل جزيئات الهدروكربون الأكبر إلى حجرة فولاذية لا تحتوي على الأكسجين. وبالتالي لن يحدث الاحتراق. تُسخن هذه الجزيئات إلى درجة حرارة عالية وتُمرر فوق حفاز (الشكل 11.13). عندما تكسّر جزيئات الألكان الكبيرة فإنها تشكل جزيئات ألكان أصغر. أحد أمثلة تفاعل التكسير هو:

$$CH_3(CH_2)_8CH_3 \rightarrow CH_3(CH_2)_4CH_3 + CH_2{=}CHCH_2CH_3$$

$$C_{10}H_{22} \rightarrow C_6H_{14} + C_4H_8$$

يُحضّر من الألكانات المتشكلة المنخفضة الوزن الجزيئي (C_6H_{14} في هذا المثال) وقود عالي الفائدة زائد الطلب عليه. وتكون الألكِنات الناتجة (C_4H_8 في هذا المثال) مفيدة للغاية أيضاً. فهي أكثر تفاعلية من الألكانات بسبب روابطها المزدوجة. مما يجعلها مفيدة في الصناعة الكيميائية كمواد أولية (مخزون التلقيم) لتصنيع

اختبر معلوماتك

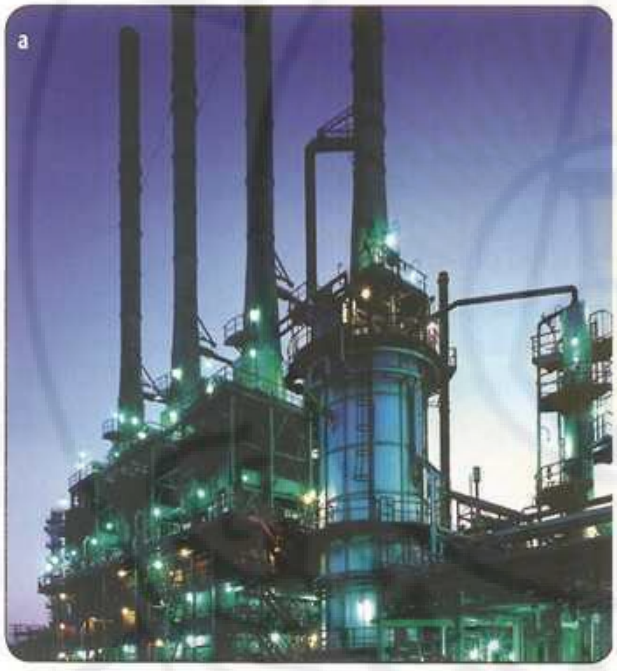
7

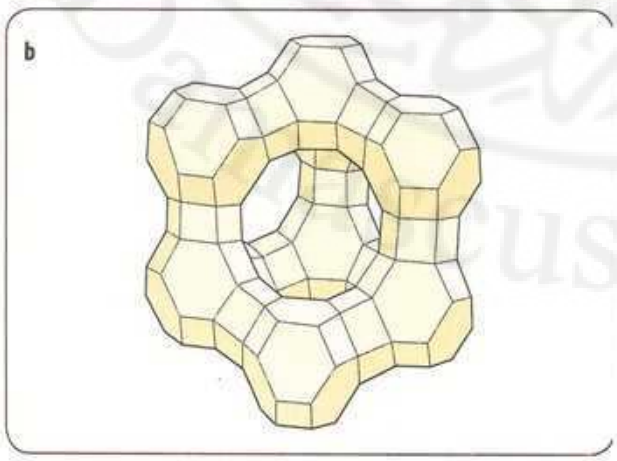
a ما هو العضو الأول من السلاسل المتماثلة للألكِنات؟

b ماهي الصيغة الجزيئية لألكِن يحتوي 18 ذرة كربون ورابطة مزدوجة $C=C$ واحدة؟

c اكتب بالعودة إلى معادلة التكسير المذكورة في النص. معادلة نصية لهذا التفاعل.

d اكتب معادلة موازنة توضح تكسير النونان إلى الهبتان والإيثن.

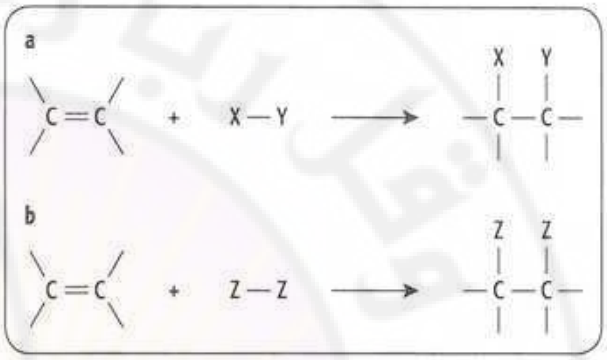




الشكل 11.13: a - يشغل المكسر الحفّاز حيز الجزء المركزي من صورة مصفاة النفط هذه. b- صورة حاسوبية تظهر محفز الزيوليت المستعمل في تكسير الفحوم الهدروجينية.

5.13 تفاعلات الإضافة في الألكِنات

تعد معظم تفاعلات الألكِنات أمثلة تفاعلات إضافة. تنكسر في هذه التفاعلات إحدى الرابطتين في الرابطة المزدوجة كربون-كربون. وتتشكل رابطة أحادية جديدة من كل من ذرتي الكربون. يوضح الشكل 12.13 تفاعلات الإضافة العامة.



الشكل 12.13: المعادلات العامة لتفاعلات الإضافة للألكِنات: a مع هالِيد هدروجين مثل بروم الهدروجين. و b مع هالوجين مثل الكلور. يتشكل دائماً منتج وحيد في تفاعل الإضافة.

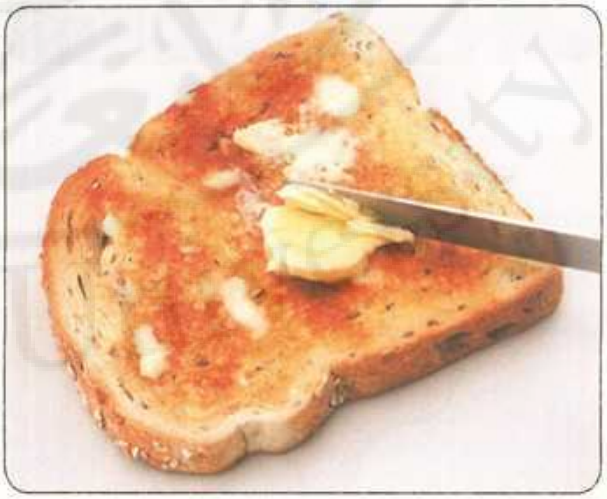
إضافة الهدروجين $H_2(g)$

عندما يُمرر الهدروجين وألكِن على حفّاز دقيق الحبيبات من النيكل عند الدرجة 140°C، يُنتج تفاعل الإضافة ألكاناً:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{\text{حفاز Ni}} CH_3CH_3$$

إتن — إتان

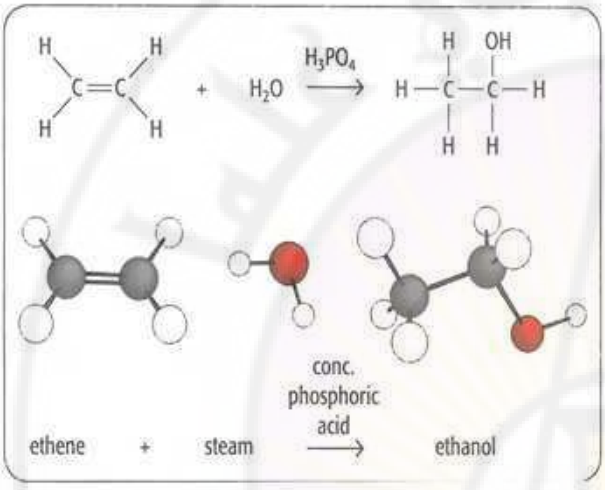
يُستعمل تفاعل إضافة الهدروجين في تصنيع المرغرين (الشكل 13.13).



الشكل 13.13: تحتوي الزيوت غير المشبعة مثل زيت عباد الشمس على سلاسل هدروكربونية بعدة روابط مزدوجة $C=C$. تشبع هذه الروابط جزئياً بالتفاعل مع الهدروجين مما يرفع من درجة انصهار الزيوت ويحولها من سوائل إلى مواد صلبة طرية يمكن دهنها بسهولة.

إضافة بخار الماء $H_2O(g)$

تُستعمل إضافة البخار للألكِن في الصناعة لتحضير الأغوال. يتفاعل البخار والألكِن الغازي بوجود حفّاز من حمض الفسفور المركز في الدرجة 330 °C والضغط 6 ميغاباسكال. ينتج الإتانول عندما يكون الألكِن هو الإتن (الشكل 14.13). ومع ذلك فإن الإتانول الموجود في المشروبات الكحولية يُحضّر دائماً من تخمر الغلوكوز.



الشكل 14.13: التفاعل بين الإتن وبخار الماء.

إضافة هاليدات الهدروجين $HX(aq)$

عندما يُقرقر ألكِن في محلول مركز لهاليد الهدروجين (HF, HCl, HBr, HI) عند درجة حرارة الغرفة، فإن المنتج هو هالوجين الألكان. مثلاً:

$$CH_2{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3CH_2Br$$

إتن — بروم إتان

يمكن باستعمال ألكِن أطول أن يتشكل دائماً منتجان. مثلاً باستعمال البروبن:

$$CH_3CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3CH_2CH_2Br$$

بروبن — 1-بروم بروبان

و

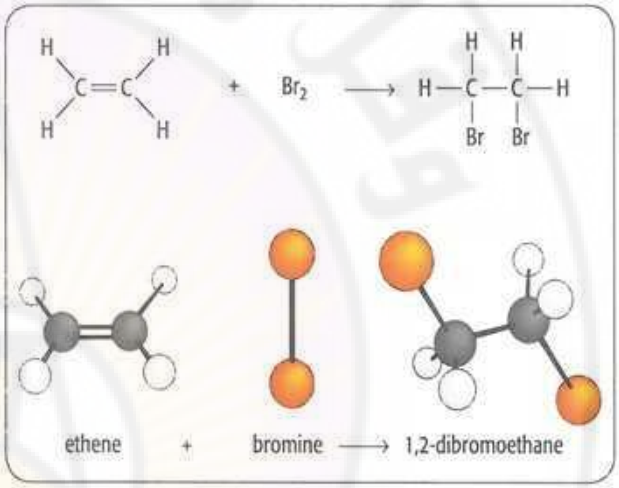
$$CH_3CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3CHBrCH_3$$

بروبن — 2-بروم بروبان

عندما يتشكل منتجان يكون المنتج الغالب هو المركب الذي ترتبط فيه ذرة الهالوجين بذرة الكربون ذات العدد الأصغري من ذرات الهدروجين (في هذه الحال $CH_3CHBrCH_3$).

إضافة الهالوجينات $X_2(aq)$

إذا قرقرنا أحد الألكِينات في محلول من الكلور أو البروم عند درجة حرارة الغرفة فإننا نحصل أيضاً على تفاعل إضافة. يزيل هذا التفاعل لون جزيئة الهالوجين من المحلول. ذي اللون الأخضر الباهت لماء الكلور والبرتقالي الأصفر لماء البروم. وبالفعل. يستعمل ماء البروم لاختبار وجود الرابطة $C=C$ في المركبات. حيث تُزج العينة مع ماء البروم فإذا كانت غير مشبعة اختفى لون ماء البروم (الشكل 14.15).



الشكل 15.13: التفاعل بين الإتن والبروم.

اختبر معلوماتك

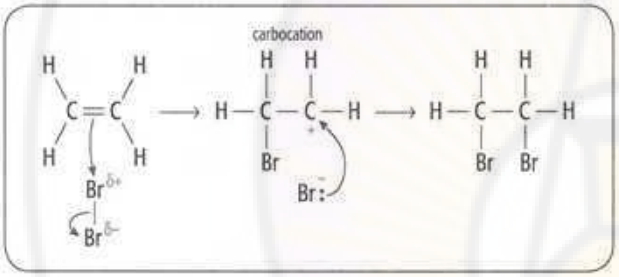
8
a ماهي الشروط المستعملة في التفاعل بين الألكِن والهدروجين؟
b سمِّ المنتج المتشكل في تفاعل البروبن مع الكلور.
c يمكن استعمال الإيثانول كمذيب. كيف يحضر هذا الإيثانول صناعياً؟
d ماذا يمكن أن يتشكل عندما يُقرقر غاز الإتن في محلول مركز من حمض كلورالماء؟

آلية الإضافة الإلكتروفيلية للألكِنات

رأينا في الصفحتين 193 و 192 كيف تتكون الرابطة المزدوجة في الإتن من رابطة σ ورابطة π. يوجد أربعة إلكترونات في هاتين الرابطتين. وبالتالي وعلى الرغم من أن الإتن غير قطبي. توجد

تذكّر أن الإلكتروفيل متقبل لزوج من الإلكترونات. تحمل ذرة H في جزيئة مثل HBr شحنة جزئية موجبة وتحمل ذرة Br شحنة جزئية سالبة. إن HBr جزيئة قطبية بسبب الاختلاف في الكهرسلبية بين ذرة H وذرة Br. تقوم ذرة H في آلية الإضافة بدور الإلكتروفيل عندما تتقبل زوج الإلكترونات من الرابطة $C=C$ في الألكِن.

ولكن كيف يمكن لجزيئة غير قطبية مثل Br_2 أن تلعب دور الإلكتروفيل؟ باقتراب جزيئة البروم وجزيئة الألكِن من بعضهما البعض تنبذ منطقة الكثافة الإلكترونية العالية حول الرابطة $C=C$ الزوج الإلكتروني في الرابطة $Br-Br$ بعيداً عن ذرة البروم الأقرب. مما يجعلها موجبة بعض الشيء وذرة Br الأبعد سالبة بعض الشيء. يوضح الشكل 16.13 آلية الإضافة الإلكتروفيلية.



الشكل 16.13: آلية الإضافة الإلكتروفيلية بين البروم والإتن.

وبتشكل الرابطة الجديدة بين C و Br تنكسر الرابطة $Br-Br$ بشكل متغاير. ويهاجم عندئذ أيون Br^- المتشكل الكرباكاتيون المتوسط الشديد التفاعلية. وترتبط بالتالي ذرة Br واحدة بكل ذرة كربون منتجة 1,2- ثنائي بروم إتان.

اختبر معلوماتك

9
a عرّف الحد إلكتروفيل.
b فسر كيف تستطيع جزيئة الكلور أن تلعب دور الإلكتروفيل في تفاعلها مع الألكِن.
c ارسم آلية التفاعل بين الإتن والكلور.

البلمرة بالإضافة

يمكن لجزيئات الإتن في الشروط المناسبة أن تتفاعل مع بعضها البعض لتشكيل جزيئات البلمر.

والبلمر هو جزيئة طويلة السلسلة مكونة من عدة وحدات

متكررة. تسمى الجزيئات التفاعلية الصغيرة التي تتفاعل لتكوين البلمر المونوميرات (الموحودات). يمكن أن ترتبط حتى 10000 مونومير من الإتن بعضها مع بعض لتشكيل سلاسل متعدد (الإتن) الذي يستعمل بشكل شائع في صناعة الأكياس البلاستيكية.

يمكن أن نكتب التفاعل كما يلي:

$$\underset{\text{الإتن}}{nC_2H_4} \rightarrow \underset{\text{متعدد الإتن}}{-\left[C_2H_4\right]_n-}$$

حيث يمثل n عدداً كبيراً جداً.

أو باستعمال الصيغ المنشورة:



n كبير جدا، قد يصل إلى 10000

الوحدة المتكررة من البلمر هي القسم الموضوع بين قوسين.

يسمى التفاعل **بلمرة بالإضافة**. وكما في تفاعلات الإضافة الأخرى. يتضمن التفاعل كسر الرابطة π في كل رابطة $C=C$. ثم ارتباط المونوميرات بعضها مع بعض. تتبلمر الألكِنات الأخرى أيضاً لصناعة بلمرات بصفات مختلفة وتتضمن الأمثلة الأخرى لمتعدد (الألكِن) كلاً من بولي البروبن وبولي فينيل الإتن.



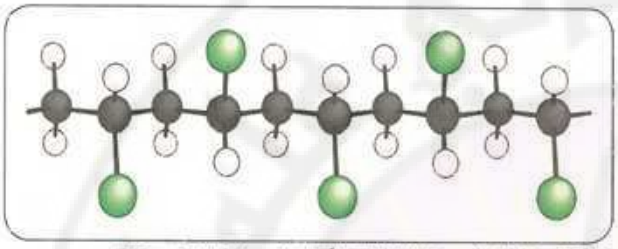
الشكل 17.13: بعض الأواني المفيدة في حياتنا اليومية والمصنوعة من متعدد الألكِنات.

يمكن أيضاً أن نستعمل مستبدلات الألكِنات مثل كلور الإتن كموحودات:

$$\underset{\text{كلور إتن}}{nH_2C=CHCl} \rightarrow \underset{\text{متعدد كلور إتن}}{-\left[H_2C-CHCl\right]_n-}$$

حيث n = عدد كبير جداً

إن الوحدة المتكررة من متعدد(كلور الإتن) (الشكل 18.13) هي القسم $-\left[H_2C-CHCl\right]-$ من سلسلة البلمر. تكون الوحدة المتكررة في متعدد(الألكِنات) المصنوع من نوع واحد من المونوميرات (الموحودات) هي الموحود نفسه لكن مع تغير الرابطة المزدوجة $C=C$ إلى رابطة أحادية $C-C$. لاحظ أنه. كما في أي من تفاعلات الإضافة الأخرى للألكِنات. تكون حصيلة البلمرة بالإضافة منتجاً وحيداً.



الشكل 18.13: التمثيل الثلاثي الأبعاد للصيغة المنشورة لقسم من جزيئة متعدد(كلور إتن). اسمه الشائع PVC مأخوذ من الاسم القديم لكلور الإتن وهو كلوريد الفينيل.

اختبر معلوماتك

10 رباعي فلور الإتان. C_2F_4 . هو الموحود المشكل للبلمر PTFE المستعمل كطلاء في أواني الطهي غير اللاصقة.

a إلى ما يرمز PTFE ؟

b ماذا نسمي نوع التفاعل المستعمل لتشكيل PTFE؟

c اكتب المعادلة الكيميائية لتشكيل PTFE من C_2F_4 ؟

d ارسم الوحدة المتكررة في PTFE.

طرح لدائن متعدد(الألكِن)

تستعمل اللدائن بشكل واسع في جوانب عديدة من حياتنا اليومية. وقد أدى الاستعمال الكبير لمتعدد(الألكِنات) إلى خلق مشكلة كبيرة في التخلص منها. إن خمولها الكيميائي هو أحد صفاتها المفيدة عندما تكون قيد الاستعمال. وبما أنها جزيئات ألكان ضخمة فهي مقاومة للهجوم الكيميائي. وبالتالي يمكن أن تستغرق مئات السنين لتتحلل عندما تُطمر في مواقع دفن النفايات. شاغلة بذلك مساحات لا يستهان بها. يخلق رمي متعدد(الألكِنات) نفايات تلوث البيئة لقرون لأنها غير قابلة للانحطاط الحيوي (الشكل 19.13).



الشكل 19.13: شاطئ ملوث بنفايات متعدد (الألكِينات) اللدنة.

في توليد الكهرباء. وكما رأينا في الصفحة 218 فإنّ حرق الهدروكربونات بكمية زائدة من الأكسجين كانت النواتج ثنائي أكسيد الكربون والماء. وذلك لن يساعد في مكافحة الاحترار العالمي. ولكنه سيساعد في حفظ مخزوننا من الوقود الأحفوري الذي يولد في الوقت الحاضر معظم الكهرباء. قد رأينا أيضاً أنه ينتج عن الاحتراق غير الكامل للهدروكربونات أحادي أكسيد الكربون السام. بالإضافة إلى صعوبة فصل نفايات اللدائن الأخرى عن متعدد (الألكِينات). وإذا حرق متعدد(كلور إتن) سينبعث غاز كلور الهدروجين الحمضي الذي يجب تعديله قبل اطلاق النفايات الغازية في الجو.

يقوم العلماء حالياً بتطوير لدائن قابلة للانحطاط الحيوي. وقد أصبح استعمالها أكثر شيوعاً لأن الناس ازدادوا وعياً للمشاكل المتعلقة بطرح متعدد (الألكِينات).

اختبر معلوماتك

11

a كيف يمكن الاستفادة من نفايات متعدد(الألكِينات) للحفاظ على الوقود الاحفوري؟

b لماذا ستضيف إجابتك القسم a) مشكلة في زيادة الاحترار العالمي؟

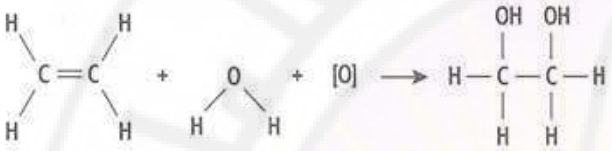
c حرقت دفعة من حبيبات نفايات متعدد(الإتن) في مرمدة صناعية غير كفوءة. سم الغاز السام الذي سينطلق.

أكسدة الألكِينات

يمكن أكسدة الألكِينات بمحلول منغنات (VII) البوتاسيوم المحمض الذي يعد عميل أكسدة قوياً. ستعتمد النواتج المتشكلة على الشروط المختارة للتفاعل.

محلول المنغنات (VII) المحمض الممدد البارد

إذا رُجّ ألكِين مع محلول ممدد محمض من أيونات المنغنات (VII) في درجة حرارة الغرفة. ينقلب اللون البنفسجي الشاحب إلى عديم اللون. يتحول الألكِين إلى ديول. أي: مركب بمجموعتي هدروكسيد ($-OH$).



ethene ethane-1,2-diol

يمكن استعمال هذا التفاعل طريقة اختبار فيما إذا كان المركب غير مشبع. على الرغم من أن اختبار اختفاء لون ماء البروم أكثر شيوعاً (انظر الصفحة 208).

اختبر معلوماتك

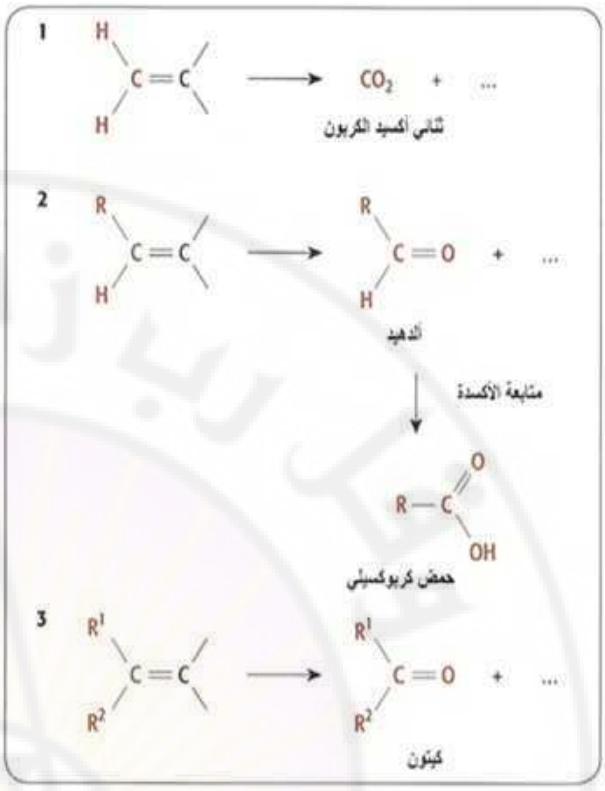
12

a سم الصيغ المنشورة للمنتجات العضوية المتشكلة وارسمها. عندما يؤكسد البروبن بمحلول بارد من منغنات (VII) البوتاسيوم المحمضة.

b سم الصيغ المنشورة للمنتجات العضوية المتشكلة وارسمها. عندما يؤكسد البوت-2-إن بمحلول بارد من منغنات (VII) البوتاسيوم المحمضة.

محلول المنغنات (VII) المركز الساخن

تنكسر الرابطة $C = C$ في الألكِين بشكل كامل تحت هذه الشروط الغليظة. تتأكسد مجموعات $OH-$ في الديول المتشكل بداية إلى كيتونات وألدهيدات وحموض كربوكسيلية أو غاز ثنائي أكسيد الكربون. يعتمد المنتج الفعلي على ما يرتبط بذرات الكربون المشكلة للرابطة $C = C$. يوضح الشكل 20.13 نواتج أكسدة كل نوع من المجموعات المرتبطة بذرة كربون في الرابطة $C = C$.



الشكل 20.13: الأكسدة بمحلول المنغنات (VII) المركز الساخن.

لمعرفة ما يتشكل عندما يسخن 2-متيل بروب-1-إن مع منغنات البوتاسيوم المركزة انظر إلى المعادلتين 1 و 3 في الشكل 20.13.

يمكن تمثيل الأكسدة الفعلية بالمعادلة:

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + 4[O] \rightarrow (CH_3)_2C{=}O + CO_2 + H_2O$$

2- متيل بروب-1-ان — بروبانون، كيتون

يمكن أن نستعمل هذا التفاعل لتعيين موضع الرابطة المزدوجة في الألكِينات الأكبر. ولتحقيق ذلك علينا تعيين هوية منتجات تفاعل الأكسدة والعودة بالعكس لاستنتاج الألكِين الأصلي. فمثلاً إذا انبعث ثنائي أكسيد الكربون من الأكسدة، دلّنا ذلك أن الرابطة المزدوجة تتوضع بين ذرتي الكربون عند نهاية سلسلة الألكِين.

يمكننا أن نلخص الأكسدة في شروط عنيفة بثلاثة تفاعلات:

1 $H_2C{=}CH_2 \rightarrow CO_2 + CO_2$

نحصل على ناتج أكسدة من جزيئة CO_2 إذا كانت ذرة الكربون مرتبطة بذرتي هدروجين.

2 $RHC{=}CHR \rightarrow RCHO + RCHO$
$\rightarrow RCOOH + RCOOH$

نحصل على ناتج أكسدة من مجموعة كربوكسيل $-COOH$ إذا كانت ذرة الكربون مرتبطة بذرة هدروجين واحدة وبمجموعة ألكيل واحدة.

3 $R^1R^2C{=}CR^3R^4 \rightarrow R^1R^2C{=}O + R^3R^4C{=}O$

نحصل على ناتج أكسدة من مجموعة كيتون $C=O$ إذا كانت ذرة الكربون مرتبطة بمجموعتي ألكيل.

اختبر معلوماتك

a أ ما هو تأثير محلول منغنات البوتاسيوم (VII) المركز الساخن الحمض في ألكِين ما؟

ii لماذا يعد هذا التفاعل مفيداً للكيميائيين؟

b من المعروف أن الألكِين هو إما بوت-1-إن أو بوت-2-إن. عندما يسخن مع محلول منغنات البوتاسيوم (VII) المركز الساخن الحمض تنطلق فقاعات من ثنائي أكسيد الكربون. سم هذا الألكِين.

c سُخن بنت-2-إن مع محلول منغنات البوتاسيوم (VII) المركز الساخن الحمض.

i ارسم الصيغ المنشورة للمنتجات وسم كلاً منها.

ii اكتب معادلة كيميائية موازنة لهذا التفاعل باستعمال $[O]$ لتظهر ذرات الأكسجين المشاركة في التفاعل.

d سُخن 2-متيل بوت-2-إن مع محلول منغنات البوتاسيوم (VII) المركز الساخن الحمض.

i ارسم الصيغ المنشورة للمنتجات وسم كلاً منها.

ii اكتب معادلة كيميائية موازنة لهذا التفاعل باستعمال $[O]$ لتظهر ذرات الأكسجين المشاركة في التفاعل.

الخلاصة

- الألكانات هي هدروكربونات مشبعة صيغتها العامة C_nH_{2n+2}.
- الألكانات خاملة نسبياً لأنها غير قطبية. معظم الكواشف قطبية لا تتفاعل عادة مع الجزيئات غير القطبية.
- تستعمل الألكانات على نطاق واسع وقوداً. عندما تحرق بشكل كامل تنتج ثنائي أكسيد الكربون والماء. ومع ذلك. فإنها تنتج غاز أحادي أكسيد الكربون السام عندما تحرق بوجود كمية محدودة من الأكسجين. مثلاً في محرك السيارة.
- ينتج عن تكسير القطفات الأقل فائدة من التقطير المجزأ للنفط الخام مجموعة من الألكانات الأكثر فائدة بأوزان جزيئية أقل. فضلاً عن الألكينات.
- يمكن استبدال ذرات الكلور أو البروم في الألكانات بذرات الهدروجين بوجود الأشعة فوق البنفسجية. فتنتج هالوجينات الألكانات. ويسمى هذا تفاعل استبدال الجذور الحرة. تخضع الرابطتان $Cl-Cl$ و $Br-Br$ لكسر تجانسي في ضوء الأشعة فوق البنفسجية. ينتج عنه الجذور الحرة الفعالة $Cl\bullet$ أو $Br\bullet$. ويتبع خطوة المبادرة هذه في الاستبدال بالجذور الحرة خطوات تنامي تنطوي على تفاعل سلسلي يولد جذور الهالوجين الحرة من جديد. تحدث خطوات الإنهاء. عندما يتحد جذران حران مع بعضهما البعض.
- الألكينات هي هدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة مزدوجة واحدة كربون-كربون تتكون من رابطة σ ورابطة π ولها الصيغة العامة C_nH_{2n}.
- الألكينات أكثر فعالية من الألكانات لأنها تحتوي على الرابطة π. التفاعل المميز للألكينات هو تفاعل الإضافة. الذي يحدث عبر الرابطة π:
  - ينتج الإيثان عندما يتفاعل الإيثن مع الهدروجين على حفّاز النيكل.
  - ينتج 1.2- ثنائي بروم الإيثان عندما يتفاعل الإيثن مع البروم في درجة حرارة الغرفة.
  - ينتج كلور الإيثان عندما يتفاعل الإيثن مع كلوريد الهدروجين في درجة حرارة الغرفة.
  - ينتج الإيثانول عندما يتفاعل الإيثن مع بخار الماء بوجود حمض الفسفور المركز H_3PO_4 حفّازاً.
- يتفاعل البروم مع الإيثن بآلية ضم إلكتروفيلي. يقبل الإلكتروفيل زوجاً من الإلكترونات من ذرة أو مركز غني بالإلكترونات. في هذه الحال هو الرابطة π. يتشكل مركب متوسط من الكرباكاتيون بعد إضافة ذرة البروم الأولى. يتفاعل هذا بسرعة مع أيون البروميد لتشكيل 1.2- ثنائي بروم الإيثان.
- تنتج الألكينات العديد من البلمرات المفيدة بالبلمرة بالإضافة. مثلاً يُصنع متعدد(الإيثن) من $CH_2=CH_2$ ويُصنع متعدد(كلور الإيثن) من $CH_2=CHCl$.
- بعد التخلص من نفايات متعدد الألكين اللدنة صعباً بمقدار ما هي خاملة كيميائياً وغير قابلة للانحطاط الحيوي.
- عندما تُحرق. تنتج نفايات اللدائن منتجات سامة مثل كلوريد الهدروجين من PVC (متعدد(كلور الإيثن)).
- تعطي الأكسدة اللطيفة للألكينات بمحلول منغنات البوتاسيوم (VII) المُمدد البارد المحمض: الديول. بينما يحطم محلول المنغنات (VII) المركز الساخن الروابط $C=C$ ويعطي منتجي أكسدة. بتعيين منتجي الأكسدة المتشكلين يمكن تعرف موضع الرابطة $C=C$ في الألكين الأصل.

أسئلة نهاية الفصل

1. من الألكانات كل من: 2-متيل بنتان و3-إتيل بنتان و2,3- ثنائي متيل بنتان.
   أ. اذكر لكل منها:
      i. الصيغة الجزيئية
      ii. الصيغة البنيوية
      iii. الصيغة المنشورة
      iv. الصيغة الهيكلية
   ب. اذكر الصيغة العامة المستعملة في تمثيل الألكانات.
   ج. اثنان من الألكانات في هذا السؤال هما متصاوغان. عين هذين المركبين وعين نوع تصاوغهما.
   د. عرف المتصاوغات باستعمال الحدود من الجزء a من هذا السؤال.
   ه. سم الألكان ذا الصيغة البنيوية: $CH_3CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$

2. أ. الألكانات هي هدروكربونات مشبعة. ما معنى كل من الكلمتين «مشبعة» و«هدروكربونات».
   ب. فسر لماذا تكون الألكانات خاملة عموماً.
   ج. اكتب معادلات رمزية موازنة للاحتراق الكامل لكل من:
      i. المتان
      ii. الإتان.

3. استعمل الفقرة أدناه ومعرفتك الخاصة في اجابة الأسئلة اللاحقة.

يتفاعل المتان مع البروم ليعطي بروم متان وبروم الهدروجين. تُسمى آلية التفاعل الاستبدال بالجذور الحرة وتتضمن انشطاراً تجلياً للروابط الكيميائية. يسير التفاعل بخطوات المبادرة والتنامي والإنهاء.

   أ. بأي آلية يتفاعل البروم مع المتان؟
   ب. اكتب معادلة رمزية موازنة لهذا التفاعل.
   ج. تكسر الروابط في هذا التفاعل. ما هو نوع هذا الكسر؟
   د. ما هي الشروط الضرورية اللازمة لهذا التفاعل؟ ولماذا؟
   ه. اكتب لهذا التفاعل معادلة من أجل:
      i. خطوة المبادرة.
      ii. خطوة التنامي.
      iii. خطوة الانهاء.

4. في تفاعل شبيه بذاك في السؤال 3، يتفاعل 1.50 غ من الإتان مع الكلور وينشكل 1.29 غ من كلور إتان. (الكتل المولية: (الكتل المولية: A_r values: $H = 1.0, C = 12.0, Cl = 35.5$) احسب مايلي:
   أ. عدد مولات الإتان المستعملة.
   ب. عدد مولات كلور إتان المتشكلة.
   ج. النسبة المئوية للمردود.
   د. عدد غرامات كلور إتان التي ستتشكل إذا كانت النسبة المئوية للمردود 60%.

5. من الألكِنات كل من: البروبن ومقرون- بنت-2-إن ($cis-pent-2-ene$) ومفروق-بنت-2-إن ($trans-pent-2-ene$).

أ. اذكر لكل منها:

i. الصيغة الجزيئية

ii. الصيغة البنيوية

iii. الصيغة المنشورة

iv. الصيغة الهيكلية

ب. اذكر الصيغة العامة المستعملة في تمثيل الألكِنات.

ج. اثنان من هذه الألكِنات متصاوغان. عينهما.

د. لماذا لايمكن تغيير أحد هذين المتصاوغين إلى الآخر في درجة حرارة الغرفة.

ه. اذكر الصيغ المنشورة وأسماء الألكِنات الأربعة ذات الصيغة الجزيئية: C_4H_8.

و. للمركب 3-متيل بنت-2-إن مصاوغان اثنان: مقرون-مفروق. ارسمهما مع التسمية.

6. اذكر المعادلات الرمزية الموازنة للتفاعلات التالية باستعمال الصيغ البنيوية.

أ. البروبن مع البروم.

ب. البروبن مع الهدروجين. سم الحفّاز المستعمل وما هي العملية الصناعية التي تستعمل تفاعلاً مشابهاً؟

ج. البروبن مع بروم الهدروجين. اذكر الصيغة البنيوية لكل من المنتجات الممكنة.

د. البروبن مع بخار الماء الساخن (الهبال). اذكر الصيغة البنيوية لكل من المنتجات الممكنة. اذكر صيغة الحفّاز المستعمل.

7. أ. الألكِنات هي هدروكربونات غير مشبعة. ما معنى «غير مشبعة».

ب. صِف الربط بين ذرتي الكربون في الإتن.

ج. صِف شكل جزيئة الإتن وارسمها . ذاكراً جميع زوايا الروابط.

د. اشرح معنى الحد «مجموعة وظيفية». ماهي المجموعة الوظيفية الموجودة في الألكِنات جميعاً ؟

ه. صِف اختباراً كيميائياً بسيطاً لتعيين فيما إذا كان هدروكربون مجهول غير مشبع. صِف النتائج عندما يكون الاختبار إيجابياً.

8. استعمل الفقرة أدناه ومعرفتك الخاصة في اجابة الأسئلة اللاحقة.

يتفاعل الإتن مع البروم ليعطي 1.2- ثنائي بروم إتان منتجاً وحيداً. آلية التفاعل إضافة إلكتروفيلية وتتضمن انشطاراً متغايراً للروابط الكيميائية. تسلك جزيئة البروم سلوك الإلكتروفيل في هذا التفاعل.

أ. بأي آلية يتفاعل البروم مع الإتن؟

ب. اكتب معادلة رمزية موازنة لهذا التفاعل.

ج. تكسر الروابط في هذا التفاعل. ما هو نوع هذا الكسر؟

د. أظهر آلية التفاعل بأكمل ماتستطيع باستعمال الأسهم المتعرجة.

ه. أي مادة هنا لها سلوك الإلكتروفيل؟ ماالمقصود بالحد «إلكتروفيل»؟

9. في تفاعل شبيه بذاك في السؤال 8، يتفاعل 2.80 غ من الإثن مع الكلور ويتشكل 8.91 غ من ثنائي كلور إثان.

(الكتل المولية: (الكتل المولية: A_r values: $H = 1.0, C = 12.0, Cl = 35.5$) احسب مايلي:

أ. عدد مولات الإثن المستعملة.

ب. عدد مولات ثنائي كلور إثان المتشكلة.

ج. النسبة المئوية للمردود.

د. عدد غرامات ثنائي كلور إثان التي تنتج إذا كانت النسبة المئوية للمردود 80.0%.

10. تعد الألكِنات من المواد الكيميائية المهمة في الصناعة، وعلى وجه الخصوص كمواد أولية في صناعة البلمرات. يمكن أن يستعمل الإثن لتحضير متعدد(الإثن). يستعمل الإثن لتحضير كلور الإثن الذي يستعمل بدوره لتحضير متعدد(كلور الإثن). كما يستعمل الإثن أيضاً لتحضير رباعي فلور الإثن الذي يستعمل لتحضير متعدد(رباعي فلور الإثن).

أ. استعمل الصيغ المنشورة لكتابة معادلة لتحضير متعدد(كلور الإثن) من كلور الإثن.

ب. لماذا تسبب نفايات متعدد(الألكِنات) مشاكل في مواقع طمر النفايات.

ج. يمكن أن يُطلق حرق البلمرات الهالوجينية مثل PVC منتجات سامة مثل HCl في البيئة. اشرح كيف يمكن إنقاص ذلك إلى حدوده الدنيا.

14 هالوجينات الألكانات

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

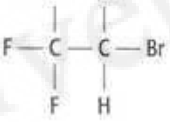
- تذكر كيمياء هالوجينات الألكانات باعتماد مايلي أمثلة:
  - تفاعلات الاستبدال النكليوفيلي التالية لبروم الإيتان: الحلمهة، وتكوين النتريلات، وتكوين الأمينات الأولية بالتفاعل مع الأمونيا.
  - حذف بروم الهدروجين من 2-بروم البروبان.
- وصف آلية تفاعل الاستبدال النكليوفيلي (بكلا الآليتين S_N1 و S_N2) في هالوجينات الألكانات.
- تفسير التفاعلية المختلفة لهالوجينات الألكانات (مع الإشارة بوجه خاص إلى الحلمهة وإلى القوة النسبية للروابط كربون- هالوجين $C-Hal$).
- شرح استعمالات فلور الألكانات، وفلور هالوجين الألكانات أي: CFCs، من حيث خمولها الكيميائي النسبي مواداً مخدرة، ومعوقات لهب، ولدائن.
- تفهم القلق بشأن تأثير كلور فلور الألكانات في طبقة الأوزون.

1.14 المقدمة

يمكن أن ننظر إلى هالوجينات الألكانات أنها ألكانات استبدلت فيها بذرة هدروجين واحدة أو أكثر ذرة هالوجين أو أكثر.



الشكل 1.14: إذا خضعت مرة لعملية جراحية، فعليك التوجه بالشكر إلى هالوجين ألكان بفعله أخلدت للنوم. ربما سمعت بمخدر قديم يسمى الكلوروفورم. اسمه المنهجي ثلاثي كلور المتان. حالياً يمكن أن تعطى غاز معروف باسم "هالوتان":



الهالوجينات هي عناصر الفصيلة VII من الجدول الدوري وهي: الفلور (F) والكلور (Cl) والبروم (Br) واليود (I).

الصيغة العامة لأبسط هالوجينات الألكانات التي تحتوي جزيئتها ذرة هالوجين واحدة هي $C_nH_{2n+1}X$، حيث X هي F أو Cl أو Br أو I.

2.14 تفاعلات الاستبدال النكليوفيلي

1 تفاعلات الاستبدال بالقلويات، $OH^-(aq)$

عندما يضاف محلول هدروكسيد الصوديوم في الماء إلى هالوجين ألكان يحدث تفاعل استبدال نكليوفيلي، ويتشكل منتج عضوي هو الكحول:

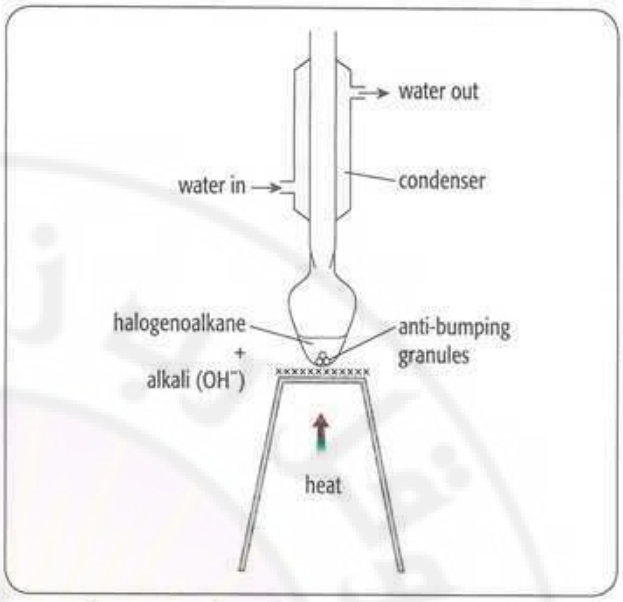
$$\underset{\text{bromoethane}}{CH_3CH_2Br} + NaOH \rightarrow \underset{\text{ethanol}}{CH_3CH_2OH} + NaBr$$

يمكن أيضاً أن نكتب هذه المعادلة على الشكل:

$$CH_3CH_2Br + OH^- \rightarrow CH_3CH_2OH + Br^-$$

يتصرف أيون الهدروكسيد هنا كنكليوفيل لأنه يمنح زوجاً من الإلكترونات. لهذا يسمى هذا التفاعل الاستبدال النكليوفيلي.

يُجرى التفاعل تحت التقطير المرتد في المختبر. يُمكّننا ذلك من تسخين مزيج التفاعل



الشكل 2.14: جهاز التقطير المرتد لحلمهة هالوجين الألكان.

بدون تبخر المركبات العضوية الطيارة في فارورة التفاعل. يوضح الشكل 15.2 هذا الجهاز.

تحدث تفاعلات مماثلة مع هالوجينات الألكانات الأخرى ولكن مع اختلاف سرعة التفاعل. يمكننا تقصي سرعة الحلمهة باستعمال محلول نترات الفضة. حيث يقوم الماء في محلول نترات الفضة بدور النكليوفيل مشكلاً الكحول. يسمى التفاعل **الحلمهة** (التحلل بالماء). وهو تفاعل يشبه كثيراً ذاك الذي يحدث مع الفلويات:

$$CH_3CH_2Br + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH + H^+ + Br^-$$

ولكن الحلمهة بالماء أبطأ من تلك بـ $OH^-(aq)$. لأن أيون الهدروكسيد المشحون سلبياً نكليوفيل أكثر فعالية من جزيئة الماء. من المعادلة أعلاه. يمكنك أن ترى أن التفاعل ينتج أيون هاليد. في هذه الحال Br^- . تم استعمال محلول نترات الفضة للكشف عن أيونات الهاليد. تذكر أن الكلوريدات تعطي راسباً أبيضاً (من كلوريد الفضة). وتعطي البروميدات راسباً أبيض مصفراً (بروميد الفضة) وتنتج اليوديدات راسباً أصفر شاحباً (يوديد الفضة). يمكن بقياس الزمن اللازم لظهور العكر في أنابيب الاختبار الحاوية على هالوجين الألكانات ومحلول نترات الفضة تعرُّف مايلي:

- أن تفاعلات الاستبدال النكليوفيلي الأسرع تحدث مع يود الألكانات.
- أن تفاعلات الاستبدال النكليوفيلي الأبطأ تحدث مع فلور الألكانات.

فلور الألكانات
كلور الألكانات
بروم الألكانات
يود الألكانات

الأكثر تفاعلية ↓ الأقل تفاعلية

ينطوي الاستبدال على كسر الرابطة كربون-هالوجين. تساعدنا طاقات الرابطة (الجدول 1.14) في تفسير سرعات التفاعل. لاحظ أن الرابطة $C-I$ هي الأضعف وبالتالي كسرها هو الأسهل لتشكل أيون I^- أثناء تفاعل الاستبدال. يظهر ذلك بوضوح من المعادلة الأيونية:

$$\underset{\text{iodoethane}}{CH_3CH_2I} + OH^- \rightarrow \underset{\text{ethanol}}{CH_3CH_2OH} + I^-$$

وثمة المزيد عن آلية الاستبدال النكليوفيلي في الصفحتين 218 و 219.

الرابطة	طاقة الرابطة / كيلو جول مول$^{-1}$
C—F	467 (الرابطة الأقوى)
C—Cl	346
C—Br	290
C—I	228 (الرابطة الأضعف)

الجدول 1.14: قيم طاقة الرابطة لروابط كربون-هالوجين.

اختبر معلوماتك

1

a لماذا حلمهة هالوجين الألكان بأيونات $OH^-(aq)$ أسرع من الحلمهة بجزيئات الماء؟

b اشرح لماذا يمكن استعمال محلول نترات الفضة في تقصي سرعة حلمهة هالوجين الألكانات. اذكر المعادلات الأيونية لتشكيل الرواسب.

2 الاستبدال بأيونات السيانيد. CN^- (في الإتانول)

إن النكليوفيل في هذا التفاعل هو CN^- . لإجراء التفاعل. يُسخن المحلول الإتانولي لسيانيد البوتاسيوم. KCN (معروف كمحلول

إ

لسيانيد البوتاسيوم) تحت التقطير المرتد مع هالوجين الألكان.
المعادلة الأيونية لهذا التفاعل هي:

$$\underset{\text{bromoethane}}{CH_3CH_2Br} + CN^- \rightarrow \underset{\text{propanenitrile}}{CH_3CH_2CN} + Br^-$$

لاحظ أنه في التفاعل مع أيون السيانيد أضيفت ذرة كربون أخرى لسلسلة هالوجين الألكان الأصلية.

نحتاج في بعض الأحيان، إلى مركب جديد بذرة كربون اضافية زيادة عما هو متوافر من مادة عضوية خام (المركب الابتدائي).

لذلك إذا كان بامكاننا تحويل المركب الابتدائي إلى هالوجين ألكان، يمكن بعدها اجراء تقطير مرتد عليه مع محلول KCN الإيثانولي لتحضير النتريل بالعدد الصحيح المطلوب من ذرات الكربون.

3 الاستبدال بالأمونيا، NH_3 (في الإيثانول)

إذا سُخن هالوجين الألكان مع كمية زائدة من الأمونيا المذابة في الإيثانول تحت الضغط، يتشكل أمين.

$$\underset{\text{bromoethane}}{CH_3CH_2Br} + NH_3 \rightarrow \underset{\text{ethylamine}}{CH_3CH_2NH_2} + HBr$$

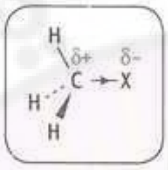
النكليوفيل هنا هو جزيئة الأمونيا. يعد إيتيل أمين من الأمينات **الأولية** لأن ذرة النتروجين ترتبط بمجموعة ألكيل واحدة فقط. إذا لم تكن الأمونيا بكمية زائدة حصلنا على مزيج من منتجات الأمين، لأن الأمين الأولي نفسه يلعب دور النكليوفيل وسيهاجم جزيئات هالوجين الألكان، مشكلاً أمينات ثانوية وهكذا.

اختبر معلوماتك

2 لماذا تستطيع جزيئات الأمونيا والأمين أن تلعب دور النكليوفيل؟

3.14 آلية الاستبدال النكليوفيلي في هالوجين الألكانات

إن العديد من تفاعلات هالوجينات الألكانات هي استبدال نكليوفيلي. يهاجم النكليوفيل في هذه التفاعلات ذرة الكربون المرتبطة بالهالوجين. تذكر من الفصل 12 أن النكليوفيلات مانحة زوج إلكتروني وتنجذب للذرات الفقيرة بالإلكترونات. تكون الرابطة كربون-هالوجين مستقطبة لأن الهالوجين أكثر كهرسلبية من الكربون. وبالتالي تحمل ذرة الكربون شحنة جزئية موجبة لأن الزوج الإلكتروني في الرابطة كربون-هالوجين ينسحب مقترباً من ذرة الهالوجين (الشكل 3.14). يستبدل النكليوفيل بذرة الهالوجين في تفاعل الاستبدال.



الشكل 3.14: الرابطة كربون-هالوجين مستقطبة.

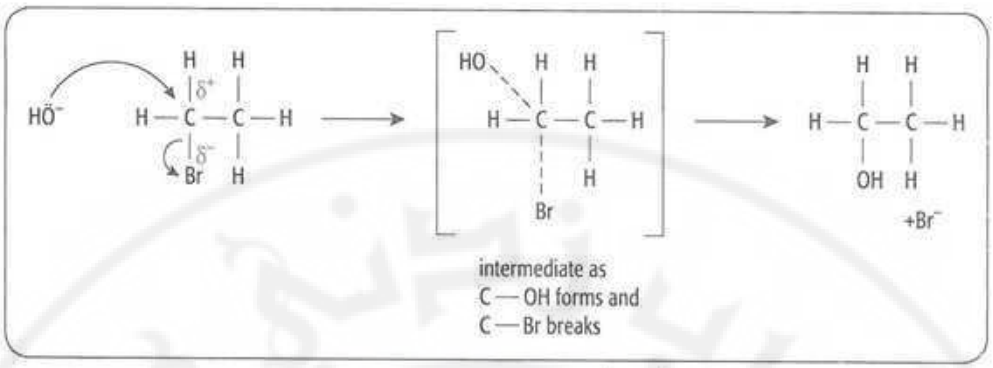
ثمة آليتان يمكن أن تحدثا في تفاعلات الاستبدال النكليوفيلي في هالوجينات الألكانات. تتعين الآلية ببنية هالوجين الألكان الداخل في التفاعل.

الآلية في هالوجينات الألكانات الأولية (S_N2)

يرتبط الهالوجين في هالوجينات الألكانات الأولية بذرة كربون ترتبط بدورها بذرة كربون أخرى وبذرتي هدروجين. يعني ذلك أن ذرة الكربون المرتبطة بالهالوجين ترتبط بمجموعة ألكيل واحدة. مثلاً إن 1-كلور بروبان، $CH_3CH_2CH_2Cl$ هالوجين ألكان أولي. وقد نظرنا في حلمهة بروم الإيثان وهو هالوجين ألكان أولي آخر. في الصفحتين 216 و 217 تعلمنا حلمهة هالوجين ألكان أولي آخر. يوضح الشكل 4.14 آلية ذلك التفاعل.

يقدم أيون OH^- زوجاً إلكترونياً لذرة الكربون ذات الشحنة δ^+ مشكلاً رابطة مشتركة جديدة. وفي الوقت نفسه، تنكسر الرابطة $C-Br$، وتأخذ ذرة Br كلا الإلكترونين في الرابطة وتغادر على شكل أيون Br^-.

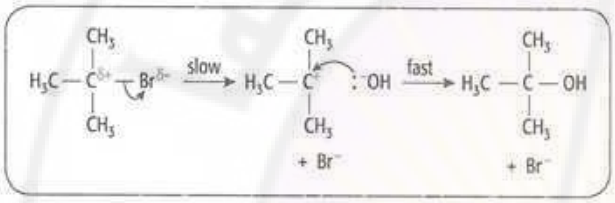
تسمى هذه الآلية S_N2. يرمز «S» للاستبدال، ويرمز «N» للنكليوفيلي. ويخبرنا العدد «2» أن سرعة التفاعل (التي تتعين بالخطوة الأبطأ في الآلية) تشتمل على نوعين متفاعلين. أظهرت لنا التجارب أن السرعة تعتمد على كل من تركيز هالوجين الألكان وتركيز أيونات الهدروكسيد الموجودة.



الشكل 4.14: آلية الاستبدال النكليوفيلي في هالوجين ألكان أولي.

اختبر معلوماتك

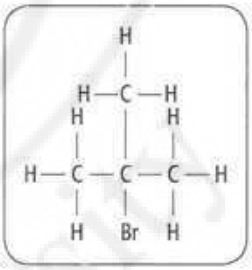
3 وضح آلية حلمهة 1- كلور بروبان، $CH_3CH_2CH_2Cl$ بقلوي. باستعمال الأسهم المتعرجة المناسبة.



الشكل 6.14: آلية الاستبدال النكليوفيلي في هالوجين ألكان ثالثي.

الآلية في هالوجينات الألكانات الثالثية (S_N1)

في هالوجينات الألكانات الثالثية تكون ذرة الكربون المرتبطة بذرة الهالوجين مرتبطة أيضاً بثلاث ذرات كربون أخرى (مجموعات الألكيل). مثال ذلك 2-بروم-2-متيل بروبان الذي تظهر بنيته في الشكل 5.14.



الشكل 5.14: هالوجين ألكان ثالثي.

يتفاعل هالوجين الألكان الثالثي مع أيون الهدروكسيد بآلية من خطوتين. في الخطوة الأولى في الآلية تكسر الرابطة كربون-هالوجين فيتشكل كربوكاتيون ثالثي يُهاجَم مباشرة بأيون الهدروكسيد (الشكل 6.14). تسمى هذه الآلية S_N1.

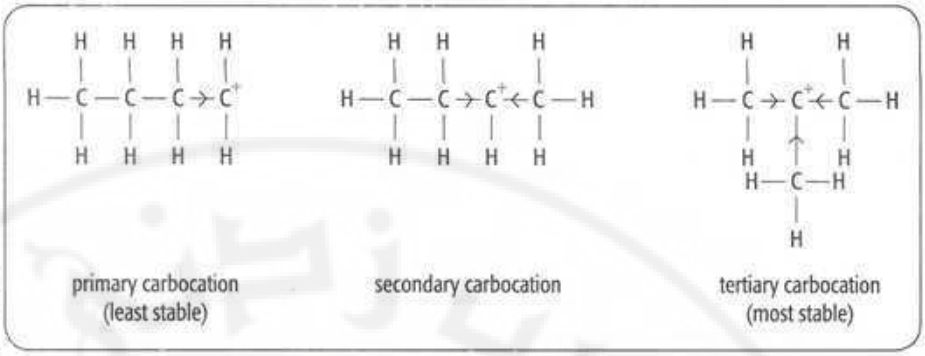
ويدل الرقم «1» أن سرعة التفاعل تعتمد فقط على عميل واحد. وهو في هذه الحال تركيز هالوجين الألكان.

يعد كسر الرابطة $C-Br$ مثال الكسر المتغاير للرابطة المشتركة (انظر الصفحة 196). يتشكل أيون Br^- مرة أخرى كما في الآلية S_N2. ولكن يتشكل أيون الكربوكاتيون في هذه الحال. لا يحدث هذا الأمر مع هالوجينات الألكانات الأولية لأن الكربوكاتيونات الثالثية أكثر ثباتاً من الأولية. تميل مجموعات الألكيل إلى تحرير الإلكترونات للذرات المرتبطة بها. وبالتالي فللكربوكاتيون الثالثي ثلاث مجموعات ألكيل تمنح الإلكترونات باتجاه ذرة الكربون المشحونة إيجابياً مما يخفض كثافة شحنتها. ويجعلها أكثر ثباتاً من الكربوكاتيون الأولي الذي يمتلك مجموعة ألكيل واحدة فقط تحرر الإلكترونات (الشكل 7.14).

من المرجح أن كلاً من الآليتين S_N1 و S_N2 يلعب دوراً في الاستبدال النكليوفيلي في هالوجينات الألكانات الثانوية.

اختبر معلوماتك

4
a ارسم بنية (الصيغة المنشورة) 2-كلور-2- متيل بوتان.
b وضح آلية حلمهة 2-كلور-2- متيل بوتان بقلوي.



الشكل 15.7: منحى ثباتية الكربوكاتيونات الأولية والثانوية والثالثية.

4.14 تفاعلات الحذف

تخضع هالوجينات الألكانات أيضاً لتفاعلات الحذف. يتضمن تفاعل الحذف فقد جزيئة صغيرة من الجزيئة العضوية الأصلية. وفي حال هالوجينات الألكانات تكون هذه الجزيئة الصغيرة هي فعلياً هاليد الهدروجين مثل HCl أو HBr.

والكاشف المستعمل في تفاعلات الحذف هو هدروكسيد الصوديوم الإتانولي:

$$\underset{\text{2-bromopropane}}{CH_3CHBrCH_3} + NaOH(\text{ethanol}) \rightarrow \underset{\text{propene}}{CH_2{=}CHCH_3} + H_2O + NaBr$$

فقدت جزيئة 2-بروم بروبان الأصلية ذرة H وذرة Br. ويمكن عدّها حذف HBr من هالوجين الألكان. يسلك أيون OH^- الإتانولي سلوك القلوي. فيقبل H^+ من هالوجين الألكان ليشكل الماء. تنكسر الرابطة $C-Br$ بشكل متغاير مشكلة أيون Br^- ومخلفة منتجاً عضوياً من الألكِن.

لاحظ أهمية الشروط المستعملة في التفاعلات العضوية.

يحدث تفاعل استبدال نكليوفيلي وينتج كحول إذا استعملنا $NaOH\,(aq)$. ويحدث تفاعل حذف وينتج ألكِن إذا استعملنا $NaOH(\text{ethanol})$.

اختبر معلوماتك

5 اكتب معادلة موازنة لتفاعل بروم الإتان مع هدروكسيد الصوديوم الإتانولي.

5.14 استعمالات هالوجينات الألكانات

من النادر وجود هالوجينات الألكانات بشكل طبيعي ولكنها مهمة في الصناعة الكيميائية. تُحضّر في أغلب الأحيان مواد متوسطة لتحضير مواد أخرى. ولكن لها استعمالاتها الخاصة بها. لقد رأينا فعلاً في بداية هذا الفصل كيف أن بعض هالوجينات الألكانات مواد تخدير مهمة. مثل 2-بروم 2-كلور-1.1.1-ثلاثي فلور الإتان (هالوتان).

تستعمل هالوجينات الألكانات أيضاً كمعوقات لهب. فإدخال ذرة هالوجين في ألكان يخفض بشكل كبير قابليته للالتهاب. تصبح المادة الملتهبة أكثر أماناً إذا عولجت بمعوق لهب. إن حشوات الوسائد هي مثال المواد الملتهبة التي يمكن معالجتها بهذه الطريقة (الشكل 8.14).

تعد صناعة اللدائن استعمالاً آخر لهالوجينات الألكانات. فمتعدد فينيل كلوريد PVCواحد من اللدائن الأكثر شيوعاً. واسمه المنهجي متعدد(كلور الإتن). يحضر الموحود المسمى كلور الإتن والمستعمل في صناعة PVC من 1.2-ثنائي كلور الإتان.

إن البطانة غير اللاصقة لقدور الطبخ هي أيضاً



الشكل 8.14: وجدت بعض هالوجينات الألكانات استعمالات كمعوقات لهب.

«هالوجين بلمر». اسمه متعدد(رباعي فلور الإتن). إن قوة الرابطة $C-F$ تعني أنه يمكن استعماله في درجات حرارة عالية أثناء الطبخ بدون أن تكسر.

للحقيقة

غالباً ما تعرف البطانة غير اللاصقة لقدور الطبخ باسمها التجاري. تفلون Teflon (R). وقد وجدت هذه المادة حالياً استعمالات في شفرات النزحلق على الجليد بسبب خملها وخواص « احتكاكها المنخفض ».

كلور فلور الكربون CFCs

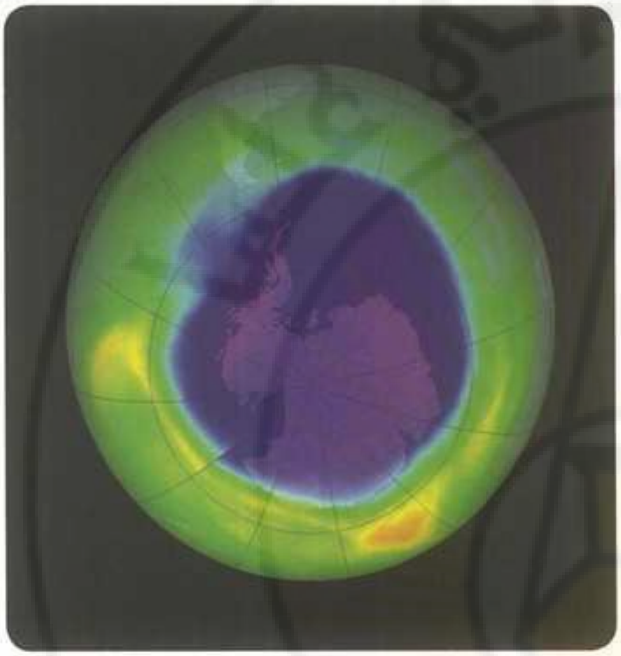
يسميها الكيميائيون كلور فلور الألكانات. وهي مركبات عضوية خاملة كيميائياً (غير تفاعلية أبداً). وغير قابلة للالتهاب وغير سامة. تجعل هذه الميزات CFCs الطيارة مفيدة كحلالة هوائية دافعة. ومذيبات. وكغاز للتبريد في البرادات. استعملت أيضاً كعامل نفخ للبلمرات مثل منعدد ستيرين المتوسع. وبعد ثنائي كلور ثنائي فلور متان مثالاً CFC المستعملة لهذا الغرض.

عندما اكتشفت هذه المركبات في الثلاثينيات من القرن التاسع عشر. لم يستطع الناس أن يروا أي سيئة لاستعمال هذه «المركبات العجيبة» الجديدة. إلا أن CFCs قد تسببت بمشكلات بيئية جدية كاستنزاف طبقة الأوزون في طبقات الجو العليا التي تحمي الأرض بامتصاص الأشعة فوق البنفسجية UV الخطرة التي تصل من الشمس.

للحقيقة

عندما حضّر الكيميائي الأمريكي توماس ميدجلي أول CFC في عام 1930. أظهر طبيعته غير السامة وغير القابلة للالتهاب لجمعية الكيمياء الأمريكية باستنشاق الغاز ملئ رئتيه ومن ثم استعماله لإطفاء لهب شمعة.

لقد تبين أن CFCs غير تفاعلية في الشروط الطبيعية. ولكنها تصبح مختلفة في طبقات الجو العليا. يمكن لـCFCs أن تبقى في الجو لحوالي مئة عام. وتنتشر إلى طبقة الستراتوسفير وهنا تبدأ المشكلة. يكسر الضوء فوق البنفسجي UV القادم من الشمس الروابط $C-Cl$ في جزيئات CFC فتتحرر ذرات الكلور شديدة التفاعلية والتي تسمى جذور الكلور الحرة. تتفاعل جذور الكلور الحرة هذه مع جزيئات الأوزون. لقد قُدّر في تعاقب التفاعلات السلسلية أن كل جذر كلور حر يستطيع أن يخرب مليون جزيئة أوزون (الشكل 9.14).



الشكل 9.14: أدى حظر استعمال CFCs إلى أن ثقب طبقة الأوزون فوق القطب الجنوبي بدأ الآن بالانكماش.

عالجت الحكومات المشكلة. وحظرت معظم الدول الصناعية استعمال CFCs. كما طور الكيميائيون مركبات جديدة مثل HFCs هدرو فلور الكربونات للبرادات. والحُلالات الهوائية. تتحطم هذه المركبات بسرعة فور تحررها في الهواء بسبب وجود الهدروجين في جزيئاتها وبالتالي لا تصل مطلقاً إلى طبقة الأوزون. ثمة حالياً إشارات على تعافي طبقة الأوزون من تأثيرات كلور فلور الألكانات. ينغلق الثقب في طبقة الأوزون بشكل بطيء جداً.

اختبر معلوماتك

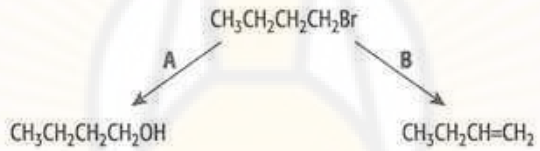
6 كيف يمكن لمثل هذه المركبات الخاملة CFCs أن تسبب تخريباً كبيراً في طبقة الأوزون؟

الخلاصة

- إذا استبدلت واحدة أو أكثر من ذرات الهالوجين بذرات الهدروجين في ألكان، يسمى المركب هالوجين الألكان.
- يود الألكانات هي الأكثر تفاعلية من بين هالوجينات الألكانات. في حين أن فلور الألكانات هي الأقل تفاعلية. ويفسر هذا حسب منحى قوة الروابط كربون- هالوجين. إن الرابطة $C-F$ هي الأقوى. في حين أن الرابطة $C-I$ هي الأضعف. ولذلك يمكن كسرها بسهولة كبرى.
- تتعرض هالوجينات الألكانات للهجوم من قبل النكليوفيلات. يحدث هذا لأن الكربون المرتبط بالهالوجين يحمل شحنة جزئية موجبة بسبب الكهرسلبية الأعلى للهالوجين. تخضع هالوجينات الألكانات لاستبدال نكليوفيلي.
- تشمل النكليوفيلات المناسبة الفلويات المائية $OH^-(aq)$، والسيانيد CN^-، والأمونيا NH_3.
- يعرف التفاعل مع أيونات OH^- (أو مع الماء) بالحلمهة ويتشكل كحول.
- تخضع هالوجينات الألكانات أيضاً لتفاعلات الحذف عند تسخينها مع هدروكسيد الصوديوم الإنانولي. مشكلة الألكينات.
- لهالوجينات الألكانات العديد من الاستعمالات بما في ذلك مواد التخدير، ومعوقات اللهب والمذيبات وخضير اللدائن.
- لقد كانت مشتقات كلور فلور الألكان مسؤولة عن إتلاف طبقة أوزون الأرض وثمة الآن مركبات بديلة خاملة، مثل فلور الألكان. ليحل في الاستعمال محل مركبات الكربون الكلورية الفلورية CFCs.

أسئلة نهاية الفصل

1. يخضع 1-بروم بوتان لتفاعلات عندما يسخن كما هو موضح بالتفاعلين AوB.



أ. اذكر الكواشف المستعملة في كل من التفاعلين AوB.

ب. كُرر التفاعل A باستعمال 1-يود بوتان بدلاً من 1-بروم بوتان. اشرح أية اختلافات ملاحظة في سرعة التفاعل.

ج. ماهو نوع التفاعل العضوي A؟

د. وضح آلية التفاعل A.

ه. كُرر التفاعل A باستعمال 2-بروم 2-متيل بروبان بدلاً من 1-بروم بوتان.

i. سم المركب العضوي المتشكل.

ii. تختلف آلية التفاعل مع 2-بروم 2-متيل بروبان عن آلية التفاعل A. صف هذا الاختلاف.

و. ما هو نوع التفاعل B؟

ز. إذا كُرر التفاعل B باستعمال 2-بروم بوتان، سم المنتج العضوي الآخر الذي يمكن أن يتشكل فضلاً عن المنتج الظاهر أعلاه.

2. استعمل بروم كلور ثنائي فلور متان في مطافئ الحريق. وقد وجد أن نواتج تفككه سامة.

أ. ارسم الصيغة المنشورة لبروم كلور ثنائي فلور متان.

ب. أُدخل CF_3CH_2F كبديل لمختلف مركبات CFCs في التبريد والحُلالات الهوائية. سم هذا المركب.

ج. ما هي المشكلة البيئية الرئيسية التي تتسبب بها مركبات CFCs؟

15 الأغوال والإسترات

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

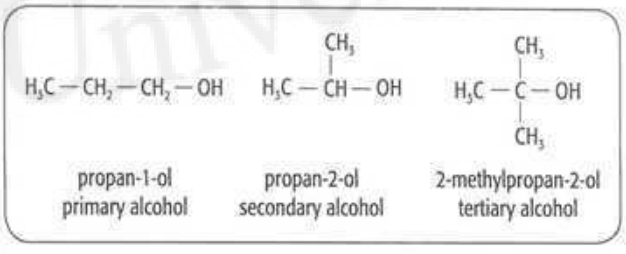
- ☐ استذكار كيمياء الأغوال، باعتماد الإيثانول مثالاً:
  - _ الاحتراق
  - _ الاستبدال لإعطاء هالوجينات الألكيل
  - _ التفاعل مع الصوديوم
  - _ الأكسدة إلى مركبات الكربونيل والأحماض الكربوكسيلية
  - _ نزع الماء للحصول على الألكنات
  - _ تشكل الإستر
- ☐ تصنيف مركبات الهدروكسي (الأغوال) إلى أغوال أولية وثانوية وثالثية
- ☐ اقتراح تفاعلات مميّزة مثلاً، الأكسدة اللطيفة
- ☐ وصف تشكل الإسترات من الحموض الكربوكسيلية، باستعمال إيثانوات الإيثيل مثالاً.
- ☐ وصف الحلمهة الحمضية والقلوية للإسترات.
- ☐ ذكر الاستخدامات التجارية الرئيسية للإسترات، مثلاً المذيبات والعطور والمنكهات.

1.15 مقدمة – الأغوال

تعد الأغوال جزيئات عضوية تحتوي مجموعة الهدروكسيل OH– . وعند إدخال مجموعة هدروكسيل واحدة في جزيئة الألكان، تكون الصيغة العامة للأغوال هي $C_nH_{2n+1}OH$. تجري تسمية الغول بإضافة المقطع «ول» إلى نهاية اسم الألكان. على سبيل المثال يسمى CH_3OH ميثانول. ومن أجل جزيئات الأغوال ذات عدد ذرات الكربون ثلاثة ويزيد، يشار إلى موضع زمرة الهدروكسيل برقم للدلالة على أي من ذرات الكربون المرتبطة بزمرة الهدروكسيل OH– . يعطي الشكل 1.15 بعض الأمثلة.

يصنف البروبان - 1 - أول على أنه **غول أولي**. تتصل ذرة الكربون المرتبطة بمجموعة OH– بذرة كربون أخرى واحدة (أو مجموعة ألكيل). اما البروبان - 2 - أول فهو **غول ثانوي** نظراً لاتصال ذرة الكربون المرتبطة بمجموعة OH– بذرتي كربون أخريين (أو زمرتي ألكيل). وعند اتصال ثلاث مجموعات ألكيل، يعدّ 2- ميثيل بروبان - 2 - أول **غولاً ثالثياً**.

تمتلك الأغوال درجات غليان أعلى من المتوقع بمقارنتها مع الجزيئات العضوية الأخرى ذات الكتل الجزيئية النسبية المماثلة، حتى الميثانول ذو الكتلة المولية الأصغرية، هو سائل في درجة حرارة الغرفة. يحدث هذا نظراً للارتباط الهدروجيني بين جزيئات الغول (انظر الصفحة 66). يفسّر الارتباط الهدروجيني كذلك سبب التمازج الجيد لجزيئات الغول الأدنى مع الماء.



الشكل 1.15 لاحظ أن الترقيم لإظهار موقع مجموعة OH– في الغول يبدأ من نهاية الجزيء الذي يعطي العدد الأصغر.

اختبر معلوماتك

1

a. اشرح كيف تنشأ الروابط الهدروجينية:

i) بين جزيئات الإيثانول

ii) بين جزيئات الإيثانول وجزيئات الماء

b. يمتزج الإيثانول مع الماء بكل النسب، ولكن الهكسان - 1 - أول هو أقل تمازجاً مع الماء. علل ذلك؟

2.15 تفاعلات الأغوال

1 الاحتراق

تتفاعل الأغوال مع الأكسجين لدى اشتعالها في الهواء، وتكون نواتج الاحتراق الكامل ثنائي أكسيد الكربون والماء. مثلاً، يحترق الإيثانول بوجود الهواء بوفرة ويعطي لهباً أزرقاً صافياً.

غول + أكسجين ← ثنائي أكسيد الكربون + ماء

$$\underset{\text{ethanol}}{C_2H_5OH} + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

يمتلك بلد مثل البرازيل كميات محدودة من احتياطيات النفط، ولكنه قادر على زراعة كميات كبيرة من قصب السكر، والتي يمكن تخميرها لإنتاج الإيثانول (الشكلان 2.15 و 3.15). بالإضافة إلى الحفاظ على الإمدادات المتناقصة في العالم من النفط الخام، لقصب السكر ميزة امتصاص ثنائي أكسيد الكربون، لدى نموه. ومع أنّ CO_2 يعود بالنتيجة إلى الغلاف الجوي أثناء التخمير وعند احتراق الإيثانول. يوصف **الوقود الحيوي** مثل الإيثانول بأنه «معدّل الكربون». بالمحصلة، هو لا يزيد من غازات الدفيئة في الهواء (نظرياً)، حتى لو أخذنا بالاعتبار غاز CO_2 الناتج في زراعة قصب السكر وحصاده ونقله ومعالجته. فإن استعمال «الإيثانول الحيوي» كوقود لا يزال أفضل بكثير للبيئة من البنزين أو الديزل الآتي من النفط الخام.



الشكل 2.15 الوقود المسمى "gasohol" هو مزيج من الإيثانول والبنزين.



اختبر معلوماتك

2.

a اكتب معادلة التفاعل الموازنة للاحتراق الكامل لـ:

i) بروبانول - 1 - أول.

ii) بوتان - 1 - أول.

b يمكن للغلوكوز أن يتخمر بوجود الخميرة ضمن شروط لا هوائية. سم نواتج التفاعل.

للحقيقة

يستعمل الإيثانول مادة مذيبة ووقوداً. يستعمل غالباً «مشروباً روحياً». ويحتوي على حوالي 90٪ من الإيثانول. مثلاً، يمكننا تنظيف الدهانات الزيتية من على فراشي الدهان باستعمال هذا المذيب. يعود اسم «مُبتتل» للإضافة التقليدية للمتانول إليها. لجعل الإيثانول غير صالح للشروب. هذا يعني أن المشروبات الروحية المُبتلة لا تخضع لضريبة المشروبات الغولية. وهي بالتالي أرخص بكثير. للأسف، يقوم بعض مدمني الكحول الذين لا يستطيعون مقاومة المشروبات الغولية بتناول الكحولات المُبتلة، والتي يمكن أن تؤدي إلى العمى والموت في نهاية المطاف. في الوقت الحاضر يقوم مصنعو المشروبات الروحية المُبتلة بإضافة مواد أقل سمية إلى الإيثانول ولكنها ذات مذاق سيء (مواد مسببة للتقيؤ).

2 الاستبدال لتكوين هالوجين الألكيل

في تفاعل الاستبدال هذا، تستبدل ذرة هالوجين بالزمرة $-OH$ في الغول لينتج هالوجين الألكيل. تحمل ذرة الكربون المرتبطة بزمرة الهدروكسيل شحنة جزئية موجبة (لأن الأكسجين هو أكثر كهرسلبية من الكربون)، مما يجعلها عرضة لهجوم نكلوفيلي. يجري الهجوم الابتدائي على الغول من قبل ذرة هالوجين (من هاليد الهدروجين)، ذات شحنة جزئية سالبة:

غول + هاليد الهدروجين ← هالوجين ألكان + ماء

مثلاً:

$$\underset{\text{ethanol}}{CH_3CH_2OH} + HCl \rightarrow \underset{\text{chloroethane}}{CH_3CH_2Cl} + H_2O$$

يحضر غاز كلوريد الهدروجين الجاف اللازم لهذا التفاعل «في الموقع» "*in situ*". يستعمل كلوريد الصوديوم وحمض الكبريت المركز لهذه الغاية:

$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl$$

يُسخن الغول تحت التقطير المرتد مع المواد الداخلة في التفاعل لتكوين هالوجين الألكيل (انظر الجهاز في الصفحة 217). يمكن أن يقطر بعد ذلك من مزيج التفاعل. ويجمع كقطرات زيتية تحت الماء (انظر للشكل 4.15)

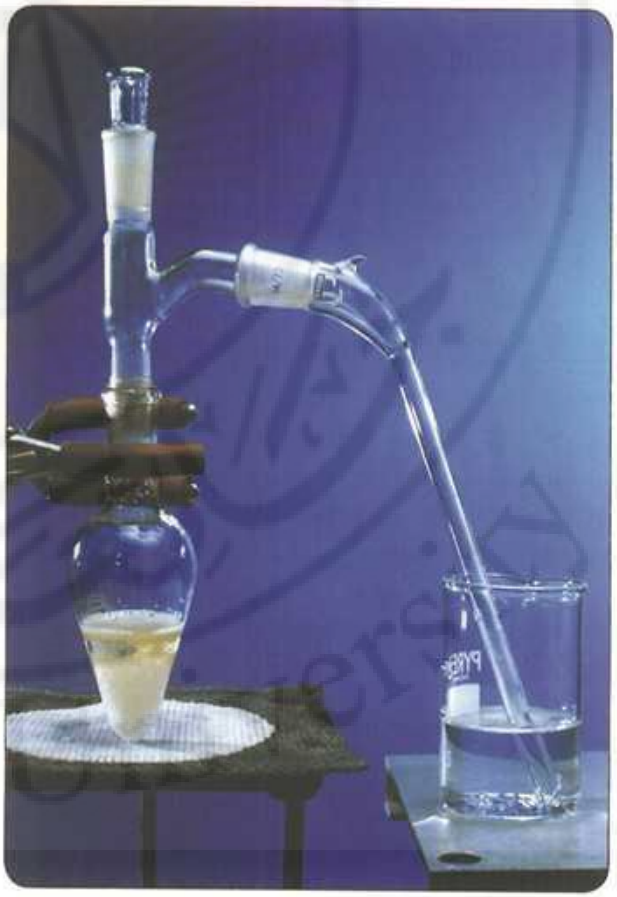
يستعمل أكسيد ثنائي كلوريد الكبريت $SOCl_2$ أيضاً لإدخال ذرة كلور إلى جزيء الغول:

$$C_2H_5OH + SOCl_2 \rightarrow C_2H_5Cl + HCl + SO_2$$

لاحظ أن كلا ناتجي التفاعل الثانويين (HCl و SO_2) هما غازان. يؤدي ذلك لانطلاقهما مخلفين هالوجين الألكان.

يمكننا كذلك استعمال هاليدات الفسفور مصدراً لذرات الهالوجين اللازمة لتفاعل الاستبدال. مثلاً استعمال خماسي كلور الفسفور الصلب PCl_5 للحصول على كلور الألكان:

$$C_2H_5OH + PCl_5 \xrightarrow{\text{room temperature}} C_2H_5Cl + HCl + POCl_3$$



الشكل 4.15: بروم الإيثان وهو يقطّر عقب التفاعل بين الإيثانول وبروميد الهدروجين. المادة الصلبة البيضاء الواضحة في الحوجلة هي بروميد الصوديوم (بشكل بلورات). يتفاعل بروميد الصوديوم مع حمض الكبريت المركز ليعطي بروميد الهدروجين اللازم للتفاعل.

يستعمل محرر غاز كلوريد الهدروجين الحمضي من هذا التفاعل اختباراً لزمرة الهدروكسيل. إذ يشكل غاز HCl أبخرة بيضاء يمكن ملاحظتها.

يمكن أن يستعمل كذلك كلوريد الفسفور الثلاثي في هلجنة الغول. ولكن هذا التفاعل لا يتطلب تسخيناً.

من أجل بروم الألكان ويود الألكان. نقوم بإنتاج هاليد الفسفور الثلاثي (PBr_3 و PI_3) «في الموقع» *in-situ* باستعمال الفسفور الأحمر والبروم أو اليود. تسخن هذه مع الغول. مثلاً:

$$3C_2H_5OH + PI_3 \rightarrow \underset{\text{iodoethane}}{3C_2H_5I} + H_3PO_3$$

اختبر معلوماتك

3. a. اكتب المعادلة الموازنة لتفاعل الإيثانول وبروميد الهدروجين.

b. ما هي الكواشف المستعملة والشروط المطبقة في هذا التفاعل؟

c. ماذا ندعو هذا النوع من التفاعل؟

3 التفاعل مع معدن (فلز) الصوديوم

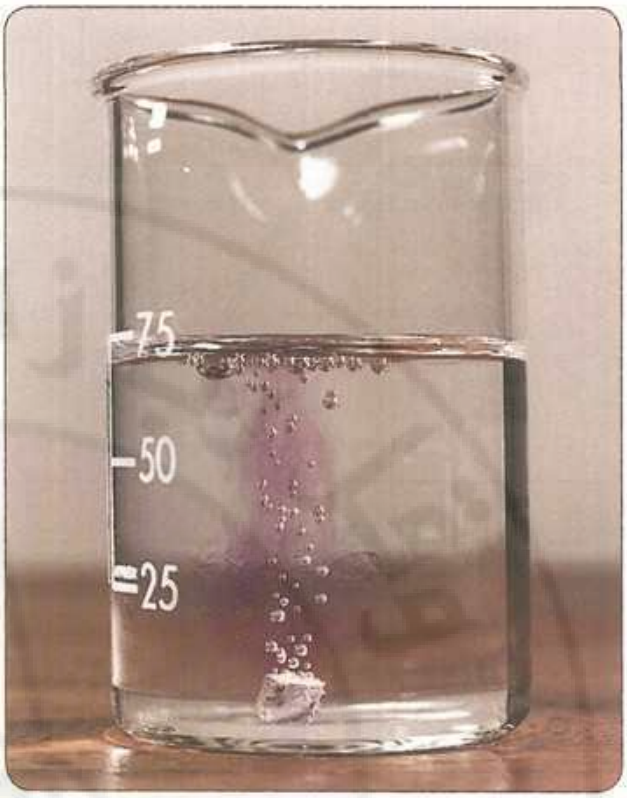
في التفاعل مع هاليدات الهدروجين. تتكسر الرابطة C-O في الغول. ومع ذلك. في بعض التفاعلات الأخرى تتكسر الرابطة O-H في الغول بوجود معدن الصوديوم حسب التفاعل التالي:

$$\underset{\text{ethanol}}{C_2H_5OH} + \underset{\text{sodium}}{Na} \rightarrow \underset{\text{sodium ethoxide}}{C_2H_5O^-Na^+} + \underset{\text{hydrogen}}{H_2}$$

يماثل هذا التفاعل ذلك بين الصوديوم والماء. لكنه أقل عنفاً. ينتج غاز الهدروجين في كلتا الحالين. ويتشكل مركب أيوني قلوي. في التفاعل مع الإيثانول تنتج مادة صلبة بلورية. بعد تبخير الزائد من الإيثانول. تدعى إتوكسيد الصوديوم. تتفاعل الأغوال الأخرى بطريقة مماثلة مع الصوديوم. مثلاً. ينتج البروبان- 1- أول مركب بروبوكسيد الصوديوم بالإضافة إلى غاز الهدروجين. وبشكل عام:

غول + صوديوم ← ألكوكسيد الصوديوم + هدروجين

ويلاحظ تناقص التفاعل عنفاً مع ازدياد طول السلسلة الهدروكربونية.



الشكل 5.15: تفاعل الصوديوم مع الإثانول. اللون الوردي ناتج عن مشعر الفينول فتالين الذي أضيف إلى الإثانول. لإظهار الطبيعة القلوية لإثوكسيد الصوديوم المتشكل.

اختبر معلوماتك

4. يتفاعل الليثيوم مع الأغوال بطريقة مشابهة للصوديوم. تسقط قطعة من معدن الليثيوم على زجاجة ساعة تحتوي على البروبان - 1 - أول.

a. ماذا ستلاحظ؟

b. سم نواتج التفاعل؟

c. ما هو الفرق الذي تتوقع أن تلاحظه عند استعمال الصوديوم بدلاً عن الليثيوم في هذا التفاعل؟

4 تفاعل الأسترة

تفاعل آخر ينطوي على كسر الرابطة O-H في الغول هو **الأسترة**. بمعنى إنتاج الاسترات. يجري تفاعل الأسترة عادة بين الغول والحمض الكربوكسيلي. حسب المعادلة العامة:

$$\text{carboxylic acid} + \text{alcohol} \overset{\text{acid catalyst}}{\rightleftharpoons} \text{ester} + \text{water}$$

حتى يحدث هذا التفاعل ، يسخن الحمض الكربوكسيلي والغول

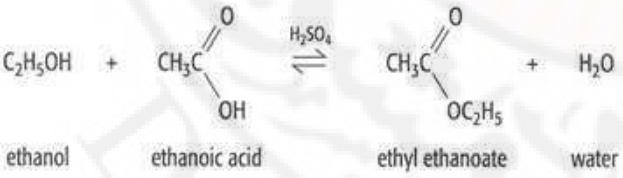


الشكل 6.15: تسهم الإسترات في مزيج المواد المعقد التي تركب منها العطور.

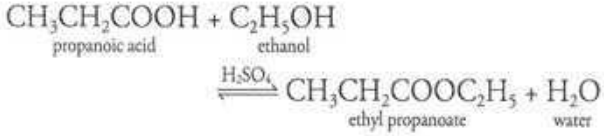
بأنه عكوس. لذلك يمكن أن ينشأ توازن بين جميع المواد الداخلة والناتجة عن التفاعل في المعادلة العامة أعلاه.

تشكل الإسترات روائح حلوة شبيهة برائحة الفواكه. توجد بشكل طبيعي في الفواكه ونستخدمها في المنكهات الاصطناعية والعطور (الشكل 6.15). كما أنها تستخدم كمادة مذيبة. كما في مزيل طلاء الأظافر.

فيما يلي مثال على تفاعل الأسترة:

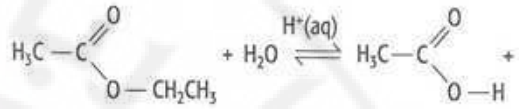


تدعى الإسترات المتشكلة إثانوات الإثيل. ما هو الإستر المتشكل إذا تفاعل الإثانول مع حمض بروبانويك؟ هل سيكون إثانوات البروبيل أم بروبانوات الإثيل؟ «الجواب هو بروبانوات الإثيل. وذلك لأن الجزء الأول من اسم الإستر يأتي من الغول. وفي هذه الحال يعطي الإثانول. «إثيل .. «. ويأتي الجزء الثاني من الحمض الكربوكسيلي. وهو هنا حمض بروبانويك. فيعطي «بروبانوات ..» . مما يجعل الإستر هو بروبانوات الإثيل:

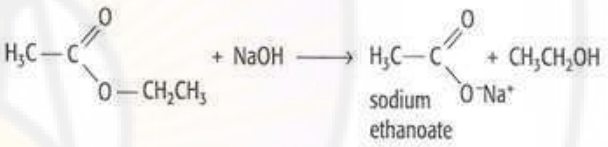


تتحلمه الإسترات بالتسخين تحت التقطير المرتد مع حمض أو أساس.

يعكس التقطير المرتد مع الحمض بكل بساطة جهة تفاعل تحضير الإستر من الغول والحمض الكربوكسيلي. يقوم الحمض بحفز التفاعل. وهو تفاعل عكوس ويشكل مزيجاً متوازناً. في الحلمهة الحمضية. هناك دائماً المواد المتفاعلة والمنتجات موجودة بعد التفاعل. تمثل الحلمهة الحمضية لإيثانوات الإيثيل بالمعادلة:



اما عندما يحلمه الإستر بالتقطير المرتد مع القلويات (أساس ذواب). مثل هدروكسيد الصوديوم المائي. فإنه يتحلمه بالكامل. خلافاً للحلمهة الحمضية . هذا التفاعل ليس عكوساً. يتشكل الغول وملح الصوديوم للحمض. تمثل الحلمهة القلوية للإستر بالمعادلة:



اختبر معلوماتك

5

a. سم الإستر المتشكل في كل من التفاعلات التالية:

i) بوتان - 1 - أول + حمض الإيثانويك

ii) البوتانول + حمض الهكسانويك

iii) بنتان - 1 - أول + حمض المتانويك

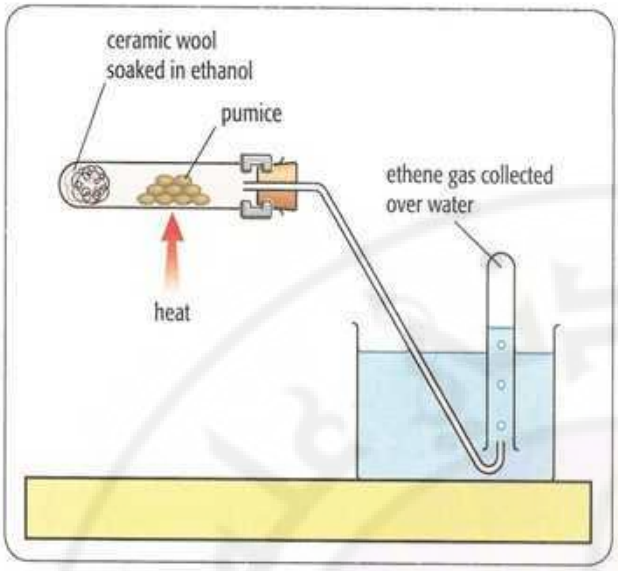
b. اكتب الصيغة البنيوية لكل إستر متشكل في الجزء a

5- نزع الماء (البلمهة)

يمكن أن يخضع الغول أيضاً لتفاعل حذف. يفقد فيه الماء. وتتشكل ألكنات. نظراً لأن الجزيء الصغير المنزوع من جزيء الغول هو H_2O. يدعى هذا التفاعل أيضاً (بلمهة).

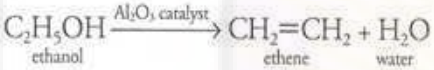
غول $\xrightarrow{\text{حفاز}}$ ألكن + ماء

يحدث التفاعل عندما يمرر بخار الغول فوق حفاز ساخن من مسحوق أكسيد الألمنيوم. يمكن كذلك باستعمال قطع من وعاء مسامي أو



الشكل 7.15 نزع الماء من الإيثانول لإنتاج الإثن

خفَّان حفز التفاعل. مثلاً:



يظهر الشكل 7.15 كيف يجمع غاز الإثن المتشكل

اختبر معلوماتك

6

يمكن ان يستعمل كذلك حمض الكبريت أو حمض الفوسفور المركزان لحفز نزع ماء الغول. يسخن الغول والحمض المركز إلى حوالي 170 درجة مئوية. لا يتغير الحمض المركز كيميائياً أثناء التفاعل.

a اكتب المعادلة التي تظهر نزع ماء الإيثانول باستعمال حمض الكبريت المركز.

b إذا استعمل البروبان - 1- أول بدلاً من الإيثانول. سم المركب العضوي المتشكل.

6- الأكسدة

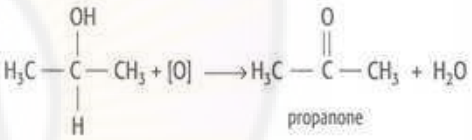
رأينا في الصفحة 223 كيف يمكن تصنيف الأغوال إلى أولية وثانوية وثالثية. بالنسبة لكثير من التفاعلات لا يغير صنف الغول

عندما يتأكسد الغول، نحصل على نواتج مختلفة تبعاً للأغوال المستعملة هل هي أولية ام ثانوية أم ثالثية.

يتأكسد الغول بمحلول ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI) $K_2Cr_2O_7$ المحمضة بحمض الكبريت الممدد. تُكسب أيونات الكرومات (VI) المحلول اللون البرتقالي. وعندما تتفاعل أيونات ثنائي الكرومات (VI) كعميل مؤكسد، تتحول إلى أيونات الكروم (III)، التي تشكل محلولاً أخضر اللون. يحتاج مزيج التفاعل إلى التسخين قبل أن تحدث الأكسدة.

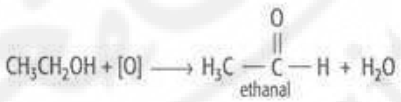
يمكن أن يستعمل الناتج المتشكل عن أكسدة الغول للتمييز بين الأغوال الأولية والثانوية والثالثية. في الصفحة 235 يمكنك معرفة المزيد عن الاختبارات الكيميائية للنواتج.

- مع الأغوال الثالثية، لا يحدث أي تفاعل في هذه الشروط اللطيفة نسبياً. يبقى مزيج الغول الثالثي مع حمض الكبريت الممدد ومحلول ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI) برتقالياً لدى التسخين.
- يتأكسد الغول الثانوي، مثلاً البروبان - 2 - أول، لتكوين كيتون. في هذه الحالة ينتج بروبانون ويكون مزيج التفاعل ذا لون أخضر:

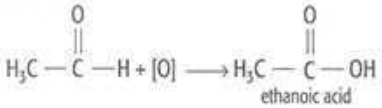


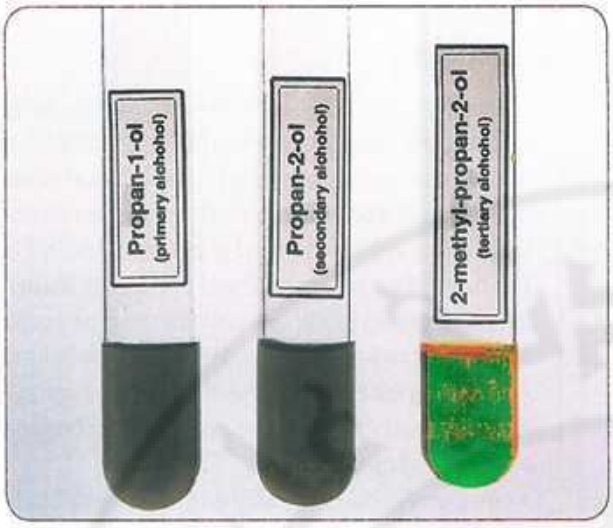
تستعمل معادلات الأكسدة هذه الرمز $[O]$ لإظهار الأكسجين الآتي من العميل المؤكسد. لقد جرى التعرف على هذا النوع من المعادلات المبسطة في تفاعلات الأكسدة في الصفحة 197.

- مع الغول الأولي، مثلاً الإيثانول، يتأكسد الغول إلى ألدهيد. يتأكسد الإيثانول إلى إيثانال:



يمكن أن تستمر أكسدة الإيثانال الناتج فتعطي حمض إيثانويك. يجري ذلك في التقطير المرتد مع زيادة من ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI) المحمضة:





الشكل 8.15: قبل التسخين مع الغول، يحوي كل أنبوب على محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI) المحمض ذي اللون البرتقالي. بعد التسخين، ترجع أيونات ثنائي كرومات (VI) البرتقالية إلى أيونات الكروم (III) الخضراء بالأغوال الأولية والثانوية. يدل هذا على أن كلاً من الأغوال الأولية والثانوية قد تأكسدت، خلافاً للغول الثالثي 2- متيل - بروبان -

إذا أعطيت مجهولاً بثلاثة أغوال ، أولي وثانوي وثالثي، يسهل تمييز الغول الثالثي.

يبين الشكل 8.15 نتائج تسخين كل صنف من الغول مع ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI) المحمضة.

اختبر معلوماتك

7

يمكن أن يتأكسد البروبان - 1 - أول إلى البروبانال CH_3CH_2CHO ومن ثم إلى حمض بروبانويك CH_3CH_2COOH

a. ما هي الكواشف والشروط اللازمة لأكسدة البروبان - 1 - أول إلى البروبانال؟

b. اكتب المعادلة الكيميائية الموازنة لهذه الأكسدة. أظهر الأكسجين الآتي من العميل المؤكسد بالشكل $[O]$.

c. ما هي الكواشف والشروط اللازمة لأكسدة البروبان - 1 - أول إلى حمض البروبانويك؟

d. اكتب المعادلة الكيميائية الموازنة لهذه الأكسدة. أظهر الأكسجين الآتي من العميل المؤكسد بالشكل $[O]$.

الخلاصة

- يعطي الاحتراق الكامل للغول ثنائي أكسيد الكربون والماء.
- يحدث تفاعل استبدال نكلوفيلي بين الغول وهاليدات الهدروجين لتكوين هالوجينات الألكانات.
- يتفاعل الغول مع معدن الصوديوم معطياً ألكوكسيد الصوديوم وغاز الهدروجين.
- يتفاعل الغول مع الحموض الكربوكسيلية، بوجود حفاز حمضي قوي، مكوناً إستر وماء.
- يمكن حلمهة الإسترات بحمض أو بأساس. الحلمهة الحمضية هي تفاعل عكوس، بينما الحلمهة القلوية هي تفاعل لا عكوس.
- ينتج حذف الماء من الغول ألكن. والتفاعل هو تفاعل نزع ماء. يمكن إجراء نزع الماء بتمرير بخار الغول فوق الخفّان المسامي المسخن أو على حفاز من أكسيد الألمنيوم.
- يمكن أن يتأكسد الغول الأولي إلى ألدهيد بسخين الغول بلطف مع ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI) المحمضة (وتقطير الألدهيد الناتج أول بأول).
- يمكن أن تستمر أكسدة الغول الأولي وإعطاء حمض كربوكسيلي بالتقطير المرتد للغول مع زيادة من ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI) المحمضة.
- يمكن أن يتأكسد الغول الثانوي إلى كيتون بتسخينه مع ثنائي كرومات البوتاسيوم المحمضة (VI).
- يتغير لون ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI) المحمضة من البرتقالي إلى اللون الأخضر عندما يتأكسد الغول الأولي أو الثانوي بها.
- لا يمكن أكسدة الأغوال الثالثية بالتقطير المرتد مع ثنائي كرومات البوتاسيوم(VI) المحمضة.

أسئلة نهاية الفصل

1. البنتان - 2- أول، البوتان - 1 - أول ، 2 - متيل بروبان - 2 - أول هي أغوال.
   أ. بين لكل منها:
      i) الصيغة الجزيئية molecular formula
      ii) الصيغة البنيوية structural formula
      iii) الصيغة المنشورة displayed formula
      iv) الصيغة الهيكلية skeletal formula
      v) هل هو غول أولي أم ثانوي أم ثالثي؟
   ب. اذكر الصيغة العامة المستخدمة لتمثيل الكحولات (الأغوال).
   ج. اثنان من الأغوال أعلاه هما مصاوغان الواحد للآخر. عينهما وبين نوع تصاوغهما.
   د. سم الغول ذا الصيغة البنيوية $CH_3CH_2COH(CH_3)_2$

2. اكتب المعادلة الكيميائية الموازنة للعمليات التالية، باستعمال الصيغ البنيوية أو المنشورة لجميع المواد العضوية:
   أ. إنتاج الإتانول باستعمال الإتن كمادة بدائية للتفاعل
   ب. الاحتراق الكامل للإتانول بالأكسجين
   ج. نزع الماء من البوتان - 1 - أول عند تمريره على Al_2O_3 الساخن. اكتب ثلاث معادلات، واحدة لكل من النواتج الثلاثة الممكنة
   د. تفاعل حمض الإتانويك مع الإتانول. سم الحفاز المستعمل، ونوع التفاعل والنواتج

3. يمكن أن تؤكسد الأغوال الأولية والثانوية بالتسخين مع مزيج من ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI) وحمض الكبريت الممدد.

• يمكن أن يؤكسد الغول الأولي إلى ناجين مختلفين. تبعاً للشروط المطبقة.

• يشكل الغول الثانوي ناجاً وحيداً عند أكسدته.

• لا يمكن أكسدة الغول الثالثي.

أ. ما هي صيغة ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI)؟

ب. مستعملاً مثالاً غولاً أولياً من اختيارك:

i) اذكر الصيغة المنشورة لناجي الأكسدة الممكنين.

ii) عين الشروط التجريبية المطلوبة لإعطاء كل ناج.

iii) عين أي من أقران السلاسل يتبع لها كل ناج.

iv) اكتب المعادلة الكيميائية الموازنة لكل تفاعل. استعمل الاصطلاح [O] للدلالة على العميل المؤكسد.

ج. مستعملاً مثالاً غولاً ثانوياً من اختيارك:

i) اذكر الصيغة المنشورة لناج الأكسدة.

ii) عين أياً من أقران السلاسل يتبع لها الناج.

iii) اكتب المعادلة الكيميائية الموازنة للتفاعل. استعمل الاصطلاح [O] للدلالة على العميل المؤكسد.

د. لماذا تقاوم الأغوال الثالثية عملية الأكسدة؟

16 المركبات الكربونيلية

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- وصف:
  - _ تشكل الألدهيدات والكيتونات من الأغوال الأولية والثانوية على التوالي باستعمال محلول حمضي من ثنائي كرومات. $Cr_2O_7^{2-}/H^+$.
  - _ إرجاع الألدهيدات والكيتونات باستعمال $NaBH_4$.
- وصف آلية تفاعل الإضافة النكلوفيلية لسيانيد الهدروجين مع الألدهيدات والكيتونات.
- وصف استعمال 2,4 - ثنائي نترو فينيل هيدرازين (DNPH 2,4) كاشفاً في خري وجود مركبات الكربونيل.
- استنتاج طبيعة مركب كربونيل مجهول (ألدهيد أو كيتون) من نتائج الاختبارات البسيطة (باستعمال كاشف تولانز وفهلنغ. سهولة الأكسدة).
- وصف تشكل الحموض الكربوكسيلية من الأغوال والألدهيدات والنتريلات.
- وصف تفاعلات الحموض الكربوكسيلية في تشكيل:
  - _ الأملاح
  - _ الإسترات (انظر الفصل 15)

1.16 مقدمة – الألدهيدات والكيتونات

تعرفت على الألدهيدات والكيتونات في الفصل 15، وهما الصنفان الرئيسيان للمركبات الكربونيلة. تذكر أنه:

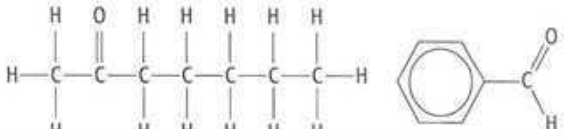
- يمكن تشكل الألدهيدات من أكسدة الأغوال الأولية.
- يمكن تشكل الكيتونات من أكسدة الأغوال الثانوية (انظر الصفحة 228).

ترتبط ذرة الكربون في الألدهيدات في مجموعة الكربونيل، بذرة كربون وذرة هدروجين. بعبارة أخرى، تتوضع مجموعة الكربونيل في نهاية سلسلة كربونية. تتصل مجموعة الكربونيل في الكيتونات بذرتي كربون أخريين. يعطي الجدولان 1.16 و 2.16 أمثلة بدءاً من سلاسل هذه الأقران.





الشكل 1.16: الهبتان 2 - أون هو كيتون مسؤول عن رائحة الجبن الأزرق. البنزالدهيد هو ألدهيد يسهم في نكهة العديد من الفواكه



للحقيقة

لمركبات الكربونيل العطرية روائح مميزة جداً شبيهة برائحة اللوز. يستعمل البنزالدهيد في صناعة عطر اللوز، وهو أحد المنكهات في بعض أنواع الكعك والحلويات. يشكل البنزالدهيد كذلك أحد مكونات المزائج التي تؤلف روائح العديد من الفواكه ونكهاتها مثل المانجو والكرز والمشمش والخوخ والدراق.

Name	Structural formula
methanal	$HCHO$
ethanal	CH_3CHO
propanal	CH_3CH_2CHO
butanal	$CH_3CH_2CH_2CHO$
pentanal	$CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$

الجدول 1.16: تشتق أسماء الألدهيدات من اسم الألكان المكافئ مع إضافة المقطع «ال» لنهاية اسم الألكان. لاحظ أنه ليس هناك حاجة للترقيم عند تسمية الألدهيدات نظراً لأن مجموعة الكربونيل هي دائماً في نهاية السلسلة الكربونية.

Name	Structural formula
propanone	CH_3COCH_3
butanone	$CH_3COCH_2CH_3$
pentan-2-one	$CH_3COCH_2CH_2CH_3$
pentan-3-one	$CH_3CH_2COCH_2CH_3$

الجدول 2.16: تسمى الكيتونات بإضافة المقطع «ون» إلى نهاية اسم الألكان المكافئ؛ إلا أنه في جزيئات الكيتون الأكبر من البوتانون لا بد من الإشارة إلى موقع مجموعة الكربونيل.

اختبر معلوماتك

1

a. سم المركبات التالية:

i $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CHO$

ii $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2COCH_3$

b. ارسم الصيغة المنشورة لـ:

i) متانال

ii) بروبانال

iii) بنتان - 3 - أون.

c) ارسم الصيغة الهيكلية للمركبات في السؤال (a).

2.16 تحضير الألدهيدات والكيتونات

1 أكسدة غول أولي

المعادلة العامة لتفاعل تحضير ألدهيد من غول أولي هي:

غول أولي + أكسجين من عميل مؤكسد ← ألدهيد + ماء

مثلاً:

$$\underset{\text{propan-1-ol}}{CH_3CH_2CH_2OH} + [O] \rightarrow \underset{\text{propanal}}{CH_3CH_2CHO} + H_2O$$

العميل المؤكسد المستعمل هو محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI)، ذو اللون البرتقالي، المحمض بحمض الكبريت الممدد. لتحضير الألدهيد، يسخن الغول الأولي بلطف مع محلول ثنائي الكرومات المحمض. يتغير لون مزيج التفاعل إلى اللون الأخضر بسبب إرجاع أيونات ثنائي الكرومات البرتقالية $Cr_2O_7^{2-}(aq)$ إلى أيونات $Cr^{3+}(aq)$. يضاف العميل المؤكسد قطرة فقطرة إلى الغول الساخن. وللألدهيد الناتج درجة غليان أقل من الغول. يجب تقطير الألدهيد عند تشكله أولاً بأول من مزيج التفاعل. يظهر الشكل 2.16 تشكل الإيثانال.

إذا لم يقطر الإيثانال المتشكل فوراً، ولدى خضوعه للمزيد من التسخين بوجود محلول ثنائي الكرومات المحمض، فإنه سوف يتأكسد إلى حمض الإيثانويك.

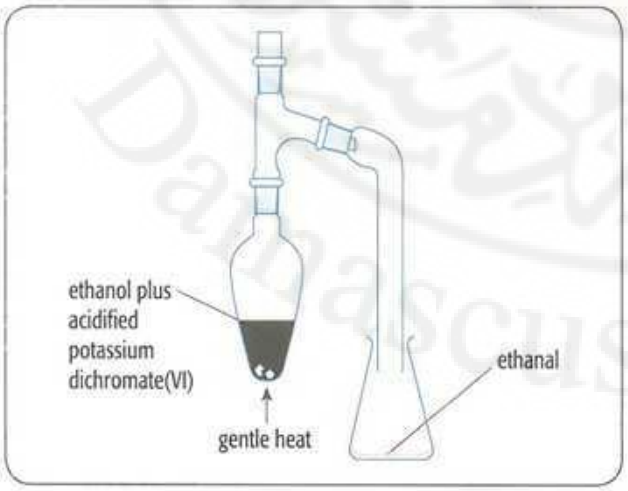
2 أكسدة غول ثانوي

المعادلة العامة لتفاعل تحضير كيتون هي:

غول ثانوي + أكسجين من عميل مؤكسد ← كيتون + ماء

مثلاً:

$$\underset{\text{propan-2-ol}}{CH_3CH(OH)CH_3} + [O] \rightarrow \underset{\text{propanone}}{CH_3COCH_3} + H_2O$$



الشكل 2.16: تقطير ألدهيد الإيثانال المتشكل وتجميعه في الأكسدة الخفيفة للغول الأولي الإيثانول. للإيثانال المائي المتشكل رائحة تشبه التفاح العفن.

يستعمل أيضاً محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI) المحمضة بحمض الكبريت الممدد عميلاً مؤكسداً. يجب أن يسخن العميل المؤكسد مع الغول الثانوي لإنتاج كيتون. لا يخضع الكيتون المتشكل لمزيد من التأكسد، حتى لو أخضعنا مزيج التفاعل للتقطير المرتد. وأضفنا مزيداً من العميل المؤكسد. ولذلك لا نحتاج لتقطير الكيتون الناتج مباشرة.

اختبر معلوماتك

2

.a

i) اكتب المعادلة الموازنة لأكسدة الإيثانول إلى إيثانال . باستعمال $[O]$ لتمثيل ذرة الأكسجين الآتي من العميل المؤكسد.

ii) اذكر التفاصيل العملية لشرح كيفية استعمال التفاعل الموصوف في السؤال الأول لتحضير عينة من الإيثانال وجمعها.

.b

i) اكتب معادلة موازنة لأكسدة البوتان - 2 - أول إلى بوتانون، باستعمال $[O]$ لتمثيل ذرة الأكسجين من العميل المؤكسد.

ii) ماذا تلاحظ في حوجلة التفاعل إذا كان العميل المؤكسد المستعمل في السؤال السابق هو محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI)، المحمضة بحمض الكبريت الممدد. وسخنا مزيج التفاعل؟

3.16 إرجاع الألدهيدات والكيتونات

الإرجاع الكيميائي لألدهيد أو كيتون ينتج غولاً.

ألدهيد + عميل مرجع ← غول أولي
كيتون + عميل مرجع ← غول ثانوي

العميل المرجع هو عادة رباعي هدريد بورات الصوديوم، $NaBH_4$. يسخن الألدهيد أو الكيتون مع محلول مائي من رباعي هدريد بورات الصوديوم في تفاعل الإرجاع. بالطريقة نفسها التي استعملنا بها الرمز $[O]$ في معادلات الأكسدة العضوية. نستعمل الرمز $[H]$ في معادلات الإرجاع. يمثل $[H]$ ذرة الهدروجين من العميل المرجع. انظر إلى الأمثلة التالية:

$$\underset{\text{ethanal}}{CH_3CHO} + 2[H] \rightarrow \underset{\text{ethanol}}{CH_3CH_2OH}$$

$$\underset{\text{propanone}}{CH_3COCH_3} + 2[H] \rightarrow \underset{\text{propan-2-ol}}{CH_3CH(OH)CH_3}$$

يمكن عد تفاعل الإرجاع أنه تفاعل **إضافة نكلوفيلية**، النكلوفيل فيه هو أيون .

اختبر معلوماتك

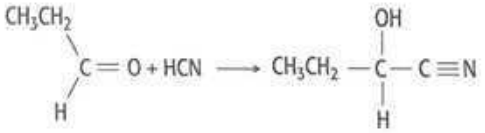
3.

a. اكتب معادلة موازنة للتفاعل الذي يحدث عند تسخين البروبانال ومحلول رباعي هدريد بورات الصوديوم، باستعمال الرمز لتمثيل ذرة هدروجين الآتي من العميل المرجع.

b. سم الناتج المتشكل في تفاعل الإرجاع إذا سخن البنتان- 3- أون ومحلول رباعي هدريد بورات الصوديوم.

4.16 الإضافة النكليوفيلية مع HCN

اشتملت تفاعلات الإضافة التي صادفنا إلى الآن إضافة إلكتروفيلية عبر الربطة C = C في جزيئات الألكن (انظر الصفحة 207). تخضع كل من الألدهيدات والكيتونات لتفاعلات الإضافة بسيانيد الهدروجين، HCN. في هذه الحال، يجري إضافة HCN عبر الرابطة C = O. غير أن الهجوم يحدث بنكلوفيل، وليس بإلكتروفيل. يمكن أن نوضح هذا باستعمال تفاعل إضافة HCN مع البروبانال. يجري توليد HCN في حوجلة التفاعل بتفاعل سيانيد البوتاسيوم، KCN مع حمض الكبريت الممدد.



لاحظ أن ذرة الكربون قد أضيفت إلى جزيئة البروبانال. هذا التفاعل مفيد في كيمياء الاصطناع نظراً لأنه يزيد في طول السلسلة الهدروكربونية بمقدار ذرة كربون واحدة. يمكن لمجموعة النتريل ($-C \equiv N$) المضافة أن تتحلمه بسهولة إلى حمض كربوكسيلي أو أن ترجع إلى أمين. ويمكن إجراء الحلمهة بالتقطيرالمرتد مع حمض كلور الماء الممدد:

$$-CN + H^+ + 2H_2O \rightarrow -COOH + NH_4^+$$

ويمكن إجراء إرجاع زمرة النتريل إلى أمين باستعمال الصوديوم والإيثانول:

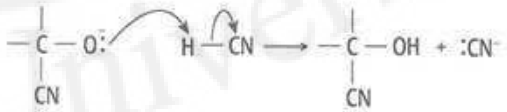
$$-CN + 4[H] \rightarrow -CH_2NH_2$$

آلية الإضافة النكليوفيلية

تستقطب مجموعة الكربونيل، C=O، في الألدهيدات والكيتونات بسبب الكهرسلبية العالية لذرة الأكسجين. تكون الإلكترونات في الرابطة C=O أقرب إلى ذرة الأكسجين، مما يمنحها شحنة جزئية سالبة. ويخلف ذرة الكربون بشحنة جزئية موجبة. يجعل هذا ذرة الكربون عرضة لهجوم من نكلوفيل. مثلاً، أيون السيانيد CN^-



يكون المركب الوسطي المشحون سلبياً المتشكل في الخطوة الأولى من الآلية شديد التفاعلية. سرعان ما يتفاعل مع أيون H^+ (من HCN أو من حمض ممدد أو من الماء الموجود في مزيج التفاعل) مكوناً هدروكسي نتريل. مثلاً:



للحقيقة

سيانيد الهدروجين سام جداً، وهو غاز عديم اللون، وذو

اختبر معلوماتك

4.

a. سم الناخ العضوي الذي سيتشكل في الإضافة النكلوفيلية لـ HCN إلى:

i) الإيثانال

ii) البروبانون

b. استعمل المخططات والأسهم المنحنية لوصف آلية التفاعل في السؤال أعلاه في حال الإيثانال.

16. 5 اختبار الألدهيدات والكيتونات

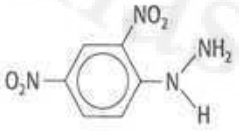
اختبار مجموعة الكربونيل

يمكن اختبار وجود مجموعة الكربونيل في ألدهيد أو كيتون بسهولة، بإضافة محلول 2،4- ثنائي نترو فينيل هيدرازين (غالباً ما يختصر 2،4-DNPH). فإذا وجد ألدهيد أو كيتون، تشكّل راسب برتقالي غامق (الشكل 3.16).



الشكل 3.16: الراسب البرتقالي المتشكل من إضافة 2،4-DNPH لاختبار الكيتون: البروبانون

بنية 2،4- ثنائي نترو فينيل هيدرازين (2،4-DNPH)

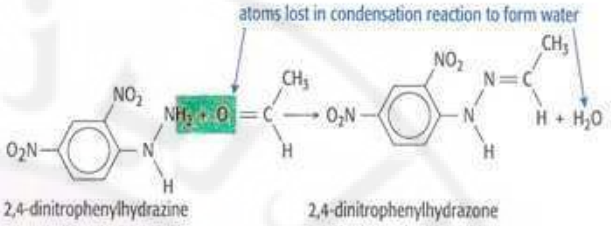


يمكن تنقية الراسب المتشكل بإعادة التبلور، ويمكن قياس نقطة انصهاره تجريبياً.

يمكن تعيين المركب المترسب بالمقارنة مع بيانات نقاط الانصهار. يمكن بهذه المقارنة تعيين هوية الألدهيد المعين أو الكيتون المستعمل في الاختبار.

يعد تفاعل الألدهيد أو الكيتون مع 2,4- ثنائي نترو فينيل هيدرازين مثال **تفاعل التكاثف**.

يلتحم في تفاعل التكاثف جزيئان معاً في عملية تتضمن نزع جزيء صغير، هو في هذه الحال الماء. معادلة تفاعل الإيثانال مع 2,4-DNPH هي:



لا تشكل الصنوف الأخرى من المركبات العضوية التي تحتوي أيضاً مجموعة الكربونيل (مثل الحموض الكربوكسيلية والإسترات)أية رواسب.

التمييز بين الألدهيدات والكيتونات

كما رأينا في الصفحتين 232 و 233، يمكن إجراء أكسدة إضافية للألدهيدات لتكوين الحموض الكربوكسيلية، ولكن الكيتونات لا يمكن أن تتأكسد بسهولة.

يمكننا استعمال هذا الفرق للتمييز بين ألدهيد وكيتون في اختبارات كيميائية بسيطة. الاختباران الأكثر شيوعاً هما كاشف تولانز ومحلول فهلنغ.

الاختبار بكاشف تولانز

كاشف تولانز هو محلول مائي من نترات الفضة في زيادة من محلول الأمونيا، ويسمى أحياناً محلول نترات الفضة النشادرية. تلعب أيونات الفضة Ag^+ في المحلول دور عميل مؤكسد لطيف. تؤكسد أيونات الفضة Ag^+ الألدهيد بالتسخين، ويتكون أيون كربوكسيلات.

وفي الشروط القلوية، يتعدل أي حمض كربوكسيلي فور تشكله إلى أيون الكربوكسيلات، $-COO^-$. حيث ينزع أيون H^+ من $-COOH$ وينتج ملح.

في تفاعل أكسدة - إرجاع مع الألدهيدات، ترجع أيونات الفضة Ag^+ إلى ذرات الفضة، التي تشكل «مرآة» داخل الأنبوب. معطية اختبار ألدهيد إيجابي (الشكل 4.16).

أما مع الكيتون، فلن يرى أي تغيير ملحوظ عند تسخينه مع كاشف تولانز. يبقى مزيج التفاعل عديم اللون في أنبوب الاختبار.



الشكل 4.16: ملاحظات «قبل» تسخين كاشف تولانز «وبعده» مع ألدهيد، مثلاً، الإيثانال

الاختبار بمحلول فهلنغ

محلول فهلنغ هو محلول قلوي يحوي أيونات النحاس (II). عند التسخين مع ألدهيد، تلعب أيونات النحاس Cu^{2+} دور عميل مؤكسد. يتأكسد الألدهيد إلى أيون الكربوكسيلات في حين يرجع أيون Cu^{2+} إلى Cu^+. يتحول لون محلول فهلنغ الأزرق الرائق إلى اللون الأحمر/البرتقالي نتيجة تشكل راسب من أكسيد النحاس (I) في جميع أنحاء المحلول (الشكل 5.16).

أيضاً هنا، لا تتأكسد الكيتونات، ولذلك يبقى محلول فهلنغ ملوناً باللون الأزرق بالتسخين مع الكيتون.



الشكل 5.16: ملاحظات «قبل» (يسار) «وبعد» (يمين) تسخين محلول فهلنغ مع ألدهيد، مثلاً، الإيثانال

اختبر معلوماتك

5

يظهر الجدول نقاط انصهار مشتقات التفاعل بين 2,4-DNPH والعديد من الألدهيدات والكيتونات.

Product of reaction between 2,4-DNPH with …	Melting point / °C
ethanal	168
propanal	155
butanal	126
propanone	126
butanone	116

a. ماذا يلاحظ عند مزج كل من المركبات الكربونيلية في الجدول السابق مع 2,4-DNPH؟

b. تشكل مشتق بين 2,4-DNPH ومركب كربونيلي مجهول.

i) نقطة انصهار المشتق كانت 126 درجة مئوية. ماذا تستنتج من هذه النتيجة؟

ii) شكل المركب الكربونيلي المجهول راسباً برتقالياً بتسخينه بمحلول فهلنغ. سم المركب المجهول.

iii) صف النتائج المختلفة واشرحها عندما يسخن المركب المسمى في السؤال السابق مع كاشف تولانز في أنبوب اختبار. ثم نفذ الاختبار نفسه على البوتانون.

c اكتب المعادلة النصفية التي تظهر أيونات الفضة وهي تقوم بدور عميل مؤكسد في اختبار إيجابي لألدهيد ما.

d اكتب المعادلة النصفية التي تظهر أيونات النحاس (II) وهي تقوم بدور عميل مؤكسد في اختبار إيجابي لألدهيد ما.

الخلاصة

- تحوي الألدهيدات والكيتونات مجموعة الكربونيل. C = O:
  - في الألدهيدات، تتصل مجموعة الكربونيل بذرة كربون أخرى واحدة فقط
  - في الكيتونات، تتصل مجموعة الكربونيل بذرتين من الكربون.
- تشتق أسماء الألدهيدات من اسم الألكان مع إضافة المقطع «ال» لنهاية الاسم. بشكل مماثل، تسمى الكيتونات مع إضافة المقطع «ون» لنهاية الاسم.
- يمكن إرجاع مركبات الكربونيل بسهولة بواسطة $NaBH_4$:
  - إرجاع الألدهيد يعطي غول أولي.
  - إرجاع الكيتون يعطي غول ثانوي.
- تتأكسد الألدهيدات بسهولة في شروط معتدلة إلى حموض كربوكسيلية. لا تتأكسد الكيتونات في الشروط المعتدلة.
- الطبيعة القطبية لمجموعة الكربونيل في الألدهيدات والكيتونات تمكنها من الخضوع لإضافة نكلوفيلية بالتفاعل مع أيونات السيانيد CN^- من HCN. والناتج هو هدروكسي نتريل.
- يمكن أن يستعمل كاشف 2,4- ثنائي نترو فينيل هيدرازين (2,4-DNPH) لتعيين وجود مجموعة كربونيل في ألدهيد أو كيتون. ينتج راسب برتقالي. تستعمل نقطة انصهار المنتج لتعرف ألدهيدات وكيتونات معينة.
- نظراً لأن الألدهيدات تتأكسد بسهولة، يمكن تمييزها عن الكيتونات بالتسخين مع الكواشف المؤكسدة المناسبة:
  - مع الألدهيدات، يعطي كاشف تولانز «مرآة فضية» داخل أنبوب الاختبار المسخن، ويتحول محلول فهلنغ من محلول أزرق إلى راسب أحمر/برتقالي عند التسخين.
  - مع الكيتونات، ليس هناك تفاعل أكسدة، وبالتالي لا يلاحظ أي تغييرات في تسخين الكيتونات مع كاشف تولانز أو محلول فهلنغ.

أسئلة نهاية الفصل:

1. أ. سم المركبات التالية

i CH_3COCH_3
ii $CH_3CH_2CH_2OH$
iii CH_3CHO
iv $CH_3CH(OH)CH_3$
v $CH_3COCH_2CH_3$
vi CH_3CH_2CHO

ب. أي المركبات في السؤال أعلاه هو غول وأيها مركب كربونيلي؟
ج. أي المركبات الكربونيلية في السؤال (a) هو ألدهيد وأيها كيتون؟
د. يمكن أن تحضير اثنين من المركبات الواردة في السؤال (a) بأكسدة مركبين آخرين من هذه المركبات:
i) عين هذه المركبات الأربعة وبين أيها يمكن أن يعطي الآخر.
ii) ما هي الكواشف والشروط اللازمة لإجراء كل أكسدة اكتب معادلة التفاعل الموازنة لكل عملية أكسدة. يمكن استعمال الرمز $[O]$ في معادلات الأكسدة.
ه. يمكن اصطناع الإثانول بإرجاع أحد المركبات في السؤال (a).
i) عين هذا المركب من المركبات أعلاه.
ii) عين الكاشف المستعمل للقيام بعملية الإرجاع.
iii) اكتب معادلة تفاعل الإرجاع الموازنة. يمكن استعمال الرمز H^+ في معادلات الإرجاع.

2. أ. ما هو الكاشف الذي تضيفه إلى مركب مجهول لمعرفة ما إذا كان يحتوي على مجموعة كربونيل؟
ج. ما هي النتيجة التي ستحصل عليها إذا كان المركب المجهول يحتوي على مجموعة كربونيل؟
د. علل فائدة تعيين نقطة انصهار ناتج هذا الاختبار ؟

3. أ. ارسم الصيغة الهيكلية لكل من:
i) بنتان - 2 - أون
ii) بنتان - 3 - أون
iii) بنتانال
ب. اشرح النتائج التي تتوقعها إذا عومل كل من بنتان - 3 - أون وبنتانال منفصلين بكاشف تولانز. حيثما يحدث تفاعل، سم الناتج العضوي وسم نوع التفاعل الذي يحدث.

4. يمكن أن يحضر الإثانول من الإثانال باستعمال رباعي هدريد بورات (III) الصوديوم عميلاً مرجعاً.
أ. ما هي صيغة رباعي هدريد بورات (III) الصوديوم ؟
ب. ما هي الكواشف الأخرى الضرورية لحدوث التفاعل؟
ج. تجري آلية التفاعل بطريقة مماثلة للخطوات في تفاعل الإثانال مع HCN. ولكن يحدث الهجوم الأولي من قبل أيون H^+ بدلا من أيون CN^-. يكتسب المركب الوسطي عندئذ أيون من جزيئة الماء ليشكل الناتج الإثانول. سم الآلية، واشرحها بالتفصيل الذي تستطيع باستعمال الأسهم المنحنية لإظهار حركة أزواج الإلكترونات.

5. للمركب X التركيب المئوي التالي:66.7% كربون،11.1% هدروجين،22.2% أكسجين
   أ. احسب الصيغة التجريبية للمركب X.
   ب. الكتلة الجزيئية النسبية للمركب X هي 72. احسب الصيغة الجزيئية.
   ج. اذكر الصيغة البنيوية، وسم المصاوغات الثلاثة للمركب X، التي هي مركبات كربونيلية.
   د. اشرح كيف يمكنك تعيين هوية المركب X بالطرائق الكيميائية.

17 التوازن الأيوني

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- شرح معاني pH ، pK_a ، K_w ، واستعمالها في حل المسائل المطروحة.
- حساب قيم $[H^+_{(aq)}]$ و pH في الحموض القوية والضعيفة وفي القواعد القوية.
- اختيار المشعرات الملائمة للمعايرات الحمضية - القاعدية بدلالة معطيات المسألة.
- وصف تغيّرات الـpH أثناء المعايرات الحمضية- القاعدية، وتفسير هذه التغيّرات بدلالة قوة الحموض والقواعد.
- شرح كيفية مراقبة المحاليل الدارئة لقيمة الـpH.
- وصف وتفسير استعمالات المحاليل الدارئة، بما فيما ذلك دور الأيون HCO_3^- في التحكم بقيمة الـpH في الدم.
- حساب قيم الـpH في المحاليل الدارئة بدلالة المعطيات الملائمة.
- إظهار إدراك مفهوم جداء الذوبان K_{SP} واستعماله.
- حساب قيمة الجداء K_{SP} من قيم المكونات المحدَّدة في عبارته وبالعكس.
- إظهار فهم مفعول الأيون المشترك.

1-17 المدخل

رأينا في الفصل الثامن (الصفحة 147) أن الحموض والقواعد تصنَّف بين قويّة وضعيفة.

• فالحموض القوية تتأيّن بكاملها في الماء. لذلك فإن المحلول المائي لحمض الهيدروكلوريك يتكون بتمامه من الأيونات $H_3O^+_{(aq)}$ والأيونات $Cl^-_{(aq)}$:

$$HCl(g) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

• أما الحموض الضعيفة فتتأيّن جزئياً في الماء. لذلك فإن المحلول المائي لحمض الإيتانويك يتكون بمعظمه من جزيئات الحمض غير المتأيّنة.



الشكل 1.17 تبدل قيمة ال PH في المجال مع خطم المواد النباتية فيه بفعل الجراثيم. وتتضمن التفاعلات الكيميائية التي تحدث فيه حموضاً وقواعد ضعيفة

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

تتوقف قيمة الـpH في هذه المحاليل على تركيز الأيون H_3O^+ الناشئ عن التأيّن.

وسنعرض في هذا الفصل مايلي :

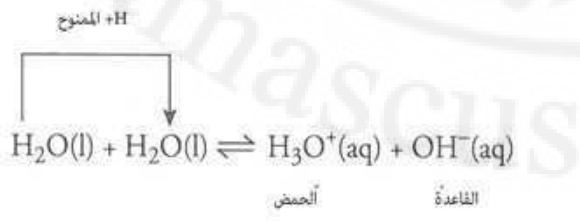
• استعمال تراكيز أيون الهيدروجين لحساب قيمة الـpH في محاليل الحموض القوية.

• استعمال عبارات ثوابت التوازن لحساب تراكيز أيون الهيدروجين في محاليل الحموض الضعيفة وبالتالي لحساب قيم الـpH منها.

• العلاقة بين التوازن الأيوني و ذوبانية الأملاح.

الجداء الأيوني للماء :

سبق أن رأينا في الفصل الثامن أن الماء ثنائي الوظيفة. فهو يسلك سلوك الحمض (بمنح البروتون H^+). وسلوك القاعدة (بتقبل البروتون H^+). وينشأ في الماء النقي التوازن التالي :



يمكن تبسيط معادلة هذا التوازن باستبدال الأيون H^+ بأيون الهيدروكسونيوم (أو الهيدرونيوم H_3O^+):

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$

ونكتب عبارة ثابتة هذا التوازن على النحو :

$$K_c = \frac{[H^+(aq)][OH^-(aq)]}{[H_2O(l)]}$$

ولأن تأيّن الماء ضئيل جداً فإن تركيز كلٍّ من الأيونين H^+ و OH^- في الماء النقي (وبالتالي قيمة الثابتة K_c) يكون صغيراً جداً بحيث يُعدّ تركيز الماء ثابتاً. وبدمج قيمته مع قيمة الثابتة K_c وعدم وضع الدليل (aq) في عبارتها لتبسيطها، تصبح هذه العبارة على النحو :

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

تسمى الثابتة K_w **الجداء الأيوني للماء**. وتبلغ قيمتها في الدرجة 298 K $(10^{-14} \times 1.00)\ mol^2 dm^{-6}$.

تسمح هذه العبارة بحساب تركيز الأيون H^+ في الماء النقي الذي يعطي عند تأيّنه أعداداً متساوية من الأيونين H^+ و OH^-، بحيث يتساوى تركيزاهما في هذا الماء :

$$[H^+] = [OH^-]$$

وتأخذ عبارة الثابتة K_w الشكل

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

ومنها :

$$K_w = [H^+]^2$$

$$[H^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1.00 \times 10^{-14}} = 1.00 \times 10^{-7}\ mol\,dm^{-3}$$

2-17 حساب قيمة الـpH

ترتفع قيمة الـpH في المحلول مع انخفاض تركيز الأيون H^+ فيه، وتبدو في الجدول 1.20 قيم الـpH في بعض المحاليل المائية المألوفة

تعريف الـpH

يُعد مجال تغيّر تراكيز الأيون H^+ في المحاليل المختلفة واسعاً جداً، إذ قد يمتد ما بين $10^{-15}\ moldm^{-3}$ و $10\ moldm^{-3}$. ولتفادي التعامل مع مثل هذا المجال الواسع من الأعداد، أدخل الكيميائي الدانماركي سورن سورنسن سلّم الـpH (أو الأسّ الهيدروجيني).

المحلول	قيمة الـpH
حمض الهيدروكلوريك $(1.00 moldm^{-3})$	0.0
عُصارة المعدة (وفيها $HCl_{(aq)}$)	1.0-2.0
عصير الليمون	2.3
الخل	3
القهوة	حوالي 5
ماء المطر (الطبيعي)	5.7
اللُّعاب	6.3-6.8
الحليب الطازج	حوالي 6.5
الماء النقي	7.0
ماء البحر	حوالي 8.5
حليب المغنيزيا	10
ماء الصابون	11
هيدروكسيد الصوديوم $(1.00 moldm^{-3})$	14

الجدول 17-1 قيم الـpH لبعض المحاليل المائية المألوفة.

للحقيقة

أدخل الكيميائي الدانماركي سورن سورنسن عبارة الـpH بينما كان يعمل على تحسين جودة البيرة. تدل هذه العبارة على قوة (Power) تركيز الأيون H^+، ذلك إن الحرف الأول من كلمة القوة في اللغة الدانماركية، وهي (potenz)، هو ذاته الحرف الاول من كلمة (power) وهو الحرف p، وهو تطابق موفق.

يعرّف الـpH بأنه اللوغاريتم السالب، في الأساس 10، لتركيز أيون الهيدروجين :

$$pH = -\log_{10}[H^+]$$

نلاحظ مايلي :

- تم إدخال الإشارة السالبة في عبارة الـpH لجعل قيمها موجبة في معظم الحالات.
- إن اللوغاريتم في هذه العبارة، هو اللوغاريتم محسوباً بدلالة الأساس العشري، وليس بدلالة الأساس e، ويجب التأكد من ذلك عند حساب قيمة الـpH.
- يستعمل التعريف السابق لحساب قيم الـpH من قيم تراكيز الأيون H^+ والعكس.

حساب قيم الـ pH من قيم تراكيز الأيون H^+

نقدّم فيما يلي مثالاً عن هذا الحساب:

مثال محلول

1- احسب قيمة الـ pH في محلول تبلغ قيمة تركيز الأيون H^+ فيه

$10^{-4} \times 5.32 \ moldm^{-3}$

$$pH = -\log_{10}[H^+]$$

$$= -\log_{10}(5.32 \times 10^{-4})$$

$$= 3.27$$

اختبر معلوماتك

1. احسب قيم الـ pH بدلالة قيم تراكيز الأيون H^+ المبينة فيما يلي:

a. $[H^+] = 3.00 \times 10^{-4} \ moldm^{-3}$

b. $[H^+] = 1.00 \times 10^{-2} \ moldm^{-3}$

c. $[H^+] = 4.00 \times 10^{-8} \ moldm^{-3}$

d. $[H^+] = 5.40 \times 10^{-12} \ moldm^{-3}$

e. $[H^+] = 7.80 \times 10^{-10} \ moldm^{-3}$

سوف تلاحظ من قيم الـ pH في الفقرات e,d,c من هذا السؤال. أنها تعود إلى محاليل قلوية لأن قيم الـ pH فيها أكبر من 7. ففي هذه المحاليل. على قلويتها. تراكيز ضئيلة من الأيون H^+ وذلك بسبب التوازن القائم فيها :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

لذلك. وحتى بوجود تراكيز مرتفعة من الأيون OH^- فإن هناك معها تراكيز ضئيلة من الأيون H^+

وبالمقابل فإن هناك في المحلولين العائدين للفقرتين آ و ب من هذا السؤال تراكيز ضئيلة من الأيون OH^- مع أنهما محلولان حمضيان.

حساب تراكيز الأيون H^+ من قيم الـ pH

نقدم فيما يلي مثالاً عن هذا الحساب (المجرى هنا بوساطة آلة حاسبة تسمح بحساب اللوغاريتمات ومقابلاتها).

مثال محلول

1- احسب تركيز الأيون H^+ في محلول تبلغ قيمة الـ pH فيه 10.5.

$$pH = -\log_{10}[H^+]$$

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

$$= 10^{-10.5}$$

$$= 3.16 \times 10^{-11} \ moldm^{-3}$$

اختبر معلوماتك

2- احسب تراكيز الأيون H^+ بدلالة قيم الـ pH المبينة فيما يلي :

a pH 2.90
b pH 3.70
c pH 11.2
d pH 5.40
e pH 12.9

الـ pH في الحموض القوية

في جزيئات الحموض أحادية القاعدة. ذرة هيدروجين واحدة قابلة للتبادل. تتأيّن هذه الحموض القوية. مثل حمض الهيدروكلوريد



الشكل 17-2 يسمح مسرى الـ pH بتحديد قيمة الـ pH بدقة.

بكاملها في محاليلها المائية. مما يجعل تركيز الأيونات H^+ فيها مساوياً تركيزها تقريباً (يفترض هنا أن تركيز أيونات الهيدروجين الناتجة عن تأيّن جزيئات الماء ضئيل جداً بالنسبة لتركيز هذه الأيونات الناتجة عن تأيّن جزيئات الحمض القوي).

نبيّن فيما يلي كيفية حساب قيم الـ pH في محاليل بتراكيز مختلفة من حمض قوي :

تركيز الحمض HCl مقدراً بـ $moldm^{-3}$	حساب الـ pH
0.1	$pH=-\log 1\times10^{-1}=1$
0.01	$pH=-\log 1\times10^{-2}=2$
0.001	$pH=-\log 1\times10^{-3}=3$

نرى أن تمديد المحلول إلى عشرة أضعاف حجمه يخفض تراكيز الأيونات H^+ إلى عشر قيمتها ويرفع قيمة الـ pH بمقدار الواحد.

حساب الـ pH في القواعد القوية

تتأيّن القواعد القوية، مثل هيدروكسيد الصوديوم، بكاملها في محاليلها المائية. لذلك يكون تركيز الأيون OH^- في المحلول المائي لهيدروكسيد الصوديوم، مساوياً تركيز هذا الهيدروكسيد تقريباً.

ويتطلب حساب الـ pH في محلول قاعدة قوية، معرفة مايلي :

- تركيز الأيون OH^- في المحلول.
- كتابة عبارة الجداء الأيوني للماء.

$$K_w = [H^+]\,[OH^-]$$ ومنها:

$$[H^+]=\frac{K_w}{[OH^-]}$$

لذلك يحسب أولاً تركيز الأيون H^+ ومنه يحسب الـ pH.

مثال محلول

3 _ احسب الـ pH في محلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $0.0500\ moldm^{-3}$. تعطى قيمة K_w مساوية $1.00\times10^{-14}\ mol^2dm^{-6}$ في الدرجة 298 K.

الخطوة الأولى : كتابة العلاقة بين تركيز الأيون H^+ وتركيز الأيون OH^- والثابتة K_w:

$$[H^+]=\frac{K_w}{[OH^-]}$$

الخطوة الثانية : إدخال القيم العددية المعطاة في نص السؤال في هذه العلاقة :

$$[H^+]=\frac{1.00\times10^{-14}}{0.0500}=2.00\times10^{-13}moldm^{-3}$$

الخطوة الثالثة : حساب قيمة الـ pH :

$$pH=-\log_{10}[H^+]=-\log(2.00\times10^{-13})$$
$$=13-\log 2.00=12.7$$

يمكن التوصل إلى هذه النتيجة ذاتها من كتابة العبارة اللوغاريتمية للجداء الأيوني للماء، ومن حساب الحد $-\log_{10}[OH^-]$ الوارد فيها من معطيات المسألة :

$$-\log[H^+]-\log_{10}[OH^-]=14$$
$$-\log_{10}[OH^-]=-\log_{10}(0.0500)=1.3$$
$$pH=-\log_{10}[H^+]=14+\log_{10}[OH^-]=14-1.3=12.7$$

اختبر معلوماتك

3_ احسب قيم الـ pH في المحاليل المائية للحموض والقواعد التالية :

a. محلول من HNO_3 ، تركيزه $1.00\ moldm^{-3}$

b. محلول من HNO_3 ، تركيزه $0.500\ moldm^{-3}$

c. محلول من HCl فيه 3.00g من الحمض في $1dm^3$ من المحلول.

d. محلول من KOH تركيزه $0.00100\ moldm^{-3}$

e. محلول من NaOH فيه 0.200g من القاعدة في $1dm^3$ من المحلول.

(يعطى: $K_w=1.00\times10^{-14}\ mol^2dm^{-6}$)

3-17 الحموض الضعيفة وثابتة تفكك الحمض K_a.

pK_a و K_a

يمكن تطبيق قوانين التوازن على المحاليل المائية للحموض والقواعد الضعيفة. فعندما يتحل حمض الإيتانويك في الماء ، ينشأ التوازن التالي :

$$CH_3COOH(aq)+H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq)+H_3O^+(aq)$$

يمكن تبسيط هذه العلاقة باستبدال الأيون H^+ بالأيون H_3O^+ :

$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq)+CH_3COO^-(aq)$$



الشكل 17-3 كان الكيميائي الألماني فريدريك أوستفالد (1853-1932) أول من طوّر فكرة «درجة تفكك الحموض والقواعد الضعيفة». وكان من أشهر الكيميائيين الفيزيائيين في عصره. ومن الغريب أنه لم يتقبل النظرية الذرية حتى سنة 1906.

وتكتب عبارة ثابتة توازن هذا التفاعل على النحو:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

تدعى الثابتة K_a **ثابتة تفكك الحمض**. وتبلغ قيمتها في الدرجة 298K لحمض الإيثانويك 1.74×10^{-5}. كما حُدّد واحداتها مثلما حددت واحدات الثابتة K_c (انظر الصفحة 136).

لذلك تكون هذه الواحدة عند تفكك حمض ضعيف أحادي القاعدة $moldm^{-3}$.

لنعتمد الصيغة العامة HA للدلالة على حمض ضعيف أحادي القاعدة. يتأيّن هذا الحمض جزئياً وفق المعادلة:

$$HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$$

وتكتب علاقة ثابتة توازن تأيّنه على النحو :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

تدلّ قيمة هذا الثابتة على مدى تفكك الحمض :

- فقيمتها المرتفعة ($40moldm^{-3}$) تعني انزياح وضعية التوازن نحو الجهة اليمنى. أي أن الحمض يتأيّن بكامله.
- أما قيمتها المنخفضة ($1.0\times10^{-4}\ moldm^{-3}$) فتعني انزياح وضعية التوازن نحو الجهة اليسرى. أي إن الحمض يتأيّن جزئياً فقط. بحيث يحوي محلوله الجزيئات HA. على الأغلب. ومقادير قليلة نسبياً من الأيونات H^+ و A^-. ولانخفاض قيمة K_a في العديد من الحموض. تُعتمد **قيم ال pK_a** للمقارنة بين قوى الحموض المختلفة. حيث :

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

يبين الجدول 2.20 مجالات قيم K_a و pK_a لحموض مختلفة. ونلاحظ فيه إنه كلّما كانت القيمة الموجبة لـ pK_a أخفض. كان الحمض أقوى :

الحمض أو الأيون	التوازن في محلول مائي	K_a ($moldm^{-3}$)	pK_a
النتريك	$HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$	40 حوالي	-1.4
السلفوريك(IV)	$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$	1.5×10^{-2}	1.82
الأيون Fe^{3+} المميّه	$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons H^+ + [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	6.0×10^{-3}	2.22
الهيدروفلوريك	$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	5.6×10^{-4}	3.25
النتريك (III)	$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$	4.7×10^{-4}	3.33
الميثانويك	$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$	1.6×10^{-4}	3.80
البنزويك	$C_6H_5COOH \rightleftharpoons H^+ + C_6H_5COO^-$	6.3×10^{-5}	4.20
الإيثانويك	$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	1.7×10^{-5}	4.77
البروبانويك	$CH_3CH_2COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3CH_2COO^-$	1.3×10^{-5}	4.89
[illegible]	$[Al(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons H^+ + [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	1.0×10^{-5}	5.00
الكربونيك	$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	4.5×10^{-7}	6.35
السيليسيك	$SiO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HSiO_3^-$	1.3×10^{-10}	9.89
أيون الكربونات الحامضة	$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	4.8×10^{-11}	10.3
أيون السيليكات الحامضة	$HSiO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SiO_3^{2-}$	1.3×10^{-12}	11.9
الماء	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	1.0×10^{-14}	14.0

الجدول 2.17

اختبر معلوماتك

4_أ_ اكتب علاقات التوازن للتفاعلات التالية:

$$C_6H_5COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq)+C_6H_5COO^-(aq)$$

$$HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq)+CO_3^{2-}(aq)$$

$$NH_4^+(aq) \rightleftharpoons H^+(aq)+NH_3(aq)$$

ب- بيّن من معطيات الجدول 17-2 ، الحمض وقاعدته المرافقة، وفقاً لنظرية برونشتد-لوري، من بين الحموض والأيونات التالية:

1- الأيون Fe^{3+} المميّه.
2- حمض النتريك (III).
3- حمض الكربونيك
4- أيون السيليكات الحامضة.

حساب قيمة الثابتة K_a في حمض ضعيف

يتطلب هذا الحساب

- معرفة تركيز الحمض
- وقيمة الـــpH في محلوله.

نرى من المعادلة العامة لتفكّك حمض ضعيف :

$$HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq)+A^-(aq)$$

إن تأيّن مول واحد منه يعطي مولاً واحداً من كلٍّ واحدٍ من الأيونين H^+ و A^- ،وذلك بإهمال أيونات الهيدروجين الناتجة عن تفكك الماء.
أي أن $[A^-] = [H^+]$ (نحذف الدليل (aq) للتبسيط).

بحيث تكتب عبارة ثابتة توازن تفاعل التفكّك المذكور على النحو :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]}$$

نفترض ، لحساب قيمة هذه الثابتة ، الفرضيتين التاليتين:

- إهمال تركيز أيونات الهيدروجين الناتجة عن تفكك جزيئات الماء في المحلول، وهو افتراض مقبول لأن قيمة الجداء الأيوني للماء البالغة $10\times1.00\ mol^2dm^{-6}$ $^{-14}$ ، مهملة تجاه أمثالها في معظم الحموض الضعيفة.

- إن تأيّن الحمض الضعيف ضئيل لدرجة يمكن معها أن نعتبر أن تركيز الحمض HA غير المتأيّن، الموجود في المحلول في حالة التوازن، هو ذاته التركيز الأولي للحمض قبل تأيّنه.

ويبين المثال المحلول التالي كيفية حساب قيمة الثابتة K_a من تركيز الحمض وقيمة الـــ pH في محلوله.

مثال محلول

4_ احسب قيمة الثابتة K_a لحمض الميتانويك، علماً بأن قيمة الـــ pH في محلول مائي من الحمض تركيزه $0.010 moldm^{-3}$ تبلغ 2.90.

الخطوة الأولى: حساب تركيز الأيون H^+ من قيمة الـــpH :

$$[H^+] = 10^{-2.90}$$
$$= 1.26\times10^{-3}\ moldm^{-3}$$

الخطوة الثانية: كتابة عبارة ثابتة التوازن :

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]} \text{ or } K_a = \frac{[H^+]^2}{[HCOOH]}$$

الخطوة الثالثة: إدخال القيم العددية في هذه العبارة:

$$K_a = \frac{(1.26\times10^{-3})^2}{(0.010)}$$
$$= 1.59\times10^{-4}\ moldm^{-3}$$

اختبر معلوماتك

5-أ- احسب قيمة K_a في الحموض التالية :

الحمض	تركيزه ($moldm^{-3}$)	قيمة الـــpH
٢-أمين حمض البنزويك	0.0200	4.30
حمض البروبانويك	0.0500	3.10
٢-نتروالفينول	0.100	4.10

ب- احسب قيمة pK_a لكل من الحموض السابقة

حساب قيمة الـــ pH في حمض ضعيف

يتطلب هذا الحساب (أو حساب تركيز الأيون) معرفة :

- تركيز الحمض.
- وقيمة ثابتة تأيّنه.

(نعيد هنا ما افترضناه سابقاً عن تركيز أيونات الهيدروجين الناتجة عن تفكك جزيئات الماء وعن تركيز الحمض الضعيف في حالة توازنه في محلوله، إذ لن تتأثر كثيراً قيم الـــpH المحسوبة، بموجب هذين الافتراضين، مالم يتطلب الحساب دقة عالية، مثل حساب قيمة الـــpH حتى المرتبة العشرية الثالثة بعد الفاصلة).

يبين المثال التالي كيفية إجراء هذا الحساب.

مثال محلول

5_ احسب قيمة pH في محلول من حمض الإيثانويك، تركيزه $0.100 moldm^{-3}$ ، وقيمة ثابتة تأيّنه $1.74 \times 10^{-5}\ moldm^{-3}$

الخطوة الأولى: كتابة عبارة ثابتة توازن التفاعل :

$$CH_3COOH_{(aq)} \rightleftharpoons H_{+(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

$$K_c = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \approx \frac{[H^+]^2}{[CH_3COOH]}$$

الخطوة الثانية: إدخال القيمة العددية المعطاة في هذه العبارة:

$$[H^+]^2 = K_c \times [CH_3COOH]$$

الخطوة الثالثة: إعادة ترتيب هذه العبارة لحساب $[H^+]$.

$$[H^+]^2 = 1.74\times10^{-5}\times0.100 = 1.74\times10^{-6}$$

الخطوة الرابعة: أخذ الجذر التربيعي للعلاقة السابقة :

$$[H^+] = \sqrt{1.74 \times 10^{-6}} = 1.32\times10^{-3} \quad moldm^{-3}$$

الخطوة الخامسة: حساب قيمة pH:

$$pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}(1.32\times10^{-3})$$

$$3 - \log 1.32 = 2.88$$

اختبر معلوماتك

6_ احسب، بدلالة معطيات الجدول 17-2، قيم الـــpH في المحاليل التالية :

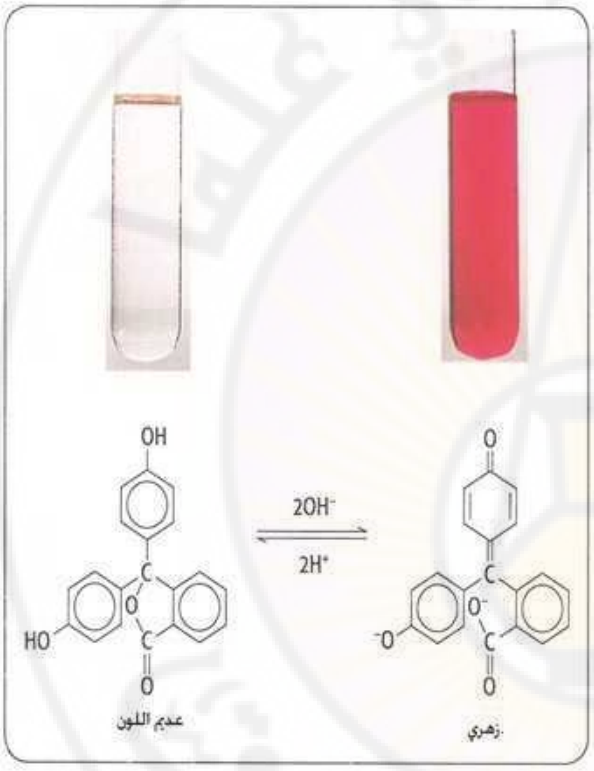
آ- محلول مائي من حمض البنزويك، تركيزه $0.0200 moldm^{-3}$.

ب- محلول من أيونات الألومينيوم المميّهة، تركيزه $0.0100 moldm^{-3}$.

جـ- محلول مائي من حمض الميثانويك، تركيزه $0.100 moldm^{-3}$.

17-4 المشعرات والمعايرات الحمضية-القاعدية

تستعمل المشعرات لتحديد نقطة النهاية في المعايرات الحمضية - القاعدية، كما يستعمل مشعر، مثل عباد الشمس، لبيان الطبيعة، الحمضية أو القاعدية، لمحلول. وسوف نعرض فيمايلي كيفية استعمال مشعرات نوعية في معايرات الحموض والقواعد القوية والضعيفة.



الشكل 17-4 يرجع تبدّل لون الفنول فتالين إلى التباين الضئيل بين صيغتَي جزيئه، عند إضافة أيونات الهيدروجين أو أيونات الهيدروكسيد إليه.

استعمال المشعرات

المشعر الحمضي- القاعدي، هو صبغ، أو مزيج من أصباغ، يتبدل لونه في مجال محدّد من قيم الـــpH. يمكن اعتبار العديد من المشعرات حموضاً ضعيفة (HIn)، لها ولقاعدتها المرافقة (In^-) لونان مختلفان في محلولهما، حيث ينشأ التوازن التالي :

$$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$$

القاعدة المرافقة للحمض (لونها B) .(الحمض الضعيف غير المتأيّن لونه A)
يرى من هذا التوازن :

- أن إضافة حمض إلى محلول المشعر، تزيح وضعية التوازن نحو اليسار، فيتكون المزيد من الجزيئات HIn ذات اللون A.

للحقيقة

يمكن استعمال العديد من الأصباغ الموجودة في أجسام حيّة. مشعرات. فالكوشينيل صبغ قرمزي. يوجد في حشرة تتغذى على نبات الصبّار في المكسيك وفي أمريكا الجنوبية. ويؤخذ من أنائها بسحقها وطحنها. أعطي هذا الصبغ اسماً كيميائياً وهو حمض الكرمينيك. ولونه أصفر في المحاليل الحمضية وأرجواني في المحاليل القلوية.

- أن إضافة قلوي إلى المحلول تزيح وضعية التوازن نحو اليمين. فيتكون المزيد من الأيونات In^- ذات اللون B.
- ينوقف لون المشعر على التراكيز النسبية لمكوّنيه HIn و In^-. لذلك فهو يتوقف أثناء المعايرة على تركيز الأيونات H^+ في المحلول. تُبدّل المشعراتُ ألوانَها في مجال من قيم الـ pH يقع بين قيمتين منها؛ وفي منتصف هذا المجال نقطةٌ تعرف بنقطة النهاية (نقطة نهاية المعايرة). يتم التعرّف عليها من لون المشعر الذي يكون وَسَطاً بين لونَيه الحدّيَين. فأزرق بروم التيمول مثلاً. أصفر في المحلول الحمضي وأزرق في المحلول القلوي. ويتبدل لونه بين قيمتَي الـ pH 6.0 و 7.6. أما نقطة النهاية ذات اللون الأخضر الرمادي فتقع في القيمة pH = 7.0.

تختلف قيم الـ pH التي يبدأ فيها تبدّل لون المشعر اختلافاً كبيراً. ويبيّن الجدول 17-3 ألوانَ بعض المشعرات ومجالات تبدلها ونقاط النهاية فيها.



الشكل 17-5 في توبجات الجيرانيوم الحمراء. صبغ البلّارغونيدين الذي تُحدث فيه أيونات الهيدروجين أو الهيدروكسيد تبدّلات طفيفة في بنيته الجزيئية. تعطي ألواناً مختلفة.

اسم المشعر	لون المشعر في قيم الـ pH المنخفضة	مجال الـ pH	نقطة النهاية (pH)	لون المشعر في قيم الـ pH المرتفعة
بنفسجي الميتيل	أصفر	0.0-1.6	0.8	أزرق
أصفر الميتيل	أحمر	2.9-4.0	3.5	أصفر
برتقالي الميتيل	أحمر	3.2-4.4	3.7	أصفر
أزرق بروم الفنول	أصفر	2.8-4.6	4.0	أزرق
أخضر بروم الكريزول	أصفر	3.8-5.4	4.7	أزرق
أحمر الميتيل	أحمر	4.2-6.3	5.1	أصفر
أزرق بروم التيمول	أصفر	6.0-7.6	7.0	أزرق
الفنول فتالين	عديم اللون	8.2-10.0	9.3	زهري/بنفسجي
أصفر الأليزارين	أصفر	10.1-13.0	12.5	برتقالي/ أحمر

الجدول 17-3 بعض المشعرات الكيميائية المستعملة في مراقبة قيم الـ pH , ومجالات استعمالها وألوانها وقيمة الـ pH في نقطة النهاية فيها.

مراقبة تغيرات الـ pH

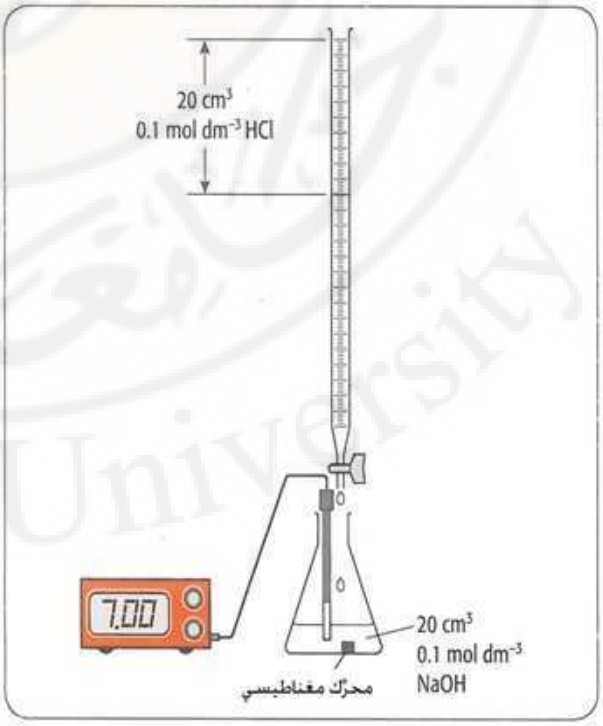
تحدثنا في الفصل الأول (الصفحة 16) من هذا الكتاب عن طريقة المعايرة المتّبعة لتحديد مقدار الحمض اللازم لتعديل مادة قلوية.

ويبيّن الشكل 17-6 الجهاز المستعمل لتتبّع تغيّرات الـ pH في هذه المعايرة التي تتضمن:

- تركيب الجهاز ووصل مسرى الـ pH بحاسوب عن طريق مسجل بيانات.
- تشغيل المحرّك المغنطيسي.
- إضافة الحمض من سحّاحة، بسرعة بطيئة وثابتة إلى المادة القلوية التي في الحوجلة.
- التوقف عن الإضافة عند وصول الـ pH إلى قيمة منخفضة ثابتة تقريباً.

يمكن إجراء عملية المعايرة يدوياً، ومراقبة تغيرات الـ pH وتسجيل قيمه بعد إضافة حجوم ثابتة من الحمض إلى الحوجلة.

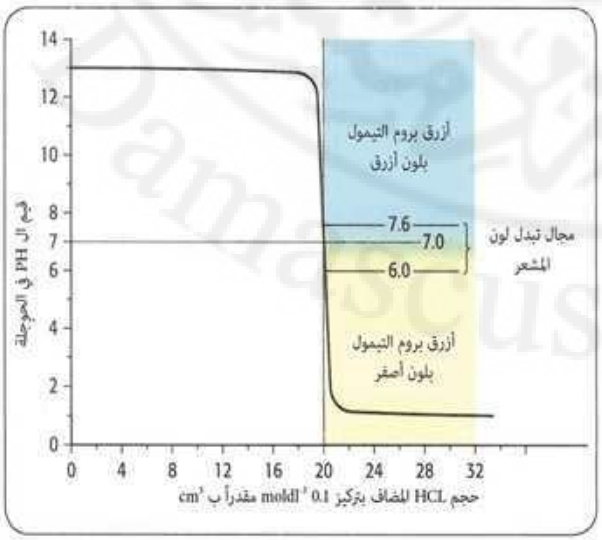
يبين المخطط الذي يسجله الحاسوب، أو يرسم يدوياً، كيفية تغيُّر قيم الـ pH في المحلول المعايَر بدلالة حجم الحمض المضاف . ولهذه المخططات أشكال مميزة تتوقف على قوة كل من الحمض والقاعدة المستعملين في عملية المعايرة.



الشكل 17-6 قياس تغيرات الـ pH في معايرة محلول من هيدروكسيد الصوديوم بحمض الهيدروكلوريك.

معايرة قواعد قوية بحموض قوية

يبين الشكل 17-7 تغيُّر قيم الـ pH في معايرة محلول من هيدروكسيد الصوديوم (وهو قاعدة قوية) تركيزه $0.100\ moldm^{-3}$ ، بمحلول من حمض الهيدروكلوريك (وهو حمض قوي) تركيزه $0.100\ moldm^{-3}$ بوجود مشعر أزرق بروم التيمول.

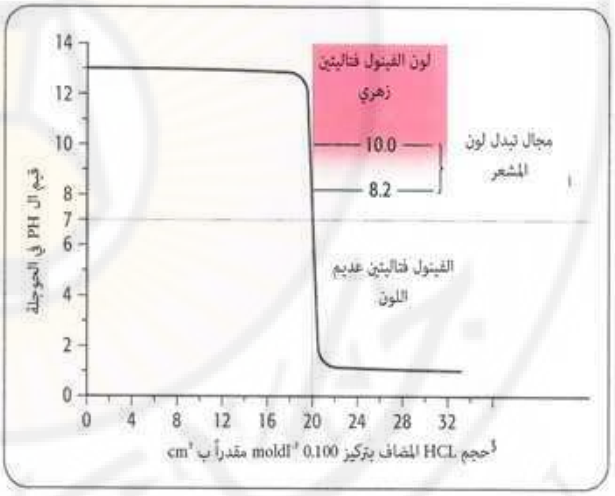


الشكل 17-7 معايرة قاعدة قوية بحمض قوي، واستعمال مشعر أزرق بروم التيمول

نرى على هذا الشكل :

- انحداراً حاداً للمنحني بين قيمتَي الـــpH . 10.5 و 3.5 . إذ تؤدي إضافة مقادير قليلة من الحمض إلى حدوث تغيّر سريع في قيمة الـــpH.
- تقع نقطة منتصف الانحدار الحادّ (وهي نقطة الانعطاف في المنحني) عند القيمة pH=7.
- تتوافق هذه النقطة والنقطة التي تكون فيها أيونات الهيدروجين. من الحمض. قد تفاعلت بتمامها مع أيونات الهيدروكسيد. من القاعدة. وهي نقطة نهاية المعايرة.
- يتبدل لون أزرق بروم التيمول من اللون الأزرق إلى اللون الأصفر في المجال مابين قيمتي الـــpH. 7.6 و 6.0. وهو المجال الذي يكون ميل المنحني فيه أعظمياً.

يمكن. بسبب التغير القوي الذي يطرأ على قيمة الـــpH في المجال ما بين القيمتين 3.5 و 10.5 . استعمال مشعرات أخرى يتبدل لونها في هذا المجال. مثل مشعر الفنول فتالين الذي يتبدل لونه في المجال ما بين القيمتين 8.2 و 10.0 (الشكل 17-8) ؛ ولأن التغير الكبير والحاد للـــpH . يقع في مجال واسع من قيم الـــpH. فهناك العديد من المشعرات التي يمكن استعمالها لتحديد نقطة النهاية في معايرة قاعدة قوية بحمض قوي.



الشكل 17-8 معايرة قاعدة قوية بحمض قوي باستعمال مشعر الفنول فتالين.

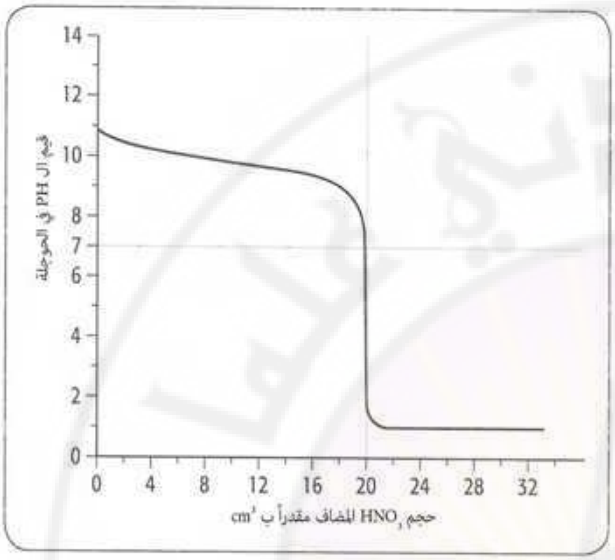
اختبر معلوماتك

7-أ- حدّد. بدلالة معطيات الجدول 17-3 . المشعرات التي يمكن استعمالها في معايرة قاعدة قوية بحمض قوي. مثل المشعر المستعمل في الشكل 17-8.

ب- حدّد كذلك المشعرات التي لا يمكن استعمالها.

معايرة قواعد ضعيفة بحموض قوية

يبين الشكل 17-9 تغيّر قيم الـــpH في معايرة محلول مائي للأمونيا (وهي قاعدة ضعيفة). تركيزه $0.100\ moldm^{-3}$. بمحلول من حمض النتريك (وهو حمض قوي) . تركيزه $0.100\ moldm^{-3}$.



الشكل 17-9 معايرة قاعدة ضعيفة بحمض قوي.

نرى على هذا الشكل مايلي :

- انحداراً حاداً للمنحني بين قيمتي الـــpH 7.5 و 3.5.
- تقع نقطة منتصف الانحدار الحاد (وهي نقطة الانعطاف) عند القيمة pH=5.

ولحدوث تغيّر حاد في قيمة الـــpH في المجال مابين القيمتين 7.5 و 3.5. فإن مشعر أحمر الميتيل هو مشعر ملائم لهذه المعايرة. لأن مجال تبدل لونه هو بين القيمتين 4.2 و 6.3 . الواقعتين في مجال التغيّر الحاد لقيم الـــpH.

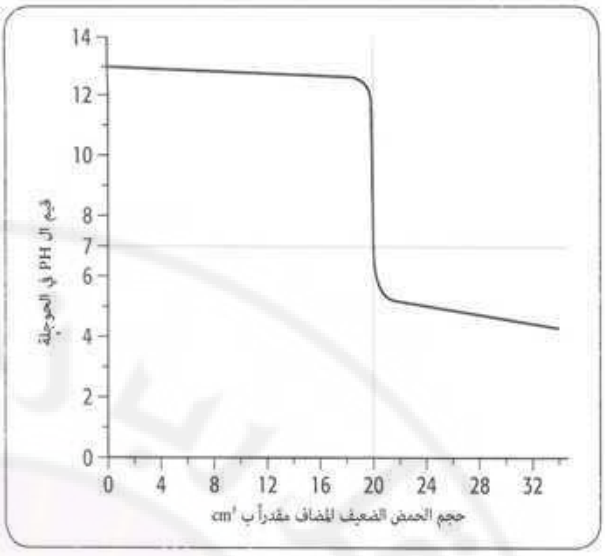
ولن يكون مشعر الفنول فتالين ملائماً لهذه المعايرة لأن لونه يتبدل في مجال قلوي. (مابين 8.2 و 10.0) يقع خارج منطقة التبدل الحاد في قيم الـــpH. وقد يتبدل لون هذا المشعر تدريجياً عند إضافة المزيد من الحمض. بدلاً من تغير لونه الفجائي عند إضافة قطرة واحدة في نقطة النهاية.

معايرة قواعد قوية بحموض ضعيفة

يبين الشكل 17-10 تغير قيم الـــpH في معايرة محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم (وهو قاعدة قوية) تركيزه $moldm^{-3}$ 0.100 بمحلول مائي لحمض البنزويك (وهو حمض ضعيف) تركيزه $0.100\ moldm^{-3}$

نرى على هذا الشكل مايلي :

- انحداراً حاداً للمنحني بين قيمتي الـــpH . 11.0 و 7.5.
- تقع نقطة منتصف الانحدار الحاد عند القيمة pH=9 .



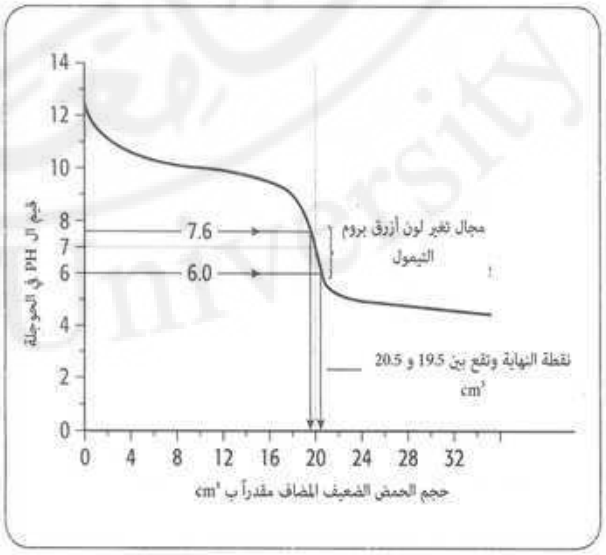
الشكل 17-10 معايرة قاعدة قوية بحمض ضعيف

ولحدوث تغيّر حاد في قيمة الـpH، في المجال مابين القيمتين 7.5 و 11.0 فإن مشعر الفنول فتالين هو مشعر ملائم لهذه المعايرة . لأن مجال تبدل لونه هو بين القيمتين 8.2 و 10.0 الواقعتين في مجال التغيّر الحاد لقيم الـpH.

ولن يكون مشعر برتقالي الميتيل ملائماً لهذه المعايرة لأن لونه يتبدل في مجال حمضي بين القيمتين 4.4 و 3.2 الواقعتين خارج مجال التبدل الحاد لقيم الـpH.

معايرة قواعد ضعيفة بحموض ضعيفة

يبين الشكل 17-11 تغيّر قيم الـpH في معايرة محلول مائي من الأمونيا (وهي قاعدة ضعيفة) بتركيز $0.100\ moldm^{-3}$ بمحلول مائي من حمض البنزويك (وهو حمض ضعيف) بتركيز $0.100\ moldm^{-3}$ لا يُرى على هذا الشكل انحدارٌ حادّ في شكل المنحني. مما يعني عدم وجود مشعر ملائم لتحديد



الشكل 17-11 معايرة قاعدة ضعيفة بحمض ضعيف.

نقطة النهاية في هذه المعايرة . ونرى. باستعمال مشعر أزرق بروم التيمول

- يبدأ تغيّر لونه عند إضافة $19.50cm^3$ من الحمض
- وينتهي عند إضافة $20.50cm^3$ منه .

ولا يُعد هذا التدرج في اللون ملائماً لتحديد نقطة نهاية المعايرة بدقة.

اختبر معلوماتك

8-أ- ما هو المشعر الملائم لتحديد نقطة النهاية في تفاعلات المعايرة التالية :

1- معايرة محلول من حمض النتريك. تركيزه $0.0500\ moldm^{-3}$ بمحلول مائي من الأمونيا. تركيزه $0.0500\ moldm^{-3}$.

2- معايرة محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $2.00moldm^{-3}$ بمحلول مائي من حمض الكبريتيك. تركيزه $1.00moldm^{-3}$

3- معايرة محلول مائي من هيدروكسيد البوتاسيوم. تركيزه $0.00500\ moldm^{-3}$ بمحلول مائي من حمض البوتانويك. تركيزه $0.00500\ moldm^{-3}$

ب- بيّن لماذا لا يعد مشعر الفنول فتالين مشعراً ملائماً لتحديد نقطة النهاية في معايرة محلول من حمض الهيدروكلوريك. تركيزه $0.0100moldm^{-3}$ بمحلول من البولة (وهي قاعدة ضعيفة) تركيزه $0.0100moldm^{-3}$.

17-5 المحاليل الدارئة

ما هو المحلول الدارئ؟

المحلول الدارئ هو محلول لا تتغير فيه (كثيراً) قيمة الـpH، عندما تضاف إليه مقادير صغيرة من حمض أو من قاعدة. ويستعمل لذلك للمحافظة على هذه القيمة ثابتة تقريباً.

من أنواع المحاليل الدارئة محلول مائي من حمض الإيتانويك ومن إيتانوات الصوديوم؛ يعمل هذا المزيج . بنسب متفاوتة بين مكوّنيه. محلولاً دارئاً في مجال قيم الـpH الواقعة بين القيمتين 4 و 7. ويمكن فهم كيفية عمله من خلال التوازن الذي يجري فيه فحمض الإيتانويك حمض ضعيف. لذلك يبقى بمعظمه في محلوله بشكله غير المتأيّن CH_3COOH . ولا ينتج سوى تركيز ضئيل من أيون الإيتانوات CH_3COO^-:

$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$



الشكل 17-12 تبقى قيمة الـــpH في صفيحة الأغار المعدّة لنمو الجراثيم ، ثابتة باستعمال محلول دارئ يدخل في هلام الأغار المستعمل في تحضير الصفيحة.

أما إيثانوات الصوديوم فتتأيّن بكاملها في المحلول:

$$CH_3COONa(s) + aq \rightarrow Na^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

لذلك يكون تركيزا الحمض CH_3COOH ، وقاعدته المرافقة CH_3COO^- مرتفعَين في المحلول. وهو ما يعني وجود فائض منهما فيه. تتوقف قيمة الـــpH في المحلول الدارئ على قيمة النسبة بين تركيزَي الحمض وقاعدته المرافقة فيه.

فإذا لم تتغيّر قيمة هذه النسبة كثيراً. كان تغيّر قيمة الـــpH ضئيلاً.

يمكن بيان عمل هذا المحلول الدارئ من علاقة التوازن الجاري فيه :

$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

(وجود فائض من القاعدة) (وجود فائض من الحمض)

تؤدي زيادة تركيز الأيون H^+ في الماء النقي إلى خفض كبير لقيمة الـــpH فيه. إلاّ أن هذه الزيادة لا تؤثر على نحو ملحوظ على قيمة الـــpH في المحلول الدارئ، حيث يحدث مايلي :

- تزيح هذه الزيادة وضعيّة التوازن السابق نحو اليسار لأن الأيونات المضافة سوف ترتبط بالأيونات CH_3COO^- ، مكوّنة مزيداً من جزيئات الحمض CH_3COOH ، وذلك حتى يستقر التوازن من جديد في المحلول.
- ولوجود فائض من الأيونات CH_3COO^- ، ومن الجزيئات CH_3COOH في المحلول. فإن هذا الانزياح. ومانلاه. لن يؤثر كثيراً على تركيزَي هذين المكوّنين.
- ولثبات قيمتَي هذين التركيزَين. فإن نسبتهما تظل ثابتة
- ولا تتغير بالتالي قيمة الـــpH على نحو ملحوظ.
- وبمثل ذلك فإن زيادة تركيز الأيون OH^- في الماء النقي ترفع كثيراً قيمة الـــpH فيه. إلا أنها لا تؤثر على نحو ملحوظ على هذه القيمة في المحلول الدارئ، حيث يحدث مايلي :
- ترتبط الأيونات OH^- المضافة بأيونات الهيدروجين مكوّنة الماء.
- ينخفض تركيز الأيونات H^+
- وتنزاح وضعية التوازن نحو اليمين
- حيث يتأيّن المزيد من جزيئات الحمض CH_3COOH ، منتجاً المزيد من الأيونات H^+ و CH_3COO^- ، وذلك حتى يستقر التوازن من جديد في المحلول.
- ولوجود فائض من الجزيئات CH_3COOH ومن الأيونات CH_3COO^- فإن هذا الانزياح. ومانلاه. لن يؤثر كثيراً على تركيزَي هذين المكونين.
- ولثبات قيمتَي هذين التركيزين. فإن نسبتهما تظل ثابتة. ولا تتغير بالتالي قيمة الـــpH على نحو ملحوظ.

الحقيقة

تبلغ قيمة الـــpH في ماء المطر في المناطق غير الملوثة بيئياً ، 5.7 لأن ثنائي أكسيد الكربون CO_2 في الجو ينحل في هذا الماء مكوناً محلولاً مخففاً من حمض الكربونيك الضعيف H_2CO_3 يكوّن هذا الحمض وقاعدته المرافقة HCO_3^- محلولاً دارئاً يخفض إلى حدٍّ كبير تغيرات الـــpH. عند إضافة مقادير صغيرة من حمض أو من قاعدة إلى ماء المطر. أما في المناطق الملوثة بيئياً. بإصدارات الأكاسيد الحمضية للنتروجين والكبريت. وحيث تنخفض قيمة الـــpH في ماء المطر إلى 4 . فلن يكون بوسع هذا الحمض وقاعدته المرافقة أن يعمل محلولاً دارئاً لأن تركيز كل من الحمض H_2CO_3 ومن قاعدته المرافقة HCO_3^- فيه لن يكون كافياً للتغلب على المقادير المرتفعة من تراكيز الملوثات الحمضية المؤثرة.

ليس بوسع أي محلول دارئ أن يتغلب على تأثير إضافة مقادير كبيرة من الحموض أو من القلويات إليه. إذ تتغير قيمة الـــpH فيه تغيراً ملحوظاً.

أما المحاليل الدارئة. التي تقاوم تغيّرات الـــpH في الأوساط القلوية . فتتكوّن من مزيج من قاعدة ضعيفة ومن حمضها المرافق . مثل مزيج من محلول مائي للأمونيا ولكلوريد الأمونيوم.

فالأمونيا. في محلولها المائي . قاعدة ضعيفة لذلك يكون تركيز أيونات الأمونيوم ضعيفاً في محلولها. مما يحقق فائضاً من NH_3 :

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_4^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)}$$

(وجود فائض من القاعدة) (وجود فائض من الحمض)

أما كلوريد الأمونيوم فيتأيّن بكامله في المحلول المائي. مما يؤمن فائضاً من الحمض المرافق NH_4^+ :

$$NH_4Cl(aq) \rightarrow NH_{4\,(aq)}^{+} + Cl^-(aq)$$

اختبر معلوماتك

9- يتكون محلول دارئ من مزيج من محلول مائي للأمونيا تركيزه $0.500moldm^{-3}$. ومحلول مائي لكلوريد الأمونيوم تركيزه $0.500moldm^{-3}$.

آ - بيّن كيف يعمل هذا المحلول على خفض تغير قيمة الـــpH عندما يضاف إليه:

1- محلول ممدّد من حمض الهيدروكلوريك.

2- محلول ممدّد من هيدروكسيد الصوديوم.

ب- بيّن لماذا لا يعمل محلول مائي للأمونيا وحدَه محلولاً دارئاً.

حساب قيمة الـــpH في محلول دارئ

يتطلب هذا الحساب معرفة :

- قيمة ثابتة توازن الحمض الضعيف.
- تركيز الحمض وقاعدته المرافقة (الملح) في حالة التوازن.

ويُجرى الحساب باستعمال عبارة ثابتة توازن التفاعل المعني.

مثال محلول

5_ احسب قيمة الـــpH في محلول دارئ فيه $0.600moldm^{-3}$ من حمض البروبانويك. و$0.800moldm^{-3}$ من بروبانوات الصوديوم: تبلغ قيمة ثابتة توازن حمض البروبانويك $K_a = 1.35\times10^{-5} moldm^{-3}$

الخطوة الأولى : كتابة عبارة ثابتة التوازن :

$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_5COO^-]}{[C_2H_5COOH]}$$

الخطوة الثانية : إعادة ترتيب العبارة لحساب تركيز الأيون H^+

$$[H^+] = K_a \times \frac{[C_2H_5COOH]}{[C_2H_5COO^-]}$$

يُرى من هذه العبارة أن النسبة التي تحدد قيمة تركيز الأيون H^+. وبالتالي قيمة الـــpH في المحلول الدارئ هي نسبة تركيز الحمض إلى تركيز الملح (أي القاعدة المرافقة للحمض).

الخطوة الثالثة : إدخال المعطيات في العبارة السابقة :

$$[H^+] = 1.35\times10^{-5} \times \frac{0.600}{0.800} = 1.01\times10^{-5}\ moldm^{-3}$$

الخطوة الرابعة : حساب قيمة الـــpH :

$$PH = -\log_{10}[H^+]$$
$$= -\log_{10}(1.01\times10^{-5})$$
$$= 5 - \log_{10}1.01$$
$$= 4.99$$

للحقيقة

يمكن جعل الأرقام أسهل تناولاً في المعاملة. في الحسابات المتعلقة بالمحاليل الدارئة . باستعمال العلاقات اللوغاريتمية. حيث تُستعمل العلاقة التالية :

$$pH = pK_a \times \log_{10}\left(\frac{[\text{ملح}]}{[\text{حمض}]}\right)$$

بدلاً من العلاقة :

$$[H^+] = K_a \times \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]}$$

اختبر معلوماتك

10-آ- احسب قيمة الـــpH في كل من المحلولين الدارئين التاليين :

1- محلول فيه $0.0500moldm^{-3}$ من حمض الميتانويك. و $0.100moldm^{-3}$ من ميتانوات الصوديوم. تبلغ قيمة الثابتة K_a لحمض الميتانويك $1.60\times10^{-4}\ moldm^{-3}$

2- محلول فيه $0.0100moldm^{-3}$ من حمض البنزويك و$0.0400moldm^{-3}$ من بنزوات الصوديوم. تبلغ قيمة الثابتة K_a لحمض البنزويك $6.3\times10^{-5}\ moldm^{-3}$

ب- احسب عدد مولات إيتانوات الصوديوم التي يجب إضافتها إلى $1.00dm^3$ من محلول لحمض الإيتانويك تركيزه $0.100moldm^{-3}$ لتكوين محلول دارئ تبلغ قيمة الـــpH فيه 4.90.

تبلغ قيمة الثابتة K_a لحمض الإيتانويك $1.74 \times 10^{-5}\ moldm^{-3}$

ملاحظة: يحسب أولاً تركيز الأيون H^+ . ثم يعاد ترتيب عبارة ثابتة التوازن لجعل تركيز إيتانوات الصوديوم هدفَ الحساب.

استعمالات المحاليل الدارئة

تؤدي المحاليل الدارئة دوراً هاماً في العديد من العمليات الصناعية. مثل عمليات الطلي الكهربائي . وصناعة الأصبغة ومعالجة الجلد. كما تستعمل هذه المحاليل للتأكد من حسن أداء مقاييس الـــpH ومن تسجيلها القيَم الصحيحة.



الشكل 17-13 طبيب تخدير يقيس الـــpH في دم المريض.

ويعتمد الكثير من الحيوانات على هذه المحاليل للمحافظة على قيمة ثابتة للـ pH في أجزاء مختلفة من أجسامها: فدم الإنسان يحافظ على قيمة ثابتة للـ pH فيه تقع بين 7.35 و 7.45 بفعل العديد من المحاليل الدارئة. مثل :

- أيونات الكربونات الحامضة (أو الهيدروجينية) HCO_3^- .
- بروتينات الهيموغلوبين والبلازما.
- أيونات الفُسفات ثنائية الهيدروجين ($H_2PO_4^-$) وأحاديته (HPO_4^{2-}).

تولّد خلايا الجسم غاز ثنائي أكسيد الكربون بعمليات التنفس الهوائي (حيث يتأكسد الغلوكوز لإنتاج الطاقة). يرتبط هذا الغاز مع الماء في الدم لتكوين محلول يحوي أيونات الهيدروجين وأيونات الكربونات الحامضة.

$$CO_2(aq) + H_2O(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$

يجري تحفيز هذا التفاعل إنزيمياً عند مرور الدم في الأوعية الصغيرة حول الرئتين وتتحول الأيونات HCO_3^- سريعاً إلى ماء و CO_2 يمر إلى الرئتين.

للحقيقة

يعد إنزيم carbonic anhydrase أحد أفضل الحفّازات في تفاعل إنزيمي نوعي معروف . إذ يحفّز التفاعل التالي :

$$CO_2(aq) + H_2O(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$

على نحو يزيد سرعته مليون مرة. ذلك أن الجزيئات CO_2 و H_2O تتوضّع بدقة في جوار ذرة الزنك وذرات النتروجين على سطح الإنزيم حيث يُنتزع بداية البروتون H^+ من جزيء الماء لتكوين الأيون OH^- الذي يرتبط بالجزيء CO_2 .

وإذا لم يُضبط ما ينتجه التفاعل السابق من الأيونات H^+ . فإنها تخفض قيمة الـــpH في الدم. وتسبب الحُماض (وهو نقص المخزون القلوي في الدم وفي سوائل الجسم) الذي يحدث اضطراباً في بعض وظائف الجسم وقد يؤدي أحياناً إلى السُبات (الغيبوبة). لذلك يعد التوازنُ القائم بين CO_2 والكربونات الحامضة HCO_3^- أفضلَ نظام دارئ في الدم . يعمل على النحو التالي :

$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + HCO^{3-}(aq)$$

عند ازدياد تركيز الأيون H^+ :

- تنزاح وضعية التوازن نحو اليسار.
- ترتبط أيونات الهيدروجين مع أيونات الكربونات الحامضة لتكوين ثنائي أكسيد الكربون والماء حتى يعود التوازن ويستقر من جديد.
- يخفض هذا الارتباط تركيز الأيونات H^+ في الدم ويحافظ على قيمة ثابتة للpH فيه.

عند انخفاض تركيز الأيون H^+ :

- تنزاح وضعية التوازن نحو اليمين.
- ترتبط بعض جزيئات الماء مع جزيئات ثنائي أكسيد الكربون لتكوين الأيونات H^+ و HCO_3^- حتى يعود التوازن ويستقر من جديد.
- يزداد بذلك تركيز الأيونات H^+ في الدم ويحافظ على قيمة ثابتة للpH فيه.

اختبر معلوماتك

11-آ- يتكوّن أحد المحاليل الدارئة في بلازما الدم من مزيج من أيونات الفسفات ثنائية الهيدروجين ($H_2PO_4^-$) وأيونات الفسفات أحادية الهيدروجين (HPO_4^{2-}).

1- بيّن أيّاً من هذين الأيونين هو الحمض وأيّاً هو قاعدته المرافقة.

2- تعمل بعض البروتينات في الدم محاليلَ دارئة . وتبين الجملة المبسّطة التالية علاقة التوازن في هذه المحاليل حيث يدلّ (Pr) على البروتين.

$$HPr \rightleftharpoons H^+ + Pr^-$$

بيّن كيف تعمل هذه الجملة كمحلول دارئ على تجنّب ارتفاع حموضة الدم.

6-17 التوازن والذوبانية

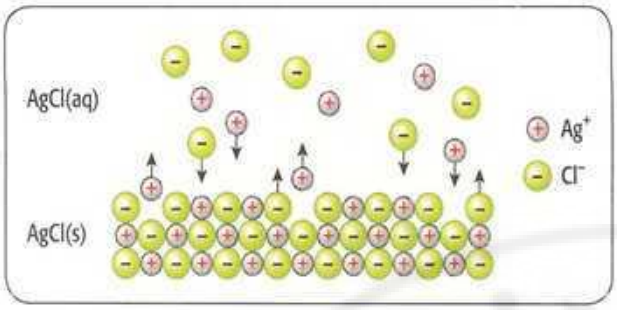
عرفنا في الفصل الخامس (الصفحة 82) أن معظم المركبات الأيونية تذوب في الماء . وبربطنا ذوبانيتها بتغير الأنتالبية الذي يرافقها: إلا أن بعضها غير ذواب أو قليل الذوبان. مع أن مقداراً ضئيلاً منها أعتُبر غيرَ ذواب ينحل في الماء.

تعرَّف ذوبانية المركب بأنها عددُ غراماته أو عددُ مولاته اللازمة لإشباع 100g أو 1Kg من الماء في درجة حرارة معطاة. وتتحدد حالة الإشباع في المحلول عند عدم إمكان حلّ أيّ زيادة من المذاب (المادة المذابة) فيه.

- فالمحلول المشبع من كلوريد الصوديوم . وهو ملح ذواب. يحوي 36 g من الملح في 100g من الماء.
- والمحلول المشبع من كلوريد الرصاص (II). وهو ملح غير ذواب . يحوي 0.99g من الملح في 100g من الماء.

جداء الذوبان

ينشأ توازن المركّب الأيوني غير الذواب في الماء عندما يتحقق التماس بينه وبين المحلول المشبع بأيوناته . حيث تنتقل



الشكل 17-14 توازن كلوريد الفضة الصلب مع محلوله المشبع . ولا تبدو جزيئات الماء.

الأيونات من المركّب الأيوني الصلب إلى محلوله المشبع بالسرعة ذاتها التي تنتقل بها من المحلول إلى المركّب الصلب (الشكل 17-14).

عند ذوبان كلوريد الفضة الصلب . وتماسّه مع محلوله المشبع ينشأ بينهما التوازن التالي :

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

تعطى ثابتة توازن هذا التفاعل بالعلاقة :

$$K_c = \frac{[Ag^+(aq)][Cl^-(aq)]}{[AgCl(s)]}$$

ولثبات تركيز الطور الصلب تُدمج قيمته بقيمة الثابتة k_c .

وتصبح العلاقة السابقة على النحو التالي :

$$K_{sp} = [Ag^+(aq)][Cl^-(aq)]$$

تدعى الثابتة K_{sp} **جداء الذوبان** وتحدّد قيمتها في الدرجة 298 K .

جداء الذوبان هو جداء تراكيز الأيونات الموجودة في محلول مشبع . من ملح قليل الذوبان. وذلك في الدرجة 298 K . مرفوعة إلى قوى تُعبّر عن تراكيزها النسبية. وهي أعداد هذه الأيونات في صيغة المركب.

$$K_{sp} = [C^{y+}(aq)]^a[A^{x-}(aq)]^b$$

حيث a عدد الكاتيونات C^{y+} في صيغة جزيء المركب. و b عدد الأنيونات A^{x-} في هذه الصيغة.

لنعتبر مثالاً للتوضيح، المركب Fe_2S_3 (وفيه الكاتيونات Fe^{3+} والأنيونات S^{2-})، الذي يتحقق فيه التوازن التالي :

$$Fe_2S_{3(s)} \rightleftharpoons 2Fe^{3+}_{(aq)} + 3S^{2+}_{(aq)}$$

وعبارة ثابتة K_{sp} :

$$K_{sp} = [Fe^{3+}(aq)]^2\,[S^{2-}(aq)]^3$$

تطبق علاقة الثابتة K_{sp} ، فقط على المركبات الأيونية القليلة الذوبان. وكلما صغرت قيمتها قلّت ذوبانية الملح الذي تعود إليه. أما واحداتها فتتوقف على عدد كل نوع من الأيونات في المحلول. وتُحدّد بالطريقة ذاتها التي جرى فيها تحديد واحداتي ثابتتي التوازن K_p و K_c ، دون إجراء أي حذف فيها (لعدم إعطاء قيمتها على هيئة كسر). فواحدات الثابتة $K_{sp}=[Mg^{2+}(aq)][OH^-(aq)]^2$ هي :

$$K_{sp}=moldm^{-3}\times(moldm^{-3})^2$$
$$=mol^3dm^{-9}$$

تعطى في الجدول 4.17 قيم الثابتة K_{sp} لبعض المركبات القليلة الذوبان.

Compound	$K_{sp}/(moldm^{-3})^{x+y}$
AgCl	1.8×10^{-10}
$Al(OH)_3$	1.1×10^{-32}
$BaCO_3$	5.5×10^{-10}
$BaSO_4$	1.0×10^{-10}
$CaCO_3$	5.0×10^{-9}
CoS	2.0×10^{-26}
CuS	6.3×10^{-36}
$Fe(OH)_2$	7.9×10^{-16}
Fe_2S_3	1.0×10^{-88}
HgI_2	2.5×10^{-26}
$Mn(OH)_2$	1.0×10^{-11}
$PbCl_2$	1.6×10^{-5}
Sb_2S_3	1.7×10^{-93}
$SnCO_3$	1.0×10^{-9}
$Zn(OH)_2$	2.0×10^{-17}
ZnS	1.6×10^{-23}

جدول 17-4 بعض قيم جداء الذوبان في الدرجة 298K .

اختبر معلوماتك

12_أ_ اكتب عبارات التوازن لجداء ذوبان المركبات التالية :

1- $Fe(OH)_2$

2- Fe_2S_3

3- $Al(OH)_3$

ب- بيّن واحدات الثابتة K_{sp} لهذه المركبات.

حساب جداء الذوبان

قد تسأل أن تحسب جداء ذوبان المركب من ذوبانيته. كما قد تسأل عن حساب ذوبانية المركب من جداء ذوبانه. ويبين المثالان المحلولان التاليان هاتين الحالتين.

أمثلة محلولة

7_ حساب جداء الذوبان من الذوبانية:

تبلغ ذوبانية محلول مشبع من فلوريد المغنيزيوم MgF_2 ، $1.22\times10^{-3}\ moldm^{-3}$. احسب جداء ذوبان هذا الملح.

الخطوة الأولى: كتابة معادلة التوازن :

$$MgF_{2(s)} \rightleftharpoons Mg^{2+}_{(aq)} + 2F^-_{(aq)}$$

الخطوة الثانية: حساب تركيز كل أيون في المحلول :

نرى من المعادلة السابقة أنه عند ذوبان 1.22×10^{-3} مول من MgF_2 في $1dm^3$ من المحلول، فإن تركيز كل واحد من أيونيه يساوي:

$$[Mg^{2+}] = 1.22\times10^{-3}\ moldm^{-3}$$
$$[F^-]=2\times1.22\times10^{-3}moldm^{-3}$$
$$=2.44\times10^{-3}moldm^{-3}$$

الخطوة الثالثة: كتابة عبارة جداء الذوبان:

$$K_{sp} = [Mg^{2+}]\times[F^-]^2$$

الخطوة الرابعة : إدخال القيم العددية للتراكيز في هذه العبارة:

$$K_{sp} = (1.22\times10^{-3})\times(2.44\times10^{-3})^2$$
$$= 7.26\times10^{-9}$$

الخطوة الخامسة : إدخال رموز الواحدات :

$$K_{sp} = (moldm^{-3})\times(moldm^{-3})^2 = mol^3dm^{-9}$$
$$K_{sp} = 7.26\times10^{-9}\ mol^3dm^{-9}$$

8- حساب الذوبانيه من جداء الذوبان :

يبلغ جداء ذوبان سلفيد النحاس II ($K_{sp}=6.3\times10^{-36}mol^2dm^{-6}$) احسب ذوبانية هذا الملح مقدرة بـ $moldm^{-3}$.

الخطوة الأولى: كتابة معادلة التوازن :

$$CuS_{(s)} \rightleftharpoons Cu^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)}$$

الخطوة الثانية: كتابة عبارة جداء الذوبان . محتوية نوعاً واحداً من الأيونَين فقط . حيث نرى من معادلة التوازن أن $[S^{2-}]=[Cu^{2+}]$:

$$K_{sp}=[Cu^{2+}][S^{2-}]=[Cu^{2+}]^2$$

الخطوة الثالثة: وضع القيمة العددية للثابتة K_{sp} في هذه العلاقة :

$$[Cu^{2+}]^2 = 6.3\times10^{-36}$$

الخطوة الرابعة: حساب ذوبانية CuS وذلك بأخذ الجذر التربيعي لهذه العلاقة

$$[Cu^{2+}] = \sqrt{6.3\times10^{-36}} = 2.5\times10^{-18}moldm^{-3}$$

وهذا المقدار هو ذوبانية الملح CuS .

اختبر معلوماتك

13 _ آ_ احسب جداء ذوبان المحلولَين التاليين :

1- محلول مائي مشبع بسلفيد الكادميوم CdS ذوبانيته $1.46\times10^{-11}\ moldm^{-3}$

2- محلول مائي مشبع بفلوريد الكالسيوم CaF_2 فيه $0.0168gdm^{-3}$ من الملح.

ب- احسب ذوبانية سلفيد الزنك Zns . مقدرة بـــــــ $moldm^{-3}$. علماً بأن جداء ذوبانه يبلغ:

$K_{sp}=1.6\times10^{-23}mol^2dm^{-6}$

جـ- احسب ذوبانية كربونات الفضة Ag_2CO_3 . حيث :

$K_{sp}=6.3\times10^{-12}mol^3dm^{-9}$

ملاحظة : يجب الانتباه إلى أن ذوبان مول واحد من هذا الملح يعطي أيوناً من CO_3^{2-} وأيونَين من Ag^+

التنبؤ بالترسيب

يفيد جداء الذوبان في معرفة إمكان تكوّن راسب . أو عدمه .

عند مزج محلولَين معاً. نعتبر مثالاً لذلك إمكان تكوّن راسب من كربونات الباريوم $BaCO_3$ عند مزج محلول من كلوريد الباريوم $BaCl_2$ مع محلول مُدّد جداً من كربونات الصوديوم Na_2CO_3 .

والملحان الأخيران ذوابان في الماء بخلاف كربونات الباريوم فهي ملح غير ذواب نسبياً.

تعتبر معادلة توازن الملح غير الذواب عند ذوبانه الضئيل جداً في الماء :

$$BaCO_{3(s)} \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

ويكون جداء ذوبانه مساوياً :

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][CO_3^{2-}] = 5.5\times10^{-10}mol^2dm^{-6}$$

فإذا كان جداء تركيز الأيونَين Ba^{2+} (في المحلول $BaCl_2$) و CO_3^{2-} (في المحلول Na_2CO_3) أكبر من $5.5\times10^{-10}\ mol^2dm^{-6}$ تكوّن راسب من $BaCO_3$. وإن كان جداء التركيزَين أقلّ من هذه القيمة فلا يتكون الراسب.

مثال محلول

9 _ بيّن إمكانية تكوّن راسب من $BaCO_3$ عند مزج حجمين متساويين من محلول كربونات الصوديوم تركيزه $1.00\times10^{-4}\ moldm^{-3}$ ومحلول من كلوريد الباريوم تركيزه $5.00\times10^{-5}\ moldm^{-3}$.

يؤدي مزج حجمين متساويين من هذين المحلولين إلى خفض قيمتَي تركيزَيهما إلى نصف ما كانتا عليه. لذلك :

$$[CO_3^{2-}]=5\times10^{-5}moldm^{-3}$$
$$[Ba^{2+}]=2.5\times10^{-5}moldm^{-3}$$
$$[Ba^{2+}][CO_3^{2-}]=(2.5\times10^{-5})(5\times10^{-5})mol^2dm^{-6}$$
$$=1.25\times10^{-9}mol^2dm^{-6}$$

تزيد قيمة جداء تركيزَي الأيونين Ba^{2+} و CO_3^{2-} على قيمة جداء ذوبان الملح $BaCO_3$ البالغة $5.5\times10^{-10}\ mol^2dm^{-6}$. لذلك يتكون راسب من كربونات الباريوم.



الشكل 17-15 تتكون قشرة هذا الحيوان البحري من كربونات الكالسيوم. ويتم التحكم بشروط تكوّنها. الذي يتطلب تركيزاً مرتفعاً بأيونات الكالسيوم Ca^{2+} وأيونات الكربونات CO_3^{2-} في ماء البحر. يُتيح ترسُّبَ $CaCO_3$ وتكوّن القشرة.

مفعول الأيون المشترك

إنّ **مفعول الأيون المشترك** هو الإقلال من ذوبانية الأملاح. عندما يضاف إليها محلولُ مركّبٍ فيه أيون مشترك مع أيونات الملح المذاب. وغالباً ما يحدث ذلك في عمليات الترسيب.

لنعتبر. مثالاً عن مفعول الأيون المشترك. ترسُّبَ كلوريد الفضة AgCl من محلول مشبع به . عند إضافة محلول كلوريد الصوديوم إليه.

ينشأ في المحلول المائي. المشبع بكلوريد الفضة. التوازن التالي :

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq)+Cl^{-}(aq)$$

وعندما نضيف إلى هذا المحلول. وفيه أيونات الكلوريد Cl^- .محلول كلوريد الصوديوم

- وفيه أيضاً أيونات الكلوريد Cl^- المشترك مع أيونات محلول كلوريد الفضة
- تنزاح وضعية التوازن نحو اليسار.
- ويترسب كلوريد الفضة AgCl.

إنّ إضافة الأيون المشترك Cl- ينقص من انحلالية كلوريد الفضة لأن انحلالية المنتج قد تمّ تجاوزها: وذلك لأن جداء تراكيز أيوناته $[Ag^+][Cl^-]$ صار أعلى من جداء ذوبانه K_{sp}.

للحقيقة

تتضمن إحدى المراحل الأخيرة في صناعة الصابون. فصلَ مكوّنه الرئيسي. وهو شمعات (ستيارات) الصوديوم. بعملية تُعرف بالفصل بالملح. وتتضمن إضافة محلول مركّز من كلوريد الصوديوم. حيث تعمل أيونات الصوديوم المضافة . على رفع جداء تراكيز الأيونات Na^+ على نحو يصبح معه جداء تراكيز أيونات الصوديوم وأيونات الشمعات. وهما مكوّنا الصابون. أعلى من جداء ذوبان شمعات الصوديوم K_{sp} . فترسب.

وهكذا فإن ذوبانية مركب أيوني في الماء تكون أعلى من ذوبانية هذا المركب في محلول فيه أيون مشترك مع أيونات.

فذوبانية سلفات الباريوم $BaSO_4$ في الماء تبلغ 1.0×10^{-5} moldm^{-3} وتنخفض إلى 1.0×10^{-9} moldm^{-3} في محلول من حمض الكبريتيك H_2SO_4 تركيزه 0.100 moldm^{-3}.

يمكن تفسير هذا الانخفاض من خلال جداء ذوبانية هذا الملح :

$$K_{sp}=[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]=1.0\times10^{-10}mol^2dm^{-6}$$

وبإهمال المقدار الصغير جداً من تركيز الأيون SO_4^{2-} . الناتج عن ذوبان سلفات الباريوم. فإن تركيز هذا الأيون سينتج بكامله عن حمض الكبريتيك. ويكون مساوياً تركيز هذا الحمض. أي أن

$$[SO_4^{2-}]=0.1moldm^{-3}$$

ومنه:

$$K_{sp}=1.0\times10^{-10}=[Ba^{2+}]\times0.1$$
$$[Ba^{2+}]=1.0\times10^{-9}moldm^{-3}$$

اختبر معلوماتك

14_آ_ يعد كلوريد التاليوم (I) ملحاً قليل الذوبان في الماء.

بيّن سبب تكوّن راسب عند إضافة حمض الهيدروكلوريك إلى محلول مشبع من هذا الملح.

ب- يُعد سلفات الكالسيوم ملحاً قليل الذوبان في الماء . ويمكن تحضيره بمزج محلولين من أيونات الكالسيوم وأيونات السلفات.

بمزج محلول مائي من كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$. تركيزه $0.00100 moldm^{-3}$

مع حجم مماثل من محلول مائي من سلفات الصوديوم Na_2SO_4 .

تركيزه $0.00100 moldm^{-3}$

1- احسب تركيز كلٍّ من أيونات الكالسيوم وأيونات السلفات في مزيج محلولَيهما.

2- هل يؤدي هذا المزيج إلى تكوّن راسب من سلفات الكالسيوم. علماً بأن قيمة جداء ذوبانه تبلغ $2.0 \times 10^{-5}\ mol^2dm^{-6}$

الخلاصة

- الـــpH. أو الأس الهيدروجيني . هو قياس لتركيز أيون الهيدروجين : $pH=-\log_{10}[H^+(aq)]$
- K_a هي ثابتة تفكك الحمض. وهي ثابتة توازن تفكك حمض ضعيف في محلوله المائي:

$$HA(aq) \rightleftarrows H^+(aq)+A^-(aq)$$

- يمكن مقارنة قوى الحموض فيما بينها باستعمال قيم pK_a العائدة إليها : $pK_a=-\log_{10}K_a$
- كلما كانت قيمة pK_a أقل . كان الحمض أقوى.
- K_w هو الجداء الأيوني للماء :

$$K_w=[H^+(aq)][OH^-(aq)]=1.00\times10^{-14}mol^2dm^{-6}$$

- $pK_w=-\log_{10}K_w$
- يمكن حساب تركيز أيون الهيدروجين (وبالتالي الـــpH) في الحموض الضعيفة من قيمة ثابتة تفكك الحمض K_a . وقيم التراكيز في عبارة ثابتة التوازن :

$$K_a=\frac{[H^+(aq)][A^-aq]}{[HA(aq)]}$$

- يمكن حساب الـــpH في قاعدة قوية من عبارة الجداء الأيوني للماء : $K_w=[H^+(aq)][OH^-(aq)]$
- تسمح منحنيات معايرة الـــpH (وهي المنحنيات التي تعطي قيم الـــpH أثناء المعايرة) بإيجاد نقطة النهاية في المعايرات الحمضية - القاعدية.
- يتوقف الشكل الصحيح لمنحني معايرة الـــpH على قوّتَي الحمض والقاعدة المستعملين في إجراء المعايرة.
- يمكن . بدلالة منحنيات معايرة الـــpH. اختيار المشعرات الملائمة لمعايرات حمضية - قاعدية خاصة.
- المحلول الدارئ هو مزيج من حمض ضعيف ومن قاعدته المرافقة.
- يعمل المحلول الدارئ على خفض تغيّرات الـــpH عند إضافة مقدار ضئيل من حمض أو من قاعدة إليه.
- تراقب المحاليل الدارئة تغيّرات الـــpH بمحافظتها على قيمة ثابتة تقريباً للنسبة بين تركيزَي الحمض وقاعدته المرافقة.
- تحسب قيمة الـــpH في محلول دارئ من قيم تراكيز حمضه الضعيف وقاعدته المرافقة . في حالة التوازن. ومن قيمة ثابتة تفكّك الحمض الضعيف K_a.
- للمحاليل الدارئة استعمالات متعددة. فأيون الكربونات الحامضة HCO_3^- . يعمل في جسم الإنسان دارئاً يحول دون احمضاض الدم.

- جداء الذوبان هو تعبير يظهر تراكيز الأيونات في حالة التوازن في محلول مشبع لملح قليل الانحلال. آخذاً بالاعتبار الأعداد النسبية لأيوناته.
- تؤدي إضافة أيون مشترك مع أيونات ملح ضعيف الانحلال إلى محلول مشبع من هذا الملح إلى تكوُّن راسب منه (مثل إضافة محلول مركز من كلوريد الصوديوم إلى محلول مشبع من كلوريد الفضة).

اسئلة نهاية الفصل:

على الطالب أن يكون قادراً الآن على حساب قيمة الـpH في أربعة أنواع مختلفة من المحاليل . وهي:
- محلول حمض قوي.
- محلول حمض ضعيف.
- محلول قاعدة قوية (مادة قلوية).
- محلول دارئ.

ويتطلب كل واحد منها مقاربة مختلفة. لذلك على الطالب أن يمارسها ليبصح قادراً على اختبار الطريقة المناسبة لكل حالة.

1. أ. اكتب العبارات الدالة على الثوابت التالية :
   i. pH.
   ii. K_w.
   iii. K_a.
   ب. احسب قيمة الـpH في محلول مائي من حمض الهيدروكلوريك . تركيزه $0.00400 moldm^{-3}$. مبيناً الخطوات المتبعة لذلك.
   ج. احسب قيمة الـpH في محلول مائي من حمض البوتانويك. تركيزه $0.00400 moldm^{-3}$. تعطى قيمة K_a لهذا الحمض : $K_a = 1.5 \times 10^{-5} moldm^{-3}$
   د. احسب تركيز محلول من هيدروكسيد الصوديوم ناتج عن إذابة 0.25 مول من الهيدروكسيد في $2.00dm^3$ من الماء . واحسب قيمة الـpH في المحلول. تعطى قيمة K_w : $K_w = 1.00 \times 10^{-14} mol^2 dm^{-6}$

2. أ. ارسم منحني تغيرات الـpH عند معايرة 10.0cm3 من محلول من HCl تركيزه $0.200 moldm^{-3}$ بمحلول مائي من الأمونيا تركيزه $0.200 moldm^{-3}$.
   ب. بيّن لماذا يُعدّ مشعر برتقالي الميتيل مشعراً ملائماً في هذه المعايرة. ولا يُعدّ الفنول فتالين مشعراً ملائماً.
   ج. ارسم منحني تغيرات الـpH عند معايرة $25.0cm^3$ من محلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $0.200 moldm^{-3}$ بمحلول من حمض الإيتانويك تركيزه $0.100 moldm^{-3}$.
   د. بيّن لماذا يُعدّ مشعر الفنول فتالين مشعراً ملائماً في هذه المعايرة ولا يُعدّ برتقالي الميتيل مشعراً ملائماً.
   ه. تبلغ قيمة الـ pK_a في مشعرَي أخضر بروم الكريزول وأزرق بروم التيمول 4.7 و 7.0 على التوالي.
   هل يُعدُّ أيٌّ من هذين المشعرين ملائماً للمعايرة المذكورة في الفقرة أ أو للمعايرة المذكورة في الفقرة جـ السابقتين. اشرح إجابتك.

3. أ. احسب قيمة الـpH في محلول من حمض الإيتانويك. تركيزه $0.100 moldm^{-3}$ ،ومن إيتانوات الصوديوم بالتركيز ذاته. تعطى قيمة K_a لحمض الإيتانويك. $K_a = 1.74 \times 10^{-5} moldm^{-3}$
   ب. احسب عدد مولات إيتانوات الصوديوم التي يجب إضافتها إلى $2.00dm^3$ من محلول من حمض الإيتانويك تركيزه $0.0100 moldm^{-3}$ لإنتاج محلول دارئ تبلغ قيمة الـpH فيه 5.40 .

ج. بيّن سبب عدم تغيّر قيمة الـpH تغيراً محسوساً في محلول تبلغ قيمة تركيز كلٍّ من حمض الإيتانويك وإيتانوات الصوديوم فيه $0.100 moldm^{-3}$ ، عندما يضاف إليه مقدار ضئيل من حمض الهيدروكلوريك.

4. يُعدُّ بروميد النحاس(I)، CuBr ، ملحاً ضعيف الذوبان. تبلغ قيمة جداء ذوبانه $K_{sp}=3.2\times10^{-8} mol^2dm^{-6}$

أ. بيّن معنى كلٍّ من العبارتين :

i. جداء الذوبان.

ii. مفعول الأيون المشترك.

ب. احسب ذوبانية الملح CuBr في :

i. في الماء النقي.

ii. في محلول مائي من بروميد الصوديوم تركيزه $0.0100\ moldm^{-3}$

iii. بيّن سبب الفرق بين قيمتي ذوبانية الملح في 1و2.

5. يحوي محلول دارئ ، حجمه $200\ cm^3$ ، $6.00g$ من حمض الإيتانويك CH_3COOH و $12.3g$ من إيتانوات الصوديوم CH_3COONa.

تعطى قيم الكتل الذرية للعناصر في هذين المركبين كمايلي :

Na=23.0 و O=16.0 و C=12.0 و H=1.0 .كما تعطى قيمة الثابتة K_a لحمض الإيتانويك:

$K_a=1.74\times10^{-5} moldm^{-3}$

أ. احسب تركيز حمض الإيتانويك و إيتانوات الصوديوم في المحلول الدارئ.

ب. احسب قيمة الـpH في هذا المحلول.

ج. بيّن، باستعمال هذا المحلول الدارئ مثالاً، لماذا تتغير قيمة الـpH في المحلول الدارئ تغيراً طفيفاً عندما تضاف إليه مقادير ضئيلة من أيونات الهيدروجين H^+ ، أو أيونات الهيدروكسيد OH^-.

د. اشرح كيف يعمل المحلول الدارئ المكوّن من CO_2 و HCO^-_3 على مراقبة قيمة الـpH في الدم.

6. يحوي محلول مشبع من سلفيد النحاس (I)، Cu_2S ، $1.91\times10^{-12} g$ من هذا الملح مذابة في $1dm^3$ من الماء. تعطى قيمتا الكتلتين الذريتين: Cu=63.5 و S=32.1.

أ. اكتب عبارة ثابتة جداء ذوبان هذا الملح K_{sp}.

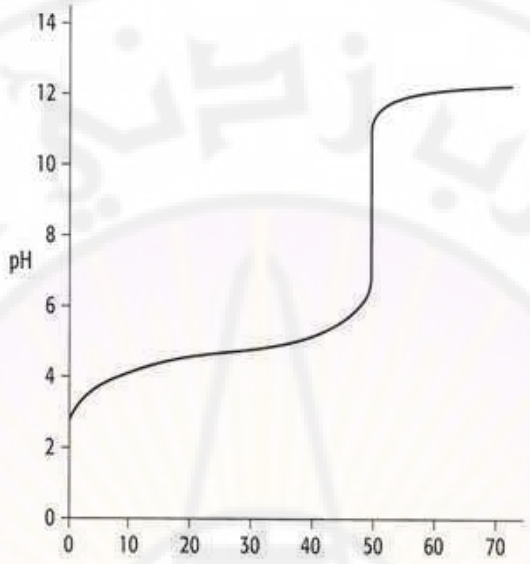
ب. احسب قيمة هذه الثابتة وبيّن واحداتها .

ج. تبلغ ذوبانية كرومات النحاس (II) $CuCrO_4$ في الماء $1.9\times10^{-3} moldm^{-3}$. وتبلغ ذوبانية سلفات النحاس(II)، $CuSO_4$، $1.4\times10^{-1} moldm^{-3}$ ماذا يلاحظ عند إضافة $10cm^3$ من محلول مائي من سلفات النحاس(II) تركيزه $0100moldm^{-3}$ إلى حجم مماثل من محلول مشبع من كرومات النحاس (II). إشرح إجابتك .

7. أ. كم تبلغ قيمةالـــpH في محلول مائي من الحمض HCl تركيزه $0.25 moldm^{-3}$.

ب. كم تبلغ قيمة الـــpH في محلول مائي من NaOH تركيزه $0.0500 moldm^{-3}$. ($K_w = 1.00 \times 10^{-14} mol^2 dm^{-6}$)

ج. يبين المخطط التالي تغيّرات قيمة الـــpH في معايرة محلول من حمض الإيتانويك تركيزه $0.100 moldm^{-3}$ بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $0.100 moldm^{-3}$.



i. بيّن لماذا لا يُعدُّ برتقالي الميتيل ($pK_a = 3.7$) مشعراً ملائماً في هذه المعايرة.

ii. هل الفنول فتالين مشعر ملائم لهذه المعايرة. اشرح إجابتك.

د. حمض البروبانويك حمض ضعيف حيث قيمة الـــpH تساوي 3.1 في محلول منه تركيزه $0.0500 moldm^{-3}$. احسب قيمة الثابتة K_a لهذا الحمض. مبيّناً كافة الخطوات المتبعة لإجراء هذا الحساب.

18 حركية التفاعلات

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- شرح الحدود التالية واستعمالها
  - معادلة السرعة
  - مرتبة التفاعل
  - ثابت السرعة
  - عمر- نصف التفاعل
  - الخطوة المحددة لسرعة التفاعل
- إنشاء معادلات السرعة ذات الصيغة العامة: السرعة $= k[A]^m [B]^n$ واستخدامها

إيكتفى بالحالات البسيطة من التفاعلات ذات الخطوة الواحدة وبالعمليات المتعددة الخطى التي فيها m صفر أو 1أو 2) بما فيها:

- استنتاج مرتبة التفاعل بطريقة السرعة الابتدائية
- تبرير المرتبة في كل من تفاعلات المرتبة صفر والمرتبة الأولى من منحنيات التركيز بدلالة الزمن
- البرهان على أن الآلية المقترحة للتفاعل متوافقة مع حركيته المقترحة
- استنتاج المرتبة التي تعطيها آلية تفاعل معبة (والعكس بالعكس)
- حساب السرعة الابتدائية من معطيات التركيز (صيغ معادلة السرعة المكاملة ليست مطلوبة)
- تفهم أن عمر النصف في تفاعل من المرتبة الأولى مستقل عن التركيز
- استخدام عمر النصف في تفاعل المرتبة الأولى في الحسابات
- حساب ثابت السرعة باستخدام طريقة السرعة الابتدائية
- ابتكار تقنية تجريبية مناسبة لدراسة التفاعل. من معلومات معروفة
- تلخيص مختلف أنماط فعل الحفازات المتجانسة وغير المتجانسة بما فيها:
  - عملية هابر
  - النزع الحفزي لاكاسيد النتروجين من غازات العادم في محركات المركبات
  - الدور الحفزي لاكاسيد النتروجين في الجو في أكسدة أكسيد ثنائي اكسيد الكبريت الجوي.
  - دور Fe^{+3} الحفزي في تفاعل $I^- / S_2O_8^{2-}$

1.18 مقدمة

تعلمنا من الفصل 9 لماذا تزداد سرعة التفاعل عندما:

- يزداد تركيز المتفاعلات
- تزداد درجة الحرارة
- يضاف حفاز إلى المزيج المتفاعل

وفي هذا الفصل ستتعرف إلى:

- الأوجه الكمية لسرعات التفاعل
- كيف يؤدي ما تعطيه التجربة من معطيات بشأن سرعة التفاعل إلى التأكد من الآلية المفترضة له.
- المزيد بشأن تسريع الحفاز لسرعات التفاعل



الشكل 1.18 الأضواء الشمالية هي حصيلة العديد من التفاعلات المعقدة في الغلاف الجوي العلوي. معرفة سرعات التفاعل تساعد في تفهم التفاعلات الطبيعية المتضمنة وكيف تضطرب بفعل الاصدارات الصنعية.

2.18 سرعة التفاعل

تعريف سرعة التفاعل

تُحسب سرعة التفاعل بقياس تناقص تركيز أحد المتفاعلات أو ازدياد تركيز أحد المنتجات في فترة من الزمن

$$\text{سرعة التفاعل} = \frac{\text{تغير التركيز}}{\text{الزمن اللازم لهذا التغير}}$$

يعبر عن التركيز، عادة، بوحدات مول. دم$^{-3}$ أما الزمن فيعبر عنه عادة بالثانية. وهكذا فإن وحدات سرعة التفاعل عادة هي مول دم$^{-3}$ ثا$^{-1}$ وتصبح في التفاعلات الشديدة البطء مول دم$^{-3}$ د$^{-1}$ أو مول دم$^{-3}$ سا$^{-1}$

اختبر معلوماتك

1 حول السرع التالية إلى وحدات مول دم$^{-3}$ ثا$^{-1}$

a 0.254 غرام من I_2 يستهلك خلال 1.00 ساعة في مزيج متفاعل حجمه 1 دم^3

(A_r [I] =127)

b 0.0440 غ خلات الاثيل تتشكل في 1.00 دقيقة من مزيج متفاعل حجمه 400 سم^3

$(M_r\ [CH_3COOC_2H_5] = 88.0)$

للحقيقة

يطلق على التفاعلات التي تجري في نحو 10^{-15} الى 10^{-14} ثانية تسمية كيمياء الفيمتو. 1 فيمتوثانية = 10^{-15} ثانية . نال الكيميائي المصري أحمد زويل في عام 1999 جائزة نوبل في الكيمياء لأعماله الرائدة باستخدام تقنية اللازر- الفائقة السرعة. تمكن هذه التقنية الكيميائيين من تتبع اهتزازات الروابط الفردية وتحليل عمليات كسر الرابطة واعادة تشكيلها.

لمعرفة كيف تتغير سرعة التفاعل مع الزمن لابد من اعتماد طريقة ملائمة نتابع فيها مسير التفاعل.

يقاس في هذه الطريقة إما سرعة اختفاء أحد المتفاعلات أو سرعة ظهور أحد المنتجات. وثمة نوعان من الطرائق للقيام بذلك : إما بالاعتيان أو بالاستمرار.

1- بالاعتيان:

تتضمن هذه الطريقة أخذ عينات صغيرة من المزيج المتفاعل في أزمنة مختلفة محددة، ثم تحليل كل من العينات كيميائياً. مثال ذلك الحلمهة القلوية لبروم البوتان:

$$C_4H_9Br + OH^- \rightarrow C_4H_9OH + Br^-$$

تسحب العينات في أزمنة مختلفة و"تخمد" لإيقاف التفاعل أو إبطائه. مثلاً بتبريد العينة في الجليد. ثم يعين تركيز ايون الهدروكسيد في العينة بالمعايرة بحمض معياري قوي.

2- بالاستمرار

في هذه الطريقة تراقب خاصية فيزيائية من خواص التفاعل عبر فترة زمنية معينة. ومثال ذلك قياس اللون أو قياس الناقلية أو قياس تغيرات حجم الغاز أو ضغطه إذا كان التفاعل يتضمن غازاً. يستخدم القياس اللوني لمراقبة تغير لون أحد المتفاعلات (أو أحد المنتجات).

ومثال ذلك تتبع التفاعل بين اليود والبروبانون.

$$CH_3COCH_3 + I_2 \rightarrow CH_3COCH_2I + HI$$

اذ يضمحل لون المحلول مع تقدم التفاعل

ويمكن قياس تغير الناقلية.

كما في تتبع التفاعل:

$$(CH_3)_3CBr + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + H^+ + Br^-$$

تزداد الناقلية الكهربائية للمحلول مع تقدم التفاعل بسبب تشكل الأيونات في التفاعل. ويمكن استعمال هذه الطريقة حتى عندما توجد أيونات على كلا جانبي معادلة التفاعل. وماذلك إلا لأن الأيونات تتباين في ناقلياتها. فمثلاً يمتلك كل من الأيونين H^+ و OH^- الصغيري الحجم ناقلية عالية بالمقارنة مع ايون Br^- ذي الناقلية المنخفضة.

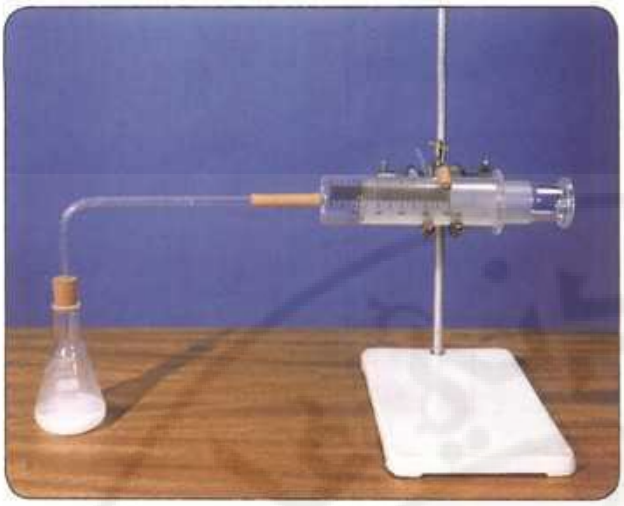


الشكل2.18 يستخدم مقياس اللون في مراقبة التفاعل الكيميائي. يقاس به إنفاذ الضوء خلال "خلية" تحوي المزيج المتفاعل. وكلما كان تركيز المحلول أقل كان أكثر إنفاذاً للضوء.

أما تتبع التفاعل بقياس تغير حجم الغاز. فمثاله تحري تفاعل كلوريد الديازونيوم $C_6H_5N{\equiv}N^+Cl^-$ مع الماء:

$$C_6H_5N{\equiv}N^+Cl^-(aq) + H_2O(l) \rightarrow C_6H_5OH(aq) + N_2(g) + HCl(aq)$$

ويتّبع التفاعل بقياس تغير حجم الغاز المتحرر بدلالة الزمن. ويمكن استخدام هذه الطريقة في تتبع سرعة التفاعل بين كربونات الكلسيوم وحمض كلور الماء. وينجز ذلك بقياس تغير حجم غاز ثنائي أكسيد الكربون المتحرر بدلالة الزمن.



الشكل 3.18 يمكن تتبع سرعة التفاعل بقياس تغيرات حجم الغاز الذي يحرره التفاعل. ينطلق في هذه التجربة غاز CO_2 بتفاعل $CaCO_3$ مع HCL.

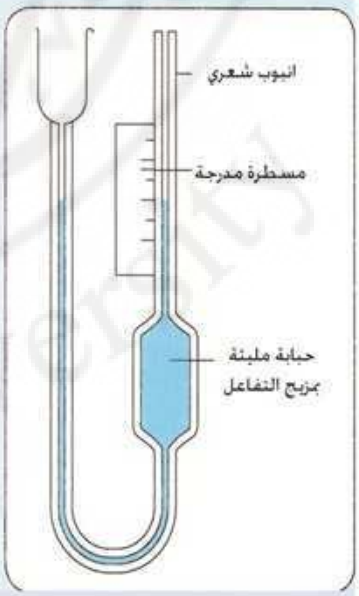
للحقيقة

يمكن تتبع تقدم بعض التفاعلات بقياس التغيرات الضئيلة في حجم المزيج المتفاعل. مثلاً في تفاعل إماهة ميتل البروبين الذي يتناقص فيه الحجم:

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} (CH_3)_3COH$$

يستخدم جهاز يدعى "ديالومتر" (الشكل 4.18) لقياس التغير الضئيل في الحجم. مع الحفاظ على درجة الحرارة بدقة $\pm 0.001\ ^{\circ}C$

لماذا؟



الشكل 4.18 مقياس ديالومتر

اختبر معلوماتك

2 a اقترح طريقة مناسبة لتتبع تقدم كل من التفاعلات التالية:

i $H_2O_2(aq) + 2I^-(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + I_2(aq)$

ii $HCOOCH_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow HCOOH(aq) + CH_3OH(aq)$

iii $2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$

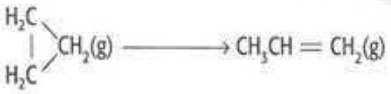
iv $BrO_3^-(aq) + 5Br^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 3Br_2(aq) + 3H_2O(l)$

b لماذا ينبغي الحفاظ على درجة الحرارة ثابتة في قياس تقدم التفاعل؟

حساب سرعة التفاعل بالرسم البياني

تتغير سرعة التفاعل عادة مع تقدم التفاعل بسبب تناقص تركيز المتفاعلات.

لنضرب مثلاً تصاوغ البروبان الحلقي:



البروبان الحلقي بروبين

يمكن تتبع تقدم هذا التفاعل بقياس تناقص تركيز البروبان الحلقي أو قياس تزايد تركيز البروبين. يبين الجدول 1.18 هذه التغيرات في $500\ ^{\circ}C$. اجريت القياسات في درجة حرارة ثابتة

الزمن / د	البروبان الحلقي / مول دم $^{-3}$	البروبين / مول دم $^{-3}$
0	1.50	0.00
5	1.23	0.27
10	1.00	0.50
15	0.82	0.68
20	0.67	0.83
25	0.55	0.95
30	0.45	1.05
35	0.37	1.13
40	0.33	1.17

الجدول 1.18 تراكيز المتفاعل (البروبان الحلقي)والمنتج (البروبين) في فترات 5 دقائق لكل منها (درجة حرارة = (773 K) 500 °C

لأن سرعة التفاعل شديدة التأثر بدرجة الحرارة.

لاحظ استخدام الأقواس المربعة [ ] حول البروبان الحلقي والبروبين للدلالة على التركيز. [بروبين] تعني "تركيز البروبين". يبين الشكل 5.18 كيف يتغير تركيز البروبين مع الزمن.

ويظهر الشكل 5.18 b أن تركيز البروبين يزداد من 0.00 إلى 0.27 مول دم $^{-3}$ في فترة الدقائق الخمس الأولى. يستخدم الرمز Δ (حرف يوناني دلتا) للدلالة على تغير كمية ما. إذن يمكن أن نكتب:

$$\text{سرعة التفاعل} = \frac{\Delta\ (\text{البروبين})}{\Delta\ \text{الزمن}} = \frac{0.27}{5}$$

$$= 0.054 \text{ مول دم}^{-3} \text{ دقيقة}^{-1}$$

تساوي هذه القيمة **وسطي** السرعة في الدقائق الخمس الأولى. ويجدر ملاحظة أن انحناء البياني يتناقص مع الزمن وبالتالي تتناقص السرعة مع الزمن. وبقياس تغير التركيز في فترات زمنية أقصر فأقصر تتعين قيمة سرعة التفاعل بمزيد من الدقة. واذا جعلنا زمن قياس تغير التركيز ينتهي الى الصفر امكننا الحصول على السرعة في لحظة محددة (السرعة الآنية). وذلك برسم مماسات في نقاط محددة على البياني. يمثل المستقيم B في الشكل 5.18 b مماساً مرسوماً عند بدء المنحني. وهو يعطي قيمة أكثر دقة للسرعة الابتدائية للتفاعل.

يوضح الشكل 6.18 طريقة رسم المماس وحساب السرعة لدى نقطة محددة على المنحني. وقد اعتمدنا في هذا البياني تغير تركيز البروبان الحلقي بدلالة الزمن.

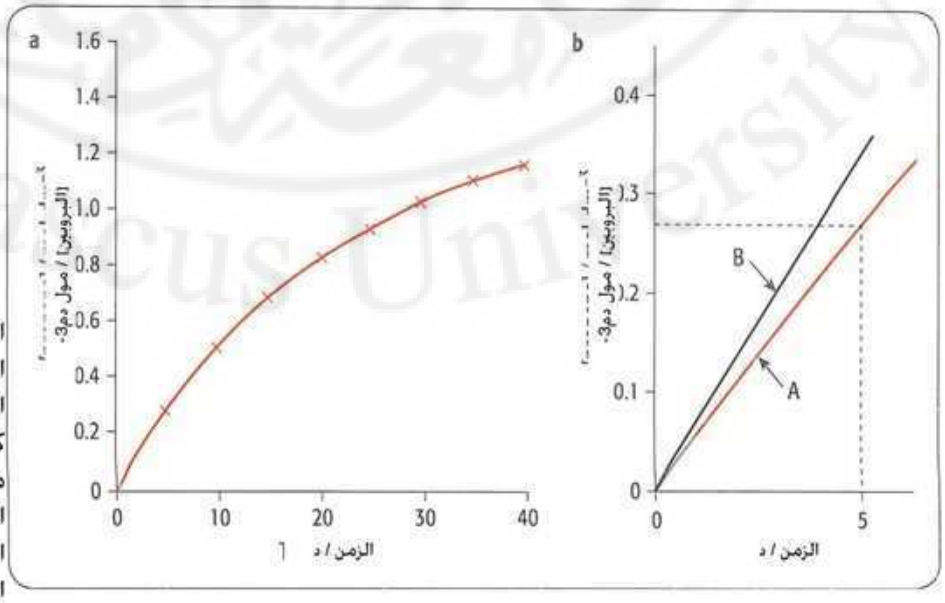
تقوم الطريقة على مايلي:

- اختر نقطة على البياني تقابل زمناً معيناً (5 دقائق مثلاً).
- ارسم مستقيماً لدى هذه النقطة بحيث يلامس بالكاد المنحني. ينبغي أن تكون كلا الزاويتان بين المستقيم والمنحني متماثلتين.
- مدد المماس المستقيم ليتقاطع مع المحورين.
- احسب ميل المماس ويقيس هذا الميل سرعة التفاعل. يكون الميل في هذا المثال.

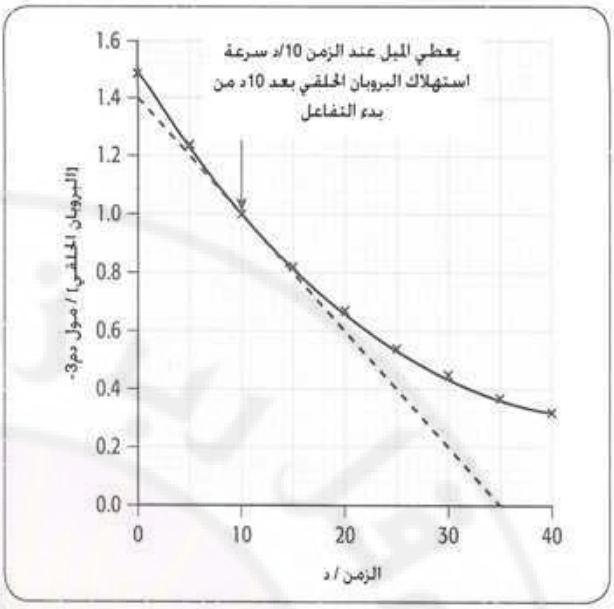
$$\text{الميل} = \frac{1.40 - 0.00}{60 \times 35} = -6.67 \times 10^{-4} \text{ مول دم}^{-3} \text{ ثا}^{-1}$$

ملاحظة

- حولنا الدقائق الى ثواني بالضرب بـ 60.
- اشارة الميل سالبة لأن تركيز المادة المتفاعلة متناقص



الشكل 5.18 تغير تركيز البروبين مع الزمن في تفاعل البروبان الحلقي ← البروبين a البياني كاملاً. b البياني مكبراً. يمثل الخط A متوسط السرعة خلال الدقائق الخمس الأولى. يمثل الخط B السرعة الابتدائية الفعلية المحسوبة برسم مماس عند بدء المنحني البياني.

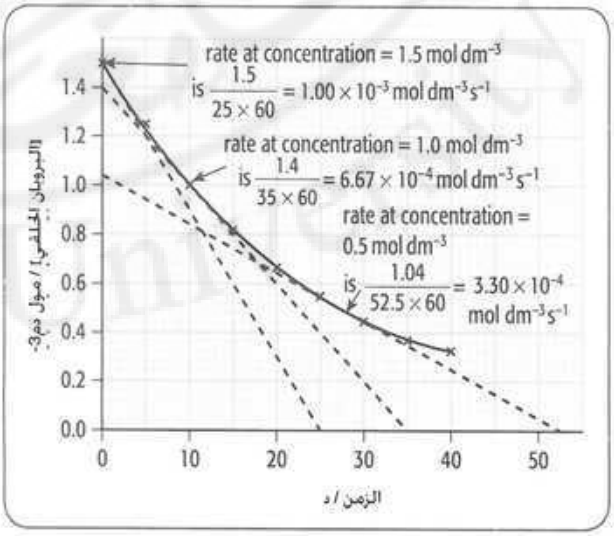


الشكل 6.18 سرعة تناقص تركيز البروبان الحلقي بدلالة الزمن مع تقدم التفاعل . يمكن تعيين سرعة التفاعل في زمن معين برسم المماس وحساب الميل.

- تدل القيمة - 6.67×10^{-4} مول دم $^{-3}$ ثا $^{-1}$ على سرعة تغير تركيز البروبان الحلقي
- تساوي هذه سرعة التفاعل بفرض أن تركيز البروبان الحلقي يساوي 1.00 مول دم $^{-3}$

تغيرات السرعة مع تقدم التفاعل

يتناقص تركيز البروبان الحلقي مع مرور الزمن. يمكن تعيين السرعة عند تراكيز مختلفة من البروبان الحلقي برسم المماسات عند عدة نقاط على المنحنى. يوضح الشكل 7.18 كيفية انجاز ذلك من أجل قيم تراكيز البروبان الحلقي التالية 1.5 مول دم $^{-3}$ (السرعة الابتدائية) و 1.00 مول دم $^{-3}$ و 0.05 مول دم $^{-3}$. يلخص الجدول2.18 المعطيات.



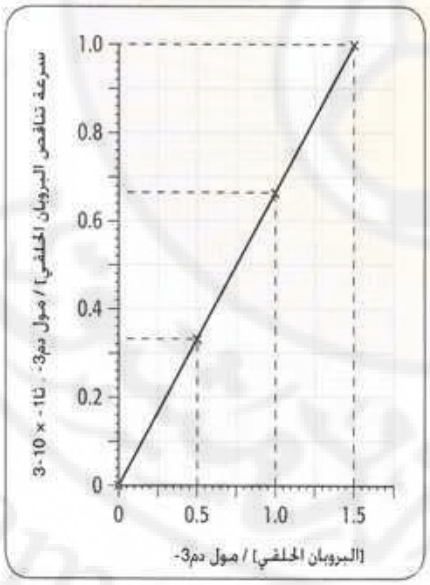
الشكل 7.18 حساب سرعة تناقص تركيز البروبان الحلقي عند أزمنة معينة

السرعة / البروبان الحلقي / ثا $^{-1}$	السرعة/ مول دم $^{-3}$ ثا $^{-1}$	[البروبان الحلقي] / مول دم $^{-3}$
6.67×10^{-4}	1.00×10^{-3}	1.50
6.67×10^{-4}	6.67×10^{-4}	1.00
6.67×10^{-4}	3.30×10^{-4}	0.05

الجدول 2.18 سرعات تناقص البروبان الحلقي عند تراكيز مختلفة. محسوبة من الشكل 7.18.

يعرض الشكل 8.18 سرعة التفاعل بدلالة تركيز البروبان الحلقي. مبيناً أن السرعة تتناسب طرداً مع تركيز البروبان الحلقي.

فإذا تضاعف تركيز البروبان الحلقي مرتين تتضاعف السرعة بالمقدارذاته واذا تناقص تركيز البروبان الحلقي بمقدار الثلث تتناقص السرعة بمقدار الثلث أيضاً.



الشكل 8.18 سرعة تناقص البروبان الحلقي لاحظ ثبات الميل الذي يساوي (السرعة /التركيز)

للحقيقة

في التفاعلات السريعة جداً يستخدم تقنية مطيافية التدفق الموقوف لدراسة مسار التفاعل. في هذه التقنية يساق حجوم ضئيلة جدا من المتفاعلات بسرعة عالية الى حجيرة مزج. يمضي المزيج المتفاعل منها الى خلية المراقبة حيث يراقب تقدم التفاعل (عادة بقياس نفاذ الأشعة فوق البنفسجية في العينة). يرسم الحاسوب الموصول بالجهاز آنياً، بياني سرعة التفاعل بدلالة الزمن.

اختبر معلوماتك

3 a i ارسم المعطيات في الجدول 1.18 من أجل ازدياد تركيز البروبين مع الزمن.

ii احسب السرعة بعد 10 د (حيث يصبح تركيز البروبين 0.5 مول دم$^{-3}$) برسم المماس.

b استخدم الطريقة ذاتها لحساب سرعة التفاعل عند تركيز البروبين مساوٍ 0.00 مول دم$^{-3}$ و 0.30 مول دم$^{-3}$ و 0.90 مول دم$^{-3}$

c i احسب تركيز البروبان الحلقي عند تراكيز البروبين التالية: 0.00 و 0.30 و 0.50 و 0.90 مول دم$^{-3}$

ii ارسم بياني سرعة التفاعل بدلالة [البروبان الحلقي] مع الانتباه إلى أن البياني من أجل تركيز البروبان الحلقي وليس [البروبين] وذلك لأن تركيز المتفاعلات وليس المنتجات هو الذي يؤثر في السرعة.

3.18 معادلات السرعة

ثابت السرعة ومعادلات السرعة

يبيّن العمود الثالث في الجدول 2.18 ان سرعة التفاعل تناسب مع تركيز البروبان الحلقي (ضمن حدود الخطأ التجريبي). يعبر عن هذا رياضياً على النحو:

سرعة التفاعل= k x [البروبان الحلقي]

يسمى ثابت التناسب k **ثابت السرعة**. وتسمى المعادلة معادلة السرعة للتفاعل المعني. تكتب **معادلة السرعة** عادة خلواً من إشارة × مثلاً:

السرعة = k[البروبان الحلقي]

لايمكن الوصول لمعادلة السرعة إلا بالتجربة. وليس من المعادلة الستوكيومترية.

يعرض الجدول 3.18 بعض معادلات السرعة المعينة تجريبياً . يلاحظ من المعادلة 1 أن سرعة التفاعل تناسب مع تركيز كل من H_2 و I_2 بينما في المعادلة 2 لايظهر CO و O_2 في معادلة السرعة بالرغم من وجودهما في

المعادلة الستوكيومترية	معادلة السرعة
$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$	السرعة $= k[H_2][I_2]$
$2NO(g) + CO(g) + O_2(g) \rightarrow NO_2(g) + CO_2(g)$	السرعة $= k[NO]^2$
$2H_2(g) + 2NO(g) \rightarrow 2H_2O(g) + N_2(g)$	السرعة $= k[H_2][NO]^2$
$BrO_3^-(aq) + 5Br^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 3Br_2(aq) + 3H_2O(l)$	السرعة $= k[BrO_3^-][Br^-][H^+]^2$

الجدول 3.18 معادلة السرعة لبعض التفاعلات.

المعادلة الستوكيومترية . وبالمثل ليس ثمة علاقة في التفاعلين 3 و 4 بين معادلة السرعة والمعادلة الستوكيومترية

يلزم لتعيين معادلة السرعة القيام بسلسلة من التجارب. ولنأخذ مثالاً التفاعل 3:

- علينا بادىء ذي البدء معرفة كيف يؤثر $H_2(g)$ في السرعة بأن نغير تركيز $H_2(g)$ مع ابقاء تركيز NO (g) ثابتاً.
- تبين النتائج أن السرعة تتناسب مع تركيز الهدروجين

السرعة $= k_1[H_2]$

- ثم نعين كيف يؤثر تركيز NO (g) في السرعة بأن نغير تركيز NO (g) مع ابقاء تركيز $H_2(g)$ ثابتاً.
- تبين النتائج أن السرعة تتناسب مع مربع تركيز NO

السرعة $= k_2[NO]^2$. بالجمع بين معادلتي السرعة نحصل على معادلة السرعة الإجمالية السرعة $= k[H_2][NO]^2$.

قد تتضمن معادلات سرعة بعض أنواع التفاعلات مركبات ليست موجودة في المعادلة الكيميائية .

اختبر معلوماتك

4 اكتب معادلة السرعة لكل من التفاعلات التالية

a البروبان الحلقي ← البروبين

حيث السرعة تتناسب مع تركيز البروبان الحلقي

$$2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

b

حيث السرعة تتناسب مع مربع تركيز يوديدالهدروجين

$$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + H_2O(l) \xrightarrow{H^+} 2C_6H_{12}O_6(aq)$$ c

حيث السرعة تتناسب مع تركيز السكر $C_{12}H_{22}O_{11}$ ومع تركيز H^+

d $2HgCl_2(aq) + K_2C_2O_4(aq) \rightarrow Hg_2Cl_2(s) + 2KCl(aq) + 2CO_2(g)$

حيث السرعة تتناسب مع تركيز $HgCl_2$ ومع مربع تركيز $K_2C_2O_4$

e $CH_3COCH_3 + I_2 \xrightarrow{H^+} CH_3COCH_2I + HI$

حيث السرعة تتناسب مع تركيز CH_3COCH_3 ومع تركيز أيونات H^+ لكن لاتأثير لتركيز I_2 في السرعة.

مرتبة التفاعل

تبين مرتبة التفاعل كيف يؤثر تركيز مركب ما في سرعة التفاعل.

تعرف **مرتبة التفاعل** بالنسبة الى متفاعل معين بأنها القوة التي يرفع إليها تركيز هذا المتفاعل في معادلة السرعة.

مثلاً من أجل معادلة سرعة لاتتضمن سوى متفاعل واحد. تساوي المرتبة القوة التي يرفع إليها التركيز المبين في معادلة السرعة.

فمن أجل المعادلة 2 في الجدول 3.18 معادلة السرعة هي

السرعة = $k[NO]^2$ أي أن المرتبة تساوي 2 بالنسبة لـ [NO].

وعند الحديث عن المرتبة علينا التمييز بين مرتبة التفاعل بالنسبة لمتفاعل معين وبين المرتبة الكلية للتفاعل. ففي المعادلة 3 من الجدول 3.18 مثلاً :

السرعة $= k[H_2][NO]^2$

- نقول إن التفاعل هو من المرتبة الأولى بالنسبة لـ H_2 (حيث السرعة تتناسب $[H_2]^1$)
- وهو من المرتبة الثانية بالنسبة NO (لأن السرعة تتناسب مع $[NO]^2$).
- وهو من المرتبة الثالثة الكلية (مجموع القوى هو 3=1+2)

وكمثال عام في التفاعل

ناخ $A + B \longrightarrow$

تكون معادلة السرعة من الشكل

السرعة $= k[A]^m[B]^n$

حيث :

- [A] و [B] تركيزا المادتين المتفاعلتين
- n و m هما مرتبة التفاعل لكل من المتفاعلتين
- يمكن أن تاخذ n و m القيم 3،2،1،0 أو نادراً أعلى من ذلك (ويمكن أن تكون اعداداً كسرية او سالبة)

- عندما n أو m يساوي الصفر. يهمل حدّ التركيز عندئذٍ لأن أي رقم مرفوع إلى قوة صفر يساوي الواحد.

للحقيقة

ليست مرتبة التفاعل عدداً صحيحاً على الدوام.

ثمة بعض التفاعلات مراتبها أعداد كسرية. مثلاً للتفاعل:

$CH_3CHO(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g)$

مرتبة كلية تساوي 1.5 ومعادلة سرعة هذا التفاعل هي

$rate = k[CH_3CHO]^{1.5}$ كثير من التفاعلات التي تتضمن جذوراً حرة لها مراتب كسرية.

اختبر معلوماتك

5 عين من أجل كلٍ من التفاعلات في a إلى d (في السؤال 4)كلاً من:

i مرتبة التفاعل بالنسبة لكل من المتفاعلات

ii مرتبة التفاعل الكلية

واحدات k

تختلف واحدات k على حسب صيغة معادلة السرعة.

مثال محلول

1 من المعادلة 1 في الجدول 3.18

الخطوة 1 نكتب معادلة السرعة

$$rate = k[H_2][I_2]$$

الخطوة 2 اعد ترتب المعادلة بدلالة k

$$k = \frac{rate}{[H_2][I_2]}$$

الخطوة 3 نعوض الواحدات

$$k = \frac{mol\ dm^{-3}\ s^{-1}}{(mol\ dm^{-3}) \times (mol\ dm^{-3})}$$

الخطوة 4 يختصر مول دم $^{-3}$

$$k = \frac{\cancel{\text{mol dm}^{-3}}\ \text{s}^{-1}}{(\cancel{\text{mol dm}^{-3}}) \times (\text{mol dm}^{-3})}$$

الخطوة 5 وحدات k

ثا$^{-1}$ مول دم ^{3} = دم ^{3} مول $^{-1}$ ثا $^{-1}$

- عند كتابة الوحدات على خط واحد. تتغير اشارة الأس الموجود في الأسفل
- نبدأ كتابة الواحدات بتلك ذات القوى الموجبة.
- لاتنس ثا$^{-1}$ في وحدات السرعة

2 مثال اخر. المعادلة 3 في الجدول 3.18

الخطوة1 اكتب معادلة السرعة.

$$\text{السرعة} = k[H_2][NO]^2$$

الخطوة 2 اعد ترتيب المعادلة بدلالة k.

$$k = \frac{\text{rate}}{[H_2][NO]^2}$$

الخطوة 3 نعوض الوحدات.

$$k = \frac{\text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3}) \times (\text{mol dm}^{-3})^2}$$

الخطوة 4 نختصر مول دم $^{-3}$

$$k = \frac{\cancel{\text{mol dm}^{-3}}\ \text{s}^{-1}}{(\cancel{\text{mol dm}^{-3}}) \times (\text{mol dm}^{-3})^2}$$

الخطوة 5 وحدات k.

- ثا$^{-1}$ مول$^{-2}$ دم^{6} = دم^{6} مول$^{-2}$ ثا$^{-1}$ = k

اختبر معلوماتك

6 ماهي وحدات k في كل من المعادلات التالية:

a $\text{rate} = k[NO]^2$

b $\text{rate} = k[NH_3]^0$

c $\text{rate} = k[BrO_3^-][Br^-][H^+]^2$

d $\text{rate} = k[\text{cyclopropane}]$

4.18 ما مرتبة التفاعل؟

يمكن تعيين مرتبة التفاعل باحدى طرائق ثلاث:

- رسم بياني سرعة التفاعل بدلالة تركيز المتفاعل
- رسم بياني تركيز المتفاعل بدلالة الزمن
- استنتاج قيم اعمار النصف المتتالية للتفاعل من بياني التركيز بدلالة الزمن.

بياني سرعة التفاعل بدلالة الزمن

يمكن من بياني سرعة التفاعل بدلالة الزمن أن يعيّن هل مرتبة التفاعل صفر أم أولى أم ثانية أم ثالثة بالنسبة لأحد المتفاعلات (أو الكلية). وتندر الحالات التي تزيد فيها مرتبة التفاعل على 2 بالنسبة لأحد المواد في التفاعل. يعرض الشكل 9.18 المنحنيات البيانية المتوقعة لمراتب التفاعل المختلفة.



الشكل 9.18: مراتب التفاعل صفر وواحد واثنان . كيف يؤثر تغير تركيز المتفاعل في المرتبة.

لننظر في بعض أمثلة تفاعلات من المرتبة صفر وأولى وثانية

المرتبة - صفر

$$2NH_3(g) \xrightarrow{\text{hot tungsten}} N_2(g) + 3H_2(g)$$

معادلة سرعته المستقاة من التجربة هي:

$$\text{rate} = k[NH_3]^0$$

بياني سرعة التفاعل المرسوم بدلالة التركيز خط مستقيم أفقي (انظر الشكل 9.18). لا تتغير سرعة

التفاعل بتغير التركيز في تفاعل المرتبة صفر. وتساوي k في قيمتها سرعة التفاعل

K = السرعة

ذلك لأن أي عدد مرفوع للقوة صفر = 1

المرتبة - الأولى

$$2N_2O(g) \xrightarrow{gold} 2N_2(g) + O_2(g)$$

معادلة السرعة المستقاة من التجربة هي:

$$rate = k[N_2O]^1$$

ونكتب عادة بالشكل:

$$rate = k[N_2O]$$

البياني المرسوم بين سرعة التفاعل والتركيز خط مستقيم مائل يمر من المركز (انظر الشكل 9.18). تتناسب السرعة طرداً مع تركيز N_2O . وبمضاعفة تركيز N_2O مرتين تتضاعف سرعة التفاعل مرتين.

المرتبة - الثانية

$$NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO_2(g)$$

معادلة السرعة المستقاة من التجربة

$$rate = k[NO_2]^2$$

البياني المرسوم بين سرعة التفاعل والتركيز منحني صاعد للأعلى (انظر الشكل 9.18). تتناسب هنا سرعة التفاعل طرداً مع مربع تركيز $NO_2(g)$.

وبمضاعفه تركيز $NO_2(g)$ مرتين تزداد السرعة أربعة أضعاف.

ويتضح ذلك بمقارنة السرعة في تركيزين مختلفين. 1 مول دم$^{-3}$ و2 مول دم$^{-3}$

k = السرعة لدى 1 مول دم$^{-3}$ = $k(1)^2$

4 k = السرعة لدى 2مول دم$^{-3}$ = $k(2)^2$

اختبر معلوماتك

7 ارسم بياني سرعة التفاعل بدلالة تركيز المتفاعل بالخط الغامق في التفاعلات التالية:

a $NO(g) + CO(g) + O_2(g) \rightarrow NO_2(g) + CO_2(g)$

الذي معادلة سرعته:

$$rate = k[NO]^2$$

b

$$2HI(g) \xrightarrow{gold} H_2(g) + I_2(g)$$

الذي معادلة سرعته:

k = السرعة

ملاحظة : يؤثر الحفاز في المرتبة هنا - فالمرتبة ليست ذاتها للتفاعل غير المحفوز.

c

$$(CH_3)_3CCl + OH^- \rightarrow (CH_3)_3COH + Cl^-$$

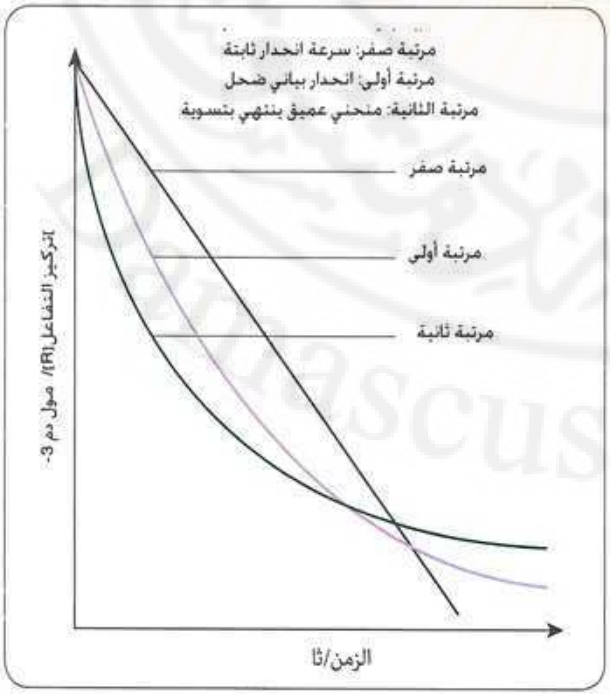
الذي معادلة سرعته:

$$k[(CH_3)_3CCl]$$

بيانيات تركيز المتفاعل بدلالة الزمن

يظهر الشكل 10.18 كيف يمكن التمييز بين مراتب التفاعل صفر وواحد واثنين برسم بياني التركيز بدلالة الزمن.

فمن أجل التفاعل من المرتبة صفر البياني مستقيم نازل. ميله يساوي سرعة التفاعل. ويمضي التفاعل بسرعة ثابتة مهما يكن تركيز المتفاعل.



الشكل 10.18 تأثير تغير تركيز المتفاعل في الزمن اللازم لتقدم التفاعل من المرتبة صفر واولى وثانية.

أما من أجل التفاعلين من المرتبة الاولى والمرتبة الثانية: فالبياني منحني أكثر عمقاً في تفاعلات المرتبة الثانية منه في الأولى. كما يبدو ان له «ذيلاً» أطول في منطقة التسوية. يمكن التمييز بين النوعين من المنحنيات بتعيين أزمنة اعمار النصف المتتالية للتفاعل.

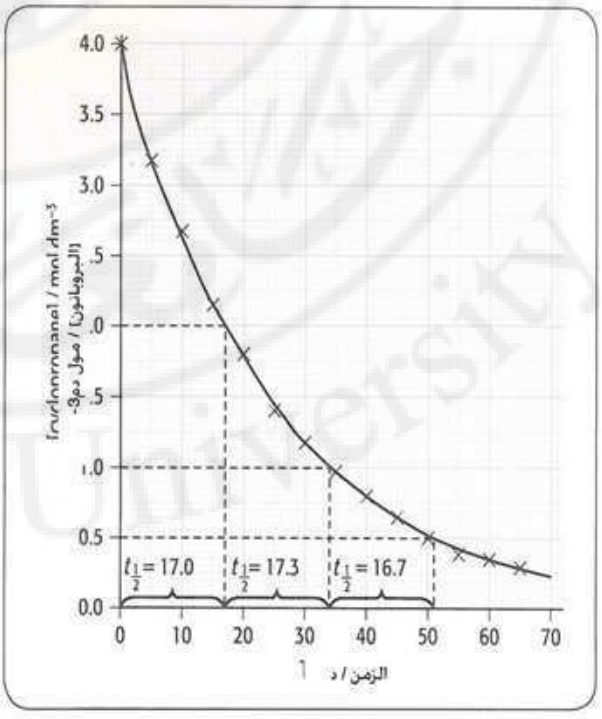
اختبر معلوماتك

8 ارسم بياني تغيّر تركيز المتفاعل بالخط الغامق بدلالة الزمن. من اجل التفاعلات a إلى c في الاختبار 7. لايضاح كيف يتغير التركيز بتغير الزمن.

عمر النصف وسرعات التفاعل

عمر النصف t_{y2} . هو الزمن اللازم لتناقص تركيز المتفاعل إلى نصف قيمته الابتدائية.

يبين الشكل 11.18 التالي كيف يقاس زمن عمر النصف في تفاعل البروبان الحلقي إلى البروبين الذي درس سابقاً. بينا على المنحني ثلاثة اعمار نصف متتالية قيمها مبينة في الجدول 4.18

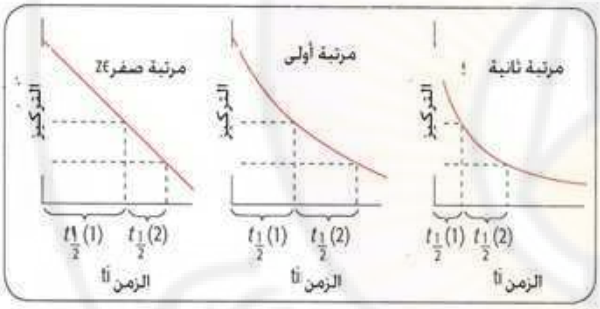


الشكل 11.18 قياس زمن عمر النصف في تصاوغ البروبان الحلقي.

عمر النصف / د	مول دم-3- /[البروبان الحلقي]Δ
17.0	2.00 إلى 4.00
34.3 - 17.0 = 17.3	1.00 إلى 2.00
51.0 - 34.3 = 16.7	0.50 إلى 1.00

الجدول 4.18 تدل القيمة الثابتة لزمن عمر النصف على أن التفاعل هو من المرتبة الأولى.

يبدو بوضوح أن قيم أزمنة أعمار النصف المتتالية متقاربة (17.3,17.3,16.7) وسطيها يساوي 17.0 دقيقة في هذا التفاعل . ويمكن القول إن التفاعل من المرتبة الأولى لأن قيم أعمار النصف المتتالية ثابتة تقريباً . وهذا هو الحال في تفاعل المرتبة الأولى حيث زمن عمر النصف مستقل عن التركيز الابتدائي للمتفاعل. ويعني هذا أن t_{y2} لهذا التفاعل تساوي 17 دقيقة مهما تكن القيمة الإبتدائية للبروبان الحلقي الذي يبدأ به التفاعل. وهكذا يمكن تمييز تفاعلات المرتبة صفر من تفاعلات المرتبة الأولى من تلك من المرتبة الثانية من قيم أعمار النصف المتتالية لكل منها.



الشكل 12.18 يعين عمر النصف للتفاعلات من المرتبة صفر والمرتبة الأولى و المرتبة الثانية من بياني التركيز بدلالة الزمن.

- لتفاعل المرتبة صفر أعمار نصف متتالية متناقصة مع الزمن.
- لتفاعل المرتبة الأولى عمر نصف ثابت.
- لتفاعل المرتبة الثانية أعمار نصف متزايدة مع الزمن (كذلك الأمر مع التفاعلات ذات المرتبة الأعلى من أجل متفاعل معين)

اختبر معلوماتك

9 يتفكك كلور ديازونيوم البنزين $C_6H_5N_2Cl$ في درجة حرارة الغرفة:

$$C_6H_5N_2Cl(aq) + H_2O(l) \rightarrow C_6H_5OH(aq) + N_2(g) + HCl(aq)$$

اختبر معلوماتك

a اذكر كيف يمكن متابعة هذا التفاعل.

b ارسم معطيات الجدول ادناه في بياني تركيز $C_6H_5N_2Cl$ بدلالة الزمن.

الزمن	$[C_6H_5N_2Cl] / 10^{-4}$ مول دم-3
0	5.8
200	4.4
400	3.2
600	2.5
800	1.7
1000	1.2
1200	0.8
1400	0.5
1600	0.3

c عين من البياني الذي رسمت قيمتين متتاليتين لعمر النصف.

d استنتج مرتبة التفاعل من قيم أعمار النصف هذه.

5.18 الحسابات المتضمنة k ثابت السرعة

حسابات k من التراكيز الابتدائية والسرعة الابتدائية

يتفاعل فوق أكسيد الهدروجين H_2O_2 مع أيون اليوديد . بوجود أيونات الهدروجين. معطياً الماء و اليود:

$$H_2O_2(aq) + 2I^-(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + I_2(aq)$$

معادلة سرعة هذا التفاعل:

$$\text{سرعة التفاعل} = k[H_2O_2][I^-]$$

يمكن متابعة تقدم التفاعل بقياس السرعة الابتدائية لتشكل اليود. يعرض الجدول 5.18 سرعة التفاعل الناجمة باستخدام تراكيز ابتدائية متباينة من كل من المتفاعلات.

فيما يلي طريقة حساب k من معطيات التجربة 1(كمثال)

الخطوة 1 نكتب معادلة السرعة:

$$\text{السرعة} = k[H_2O_2][I^-]$$

الخطوة 2 أعد ترتيب المعادلة بدلالة k

$$k = \frac{\text{السرعة}}{[H_2O_2][I^-]}$$

الخطوة 3

$$k = \frac{3.50\times10^{-6}}{(0.0200)\times(0.0100)}$$

$$k = 1.75\times10^{-2}\,dm^3\,mol^{-1}\,s^{-1}$$

ملاحظة: يلاحظ أن تركيز أيون الهيدروجين غير وارد في معادلة السرعة . فالتفاعل هو من المرتبة صفر بالنسبة لـ $[H^+]$.

حساب k من عمر النصف

العلاقة بين عمر النصف وثابت السرعة في التفاعل من المرتبة الأولى . هي:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

ويمكن إعادة كتابتها بالشكل:

$$k = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}}$$

التجربة	(H_2O_2) / مول دم-3	(I^-)/ مول دم-3	(H^+)/ مول دم-3	سرعة التفاعل الابتدائية / مول دم-3 ثا-1
1	0.0200	0.0100	0.01	10^{-6}×3.5
2	0.0300	0.0100	0.01	10^{-6}×5.30
3	0.0050	0.0200	0.02	10^{-6}×1.75

الجدول 5.18 سرعات التفاعل من أجل عدة تراكيز ابتدائية لكل من H_2O_2 وI^- وH^+

إن t_{y2}=17.0 دقيقة من أجل تفاعل البروبان الحلقي إلى البروبين من المرتبة الأولى. ومنه:

- نحول الدقائق إلى ثواني.
- تعوض قيمة ty_2 في المعادلة:

$$k = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{0.693}{17.0 \times 60} = 6.79 \times 10^{-4}\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

وهي تقارب القيمة الواردة في الجدول 2.18.

يمكن حساب ثابت السرعة للتفاعلات من المرتبة صفر و الثانية لكن مع قليل من التعقيد.

للحقيقة

يمكن كتابة معادلة السرعة بصيغ تفاضلية و تكاملية.

فالرقم 0.693 في المعادلة

$t_{1/2}$=0.693/k منشؤه من الصيغة المكاملة لمعادلة سرعة التفاعل من المرتبة الأولى التي صيغتها:

$k\ t_{1/2}$=ln2 (0.693 تساوي ln2)

6.18 استنتاج مرتبة التفاعل من المعطيات التجريبية

يمكن باستخدام أي من الطرائق المذكورة في القسم 4.18 (الصفحة 268) تعين مرتبة التفاعل. ننظر الآن بالتفصيل . في بعض الأمثلة الأكثر تعقيداً.

استخدام المعطيات المستقاة من مسار التفاعل

نقوم في هذه الطريقة بإجراء تجربة واحدة أو أكثر بتراكيز ابتدائية معلومة للمتفاعلات. ونتابع مسار التفاعل حتى تمامه (أو نحوه).

تتبع الخطوات التالية في تحليل المعطيات :

الخطوة 1 نرسم بياني تغير تركيز متفاعل ما (أو منتج) بتغير الزمن.

الخطوة 2 نرسم مماس المنحني لدى عدة نقاط تقابل تراكيز معينة للمتفاعل.

الخطوة 3 : نحسب ميل المماس لدى كل تركيز اخترناه. نحسب سرعة التفاعل من الميل المحسوب .

الخطوة 4 : نرسم بياني سرعة التفاعل بدلالة التركيز.

اختبر معلوماتك

a 10 استخدم معطيات التجربتين 2و3 في الجدول 5.18 لحساب ثابت سرعة التفاعل التالي:

$$H_2O_2(aq) + 2I^-(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + I_2(aq)$$

معادلة السرعة = $k\ (H_2O_2)\ (I^-)$

b استخدم الصيغة $t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$ لحساب k ثابت سرعة تفاعل من المرتبة الأوليله عمر نصف تفاعل يساوي 480 ثانية

C تفاعل مرتبة أولى له ثابت سرعة يساوي 9.63×10^{-5} ثا$^{-1}$ احسب قيمة t_{y2} له.

مثال محلول

يتفاعل الميتانول مع حمض كلور الماء في 25 م° معطياً كلورالميتان و الماء:

$$CH_3OH(aq) + HCl(aq) \rightarrow CH_3Cl(g) + H_2O(l)$$

يمزج عدد من مولات الميتانول مع عدد متساوٍ من مولات حمض كلور الماء في 25°C . يتتبع مسار التفاعل على النحو:

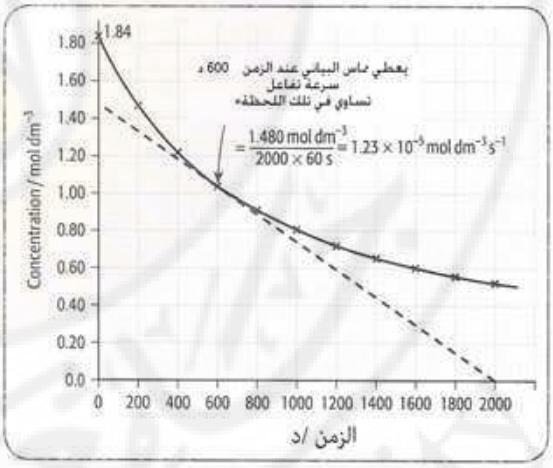
- تؤخذ سلسلة من العينات بمقدار ضئيل في أزمنة متتالية . ثم
- تعاير كل عينة بمحلول معياري من هدروكسيد الصوديوم

يعرض الجدول 6.18 المعطيات الناتجة.

الزمن / د	[HCl] / مول دم-3	[CH_3OH] / مول دم-3
0	1.84	1.84
200	1.45	1.45
400	1.22	1.22
600	1.04	1.04
800	0.91	0.91
1000	0.81	0.81
1200	0.72	0.72
1400	0.66	0.66
1600	0.60	0.60
1800	0.56	0.56
2000	0.54	0.54

الجدول 6.18 المعطيات الحركية لتفاعل الميتانول مع حمض كلور الماء.

الخطوة 1 يرسم بياني تركيز حمض كلور الماء بدلالة الزمن (الشكل 13.18



الشكل 13.18 يتناقص تركيز كل من حمض الكلور الماء و الميتانول بالسرعة ذاتها مع الزمن .

الخطوة 2 يرسم عدة مماسات للبياني في عدة نقاط تقابل عدة تراكيز . يقابل المماس المرسوم في الشكل 13.18 تركيزا [HCl] = 1.04 مول دم$^{-3}$.

الخطوة الثالثة: يحسب من أجل كل مماس مرسوم ميله ونحسب منه سرعة التفاعل. تقابل السرعة في الشكل 13.18 عند تركيز [HCl] = 1.04 مول دم.

$$\frac{1.480}{2000 \times 60} = 1.23 \times 10^{-5}\ mol\ dm^{-3}s^{-1}$$

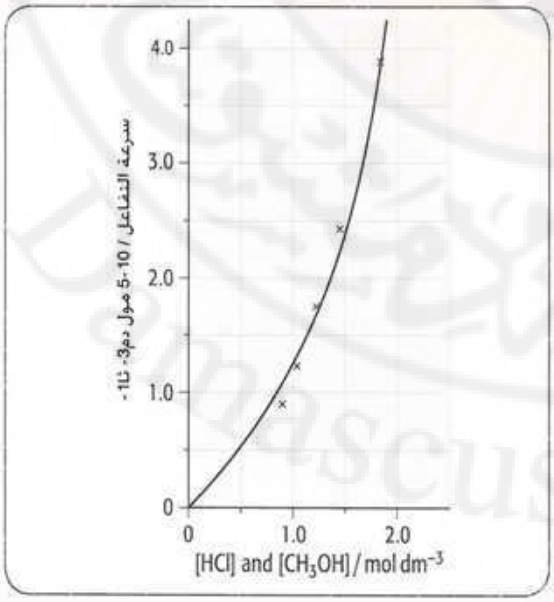
(حُوّل الزمن إلى ثواني بالضرب بـ60)

يعرض الجدول 7.18 سرعات التفاعل المقابلة لخمس قيم تراكيز مختلفة للحمض .

الزمن /د	التركيز/ مول دم-3	السرعة من البياني/ مول دم-3- د1-	السرعة من البياني/ مول دم-3- ث1-
0	1.84	2.30×10^{-3}	3.83×10^{-5}
200	1.45	1.46×10^{-3}	2.43×10^{-5}
400	1.22	1.05×10^{-3}	1.75×10^{-5}
600	1.04	0.74×10^{-3}	1.23×10^{-5}
800	0.91	0.54×10^{-3}	0.90×10^{-5}

الجدول 7.18 قيم السرعة المحسوبة في تفاعل الميتانول مع حمض كلور الماء

الخطوة 4 يرسم بياني لسرعة التفاعل بدلالة التركيز , فيكون المنحنى الناتج من الشكل المبين في 14.18 . حيث رسمت السرعة بدلالة تركيز الحمض أو الميتانول لا فرق .لان كلا التركيزين يتناقصان مع الزمن بالسرعة ذاتها.



الشكل 14.18 بياني يعرض تأثير تغيرات تركيز حمض كلور الماء (أو الميتانول) في سرعة التفاعل . يظهر من البياني أن التفاعل على الارجح . من المرتبة الثانية.

يظهر البياني انحناء للاعلى مما يشير إلى أن التفاعل من المرتبة الثانية. لكن بالنسبة لمن ؟: فكلا التركيزين للحمض والميتانول متناقص مع الزمن وبالسرعة ذاتها .فأي منهما قد يكون من المرتبة الثانية . لدينا الاحتمالات التالية :

- السرعة $= k[CH_3OH][HCl]$
- السرعة $= k[CH_3OH]^2$
- السرعة $= k[HCl]^2$

لابد من اجراء المزيد من التجارب للتاكد من الاحتمال الأرجح .
والشيئ الوحيد الذي يمكننا ان نكون متاكدين منه هو أن التفاعل من المرتبة الثانية الكلية .

اختبر معلوماتك

31. ايمكنك اقتراح تجربة بشان التفاعل بين الميتانول و حمض كلور الماء للحصول على دليل بشأن تأثير تغير تركيز HCl في السرعة مع بقاء CH_3OH تحت السيطرة.

استخدام السرعات الابتدائية

تستخدم طريقة السرعة الابتدائية عادة عندما تكون سرعة التفاعل بطيئة.

- تجرى عدة تجارب بتراكيز ابتدائية معلومة لكل من المتفاعلات.
- تعين سرعة التفاعل الابتدائية إما برسم مماس البياني عند بدء التجربة . أو بقياس تركيز أحد المتفاعلات أو المنتجات مباشرة بعد بدء التجربة .
- يرسم من أجل كل من المتفاعلات بياني السرعة الابتدائية بدلالة تركيز المتفاعل المعني.

مثال محلول

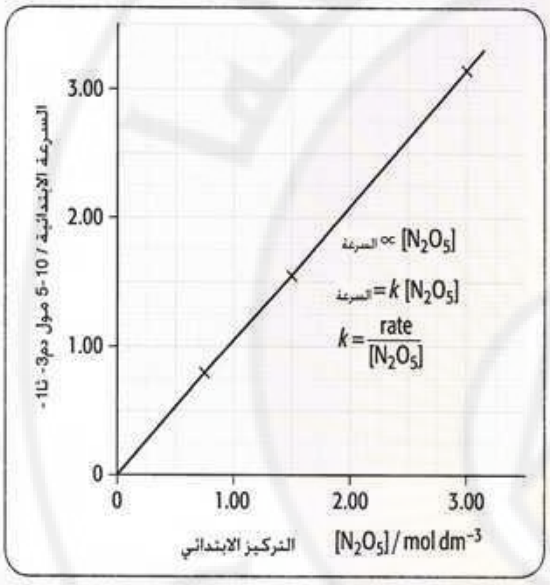
يتفكك أكسيد النتروجين(V) ، N_2O_5 ، معطياً أكسيد النتروجين ((IV والاكسجين :

$$2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

يعرض الجدول 8.18 تغير السرعة الابتدائية للتفاعل بتغير تركيز الابتدائي N_2O_5.

السرعة الابتدائية / 10^{-5} مول دم$^{-3}$ ثا$^{-1}$	تركيز N2O5 الابتدائي/ مول دم$^{-3}$
3.15	3.00
1.55	1.50
0.80	0.75

الجدول 8.18 معطيات تفكك أكسيد النتروجين (V)



الشكل 15.18 تتناسب السرعة الابتدائية لتفكك أكسيد النتروجين (V) طرداً مع التركيز الابتدائي .

يوضح بياني المعطيات (الشكل 15.18) أن السرعة الابتدائية تتناسب طرداً مع تركيز N_2O_5 الابتدائي .

$$\text{سرعة التفاعل} \propto [N_2O_5]$$
$$= k[N_2O_5]$$

اختبر معلوماتك

12. a ما هي مرتبة تفاعل تفكك اكسيد النتروجين (V)؟
b احسب. من معطيات الجدول 8.18 من اجل تركيز N_2O_5 يساوي 3.00 مول دم$^{-3}$ ، ثابت سرعة هذا التفكك .

مثال محلول

5 تصف المعادلة التالية تفاعل البروبانون مع اليود. تحفز ايونات الهدروجين هذا التفاعل :

$$CH_3COCH_3 + I_2 \xrightarrow{H^+} CH_3COCH_2I + HI$$

يمكن متابعة التفاعل باستخدام مقياس اللون .يخبولون اليود البني مع تقدم التفاعل. يضم الجدول 9.18 النتائج التجريبية .

الدرجة	[HCl] / $mol\,dm^{-3}$	البروبانون / $mol\,dm^{-3}$ 10^{-3}	اليود / $mol\,dm^{-3}$ 10^{-3}	السرعة الابتدائية / $10^{-6}\,mol\,dm^{-3}\,s^{-1}$
1	1.25	0.50	1.25	10.9
2	0.625	0.50	1.25	5.4
3	1.25	0.25	1.25	5.1
4	1.25	0.50	0.625	10.7

الجدول 9.18 النتائج التجريبية لتفاعل تراكيز مختلفة من اليود مع البروبانون

يلاحظ أن :

- المعطيات نتائج تجارب فعلية لذا يجب أخذ الأخطاء التجريبية بالحسبان.
- حمض كلور الماء هو مصدر ايونات الهدروجين.
- يلاحظ في هذه الطريقة كيف يؤثر تغيير تركيز كل من المتفاعلات بالتناوب في السرعة. فحتى تكون المقارنة صحيحة (من اجل متفاعل معين) ينبغي ان تكون تراكيز بقية المتفاعلات ثابتة.
- بمقارنة التجربتين 1و2 (حيث تركيز كل من اليود والبروبانون ثابت).
- يلاحظ أن :
- مضاعفة تركيزأيونات H^+ مرتين . من 0.626الى 1.25 مول dm^{-3} يؤدي الى مضاعفة السرعة مرتين.
- التفاعل من المرتبة الاولى بالنسبة لايون H^+.

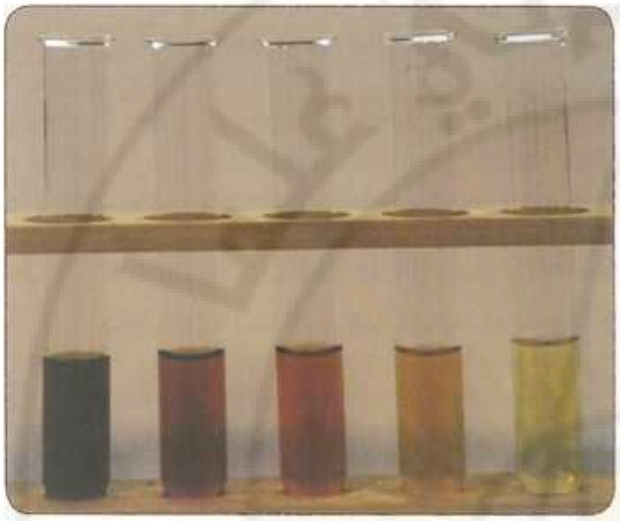
بمقارنة التجربتين 1 و 3 يلاحظ أن:

مضاعفة تركيز البروبانون مرتين من 0.25×10^{-3} إلى 0.50×10^{-3} مول dm^{-3} يؤدي إلى مضاعفة السرعة مرتين . فالتفاعل من المرتبة الأولى أيضاً بالنسبة للبروبانون.

وبمقارنة التجربتين 1 و 4 (تركيز حمض كلور الماء والبروبانون ثابتان)

يلاحظ أن مضاعفة تركيز اليود من 0.625×10^{-3} إلى $0.1.25 \times 10^{-3}$ مول dm^{-3} لاتأثير له في السرعة.

- التفاعل من المرتبة صفر بالنسبة لليود.



الشكل 16.18 يمكن متابعة سرعة تفاعل اليود مع البروبانون بملاحظة الاضمحلال التدريجي للون المزيج المتفاعل مع تقدم التفاعل

اختبر معلوماتك

13 a اكتب معادلة سرعة التفاعل المحفوز بالحمض بين اليود والبروبانون

b احسب من هذه المعادلة مع المعلومات في الجدول 9.18 (التجربة 1) قيمة ثابت السرعة لهذا التفاعل.

7.18 الحركية وآلية التفاعل

الخطوة المحددة للسرعة

رأينا في المثال المحلول 5 أن التفاعل:

$$CH_3COCH_3 + I_2 \xrightarrow{H^+} CH_3COCH_2I + HI$$

لا يظهر اليود في معادلة سرعته بل يظهر H^+.

- أي أن المتفاعل الذي يظهر في المعادلة الكيميائية قد يكون عديم التأثير في معادلة السرعة.

• قد يكون لمادة، مع أنها ليست من المتفاعلات في المعادلة الكيميائية، تأثير في معادلة السرعة.

وقد سلف في تفاعلات الكيمياء العضوية ذكر أن التفاعلات تجري بعدة خطوات نسميها آلية التفاعل. ولا تتساوى هذه الخطوات في سرعاتها. وتعتمد سرعة التفاعل الكلية على الخطوة الأبطأ بينها ونسميها **الخطوة المحددة للسرعة**. اذا ظهر تركيز أحد المتفاعلات في معادلة السرعة، فإن هذا التفاعل (أو المواد التي تتفاعل بعضها مع بعض لتعطيه) يظهر في الخطوة المحددة للسرعة.

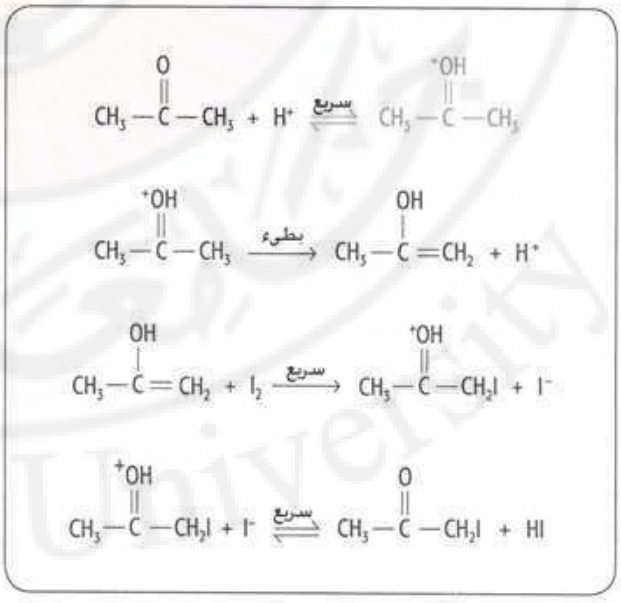
أما إذا كان ثمة مادة ما لا تظهر في معادلة السرعة الكلية فلا علاقة لها بالخطوة المحددة للسرعة. وهكذا في تفاعل اليود مع البروبان يدخل H^+ وليس اليود في الخطوة المحددة للسرعة.

البرهان على آلية التفاعل الممكنة

يمكن بالاستعانة بالمعطيات الحركية البرهان على الآلية المقترحة للتفاعل. ومن المهم أن ندرك أن الآلية لا تستنتج من المعطيات الحركية . فالمعطيات الحركية تدلنا فقط على أن آلية تفاعل مقترحة هي آلية ممكنة. مثلاً ثمة العديد من الآليات التي اقترحت للتفاعل:

$$CH_3COCH_3 + I_2 \xrightarrow{H^+} CH_3COCH_2I + HI$$

يعرض الشكل 17.18 واحدة من الآليات المقترحة:



الشكل 17.18 تتلقى جزيئة البروبانون بسرعة أيون هدروجين مشكلة مركباً وسطياً بشكل ببطء بروبين - 2 - أول الذي يتفاعل بسرعة مع اليود لاعطاء الناتج.

معادلة سرعة هذا التفاعل هي:

$$\text{السرعة} = k[CH_3COCH_3][H^+]$$

وما كان بالإمكان التوصل إلى هذه الآلية من معادلة السرعة. لكن الآلية المقترحة متوافقة مع معادلة السرعة.

لاتتضمن الخطوة البطيئة (الخطوة المحددة للسرعة) أيا من البروبانون أو ايون الهيدروجين مباشرة. لكن المركب الوسطي وصغيته:

$$CH_3-\overset{\overset{+OH}{|}}{\underset{\|}{C}}-CH_3$$

مشتق من مواد تعطيه عندما تتفاعل سوية (البروبانون وايونات الهدروجين) وهكذا يظهر كل من CH_3COCH_3 و H^+ في معادلة السرعة.

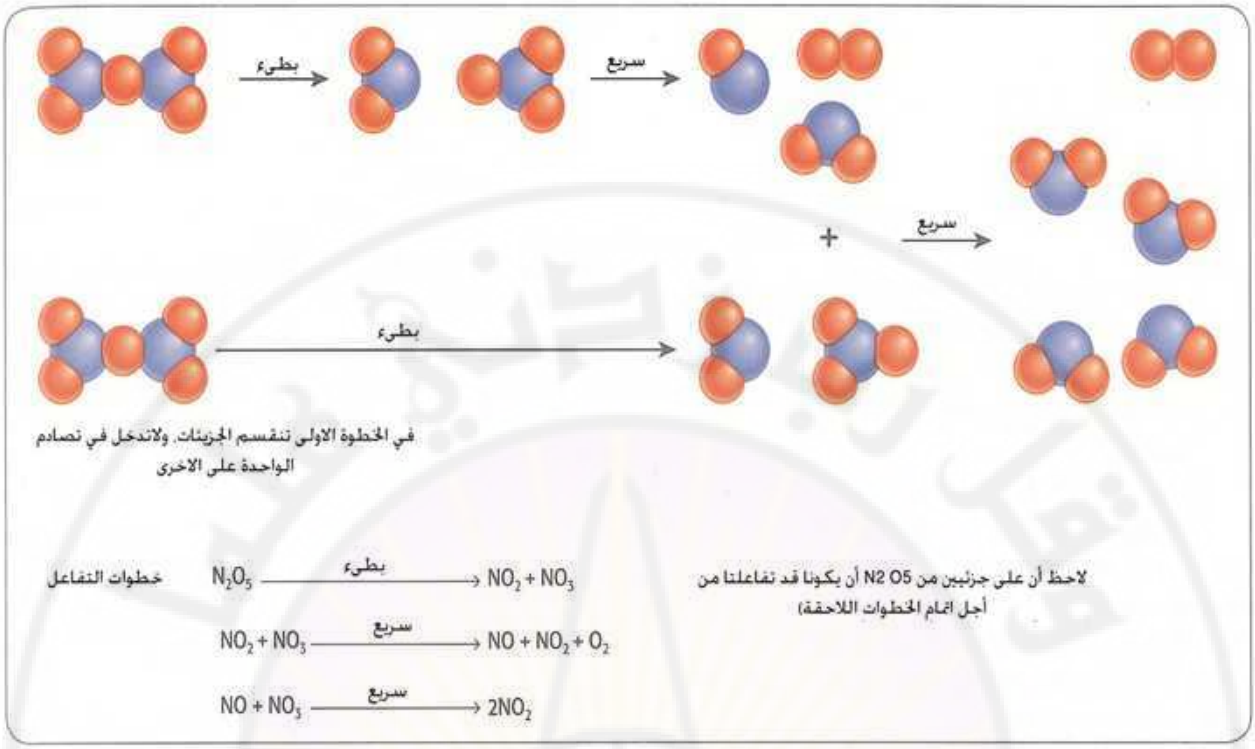
أما التفاعل بين المركب الوسطي $CH_3C(OH)=CH_2$ واليود فهو سريع و جزيئات اليود ليست متضمنة في الالية الا بعد تجاوز الخطوة المحددة للسرعة. لذلك لاتتعلق السرعة بتركيز اليود.

رأينا في الصفحة 274 أن معادلة سرعة التفاعل:

$$2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

هي: $\text{السرعة} = k[N_2O_5]$. يعرض الشكل 18.18 الية مقترحة لهذا التفاعل. توحي معادلة السرعة بان جزيئة N_2O_5 واحدة متضمنة في الخطوة المحددة للسرعة. ينطبق هذا على الالية المقترحة التي تفترض أن تفكك N_2O_5 لتشكيل NO_2 و NO_3 هي الخطوة البطيئة.

أما الخطوات التي تلي فهي سريعة نسبياً ولاتأثير لها في معادلة السرعة.



الشكل 18.18 تبين معادلة السرعة ان تفكك جزيئات N_2O_5 (V)الفردية هي الخطوة المحددة للسرعة. أما التفاعلات اللاحقة فهي أسرع نسبياً ولاتؤثر في السرعة الكلية. حاول أن تضاهي بين خطوات التفاعل مع تلك في الشكل الايضاحي لتكوين صورة عما يحصل.

للحقيقة

اذا اشتملت الخطوة المحددة للسرعة على جسيم واحد فقط (ذرة أو أيون أو جزيئة) قيل إن التفاعل احادي الجزيئة. أما اذا كان ثمة جسيمان (متماثلان أو مختلفان) في الخطوة المحددة للسرعة فالتفاعل ثنائي الجزيئة. أما التفاعلات ذات الآلية الثلاثية الجزيئة فنادرة. ويعزى ذلك إلى أن احتمال تصادم ثلاثة قسيمات في الآن نفسه جدّ ضئيل.

اختبر معلوماتك

14 يتفاعل محلول محّمض من الماء الأكسجيني مع أيونات اليوديد.

$$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2I^-(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + I_2(aq)$$

معادلة سرعة هذا التفاعل:

$$\text{السرعة} = k[H_2O_2][I^-]$$

اقترحت الآلية التالية لهذا التفاعل:

$$H_2O_2 + I^- \xrightarrow{\text{بطيء}} H_2O + IO^-$$

$$H^+ + IO^- \xrightarrow{\text{سريع}} HIO$$

$$HIO + H^+ + I^- \xrightarrow{\text{سريع}} I_2 + H_2O$$

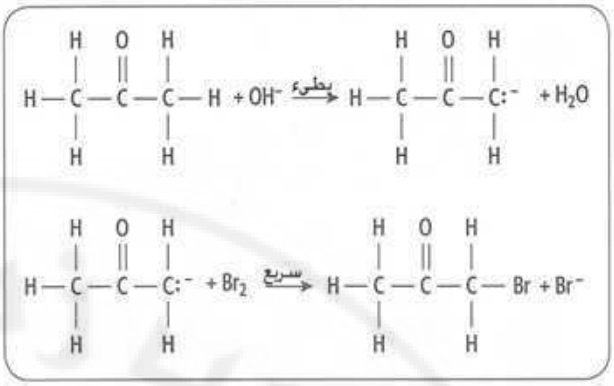
فسر لماذا تتفق هذه الآلية مع معادلة السرعة.

استقاء مرتبة التفاعل من آلية التفاعل

يمكن التوصل إلى معرفة مرتبة التفاعل من آليته المعطاة له اذا كنا نعرف المركبات المتوسطة الموجودة في الخطوة المحددة للسرعة (أو نعلم المواد التي تتفاعل لاعطاء المركب المتوسط). نضرب مثالاً تفاعل البروبانون مع البروم في وسط قلوي:

$$CH_3COCH_3 + Br_2 + OH^- \rightarrow CH_3COCH_2Br + H_2O + Br^-$$

يعرض الشكل 19.18 آلية التفاعل المقترحة



الشكل 19.18 آلية تفاعل "برومة" البروبانون في وسط قلوي.

الخطوة المحددة للسرعة في هذه الآلية هي الخطوة البطيئة. وهي تتضمن جزيئة بروبانون واحدة وايون هدرروكسيد واحدة. لذا لايظهر غيرهما في معادلة السرعة. والتفاعل من المرتبة الثانية الكلية. وهو من المرتبة الأولى بالنسبة للبروبانون ومن المرتبة الأولى بالنسبة لأيونات الهدروكسيد.

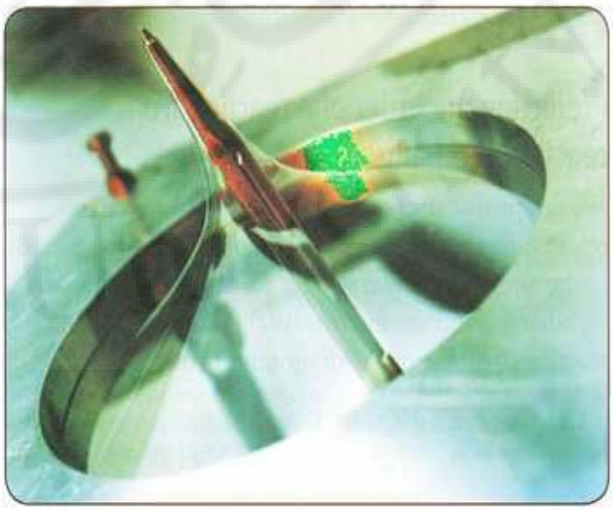
$$\text{السرعة} = k[CH_3COCH_3][OH^-]$$

لايظهر البروم في معادلة السرعة لأن لا دور له إلا في الخطوة السريعة بعد الخطوة المحددة للسرعة.

8.18 الحفازات

ذكر سابقاً في الفصل 9 (الصفحة 155) أن الحفاز يزيد سرعة التفاعل الكيميائي. وهو ينجز ذلك بأن يوفر للتفاعل مساراً بديلاً بطاقة تنشيط أدنى.

تصنف الحفازات الى صنفين رئيسين:



الشكل 20.18 تنتج بولمرات الإضافة باستخدام حفاز الميتاللوسين . مثلاً $[(C_5H_5)_2ZrCH_3]^+$ يوضح الشكل متانة هذا البولمر ومقاومة فلم منه للانثقاب باستخدام رأس قلم رصاص.

• **الحفازات المتجانسة** يكون الحفاز هنا في طور واحد مع المزيج المتفاعل. مثالها عندما تحفز ايونات الهدروجين حلمهة الاسترات:

$$CH_3COOC_2H_5(aq) + H_2O(l) \underset{}{\overset{H^+(aq)}{\rightleftharpoons}} CH_3COOH(aq) + C_2H_5OH(aq)$$

تكون المتفاعلات مع المنتجات مع الحفاز في طور مائي واحد.

• **الحفازات غير المتجانسة** يكون الحفاز هنا في طور منفصل عن المزيج المتفاعل. مثلاً عندما يحفز تفكك فوق اكسيد الهدروجين باكسيد المنغنيز (IV)

يكون الحفاز MnO_2 في طور صلب. بينما الماء الاكسجيني في طور سائل.

الحفازات المتجانسة

كثيراً ماتتضمن الحفازات المتجانسة تغيراً في عدد أكسدة الأيونات التي تقوم بالحفز. فمثلاً يحفز مقدار ضيل من أيونات اليوديد تفكك الماء الأكسجيني بأن تتأكسد في البدء أيونات اليوديد إلى أيونات اليودات (I) وصيغتها IO^- ثم تتفاعل مع مزيد من جزيئات الماء الأكسجيني فترجع إلى أيونات اليوديد من جديد.

$$H_2O_2(aq) + I^-(aq) \rightarrow H_2O(l) + IO^-(aq)$$

$$H_2O_2(aq) + IO^-(aq) \rightarrow H_2O(l) + I^-(aq) + O_2(g)$$

والمعادلة الكلية

$$2H_2O_2(aq) \xrightarrow{I^-} 2H_2O(l) + O_2(g)$$

تتصف أيونات المعادن الانتقالية. عادة. بانها حفازات جيدة. لمقدرتها على تغيير أعداد الأكسدة فيها.

أمثلة التفاعلات المتجانسة

تفاعل اليود مع البيرسلفات (بيراوكسي دي سلفات)

تؤكسد أيون البرسلفات $S_2O_8^{2-}$ أيون اليوديد إلى اليود في تفاعل بطيء: $S_2O_8^{2-}(aq) + 2I^-(aq) \rightarrow 2SO_4^{2-}(aq) + I_2(aq)$

لكلا الأيونين. البرسلفات واليوديد. شحنة سالبة. وحتى تتصادم الأيونات وتتفاعل تحتاج إلى مقدار كبير من الطاقة للتغلب على قوى التنافر بينها لدى اقترابها بعضها من بعض.

تحفز أيونات $Fe^{2+}(aq)$ هذا التفاعل . يتضمن الحفز تفاعلي أكسدة - ارجاع:

- التفاعل الأول: ارجاع أيونات Fe^{+3} إلى أيونات Fe^{+2} بأيونات I^- :

$$2Fe^{3+}(aq) + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+}(aq) + I_2(aq)$$

- التفاعل الثاني: أكسدة أيونات Fe^{+2} بأيونات $S_2O_8^{2-}$ واعطاء Fe^{+3} من جديد. :

$$2Fe^{2+}(aq) + S_2O_8^{2-} \rightarrow 2Fe^{3+}(aq) + 2SO_4^{2-}(aq)$$

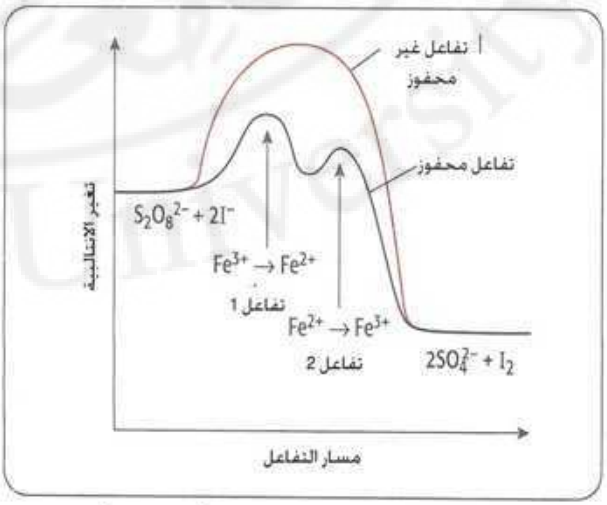
في كلا التفاعلين . الأول والثاني. تتفاعل أيونات الحديد الموجبة الشحنة مع الأيونات السالبة بسهولة ويسر نظراً لتجاذب الشحن المتخالفة الشحنة بعضها مع بعض. مما يجعل تفاعلها معاً أسهل بكثير من تفاعل أيونات $S_2O_8^{2-}$ مع أيونات I^-.
تجدر الملاحظة أنه ليس مهماً ترتيب التفاعلين الاثنين.
يمكن لتفاعل أكسدة أيونات Fe^{2+} بأيونات $S_2O_8^{2-}$ أن يحدث في البدء:

$$2Fe^{2+}(aq) + S_2O_8^{2-} \rightarrow 2Fe^{3+}(aq) + 2SO_4^{2-}(aq)$$

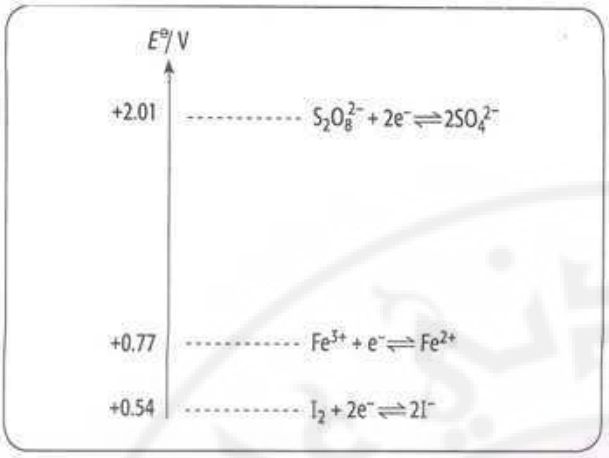
يليه التفاعل :

$$2Fe^{3+}(aq) + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+}(aq) + I_2(aq)$$

يحفز $Fe^{2+}(aq)$ هذا التفاعل وهو محفوز أيضاً بـ $Fe^{2+}(aq)$
يوضح الشكل 21.18 سيماء سوية الطاقة للتفاعل المحفوز وغير المحفوز . يلاحظ أن للتفاعل المحفوز « قمتي طاقة أعظميتين» لأنه تفاعل ذو مرحلتين. ويشترط لعمل هذا الحفاز أن تقع كمونات المساري للتفاعلات التي تتضمن الحفاز بين كمونات المساري التي تتضمن المتفاعلين الاثنين .
(الشكل 22.18) تقتصر الفائدة في استعمال كمونات المساري



الشكل 21.18 سيماء سويات الطاقة للتفاعل المحفوز وغير المحفوز بين ايونات البرسلفات وايونات اليوديد.



الشكل 22.18 مخطط كمون المسرى في حفز التفاعل $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$

بهذا الشكل على معرفة امكانية عمل الحفاز دون اعطاء أية معلومات عن سرعة التفاعل.

أكاسيد النتروجين والمطر الحمضي

يتشكّل ثنائي أكسيد الكبريت في احتراق الوقود الاحفوري الذي يحتوي الكبريت.
وعندما ينطلق ثنائي أكسيد الكربون إلى الجو يسهم في تكوين المطر الحمضي.
واحدى خطوات تكوين المطر الحمضي أكسدة ثنائي أكسيد الكبريت إلى ثلاثي أكسيد الكبريت.

$$SO_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow SO_3(g)$$

يحفز تفاعل الأكسدة هذا بالعديد من الآليات. يمكن لأكسيد النتروجين (IV) الموجود في الجو من مصادر عدة أن يحفز أكسدة ثنائي أكسيد الكبريت . يعاد تكون أكسيد النتروجين (IV) بالتفاعل مع اكسجين الهواء:

$$SO_2(g) + NO_2(g) \rightarrow SO_3(g) + NO(g)$$

$$NO + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow NO_2(g)$$

اختبر معلوماتك

15 a أي من أزواج المواد التالية، i إلى iv يمكن أن تحفز التفاعل:

$$S_2O_8^{2-}(aq) + 2I^-(aq) \rightarrow 2SO_4^{2-}(aq) + I_2(aq)$$

اشرح اجابتك

i $Ni(s) / Ni^{2+}(aq)$ $E^\ominus = -0.25V$

ii $Mn^{3+}(aq) / Mn^{2+}(aq)$ $E^\ominus = +1.49V$

iii $Ce^{4+}(aq) / Ce^{3+}(aq)$ $E^\circ = +1.70V$

iv $Cu^{2+}(aq) / Cu^{+}(aq)$ $E^\circ = +0.15V$

b اذكر، بدلالة تغير عدد الأكسدة، أي الأنواع التي تتأكسد وأيها التي ترجع في المعادلتين:

i $SO_2(g) + NO_2(g) \rightarrow SO_3(g) + NO(g)$

ii $NO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO_2(g)$

الحفز غير المتجانس

يتضمن الحفز غير المتجانس عادة جزيئات غازية تتفاعل على سطح حفاز صلب. يمكن ايضاح آلية هذا النوع من الحفز بالاعتماد على نظرية **الامتزاز**. يحدث الامتزاز الكيميائي (يدعى أيضاً ارتشاف كيميائي) عندما ترتبط الجزيئات بذرات السطح الصلب.

ويعد النيكل من المعادن الانتقالية الناجحة في الامتزاز الكيميائي لغاز الهدروجين . يبين الشكل 23.18 عملية امتزاز الهدروجين على سطح النيكل.

للحقيقة

عليك الانتباه والتمييز بين الكلمتين امتزاز وامتصاص. تعنى الأولى الارتباط بسطح مادة ما. بينما تعني الثانية الدخول إلى عمق المادة - مثل الاسفنجة في امتصاصها الماء.

تتلخص خطوات امتزاز الهدروجين على النيكل كالتالي:

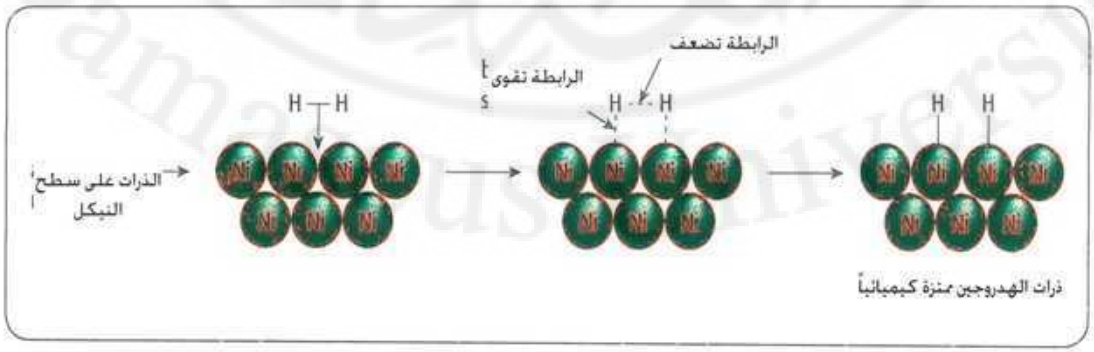
- ينتشر غاز الهدروجين إلى سطح النيكل
- يمتز الهدروجين. فيزيائياً. على السطح وذلك بنشوء قوى فإن درفالس بين الغاز والسطح.
- يتسبب ذلك في أضعاف الرابطة المشتركة هدروجين - هدروجين

أمثلة الحفاز غير المتجانس

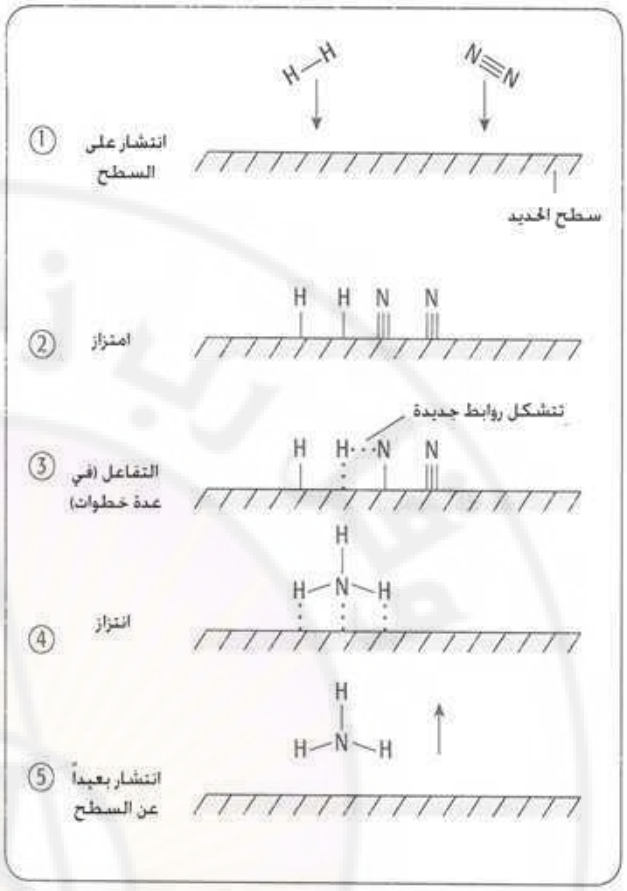
الحديد في عملية هابر

يتطلب تحضير الأمونيا من النتروجين والهدروجين (انظر الصفحة 178) شروطاً معينة من درجة الحرارة والضغط . يحفز التفاعل بالحديد. ويرتكز عمل الحفاز على السماح لجزيئات الهدروجين والنتروجين بالتجاور على سطح الحديد. فيزداد بذلك احتمال التفاعل بينها.

1. يعرض الشكل 24.18 الخطى الخمس في هذا الحفز غير المتجانس.
انتشار: ينتشر كل من غازي النتروجين والهدروجين الى سطح الحديد.
2. امتزاز: تمتز الجزيئات المتفاعلة كيميائياً على سطح الحديد.
والروابط المتشكلة بين الجزيئات المتفاعلة والحديد إما:
- أن تكون قوية بما يكفي لاضعاف الروابط المشتركة في جزيئات الهدروجين والنتروجين مما يمكنها من التفاعل بعضها مع بعض.
- أو ان تكون ضعيفة بما يكفي لتنكسر وتسمح للمنتجات بمغادرة السطح.
3. تفاعل: تتفاعل ذرات الهدروجين مع ذرات النتروجين على سطح الحديد لتكوين الأمونيا.



الشكل 23.18 امتزاز الهدروجين على سطح النيكل



الشكل 24.21 آلية محتملة للحفز في عملية هابر

4 انتزاز: تضعف الروابط بين الأمونيا وسطح الحديد لتنتهي إلى الكسر

5 انتشار: تنتشر الأمونيا مبتعدة عن سطح الحديد.

للحقيقة

الخطوة المحددة للسرعة في اصطناع النشادر هي امتزاز النتروجين كيميائياً على سطح الحفاز:



ويعد كل من الحديد والروتينوم والأوسميوم افضل الحفازات في اصطناع الأمونيا. تكون هذه الحفازات روابط قوية مع النتروجين لكن ليس مفرطة القوة. أما المعادن في الجدول الدوري على يمين هذه المعادن الثلاثة فهي تمتز النتروجين بشكل ضعيف أما تلك التي تقع إلى شمالها فترتبط بقوة زائدة بالنتروجين.

العناصر الانتقالية في المحولات الحفزية:

تعلمت في الفصل (14 الصفحة 219) كيف يمكن للحفاز أن يحول اكاسيد النتروجين واول أكسيد الكربون الضارة الموجودة في غازات العادم في المركبات إلى غازات غير مؤذية. وللمحوّل الحفزي بنية داخلية تشبه "قرص العسل" فيها حبيبات مطليّة بالبلاتين أو البالاديوم أو الروديوم . وهي تقوم بدور الحفاز غير المتجانس. تتضمن العملية الحفزية الخطوات التالية:

- امتزاز اكاسد النتروجين واحادي اكسيد الكربون على سطح الحفاز.
- اضعاف الروابط التشاركية ضمن اكاسيد النتروجين وأحادي أكسيد الكربون
- تشكيل روابط جديدة بين:
  - ذرات النتروجين المتجاورة (لتكوين جزيئات نتروجين)
  - احادي اكسيد الكربون وذرات الاكسجين لتكوين ثنائي اكسيد الكربون
- انتزاز جزيئات ثنائي أكسيد الكربون وانتزاز جزيئات النتروجين من سطح الحفاز.

اختبر معلوماتك

16 a صف بشكل عام معنى الانتزاز

b يلعب النيكل دور الحفاز في هدرجة كثير من الألكينات. مثلاً

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3{-}CH_3$$

كيف يقوم النيكل بحفز هذا التفاعل. اقترح آلية لذلك بالعودة إلى عمليات الامتزاز والتفاعل على سطح المعدن والانتزاز.

c يحفز الروديوم في المحول الحفزي ارجاع اكسيد النتروجين (II) NO الى نتروجين.

ارسم مخططاً تبين فيه:

i كيف يمتز NO على سطح معدن الروديوم

ii كيف يتكون النتروجين

الخلاصة

- سرعة التفاعل هي قياس للسرعة التي تستهلك بها المتفاعلات أو السرعة التي تتشكل بها المنتجات. واحدات السرعة: مول دم$^{-3}$ ثا$^{-1}$.
- تتعلق سرعة التفاعل بتراكيز المتفاعلات في معادلة السرعة التي لايمكن تعيينها إلا بالتجربة.
- الصيغة العامة لمعادلة السرعة هي:

$$\text{السرعة} = k[A]^m[B]^n,$$

_ k- ثابت السرعة

_ [A] و [B] تراكيز المتفاعلات التي تؤثر في سرعة التفاعل

_ m - مرتبة التفاعل بالنسبة لـ A و nمرتبة التفاعل بالنسبة لـ B

- مرتبة التفاعل الكلية هي مجموع المرتبتين في معادلة السرعة. مثلاً في أعلاه

المرتبة الكلية هي: $m + n$

- تعين مرتبة التفاعل بالنسبة لمتفاعل معين. تجريبياً إما :

_ بقياس السرعة الابتدائية للتفاعل باستخدام تراكيز مختلفة من المتفاعل مع إبقاء تراكيز كل المتفاعلات الاخرى ثابتة.

_ بتعيين تغير تركيز متفاعل معين مع تقدم التفاعل. وتحسب السرعة من المماسات في عدة نقاط مع البياني .

- يمكن تعيين مرتبة التفاعل من بيانيات سرعة التفاعل بدلالة التركيز.
- زمن عمر نصف التفاعل $t_{\frac{1}{2}}$ هو الزمن اللازم حتى يصبح تركيز المتفاعل نصف ماكان عليه.
- زمن عمر النصف في تفاعل المرتبة الأولى مستقل عن تركيز (أو تراكيز) المتفاعل (المتفاعلات).
-
- يمكن استخدام زمن عمر النصف في تفاعل المرتبة الأولى في الحسابات لتعيين k ثابت السرعة بالاعتماد على العلاقة:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

-
- الخطوة المحددة للسرعة هي الخطوة الأبطأ في آلية التفاعل. وهي تعين السرعة الكلية للتفاعل.
- تدل مرتبة التفاعل بالنسبة لأحد المتفاعلات على عدد جزيئات ذلك المتفاعل المتضمنة في الخطوة المحددة للسرعة لذلك التفاعل.
- تقدم معادلة السرعة دليلاً داعماً لآلية مقترحة للتفاعل.
- يمكن استنتاج مرتبة التفاعل من آليته اذا كانت الخطوة المحددة للسرعة معلومة.
- يحدث الحفز المتجانس عندما يكون الحفاز والمتفاعلات في الطور نفسه
- تتضمن عادة آلية الحفز المتجانس تفاعلات الأكسدة /الارجاع
- من أمثلة الحفز المتجانس:

_ دور اكسيد النتروجين في الهواء في الأكسدة الجوية لثنائي أكسيد الكبريت

_ ايونات Fe^{2+} or Fe^{3+} تحفز التفاعل بين ايونات اليوديد وايونات البرسلفات

- يحدث الحفز غير المتجانس عندما لايكون الحفاز والمتفاعلات في الطور نفسه.
- تتضمن آلية الحفز غير المتجانس عمليات الامتزاز والتفاعل والانتزاز.
- من امثلة الحفز غير المتجانس:

_ استعمال الحديد في عملية هابر

_ النزع الحفزي لاكاسيد النتروجين في غازات العادم المنطلقة من محركات المركبات

أسئلة نهاية الفصل

عون من الفاحص

تحتاج الأسئلة 1 a , 4 b 6 a جميعاً منك أن ترسم بيانياً. تأكد من قيامك بالتالي:

- أن يغطي المحوران مثلاً 0.....120/ د) دقيقة و 0.....0.080 / مول دم$^{-3}$ أكثر من نصف الورقة المليمترية
- أحسن تسمية المحورين وأحسن تدريج كل منهما ليخلو ماترسمه من الأخطاء.
- أرسم النقاط بدقة باستعمال قلم دقيق النهاية.
- ارسم البياني ماراً بكل النقاط بكل عناية ونعومة.

1. درست سرعة التفاعل بين البوتانون واليود. كان تركيز اليود زائداً في هذه التجربة. قيس تركيز البوتانون في فترات زمنية مختلفة. كانت النتائج كما في الجدول أدناه.

الزمن/ دقيقة	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120
(البوتانون) /مول دم-3	0.080	0.055	0.035	0.024	0.015	0.010	0.007	0.003	0.001	0.001

أ. ارسم هذه المعطيات على بياني مناسب.

ب. بين من البياني المرسوم أن المعطيات في الجدول توافق تفاعلاً من المرتبة الأولى بالنسبة للبوتانون.

ج. عين مماس البياني عند تركيز البوتانون مساوٍ:

- 0.070 مول دم$^{-3}$
- 0.040 مول دم$^{-3}$
- 0.010 مول دم$^{-3}$

د. ارسم من النتائج في ج بياني سرعة التفاعل (على المحور الشاقولي) بدلالة التركيز (على المحور الأفقي).

ه. اشرح النتيجة التي يعطيها البياني بأن التفاعل هو من المرتبة الأولى بالنسبة للبوتانون.

Damascus University

2. التفاعل

$$A + B + C \rightarrow ABC$$

من المرتبة صفر بالنسبة لأحد المتفاعلات ومن المرتبة الأولى بالنسبة لمتفاعل آخر ومن المرتبة الثانية بالنسبة للمتفاعل الثالث.

أ. i. اشرح المعنيّ بمرتبة التفاعل بالنسبة لمتفاعل معين.

ii. استنتج من معطيات الجدول التالي مرتبة التفاعل بالنسبة لكل من المتفاعلات C, B,A

التجربة	A /مول دوم 3-	B/مول دوم 3-	C/مول دوم 3-	السرعة / مول دوم 3- ثا 1-
1	0.100	1.00	1.00	0.00783
2	0.200	1.00	1.00	0.00802
3	0.300	1.00	1.00	0.00796
4	1.00	0.100	1.00	0.00008
5	1.00	0.200	1.00	0.00031
6	1.00	0.300	1.00	0.00073
7	1.00	1.00	0.100	0.00078
8	1.00	1.00	0.200	0.00158
9	1.00	1.00	0.300	0.00236

ب. i. اكتب معادلة سرعة هذا التفاعل

ii. ماهي مرتبة التفاعل الكلية؟

iii. احسب ثابت سرعة التفاعل من معطيات التجربة 6. اذكر واحدات الثابت.

ج. اقترح آلية محتملة للتفاعل توافق معادلة السرعة التي كتبت والمعادلة الكيميائية

$$A + B + C \rightarrow ABC$$

3. معادلة سرعة تفاعل البروبانون واليود هي:

$$\text{السرعة} = k[CH_3COCH_3][H^+][I_2]^0$$

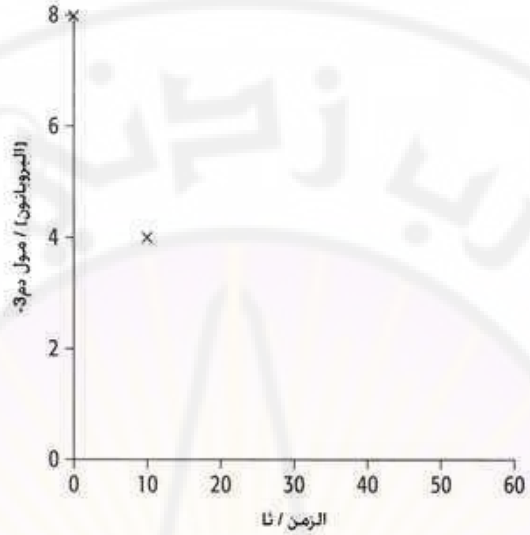
أ. ماهي مرتبة التفاعل بالنسبة لليود؟

ب. ماهي مرتبة التفاعل الكلية؟

ج. i ما المعنيّ بالحد نصف - العمر؟

ii. في تجربة تفاعل فيها زيادة من اليود مع تركيز ضيل من البروبانون بوجود $H^+(aq)$. يقاس تركيز البروبانون في عدة أزمنة متتالية. ماذا يطرأ على عمر نصف تركيز البروبانون مع تقدم التفاعل؟

د. انقل المخطط السابق وعين عليه نقاط اضافية عند ازمنة متتالية كل 10/ثا حتى 50 ثا صل بين النقاط بخط منتظم.



ه. اشرح حد «الخطوة المحددة للسرعة»

و. اقترح آلية ممكنة للخطوة المحددة لسرعة التفاعل بين اليودوالبروبانون.

4. يحفز أكسيد المنغنيز (IV) تفكك H_2O_2 إلى الماء والاكسجين.

أ. عرّف الحفاز.

ب. يضم الجدول التالي نتائج تفكك عينة من الماء الأكسجيني.

الزمن/ دقيقة	0	1	2	3	4	5	6	7	8
[H2O2] /مول دم-3	1.60	1.04	0.61	0.40	0.25	0.16	0.10	0.06	0.04

i. ارسم بياني تركيز الماء الأكسجيني (المحور الشاقولي) بدلالة الزمن (المحور الافقي).
ارسم أفضل المنحنيات انطباقاً على النقاط.

ii. عين من البياني السابق عمر النصف للتفاعل. ضمن اجابتك تفصيلات العمليات المجراة.

iii. عين معادلة سرعة التفاعل بعد 2 دقيقة.

ج. i. اكتب معادلة سرعة التفاعل. اشرح اجابتك.

ii. من اجابتك في القسم ب. iii ، احسب قيمة ثابت السرعة. k. اذكر واحداته.

iii. عين. من معادلة السرعة. سرعة التفاعل عندما $[H_2O_2] = 2$ مول دم$^{-3}$

5. ت.تفاعل ايون البرسلفات $S_2O_8^{2-}$ مع أيون اليوديد في المحلول المائي لتكوين اليود وايون السلفات.

المعادلة 1

$$S_2O_8^{2-}(aq) + 2I^-(aq) \rightarrow 2SO_4^{2-}(aq) + I_2(aq)$$

تقارن سرع التفاعل الابتدائية بقياس الزمن اللازم لانتاج مقدار محدد من اليود وذلك باستعمال أربعة تراكيز ابتدائية مختلفة من $S_2O_8^{2-}$. يعرض الجدول التالي النتائج:

$[S_2O_8^{2-}]$ / mol dm^{-3}	سرعة التفاعل الابتدائية / ثا$^{-1}$
0.0200	4.16×10^{-3}
0.0150	3.12×10^{-3}
0.0120	2.50×10^{-3}
0.0080	1.70×10^{-3}

أ. ارسم بيانياً مناسباً لحساب سرعة التفاعل

ب. استنتج مرتبة التفاعل بالنسبة للبرسلفات. اشرح اجابتك.

ج. لتفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة لأيونات اليود. استعن بهذه المعلومة مع اجابتك في b واكتب معادلة السرعة الكلية للتفاعل.

د. يتصف تفاعل البرسلفات مع أيونات اليوديد بأنه بطيء. يمكن تسريعه باضافة بضع قطرات من أيونات $Fe^{3+}(aq)$. حيث تجري حينئذٍ التفاعلات التالية:

المعادلة 2

$$2I^-(aq) + 2Fe^{3+}(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2Fe^{2+}(aq)$$

المعادلة 3

$$2Fe^{2+}(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) \rightarrow 2Fe^{3+}(aq) + 2SO_4^{2-}(aq)$$

i. ماهو نوع الحفز هنا؟ اشرح اجابتك.

ii. بالعودة إلى المعادلات 1و2و3 اشرح كيف تحفز ايونات $Fe^{3+}(aq)$ التفاعل بين ايونات البرسلفات وايونات اليوديد.

6. درست سرعة تفاعل البوتانون مع اليود حيث كان تركيز البوتانون زائداً. قيس تركيز اليود كل 10 دقائق لمدة ساعة. كالتالي:

الزمن/ دقيقة	0	10	20	30	40	50	60
$[I_2]$ / مول دم$^{-3}$	0.060	0.051	0.041	0.032	0.022	0.012	0.003

أ. ارسم هذه المعطيات في بياني مناسب

ب. بين من البياني أن المعطيات متوافقة مع تفاعل من المرتبة صفر بالنسبة لليود.

ج. معادلة التفاعل الموازنة هي:

$$CH_3CH_2COCH_3 + I_2 \rightarrow CH_3CH_2COCH_2I + HI$$

أيمكن لهذا التفاعل أن يحدث بخطوة واحدة؟ اشرح اجابتك.

د. معادلة سرعة هذا التفاعل هي:

$$\text{السرعة} = k[CH_3CH_2COCH_3]$$

7. اشرح الفرق في المعنى بين معادلة التفاعل ومعادلة السرعة.

يمكن التخلص من اكاسيد النتروجين من غازات العادم في محركات المركبات باستخدام محول حفزي. ويحوي الكثير من هذه النبائط معادن مثل البلاتين والبالاديوم والروديوم التي تقوم بدور الحفاز غير المتجانس.

أ. i. ما المعنيّ بالحفاز غير المتجانس؟

ii. اشرح بشكل عام كيف يعمل الحفاز غير المتجانس.

ب. يمكن لأكسيد النتروجين (IV) واحادي اكسيد الكربون المنطلقين من عوادم المركبات ان يتفاعلا في المحول الحفزي:

$$NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$$

معادلة سرعة هذا التفاعل هي

$$\text{السرعة} = k[NO_2]^2$$

اقترح آلية من خطوتين لهذا التفاعل تتوافق مع معادلة السرعة هذه.

ج. يتكون اكسيد النتروجين (IV) عندما يتفاعل أكسيد النتروجين (II) مع الأكسجين:

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$$

ويضم الجدول التالي معطيات سلسلة من التجارب اجريت لتحري حركية هذا التفاعل

التجربة	$[NO] / mol\,dm^{-3}$	$[O_2] / mol\,dm^{-3}$	السرعة الابتدائية / $mol\,dm^{-3}\,s^{-1}$
1	0.00100	0.00300	21.3
2	0.00100	0.00400	28.4
3	0.00300	0.00400	256

i. استنتج مرتبة التفاعل بالنسبة لكل من المتفاعلين. علل اجابتك.

ii. استنتج معادلة سرعة هذا التفاعل.

iii. ماهي وحدات ثابت السرعة لهذا التفاعل؟

8. تتفاعل ايونات البرومات (V) مع ايونات البروميد في وسط حمضي مشكلة البروم.

$$BrO_3^-(aq) + 5Br^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 3Br_2(aq) + 3H_2O(l)$$

أ. اقترح طريقتين لمتابعة تقدم هذا التفاعل. اشرح اجابتك في الحالين.

ب. بمقارنة قيم السرعة الابتدائية التي تعطيها تراكيز ابتدائية مختلفة للمتفاعلات نحصل المعطيات التالية b

التجربة	$[BrO_3^-]$ / mol dm^{-3}	$[Br^-]$ / mol dm^{-3}	$[H^+]$ / mol dm^{-3}	السرعة النسبية لتشكل البرومات
1	0.040	0.20	0.24	1
2	0.040	0.20	0.48	4
3	0.080	0.20	0.48	8
4	0.040	0.10	0.48	2

i. استنتج مرتبة التفاعل بالنسبة لكل من المتفاعلات. علل اجابتك

ii. استنتج معادلة سرعة التفاعل.

iii. اذكر واحدات ثابت السرعة k لهذا التفاعل.

19 العناصر الانتقالية

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- شرح ما القصد بـ **العنصر الانتقالي**، بدلالة عناصر الكتلة-d التي تشكل واحدة أو أكثر من الأيونات المستقرة ذات مدارات d غير الممتلئة.
- تعيين التشكيل الإلكتروني لمعادن الصف الأول الانتقالية و أيوناتها.
- إظهار أن أنصاف الأقطار الذرية وأنصاف الأقطار الأيونية وطاقات التأين الأول للعناصر الانتقالية هي ثابتة نسبياً.
- مقارنة كيفية بين درجة الانصهار والكثافة ونصف القطر الذري ونصف القطر الأيوني و طاقة التأين الأول والناقلية للعنصر الانتقالي، مع تلك للكلسيوم كعنصر نموذجي لعناصر الكتلة s.
- وصف ميل العناصر الانتقالية لامتلاك حالات أكسدة متعددة.
- توقع حالات الأكسدة الأرجح للعنصر الانتقالي من تشكيله الإلكتروني المعطى.
- وصف استعمال Fe^{3+}/Fe^{2+} و MnO_4^-/Mn^{2+} و $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ أمثلة جمل أكسدة-ارجاع وشرحها.
- توقع احتمال تفاعلات الأكسدة والارجاع باستعمال قيم E^0.
- تفسير تفاعلات المعادن الانتقالية مع الرابط لتشكيل المعقدات بما في ذلك معقدات أيونات النحاس (II) مع الماء والهدروكسيد والأمونيا.
- تفسير كيفي لإمكانية حدوث تبادل الرابط، بما في ذلك معقدات أيونات النحاس (II) مع الماء والهدروكسيد والأمونيا.
- وصف شكل وتناظر المدارات d، وانشطار المدارات المتردية d إلى مستويين طاقيين في المعقدات الثمانية الوجوه باستعمال أمثلة معقدات أيونات النحاس (II) مع الماء والأمونيا.
- تفسير منشأ لون معقدات العناصر الانتقالية نتيجة امتصاص طاقة الضوء وانتقال إلكترون بين مداري d غير متردين.
- وصف، كيفي لتأثيرات رابط مختلفة في الامتصاص وبالتالي اللون باستعمال أمثلة من معقدات أيونات النحاس (II) مع الماء والهدروكسيد والأمونيا.

1.19 ما هو العنصر الإنتقالي؟

توجد العناصر الأنتقالية في الكتلة d من الجدول الدوري بين الفصيلتين II و III. ولكن ليس كل عناصر الكتلة d مصنفة كعناصر انتقالية.

العنصر الانتقالي هو عنصر من الكتلة d يشكل واحداً أو أكثر من الأيونات المستقرة بطبقات فرعية d غير ممتلئة.

لا يعرف Sc وZn على أنهما عنصران انتقاليان. يشكل السكانديوم أيوناً واحداً فقط Sc^{3+} الذي لا يحتوي أية إلكترونات في طبقته الفرعية 3d - التشكيل الإلكتروني لـ Sc^{3+} هو: $(Ar)3d^0\ 4s^0$.

يشكل الزنك أيوناً واحداً فقط Zn^{2+} له طبقة فرعية 3d ممتلئة - التشكيل الإلكتروني لـ Zn^{2+} هو: $(Ar)3d^{10}\ 4s^0$.

سننظر في هذا الفصل في العناصر الانتقالية الموجودة في الدور الأول من الكتلة d، وهي المعادن من التيتانيوم Ti وصولاً إلى النحاس Cu حسب التعريف أعلاه.

التشكيلات الإلكترونية

الذرات

يظهر الجدول 1.19 التشكيلات الإلكترونية لذرات الدور الأول للمعادن الانتقالية. تكون الطبقة الفرعية $4s$ في ذرات العناصر الانتقالية ممتلئة بشكل طبيعي، وتشغل بقية الإلكترونات المدارات في الطبقة الفرعية $3d$، باستثناء ذرتي الكروم والنحاس. فلذرة الكروم إلكترون واحد فقط في الطبقة الفرعية $4s$، وتترتب الإلكترونات الخمسة الباقية في الطبقة الفرعية $3d$ بحيث ينشغل كل مدار بإلكترون واحد. ولذرة النحاس

العنصر		التشكيل الإلكتروني
التيتانيوم	(Ti)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
الفاناديوم	(V)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
الكروم	(Cr)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
المنغنيز	(Mn)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
الحديد	(Fe)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
الكوبالت	(Co)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
النيكل	(Ni)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
النحاس	(Cu)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

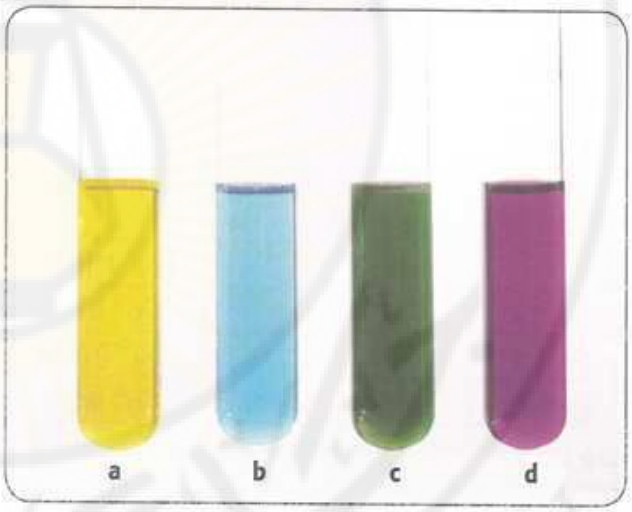
الجدول 1.19: التشكيلات الإلكترونية لعناصر الدور الأول الانتقالية.

إلكترون واحد أيضاً في الطبقة الفرعية $4s$. وتترتب الإلكترونات العشرة الباقية في الطبقة الفرعية $3d$ بحيث يملأ كل مدار بإلكترونين.

الأيونات

جميع العناصر الانتقالية معادن. وتشترك كل المعادن بميل ذراتها لفقد الإلكترونات وتشكيل أيونات موجبة الشحنة. ومع ذلك يمكن لكل عنصر انتقالي أن يشكل أكثر من أيون واحد. مثلاً إن الأيونات الشائعة للنحاس هي Cu^{+} و Cu^{2+}. نقول بأن للعنصر الانتقالي **حالات أكسدة متعددة**. وغالباً ما يكون للأيونات الناتجة ألوان مختلفة (الشكل 23.1).

يظهر الجدول 2.23 حالات الأكسدة الأكثر شيوعاً لعناصر الدور الأول الانتقالية. يعني وجود عدة حالات أكسدة أنه يجب أن يكون للمركبات الحاوية على عناصر انتقالية أسماءً تتضمن عدد أكسدتها. مثلاً: أكسيد المنغنيز (IV)، وكلوريد الكوبالت (II).



الشكل 1.23: الفاناديوم وحالات أكسدته. a محلول يحتوي على أيونات VO_2^+. b محلول يحتوي على أيونات VO^{2+}. c محلول يحتوي على أيونات V^{3+}. d محلول يحتوي على أيونات V^{2+}.

العنصر	حالات التأكسد الأكثر شيوعاً
(Ti) التيتانيوم	+3, +4
(V) الفاناديوم	+2, +3, +4, +5
(Cr) الكروم	+3, +6
(Mn) المنغنيز	+2, +4, +6, +7
(Fe) الحديد	+2, +3
(Co) الكوبالت	+2, +3
(Ni) النيكل	+2
(Cu) النحاس	+1, +2

الجدول 2.23: حالات التأكسد الشائعة للعناصر الانتقالية.

عندما تُشكل العناصر الانتقالية أيونات، فإن ذراتها تفقد الإلكترونات أولاً من الطبقة الفرعية $4s$ وتُتبع بإلكترونات الطبقة $3d$. لاحظ الطبقات الفرعية d الممتلئة جزئياً (راجع تعريف العنصر الانتقالي في الصفحة السابقة) في الأمثلة الآتية للأيونات:

V atom = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
$\rightarrow V^{3+}$ ion = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^0$

Fe atom = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
$\rightarrow Fe^{3+}$ ion = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^0$

Cu atom = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
$\rightarrow Cu^{2+}$ ion = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^0$

عادة تتشكل حالة التأكسد الأكثر شيوعاً، وهي +2، عندما تفقد الذرات إلكتروني الطبقة $4s$. يتضمن عدد التأكسد الأعظمي للعناصر الانتقالية عند بداية الدور كل إلكترونات الطبقتين $4s$ و $3d$ في الذرات. فمثلاً: تتضمن حالة التأكسد الأعظمية للفاناديوم وهي +5، إلكتروني $4s$ وإلكتروناته الثلاثة في الطبقة $3d$. تسيطر عند نهاية الدور (من الحديد وما بعد) حالة التأكسد +2، لأن إلكترونات الطبقة $3d$ تصبح صعبة الاقتلاع بشكل متزايد لازدياد الشحنة النووية عبر الدور.

تصادف حالات التأكسد الأعظمية للعناصر الانتقالية في الأيونات المعقدة أو في المركبات المتشكلة مع الأكسجين أو الفلور. ومثالا ذلك: أيون الكرومات (VI) CrO_4^{2-} وأيون المنغنات (VII) MnO_4^-.

اختبر معلوماتك

1 a اكتب التشكيلات الإلكترونية للذرات أو الأيونات التالية:

i Ti
ii Cr
iii Co
iv Fe^{3+}
v Ni^{2+}
vi Cu^{+}

b فسر لماذا لا يُسمّى كل من السكانديوم (الذي يشكل فقط الأيون Sc^{3+}) والزنك (الذي يشكل فقط الأيون Zn^{2+}) عنصرين انتقاليين.

c لماذا تكون حال التأكسد الأعظمية للمنغنيز هي +7؟

d بالعودة إلى حالات التأكسد المتعددة للفاناديوم والمبينة في الشكل 1.23، اذكر حال تأكسد الفاناديوم في كل من الصور a-c.

a يقع الزركونيوم Zr في الدور الثاني من العناصر الانتقالية تحت التيتانيوم في الجدول الدوري. تشكيله الإلكتروني هو $[Kr]4d^2\,5s^2$ حيث يمثل $[Kr]$ التشكيل الإلكتروني للكربتون، وهو غاز نبيل عدده الذري 36.

i توقع حال التأكسد الأعظمية المستقرة للزركونيوم. وفسر إجابتك.

ii اذكر صيغة أكسيد الزركونيوم، بافتراض أن للزركونيوم حال التأكسد المعطاة في القسم e. الجزء i .

2.19 الخواص الفيزيائية للعناصر الانتقالية

للعناصر الانتقالية بشكل عام الخواص الفيزيائية المميزة لمعظم المعادن.

- لها درجات انصهار مرتفعة.
- لها كثافات عالية.
- قاسية وصلبة وبالتالي هي مفيدة في مواد البناء (الشكل 2.19).
- موصلات جيدة للكهرباء والحرارة.

لا تختلف طاقة التأين الأول، ونصف القطر الذري، ونصف القطر الأيوني للعناصر الانتقالية بشكل كبير عبر الصف الأول. وقد أعطيت هذه البيانات في الجدول 3.19.

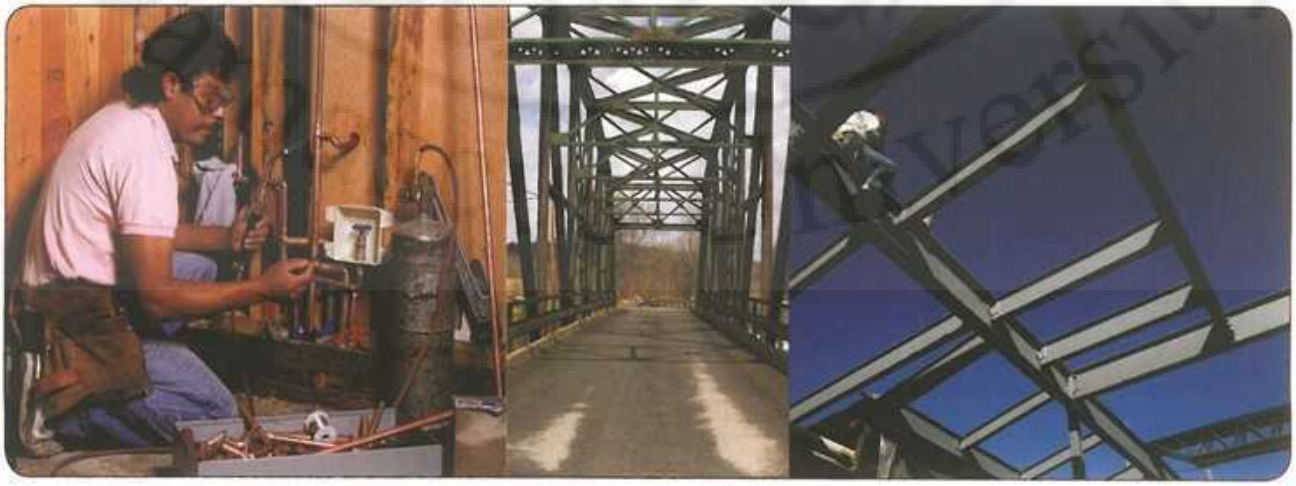
من المعلومات السابقة التي رأيناها في الخواص الدورية للعناصر في الفصل العاشر، يمكن أن نتوقع أن تتغير خلال الدور طاقة التأين الأول، ونصف القطر الذري، ونصف القطر الأيوني للأيونات المشحونة إيجابياً. وبشكل عام ستزداد طاقة التأين الأول بازدياد الشحنة النووية التي تتمسك بمزيد من القوة بالإلكترونات التي تملأ المستوى الطاقي الرئيسي نفسه. ويبقى تأثير الحجب نفسه بشكل تقريبي، للأسباب نفسها، يمكن توقع تناقص نصف القطر الذري، ونصف القطر الأيوني عبر الدور. ومع ذلك، لا تبدي العناصر الانتقالية إلا تغيرات صغيرة جداً.

مقارنة بين العناصر الانتقالية و عنصر من الكتلة s

معدن الكتلة s الذي يقع مباشرة قبل الصف الأول من عناصر الكتلة d في الجدول الدوري هو الكالسيوم (Ca) في الفصيلة II. عندما نقارن صفات الكالسيوم مع العناصر الانتقالية

العنصر	طاقة التأين الأول / كيلو جول/مول	نصف القطر الذري / نانومتر	نصف القطر الأيوني / نانومتر
(Ti) التيتانيوم	661	0.132	Ti^{2+} 0.090
(V) الفاناديوم	648	0.122	V^{3+} 0.074 أو V^{2+} 0.090
(Cr) الكروم	653	0.117	Cr^{3+} 0.069 أو Cr^{2+} 0.085
(Mn) المنغنيز	716	0.117	Mn^{2+} 0.080
(Fe) الحديد	762	0.116	Fe^{2+} 0.076
(Co) الكوبالت	757	0.116	Co^{2+} 0.078
(Ni) النيكل	736	0.115	Ni^{2+} 0.078
(Cu) النحاس	745	0.117	Cu^{2+} 0.069

الجدول 3.19: يوجد تغيرات نسبية صغيرة في طاقة التأين الأول، ونصف القطر الذري، ونصف القطر الأيوني للعناصر الانتقالية في الصف الأول.



الشكل 2.19: يعد العنصران الإنتقاليان الحديد والنحاس مهمين جداً في الصناعات الإنشائية.

في الصف الأول نجد بعض الاختلافات على الرغم من حقيقة أنها جميعاً معادن.

أوجه المقارنة المهمة هي:

- درجة انصهار الكالسيوم (839 سلزيوس) **أقل** من نقطة الانصهار لعنصر انتقالي (مثلاً التيتانيوم الذي ينصهر عند الدرجة 1660 سلزيوس).
- كثافة الكالسيوم (1.55 غ/سم^3) **أقل** من كثافة العنصر الانتقالي (مثلاً النيكل الذي كثافته 8.90 غ/سم^3).
- نصف القطر الذري للكالسيوم (0.197 نانومتر) **أكبر** من نصف القطر للعنصر الانتقالي (مثلاً الحديد الذي نصف قطره الذري 0.116 نانومتر).
- نصف القطر الأيوني لأيون الكالسيوم، Ca^{2+} (0.099 نانومتر) **أكبر** من نصف القطر الأيوني لأيون العنصر الانتقالي (مثلاً Mn^{2+} الذي نصف قطره الأيوني 0.080 نانومتر).
- طاقة التأين الأول للكالسيوم 590 كيلو جول/مول **أقل** من طاقة التأين الأول للعنصر الانتقالي (مثلاً للكروم 653 وللكوبالت 757 كيلو جول/مول).
- الناقلية الإلكترونية للكالسيوم **أعلى** من الناقلية الإلكترونية للعنصر الانتقالي (باستثناء النحاس).

اختبر معلوماتك

2 a فسر لماذا تكون طاقة التأين الأول للكالسيوم أقل من تلك للكوبالت.

b فسر لماذا تكون كثافة الكالسيوم أقل من كثافة النيكل.

3.19 تفاعلات الأكسدة والإرجاع

رأينا كيف أن العناصر الانتقالية يمكن ان توجد في عدة حالات أكسدة. عندما يعالج مركب لعنصر انتقالي بكاشف مناسب، يمكن أن تتغير حال الأكسدة للعنصر الانتقالي. إن أي تفاعل يتضمن تغير حال الأكسدة هو تفاعل أكسدة-إرجاع يتضمن انتقال الكترونات. تذكر أن المتفاعل يرجع عندما تنقص حال أكسدته (تصبح أقل قيمة)، وتنقص حال أكسدته عندما يربح الكترونات. وهو إذ يرجع يقوم بدور العميل المؤكسد. مثلاً في التفاعل النصف:

$$\underset{\text{أصفر ساطع}}{Fe^{3+}(aq)} + e^- \rightarrow \underset{\text{أخضر ساطع}}{Fe^{2+}(aq)}$$

أرجع Fe^{3+} إلى Fe^{2+} باكتساب إلكترون واحد. وكما يظهر في المعادلة يكون Fe^{3+} عميلاً مؤكسداً. ولا بد لحدوث التفاعل من تفاعل نصف آخر تخسر فيه مادة متفاعلة إلكتروناً أو أكثر، أي أن تقوم بدور عميل مرجع. يمكن استعمال قيم كمونات المساري المعيارية، E^θ ، للتنبؤ بإمكانية حدوث مثل هذه التفاعلات من عدمه.

من أمثلة أنصاف التفاعل المعادلة التالية التي سننظر فيها:

$$\underset{\text{برمنغنات}}{MnO_4^-(aq)} + 8H^+(aq) + 5e^- \rightarrow \underset{\text{زهري ساطع}}{Mn^{2+}(aq)} + 4H_2O(l)$$

يكتب كلا نصفا التفاعلين أدناه، كما هما واردان في جداول تعطي كمونات المساري المعيارية:

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) \qquad E^\circ = +0.77V$$

$$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l) \qquad E^\circ = +1.52V$$

هل تؤكسد أيونات Fe^{3+} أيونات Mn^{2+} إلى أيونات MnO_4^- ، أم أن أيونات MnO_4^- في المحلول الحمضي هي التي تؤكسد أيونات Fe^{2+} إلى أيونات Fe^{3+} ؟

يعطي مقدار القيم الموجبة للكمون قياساً لميل التفاعلات النصف لأن تسير بالاتجاه من الشمال لليمين. تُظهر لنا قيمتا نصفي التفاعلين هنا أن احتمال أن تتقبل أيونات $MnO_4^-(aq)$ إلكترونات وتسير في الاتجاه المباشر، متغيرة إلى $Mn^{2+}(aq)$ أكبر من أن تتقبل $Fe^{3+}(aq)$ إلكتروناً وتتحول إلى $Fe^{2+}(aq)$. إن $MnO_4^-(aq)$ إذن هو عميل مؤكسد أقوى من $Fe^{3+}(aq)$. ولذلك فإن أيونات $MnO_4^-(aq)$ قادرة على أكسدة $Fe^{2+}(aq)$ لتشكيل $Fe^{3+}(aq)$. وبالتالي فإن التفاعل النصف العلوي في المثال السابق يجري في الاتجاه العكسي (بتأكسد Fe^{2+} إلى Fe^{3+}).

يمكننا الآن أن ندمج نصفي الخلية للحصول على التفاعل الكلي. لاحظ أن إشارة كمون الخلية النصف $Fe(III)/Fe(II)$ قد تغيرت لدى عكس اتجاهها. كذلك يجب أن نضرب المعادلة Fe^{2+}/Fe^{3+} بالعدد 5 بحيث أن الإلكترونات في جهتي المعادلة الناتجة تتفانى. (لا يؤثر هذا في قيمة E^θ).

$$5Fe^{2+}(aq) \rightarrow 5Fe^{3+}(aq) + 5e^- \qquad E^\circ = -0.77V$$

$$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l) \qquad E^\circ = +1.52V$$

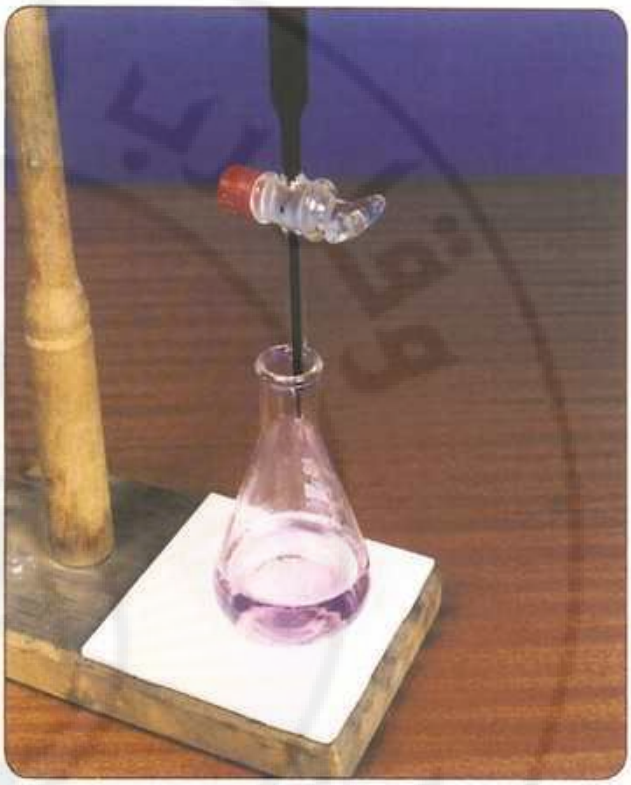
$$MnO_4^-(aq) + 5Fe^{2+}(aq) + 8H^+(aq) \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 5Fe^{3+}(aq) + 4H_2O(l) \qquad E^\circ = +0.75V$$

تشير القيمة الموجبة العالية نسبياً لـ E^θ (+0.75V) إلى أن التفاعل يسير على الأرجح في الاتجاه المباشر كما هو مكتوب. ويستعمل هذا التفاعل لحساب مقدار الأيون (أيونات Fe^{2+}) في عينة، مثلاً حبة دواء حديد، بإجراء عملية معايرة.

- يوضع حجم معلوم (25 سم^3 مثلاً) من محلول $Fe^{2+}(aq)$ ذي تركيز مجهول في دورق زجاج.
- يوضع محلول منغنات البوتاسيوم (VII) معلوم التركيز في السحاحة.

• يضاف بالتدريج محلول منغنات البوتاسيوم (VII) إلى محلول $Fe^{2+}(aq)$ في الدورق الزجاجي.

• يزول اللون الأرجواني لأيونات المنغنات (VII) بالتفاعل مع $Fe^{2+}(aq)$. نصل نقطة النهاية عندما تتفاعل كل أيونات $Fe^{2+}(aq)$، عندها يظهر أول لون أرجواني دائم في الدورق الزجاجي.



الشكل 3.19: تستعمل أيونات المنغنات (VII) لتعيين النسبة المئوية لأيونات Fe^{2+} الموجودة في حبة دواء حديد

مثال محلول

1. ذُوّب 0.420 غ من معدن الحديد في حمض، بحيث تحول كل الحديد الموجود في العينة إلى أيونات $Fe^{2+}(aq)$.

عوير المحلول الناتج باستعمال محلول $KMnO_4(aq)$ بتركيز $0.0400\ mol\ dm^{-3}$، كان حجم العيار titer $23.50\ cm^3$

a. احسب عدد مولات MnO_4^- في العيار titer. استعمل المعادلة:

$n=V\times c$

حيث n هو عدد المولات وV هو حجم المحلول بواحدة dm^{-3}، و c هو التركيز

$$n = \frac{23.50}{1000} \times 0.0400 = 0.000940 \text{ مول}$$

b. احسب عدد مولات Fe^{2+} في المحلول.

معادلة التفاعل في المعايرة هي:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

عدد مولات Fe^{2+} = 5×0.000940 = 0.00470 مول

c. احسب كتلة الحديد في المحلول (A_r للحديد هو 55.8).

مولات Fe = مولات Fe^{2+} = 0.00470 مول

كتلة الحديد = $n \times A_r$ = 0.00470 × 55.8 = 0.262 غ

d. احسب الكتلة المئوية للحديد في كمية 0.420 غ من فلز الحديد.

النسبة المئوية لكتلة الحديد $\frac{0.262}{0.420} \times 100\% = 62.4\%$

يمكنك أن تحصل على نتائج أكثر دقة لكتلة Fe^{2+} في المحلول باستعمال أيونات ثنائي كرومات (VI)، $Cr_2O_7^{2-}(aq)$ لتؤكسد أيونات Fe^{2+} أثناء المعايرة. وذلك نظراً لأن المركبات مثل ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI) يمكن أن تحضر بدرجة نقاوة أعلى من منغنات البوتاسيوم (VII). نحتاج في المعايرة مع $Fe^{2+}(aq)$ وثنائي كرومات (VI) إلى مؤشر (مشعر) يتأكسد عند نقطة النهاية التي يتأكسد عندها كامل $Fe^{2+}(aq)$.

معادلة التفاعل النصف وقيمة E^θ عند استعمال ثنائي كرومات عميلاً مؤكسداً هي:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l) \qquad E^\theta = +1.33V$$

اختبر معلوماتك

3.

a. اكتب المعادلتين النصفين للتفاعلات في أكسدة $Fe^{2+}(aq)$ بأيونات ثنائي الكرومات (VI).

b. اجمع المعادلتين النصفين، واكتب معادلة أكسدة $Fe^{2+}(aq)$ بأيونات ثنائي الكرومات (VI).

c. عين قيمة E^{θ} للخلية المتشكلة عند وصل الخليتين النصفيتين المذكورتين في (a) معاً. وحدوث التفاعل في الجزء (b). اشرح ما تتنبأ به هذه القيمة حول احتمال أكسدة $Fe^{2+}(aq)$ بأيونات ثنائي كرومات (VI).

d. كم عدد مولات $Fe^{2+}(aq)$ التي يمكن لمول واحد من أيونات ثنائي الكرومات (VI) أكسدتها؟

e. في عملية معايرة، تأكسدت 25.0 سم^3 من محلول يحوي $Fe^{2+}(aq)$ بشكل كامل باستعمال 15.30 سم^3 من محلول $0100\ mol\ dm^{-3}$ من ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI).

i) كم عدد مولات ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI) الموجودة في 15.30 سم^3 من المحلول ذي التركيز $0.00100\ mol\ dm^{-3}$ ؟

ii) كم عدد مولات Fe^{2+} الموجودة في 25.0 سم^3 من المحلول؟

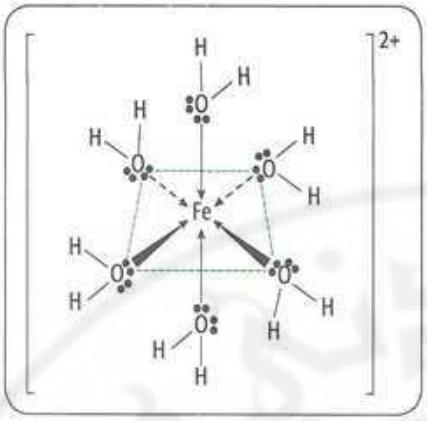
iii) ما هو تركيز $Fe^{2+}(aq)$ في الدورق في بداية المعايرة؟

4.19 الرباعي وتشكل المعقد

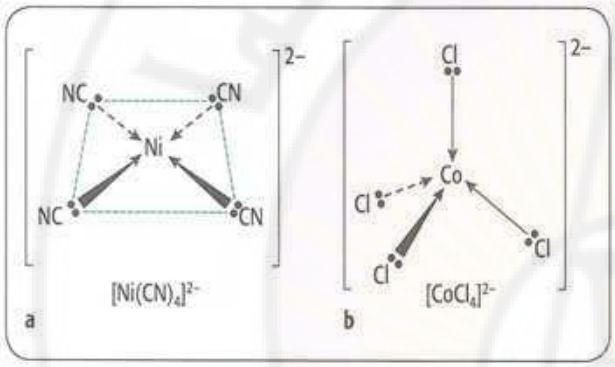
تعرفنا في المقطع السابق (تفاعلات الأكسدة والإرجاع) على أكسدة أيونات $Fe^{2+}(aq)$. عندما تكون هذه الأيونات في المحلول، يكون أيون Fe^{2+} محاطاً بستة جزيئات ماء. يرتبط كل جزيئة ماء منها بأيون Fe^{2+} مركزي بتشكيل رابطة تساندية من ذرة الأكسجين في الماء إلى المدارات الشاغرة على أيون Fe^{2+} (الشكل 4.19). تسمى جزيئات الماء **رابط** ويسمى الأيون الناتج **أيوناً معقداً**. تكتب صيغته بالشكل $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$.

إن شكل هذا المعقد بستة رابط هو ثماني وجوه. يبين الشكل 5.19 شكل المعقدات مع أربع رابط.

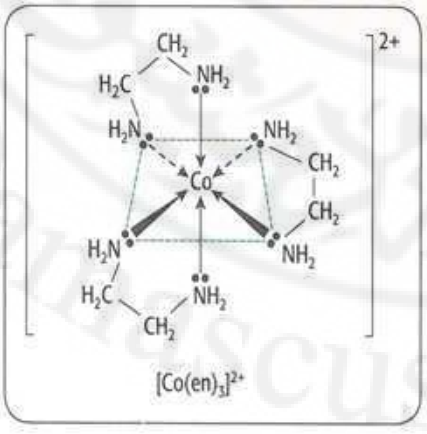
يمكن للرابط أن تمنح زوجاً إلكترونياً إلى أيون معدن انتقالي مركزي. يعرف **عدد التساند** بأنه عدد الروابط التساندية بالأيون المعدني المركزي. يمكن لبعض الرابط ان تشكل اثنتين من الروابط التساندية من كل أيون أو جزيء إلى أيون المعدن الانتقالي. وتدعى هذه الرابط **الرابط الثنائية السن**. كما هو مبين في الشكل 6.19. تشكل معظم الرابط. مثل الماء والأمونيا. رابطة تساندية واحدة فقط. وتدعى **رابط أحادية السن**.



الشكل 4.19: أيون $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ المعقد المتشكل بين أيون Fe^{2+} وست جزيئات ماء. يدعى هذا المعقد أيون الحديد المائي السداسي.



الشكل 5.19: الأيون المعقد المتشكل بين أيون معدن انتقالي وربيطة كبيرة لا تسمح باحتواء أكثر من أربع رابط فقط حول الأيون المركزي. ترتب إما على شكل مستوي مربع (كما في a $[Ni(CN)_4]^{2-}$) أو على شكل رباعي وجوه (كما في b $[CoCl_4]^{2-}$)



الشكل 6.19: المعقد $[Co(en)_3]^{2+}$ مثال أيون معقد يحتوي ربيطة ثنائية السن $NH_2CH_2CH_2NH_2$. تختصر بـ "en".

يبين الجدول 4.19 بعض الرابط الشائعة. لاحظ في الجدول 4.19 أن الشحنة على المعقد هي ببساطة مجموع الشحنات على الأيون المعدني المركزي وعلى كل ربيطة في المعقد. بعض المعقدات لا تحمل أي شحنة. مثلاً $Cu(OH)_2(H_2O)_4$.

اسم المرتبطة	الصيغة	مثال عن معقد	العدد التساندي	شكل المعقد
الماء	H_2O	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	6	ثماني وجوه (انظر الشكل 4.23)
الأمونيا	NH_3	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	6	ثماني وجوه
أيون الكلوريد	Cl^-	$[CuCl_4]^{2-}$	4	رباعي وجوه (انظر الشكل 5.23 b)
أيون السيانيد	CN^-	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	4	مستوي رباعي (انظر الشكل 5.23 a)
أيون الهيدروكسيد	OH^-	$[Cr(OH)_6]^{3-}$	6	ثماني وجوه
أيون الثيوسيانات	SCN	$[FeSCN]^{2+}$ or $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$	6	ثماني وجوه
أيون إيثان ديوات (اختصارا ox) في صيغ المعقدات	$^-OOC\text{-}COO^-$	$[Mn(ox)_3]^{3-}$	6	ثماني وجوه
إيثان – 2،1 ثنائي أمين (اختصارا en) في صيغ المعقدات	$NH_2CH_2CH_2NH_2$	$[Co(en)_3]^{3+}$	6	ثماني وجوه (انظر الشكل 6.23)

الجدول 4.19: بعض الرابطات الشائعة مع معقداتها

اختبر معلوماتك

4.

a. ما هو عدد أكسدة المعدن الانتقالي في المعقدات التالية؟

(i $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

(ii $[Ni(CN)_4]^{2-}$

(iii $[Cr(OH)_6]^{3-}$

(iv $[Co(en)_3]^{3+}$

(v $Cu(OH)_2(H_2O)_4$

b. يمكن أن يسلك أيون $EDTA^{4-}$ سلوك ربيطة، إذ يمكن ان يشكل أيون واحد $EDTA^{4-}$ ست روابط تساندية بمعدن انتقالي مركزي لتشكيل معقد ثماني وجوه. يسمى هذا معقد سداسي السن. اذكر صيغة هذا المعقد المتشكل بين Ni^{2+} و $EDTA^{4-}$.

c. أي من الرابطات في الجدول 4.19 هي ثنائية السن ؟

استبدال الرابطات

يمكن أن تستبدل الرابطات في معقد، كلياً أو جزئياً، برابطات أخرى، بما يشبه تفاعلات الاستبدال. يحدث ذلك إذا كان المعقد الجديد لمتشكل أكثر استقراراً من المركب الأصل. يمكن أن نستعمل معقدات أيونات النحاس (II) لإظهار تفاعلات استبدال الرابطات.

عندما نكتب $Cu^{2+}(aq)$ فإننا نشير فعلياً للأيون المعقد $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.

يمنح هذه الأيون محلول كبريتات النحاس لونه الأزرق. لدى إضافة محلول هدروكسيد الصوديوم، نشاهد تشكل راسب أزرق فاتح. تستبدل ربيطتا هدروكسيد بربيطتي ماء في التفاعل:

$$[Cu(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow Cu(OH)_2(H_2O)_4(s) + 2H_2O(l)$$

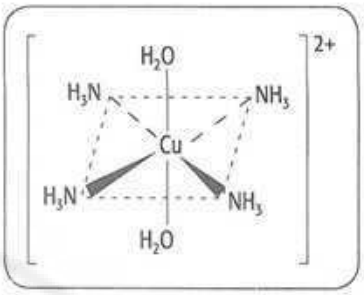
محلول أزرق — راسب أزرق شاحب

إذا أضيف الآن محلول الأمونيا المركزة، يذوب الراسب الأزرق الشاحب وينتج محلول أزرق غامق:

$$Cu(OH)_2(H_2O)_4(s) + 4NH_3(aq) \rightarrow [Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}(aq) + 2H_2O(l) + 2OH^-(aq)$$

محلول أزرق غامق

يمكن أيضاً أن يحصل التفاعل الأول بإضافة محلول الأمونيا المركز إلى محلول كبريتات النحاس المركز قطرة قطرة. أو بإضافة محلول ممدد من الأمونيا. يذوب الراسب الأزرق الشاحب بإضافة زيادة من الأمونيا معطياً محلولاً أزرق غامقاً. يظهر الشكل 7.19 بنية المعقد $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}(aq)$.



الشكل 7.19: بنية $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}(aq)$.

يمكن كذلك أن تستبدل رباط الكلوريد برباط الماء في $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ بإضافة حمض كلور الماء المركز قطرة قطرة. يتشكل محلول أصفر يحوي الأيون المعقد $[CuCl_4]^{2-}$ (الشكل 8.19)

$$[Cu(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 4Cl^-(aq) \rightarrow [CuCl_4]^{2-}(aq) + 6H_2O(l)$$

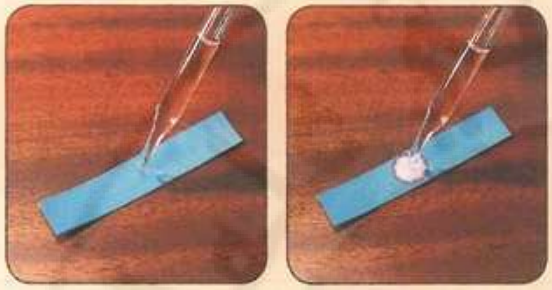
محلول أزرق — محلول أصفر

اختبر معلوماتك

5. a. يكتسب ورق كلوريد الكوبالت اللامائي لونه الأزرق من أيونات $[CoCl_4]^{2-}$ ؟ ما هو عدد أكسدة الكوبالت في هذا المعقد؟

b. يستعمل ورق كلوريد الكوبالت الأزرق لاختبار وجود الماء. ينقلب لون الورق بوجود الماء

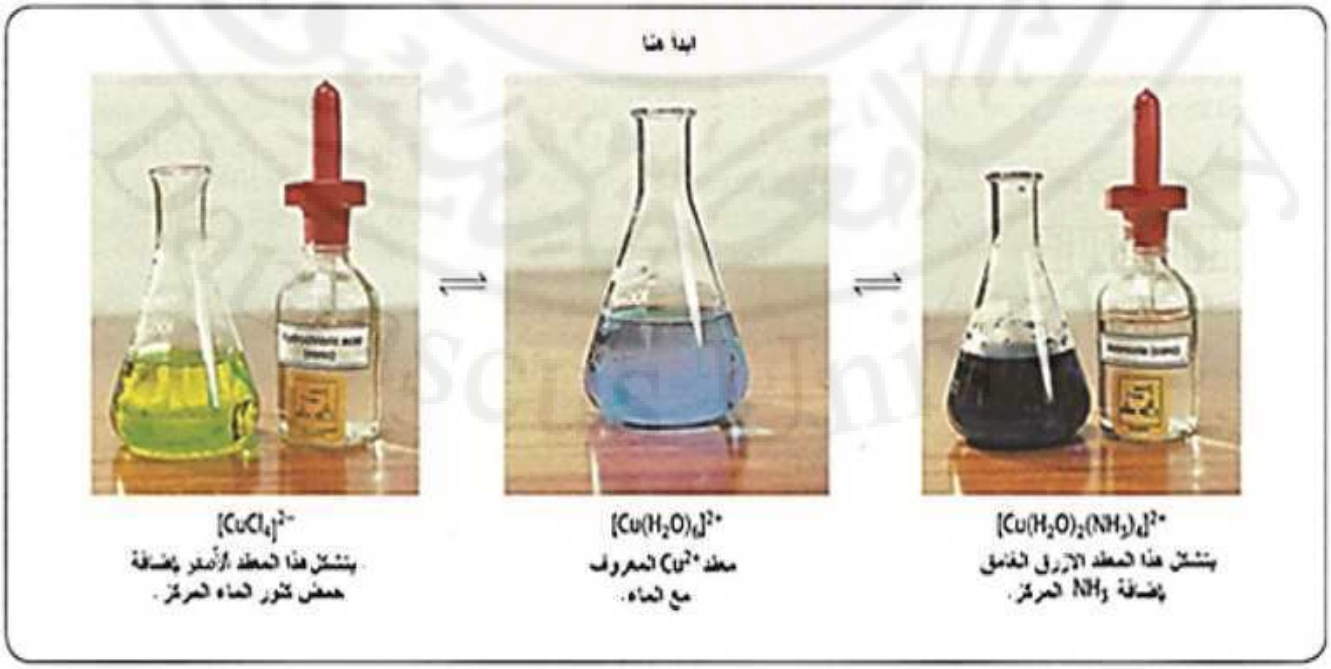
إلى الزهري نتيجة لتشكل معقد بين أيون الكوبالت وست رباط ماء (الشكل 9.19). اكتب معادلة تظهر تفاعل استبدال الربيطة الذي يحصل عند اختبار إيجابي للماء.



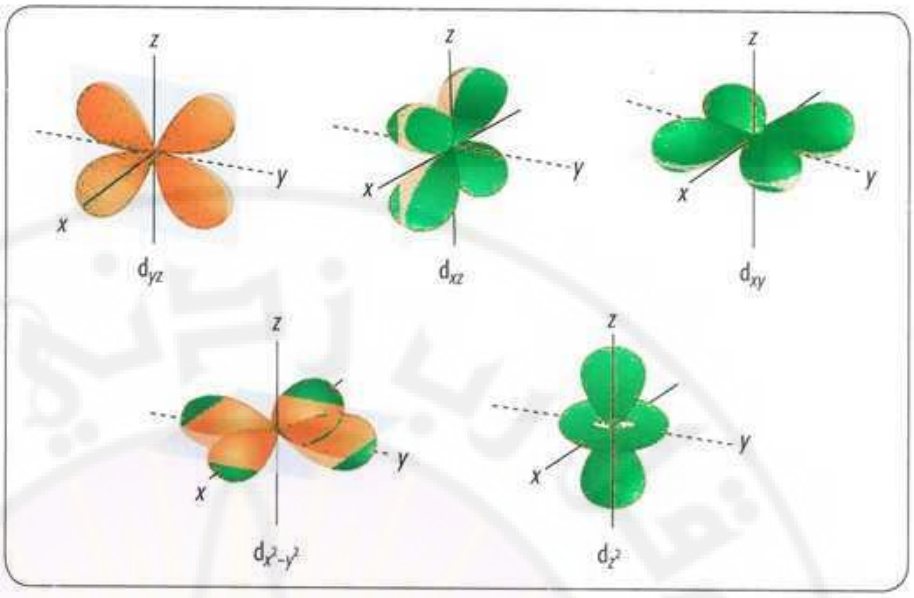
الشكل 9.19: اختبار إيجابي لوجود الماء باستعمال ورق كلوريد الكوبالت اللامائي.

لون المعقدات

يجب أن لا يفوتك ملاحظة الألوان المميزة للمعقدات الحاوية على أيونات المعادن الانتقالية. ولكن كيف تنشأ هذه الألوان؟. يتكون الضوء الأبيض من جميع ألوان الطيف المرئي. عندما يبدو محلول يحتوي على أيون معدن انتقالي في معقد ملوناً، يمتص جزء من الطيف المرئي من قبل المحلول. ومع هذا، ما زال ذلك لا يفسر سبب



الشكل 8.19: المعادلات التي تصف التغيرات في هذا الشكل هي: $[Cu(H_2O)_6]^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$ و $[Cu(H_2O)_6]^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons [CuCl_4]^{2-}(aq) + 6H_2O(l)$



الشكل 10.19: المدارات d المتردية في ذرة معدن انتقالي.

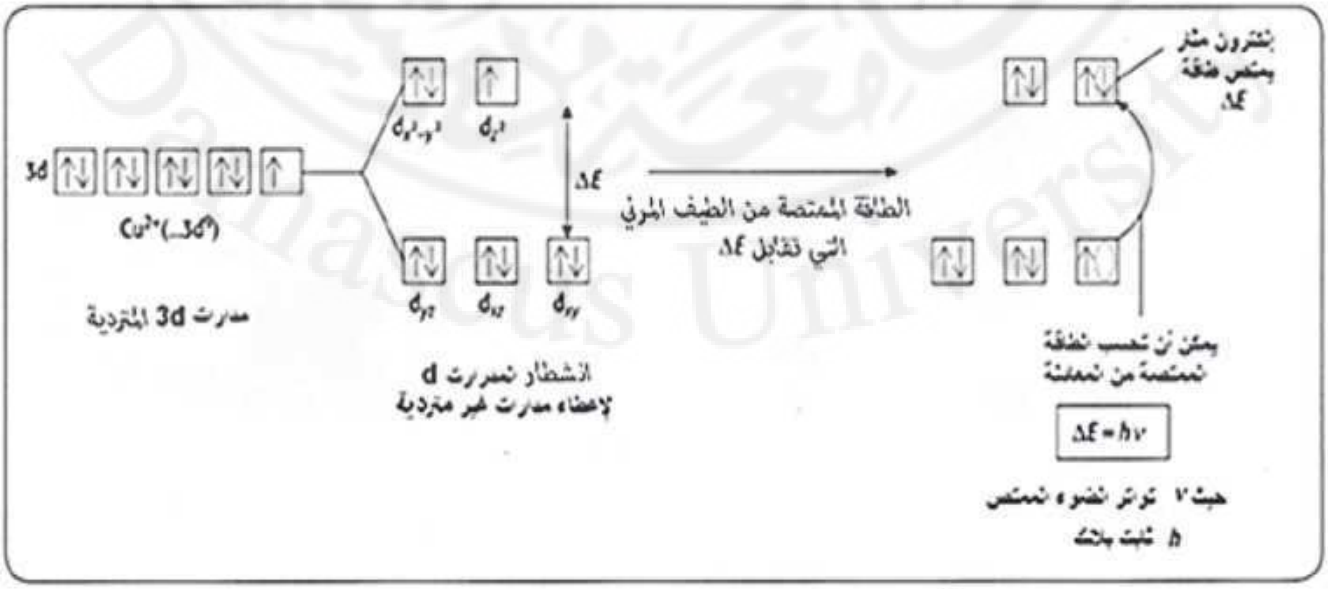
امتصاص جزء من الطيف من قبل أيونات المعادن الانتقالية. لإجابة هذا السؤال يجب علينا أن ننظر بمزيد من التفاصيل في المدار d في الأيونات.

توصف المدارات d الخمسة في ذرة (أو أيون) معدن انتقالي معزول أنها **متردية**. بمعنى أنها جميعاً في المستوى الطاقي نفسه (الشكل 10.19).

يكون أيون المعدن الانتقالي معزولاً بوجود رابط. يسبب الارتباط التساندي من الرابط في انشطار مدارات d الخمسة في أيون المعدن الانتقالي إلى مجموعتين من المدارات غير المتردية، ذات مستويات طاقية مختلفة قليلاً (الشكل 11.19). في معقد ذي ست روابط، تنتظم المرتبطات في شكل ثماني وجوه حول أيون المعدن المركزي. تتنافر الأزواج الوحيدة التي منحتها الروابط إلى أيون المعدن الانتقالي مع الإلكترونات في المدارين $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} المبينين في الشكل 10.19 بأشد من تلك الإلكترونات في مدارات d الثلاثة الأخرى. يحدث هذا بسبب أن مداري d هذين يصطفان مع الروابط التساندية في المعقد ذي الشكل الثماني الوجوه. وبالتالي يكونان أقرب إلى الإلكترونات الرابطة في الترتيب الثماني الوجوه. مما يزيد من التنافر بين الإلكترونات. وبالتالي تنشطر المدارات.

إذ يكون مدارا d هذان عند مستوى طاقة أعلى قليلاً من مدارات d_{yz}, d_{xz}, d_{xy} (الشكل 11.19).

يمتلك أيون Cu^{2+} البنية الإلكترونية $[Ar]3d^9$. يظهر الشكل 11.19 كيف تتوزع إلكترونات d التسعة بين المدارات غير المتردية التي تشكلت في معقد مع روابط. يُرمز للفرق في الطاقة بين المدارات d غير



الشكل 11.19: انشطار المدارات 3d في أيون المعقد $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$

المتردية بالرمز ΔE . حيث ΔE هو جزء من الطيف المرئي للضوء. لذلك عندما يسلط ضوء على محلول يحوي معقد $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. يمتص إلكترون هذه الكمية من الطاقة. فيستعمل هذه الطاقة ليقفز إلى مستوي الطاقة الأعلى بين المستويين غير المتردين. وفي معقدات النحاس. يُكسب مرور بقية الطيف المرئي في المحلول لونه الأزرق.

يتأثر المقدار الدقيق لفرق الطاقة ΔE بين المدارات d غير المتردية في أيون معدن انتقالي بعدة عوامل. أحد هذه العوامل هو هوية الرابط التي تحيط بأيون المعدن الانتقالي. كما شاهدت سابقاً. فإن محلولاً يحتوي المعقد $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ هو ذو لون ازرق فاتح ملكي. بينما يكون محلول المعقد $Cu(NH_3)_2(H_2O)_2^{2+}$ ذا لون أزرق عميق جداً. ينشأ تغير اللون بسبب وجود رابط الأمونيا التي تسبب انشطار المدارات d بقدر مختلف من الطاقة. هذا يعني ان مقدار ΔE يتغير. وينتج عن ذلك فرقٌ بسيطٌ في كمية الطاقة الممتصة من قبل الإلكترونات التي تقفز للمدارات الأعلى. ولذلك يمتص لون مختلف من الضوء المرئي. ويظهر بالتالي المحلول بلون مختلف.

اختبر معلوماتك

6 a ماذا تعني بـ «مدارات ذرية متردية»؟

b اشرح سبب تلون معقد ثماني الوجوه في معدن انتقالي.

c ارسم المدارات 3d غير المتردية في أيون Ni^{2+} على مخطط مشابه للشكل 11.19. يجب إظهار الإلكترونات بالتشكيل الذي يعطي الطاقة الأصغرية الممكنة.

7 a محلول Sc^{3+} عديم اللون. اقترح سبباً لذلك.

b محلول Zn^{2+} عديم اللون. اقترح سبباً لذلك.

الخلاصة:

- تشكل كل العناصر الانتقالية أيوناً واحداً على الأقل ذا مدار d مشغول جزئياً. وهي معادن ذات خواص فيزيائية وكيميائية متماثلة.
- عندما يتأكسد معدن انتقالي. يخسر إلكترونات من الطبقة الفرعية 4s أولاً ومن ثم من الطبقة الفرعية 3d. ليشكل أيوناً بشحنة موجبة.
- توجد العناصر الانتقالية في عدة حالات أكسدة.
- الكثير من التفاعلات التي تتضمن عناصر انتقالية هي تفاعلات أكسدة-إرجاع. تستعمل بعض تفاعلات أكسدة-إرجاع في المعايرات الحجمية لتعيين التراكيز المجهولة.
- الربيطة هي جزيئة أو أيون يمتلك زوجاً إلكترونياً وحيداً أو أكثر. يمكن منحه إلى أيون معدن انتقالي. تشكل العناصر الانتقالية معقدات باتحادها مع الرابط. التي ترتبط بأيونات المعادن الانتقالية برابطة تساندية أو أكثر.
- يمكن استبدال ربائط بأخرى في معقد. ينتج عن هذا تغير في اللون.
- مركبات المعادن الانتقالية هي غالباً ملونة بسبب انشطار المدار d. الذي يحدث بسبب الربائط. تسبب ربائط مختلفة في انشطار المدار d بمقادير مختلفة. مما ينتج عنه معقدات ذات ألوان مختلفة.

أسئلة نهاية الفصل

1. عرف المصطلحات التالية:
   أ. معدن انتقالي
   ب. ربيطة
   ج. أيون معقد

2. استعمل رموز الطبقات الفرعية ($1s^2 2s^2 2p^6$. إلخ) لإعطاء التشكيلات الإلكترونية لما يلي:
   أ. ذرة حديد
   ب. أيون Co^{2+}
   ج. أيون Ti^{3+}

3. أ. أعط بنية مركبين من مركبات الحديد، بحيث يمتلك الحديد حالات أكسدة مختلفة فيهما. بين حالات الأكسدة للحديد في كل حال.
   ب. اشرح سبب تلون معقدات الحديد.

4. اكتب المعادلات الأيونية الموازنة، واشرح ما تلاحظ في التفاعلات الناجمة عندما:
   أ. يضاف محلول هدروكسيد الصوديوم إلى محلول يحوي $[Cu(H_2O)_6]^{2+}(aq)$.
   ب. تضاف كمية زائدة من محلول الأمونيا المركز إلى محلول يحوي $[Cu(H_2O)_6]^{2+}(aq)$.

5. تتعلق تفاعلات نصف الخلية أدناه بالأسئلة التالية:

$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	$E^\circ = +1.36\ V$
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	$E^\circ = +0.77\ V$
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	$E^\circ = +1.51\ V$
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons SO_2 + 2H_2O$	$E^\circ = +0.17\ V$

من أجل تقييس محلول $KMnO_4$ ، قامت طالبة بوزن 5.56 غ من $FeSO_4.7H_2O$ ، وحلّته في حمض الكبريت، وأكملت الحجم إلى 250 سم^3 بالماء المقطر، ومن ثم أخذت مقادير 25 سم^3 متساوية من هذا المحلول، وأضافت 10 سم^3 من حمض الكبريت $2.00\ mol\ dm^{-1}$ إلى كل منها، ثم عايرت هذه المحاليل باستعمال محلول منغنات البوتاسيوم (VII)، كان العيار كل مرة $21.2\ cm^3$.

أ. باستعمال كمونات المساري، اشرح سبب استعمالها حمض الكبريت، وليس حمض كلور الماء في معايرتها.

ب. ما هو تركيز محلول كبريتات الحديد (II)؟

ج. i. اكتب المعادلة الأيونية الإجمالية للتفاعل بين محلول المنغنات (VII) وكبريتات الحديد (II).

ii. كيف تعرف الطالبة أنها وصلت إلى نقطة نهاية التفاعل؟

د. ما هو تركيز محلول المنغنات (VII)؟

ه. إذا مررت الطالبة غاز ثنائي أكسيد الكبريت في 25 سم^3 من محلول المنغنات (VII)، ما هو حجم الغاز اللازم لكي يزيل لون المنغنات (VII) بشكل كامل؟ (يشغل مول واحد من الغاز حجماً مقداره $24.0\ dm^3$ في ضغط ودرجة حرارة الغرفة)

20 البنزين ومركباته

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- تفسير واستخدام التسمية و الصيغ العامة وكتابة صيغ الأصناف الكيميائية التالية :
  - _ الأرينات
  - _ هالوجينات الأرينات
  - _ الفينولات
- وصف شكل جزيء البنزين
- شرح شكل جزيء البنزين معتمداً على الروابط و و π و كربون - كربون
- شرح كيمياء الأرينات كما هي ممثلة بالتفاعلات الآتية للبنزين و ميتيل البنزين
  - _ تفاعلات الاستبدال بالكلور و البروم .
  - _ النترجة.
  - _ أكسدة السلسة الجانبية تعطي الحمض ا لكر بو كسيلي .
- وصف آلية الاستبدال الالكتروفيلي في الأرينات، باستخدام النترجة الأحادية للبنزين مثالاً على ذلك .
- شرح تأثير لا تموضع الالكترونيات في الأرينات في مثل هذه التفاعلات .
- التنبؤ ما إذا كانت الهلجنة تجري في السلسة الجانبية أو في النواة العطرية في الأرينات وفقاً للشروط المستخدمة في التفاعل .
- تطبيق معرفته بمواضع الاستبدال الالكتروفيلي الذي يجري في الأرينات .
- تفسير الفعاليات المختلفة للألكانات الهالوجنية مثل CFCs , مواد التخدير ,طافئات الحريق و السلع البلاستيكية وكلور البنزين (مع اشارة خاصة إلى حلمهة الروابط C-Hal وقواها النسبية)
- استرجاع كيمياء الفينول ممثلة بالتفاعلات الآتية :
  - _ مع الأسس.
  - _ مع الصوديوم .
  - _ نترجة وبرومة الحلقة العطرية .
- شرح الحموضة النسبية للماء والفنيول والايتانول .

1.20 مقدمة عن البنزين

الحلقة البنزينية ذات أهمية خاصة لأنها زمرة وظيفية توجد في الكثير من المركبات العضوية. الحلقة البنزينية حلقة سداسية مؤلفة من ست ذرات كربونية مرتبطة ببعضها بطريقة خاصة. توجد الحلقات البنزينية في الكثير من المركبات ذات الأهمية التجارية. يذكر منها الأدوية والأصبغة والسلع البلاستيكية.

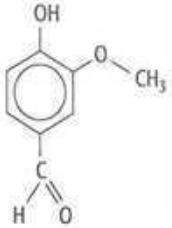
تدعى المركبات الحاوية على حلقة بنزينية أو أكثر **بالأرينات**. وعموماً يطلق على مركبات البنزين المركبات الأريلية أو المركبات العطرية ومثال ذلك كلور البنزين الذي يعد واحداً من الأرينات الهالوجنية.

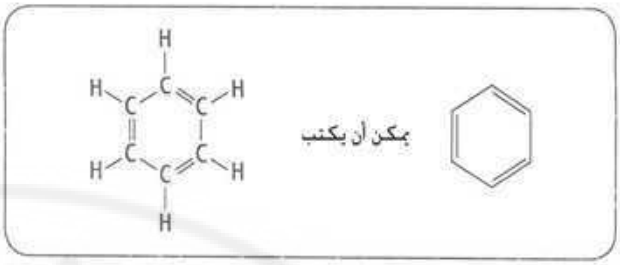
يعد البنزين نفسه الأرين الأبسط وصيغته C_6H_6 . حاول أوائل الكيميائيين العضويين دراسة بنية البنزين و اقتراح صيغة له . غير أنه في العام 1862 بدى للعالم فريدريك أوغست كيكوليه أنه تمكن من حل هذه المسألة . اقترح حلقة سداسية من ست ذرات كربون ترتبط كل منها إلى ذرة هيدروجين . وفي البنية التي اقترحها كيكوليه تحتوي الحلقة على ثلاث روابط ثنائية (C=C) (الشكل 20-2) وهذا يعكس اسم البنزين الذي يحوي النهاية (-ene) كما في الألكنات .

ومع تطور التقنيات التحليلية وجد الكيميائيون أن جزيء البنزين مستوي ومتناظر بصورة كاملة .اقترحت صيغة كيكوليه أن جزيء البنزين يحتوي على ثلاث روابط ثنائية (C=C) وثلاث روابط أحادية (C-C) أطول من الثنائية . وهذا يؤدي إلى تشوه



الشكل 20-1 هذه زهرة الأوركيد . تحتوي قرونها على حبيبات (بذور) تحتوي مادة الفانيلين التي يدخل في تركيبها الحلقة البنزينية. يمتاز الفانيلين برائحته العطرية. وهو يستخدم كمادة منكهة في بعض الأطعمة مثل الآيس كريم و الشوكولا والمعجنات وهذه صيغتها





الشكل 2.20 بنية كيكوليه للبنزين

شكل الحلقة السداسية للبنزين. بينما أثبتت الدراسات الحديثة الترتيب المتناظر تماماً لذرات الكربون الست في الحلقة السداسية للبنزين.



الشكل 3.20 صيغة البنزين وفق التصورات الالكترونية الحديثة .

يمكننا الآن قياس الأطوال الحقيقة للروابط . كان ذلك مستحيلاً في القرن التاسع عشر عندما كان كيكوليه يقوم بأبحاثه . يبين الشكل 1.20 أن طول الرابطة كربون-كربون في البنزين تقع بين قيم أطوال الروابط الأحادية C-C والمزدوجة C=C.

الرابطة	طول الرابطة \nm
C-C	0.154
C=C	0.134
الرابطة كربون- كربون في البنزين	0.139

الجدول 1.20 مقارنة أطوال الروابط

تقترح كيمياء البنزين أن بنية كيكوليه ليست صحيحة. إن احتواء البنزين على ثلاث روابط C=C يعني أنه يجب أن يستجيب لتفاعل الإضافة كما في الألكنات (انظر الصفحة 207) ولكن هذا يغاير الحقيقة.إذ أن الإيثن (الايتيلين) يزيل لون ماء البروم عند مزجهما. بينما يحتاج البنزين إلى شروط أقسى.

للحقيقة

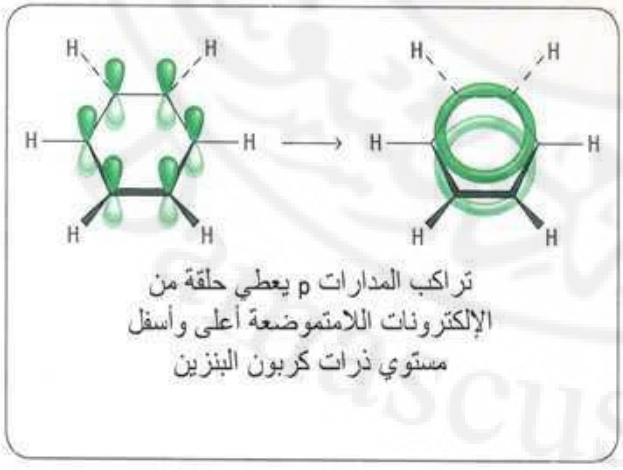
يعود اقتراح فريدريك أوغست كيكوليه لصيغة البنزين إلى ما أوحاه إليه حلم حلم به عندما أصابه النعاس أمام نار الموقد. ادعى بإنه لاحظ السلاسل كأنها أفعى تلتف حول نفسها. وفجأة ألتهمت ذيلها. وهذا ما أعطاه عند استيقاظه فكرة الحلقة سداسية الأضلاع التي ترتبط بها ذرات الكربون في حلقة البنزين.

يمكن وصف البنية الحقيقية للبنزين باعتبار أن كل ذرة كربون تشارك بـ :

- زوج من الالكترونات مع إحدى ذرتي الكربون المجاورتين له
- زوج من الالكترونات مع ذرة الكربون الأخرى المجاورة.
- زوج من الالكترونات مع ذرة هيدروجين.

هذه هي الروابط (سيغما): وهي روابط مشتركة مؤلفة من إلكترونين يربطان نواتي الذرتين المرتبطين ببعضهما. وتكون كل ذرة كربون ثلاث روابط .ويبقى إلكتروناً واحداً عند كل من ذرات الكربون الست المكونة للحلقة ويكون عمودياً عليها. يساهم كل كربون بإلكترون مشكلاً الرابطة (pi) مع إلكترون ذرة الكربون المجاورة. (انظر الفقرة ص59). إن الروابط المتشكلة ليست متموضعة بين أزواج ذرات الكربون كما هي في حالة الألكنات (انظر الفقرة ص 193). ما يحصل في الحقيقة هو أن الروابط في البنزن تمتد على طول ذرات الكربون الست في الحلقة السداسية. يقال عن الالكترونات الستة في الروابط أنها **غير متموضعة**.

يتم الارتباط في البنزين بتراكب المدارات الذرية p. مدار واحد من كل من ذرات الكربون الست. لانجاز التراكب الأعظمي يجب أن يكون الجزيء مستوياً. تتراكب فلقات المدارات p مشكلة حلقة من الالكترونات اللامتموضعة أعلى وأسفل مستوي ذرات الكربون في جزيء البنزن. وهذا يظهر جلياً في الشكل 4.20



الشكل 4.20 الارتباط في البنزين

اختبر معلوماتك

1 a كم عدد الالكترونات التي تتضمنها جملة الربط π في جزيء البنزين؟

b. ما نوع المدارات الذرية المذكورة في (a)؟

c. ماذا نعني بالعبارة (الكترونات غير متموضعة) في البنزين؟

d. ما الفرق بين الارتباط π في البنزين والارتباط في الهكسا-3-ين؟

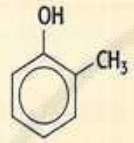
اختبر معلوماتك

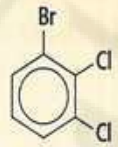
2 a أرسم صيغة:

i. 5,3,1- ثلاثي بروم البنزين.

ii. 3,1- ثنائي كلور -5 - نترو البنزين.

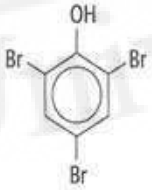
b. سمّ الصيغ التالية:

i 

ii 

تسمية المركبات الأريلية

رأيت كيف تسمى المركبات الأريلية المرتبطة بسلاسل ألكيلية جانبية (انظر الصفحة 192). تملك بعض المركبات الأريلية زمراً وظيفية مستبدلة مباشرة في حلقة البنزين محل ذرة الهيدروجين أنت تحتاج معرفة أسماء المركبات الواردة في الجدول 2.20

الاسم	صيغ بعض المركبات الأريلية
كلور البنزين	
نترو البنزين	
الفينول	
6,4,2- ثلاثي بروموالفينول: لاحظ ترقيم ذرات الكربون في حلقة البنزين الذي يصف موضع كل ذرة أو زمرة مرتبطة بالحلقة (انظرالفقرة 207)	
فينيل الأمين	

الجدول 2.20 أسماء بعض المركبات الأريلية. يمكن كتابة زمرة الفنيل بالشكل C_6H_5. ومثال على ذلك يمكن كتابة فينيل الأمين بالشكل $C_6H_5NH_2$

2.20 تفاعلات الأرينات

تتضمن معظم تفاعلات البنزين اللاموضع الفعال والمستقر للالكترونات في الحلقة. يحدث هذا باستبدال ذرة أو زمرة من الذرات بذرة أو أكثر من ذرات الهيدروجين المرتبطة بالحلقة البنزينية: تبدأ التفاعلات عادة بهجوم أولي بالكتروفيل ما على حلقة البنزين ذات الكثافة الالكترونية العالية.

الاستبدال الإلكتروفيلي بالكلور أو البروم

يتفاعل البنزين مع البروم بوجود بروميد الحديد (III) اللامائي حفازاً. يمكن تحضير الحفاز في وعاء التفاعل بإضافة برادة الحديد إلى مزيج البنزين والبروم. يجري التفاعل وفق المعادلة الآتية:



يبدو للوهلة الأولى أن الالكترفيل الذي يهاجم البنزين غير واضح. يتكون الإلكتروفيل عندما يقطبّ بروميد الحديد (III) جزيء البروم. يشكل جزيء البروم روابط تساندية مع بروميد الحديد(III). يمنحه زوجاً الكترونياً وحيداً من إحدى ذرتي جزيء البروم إلى مدار 3d فارغ في الحديد . وهذا يجذب الالكترونات من ذرة البروم الأخرى في جزيء البروم Br_2 جاعلاً إياها

موجبة ومولداً الإلكتروفيل. يمكن الاعتقاد بأن الالكتروفيل هو كاتيون Br^+.

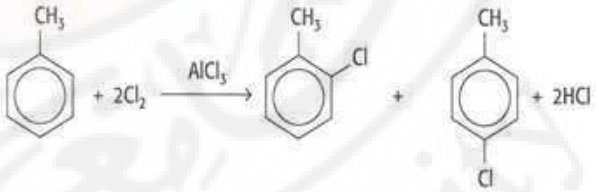
$$Br \overset{\delta+}{\longrightarrow} Br \overset{\delta-}{\longrightarrow} FeBr_3 \longrightarrow Br^+ + [FeBr_4]^-$$

ينجذب كاتيون البروم Br^+ وحلقة البنزين «الغنية بالالكترونات» كل منهما إلى الآخر.كما يظهر في الآلية الآتية:



يحدث تفاعل مشابه عندما يقرقر غاز الكلور في البنزين في درجة حرارة الغرفة بوجود حفاز مثل كلوريد الحديد(III) أو كلوريد الألمنيوم. تكون منتجات هذا الاستبدال الإلكتروفيلي كلور البنزين وكلوريد الهيدروجين. تعرف الحفازات في هذه التفاعلات مثل $FeBr_3$ و $AlCl_3$ و $FeCl_3$ بأنها « حاملات للهالوجين».عندما نهلجن ميتيل البنزين أو أرينات مؤلكلة أخرى فإن الاستبدال في حلقة البنزين يتم في الموضعين 2 أو4. هذان الموضعان «منشطان (مفعلان)» بزمر مانحة للالكترونات مرتبطة مباشرة بحلقة البنزين.

وهناك أمثلة أخرى على أرينات منشطة في هذه المواضع مثل الفينول أو فنيل الأمين (الأنيلين). عند معالجة ميتيل البنزين بغاز الكلور باستخدام كلوريد الألمنيوم اللامائي يتشكل منتجان:



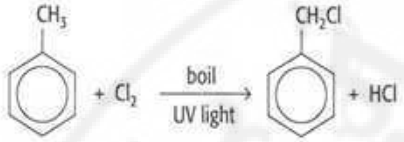
2 -كلورميتيل البنزين

4 -كلورميتيل البنزين

إذا قُرقر فائض من غاز الكلور عبر المزيج المتفاعل أمكن تشكيل 1-ميتيل -4,2-ثنائي - كلور البنزين و1-ميتيل-6,2- ثنائي كلور البنزين و1 - ميتيل-2,4,6- ثلاثي كلور البنزين (تذكر أن الموضعين 2,6- في الأرينات المستبدلة متكافئان)

إن الرابطة C- هالوجين في الأرينات الهالوجينية أكثر قوة من الرابطة المشتركة. لأن أحد الأزواج الالكترونية على ذرة الهالوجين يتراكب بسهولة مع جملة الإرتباط π في حلقة البنزين. هذا يعطي للرابطة كربون - هالوجين جزئياً طابع الرابطة المزدوجة.

لاحظ أن السلسلة الجانبية الميتيلية ليست فعالة تحت الشروط المستخدمة في التفاعلات المذكورة أعلاه. غير أننا تعلمنا في (الفقرة---- ص 204) أن الكلور يتفاعل مع الألكانات بوجود أشعة UV أو أشعة الشمس القوية. والتفاعل يجري وفق آلية الاستبدال الجذري الحر (الراديكالي). وهكذا إذا مُرِر غاز الكلور في ميتيل البنزين الغالي بوجود أشعة UV يحصل التفاعل الآتي:

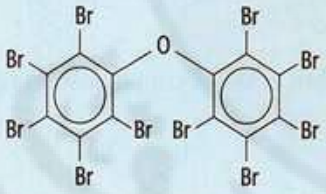


كلورميتيل البنزين

لاحظ أنه لايحدث تفاعل استبدال في حلقة البنزين تحت هذه الشروط. وعند وجود فائض من الكلور تحل ثلاث ذرات هالوجين محل ذرات الهيدروجين الثلاث في زمرة الميتيل.

للحقيقة

المركب الذي نراه أدناه يستعمل كمطفئ للحريق. وهو غير سام وخامل جداً. بعض الناس يعتقدون بأنه يتفكك في البيئة مشكلاً منتجات سامة. العديد من الأرينات الهالوجينية منعت من الاستعمال.



اختبر معلوماتك

3 a أكتب معادلة تفاعل الكلور مع البنزين بوجود كلوريد الحديد (III) وسيطاً

b ماذا تدعى آلية التفاعل السابق (a)؟

c ارسم آلية التفاعل (a) مع Cl^+ باعتباره كاشفاً مهاجماً واستخدم الأسهم المنحنية لتبين حركة الأزواج الالكترونية.

d ارسم صيغة الأرين المهلجن الناتج من إضافة زيادة

من البروم في درجة حرارة الغرفة بوجود بروميد الحديد (III)

e كيف يختلف التفاعل في البند d إذا غلي ميتيل البنزين مع البروم بوجود الضوء فوق البنفسجي؟

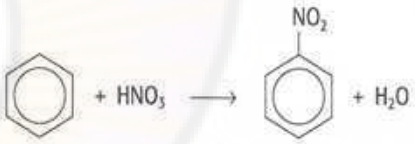
f سمّ آلية التفاعل في e

نترجة البنزين

تعد نترجة البنزين مثالاً آخر على آلية الاستبدال الالكتروفيلي. والنترجة إدخال زمرة النترو إلى الجزيء. وفي هذا التفاعل يكون الالكتروفيل هو الايون NO_2^+ ويطلق عليه اسم إيون النترونيوم (أو كاتيون النترو). ويمكن توليده من مزيج من حمض الآزوت المركز وحمض الكبريت المركز.

$$HNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+$$

يسخن المزيج المنترج مع البنزين تسخيناً مرتداً عند درجة الحرارة 55 لإعطاء نترو البنزين:



يجري التفاعل وفق آلية الاستبدال الالكتروفيلي الآتية:



في المرحلة الأولى من الآلية يخضع النوكليوفيل NO_2^+ لهجوم جملة الالكترونات π ذات الكثافة الالكترونية العالية في البنزين. تقدم الجملة زوجاً من الالكترونات إلى ذرة الآزوت في NO_2^+ مشكلة رابطة مشتركة جديدة. عند هذه المرحلة فإن حلقة الالكترونات اللامتموضعة في البنزين تنقطع ويبقى منها أربعة إلكترونات و شحنة موجبة تمتد على طول ذرات الكربون الخمس الباقية.

أما في المرحلة الثانية فإن الحلقة اللامتموضعة الكاملة تعود كما كانت حيث تنكسر الرابطة التشاركية C-H بصورة غير متجانسة. يعود الكترونا الرابطة التشاركية C-H إلى جملة الالكترونات الرابطية π . يغادر الهيدروجين على شكل إيون H^+.

يوجد الآن ستة الكترونات تمتد فوق ذرات الكربون الست حيث يعود الاستقرار الكيميائي لحلقة البنزين في تفاعل الاستبدال هذا ثانية.

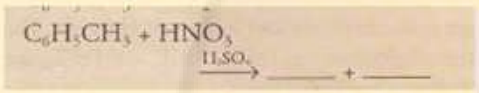
تؤدي النترجة اللاحقة لنترو البنزين المتشكل إلى المنتجات 3،1- ثنائي نترو البنزين و 5،3،1- ثلاثي نترو البنزين. وخلافاً لزمرة $-NO_2$ الجاذبة للالكترونات والموجهة إلى الموضع 3 في حلقة البنزين فإن زمرة الميتيل في ميتيل البنزين مانحة للالكترونات وتفعل الموضعين 2و4 في حلقة البنزين. إن الزمر من نوع زمرة النترو (مثل زمرة COOH-) تُخمل الموضعين 2و4 في حلقة البنزين. ولذلك إذا ارتبطت زمرة نترو بالحلقة . فإن الاستبدال اللاحق يحدث في الموضعين 3و5.

اختبر معلوماتك

4 a أكتب وأكمل المعادلتين الآتيتين واللتين يمكن استخدامهما في نترجة ميتيل البنزين

i $C_6H_5CH_3 + NO_2^+$ +

ii



iii سمّ المنتجين أحاديي الاستبدال المحتمل تشكلهما في i وii

iv يتشكل المنتجان 1- ميتيل-4،2- ثنائي نترو البنزين و 6،4،2- ثلاثي نترو البنزين نتيجة النترجة اللاحقة لميتيل البنزين اكتب صيغة كل منتج.

b يخضع البنزين أيضاً إلى الإستبدال الإلكتروفيلي عند تسخينه تسخيناً مرتداً مع حمض الكبريت المدخن عدة ساعات يدعى هذا التفاعل بالسلفنة. الالكتروفيل في هذا التفاعل هو SO_3. و المنتج هو حمض بنزين سلفونيك. $C_6H_5SO_3H$.

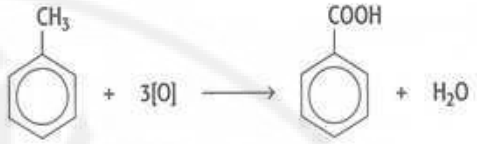
i أي ذرة في جزيء SO_3 تستقبل الزوج الالكتروني في آلية السلفنة؟

ii أكتب معادلة على النمط الوارد في a ii من أجل سلفنة البنزين لتشكيل حمض بنزين سلفونيك.

أكسدة السلسلة الجانبية في الأرينات

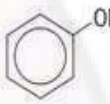
إن وجود السلسلة الجانبية في ألكيل الأرين مثل ميتيل البنزين يمكن أن يفعل تفاعلات سلسلة الألكيل الجانبية. فمثلاً لا تتأكسد الألكانات بكواشف كيميائية مؤكسدة مثل برمنجينات البوتاسيم (VII) أما في الأرينات الألكيلية فإن السلسلة الألكيلية الجانبية

تتأكسد مشكلة الحمض الكربوكسيلي. فمثلاً يعطي ميتيل البنزين عند تسخينه تسخيناً مرتداً مع برمنجنات البوتاسيوم (VII) القلوية أو مع أي مؤكسد قوي آخر مثل ثنائي كرومات البوتاسيوم VI في وسط حمضي .



3.20 الفينول

الفينول C_6H_5OH مادة صلبة بلورية تنصهر عند درجة الحرارة 43 . يستخدم في صناعة طيف واسع من المنتجات (الشكل 5.20) وصيغته:





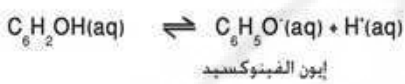
الشكل 5.20 المادة اللاصقة آرالدايت و الأقراص المضغوطة والمطهر TCP مواد مصنعة باستخدام الفينول مادة أولية.

للحقيقة

استخدام الفينول في القرن التاسع عشر كأول مطهر في العمليات الجراحية حيث استخدمه جوزيف ليستر. مات الكثير من الناس عندما تلوثت جروحهم والتهبت عقب العمليات الجراحية . ولكن عندما رذّذ ليستر حجرات العمليات و أجنحة الأنعاش بالفنيول تناقص معدل الوفيات بشكل دراماتيكي. وفي أيامنا هذه استخدمت مشتقات الفينول بدلاً منه لأنه سام وكاوٍ للجلد. توجد الآن مركبات مثل 6,4,2 - ثلاثي كلور الفينول في TCP و الديتول. وهي تقتل البكتريا دون أن تكون لها الآثار الجانبية الضارة التي يسببها الفينول.

تعزى درجة انصهار الفينول العالية نسبياً مقارنة مع المركبات الأريلية التي تملك الكتلة الجزيئية نفسها إلى الارتباط الهيدروجيني بين جزيئاته.

إن اللاقطبية الكبيرة لحلقة البنزين تجعل الفينول ينحل في الماء باعتدال حيث تنفصم الروابط الهيدروجينيه بفعل جزيئات الماء. يعد الفينول حمضاً ضعيفاً وهو يفقد إيون H^+ من زمرة الهيدروكسيل :

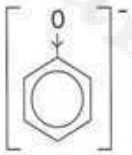


إن موضع التوازن ينزاح قليلاً نحو الجهة اليسرى. ومع ذلك فان الفينول يبقى أكثر حموضة من الماء والايتانول. يتضمن الجدول 3.20 قيم pk_a للمركبات المذكورة. تذكر أنه كلما كانت قيمة pk_a للحمض أعلى كلما كان الحمض أضعف (أنظر الصفحة 243)

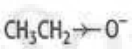
الحمض الضعيف	التفارق في الماء	pk_a at 25
الفينول	$C_6H_2OH(aq) \rightleftharpoons C_6H_2O^-(aq)+H^+(aq)$	10.0
الماء	$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq)+OH^-(aq)$	14.0
الايتانول	$C_2H_5OH(aq) \rightleftharpoons C_2H_5O^-(aq)+H^+(aq)$	16.0

الجدول 3.20 مقارنة حموضة الفينول والماء والايتانول

الفينول هو أكثر حموضة من الماء أما الايتانول فهو الأقل حموضة من بين المركبات الثلاثة . ويمكن توضيح ذلك إذا نظرنا إلى الأسس الثلاثة المرافقة المتشكلة في الطرف الأيمن من المعادلات الواردة في الجدول 3.20 فإيون الفينوكسيد$C_6H_5O^-(aq)$ يملك شحنة سالبة تمتد على كامل الإيون حيث يتراكب زوج الإلكترونات عند ذرة الأكسجين مع جملة الإلكترونات π اللامتموضعة في حلقة البنزين. مما يجعله أكثر استقراراً وأسهل تشكلاً.



ايون الفينوكسيد يحمل شحنة سالبة ممتدة على كامل الايون



ايون الايتوكسيد يحمل شحنة سالبة مركزة على ذرة الاكسجين

يؤدي اللاتموضع إلى انقاص كثافة الشحنة السالبة على ايون الفينوكسيد مقارنة مع $OH^-(aq)$أو $C_2H_5O^-(aq)$. ولذلك فإن إيونات $H^+(aq)$ ليست مرتبطة بقوة إلى إيون الفينوكسيد كما هي مرتبطة في

إيوني الهيدروكسيد أوالإيتوكسيد. وهذا يجعل إيونات الفينوكسيد أقل ميلاً لإعادة تشكيل الجزيء غير المتفارق.

يمكننا أن نوضح بصورة أخرى الحموضة الأعلى للفينول بأنه يتأين ليشكل إيوناً سالباً أكثر استقراراً. وهذا يعني أن يكون تأين الفينول أكثر احتمالاً. إن موضع التوازن في معادلة تفارق الفينول في الجدول 5.20 يدل على أن التوازن ينزاح نحو الجهة اليمنى (أي أن العديد من الجزيئات تعطي أكثر من المعادلات الأخرى.

يعد الإيتانول حمضاً أضعف من الماء يفعل زمرة الألكيل (الإيتيل) المانحة المرتبطة إلى ذرة الأكسجين في إيون الإيتوكسيد. وهذا يزيد في تركيز الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين مما يجعلها أكثر قدرة على استقبال الإيون H^+. وهذا يفسر لماذا ينزاح موضع التوازن نحو اليسار مفضلاً جزئيات الإيتانول غير المتفارقة.

اختبر معلوماتك

5 a رتب الجزئيات الآتية حسب قوة حموضتها بدءاً من أكثرها حموضة:

CH_3COOH C_6H_5OH HCl

C_2H_5OH H_2O

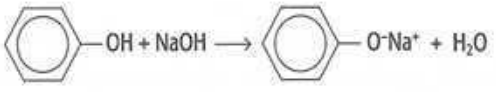
b هل تتوقع أن يكون الميتانول أكثر أساسية من الفينول؟ اشرح إجابتك.

4.20 تفاعلات الفينول

يمكن تقسيم تفاعلات الفينول إلى تفاعلات تتضمن الزمرة الهيدروكسيلية OH- وأخرى تفاعلات إستبدال تجري على حلقة البنزين.

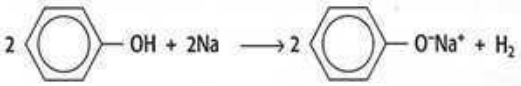
كسر الرابطة O-H في الفينول

على الرغم من أن الفينول ينحل باعتدال في الماء إلا أنه ينحل جيداً في محلول قلوي. وكما مر معنا أن الفينول حمض ضعيف لذلك فإنه يتفاعل مع القلوي معطياً ملحاً وماءً



ينحل الملح المتكون وهو فينو كسيد الصوديوم في الماء.

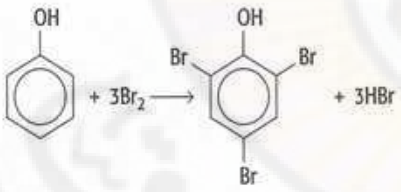
يتفاعل الفينول بعنف مع فلز الصوديوم معطياً غاز الهيدروجين ومكوناً فينوكسيد الصوديوم



الاستبدال في الحلقة البنزينية في الفينول

يتفاعل الفينول بسهولة مقارنة مع البنزين. يؤدي تراكب إحد الزوجين الالكترونيين على ذرة الأكسجين في الزمرة OH- مع جملة الالكترونات الرابطة إلى زيادة الكثافة الإلكترونية في الحلقة البنزينية للفينول . وهذا يجعل حلقة البنزين أكثر عرضة لهجوم الالكتروفيلات ذات النقص الإلكتروني. إن زمرة الهيدروكسيل في الفينول تنشط الحلقة البنزينية في المواضع2و4و6.

يستجيب الفينول للتفاعلات المميزة للبنزين ولكن تفاعلاته تجري تحت شروط ألطف. فماء البروم مثلاً لايتفاعل مع البنزين في درجة حرارة الغرفة. أما للحصول على بروم البنزين فيحتاج الأمر إلى استخدام البروم النقي (وليس محلوله) وبروميد الحديد (III) وسيطاً. غير أن ماء البروم يتفاعل فوراً مع الفينول فيزول لون المحلول البرتقالي ويتشكل راسب أبيض من 6,4,2- ثلاثي بروم البنزن. (الشكل6.20) . وتحصل تفاعلات مشابهة بين الفينول والكلور واليود.

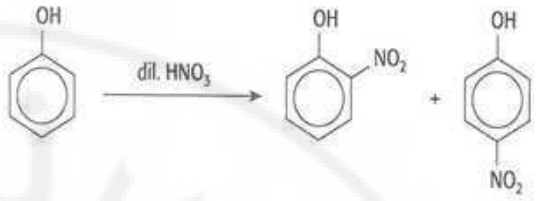




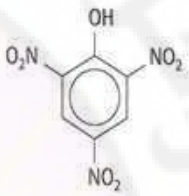
الشكل 6.20 ماء البروم مضاف إلى محلول البروم المائي

تتجلى فعالية حلقة البنزين أيضاً في نترجة الفينول. أما نترجة البنزين فتحتاج إلى تسخينه مع مزيج من حمضي الآزوت والكبريت تسخيناً مرتداً حتى

يتم التفاعل (صفحة 305) بدرجة حرارة 55 أما حلقة البنزين المنشطة في الفينول فتتنترح بسهولة بحمض الأزوت الممدد عند درجة حرارة الغرفة.



أما إذا استعمل حمض الأزوت المركز فإن منتج التفاعل يكون 6.4.2-ثلاثي نترو الفينول:



اختبر معلوماتك

a 6 رتب الجزيئات الآتية حسب سهولة نترجتها بدءاً من أكثرها فعالية:

C_6H_6 $C_6H_5CH_3$ C_6H_5COOH C_6H_5OH

b i أكتب المعادلة المتوازنة التي تبين التفاعل عندما تقرقر زيادة من الكلور في الفينول عند درجة حرارة الغرفة.

ii كيف يمكن أن تختلف شروط التفاعل عن تلك التي وردت في (i b) إذا أردت تحضير كلور البنزين من البنزين والكلور؟.

الخلاصة

- جزيء البنزين C_6H_6 متناظر له شكل مضلع سداسي مستوى.
- تملك الأرينات ثباتاً طاقياً ملحوظاً نتيجة لاتموضع الإلكترونات التي تقع فوق مستوى حلقة البنزين وتحتها.
- الآلية الرئيسية لتفاعل الأرين هي الاستبدال الالكتروفيلي: وهذا يمكنّ الأرينات من الاحتفاظ بجملة الالكترونات اللامتموضعة. يمكن لذرات الهيدروجين على الحلقة البنزينية أن تنزاح ليحل محلها عدد من ذرات أو زمر أخرى مثل ذرات الهالوجينات أوزمرة النترو(NO_2-).
- على الرغم من أن أسماء الأرينات تنتهي باللاحقة إن(ene) فإنها لاتسلك سلوك الألكنات. تخضع الأرينات لتفاعلات الإستبدال الإلكتروفيلي. في حين تخضع الألكنات لتفاعلات الإضافة الالكتروفيلية.
- أحياناً يفعل وجود حلقة البنزين تفاعلات السلسلة الجانبية الاعتيادية. فمثلاً يتأكسد ميتيل البنزين بالتسخين المرتد مع برمنجنات(VII) البوتاسيوم مشكلاً حمض البنزويئك.
- عند إرتباط الزمرةOH- بالحلقة البنزينية فإن المركب الناتج يدعى الفينول.
- تعد الفينولات حموضاً ضعيفة ولكنها أكثر حموضة من الماء والأغوال. تعزى حموضة الفينول إلى لاتموضع الشحنة السالبة على إيون الفينوكسيد عبر جملة الالكترونات π على كامل الحلقة البنزينية.
- يشكل الفينول عند تفاعله مع هيدروكسيد الصوديوم ملح (فينوكسيد الصوديوم) إلى جانب الماء. أما تفاعل فلز الصوديوم مع الفينول فإنه يعطي فينوكسيد الصوديوم وغاز الهيدروجين.
- تزيد زمرة OH- فعالية حلقة البنزين تجاه الإلكتروفيلات. ولذلك يقال عن زمرة OH- بأنها تفعل حلقة البنزين. فيزول لون ماء البروم مثلاً عند إضافته إلى الفينول عند درجة حرارة الغرفة معطياً راسباً أبيض من 6.4.2- ثلاثي بروم الفينول.

أسئلة نهاية الفصل:

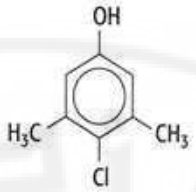
1. أ. ما الصيغة الخبرية (التجريبية) للبنزين؟
   ب. ما هي الصيغة الجزيئية للبنزين؟
   ج. i أرسم الصيغة البنيوية لبنية كيكوليه للبنزين. مبيناً جميع الذرات ومستخدماً الروابط المزدوجة والأحادية.
   ii. أرسم الصيغة الهيكلية لبنيتي البنزين اللامتموضعتين لكيكوليه.

2. يتفاعل البنزين مع البروم
   أ. أكتب المعادلة المتوازنة لهذا التفاعل.
   ب. سمِّ الحفاز المستخدم.
   ج. ما هي الملاحظات المرئية التي يمكن ملاحظتها أثناء التفاعل؟

3. الفينول مركب أريلي.
   أ. i. ما هي الصيغة الجزيئية للفينول
   ii. ما هي الصيغة الخبرية (التجريبية) للفينول
   ب. يتفاعل الفينول المنصهر مع فلز الصوديوم. أعطِ ملاحظة واحدة واكتب المعادلة الكيميائية المتوازنة لهذا التفاعل.
   ج. يتفاعل الفينول مع محلول هيدروكسيد الصوديوم. سمِّ نوع التفاعل واكتب المعادلة الكيميائية المتوازنة لهذا التفاعل.
   د. التفاعلات في البنزين ج و د تعطي المركب العضوي نفسه.سمِّه.
   ه. يتفاعل الفينول مع ماء البروم. سمِّ المركب الناتج. أذكر ملاحظتين مرئيتين وأكتب المعادلة الكيميائية المتوازنة للتفاعل. بيّن كيف أن الفينول أكثر فعالية من البنزين.
   و. اشرح لماذا الفينول أكثر فعالية من البنزين. يجب أن تتضمن إجابتك الإشارة إلى النموذج المستخدم في ترتيب الإلكترونات.

4. يمكن نترجة البنزين للحصول على نترو البنزين.
   أ. سمِّ آلية هذا التفاعل
   ب. النوع (الدقيقة) species الذي يهاجم البنزين في التفاعل هو NO_2^+ كيف تتولد NO_2^+ في مزيج التفاعل؟ (سمِّ المواد المستخدمة واكتب المعادلات الكيميائية التي توضح تشكل NO_2^+.)
   ج. اقترح درجة الحرارة المناسبة لهذا التفاعل.
   د. استخدم الأسهم المنحنية لتبين الآلية التي يتفاعل وفقها البنزين لإعطاء نترو البنزين

ه. بنية المادة الشائعة في الاستخدام المنزلي هي:



i. أكتب الصيغة الجزيئية لهذا المركب
ii. اقترح استخداماً لهذا المركب في المنزل
iii. عندما يضاف ماء البروم إلى محلول هذا المركب يزول لونه. اقترح بنية لمنتج التفاعل

5. أ. صف الارتباط في البنزين. ضمّن الوصف النموذج المستخدم في ترتيب الالكترونات في الجزيء.
ب. يزيل حلقي الهكسن لون ماء البروم،بينما لا يلاحظ أي تأثير للبنزين على ماء البروم. وضح الفرق في فعالية المركبين تجاه ماء البروم

21 الحموض الكربوكسيلية والمشتقات الأسيلية

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- وصف تفاعلات الحموض الكربوكسيلية في تكوين كلوريدات الأسيل.
- شرح حموضة الحموض الكربوكسيلية وحموض الإيتانويك الهالوجينية بعبارات بناها.
- وصف حلمهة كلوريدات الأسيل.
- وصف تفاعلات كلوريدات الأسيل مع الأغوال والفينولات والأمينات الأولية.
- شرح السهولة النسبية لحلمهة كلوريدات الأسيل والكلوريدات الألكيلية والكلوريدات الأريلية.
- وصف تشكيل الإسترات من هاليدات الأسيل باستخدام إيتانوات الايتيل وبنزوءات الفينيل كأمثلة.
- وصف تفاعل المركبات الحاوية الزمرة CH_3CO- بمحاليل مائية قلوية لليود للحصول على ثلاثي يود الميتان.
- استنتج وجود الزمرة $CH_3CH(OH)$- في الغول من تفاعله مع محلول مائي قلوي لليود لتكوين ثلاثي يود الميتان (اليود وفورم).

1.21 حموضة الحموض الكربوكسيلية

تعرض تفاعلات الحموض الكربوكسيلية التفاعلات النموذجية لجميع الحموض ويعود ذلك إلى وجود فائض من إيونات $H^+(aq)$ في محاليلها المائية. فهي تتفاعل مثلاً مع الأسس لتعطي الملح والماء. تدعى أملاحها بالكربوكسيلات. فملح الكربوكسيلات الذي يتكون بتفاعل حمض الإيتانويك مع هيدروكسيد الصوديوم يسمى إيتانوات الصوديوم $CH_3COO^-Na^+$



الشكل 1.21 يحتوي الخل على حمض الإيتانويك. وهو حمض كربوكسيلي.

تعد الحموض الكربوكسيلية حموضاً ضعيفة. الغالبية العظمى من جزيئاتها ليست متفارقة في الماء.

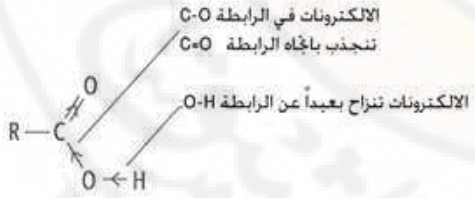
$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$$

حمض الإيتانويك — إيون الإيتانوات

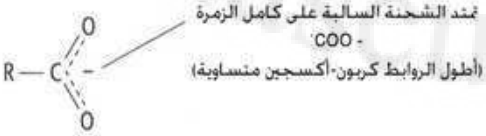
يستقر موضع التوازن في الجهة اليسرى. يبلغ ثابت التفارق K_a لحمض الإيتانويك $1.7\times10^{-5}\,mol\,dm^{-3}$ عند الدرجة 25°C (انظر الفقرة --- ص 245).

تذكر أنه كلما كانت قيمة k_a أصغر كان الحمض أضعف. الحموض الكربوكسيلية أكثر حموضة من الأغوال.

- الرابطة O-H في الحمض الكربوكسيلي تضعف بفعل زمرة الكربونيل الجاذبة للالكترونات.



يستقر إيون الكربوكسيلات بلا تموضع الالكترونات حول الزمرة $-COO^-$. يمتد لا تموضع الشحنة السالبة على إيون الكربوكسيلات مما يجعل ارتباطه مجدداً بإيون $H^+(aq)$ لتشكيل جزيء الحمض الكربوكسيلي أقل احتمالاً.



الزمر الجاذبة للإلكترونات المرتبطة إلى ذرة الكربون المجاورة للزمرة -COOH تجعل الحمض أقوى لسببين:

- الزمر الجاذبة للإلكترونات تضعف الرابطة O-H في جزيء الحمض غير المتفارق.

- الزمر الجاذبة للإلكترونات تعمل على لاتموضع الشحنة السالبة على الزمرة COO^- - في إيون الكربوكسيلات مما ينقص من احتمال ارتباطها بالايون H^+ ثانية. إن ذرات الكلور مثال على الزمر الساحبة للإلكترونات. ويتضمن الجدول 1.21 ثوابت التفارق لحمض الإيثانويك وثلاثة من مشتقاته الكلورية.

الحمض	K_a عند 25 mol dm^{-1}
حمض الإيثانويك CH_3COOH	1.7×10^{-5}
حمض كلوروإيثانويك $ClCH_2COOH$	1.3×10^{-3}
حمض ثنائي كلوروإيثانويك $Cl_2CH\ COOH$	5.0×10^{-2}
حمض ثلاثي كلوروإيثانويك $Cl_3C\ COOH$	2.3×10^{-1}

الجدول 1.21 كلما كانت K_a أكبر كان الحمض أقوى.

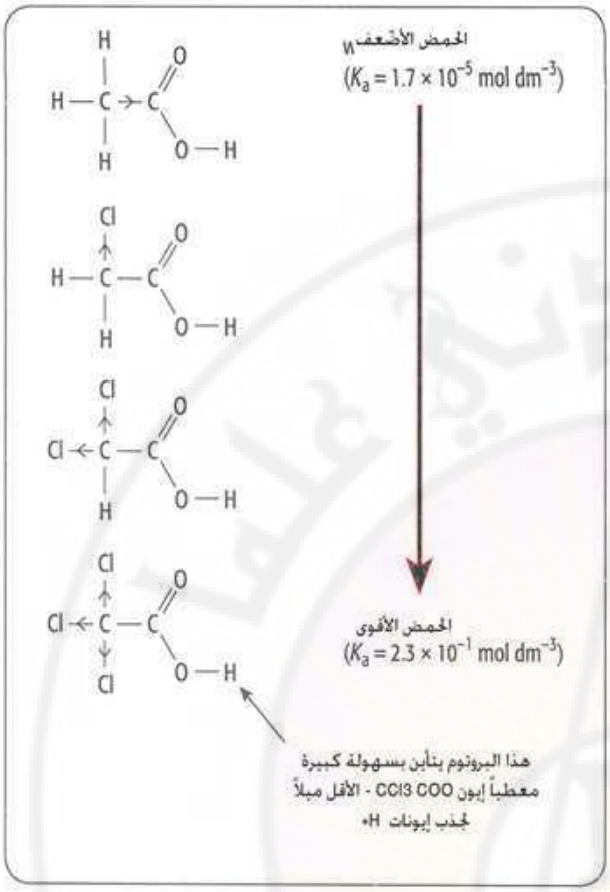
يملك حمض ثلاثي كلوروإيثانويك $CCl_3\ COOH$ ثلاث ذرات كلور قوية الكهرسلبية وكلها ساحبة للإلكترونات من زمرة COOH وتؤدي إلى إضعاف الرابطة O-H أكثر من الحموض الأخرى في الجدول (1.21). إضافة إلى ذلك فإنه عندما تنكسر الرابطة O-H فإن الأنيون الناتج يكون أكثر استقراراً بفعل ذرات الكلور الثلاث الساحبة للإلكترونات مما ينقص من ميل الكربوكسيلات لإيونات H^+. وهذا يجعل $CCl_3\ COOH$ الأقوى بين الحموض الواردة في الجدول لاحتوائه على ثلاث ذرات كلور (الشكل 2.21)

للحقيقة

يستخدم حمض ثلاثي كلورالإيثانويك طبياً في إزالة قشور الوجه. إنه يستعمل كدواء متوسط القوة لإزالة التجاعيد العميقة والعيوب التي تظهر على الجلد.
العلاج الفوري يجعل الوجه يبدو وكأنه تعرض لحروق شمسية. يبقى المرضى عادة في المشفى مدة أسبوع.

حمض الإيثانويك هو الأضعف في الجدول (1.21) حيث أن زمرة الميتيل مانحة للإلكترونات وهذه الزمرة تعاكس في تأثيرها الزمر الساحبة للإلكترونات.

- إنها تقوي الرابطة O-H في الزمرة الحمضية COOH-.
- إنها تزيد الشحنة السالبة عند الزمرة COO^- - في إيون الكربوكسيلات CH_3COO^- وهذا يزيد في ميلها لاستقبال الايون H^+.



الشكل 2.21 كلما كان عدد الزمر الساحبة للإلكترونات عند ذرة كربون الزمرة COOH- أكبر كلما كان الحمض أقوى.

اختبر معلوماتك

1 a رتب الحموض الآتية حسب قوتها بدءاً من الحمض الأقوى.

CH_3CH_2COOH CH_3CCl_2COOH
$CH_3CHClCOOH$

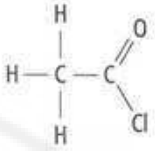
b وضح لماذا يعد حمض الإيثانويك أقوى من الإيثانول.

c تنبأ أيهما أكثر حموضة حمض الميثانويك أم حمض الإيثانويك. علل إجابتك.

2.21 كلوريدات الأسيل

يمكن اصطناع الكثير من المركبات المفيدة من الحموض الكربوكسيلية. غير أن تفاعلات الإصطناع بدءاً من الحموض تجري بصعوبة لأنها غير فعالة. والطريق الأفضل لاستخدامها في الاصطناع هو تحويل الحمض الكربوكسيلي إلى مركب يدعى **كلوريد الأسيل**. وكلوريدات الحموض أكثر فعالية من الحموض الكربوكسيلية نفسها.

تشبه بنية كلوريد الأسيل بنية الحمض الكربوكسيلي. ولكن حلت فيه ذرة الكلورCl محل الزمرة OH-. الصيغة المنشورة لكلوريد الإيثانويل هي



أما الصيغة البنيوية فهي CH_3COCl.

تحضير كلوريدات الأسيل:

يمكن تحضير كلوريدات الأسيل من الحموض الكربوكسيلية باستخدام كلوريد الفسفور(V) أو كلوريد الفسفور(III) أو ثنائي كلور أكسيد الكبريت $SOCl_2$ (كلوريد التيونيل)

$$CH_3COOH + PCl_5 \rightarrow CH_3COCl + POCl_3 + HCl$$

لا يتطلب التفاعل شروطاً خاصة.

$$3CH_3COOH + PCl_3 \rightarrow 3CH_3COCl + H_3PO_3$$

يحتاج التفاعل إلى تسخين.

$$CH_3COOH + SOCl_2 \rightarrow CH_3COCl + SO_2 + HCl$$

لايتطلب التفاعل شروطاً خاصة.

كلوريدات الأسيل مركبات فعالة. وتعود فعاليتها إلى أن كربون الكربونيل يخضع لسحب الالكترونات منه بواسطة ذرة الكلور وذرة الأكسجين. وهذا يعطي لذرة كربون الكربونيل شحنة موجبة جزئية كبيرة نسبياً يجعلها عرضة لهجوم النوكليوفيلات بسهولة.



اختبر معلوماتك

2 a أكتب المعادلة المتوازنة لتبين تكوُّن:

i كلوريد البروبانويل من الحمض الكربوكسيلي الموافق و $SOCl_2$.

ii كلوريد الميثانويل من الحمض الكربوكسيلي الموافق و PCl_3.

iii كلوريد البوتانويل من الحمض الكربوكسيلي الموافق و PCl_5.

b أي من هذه التفاعلات يجري تحت شروط معينة؟

c لماذا يتفاعل كلوريد الأسيل مع النوكليوفيل بصورة أسرع من تفاعله مع الغول؟

تفاعلات كلوريدات الأسيل

كلوريدات الأسيل سوائل فعالة. عندما تتفاعل مع النوكليوفيلات تتحطم الرابطة C-Cl وتنطلق أبخرة HCl البيضاء. يمكن أن نكتب بصورة عامة

$$ROZ + HCl \rightarrow ROCl + HZ$$

حيث HZ يمكن أن يكون الماء أو الغول أو الأمونيا أو الأمين. لاحظ أن HZ يحتوي على أكسجين أو ذرة آزوت تحمل زوجاً الكترونياً وحيداً يمكنها أن تمنحه. ولذلك يمكن أن تقوم بدور النوكليوفيل.

حلمهة كلوريدات الأسيل

الماء نوكليوفيل مناسب للهجوم على جزيء كلوريد الأسيل. يحفز أحد الزوجين الالكترونين عند الأكسجين الهجوم على الشحنة الموجبة الجزئية $\delta+$ عند كربون الكربونيل. يعطي التفاعل الحمض الكربوكسيلي وكلوريد الهيدروجين. وهذا مثال على تفاعل الحلمهة الذي يتحطم فيه المركب بواسطة الماء. يجري التفاعل وفق المعادلة الآتية:

$$CH_3CH_2COCl + H_2O \rightarrow CH_3CH_2COOH + HCl$$

كلوريد البروبانويل — حمض البروبانويك

يمكن إضافة كلوريد الأسيل إلى الماء. باستخدام سحاحة. يتم التفاعل فوراً ويلاحظ إنطلاق أبخرة HCl البيضاء من السائل. هذا التفاعل أكثر عنفاً من حلمهة الكلوريدات الألكيلية (R-Cl) (انظر الصفحة 270). تحتاج حلمهة كلور الألكانات إلى قلوي قوي مثل هيدروكسيد الصوديوم المائي مع التسخين المرتد. النوكليوفيل المستخدم لحلمهة هاليد كلور الألكان إيون الهيدروكسيد المشحون سلباً OH^- في حين يكفي لحلمهة كلوريد الأسيل جزيء الماء المعتدل عند درجة حرارة الغرفة. ويتم التفاعل بسرعة. ويعزى هذا الإختلاف في الفعالية إلى أن ذرة الكربون المرتبطة إلى ذرة الكلور في كلور الألكان شحنتها $\delta+$ قوية كما في ذرة الكربون المرتبطة بذرة كلور هاليد الأسيل. تذكر أنه في كلوريد الأسيل يرتبط الكربون المرتبط بذرة كلور أيضاً بذرة أكسجين. إذن توجد ذرتان قويتا الكهرسلبية تسحبان الإلكترونات منها.

لذلك يتم هجوم النوكليوفيل بصورة أسرع. الكلوريدات الأريلية مثل كلور البنزين لا تستجيب لتفاعل الحلمهة. إن ذرة الكربون المرتبطة إلى ذرة الكلور تعد جزءاً من حملة الالكترونات π اللامتموضعة في الحلقة البنزينية. تسعى المدارات P من ذرة الكلور لتتراكب مع الالكترونات π اللامتموضعة في الحلقة البنزينية. وهذا يجعل الرابطة C-Cl. تكتسب طابع الرابطة المزدوجة جاعلة إياها قوية مما يؤدي إلى عدم حدوث الحلمهة.

يمكن ترتيب السهولة التي تتم بها حلمهة المركبات الهالوجينية كما يلي:

كلوريد الأريل < كلوريد الألكيل < كلوريد الأسيل.

اختبر معلوماتك

3 a سمّ منتجات حلمهة كلوريد البروبانويل .

b i رتب المركبات الآتية حسب سهولة حلمهتها بدءاً من أكثرها فعالية :

C_6H_5Cl CH_3CH_2COCl $CH_3CH_2CH_2Cl$

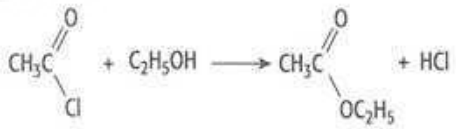
ii اشرح إجابتك على ما ورد في (i).

iii إذا حدث التفاعل مع الماء ماذا تلاحظ مع المركبات الواردة في i ؟ .

التفاعلات مع الأغوال والفينول

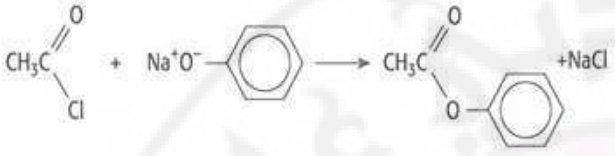
عند معالجة هاليدات الأسيل مع الأغوال والفينول تتكون الاسترات و HCl تجرى التفاعلات بصورة أسرع من تفاعلات الأغوال و الفينولات مع الحموض الكربوكسيلية . التفاعلات مع كلوريدات الأسيل تجري حتى إكتمال التفاعل دون تشكل مزيج توازني .ولذلك فهذه التفاعلات مفيدة في تصنيع الاسترات في الصناعة الكيميائية .

يتفاعل كلوريد الايتانويل بصورة عنيفة مع الايتانول مشكلاً الاستر

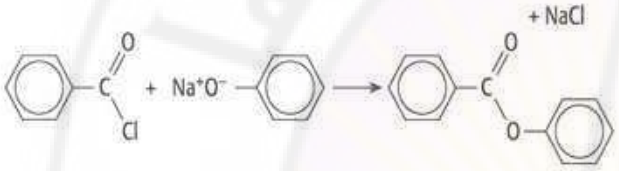


كلوريد الايتانويل — الايتانول — ايتانوات الاتيل

أما تفاعل الفينول مع كلوريد الأسيل فيحتاج إلى تسخين .لا يتفاعل الفينول مع الحموض الكربوكسيلية ولذلك يستعمل كلوريد الأسيل إذا أريد الحصول على استرات الفنيل . يتم التفاعل في وجود أساس يبدأ التفاعل بتشكيل إيون فينوكسيد الصوديوم $C_6H_5O^-$ الذي يهاجم كنوكليوفيل كلوريد الأسيل



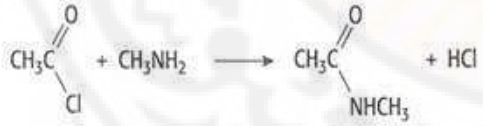
ايتانوات الفنيل



كلوريد البنزوئيل — فنوكسيد الصوديوم — بنزوءات الفنيل

التفاعلات مع الأمينات

ذوي الأمينات ذرات آزوت تحمل زوجاً من الألكترونات . هذا الزوج الإلكتروني يمكنه مهاجمة كربون زمرة الكربونيل في كلوريد الأسيل . يجري التفاعل بعنف معطياً أميداً مستبدلاً:



N - ميتيل إيتان أميد

اختبر معلوماتك

4 a استخدم كلوريد الأسيل مركباً أولياً في كل حالة .سمّ المتفاعلات التي ستستخدمها للحصول على :

i ايتانوات الإيتيل

ii بنزوءات الميتيل

iii بنزوءات الفنيل

B . أكمل المعادلة الآتية :

$CH_3CH_2COCl + CH_3CH_2CH_2NH_2 \rightarrow$ ____ + ____

3.21 تفاعلات لتكوين ثلاثي - يود الميتان

يتكون ثلاثي يود الميتان (اليودوفورم) كراسب أصفر بتفاعلات تستخدم فيها المركبات الحادية زمرة CH_3CO- (الشكل 3. 21) ويستجيب لهذه التفاعلات CH_3CHO وأي ألدهيد يحتوي الزمرة CH_3CO- وكذلك الايتانول بعد أكسدته إلى ألدهيد . يستخدم الكيميائيون ظهور الراسب الأصفر كدليل على وجود الزمرة CH_3CO- في مركب مجهول .

الكاشف المستخدم هو محلول قلوي لليود وهو يسخن مع المادة المطلوب اختبارها.

ويتضمن التفاعل مرحلتين :

- في المرحلة الأولى يتهلجن المركب حيث تحل ثلاث ذرات هالوجين محل ذرات الهيدروجين الثلاث في زمرة الميتيل .

- يتحلمه المركب الوسطي المتكون ليعطي راسباً أصفر من ثلاثي يود الميتان CHI_3 (اليودوفوم) عند فصل الراسب من المزيج التفاعلي يمكن التأكد من البلورات الصفراء التاجّة بدرجة انصهارها وهي 119°C .



الشكل 3.21 الراسب الأصفر المتكون من ثلاثي يود الميتان

في المعادلة الآتية تمثل R زمرة ألكيل في ميتيل الكيتون:

$$RCOCH_3 \xrightarrow[\text{هلجنة}]{I_2,\ NaOH(aq)} RCOCI_3 \xrightarrow[\text{حلمهة}]{NaOH(aq)} RCOO^-Na^+ + CHI_3$$

a methyl ketone — ثلاثي يود الميتان

يستخدم الاختبار من أجل ثلاثي يود الميتان (اليودفورم) من أجل الكشف عن الزمرة $CH_3CH(OH)-$ التي تتأكسد بداية بالمحلول القلوي لليود . تعطي هذه الأكسدة الكيتون المتيلي الذي يتأكسد بدوره كما ورد أعلاه معطياً راسباً أصفر من ثلاثي يود الميتان. يجب أن تلاحظ أنه في هذا التفاعل تكوّن منتجان عضويان أولهما ثلاثي يود الميتان وثانيهما الملح الصوديومي للحمض الكربوكسيلي .

اختبر معلوماتك

5 i a عندما يسخن البروبانون مع محلول قلوي لليود يتكون راسب أصفر .سمّ الراسب الأصفر وارسم صيغته المنشورة .

ii أكتب الصيغة البنيوية للمنتج العضوي المتكون في كلتا مرحلتي التفاعل الوارد في (a).

b إشرح وسمّ أي منتجات عضوية تتكون ,ولماذا يعطي الإيتانول اختباراً إيجابياً عند تسخينه مع محلول قلوي مائي لليود .

C أي من هذه المركبات يعطي راسباً أصفر عند معالجته مع محلول قلوي لليود ؟

i البوتانون
ii البوتانال
iii بنتان -3- ون
iv بنتان -2- ون
v الإيتانال
vi الميتانال

للحقيقة

التسمية الشائعة لثلاثي يود الميتان هي اليودوفورم . يمكن استعماله كمطهر وفي شفاء الجروح. اصطنع أول مرة عام 1834 على يد الكيميائي الفرنسي بابتيست دوماس .

الخلاصة

- الحموض الكربوكسيلية حموض ضعيفة .
- تحضركلوريدات الأسيل RCOCl بمفاعلة الحموض الكربوكسيلية بـ PCl_5 أو PCl_3 أو $SOCl_2$.
- كلوريدات الأسيل سوائل فعالة . تتحلمه بسهولة بالماء , مشكلة حموضاً كربوكسيلية و مطلقة أبخرة كلوريد الهيدروجين .
- تتفاعل هاليدات الأسيل مع الأغوال و الفينولات معطية إسترات ومع الأمينات تعطي أميدات مستبدلة .إنها أكثر فعالية من الحموض الكربوكسيلية الموافقة .
- يستخدم الكيميائيون المحاليل القلوية لليود للكشف عن :
  - _ الكيتونات المتيلية .
  - _ الإيتانول و الأغوال الثانوية الحاوية زمرة متيلية .

يتشكل راسب أبيض من ثلاثي يود الميتان إذا كان الاختبار إيجابياً.

أسئلة نهاية الفصل

1. يمكن استخدام كلوريدات الأسيل و الحموض الكربوكسيلية في تحضير الإسترات .
   - أ. i. أذكر الكواشف و الشروط المطلوبة لتحضير إيتانوات الإيتيل مباشرة من الحمض الكربوكسيلي
   - ii. أكتب معادلة توضح فيها تكون إيتانوات الإيتيل وفقاً لما ورد في (a)
   - ب. i. أذكر الكواشف و الشروط المطلوبة لتحضير بنزوءات الفينيل من كلوريد الأسيل .
   - ii. أكتب معادلة تبين فيها تكون بنزوءات الفينيل وفقاً لما ورد في(i a)

2. أ. ارسم الصيغة المنشورة (المفصلة) لكلوريد البوتانويل
   - ب. i أعط اسماً و اكتب صيغة الكاشف الذي يمكن استخدامه لتحضير كلوريد البوتانويل من حمض البوتانويك .
   - ii. اكتب المعادلة المتوازنة للتفاعل المذكور في (i b)
   - iii. حمض البوتانويك حمض أضعف من حمض 2- كلوروبوتانويك . وضّح لماذا ؟
   - iv. ارسم الصيغة الهيكلية لحمض 2 - كلوروبوتانويك
   - v. سمّ حمض كلوروبوتانويك المستبدل الذي هو أقوى من حمض 2 - كلور بوتانويك

3. غول يملك الصيغة الجزئية الآتية C_3H_8O يعطي عند تسخينه مع محلول قلوي لليود راسباً أصفر
   - أ. سمّ الراسب الأصفر .
   - ب. ارسم الصيغة المنشورة للغول .
   - ج. الخطوة الأولى في تفاعل الغول مع المحلول القلوي لليود هي تفاعل أكسدة
     سمّ المنتج الأول المتكون في المرحلة الأولى هذه .
   - د. يوجد أربعة أغوال متصاوغة تملك الصيغة C_4H_9OH
     - i. سمّ الأغوال المتصاوغة الأربعة .
     - ii. صنف كل منها من حيث كونه أولياً أو ثانوياً أو ثالثياً
     - iii. أي من هذه الأغوال المتصاوغة يعطي راسباً أبيض عند تسخينه مع محلول قلوي لليود

22 مركبات الآزوت العضوية

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- وصف تكوين إيتيل الأمين (بارجاع النتريل انظر أيضاً الفصل 14 الصفحة 218) وفنيل الأمين (بارجاع نترو البنزين)
- شرح أساسية الأمينات .
- شرح الأساسيات النسبية للأمونيا وايتيل الأمين وفنيل الأمين استناداً إلى بناها .
- وصف تفاعل فنيل الأمين مع :
  - ماء البروم .
  - حمض الآزوتي لإعطاء أملاح الديازونيوم والفينول .
- وصف إزدواج كلوريد بنزين الديازونيوم والفينول و استخدام تفاعلات مماثلة لتكوين المواد الملونة (الأصبغة) .
- وصف تكوين الأميدات من التفاعل بين RNH_2 و R^2COCl.
- وصف حلمهة الأميد عند معالجته بمحلول مائي قلوي أو حمضي .
- وصف الخواص الحمضية الأساسية للحموض الأمينية وتكوين الأيونات مزدوجة الكهربية (زويتر إيونات).
- وصف تكوين الروابط الببتيدية بين الحموض الأمينية و بالتالي شرح تكوين البروتينات
- وصف تكوين متعددات الأميد.

1.22 الأمينات

أساسية الأمينات

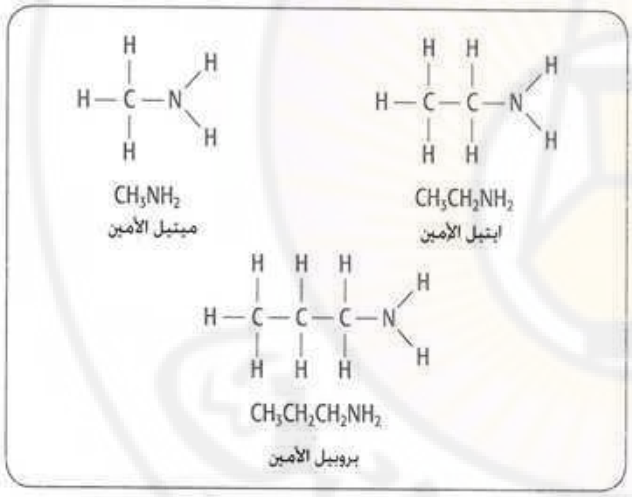
توجد ثلاثة أصناف من الأمينات : الأولية و الثانوية و الثالثية .

- تملك الأمينات الأولية الزمرة NH_2 مرتبطة إلى زمرة ألكيلية أو أريلية.مثل إيتيل الأمين $C_2H_5NH_2$ (الشكل 2.22) . وفنيل الأمين , $C_2H_5NH_2$.
- وتملك الأمينات الثانوية زمرتين ألكيليتين أو أريليتين مرتبطتين بالزمرة -NH- , مثل ثنائي ميتيل الأمين $(CH_3)_2NH$ (الشكل 3.22).

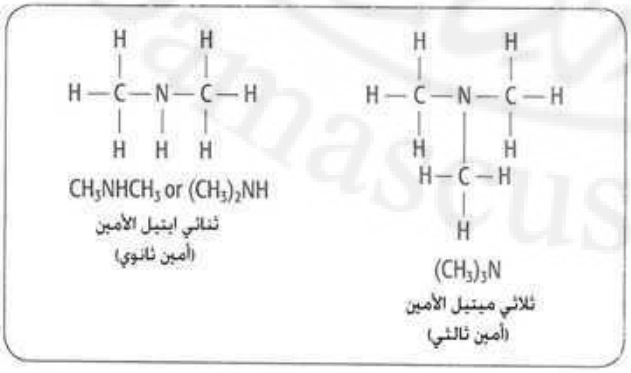
أما الأمينات الثالثية فتملك ثلاث زمر ألكيلية أو أريلية مرتبطة إلى ذرة الآزوت نفسها , مثل ثلاثي ميتيل الأمين $(CH_3)_3N$.



الشكل 1.22 الأمينات و مشتقاتها تستعمل في صناعة الأدوية لعلاج العديد من الأمراض مثل الملاريا ومرض النوم .



الشكل 2.22 ثلاثة أمينات أولية



الشكل 3.22 أمين ثانوي و أمين ثالثي

للحقيقة

بعض الأمينات لا تملك الزمرة $-NH_2$ في نهاية السلسلة الألكيلية نشير إلى موضع الزمرة NH_2 في السلسلة الكربونية بترقيم السلسلة من طرف الجزئ الأقرب إلى الزمرة الأمينية . في هذه الحالات نشير إلى الزمرة $-NH_2$ كزمرة أمينو و مثال على ذلك $CH_3CH_2CH_2(NH)CH_2CH_2CH_3$ يسمى هذا المركب 3- أمينو الهكسان .

يمكن النظر إلى الأمينات على أنها أمونيا (نشادر) مستبدلة . فمثلاً ننظر إلى الأمين الأولي على أنه جزئ أمونيا حلت فيه زمرة الكيلية أو أريلية محل ذرة هيدروجين فيه. تسلك الأمونيا و الأمينات سلوك الأسس بسبب وجود زوج الكتروني وحيد على ذرة الآزوت.تذكر أن الأساس مستقبل للبروتون (إيون H^+) . يقدم الآزوت زوجه الالكتروني الوحيد إلى الإيون H^+ مشكلاً رابطة تساندية .

فمن أجل الأمونيا

$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$$

أما من أجل الأمين الأولي:

$$RNH_2 + H^+ \rightarrow RNH_3^+$$

يتفاعل حمض كلور الماء المدد مع الأمونيا و مع الأمينات معطياً أملاحاً :

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4^+Cl^-$$

كلوريد الأمونيوم

وأما من اجل الأمين الأولي :

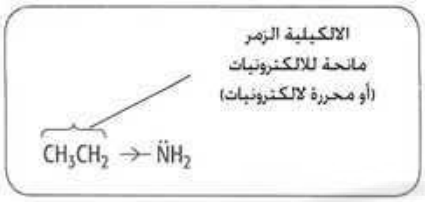
$$CH_3NH_2 + HCl \rightarrow CH_3NH_3^+Cl^-$$

كلوريد ميثل الأمونيوم

تملك الأمونيا و الأمينات قوى أساسية مختلفة .تتوقف قواها الأساسية على قدرتها على منح زوجها الالكتروني الوحيد عند الآزوت لتكوين رابطة مع إيون H^+ .

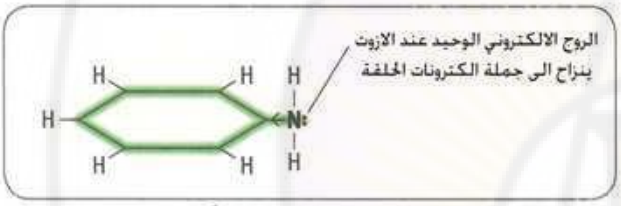
لنأخذ بعين الاعتبار الأمونيا وإيتيل الأمين وأريل الأمين كأمثلة . نجد أن إيتيل الأمين هو الأقوى أساسية بين الأمينات و أما فنيل الأمين فهو اضعفها.

أساسية إيتيل الأمين أقوى من الأمونيا لأن زمرة الايتيل مانحة للالكترونات الشكل (4.22) . فزمرة الإيتيل تدفع بالزوج الكتروني الوحيد عند ذرة الآزوت التي تقدمه بسهولة إلى الايون H^+ مما يجعل إيتيل الأمين أكثر أساسية من الأمونيا التي تملك ثلاث ذرات H مرتبطة إلى ذرة الآزوت .



الشكل 4.22 إيتيل الأمين يعد أساساً أقوى من الأمونيا.

تعد الأمونيا أساساً أقوى من فنيل الأمين لأن المدارات P على ذرة الآزوت في فنيل الأمين تتراكب مع جملة الإرتباط π في الحلقة البنزتينية .يؤدي هذا إلى لا تموضع زوج الالكترونات الوحيد عند الآزوت في فنيل الأمين مع الحلقة البنزينية . وهذا يجعل الزوج الالكتروني الوحيد عند N أقل متاحية لتكوين رابطة تساندية مع إيون H^+ مما هو في الأمونيا (الشكل 5.22) .



الشكل 5.22 فنيل الأمين أساس ضعيف جداً .

اختبر معلوماتك

1 a سمّ المركبات الآتية :

i $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$

ii $(CH_3CH_2CH_2)_2NH$

iii $C_2H_5NH_3^+Cl^-$

b تنبأ ما إذا كان ثنائي إيتيل الأمين أقوى أساسية من إيتيل الأمين علل إجابتك.

تحضير الأمينات

تحضير إيتيل الأمين

1 تعلمت في الفصل 14 , (الصفحة 218) كيف يخضع بروم الإيتان للاستبدال النوكليوفيلي بواسطة الأمونيا لتكوين مزيج من الأمينات . ولكي نحصل على الايتيل أمين (وتلافيا لتكون الأمينات الثانوية والثالثية وأملاح الأمونيوم الرابعية .علينا إستعمال زيادة من الأمونيا :

$$CH_3CH_2Br + NH_3 \rightarrow CH_3CH_2NH_2 + HBr$$

إيتيل الأمين

HBr المتكون والذي يمكن أن يتفاعل مع إيتيل الأمين بنزاح بزيادة من الأمونيا مكوناً NH_4Br. إن الزيادة من الأمونيا تنقص من احتمال تعرض بروم الإيتان لهجوم الإيتيل أمين لأن الإيتيل أمين هو نوكليوفيل أيضاً .

2 تعلمنا أيضا في الفصل 14 (الفقرة ....ص 217) طريقة النتريلات بتفاعل هالوجين الألكان مع إيون CN^- . ولاجراء التفاعل يسخن محلول سيانيد البوتاسيوم KCN في الإيتانول مع هالوجين الألكان تسخيناً مرتداً :

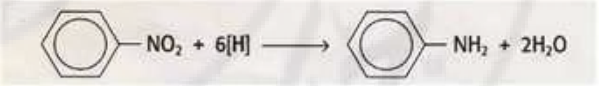
$$CH_3Br + CN^- \rightarrow CH_3CN + Br^-$$

لاحظ أننا بدأنا التفاعل باستخدام بروم الميتان وليس بروم الإيتان حيث تضيف زمرة السيان ذرة كربون إلى زمرة الألكيل (وهذا يعني إطالة السلسلة الكربونية بذرة كربون واحدة) . يمكننا إرجاع (أي إضافة هيدروجين) إيتان نتريل إلى الإيتيل أمين . ويتم التفاعل بإمرار النتريل و غاز الهيدروجين فوق حفاز من النيكل . كما يمكن استعمال الصوديوم و الإيتانول كطريقة بديلة للارجاع .

$$CH_3CN + 4[H] \rightarrow CH_3CH_2NH_2$$
إيتيل الأمين

تحضير فنيل الأمين

يمكن تحضير فنيل الأمين بارجاع نترو البنزين . يجري الارجاع بتسخين نترو البنزين مع القصدير و حمض كلور الماء المركز .



يعزل فنيل الأمين من المزيج التفاعلي بالتقطير بالجرف بالبخار (الشكل 6.22) .



الشكل 5.22 يمرر البخار المتولد في الدورق المستدير القعر من خلال المزيج التفاعل حيث يتقطر فينيل الأمين و يجمع .

اختبر معلوماتك

2 a i أعط الكواشف و الشروط اللازمة لتحضير بوتيل الأمين من بوتان نتريل

ii سمّ بروم الألكان الذي يمكن استخدامه في تحضير بوتان نتريل الوارد في a i.

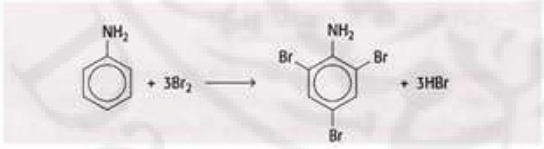
b i أعط اسم أريل الأمين وصيغته البنيوية و المتكون عند تفاعل 2 -نترو الفينول مع القصدير و حمض كلور الماء .

ii ما هو نوع التفاعل الذي يحصل في (b) i ؟

تفاعلات فنيل الأمين

تفاعل فنيل الأمين مع البروم المائي (ماء البروم)

إن تفاعل البروم المائي مع فنيل الأمين يشبه تفاعله مع الفينول (انظر الصفحة 307) حيث يتكون راسب أبيض. يملك الآزوت في زمرة NH_2 في فنيل الأمين زوجاً الكترونياً وحيداً يمكنه اللاتموضع داخل حلقة البنزين بصورة أن جملة الارتباط π تمتد لتشمل الرابطة C-N . الكثافة الإلكترونية في حلقة البنزين تجعلها تستجيب بسرعة لهجوم الالكتروفيلات .تذكر أن المواضع 2و4و6 في حلقة البنزين تزداد فعاليتها عندما ترتبط الحلقة بزمر مانحة للالكترونات مثل $-NH_2$, -OH

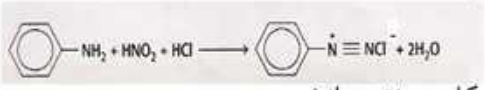


6,4,2- ثلاثي بروم فنيل الأمين

تفاعلات الديأزة و الإزدواج

فنيل الأمين مركب هام في اصطناع الأصبغة . و المرحلة الأولى في التفاعل تجري بين فنيل الأمين وحمض الآزوتي (حمض الآزوت(III) HNO_2 فيتكون ملح الديازونيوم. بما أن حمض الآزوتي غير ثابت لذلك يحضر في أنبوب اختبار ثم يضاف إلى فنيل الأمين فور تحضيره . يحضر حمض الآزوتي بإضافة حمض كلور الماء المدد إلى نتريت الصوديوم (نترات III الصوديوم)

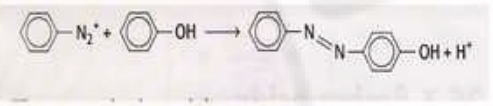
المرحلة الأولى هي الحصول على كلوريد بنزين ديازونيوم:



كلوريد بنزين ديازونيوم

يدعى هذا التفاعل بالديازة .لاحظ أن الشحنة الموجبة في إيون الديازونيوم تقع على ذرة الأزوت ذات الأربع روابط. يجب أن يحفظ المزيج التفاعلي عند درجة حرارة 10 (الدرجة المفضلة هي 0-5). باستخدام حمام جليدي , لأن ملح الديازونيوم غير مستقر ويتفكك بسهولة فوق هذه الدرجة معطياً غاز الازوت N_2 .

أما المرحلة الثانية من هذا التفاعل فهي تفاعل ملح الديازونيوم مع محلول قلوي للفينيول في تفاعل يطلق عليه إسم الأزدواج.



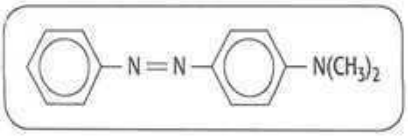
يقوم إيون الديازونيوم المشحون إيجابياً بدور الكتروفيل و يتم الاستبدال في الموضع 4 في حلقة البنزين في الفينول . يتشكل في نهاية التفاعل صباغ برتقالي اللون يطلق عليه إسم صباغ آزو . تمتد جملة الإرتباط π بين الحلقتين البنزينيتين عبر الزمرة -N=N- التي تقوم بدورجسر بين الحلقتين . وهذا يجعل صباغ آزو الناتج وتسميته 4- هيدروكسي فنيل آزوبنزين مستقر جداً (وهي خاصية هامة للصباغ الجيد) .

يتكون صباغ آزو بسرعة عند إضافة الفينول إلى المحلول الحاوي إيون الديازونيوم (الشكل 7.22) .

يمكننا بإضافة مركبات أريلية أخرى إلى الفينول الحصول على طيف واسع من الأصبغة الملونة اللامعة . يظهر (الشكل 8.22) مثلاً جزيئاً لمركب يستعمل كصباغ أصفر .



الشكل 7.22 صباغ آزو (يدعى أيضاً صباغ ديازونيوم) يتشكل من التفاعل بين إيون الديازونيوم و محلول قلوي من الفينول .



الشكل 8.22 جزئ من صباغ آزو أصفر

اختبر معلوماتك

a 3 i أي من المركبين البنزين أم فنيل الأمين يخضع فوراً لهجوم الالكتروفيل؟

علل إجابتك.

ii اكتب المعادلة العامة لتفاعل الفنيل أمين مع زيادة من الالكتروفيل الممثل بالزمر ^+X .

b i لماذا يجب أن يجري تفاعل الفنيل أمين لتحضير إيون الديازونيوم تحت درجة $10^\circ c$.

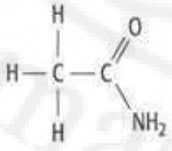
ii أكتب المعادلة المتوازنة التي تبين كيف يتشكل حمض الآزوتي من أجل إجراء التفاعل في (b) i.

iii بين مرحلتي التفاعل الواجب إجراؤهما للحصول على الصباغ الأصفر في الشكل 8.22 بدءاً من الفنيل أمين.

2.22 الأميدات

تحضير الأميد

تمثل الزمرة الأميدية بالصيغة البنيوية $-CONH_2$. تكتب الصيغة البنيوية لإيتان أميد بالشكل CH_3CONH_2 أما الصيغة المنشورة (المفصلة):



إيتان أميد

يمكن الحصول على إيتان أميد بمعالجة كلوريد الإيتانويل بمحلول مركز من الأمونيا.

$$CH_3COCl + NH_3 \rightarrow CH_3CONH_2 + HCl$$

رأينا في الصفحة 387) كيف أن الأمين الأولي تفاعل مع كلوريد الأسيل وأعطى الأميد المستبدل

$$C_3H_7COCl + C_2H_5NH_2 \rightarrow C_3H_7CONHC_2H_5 + HCl$$

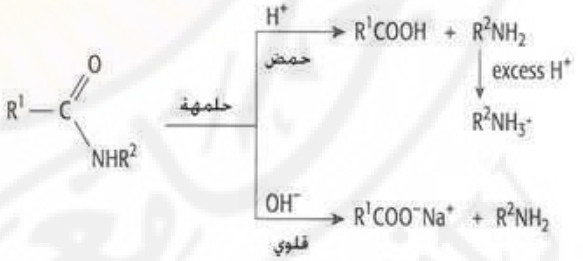
يجري التفاعلان عند درجة حرارة الغرفة وتتحرر سحب من أبخرة كلوريد الهيدروجين فوراً عند إضافة المواد المتفاعلة إلى بعضها بعضاً. إذا وجد في المزيج التفاعلي زيادة من الأمين فإنها تتفاعل مع HCl مشكلة الملح. ففي التفاعل السابق .مثلاً. يشكل الإيتيل أمين كلوريد إيتيل ديازونيوم $C_2H_5NH_3^+Cl^-$

للحقيقة

يستعمل الحرف المائل عند تسمية الأميدات المستبدلة للإشارة إلى الألكيل أو الأريل الذي يرتبط بذرة الآزوت. في الأميد N- إيتيل بوتان أميد $C_3H_7CONHC_2H_5$.مثلاً. حل زمرة الإيتيل (-C_2H_5)محل ذرة H في الزمرة الأميدية. وإذا حلت زمرة إلكيل أو أريل أخرى محل ذرة الهيدروجين الثانية المرتبطة بـN يستعمل في التسمية حرفان من N. ومثال ذلك المركب $C_3H_7CON(C_2H_5)_2$ وتصبح تسميته N,N- ثنائي إيتيل بوتان أميد.

حلمهة الأميدات:

الزمرة CONH- في الأميدات المستبدلة تربط الجزئين الهيدروكربونيين في جزيئاتها ببعضها. يمكن لهذه الرابطة أن تتحطم بالحلمهة بحفز حمضي أو قلوي. وتتم الحلمهة بتسخين الأميد تسخيناً مرتداً مع حمض كلور الماء أو محلول هيدروكسيد الصوديوم.



تكون منتجات حلمهة الأميد المستبدل بالحفاز الحمضي الحمض الكربوكسيلي (R^1COOH) والأمين الأولي (R^2NH_2). يتفاعل الأميد المتكون مع الزيادة من الحمض في وعاء التفاعل معطيا» ملحاً فمع HCl مثلا» يعطي ملح كلوريد الأمونيوم $R^2NH_3^+Cl^-$.

أما مع القلوي (المحلول المائي لهيدروكسيد الصوديوم) فينتج الملح الصوديومي للحمض الكربوكسيلي($R^1COO^-Na^+$) والأمين الأولي (R^2NH_2).

إذا سخنا الأميد غير المستبدل ($RCONH_2$) مع الحمض تسخيناً مرتداً ينتج الحمض الكربوكسيلي الموافق والأمونيا. تتفاعل الأمونيا في المحلول مع زيادة من الحمض فيتكون ملح الأمونيوم.

أما مع القلوي فتكون المنتجات ملح الحمض الكربوكسيلي والأمونيا.

اختبر معلوماتك

4 a أكتب معادلة توضح فيها تكوّن المركبات الآتية باستخدام كلوريد الحمض(كلوريد الأسيل)

i بروبان أميد

ii *N*- إيتيل بروبان أميد

b أكتب معادلة توضح فيها حلمهة:

i البوتان أميد بالتسخين المرتد مع حمض كلور الماء المدد.

ii *N*- إيتيل بوتان أميد بالتسخين المرتد مع محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم.

3.22 الحموض الأمينية

الحموض الأمينية صنف هام من المركبات العضوية تحتوي على زمرة الأمينو(NH_2-) والزمرة الكربوكسيلية (COOH-). نوع واحد من الحموض الأمينية ترتبط فيه الزمرة NH_2- بذرة الكربون المجاورة للزمرة COOH-. الحموض الأمينية 2- أمينو - كربوكسيليك هذه تعد اللبنات البنائية الأساسية في تصنيع البروتينات.

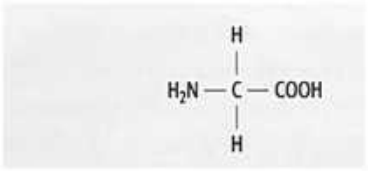
البنية العامة لجزيء الحمض الأميني 2- أمينو كربوكسيليك تظهر في الشكل 9.22



الشكل 9.22 البنية العامة للحمض الأميني

الصيغة البنيوية العامة للحمض الأميني 2- أمينو كربوكسيليك هي $RCH(NH_2)COOH$

الزمرة R جزء من الحمض الأميني وهي تختلف باختلاف الحمض الأميني. وأبسط حمض أميني هو الغليسين وفيه R توافق ذرة H.



الغليسين (حمض امينو ايتانويك)

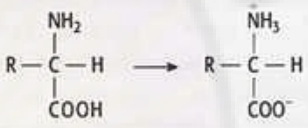
والألانين . حمض2- أمينو بروبانويك. حمض أميني توافق الزمرة R فيه CH_3.

وقد تكون الزمرة R زمرة كربوكسيلية (أي أن الحمض الأميني يحوي زمرة كربوكسيلية أخرى) . أو أن تكونR أساسية (أي يحوي الحمض الأميني زمرة NH_2-أخرى) .

كما يمكن أن تكون R معتدلة (أي تكون ألكيلاً).

تقوم الحموض الأمينية بمعظم تفاعلات الأمينات والحموض الكربوكسيلية. غير أن كل جزيء من الحمض الأميني يمكن أن يتأثر داخلياً لاحتواء الجزيء على زمرة أمينو NH_2- وزمرة كربوكسيلية COOH- (أي يحدث تفاعل داخل الجزيء بين الزمرتين) .

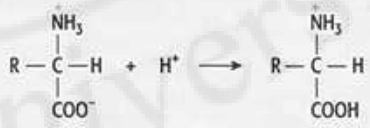
والمعادلة الآتية توضح ذلك:



يدعى هذا الايون زويترايون zwitterion (من الكلمة الألمانية zwi وتعني two) والمصطلح العربي هو (الايون ثنائي القطب) وهو يحمل شحنتين موجبة (NH_3^+) وسالبة(COO^-). إن الطبيعة الإيونية للزويترايونات تعطي الحموض الأمينية قوى تجاذب ما بين جزيئية قوية. والحموض الأمينية مواد صلبة بلورية تنحل بسهولة في الماء.

تحتوي محاليل الحموض الأمينية على زويترايونات تملك كلا الخاصتين الحمضية والأساسية (أي أنها أمفوتيرية أو ثنائية السلوك) ومحاليلها تقاوم التغيرات في pH عند إضافة كميات قليلة من الحمض أو القلوي. والمحاليل التي تبدي مثل هذا السلوك تسمى بالمحاليل الموقية (buffer)(انظر الصفحات من 249 إلى 253)

إذا أضيف حمض . فإن الجزء COO^- - من الزويترايون سيستقبل H^+ معيداً تكوين الزمرة غير المتفارقة $COOH$ - وهذا يترك إيوناً مشحوناً إيجابياً.



أما إذا أضيف القلوي فإن الجزء NH_3^+- من الزويترايون سيقدم بروتونه H^+ إلى إيون الهيدروكسيد معيداً تكوين الزمرة الأمينية NH_2-. وهذا يترك إيوناً مشحوناً سلباً.



اختبر معلوماتك

5 a i ما هي الصيغة البنيوية العامة للحمض الأميني 2- أمينو -كربوكسيليك؟

ii لماذا جميع الحموض الأمينية صلبة عند الدرجة 20°C؟

b i أرسم الصيغة المنشورة للحمض 2- أمينو- كربوكسيليك المسمى السيرين والتي تكون الزمرة R فيه هي - $OH-CH_2$.

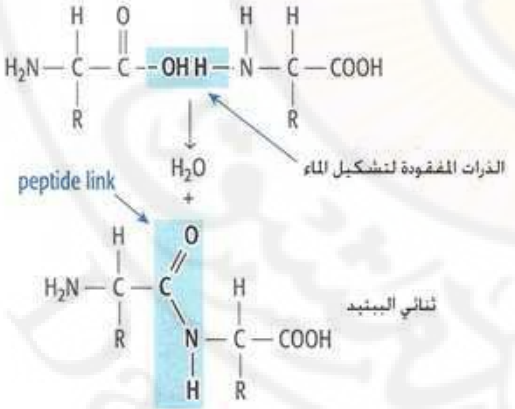
ii أرسم الصيغة المنشورة للايون ثنائي القطب للسيرين

iii أرسم الصيغة المنشورة لايون السيرين الموجود في شروط حمضية.

iv أرسم الصيغة المنشورة لايون السيرين الموجود في شروط قلوية.

4.22 الببتيدات والبروتينات

يمكن لجزيئات الحمض الأميني أن تتفاعل مع بعضها. حيث تتفاعل الزمرةCOOH - من إحد الجزيئات مع الزمرة الأمينية NH_2- من جزيء آخر. عندما يتفاعل حمضان أمينيان مع بعضهما يدعى الجزيء الناتج بثنائي الببتيد.



لاحظ الرابطة الأميدية بين حمضين أمينيين. تدعى الرابطة بين جزيئين من الحمض الأميني بالرابط الببتيدي. يسمى هذا التفاعل **بتفاعل التكاثف** لأن جزيئاً صغيراً وهنا جزيء الماء ينفصل عندما ترتبط الجزيئات المتفاعلة مع بعضها.

يمكنك أن تلاحظ أن ثنائي الببتيد لايزال يحوي زمرة NH_2- من أحد الطرفين وزمرة COOH- من الطرف الآخر. ولذلك يمكن أن يستمر التفاعل مشكلاً سلاسل أطول من الحموض الأمينية. تدعى الجزيئات الأطول بالبولي ببتيدات. أما إذا ازدادت سلسلة الحموض الأمينية المرتبطة ببعضها زيادة كبيرة جداً (عدة آلاف) تتشكل **البروتينات**. والبروتينات وهي بوليمرات طبيعية. وفي الحيوانات والنباتات تحفز الإنزيمات

هذه التفاعلات. تتكون البروتينات بتفاعلات البلمرة بالتكاثف.
وستدرس هذه التفاعلات في الفصل التالي 23 (الصفحة 326) عند دراسة البولي أميدات الاصطناعية مثل النايلون.
تصادف البروتينات في العضلات (الشكل 10.22) والشعر والجلد والدم والأعصاب والأوتار. كما توجد في الإنزيمات والأضداد المناعية والعديد من الهرمونات.



الشكل 10.22
الأنسجة العضلية بروتينات ضخمة يتم بناؤها من الحموض الأمينية في غذائنا.

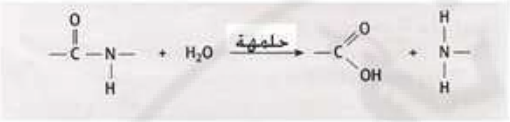
تمثل متعددات الببتيد (البولي ببتيدات) غالباً بسلسلة مؤلفة من مختصرات الحموض الأمينية الداخلة في تركيبها . وكل من هذه المختصرات يرمز له بالحروف الثلاثة الأولى من إسم كل حمض أميني . فيرمز للغليسين مثلا» Gly وللألانين Ala....الخ (الشكل 11.22)



الشكل 11.22 جزء من متتالية الحموض الأمينية لأحد الهرمونات في الخراف
Ser-Tyr-Ser-Met-His-Phe-Arg-Try-Gly-Lys-Pro-Val-Gly-Lys-etc

حلمهة البروتينات:

كما تعلمت في (الصفحة 321) فإن الرابط الببتيدي يمكن أن يتحطم بالحلمهة. يمكن في المخابر تحطيم البولي ببتيدات والبروتينات بتسخينها تسخيناً مرتداً مع الحمض أو القلوي.
والمعادلة الاتية توضح حلمهة الرابط الببتيدي:



عند التسخين المرتد للببتيد بوسط حمضي فإن منتجات الحلمهة تكون الحموض الأمينية الأصلية (حموض 2- أمينو - كربوكسيليك). تتفاعل الزمر الأمينية ($-NH_2$) مع الزيادة من الحمض المعدني في وعاء التفاعل لتعطي أملاحها الأمونيومية.
أما تسخينها تسخيناً مرتداً مع زيادة من القلوي مثل هيدروكسيد الصوديوم المائي فإنها تعطي أملاح الصوديوم للحمض 2- أمينو- كربوكسيليك الأصلية.

للحقيقة

تتشكل البروتينات في الجسم البشري من 20 حمضا» أمينيا» مختلفا» اثنا عشر منها يمكن أن تصنع داخل الجسم البشري بواسطة الإنزيمات . أما الثمانية الباقية فلا تصنع داخل الجسم وتسمى الحموض الأمينية الأساسية ويحصل عليها الإنسان من الأطعمة التي يتناولها

اختبر معلوماتك

6 الزمر R في الحموض 2- أمينو - كربوكسيليك في الألانين والفالين هي $-CH_3$ و $(CH_3)_2\ CH-$ على الترتيب

a أرسم الصيغة المنشورة)المفصلة) لهذين الحمضين الأمينيين.

b أعطِ معادلة تبين فيها تكوّن ثنائي الببتيد من الألانين والفالين.

c ما هي منتجات التفاعل إذا سخنت ثنائي الببتيد الواردّ في b تسخيناً مرتداً مع زيادة من محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم؟

d ماذا نسمي نوع التفاعل الموصوف في c ؟

الخلاصة

- الأمينات الأولية تحتوي على الزمرة $-NH_2$
- يحضر إيتيل الأمين بإرجاع الإيتان نتريل إما بغاز الهيدروجين على حفاز من النيكل. أو بمعالجة بروم الإيتان بزيادة من محلول ساخن للأمونيا في الإيتانول.
- يحضر فنيل الأمين بإرجاع نترو البنزين باستخدام القصدير وحمض كلور الماء المركز.
- تسلك الأمينات مثلها مثل الأمونيا سلوك الأسس لأن الزوج الالكتروني الوحيد عند الآزوت يمكنه أن يستقبل البروتونات(إيونات H^+) بسهولة مشكلاً أملاحاً.
- إيتيل الأمين أساس أقوى من الأمونيوم بسبب وجود زمرة الإيتيل المانحة للإلكترونات (المحررة للإلكترونات) .
- فنيل الأمين أساس أضعف من الأمونيا لأن زوج الالكترونات الحر عند آزوت فنيل الأمين لا يتموضع مع الكترونات حلقة البنزين.
- يتفاعل فنيل الأمين مع حمض الآزوتي (حمض الآزوت (III)) تحت درجة الحرارة 10^0C. مشكلاً ملح كلوريد بنزين الديازونيوم والماء. يدعى هذا التفاعل بالديازة.
- تتفاعل أملاح الديازونيوم مع مركبات عطرية أخرى (مثل الفينول) معطية أصبغة آزو. ويعرف هذا التفاعل بتفاعل الإزدواج. أصبغة الديازونيوم مواد مهمة تجارياً.
- يعود إستقرار أصبغة آزو إلى لا تموضع جملة الالكترونات π والممتدة على حلقتين بنزينيتين.
- يوجد 20 حمضاً أمينياً (2- أمينو _ كربوكسيليك) تتشكل في الطبيعة ولها الصيغة العامة $RCH(NH_2)COOH$ حيث R يمكن أن يكون H أو CH_3 أو أي زمرة عضوية أخرى.
- الزمرة الأمينية في حمض أميني تتفاعل مع الزمرة الحمضية في الحمض نفسه مشكلة إيوناً ثنائي القطب (زويتر إيون) .
- تتفاعل الحموض الأمينية مع كل من الحموض والأسس مشكلة أملاحاً.
- يتفاعل حمضان أمينيان مع بعضهما في تفاعل تكاثف فيرتبطان ببعضهما برابط ببتيدي (أميدي) وبشكلان ثنائي ببتيد وماء. يؤدي تكرار تفاعل التكاثف هذا مراراً إلى تكوين بولي ببتيدات (متعددات الببتيد)
- تتحلمه البروتينات أو متعدد الببتيدات عند تسخينها تسخيناً مرتداً مع حمض قوي مثل $HCl_{(aq)}$ مشكلة حموض 2-أمينو-كربوكسيليك. أما حلمهتها بوجود زيادة من القلوي مثل $NaOH_{(aq)}$ فتؤدي إلى تشكل حموض 2-أمينو-كربوكسيليك.

أسئلة نهاية الفصل:

1. إيتيل الأمين وفنيل الأمين مركبان عضويان آزوتيان. كلاهما أساسي.
   أ. إرسم الصيغة المنشورة لكل منهما بما في ذلك الأزواج الالكترونية الوحيدة .
   ب. أكتب معادلة التفاعل بين أحد هذين المركبين مع حمض ما لتشكيل ملح .
   ج. أي خاصية بنيوية لكل منهما يعزى إليها الخاصية الأساسية؟

2. يمكن تحضير فنيل الأمين باستخدام نتروالبنزن مادة أولية.
   أ. سمّ نوع التفاعل هذا.
   ب. ماهي المواد المتفاعلة التي تقود إلى هذا التغير؟
   ج. أكتب المعادلة المتوازنة لهذا التفاعل. يمكن استعمال(O)أو(H) إذا تطلب الأمر ذلك.

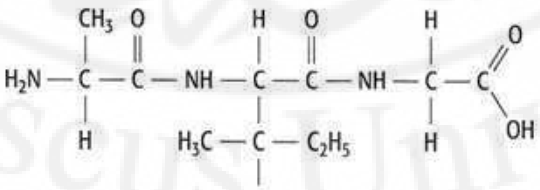
3. يتفاعل فنيل الأمين مع حمض الآزوتي (حمض الآزوت III)) لتكوين ملح الديازونيوم.
   أ. ما هي المواد المتفاعلة التي يمكنك استخدامها لتحضير حمض الآزوتي؟
   ب. ما الشروط الضرورية لهذا التفاعل؟
   ج. أعطِ الصيغة المنشورة لملح الديازونيوم
   د. أكتب المعادلة المتوازنة لهذا التفاعل

4. يتفاعل ملح الديازونيوم المحضر في السؤال 3 مع الفينول معطياً مادة مفيدةX.
   أ. ما هي الشروط الضرورية لإجراء هذا التفاعل
   ب. أكتب الصيغة المنشورة للمركب X .
   ج. أكتب المعادلة المتوازنة لهذا التفاعل
   د. أعط استعمالاً مفيداً للمركبX

5. فيما يلي صيغتا الحمضين الأمينين . الغليسين (Gly) والألانين (Ala):
   الغليسين $H_2N\,CH_2\,COOH$ والألانين $H_2NCH(CH_3)COOH$
   أ. i. أعطِ الأسماء النظامية لكلا الحمضين الأمينيين.
   ii. أكتب الصيغة الهيكلية لهما.
   ب. يمكن للألانين أن يوجد على شكل مصاوغين فراغيين.
   i. أرسم صيغتي هذين المصاوغين الفراغيين.
   ii. إشرح لماذا لا يملك الغليسين مصاوغين فراغيين

6. يعد الغليسين و الألانين ثنائيا السلوك (amphoteric)
   أ. إشرح معنى ثنائي السلوك.
   ب. ما هي الملامح (الخاصيات) البنيوية التي تجعل الغليسين والألانين ثنائيا السلوك؟
   ج. i تشكل الحموض الأمينية إيونات ثنائية القطب (زويترايوانات) . أشرح مستخدماً الغليسين كمثال. اشرح ماذا تعني عبارة إيون ثنائيا القطب.
   ii. إشرح خاصتين فيزيائيتين للحموض الأمينية توضح بهما وجودهما على شكل إيون ثنائي القطب.
   د. أرسم إثنين مختلفتين من ثنائي الببتيد يمكن أن يتكونا عندما يتفاعل الألانين والغلسين مع بعضهما من خلال تفاعل التكاثف

7. تبين الصيغة التالية صيغة ثلاثي ببتيد معين



   أ. i. أكتب الصيغة المنشورة للحموض الأمينية الثلاثة المكونة لثلاثي الببتيد
   ii. أي من هذه الحموض الأمينية الثلاثة يملك مركزين لا انطباقين (كيراليين) ؟
   ب. يمكن لثلاثي الببتيد هذا أن يتفكك إلى حموض أمينية ثلاثة بتسخينه تسخيناً مرتداً مع حمض كلور الماء المائي.
   i. أي رابطة تتحطم في هذا التفاعل؟
   ii. يمكن وصف هذا التفاعل بأنه حلمهة. وضح لماذا.

23 البلمرة

الحصيلة التعليمية

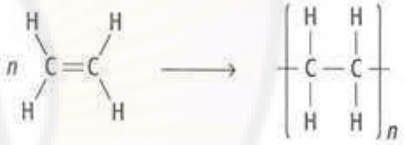
يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- وصف خاصيات البلمرة التكاثفية
  - _ التي تحدث في البوليرات الممثلة بالتيريلين.
  - _ التي تحدث في البوليرات الممثلة بالبيتيدات والبروتينات والنايلون 6 والنايلون 66
- التنبؤ بنوع تفاعل البلمرة من أجل أحادي الحد المعطى أو زوج من أحادي الحد.
- وصف الوحدة المتكررة في البوليمر المتحصل عليها من أحادي الحد المعطى أو من زوج من أحادي الحد.
- استنتاج نوع تفاعل البلمرة الذي ينتج الجزء المعطى من الجزيء البوليميري.
- تحديد هوية أحادي الحد (أو أحاديات الحد) في الجزء المعطى من الجزيء البوليميري.

1-23 أنواع البلمرة

البلمرة بالإضافة

مر معك سابقاً دراسة أحاديات الحد (مونوميرات) والبوليمرات والبلمرة بالإضافة (الفصل 13. الصفحة 209). وقد رأيت كيف يتكون بوليمر متعدد الإيتيلين عندما تتفاعل الآلاف من أحاديات حد الإيتيلين مع بعضها بالبلمرة بالإضافة.



تذكر أن جزء البوليمر الموجود ضمن القوسين يدعى بالوحدة المتكررة:

تتميز البلمرة بالإضافة بـ :

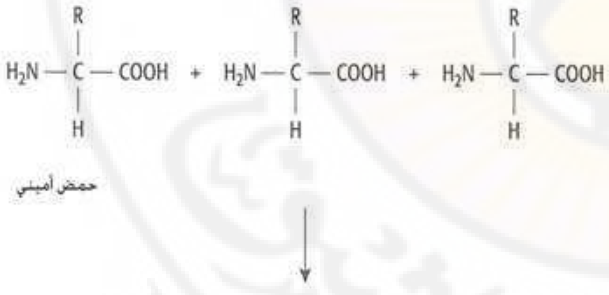
- أحاديات الحد المستخدمة غير مشبعة وتحتوي على رابطة مزدوجة
- البوليمر الناتج هو المنتج الوحيد في التفاعل



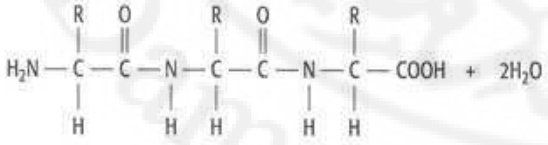
الشكل 23-1 البوليمرات تجعل السلع البلاستيكية شائعة الاستخدام في حياتنا اليومية.

البلمرة بالتكاثف

هو نوع آخر من تفاعلات البلمرة مر ذكره في الفصل 22 (الصفحة 322). تذكر أن الحموض الأمينية تتفاعل مع بعضها بعضاً لتعطي الببتيدات والبروتينات. يدعى هذا التفاعل بتفاعل التكاثف. يمكن النظر إليه كتفاعل إضافة (يربط الجزئيات المتفاعلة ببعضها). يتبعه تفاعل حذف (يتحرر منه جزيء صغير) والتفاعل التالي مثلاً يبين كيف تتفاعل ثلاثة حموض أمينية لتشكل ثلاثي ببتيد



حمض أميني



ثلاثي الببتيد

جزيء البروتين الضخم المتكون بالبلمرة بالتكاثف يمكن أن يحتوي على آلاف من أحاديات حد (مونومرات) من الحموض الأمينية. عندما يرتبط أحادي حد حمض أميني بأحادي حد حمض أميني آخر يتشكل رابط ببتيدي ويتشكل أيضاً جزيء ماء (أنظر الصفحة 322).

- تتميز البلمرة بالتكاثف بمشاركة أحاديات الحد فيها والتي تحوي زمرتين وظيفيتين مختلفتين

قادرتين على التفاعل مع بعضهما بعضاً . وهذه الزمر موجودة على شكلين:

- إما أن تكون الزمرتان المختلفتان موجودتين في الجزيء نفسه كما في الحموض الأمينية. حيث يحتوي كل جزيء أحادي الحد على زمرتين وظيفيتين NH_2- و $COOH^-$.

- أو أن تكون الزمرتان المختلفتان موجودتين في جزيئين مختلفين. فالنايلون 6.6 مثلاً يتشكل من أحاديي حد مختلفين. أحدهما يحوي زمرتين وظيفيتين NH_2^- والثاني يحوي زمرتين وظيفيتين - COOH .

• تؤدي البلمرة بالتكاثف إلى تشكيل جزئيات صغيرة مثل H_2O و HCl.

اختبر معلوماتك

1 a أي من أحاديات الحد الآتية تشكل بوليمرات بالإضافة وأي منها تشكل بوليمرات بالتكاثف ؟

A. $NH_2CH(CH_3)COOH$

B. $CH_2 = CHC_6H_5$

C. $CH_2 = CHCOOH$

D. NH_2CH_2COOH

E. $CH_2CH(OH)COOH$

b أشرح الأسس التي اعتمدت عليها في a.

c. i أكتب معادلة تبين فيها تفاعل البلمرة بين جزئيات البروبن.

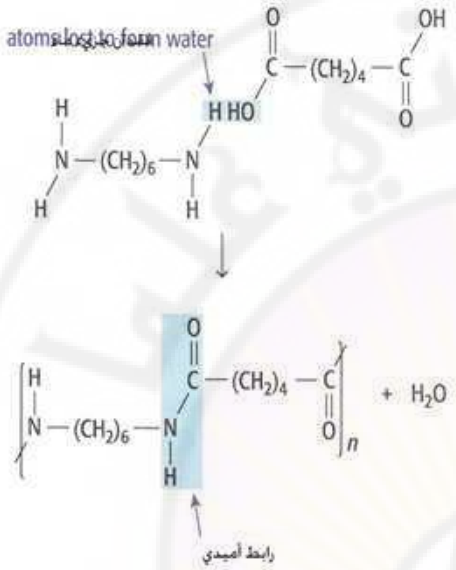
ii أي نوع من تفاعلات البلمرة تظهر في ic ؟

iii ماهي الوحدة المتكررة في متعدد (البروبن) ؟

23-2 البولي أميدات

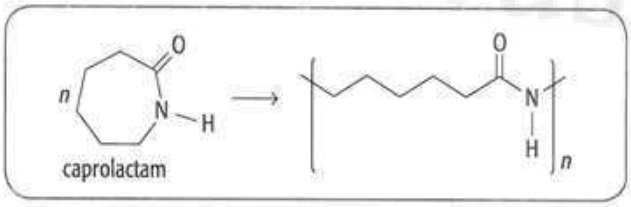
تكون أحاديات الحد في البروتينات مرتبطة ببعضها بواسطة روابط ببتيدية (التي تدعى أيضاً بالروابط الأميدية. أنظر الصفحة 322) . وهذا يعني أن متعددات الببتيد والبروتينات تعد من نوع متعددات الأميد.

قام الكيميائيون في الثمانين سنة الماضية باستعمال البلمرة بالتكاثف في اصطناع متعددات أميد صنعية. فالنايلون مثلاً متعدد الأميد. يمكن تصنيع النايلون من تشكيلة واسعة من أحاديات الحد ولكن جميع أنواع النايلون تصنع بتفاعلات بين زمرة الأمين (NH_2-) والزمرة الكربوكسيلية (-COOH) أو زمرة كلوريد الأسيل (-COCl) ومثال على ذلك يتفاعل 1. 6 - ثنائي أمينو الهكسان مع حمض الهكسان دايويك فيتشكل النايلون 6.6 :



يشير الرقمان 6.6 إلى عدد ذرات الكربون في كل وحدة أحادية الحد. يمكن استعمال ثنائي كلوريد الهكسان دايويل بدلاً من حمض الهكسان دايويك لأنه أكثر فعالية من الحمض نفسه ولكنه أغلى ثمناً . النايلون 6 هو المثال الوحيد على بوليمر نايلوني لا يصنع بتفاعل التكاثف. بل بدءاً من مركب الكابرولاكتام وهو أميد حلقي. عندما يسخن في جو من الآزوت تتحطم الحلقة عند الزمرة الأميدية. السلاسل الناتجة ترتبط ببعضها مشكلة النايلون 6 (الشكل 23-2).

لاحظ أن الكابرولاكتام يتشكل من حمض 6 - أمينوهكسانويك الحاوي على زمرة NH_2 - وزمرة COOH - يقع كل منهما على طرف من الجزيء . تتفاعل الزمرتان مع بعضهما في تفاعل تكاثف ويتحرر من التفاعل جزيء ماء . من السهل أن تلاحظ أن تشكل النايلون 6 هو تفاعل بلمرة بالتكاثف لحمض 6 - أمينو الهكسانويك (وهذا التفاعل يجري وفق التفاعل النموذجي للبلمرة بالتكاثف مشكلاً متعدد الأميد).



الشكل 23-2 النايلون 6 لا يتشكل بالبلمرة بالتكاثف حيث لا يحصل حذف لجزيء صغير يدعى هذا التكاثف بالبلمرة بفتح الحلقة.

أنواع النايلون منخفضة الكثافة تتصف بالقوة والمرونة مما يجعلها مفيدة في صناعة الخيوط المستعملة في صناعة الألبسة. هذه الخاصيات تجعلها أيضاً مثالية في صناعة حبال التسلق (الشكل 3-23).



الشكل 3-23 خلال عملية التصنيع تُضغط عجينة النايلون عبر ثقوب صغيرة مشكلة خيوطاً طويلة (وهذا يسمى بالسحب على البارد). إنها تجعل سلاسل النايلون البوليميرية خطية على طول الخيط. تتشكل الروابط الهيدروجينية بين السلاسل المتجاورة. وهذا يفسر مقاومة الشد العالية والمرونة للخيوط. يعتمد المتسلقون على هذه الخاصيات لانقاص احتمالات السقوط.

للحقيقة

اخترع والاس كاروذر النايلون عام 1935 والاسم ماركة تجارية من شركة كيماويات دوبونت. استعمل النايلون لصناعة المظلات في الحرب العالمية الثانية. كانت المظلات تصنع قبل ذلك من الحرير. غير أن اليابان التي كانت إحدى المزودين الرئيسيين للحرير تورطت في الحرب، مما جعل النايلون بديلاً رخيصاً وأكثر متانة من الحرير.
كان كاروز مصاباً بالاكتئاب مما دفعه للانتحار بابتلاع السيانيد من قارورة كان يحملها طول الوقت.

اختبر معلوماتك

2 توجد أنواع مختلفة من النايلون تمتاز عن بعضها بعدد ذرات الكربون في كل أحادي حد يدخل في بنيتها وتبدأ أولاً بعدد ذرات الكربون في ثنائي الأمين متبوعاً بعدد ذرات الكربون في الحمض ثنائي الكربوكسيليك.

a. أرسم الصيغة الهيكلية لكل أحادي حد يستخدم في اصطناع النايلون 10.6.

b. استخدم الصيغة الهيكلية في a لرسم المعادلة التي تبين البلمرة بالتكاثف لتصنيع النايلون 10.6 من ثنائي الأمين والحمض ثنائي الكربوكسيل.

c. i أرسم الصيغة الهيكلية لأحادي حد بديل للحمض ثنائي الكربوكسيل المرسوم في a لتصنيع النايلون 10.6.

ii ماهو المنتج الآخر لتفاعل البلمرة الذي يستعمل فيه أحادي حد آخر ؟

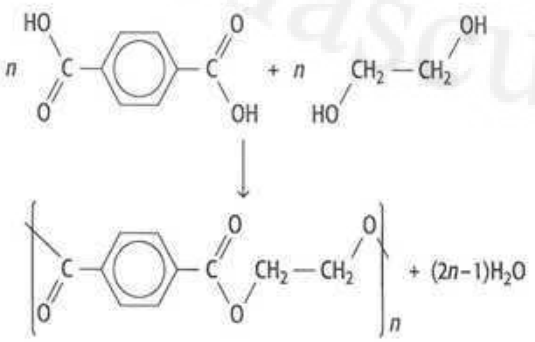
3-23 متعددات الإستر

متعددات الإستر نوع آخر من البوليميرات التكاثفية. وكنت قد تعلمت سابقاً في الفصل 15 (الصفحة 226) أن الاسترات تتكون بتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع الأغوال.

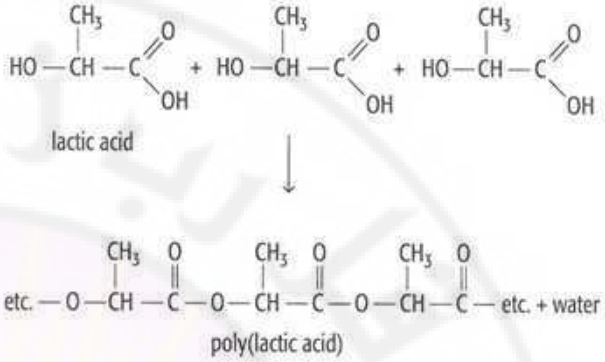
حمض كربوكسيلي + غول ← إستر + ماء

ولذلك يمكن اصطناع متعدد الإسترات بتفاعل الحموض ثنائية الكربوكسيل مع الديولات.

ونذكر على سبيل المثال تفاعل حمض البروبان دايويك مع الإيتان -1 , 2- ديول . أكثر متعددات الاستر شيوعاً التيريلين . يصنع التيريلين من حمض البنزين -1 , 4- ثنائي الكربوكسيليك مع الايتان -1 , 2- ديول . إن الشروط التي يتطلبها التفاعل هي استخدام محفز من أكسيد الأنتيموان (III) عند درجة حرارة 280 تقريباً.



متعدد (حمض اللاكتيك) هو متعدد الإستر وتصنيعه يتم باستعمال أحادي حد وحيد هو حمض اللاكتيك . واسمه النظامي حمض 2- هيدروكسي البروبانويك. وهو يتضمن كلتا الزمرتين الكربوكسيلية والهيدروكسيلية في كل جزيء:



اختبر معلوماتك

3 a أرسم الوحدة المتكررة في متعدد الإستر PLA (أنظر أعلاه).
b أرسم الوحدة المتكررة في التيريلين

للحقيقة

* اخترع التيريلين في الخمسينات من القرن الماضي. واستخدمت خيوطه كأول خيوط مضادة للشحم والاسم الشائع لحمض البنزين -1 . 4- ثنائي الكربوكسيليك هو حمض تيري فتاليك.
* استخدم حمض بنزين -1 . 4- ثنائي الكربوكسيليك في تصنيع بوليمر PET المستعمل في المادة البلاستيكية التي تصنع منها الفوارير القابلة لإعادة التدوير.
* متعدد الإستر PLA الذي يدخل في تركيبه النشاء المستخرج من الحبوب مثل نشاء الذرة يمتاز بقابليته للتدرك الحيوي. ويمكن أن يكون بديلاً عن المواد البلاستيكية التي تعتمد على المشتقات البترولية.

4-23 استنتاجات حول البوليميرات

يمكن في الامتحان الذي تخضع له أن تُعطى عددا من المسائل المختلفة عن البوليمرات لحلها :

1 تنبأ عن نوع تفاعل البلمرة من أجل أحادي حد أو زوج من احاديات الحد المعطاة لك.
2 استنتج الوحدة المتكررة في البوليمر المحضر من أحادي حد أو زوج من أحاديات حد معطاة لك.
3 استنتج نوع البلمرة الذي يُنتج القطعة المعطاة من الجزيء البوليميري.
4 تعرف على أحادي (أو أحاديات) الحد في القطعة المعطاة من الجزيء البوليمري.

التنبؤ عن نوع تفاعل البلمرة من أجل البوليمر (أو البوليمرات) المعطاة

البوليمرات بالإضافة

أحادي الحد الحاوي رابطة مزدوجة C = C يمكنه أن يخضع لتفاعل البلمرة بالإضافة. يمكن تحضير العديد من البوليمرات بالإضافة باستخدام نوع واحد من أحاديات الحد. ومثال ذلك يُحضر متعدد البروين من أحاديات حد البروين. غير أنه يمكن الحصول على البوليمرات المشتركة باستخدام أكثر من نوع من أحاديات الحد غير المشبعة مثل $CH_2=CH_2$ و $CH_2=CHOOH$.

البوليمرات التكاثفية

عند التعرف على أحاديات الحد المستخدمة في البلمرة التكاثفية إبحث عن وجود زمرتين وظيفيتين يمكنها التفاعل معاً مما يؤدي إلى تشكل جزئي صغير. يمكن أن تكون الزمرتان الوظيفيتان في الجزيء نفسه كما في متعدد (حمض اللاكتيك) كما هو ظاهر في الصفحة التالية . أو في نهاية كل من أحاديي الحد المختلفين كما هو موضح في النايلون 6.6 في الصفحة 327. إن الزمر الوظيفية التي تدخل في البلمرة التكاثفية هي عادة :

* الأمينات ($-NH_2$) والحموض الكربوكسيلية (-COOH) التي يتكون منها متعدد الأميد والماء.
* الأمينيات ($-NH_2$) وكلوريدات الأسيل (-COCl) التي يتكون منها متعدد الأميد و HCl .
* الحموض الكربوكسيلية (-COOH) والأغوال (-OH) التي تعطي متعدد الإستر والماء.

استنتاج الوحدة المتكررة للبوليمر من معرفة أحادي (أو أحاديات الحد) المعطاة

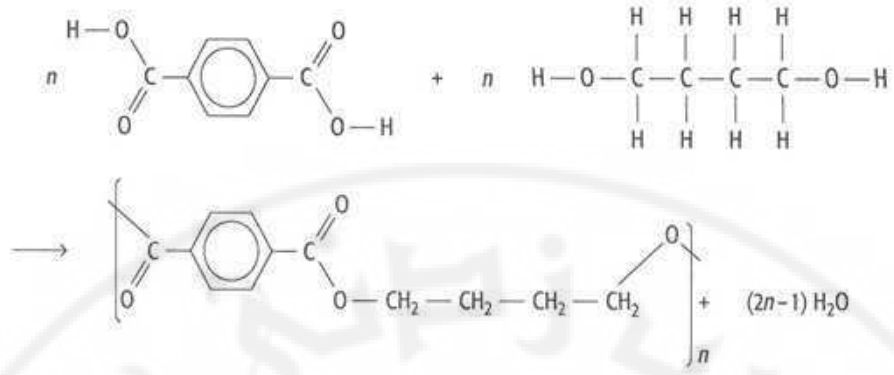
البوليمرات بالإضافة

حوّل الرابطة C=C في البوليمر المدروس إلى رابطة أحادية C-C وبيّن الرابطتين المتصلتين بذرتي الكربون C واللتين تشيران إلى استمرارية السلسلة



البوليمرات التكاثفية

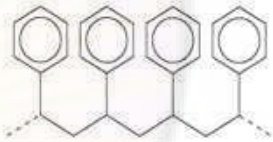
أرسم المنتج المتشكل من أحاديات حد حاوية زمرتين وظيفيتين عندما تتفاعلان مع بعضهما. ثم إحذف الذرات التي يمكنها أن تنفصل عندما أحاديا حد آخران يتفاعلان مع هاتين الزمرتين.



استنتاج نوع تفاعل البلمرة للقسم المعطى من الجزيء البوليمري

البلمرة بالإضافة

تحوي البوليمرات الناتجة من البلمرة بالإضافة وحدات مكررة لا تحوي زمراً وظيفية في سلسلة ذرت الكربون المشكلة للعمود الفقري للبوليمر

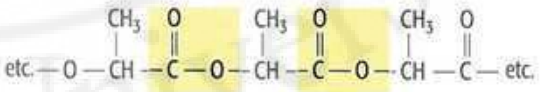


متعدد (فينيل الإيثيلين)

لاحظ أن الزمر الوظيفية يمكن أن تكون موجودة في السلاسل الجانبية مثل زمرة CN^- . بينما يحوي العمود الفقري في البوليمرات المتشكلة بالإضافة سلسلة من ذرات الكربون.

البلمرة بالتكاثف

البوليمرات الناتجة عن تفاعل البلمرة بالتكاثف تحوي الروابط الأميدية (-CONH-)أو الاسترية (-COO-) في العمود الفقري للسلسلة البوليمرية . كما في المثال الآتي :



التعرف على أحادي الحد (أو أحاديات الحد) الموجودة في القسم المعطى من الجزيء البوليمري

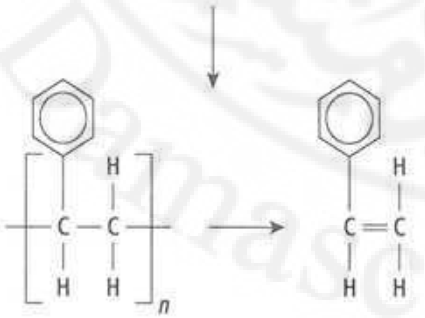
ما سبلي هو امتداد لما مر ذكره أعلاه. فبعد أن قررت هل أن البوليمر تشكل وفق البلمرة بالإضافة أم بالبلمرة بالتكاثف. يمكنك تقسيم السلسلة البوليمرية إلى وحدات متكررة.

البوليمرات بالإضافة

يمكن إدخال رابطة مزدوجة C=C ثانية إلى أحادي حد لبوليمر محضر بالإضافة:



قسم من بوليمير محضر بالإضافة

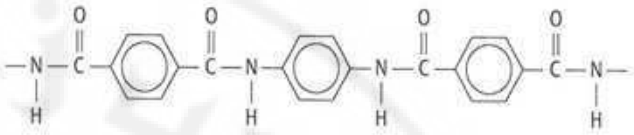


وحدة مكررة

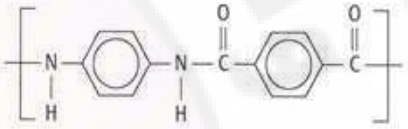
أحادي حد

البلمرة بالتكاثف:

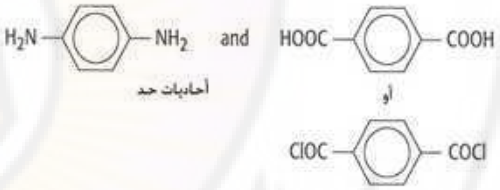
يمكنك التعرف في بوليمر بالتكاثف معطى على الذرات من الجزئيات الصغيرة المنفصلة من تفاعل البلمرة بالتكاثف وإعادتها ثانية إلى الزمر الوظيفية الفعالة في أحاديات الحد.



قسم من بوليمير محضر بالإضافة (كيفلار kevlar)



وحدة متكررة

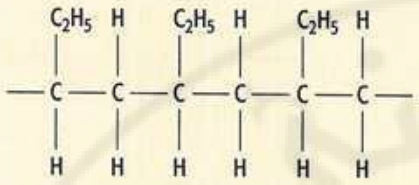


أحاديات حد

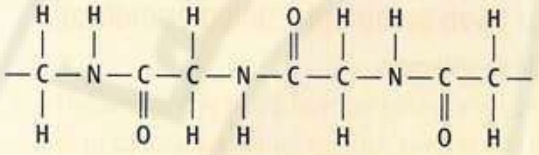
أو

اختبر معلوماتك

4 a سمِّ أحادي الحد المستخدم في اصطناع البوليمر الآتي :



b i ما نوع تفاعل البلمرة الذي يعطي البوليمر الآتي ؟



ii أرسم الصيغة المفصلة لأحادي الحد المستعمل لتصنيع البوليمر الوارد في b i

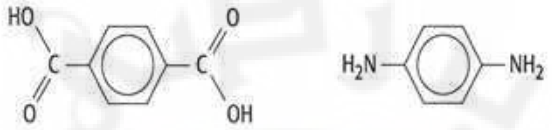
الخلاصة

- البوليمرات جزيئات ضخمة تتألف من عدد كبير من الجزيئات تعرف باحاديات الحد.
- تحدث البلمرة بالإضافة عندما يرتبط أحادي حد غير مشبع مثل أ لكن مع نفسه في تفاعل إضافة. وهكذا فإن (متعدد الإيتن ومتعدد كلور الإيتن ومتعدد فينل الإيتين) كلها بوليمرات بالإضافة.
- البلمرة بالتكاثف تتضمن فقدان جزيء صغير (عادة الماء) في التفاعل بين جزيئين أحاديي الحد. تتشكل متعددات الإستر ومتعددات الأميد بالبلمرة بالتكاثف.
- تتشكل متعددات الأميد بالبلمرة بالتكاثف بين زمرة أمينية وزمرة الحمض الكربوكسيلي . يمكن أن تكون الزمرتان موجودتين في أحادي الحد نفسه أو في أحاديي حد مختلفين. يتكون النايلون 6.6 بالبلمرة بالتكاثف بين 6,1 - ثنائي أمينو الهكسان وحمض الهكسان دايويك. أما النايلون 6 فيتكون بتسخين الكابرولاكتام الذي يتكون من حمض 6-أمينوالهكسانويك ويتشكل البوليمر بتفاعل تكاثف. تشير الأرقام في إسم نايلون معين إلى عدد ذرات الكربون في أحاديات الحد.
- تؤدي البلمرة بالتكاثف بين زمرتي الأمنيو والحمض الكربوكسيلي في الحموض الأمينية إلى تشكل متعدد الببتيد أو البروتين. تدعى الروابط الأميدية في هذه البوليمرات بالروابط الببتيدية .
- يتشكل متعدد الاستر المسمى تيريلين بتفاعل البلمرة بالتكاثف لـ بنزين -1، 4- ثنائي الكربوكسيليك مع الايتان -1 ، 2 - ديول. يتشكل الماء أيضاً في هذا التفاعل.

أسئلة نهاية الفصل :

1. أ. إشرح عبارة البوليمر بالتكاثف

ب. كيفلار (Kevlar) بوليمر تكاثفي يستعمل في تصنيع السترات المضادة للرصاص. وفيما يلي أحاديي حد يمكن استخدامها في تصنيع الكيفلار.



i. إشرح عبارة أحادي الحد

ii. أكتب بنية الكيفلار مبنياً الوحدة المتكررة

iii. مانوع البوليمر التكاثفي للكيفلار

ج. اشرح كيف تتماسك سلاسل الكيفلار مع بعضها لتعطي مثل هذه المادة المتينة

2. أ. متعددات الإستر بوليمرات تكاثفية . أعطِ بنى أحاديي حد يمكن استخدامها لإعطاء متعدد أستر

ب. أعطِ بنية متعدد الأستر المحضر من أحاديي الحد المذكورين في a

3. أ. الغليسين حمض أميني له الصيغة H_2NCH_2COOH

i. سمِّ الغليسين تسمية نظامية

ii. أكتب بنيةِ البوليمر الذي يمكن أن يتشكل من الغليسين مبنياً وحدتين متكررتين على الأقل

iii. سمِّ الرابط بين الوحدات المتكررة.

iv. ما نوع قوى التجاذب المتشكلة بين سلاسل متعدد الغليسين.

ب. حمض 3- هيدروكسي البروبانويك قادر على تشكيل البوليمرات .

i. أكتب بنية حمص 3- هيدروكسي البروبانويك

ii. أعطِ بنية البوليمر المتكون من هذا الحمض مبيناً وحدتين متكررتين على الأقل

iii. سمِّ الرابط الموجود في البوليمر .

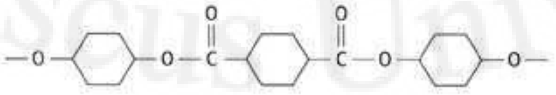
iv. ما نوع قوة التجاذب المتشكلة بين سلاسل متعدد (حمض 3- هيدروكسي البروبانويك) ؟

4. يظهر فيما يلي أقسام بعض البوليمرات . من أجل كل بوليمر :

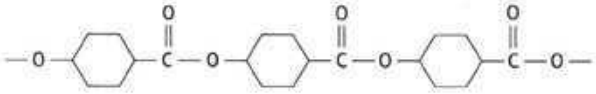
i. عين الوحدة المتكررة

ii. أكتب بنية أحاديات الحد المستخدمة في تشكيل البوليمرات

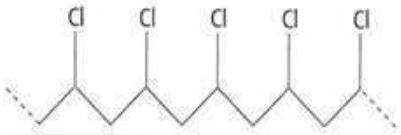
a



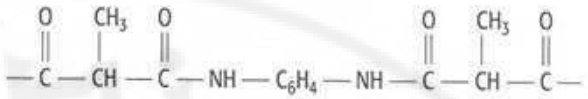
b



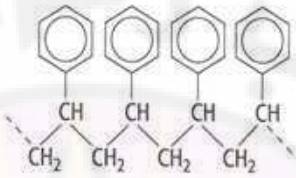
c



d



e



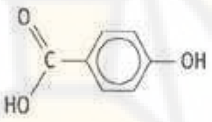
5. 5 أعط بنى البوليمرات المتشكلة من أحاديات الحد الواردة أدناه مبيناً وحدتين مكررتين على الأقل. عين من أجل كل بوليمر مايلي :

i. الوحدة المتكررة .

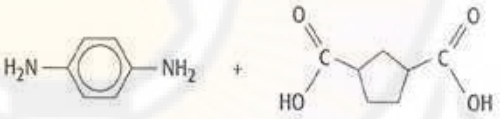
ii. نوع الرابط الموجود

iii. قوة التجاذب بين سلاسل البوليمر

a



b



24 كيمياء الحياة

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- ☐ تذكّر أنّ البروتينات بلمراتٌ متكاثفةٌ تتشكل من موحودات لحموض أمينيّة
- ☐ التعرّف على بنية الحموض الأمينيّة وتوصيفها
- ☐ شرح أهميّة تسلسل الحموض الأمينيّة (البنية الأوليّة) في تعيين خصائص البروتينات
- ☐ التمييز بين البنى الأوليّة والثانويّة والثالثيّة للبروتينات
- ☐ شرح عمليّة تثبيت البنيتين الأوليّة والثانويّة باستعمال الكيمياء التي تعلمتها في مفردات المنهج الدّراسي (الرّابطة الهدروجينيّة، الرّابطة الأيونيّة، قوى فان درفالس).
- ☐ توصيف الخصائص المميزة للحفز الإنزيمي بما في ذلك
- ☐ النّوعيّة (باستعمال النموذج المبسّط للقفل والمفتاح) ومفهوم التثبيط التّنافسي
- ☐ مصونيّة البنية وعلاقتها بالتدرّك والتّثبيط اللا تنافسيّ
- ☐ استعمال الكيمياء الأساسيّة لبيان كيفيّة تأثر الجزيئات الصغيرة مع البروتينات وكيف يمكن تعديل بنى النظم البيولوجيّة ووظائفها، مثلاً:
  - _ مثبطات الإنزيم أو تميمات العوامل
  - _ تعطيل التأثرات البروتينيّة-البروتينيّة
  - _ حصر قنوات الأيونات
- ☐ توصيف البنيّة الحلزونيّة ثنائيّة الطاق بدلالة الهيكل السّكّري-الفسفاتي والأسس المتّصلة.
- ☐ توضيح أهميّة الرّابطة الهدروجينيّة في ازدواج الأسس في الدنا DNA وعلاقتها بتناسخ/انتساخ المعلومات الوراثيّة.
- ☐ توصيف إجمالي للكيفيّة التي يرمّز بها الدنا DNA تسلسل الحموض الأمينيّة للبروتينات بالعلاقة مع الرنا المرسال mRNA والرّنا النّاقل tRNA و الرّيباسات (الرّيبوسومات) في النّسخ والتّرجمة
- ☐ شرح كيمياء حدوث طفرة في الـ DNA بناء على البيانات المتوفرة.
- ☐ مناقشة الأساس الجيني للأمراض (مثلاً فقر الدّم المنجلي) بدلالة بنية البروتين ووظيفته المتبدلتين
- ☐ شرح كيف يمكن أن تنجم بنية و/أو وظيفة جديدة نتيجةً لتعديلات تطرأ على البنية الأولية للبروتين/الإنزيم
- ☐ تلخيص كيفيّة تزويد الخليّة بالطّاقة بدلالة حلمهة الـ ATP إلى ADP + Pi
- ☐ فهم السبب وراء كون بعض المعادن أساسيّة للحياة وإبداء المقدرة على توضيح الكيمياء المتضمّنة وفهمها، مثلاً: الحديد في خضاب الدّم، والصّوديوم والبوتاسيوم في نقل السيّالات العصبيّة، والزنك كتميم إنزيمي.
- ☐ التعرّف على حقيقة أن بعض المعادن الثقيلة سامة، ومناقشة المشاكل المرافقة للمعادن الثقيلة (مثلاً الزئبق) في البيئة لدى دخولها سلسلة الغذاء وذلك باستعمال مصطلحات كيميائيّة.

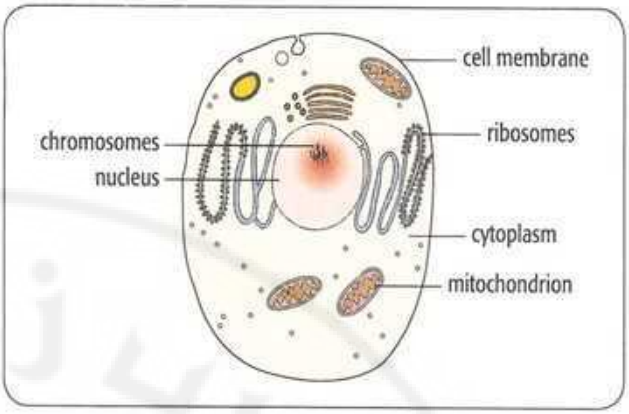
1-24 مقدّمة

تشترك العديد من الخلايا الحيوانيّة في بنية أساسيّة متشابهة. يبيّن الشّكل 2-24 المعالم العامة للخلية الحيوانيّة. لكلّ جزءٍ من الخليّة عملٌ محدد.

- **الغشاء الخلوي**: يتحكم بعبور الأيونات والجزيئات والماء إلى داخل الخليّة وخارجها. كذلك فالنواة والمتقدرات (الميتوكوندريا) محاطةٌ بأغشية.
- **الهيولى**: تحدث ها هنا العديد من التفاعلات المحفوزة بالإنزيمات.
- **المتقدرات**: وهي مقرّ العديد من تفاعلات ريدوكس redox (أكسدة وإرجاع) التي تحدث في التنفس. تُصنّع هنا الجزيئة النّاقلة للطاقة (انظر الصفحة 359).
- **النواة**: تحوي المادة الوراثيّة، DNA.
- **الريباسات (الريبوسومات)**: وهي بنى موجودة في الهيولى تُعَدّ مواضع اصطناع البروتينات.



الشكل 1.24 الخلايا الحيوانيّة بنى معقدة تحوي نواة وهيولى ومتقدرات وريبوسومات.



الشكل 2.24 البنية الأساسيّة لخلية حيوانيّة

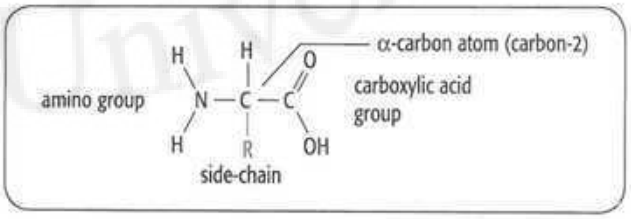
يدعى تسلسل التفاعلات الكيميائيّة المترابطة التي تحدث في الخليّة بـ **الاستقلاب**. وتسمى المواد الكيميائيّة المتضمّنة في هذه التفاعلات المتسلسلة بـ المستقلبات.

2.24 إعادة التعريف بالحموض الأمينيّة والبروتينات

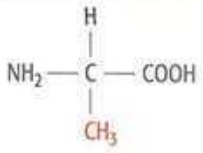
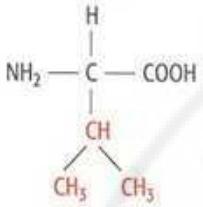
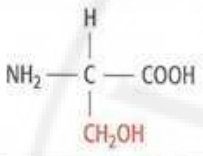
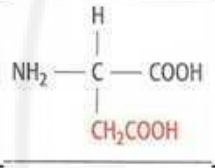
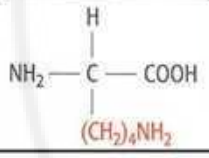
بنية الحموض الأمينية

في فصلٍ 22 الصفحة 321، قمت بدراسة كيمياء الحموض الأمينيّة. الحموض الأمينيّة الموجودة في البروتينات هي حموض أمينيّة من النّمط α- (الشّكل 3.24). يمكن كتابة أسماء الحموض الأمينيّة بشكل مختزل يشتمل على ثلاثة أحرف. مثلاً Ala يرمّز لـ الألانين alanine، Tyr هو تربتوفان. أمّا Gln فهو الغلوتامين. البرولين (Pro) مختلفٌ عن باقي الحموض الأمينيّة فهو حمضٌ أمينيٌّ ثانويٌّ.

تمتاز الحموض الأمينيّة العشرون التي تستعملها الخلايا لبناء البروتينات بسلاسلها الجانبيّة (المجموعات R). يمكن تصنيف السلاسل الجانبيّة إلى لا قطبيّة أو قطبيّة، أو حسب الشّحنة الكهربائيّة (على أنّها حامضيّة أو قلويّة). يبيّن الجدول 1.24 بعض الأمثلة.



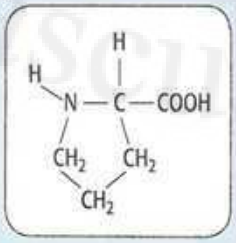
الشكل 3.42 البنية العامة لحمضٍ أمينيٍّ تبرز معالمه المفتاحيّة.

البنية	مثال	نمط السلسلة الجانبية
	ألانين (Ala)	لا قطبية
	فالين (Val)	
	سيرين (Ser)	قطبية
	حمض الأسبارتيك (Asp)	مشحونة كهربائيّاً (حامضيّة أو قلوية)
	الليزين (Lys)	

الجدول 1.24 أمثلةٌ عن الأصناف الثلاثة المختلفة للسلاسل الجانبيّة (باللون الأحمر) في الحموض الأمينيّة الموجودة في البروتينات.

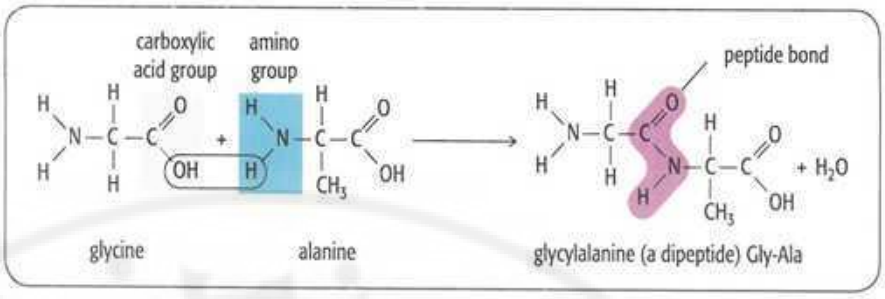
للحقيقة

البرولين (الشّكل 4.24). أحد الحموض الأمينيّة الموجودة في البروتينات. هو حمضٌ أمينيٌّ ثانوي. سلسلته الجانبيّة الحلقيّة مرتبطة بكلٍّ من ذرتي النتروجين وذرة الكربون a لمجموعة الأمين. هو على وجه الدّقة حمض أمينيّ.



الشكل 4.24 بنية البرولين

يلعب البرولين دوراً مهمّاً في بنية البروتينات. يوجد عادةً في الثنيات الرابطة لأجزاء الصحيفة المطويّة β والحلزونات α للبروتينات (انظر الصفحة 338).



الشكل 5.28 تشكيل ثنائي ببتيد Gly-Ala

الحموض الأمينيّة ثنائيّة السلوك- أيّ أنّها تبدي خصائص حمضيّة وقلويّة في الآن ذاته. وذلك حسب الشّروط. يقارب الأسّ الهدروجينيّ (pH) للعديد من نسج الجسم الـ 7. وفي هذا الأسّ الهدروجينيّ تكون كلتا المجموعتين الأمينيّة NH2- والكاربوكسيليّة COOH- متأينتين. ولهذا. في درجة أسّ هدروجينيّ قدرها 7 يوجد أيّ حمض أميني. مثل الغلبسين مثلاً. في حالةٍ مشحونة تكون فيها الشّحنات الإيجابيّة والسّلبيّة متوازنةً فيما بينها.

$^{+}NH3CH2COO^{-}$

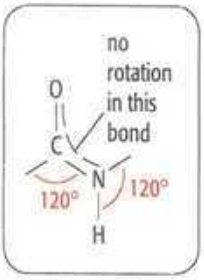
- في شروط حمضيّة تصبح الحموض الأمينيّة إيجابيّة الشحنة
- في شروط قلوية تغدو الحموض الأمينيّة سلبيّة الشحنة

البروتينات بلمرات تكاثفية

كنت قد تعلمت سابقاً بأنّ مجموعة الـ NH_2- لحمضٍ أمينيٍّ ما يمكن لها أن تتفاعل مع COOH- لحمضٍ أمينيٍّ آخر لتشكّل ثنائي ببتيد بتفاعل تكاثف. تسمّى الرابطة المتشكلة بالرابطة الببتيديّة (رابط أميدي). يبيّن الشكل 5.24 تشكّل ثنائي ببتيد بدءاً من الغلبسين والألانين.

يمكن لحموضٍ أمينيّة إضافيّة أن تتفاعل لتشكّل ثلاثي ببتيد. رباعي ببتيد. وهكذا. وبالمحصلة. يتشكّل متعدد ببتيد حاوٍ على روابط ببتيديّة كثيرة. تقع الذّرات الأربع جميعها في رابطة الببتيد في المستوي ذاته. بحيث تكون زوايا الروابط جميعها تقارب الـ 120 درجة. (الشّكل 6.24). ليس هناك دوران حول الرّابط C-N في المجموعة الببتيديّة.

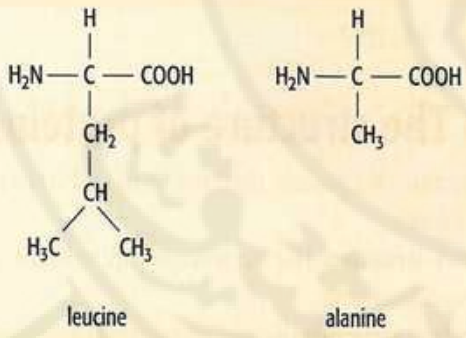
تأكّد من قدرتك على اجتياز أسئلة اختبار المعارف والمعلومات قبل متابعتك لهذا الفصل من الكتاب. يمكنك العودة إلى الفصل 26 الصفحة 321 إن احتجت لبعض المساعدة.



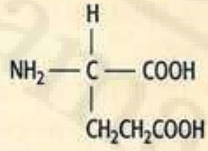
الشكل 6.24 بنية الرابطة الببتيدية.

اختبر معلوماتك

1. a. سمِّ المجموعتين الوظيفيتين الموجودتين في جميع الحموض الأمينيّة واذكر صيغتيهما.
   b. أيّ من الحموض الأمينيّة العشرين التي توجد في البروتينات هو حمض أمينيّ ثانويٌّ وما الذي يميّز بنيته؟
   c. سمِّ مثالٍ عن كلٍّ من أنماط الحموض الأمينيّة التّالية:
      i. حمض أميني ذو سلسلة جانبيّة لاقطبيّة
      ii. حمض أمينيّ ذو مجموعة COOH- في سلسلته الجانبيّة
   d. ارسم صيغة ثنائي الببتيد لوسيل-ألانين leucyl-alanine (Leu-Ala) باستعمال الصيغ التّالية:



   e. صيغة حمض الغلوتاميك هي:



قم برسم الصيغة البنيويّة للشحنة المتشكلة عندما يذوب حمض الغلوتاميك في قلوي.

يمكن لسلسة متعدد ببتيد أن تكتنف 50 إلى 2000 حمضٍ أمينيّ. تدعى وحدة الحمض الأمينيّ ضمن سلسلة متعدد ببتيد بـ ثمالة حمضٍ أميني. فمنا برسم تسلسل الحموض الأمينيّة

البروتين(ات)	الوظيفة	مكان وجوده (ا)
ميوسن/أكتين	تقلّص العضلات	نسيج العضلة
ببسين	إنزم هاضم	المعدة
كولاجين	بروتين بنيوي	الجلد/الوتر
إنسولين	هرمون	الدّم
هيموغلوبين/ خضاب	ناقلٌ للأكسجين	خلايا الدّم الحمر
الغلوبلينات المناعيّة	أضداد	مصورة الدّم (البلاسما)

الجدول 2.24 بعض البروتينات المهمّة

في متعدد ببتيد بدءاً من النهاية ذات المجموعة الأمينيّة الحرّة (النهاية الأمينيّة N-terminal).

$$NH_2\text{-}\square\text{-}CONH\text{-}\ldots\text{-}\square\text{-}CONH\text{-}\square\text{-}COOH$$

يمكن للبروتينات أن تحتوي سلسلة متعدد ببتيد واحدة أو أكثر. وإليك بعض الحقائق المهمّة حول البروتينات:

- تتشكّل البروتينات بعملية بلمرة تكاثفيّة
- سلسلة متعدد الببتيد في البروتينات غير متشعبة
- لكلّ سلسلة متعدد ببتيد تسلسلٌ فريدٌ من الحموض الأمينيّة
- يحدّد DNA تسلسل الحموض الأمينيّة (الصفحة 354)
- لكلّ بروتين وظيفة حيويّة/بيولوجيّة محدّدة.
- أسماء بعض البروتينات المهمّة ووظائفها مبيّنة في الجدول 2.24.

3.24 بنية البروتينات

توصف بنية جزيئة بروتين ما وفق ثلاثة أقسام أو مستويات.

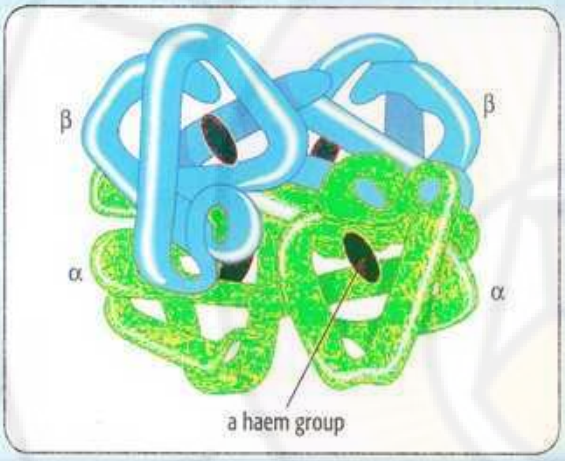
- **البنية الأولية**: وهي تسلسل الحموض الأمينيّة في سلسلة متعدّد الببتيد.
- **البنية الثانوية**: ترتيب بنيوي نظاميّ مستقرٌ/مثبّتٌ بارتباط هدروجيني بين مجموعة الـ -NH لرابطة ببتيد ما مع مجموعة CO^- لرابطة ببتيدٍ آخر.
- **البنية الثالثية**: وهي الطيّ الإضافي لسلسة متعدّد الببتيد في شكلٍ ثلاثيّ الأبعاد. تثبّت هذا الشّكل ثلاثي الأبعاد قوى جاذبة وروابط بين السلاسل الجانبيّة في الحموض الأمينيّة (المجموعات R).

لكلّ بروتين وظيفته الخاصّة الفريدة وذلك لأنّ لكلّ بروتين شكله ثلاثيّ الأبعاد الفريد والخاصّ به.

للحقيقة

يسمى المستوى الرّابع لبنية البروتينات بالبنية الرّابعيّة quaternary structure. تبدي مثل هذه البنية بروتينات لها سلسلتان متعددتا ببتيد منفصلتان أو أكثر. ويقال بأنّ لبروتين ما بنيّة رابعيّة إذا كان مؤلّفاً من سلسلتي متعدد ببتيد منفصلتين أو أكثر. وتعرف هذه السلاسل بالوحيدات/الوحدات الفرعيّة. هذه الوحيدات/الوحدات الفرعيّة (والتي يمكن أن تكون متماثلة أو مختلفة) تتآثر عبر روابط ضعيفة. السطوح بين الوحدات الفرعيّة مهمّةٌ في كثير من الأحيان. مثلاً في الهيموغلوبين. يساعد السطح بين الوحيدات في نقل معلومات تتيح للأكسجين الارتباط بكلّ وحيدة في الوقت ذاته.

لكلّ بروتين بنى أوليّة وثانويّة وثالثيّة. غير أنّ أقليّة من البروتينات تملك إضافةً لذلك بنية رابعيّة.



الشكل 7.24 هناك أربع سلاسل متعددات ببتيد في جزيئة الخضاب/ الهيموغلوبين. بإجماليّ 574 حمضاً أمينيّاً. لكلّ سلسلةٍ مجموعة هيم (موضحة بشكل نقاطٍ حمر) بإمكانها الاتّحاد مع الأكسجين.

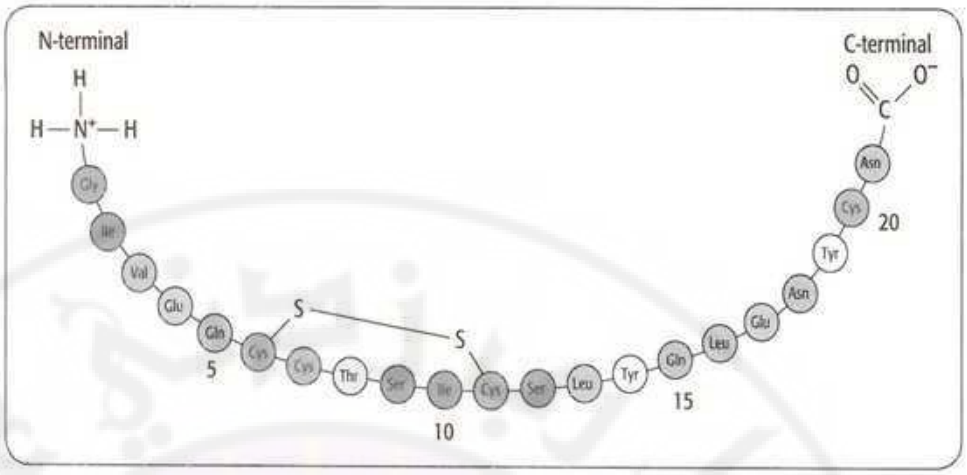
البنية الأولية

البنية الأوّليّة هي الترتيب الذي ترتبط الحموض الأمينيّة وفقه ببعضها البعض. يعرض الشّكل 8.24 البنية الأوليّة لواحدة من سلسلتي متعدد ببتيد الإنسولين.

البنية الأوّليّة لبروتين:

- تكتب بحيث ترقم الحموض الأمينيّة بدءاً من النهاية الأمينيّة
- تعيّن الطريقة التي سيتمكن البروتين من الطّيّ بموجبها ليشكّل بنيتيه الثانوية والثالثيّة
- تصان بروابط تشاركيّة. توجد هذه الرّوابط ضمن ثمالات الحموض الأمينيّة. وبين الثمالات كروابط ببتيديّة.

(في الشّكل 8.24 هناك روابط -S-S- (جسور ثنائيّة الكبريت disulfide bridges) بين ثمالتي حمضين أمينيين. تساعد هذه الرّوابط في الحفاظ على البنية الثالثيّة).



الشكل 8.24 التسلسل الأوّلي للسلسلة A من الإنسولين. متعدد ببتيد قصير من 21 حمضاً أمينيّاً.

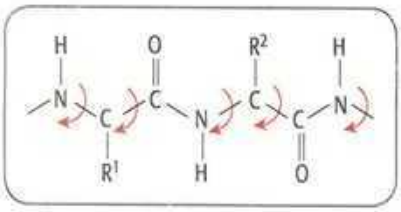
البنية الثانوية

تعبّر البنية الثانوية عن مناطق من سلسلة متعدد الببتيد ذات ترتيب معيّن لثمالات الحموض الأمينيّة. تتثبّت البنية الثّانويّة بروابط هدروجينيّة بين مجموعة NH- لإحدى الروابط الببتيديّة ومجموعة CO- لرابطة ببتيديّة أخرى. ولا دور فيها للسلاسل الجانبيّة للحموض الأمينيّة. هناك نمطان للبنية الثانوية هما:

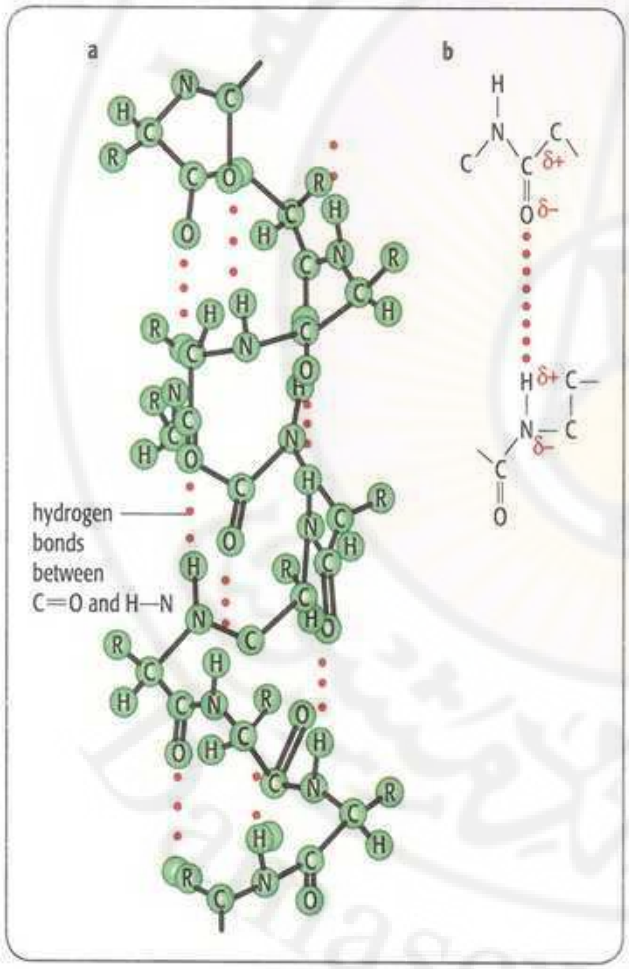
1. الحلزون α (الحلزون ألفا)
2. الصحيفة المطوية β.

الحلزون α The a helix

لكلّ سلسلة متعدد ببتيد عمودٌ فقريّ قوامه من الذّرات (-C-C-N-C-C-N-) يسير بموازاة السلسلة. بعض النّقاط على السلسلة مرنةٌ وتتيح دوراناً حرّاً حول الرّوابط (الشّكل 9.24). في الحلزون a ينفتل العمود الفقريّ ملتفاً حلزونيّاً ليكوّن بنية تشبه العصا. تقوم جميع مجموعات NH- و CO- لكلّ رابطةٍ ببتيديّة بتشكيل روابط هدروجينيّة. تمتد الروابط الهدروجينيّة بصورة موازيةٍ للمحور الطّولاني للحلزون بحيث تشكّل كلّ مجموعة NH رابطاً ضعيفاً بين-جزيئي مع مجموعة CO تبعد عنها أربع ثمالاتٍ من حموض أمينيّة تاليّة ضمن العمود الفقريّ (الشّكل 10.24). يثّبت العدد الضخم من الرّوابط الهدروجينيّة في الاتجاه ذاته البنية. تبرز/تنتأ السلاسل الجانبيّة لثمالات الحموض الأمينيّة نحو خارج الحلزون.



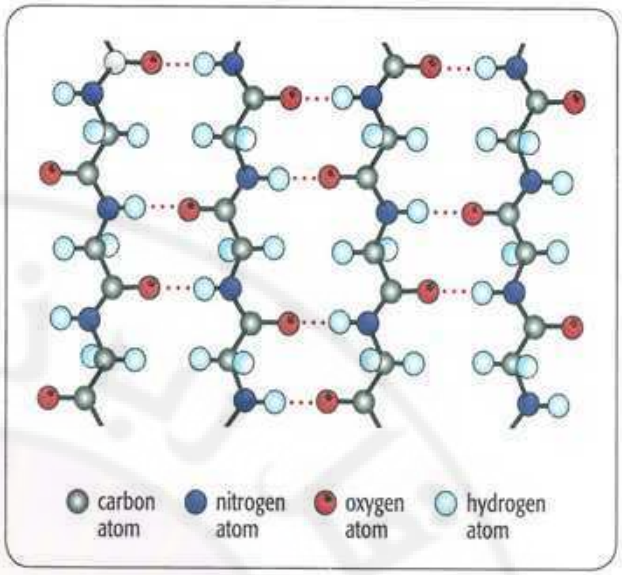
الشكل 9.24 هناك دورانٌ حرٌّ حول الرّوابط في كلا جانبي مجموعة الببتيد. تمثّل R^1 و R^2 السلاسل الجانبيّة للحموض الأمينيّة.



الشكل 10.24 a حلزون α. β وصف مفصّل لرابطة هدروجينيّة في الحلزون α

الصحيفة المطوية β

في الصحيفة المطوية β، تتشكّل روابط هدروجينيّة بين مجموعات -NH و-CO في سلاسل متعددات الببتيد المختلفة أو في مناطق مختلفة من سلسلة متعدد الببتيد ذاتها. يبيّن الشّكل 11.24 الصحيفة المطوية β في بروتين هيكلي هو الحرير حيث تتشكّل بنية شبيهة بصحيفة مسطّحة.



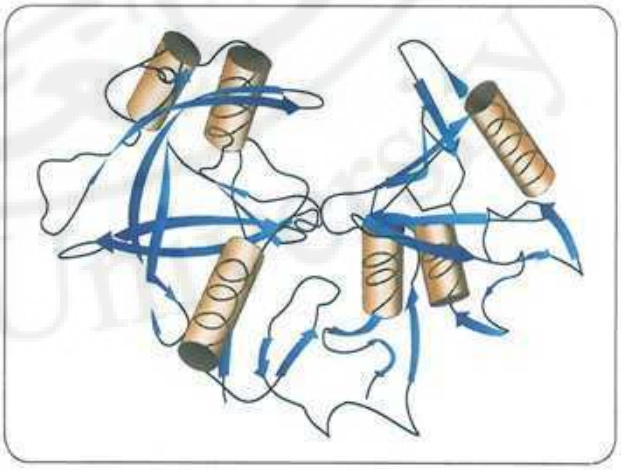
الشكل 11.24 الصحيفة المطوية b في الحرير. وفيه تتشكّل الروابط الهدروجينيّة بين سلاسل متعدد الببتيد المنفصلة.

يمكن للبروتينات أن تمتلك مزيجاً من البنى الثانوية

تصادف مناطق من البنية الثانوية النظاميّة في العديد من البروتينات. يظهر الشّكل 12.24 تمثيلاً بيانيّاً مرسوماً بالحاسوب لـ للببسينpepsin . وهو إنزيم هاضم يوجد في المعدة. تملك بنية الببسين:

- مناطق من حلزون α (ممثلةً بالعصيّ الأسطوانيّة).
- مناطق من الصحيفة المطوية β (ممثلةً بالأسهم).

وبين مناطق البنى الثّانوية توجد ثنيات (لفّات b) ومناطق ملتفّة عشوائيّاً كما هو واضح.



الشكل 12.24 نموذج لشكلٍ حاسوبي يمثّل بنية الببسين

للحقيقة

هناك نمطٌ ثالثٌ للبنية الثّانويّة في الكولاجين (وهو بروتينٌ بنيويٌّ مهمّ موجود في الجلد والعظام والشّعر.. إلخ). يتألف الكولاجين من حلزون ثلاثي الطاق. ويشكّل الغليسين ما يقارب ثلث ثمالات الحموض الأمينيّة في كلّ طاق. وهناك أيضاً كميّةٌ معتبرة من البرولين.

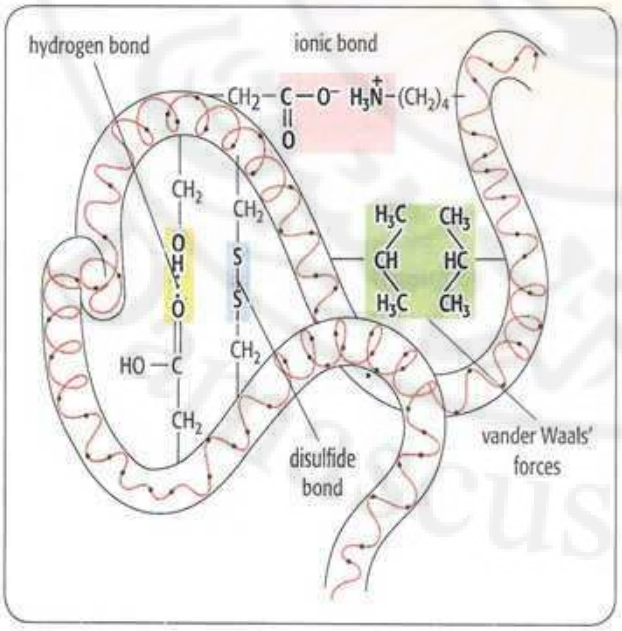
البنية الثالثية

تكتنف البنية الثّالثيّة طيّاً إضافيّاً لسلسلة متعدد الببتيد. يتثبّت الشّكل المعقد ثلاثيّ الأبعاد:

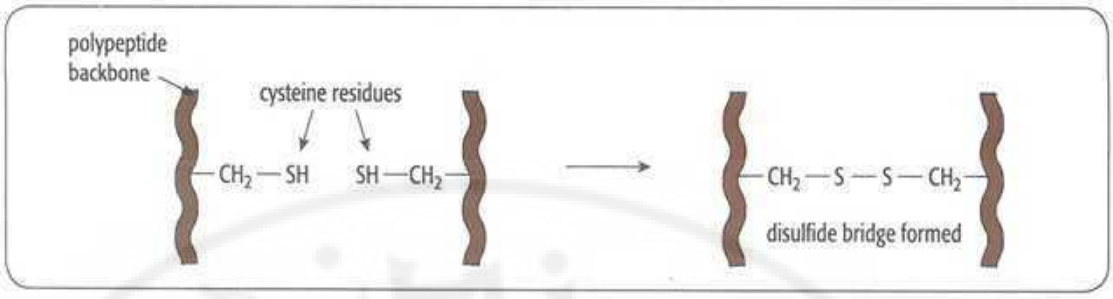
- بجسور ثنائيّة الكبريت -وهي روابط تشاركيّة من (-S-S-)
- بقوى فان درفالس الضعيفة
- بروابط هدروجينيّة ضعيفة نسبيّاً
- بروابط أيونيّة (جسور ملحيّة)

توجد الجسور ثنائيّة السّلفيد عادةً في البروتينات التي تقوم بوظائفها خارج خلايا الجسم: مثلاً الإنزيمات الهاضمة. تتكوّن الرابطة بأكسدة ثمالتي سيستئين.

يمكن للجسور ثنائيّة السّلفيد أن تتشكّل ضمن سلسلة متعدد الببتيد ذاتها أو بين سلاسل متعددات ببتيد مختلفة. تساعد الجسور ثنائيّة السّلفيد في الحفاظ على البنية الثالثيّة وذلك بـ «قفل» سلاسل متعددات الببتيد في موضعها الصحيح.



الشكل 13.24 مخطط بياني يوضح طبيعة التأثرات المسؤولة عن البنية الثالثيّة للبروتين. الحجم مبالغٌ فيه في تمثيل القوى والرّوابط المثبّتة للبنية الثّالثيّة.



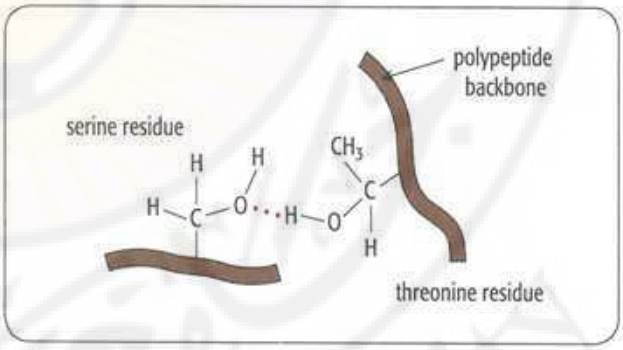
الشكل 14.24 تشكّل جسرٍ ثنائي سلفيد بين ثمالتي سيستئين.

تتشكّل القوى الثنائيّة القطب المحرّضة بثنائي قطب (قوى فان درفالس) عندما تتقارب ثمالات حموض أمينيّة لا قطبيّة من بعضها البعض. تكون نسبةٌ كبيرةٌ من ثمالات الحموض الأمينيّة لا قطبيّة في «مركز» العديد من البروتينات. وبالتّالي، وعلى الرّغم من ضعف قوى فاندر فالس، فإنّ ثبات البنية الثالثيّة التي تُعزى إلى قوى فان درفالس الكليّة يمكن أن تكون ذات أهميّة.

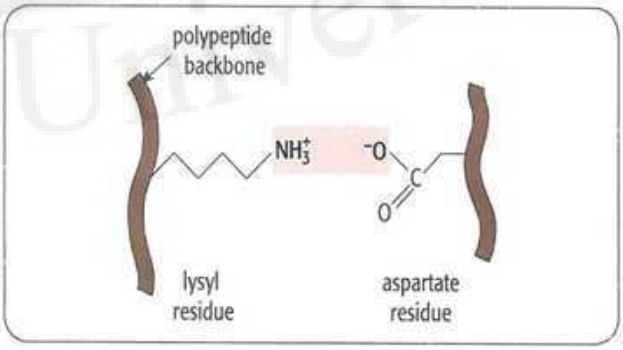
تتشكّل الرّوابط الهدروجينيّة بين سلاسل جانبيّة قطبيّة تملك ذرات هدروجين متصلةٍ بذرّات عالية الكهرسّلبيّة من النتروجين أو الأكسجين. يبيّن الشّكل 15.24 روابط هدروجينيّة متشكّلة بين ثمالتي السيرين والثريونين.

تتشكّل الروابط الأيونيّة بين سلاسل جانبيّة حامضيّة متأينة وسلاسل جانبيّة قلويّة متأينة. يظهر الشّكل 16.24 الرّوابط الأيونيّة التي تتشكّل بين السلسلة الجانبيّة للأسبارتات المشحونة سلبيّاً والسلسلة الجانبيّة لـ ليزيل المشحونة إيجابيّاً.

يعتمد تشكّل الرّوابط الأيونيّة على الأسّ الهيدروجيني pH البيئة التي توجد فيها الثمالات (انظر الصفحة 322).



الشكل 15.24 رابطة هدروجينيّة متشكّلة بين ثمالتي السيرين والثريونين



الشكل 16.24 رابطة متأينة بين ثمالتي الأسبارتات والليزيل (مشتقة من الليزين).

اختبر معلوماتك

2 a يقال بأنّ لمتعدد الببتيد 2 اتجاه. كيف توصّف نهايتي السلسة؟

b. ما نمط الارتباط الكيميائيّ المسؤول عن الحفاظ على البنية الأوليّة لبروتين؟

c. ما الذي يقصد بمصطلح ثمالة حمض أمينيّ؟

d. ارسم مخططاً تظهر فيه كيف يمكن لرابطة هدروجينيّة أن تتشكّل بين رابطين ببتيديين في سلسلة متعدد ببتيد.

e. عدّد الأنماط المختلفة للتأثرات المسؤولة عن ثبات البنية الثّالثيّة في بروتين ما.

f. ما الاختلاف الرئيسي في موقع الرّوابط الهدروجينيّة في البنيتين الثانويّة والثّالثيّة لبروتين ما؟

g i. سمّ الحمض الأميني الذي يفضي إلى تشكّل جسرٍ ثنائي سلفيد

ii. أيّ دورٍ يلعبه الجسر ثنائي سلفيد في ثبات بنية بروتين ما؟

4.24 الإنزيمات

تحفّز الإنزيمات معظم التفاعلات الكيميائيّة الحيويّة التي تجري ضمن الكائنات الحيّة. تشترك الإنزيمات مع الحفّازات اللاعضويّة في الصفتين التّاليتين:

- تسرّع التفاعل دون أن تُستنفد/تُستهلك
- توفّر سبيلاً بديلاً للتفاعل بطاقة تنشيطٍ أخفض.

يتسم التحفيز الإنزيمي ببعض المزايا النوعيّة:

- الإنزيمات جميعها جزيئات بروتينيّة ضخمة
- الإنزيمات أكثر كفاءة من الحفّازات اللاعضويّة: حيث تزداد معها سرعة التّفاعل غالباً بمعدل يتراوح بين 10^6 إلى 10^{12}
- الإنزيمات عالية النوعيّة: إذ أنّها تحفّز عادةً تفاعلاً محدداً واحداً فقط
- وكمحصلةٍ لهذه النوعيّة، لا تنتج الإنزيمات منتجاتٍ ثانويّة side products
- تعمل الإنزيمات في شروطٍ لطيفةٍ جداً: مثلاً بدرجة حرارة 35 درجة مئويّة، وpH= 7، والضغط الجوي
- كمية الإنزيم الموجودة في خلية ما قابلةٌ للتنظيم بناءً على الحاجة

تُدعى المادة النوعيّة (المستقلب) التي تتوافق مع سطح الإنزيم وتنقلب إلى منتج(ات) بـ **الركازة**. مثلاً: يحفّز إنزيم اليوريـاز التّفاعل:

$$(NH_2)_2CO + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2$$
urea

اليوريا هي الرّكازة في هذا التّفاعل لأنّها تتوافق مع سطح الإنزيم، يتفاعل الماء مع اليوريا، لكن فقط عندما تكون مرتبطةً بسطح الإنزيم.

فعّالية الإنزيم: عدد المولات من الرّكازة التي تنقلب إلى المُنتج في الدقيقة

رقم المردود: عدد جزئيات الرّكازة المتفاعلة بكلّ جزيئة إنزيم في الدّقيقة

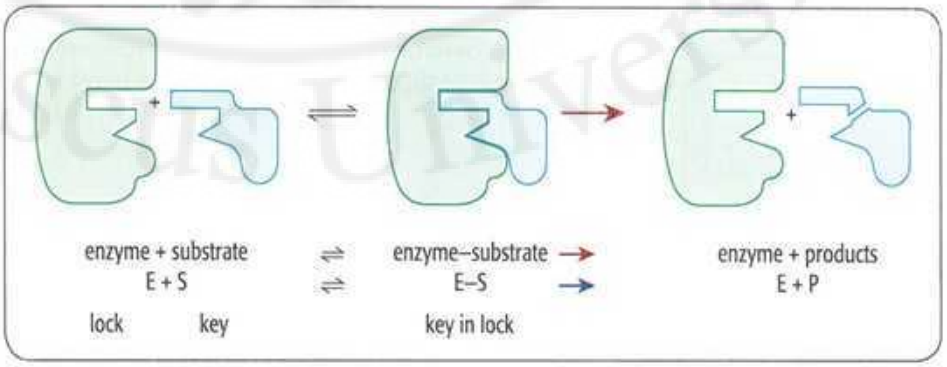
نوعية (خصوصية) الإنزيم

ينجم عن الطيّ المعقّد لسلسلة متعدد ببتيد الإنزيم «جيبٌ pocket» على سطح الإنزيم يدعى **الموقع الفعّال**. الموقع الفعّال هو المكان حيث ترتبط الرّكازة بالإنزيم ويحصل فيه التّحفيز. يحتل الموقع الفعّال مساحة صغيرة فقط من الجزيئة. يمتلك الموقع الفعّال العديد من السلاسل الجانبيّة النوعيّة لحموض أمينيّة والتي تشكّل روابط ضعيفة مع الرّكازة ممّا يحافظ على الرّكازة في مكانها ويسمح لباقي الجزيئات بأن تتمكن من التّفاعل معها في التّوضّع الصّحيح.

يمكن استعمال النّموذج البسيط، والذي يدعى **نموذج القفل والمفتاح**، لإيضاح خصوصيّة الإنزيمات. إذ لكي تخضع للتفاعل، لا بدّ أن تتوافق الرّكازة (المفتاح) مع شكل الموقع الفعّال للإنزيم (القفل). ونقول بأنّ للرّكازة شكلاً متمّماً للموقع الفعّال (الشّكل 17.24).

ينبغي للركازة أن تمتلك الشّكل والأبعاد الصحيحة لتتوافق مع الموقع الفعّال للإنزيم. كما يجب أيضاً أن تمتلك المجموعات الوظيفيّة الضروريّة لتشكيل روابط ضعيفة مع السّلاسل الجانبيّة للحموض الأمينيّة المبطّنة للموقع الفعّال. ويعزى ذلك إلى توزع الشحنة الإلكترونيّة بين الرّكازة والموقع الفعّال. مثلاً، عندما تتلاءم الرّكازة مع الموقع الفعّال مرتبطةً به:

- إذا كان جزء لاقطبي من جزيئة الرّكازة مجاوراً لجزء لاقطبي من الإنزيم، فثمّة قوى فان درفالس موجودة
- إذا جاور جزءٌ مشحون إيجابيّاً بعض الشيء من جزيئة الرّكازة مع جزءٍ سلبيٍّ بعض الشيء من الإنزيم، فثمّة قوى ثنائيّة القطب موجودة
- تسلسل التّفاعل:
- تنتشر الرّكازة إلى الموقع الفعّال
- ترتبط الرّكازة بالموقع الفعّال مشكلةً معقد ركازة-إنزيم
- تحفّز التّفاعلَ السلاسلُ الجانبيّةُ للحموض الأمينيّة (والجزيئات الصغيرة الأخرى أو الأيونات) في الموقع الفعّال: في هذه العمليّة يمكن لثمالات حموض أمينيّة محدّدة أن تقوم بدور مانح/آخذ للبروتون أو النكليوفيلات/أليفات النّوى
- تنتشر المنتجات مبتعدةً عن الموقع الفعّال



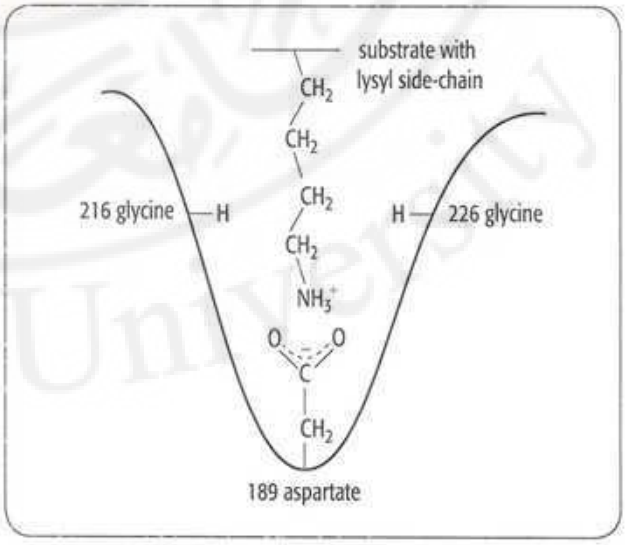
الشكل 17.24 آلية «القفل والمفتاح»

للحقيقة

في حقيقة الأمر، عندما ترتبط ركازةٌ ما بإنزيم فإنّ الموقع الفعّال يغيّر شكله. على الرّغم من أنّ نموذج القفل والمفتاح يمكن أن يفسّر نوعية الإنزيم، إلا أنّه لا يأخذ بعين الاعتبار هذا التّغيّر في الشّكل. والنّموذج الأفضل هو نموذج «التلاؤم/التلبيق المحرّض induced fit". عندما ترتبط الرّكازة بسطح الإنزيم، يحدث تغيّرٌ ضئيلٌ في بنية الإنزيم الثلاثيّة الأبعاد. ينجم عن ذلك أنّ سلاسل جانبيّة بعينها للحموض الأمينيّة النوعيّة المتضمّنة في الحفز تتقارب أكثر مع جزيئة الرّكازة.

يقدّم إنزيم التريبسين مثالاً عن التّحفيز الإنزيمي. التريبسين إنزيم هاضم يحلمه البيتيدات المشتقة من البروتينات التي نتناولها في طعامنا. التريبسين إنزيمٌ عالي النّوعيّة (الخصوصيّة) إذ أنّه لا يكسر/يفصم سوى الرّوابط الببتيديّة المجاورة لثمالتي الليزين وأرجنين في الببتيدات. يبيّن الشّكل 18.24 بنية الموقع الفعّال للتريبسين.

يسمح «الجيب» في الموقع الفعّال بدخول سلاسل جانبيّة للحموض الأمينيّة بأبعاد وشحنة محدّدتين. تستطيع مجموعة الـ ، والتي تتشكّل عندما تقبل سلسلة الليزين (أو الأرجينين) الجانبيّة بروتوناً، أن تشكّل روابط ضعيفة مع ثمالة أسبارتات في الموقع الفعّال. يكون المتبقي من الجيب مبطّناً بثمالات حموض أمينيّةٍ لا قطبيّة. تشكّل هذه الحموض الأمينيّة جاذبات ضعيفة بين جزيئيّة مع الجزء الهيدروكربوني في السّلاسل الجانبيّة لليزين (أو الأرجينين). عندما يرتبط الليزين بالموقع الفعّال، تحضر مجموعات أخرى تقوم بتحفيز تفاعل كسر الرّابطة. ومن ثمّ تنتشر المنتجات مبتعدةً.



الشكل 18.24 لا يربط الموقع الفعّال للتريبسين إلا السلاسل الجانبيّة الطويلة نسبيًا للحموض الأمينيّة ذات $-NH_3^+$ موجبة الشّحنة. تبيّن الأرقام مواقع ثمالات الحموض الأمينيّة في سلسلة متعدد الببتيد.

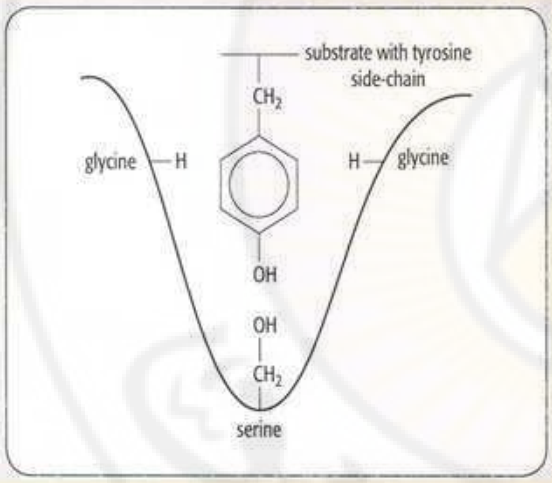
اختبر معلوماتك

3.

a. قم برسم مخطط سيماء الطاقة يبيّن تفاعلاً نمطيّاً غير محفّز وآخر محفّز إنزيميّاً. أظهر على مخططك ما يلي:
   i. طاقة التّنشيط للتفاعل المحفّز وغير المحفّز
   ii. الإنزيم والرّكازة والمنتج ومعقّد الرّكازة-الإنزيم

b. اشرح مصطلحي:
   i. الموقع الفعّال
   ii. آلية القفل والمفتاح

c. كيموتريبسين إنزيم يحفّز حلمهة السلاسل الببتيديّة المجاورة للحمض الأميني تيروزين. يبيّن الشّكل 19.24 ثمالة تيروزين مرتبطة بالموقع الفعّال للكيموتريبسين.



الشكل 19.24 ثمالة تيروزين مرتبطة بالموقع الفعّال للكيمو تر يبسين

i. ما خصائص الموقع الفعّال التي تساعد في ربط التيروزين؟

ii. بنية السلسلة الجانبيّة لـ ألانين موضحة أدناه



إقترح تعليلاً لعدم ارتباط ثمالة الألانين بالموقع الفعّال للكيموتريبسين

تثبيط فعالية الإنزيم

يمكن لتثبيط الإنزيمات بجزيئات صغيرة توجد بصورة طبيعيّة أن يقوم بدور آلية تحكّم في الخليّة. كما بإمكان العديد من الجزيئات الصغيرة أو الأيونات الأخرى التي لا توجد عموماً بصورة طبيعيّة في الخلايا أن تثبّط أيضاً الفعّالية الإنزيميّة. يمكن للتثبيط أن يكون عكوساً أو غير عكوس. وذلك على حسب نمط التأثر القائم بين المثبّط والبروتين.

التثبيط التنافسي

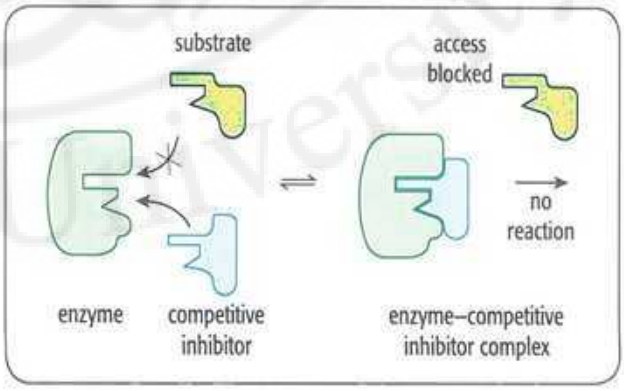
يحاكي المثبّط التنافسي الرّكازة الطبيعيّة. إذ يمكنه الارتباط بالإنزيم بالطريقة ذاتها التي ترتبط بها الرّكازة.

- يملك المثبط شكلاً مشابهاً وكذلك توزع شحنات مشابه للرّكازة الطّبيعيّة
- يرتبط المثبّط بالموقع الفعّال (بقوى تجاذب ضعيفة بين جزيئيّة) غير أنّه لا يقوم بأيّ دورٍ في التفاعل المحفّز بالإنزيم
- عند وجوده في الموقع الفعّال يقوم المثبّط بمنع الرّكازة الطبيعيّة من الارتباط
- يمكن التّغلّب على تأثير المثبّط بزيادة تركيز الرّكازة الطّبيعيّة

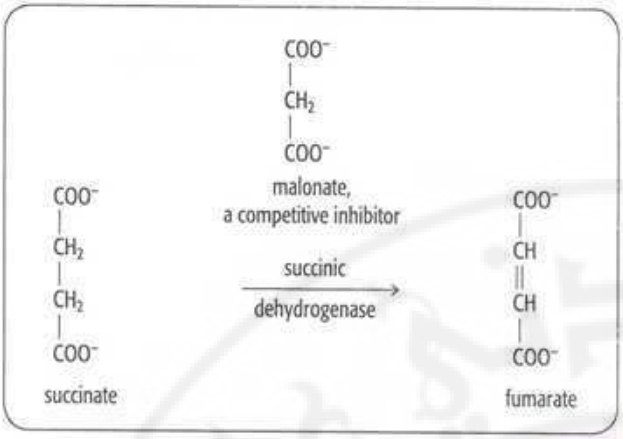
يبيّن الشّكل 20.24 نموذجاً لفعل مثبّطٍ تنافسيٍّ

مثالٌ على التّثبيط التنافسيّ هو فعل المالونات في إنزيم نازعة هدروجين السوكينيك (سوكسينيك ده-هيروجيناز) (الشّكل 20.24). لا يمكن نزع هدروجين المالونات لتشكيل رابطٍ مضاعف لأنّها لا تملك مجموعة $-CH_2-CH_2-$

تتناقص فعّالية الإنزيم عندما يجري التّفاعل بوجود المالونات. تؤدي الزيادة في تركيز المالونات إلى مزيدٍ من التناقص في فعّالية الإنزيم. في حين ينجم عن زيادة تراكيز السوكسينات



الشكل 20.28 نموذجٌ لفعل مثبّط تنافسيّ



الشكل 21.24 تثبّط المالونات تنافسيّاً انقلاب السوكسينات إلى الفومارات

للحقيقة

يوجد إيثينيل غليكول (إيتان 2،1-ديول) في مانعات التجمّد. تستعمل مانعات التجمّد في البلدان الباردة لإزالة الجليد عن زجاج السيّارات الأمامي في فصل الشّتاء. غير أنّ هناك ما يقارب الـ 50 وفاة سنويّاً نتيجة التسمّم بالإيتيلين غليكول. يعزى هذا الأمر إلى انقلاب إيتلين غليكول في الجسم إلى حمض الأوكساليك السّام. بالإمكان استعمال الإيثانول لمعالجة التسمّم بإيتيلين غليكول. يقوم الإيثانول بفعله كمثبّطٍ تنافسيّ لأحد الإنزيمات في تسلسل التفاعلات التي تقلب الإيثلين غليكول إلى حمض الأوكساليك.

زيادة في فعّالية الإنزيم. المالونات مثبّط تنافسيٌّ ناجح لأنّ:

- لديه مجموعتا كاربوكسيلات. تماماً مثل السوكسينات
- طول السلسة الكاربونيّة مشابه لنظيرها في السوكسينات

التثبيط اللا-تنافسي

يخفّض **المثبّط اللا-تنافسي** أيضاً من فعّالية الإنزيم. غير أنّه يقوم بذلك بآليّة مختلفة. خصائص التّثبيط اللا-تنافسي:

- ليس للمثبّط شكلٌ مشابه للركازة الطّبيعيّة
- يرتبط المثبّط عادةً بموقعٍ رابطٍ منفصل (موقعٍ ثانٍ) نوعيٍّ بذاك المثبّط. لا يرتبط بالموقع الفعّال. ويكتنف الارتباط قوى تجاذب ضعيفة بين جزيئيّة.
- عندما يرتبط المثبّط بالموقع الثّاني فإنّه يبدّل شكل الإنزيم بحيث يتغيّر شكل الموقع الفعّال. هذا التّغيّر في الشّكل يعني أنّ الرّكازة الطبيعيّة لم تعد قادرةً بعدئذٍ على الارتباط بالموقع الفعّال.

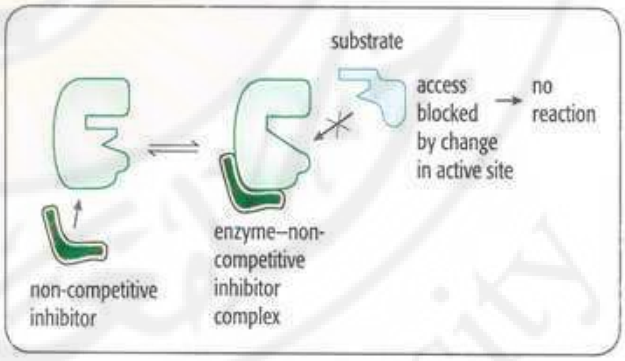
1. ينقص التّأثير المثبّط من عدد جزيئات الإنزيم الفعّالة المتوفّرة. إن كان هناك بضع جزيئاتٍ من المثبّط فستتوفر جزيئات كافية بمواقع فعّالة للقيام ببعض الفعّالية التّحفيزيّة. إن كان هناك العديد من جزيئات المثبّط، فسيكون عدد جزيئات الإنزيم المتوفرة للقيام بالتّفاعل قليلاً.

2. لا يمكن التّغلّب على فعّالية المثبّط بزيادة تركيز الرّكازة الطبيعيّة.

يمكن للتّثبيط اللا تنافسيّ أن يكون عكوساً أو لا عكوساً وذلك على حسب طبيعة كلٍّ من المثبّط والإنزيم.

يعرض الشّكل 22.24 نموذجاً لفعل المثبّط اللا تنافسيّ. عندما يهبط تركيز المثبّط، يتفكّك معقّد المثبّط-إنزيم إلى مكوناته ويعود شكل موقع الإنزيم الفعّال إلى طبيعته.

يساعد التّثبيط اللا تنافسيّ في التّحكّم بمستوى المستقلبات في الخليّة بتثبيط تلقيميّ راجع. مثالٌ عن ذلك هو ضبط اصطناع الهيم. الهيم جزء من جزيئة الهيموغلوبين المسؤول عن نقل الأكسجين في أرجاء الجسم (راجع الصّفحة 361). يصطنع الهيم بتسلسل تفاعلات محفّزة إنزيميّاً. يُثبّط الهيم الإنزيمَ الذي يحفّز الخطوة الأولى في هذه السلسلة (مخلّفة الـ ALA) بطريقةٍ لا تنافسيّة.



الشّكل 22.24 رسم تخطيطيٌّ للتثبيط اللا تنافسيّ.

عندما يرتفع تركيز الهيم في الجسم:

- يرتبط الهيم بالموقع الثاني في إنزيم ALA synthase
- يغيّر هذا الارتباط شكل الموقع الفعّال بحيث لا يتشكّل المزيد من المُنتَج
- يهبط تركيز الهيم في الجسم

اختبر معلوماتك

4. استعمل المثال المعطى حول ضبط اصطناع الهيم الوارد أعلاه في إجابتك الأسئلة التّالية.

a. اشرح ما يحدث عندما تكون تراكيز الهيم في الخليّة منخفضة. يجب أن تبيّن إجابتك الخطوات المؤدية أولاً إلى تراكيز عالية من الهيم، وانتهاءً بما يحصل عندما تصبح تراكيز الهيم منخفضة مرّة أخرى.

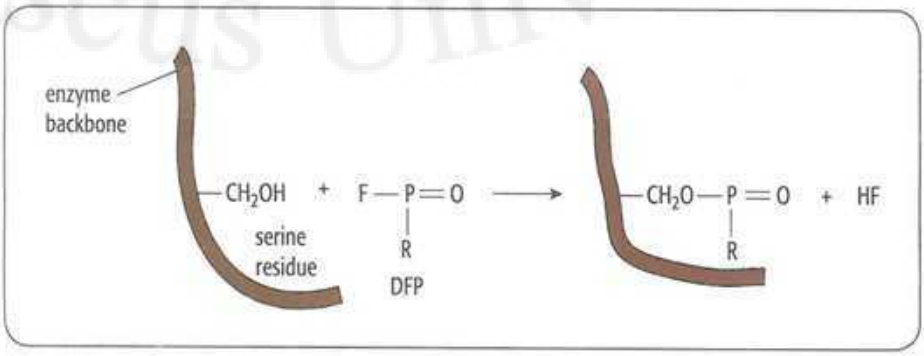
b. اصطناع الـ ALA هو الخطوة المحدّدة لسرعة التّفاعل.

i. ما معنى خطوة مقيدة للسرعة؟

ii. ما الميّزة لصالح الخليّة بأن تكون الخطوة الأولى في هذا التّفاعل هي الخطوة المحدّدة للسرعة؟

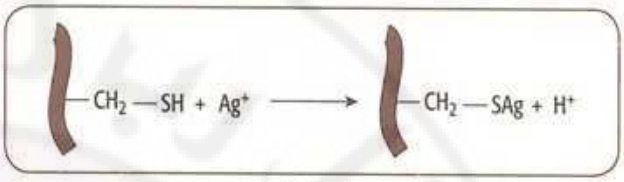
تثبّط بعض الجزيئات الصّغيرة فعّالية الإنزيم بصورة لا تنافسيّة وذلك بارتباطها تشاركيّاً بالسلاسل الجانبيّة لحموض أمينيّة نوعيّة في الموقع الفعّال. يمكن حجب الموقع الفعّال أو تحوير السلسلة الجانبيّة للحمض الأمينيّ الضروريّ للتحفيز. هذا التّثبيط غير عكوس.

مثلاً، تتفاعل مركبات الفلوروفسفات بصورة لا عكوسةً مع ثمالات السيرين المسؤولة عن الارتباط أو التّحفيز الواقعة في الموقع الفعّال (الشّكل 23.24).



الشّكل 23.24 يشكّل DFP (ثنائي (1-ميثيل إيتيل) فلوروفسفات) رابطةً تشاركيّةً مع ثمالة سيرين في الموقع الفعّال للإنزيم

تتفاعل أيونات المعادن الثّقيلة، مثل أيونات الفضة Ag^+ وأيونات الزئبق Hg^+، مع مجموعة SH^- (سلفهيدريل) واحدةٍ أو أكثر، مستبدلةً أيون معدنيّة بذرة الهدروجين (الشّكل 24.24). في بعض الإنزيمات، تقوم مجموعة SH^- لثمالة الحمض الأميني سيستئين بدورٍ مهمّ في التّحفيز. تستطيع المعادن الثّقيلة بهذه الطريقة أن تقوم بدور مثبّطاتٍ لفعّالية الإنزيمات.



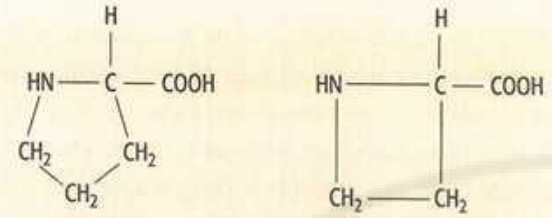
الشّكل 24.24 التّفاعل بين أيونات الفضة ومجموعة السلفيهيدريل.

بإمكان أيونات الزّئبق أيضاً تثبيط الفعالية الإنزيميّة وذلك بكسر جسور ثنائيّة السّلفيد. تتغيّر البنية الثالثيّة للبروتين نظراً لخسارة الدور الذي كانت تلعبه الجسور ثنائيّة السّلفيد في الحفاظ على سلاسل متعددات الببتيد في موقعها الصّحيح (الشّكل 25.24). بالإمكان عكس هذه التّفاعلات غالباً بالأكسدة الهوائيّة.

اختبر معلوماتك

5. a. صِف ثلاثة فوارق بين مثبّطٍ تنافسيٍّ ومثبّطٍ لا تنافسيٍّ.

b. نبيّن هنا بنية كلٍّ من البرولين proline وحمض آزيتيدين-٢- كاربوكسيليك azetidine-٢-carboxylic acid.



i. يمكن لحمض آزيتيدين 2-كاربوكسيليك (A2C) أن يقوم بدور مثبّطٍ تنافسيٍّ للبرولين. ماهي خصائص حمض آزيتيدين-2- كاربوكسيليك التي تجعل منه مثبّطاً جيّداً للبرولين؟

ii. يستعمل إنزيم ما البرولين بمثابة ركازةٍ substrate. توضح البيانات الواردة في الجدول تأثير مزائج مختلفة من البرولين وحمض آزيتيدين 2-كاربوكسيليك (A2C) في معدّل سرعة التّفاعل.

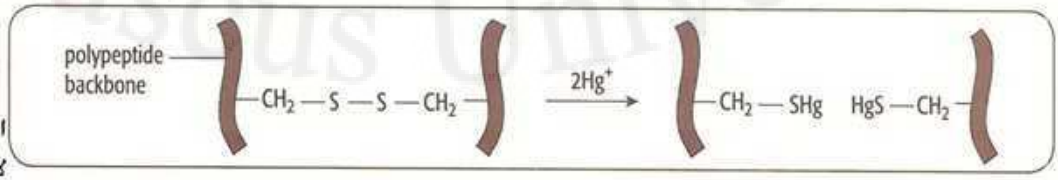
التجربة	1	2	3	4	5
[البرولين]/ مول دسم$^{-3}$	3×10^{-4}	3×10^{-4}	3×10^{-4}	6×10^{-4}	9×10^{-4}
[A2C]/ مول دسم$^{-3}$	0	3×10^{-4}	6×10^{-4}	3×10^{-4}	3×10^{-4}
السرعة النسبيّة للتفاعل	5.2	4.8	4.4	5.0	5.1

كيف تظهر هذه البيانات أنّ A2C مثبّطٌ تنافسيٌّ للبرولين؟

c. الثاليوم Thallium معدنٌ ثقيل.

i. اكتب معادلةً توضّح فيها تفاعل أيونات الثاليوم (I)، Tl^+، مع مجموعة السلفهيدريل في ثمالة سيستئين.

ii. أيّ نمطٍ من المثبّطات هي أيونات الثاليوم؟ إشرح إجابتك.



الشّكل 25.24 يمكن لأيونات الزئبق Hg^+ أن تكسر الجسور الثنائيّة السّلفيد.

5.24 العوامل المؤثرة في فعّالية الإنزيم

يعتمد التّحفيز الإنزيمي على قوى التّجاذب الضّعيفة والتي تنجم البنية الثّالثيّة للإنزيم عنها. تعدّل تغيّرات طفيفة في الأسّ الهدروجيني (pH) ودرجة الحرارة البنية الثّالثيّة بحيث تتبدل معها الهندسة الفراغيّة الدقيقة للموقع الفعّال. وينجم عن ذلك خسارةٌ فعّالية الإنزيم. كما تتعطّل الإنزيمات أيضاً بمواد كيميائيّة تسبّب تغيراً معتبراً في بنيتها الثالثيّة. كما تقوم الحموض القويّة والقلويات القويّة والمنظفات بتأثيرٍ مشابه.

تأثير درجة الحرارة

يوضّح الشّكل 26.24 تغيّر الفعّالية الإنزيميّة بدلالة درجة الحرارة.

في درجة حرارة بين 0 درجة مئويّة إلى 40 درجة مئويّةً تزداد سرعة الفعّالية الإنزيميّة بطريقة مشابهةٍ للتفاعلات الكيميائيّة الأخرى.

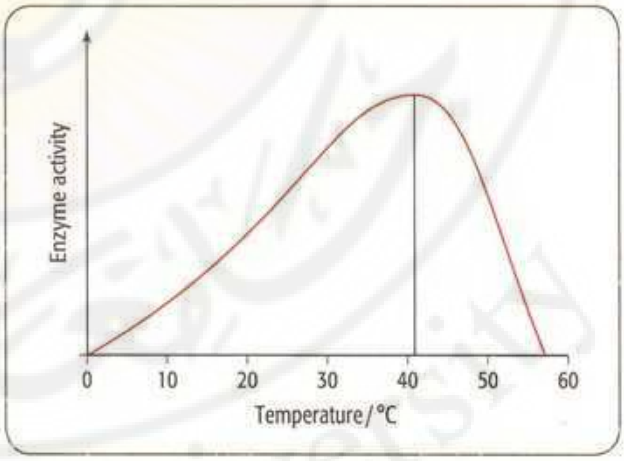
مع ازدياد درجة الحرارة:

- تتحرك الجزيئات بسرعة أكبر مسببةً تعاظماً في تواتر التّصادمات
- تتصادم نسبة أكبر من الجزيئات بطاقةٍ تساوي أو تزيد على طاقة التّنشيط.

تتناقص الفعّالية الإنزيميّة بصورة جليّةٍ في درجة حرارة فوق الـ 40 درجة مئويّة. ومع تزايد درجة الحرارة بصورة أكبر:

- تعطّل الحركة الحراريّة المتزايدة لسلسة متعدّد الببتيد القوى بين الجزيئيّة التي تحافظ على البنية الثّالثيّة للإنزيم
- يبدأ الإنزيم بفقد بنيته الثالثيّة
- يتغيّر شكل الموقع الفعّال بحيث لا يعود قادراً على الارتباط بالرّكازة
- يفقد الإنزيم فعّاليته التّحفيزيّة

في درجة حرارة تفوق ما يقارب الـ 65 درجة مئويّة. يفقد الإنزيم بنيته الثّالثيّة كليّاً ويبدأ حتى بفقد بنيته الثّانويّة. عندما يفقد بروتين بنيته الثلاثيّة الأبعاد الدقيقة. نقول عندها إنّه قد تمسخ



الشكل 26.24 تغيّر الفعّالية الإنزيميّة بدلالة درجة الحرارة.

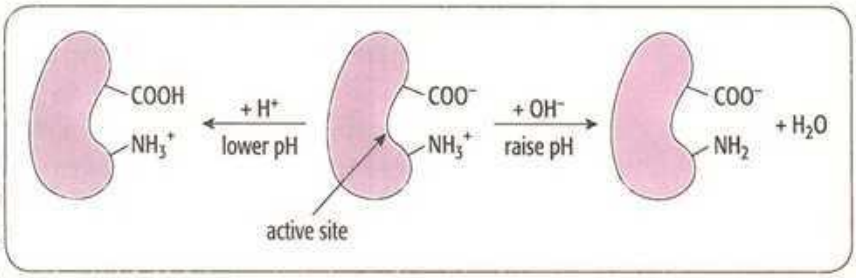
للحقيقة

يمكن لبعض الجراثيم العيش في ينابيع حارّة بدرجة حرارة عالية للغاية. ينمو أحد الجراثيم الذي اكتشف في الينابيع الحارّة لمنتزه يلوستون في الولايات المتحدة الأمريكيّة بصورة مفضّلة في درجة حرارة 105 درجة مئويّة! يمكن للإنزيمات التي تملك بصورة استثنائيّة درجة حرارة مثلى مرتفعة يمكن أن تكون مفيدةً. مثلاً. يمكن استعمال الإنزيم الذي يدعى Taq بوليميراز في درجة حرارة 80 درجة مئويّة لإكثار كميّة الدنا DNA المتوفّرة في تحديد البصمة الجينيّة لـ دنا DNA والمساعدة في الكشف عن الجرائم.

تأثير الأس الهيدروجيني pH

تمسّخ الحدود القصوى للأسّ الهدروجينيّ pH الإنزيمات وذلك بتعطيل بنيتها الثّالثيّة. يمنح الـ pH المنخفض بروتونات إلى كاربوكسيل COO^- السلاسل الجانبيّة في حين ينزع الـ pH المرتفع بروتونات الـ NH_3^+ في السلاسل الجانبيّة. و سيخرّب هذا بدوره الروابط الأيونيّة التي تساعد في الحفاظ على البنية الثّالثيّة.

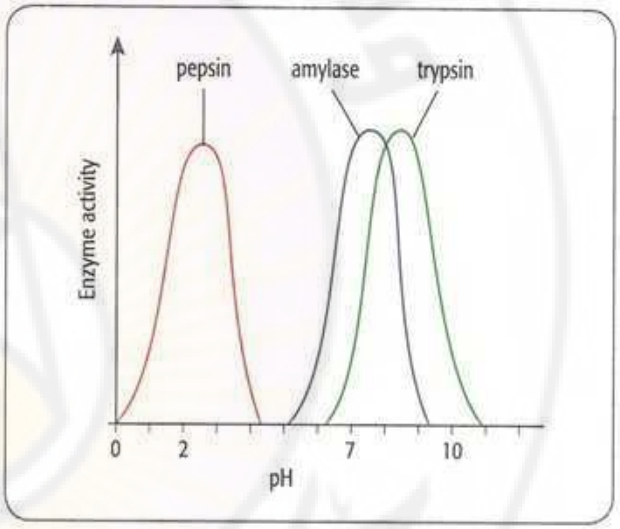
تؤثّر التّغيرات الطّفيفة في الـ pH أيضاً في تأيّن السلاسل الجّانبيّة لبعض الحموض الأمينيّة في الموقع الفعّال (وفي بعض الأحيان الرّكازة ذاتها). تستند فعّالية بعض الإنزيمات إلى أنّ ثمالات حموضٍ أمينيّة معيّنة في الموقع الفعّال مشحونةٌ أو غير مشحونة. في هذه الحالات. فإنّ بإمكان انزياح حتى ولو لمجرّد وحدة فقط في الـ pH أن يغيّر فعّالية الإنزيم بصورة ملحوظة. يوضّح الشّكل 27.24 هذا التّأثير.



الشكل 27.24 كيف تؤثّر تغيّرات الـ pH في تأيّن ثمالات الحموض الأمينيّة في الموقع الفعّال.

أغلب الإنزيمات فعّالة في مجال pH ضيّق إلى حدٍّ ما. وعلى الرّغم من أنّ درجة الـ pH المثلى لمعظم الإنزيمات التي تقوم بعملها ضمن الخلايا تقارب pH= 7، فإنّ للعديد من الإنزيمات التي تقوم بوظائفها خارج الخليّة، مثل الإنزيمات الهاضمة في المعدة والأمعاء، درجات باهاء pH مثلى تعكس pH الوسط الذي تعمل ضمنه (الشّكل 28.24). مثلاً:

- يحلمه البيبسين البروتينات إلى ببتيدات في الظروف الشديدة الحموضة للمعدة
- يحلمه الأميلاز النشاء في ظروف شديدة القلويّة نوعاً ما التي ينتجها اللعاب في الفم.
- يحلمه تريبسين الببتيدات في الظروف القلويّة الخفيفة للأمعاء الدّقيقة



الشّكل 28.24 المنحنيات التي تبيّن درجات الـ pH المثلى للعديد من الإنزيمات

اختبر معلوماتك

6. a. قم برسم مخطط يظهر كيف تتبدّل فعّالية إنزيم نموذجي بتغيّر درجات الحرارة
   b. إشرح المخطّط الذي رسمته في الجزء a بدلالة النّظريّة الحركيّة وتأثير درجة الحرارة في بنية الإنزيم.
   c. انظر إلى شكل منحني pH/فعّالية البيبسين في الشّكل 28.24. تعتمد فعّالية البيبسين على ثمالتين من حمض الأسبارتيك تقعان في الموقع الفعّال، إحداهما متأينة، في حين أنّ الأخرى ليست كذلك. استعمل هذه المعلومة لشرح منحني pH/فعّالية البيبسين.
   d. الليغاز الرّابط للغلوتامات بـ tRNA هو إنزيم نموذجيّ يوجد في سيتوبلاسما الخليّة. يبلغ الباهاء الأمثل لهذا الإنزيم قيمة قدرها pH= 7.6. ارسم مخططاً يبيّن منحني pH/الفعّالية الإنزيميّة لهذا الإنزيم.

التمسّخ الكيميائي

يمكن للإنزيمات المستخلصة من نسيج ما أن تتمسّخ بكيميائيات نوعيّة أو بأملاح، لاسيّما أملاح المعادن الثّقيلة مثل الزّئبق أو الرّصاص.

- يمكن لتراكيز ملحيّة عالية أن تعطّل التّآثرات بين مناطق مختلفة من سلسلة متعدد الببتيد وتبدّل البنية الثّالثيّة للبروتين. غير أنّ أملاحاً مثل كلور الأمونيوم لا تؤثّر على البروتينات بصورة دائمة ولذلك فقد استعمل لتنقية الإنزيمات.
- تمسّخ اليوريا/الأمونيا البروتينات بتخريب الرّوابط الهيروجينيّة التي تصون البنية الثّالثيّة.

تميمات العوامل: المجموعات الضميمة و تميمات الإنزيم

تتطلّب العديد من الإنزيمات مجموعات لا بروتينيّة تُدعى **تميمات العوامل** لتقوم بوظيفتها كمحفّزات. وبدون الحفّازات (تميمات العوامل)، لا تستطيع هذه الإنزيمات أن تقوم بوظيفتها الحفزيّة. هناك نمطان من تميمات العوامل هي المجموعات الضّميمة وتميمات الإنزيم.

المجموعات الضميمة هي أيونات أو جزيئات مرتبطة بصورة دائمة بإنزيمات معيّنة. مثلاً، إنزيم كاربونيك أنهيدراز والذي يحفّز التّفاعل:

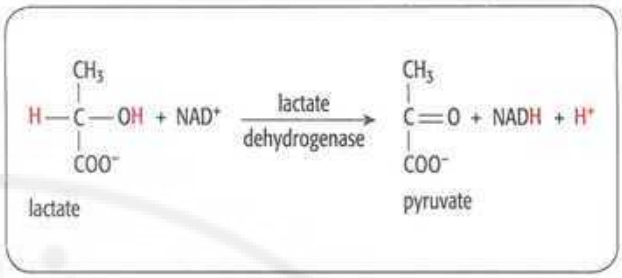
$$CO_2 + H_2O \rightarrow HCO_3^- + H^+$$

ترتبط بسطحه أيون زنك Zn^{2+} بصورة دائمة.

ترتبط الجزيئات الضخمة نوعاً ما مثل الهيم بالبروتينات. هناك مثالان لبروتينين يحتويان على الهيم وهما:

1. الهيموغلوبين، الذي ينقل الأكسجين إلى أنحاء الجسم.
2. السيتوكروم أكسيداز، الذي يدخل في تفاعلات الأكسدة والإرجاع التّنفسيّة.

تميمات الإنزيم جزيئاتٌ معقّدة، تصطنع غالباً من فيتامينات التي لا تكون مرتبطةً بصورةٍ دائمةٍ بالإنزيم، وهي تعمل بصورة مشتركةٍ مع الإنزيمات لإنجاز التفاعل المطلوب. ترتبط بصورةٍ مؤقتة بالموقع الفعّال للإنزيم وتقوم بوظيفة تميمة ركازة co-substrate. تنخرط تميمات الإنزيم NAD^+ و $NADP^+$ وFAD



الشكل 29.24 يقوم NAD+ (نيكوتيناميد أدينين دينكليوتيد nicotinamide adenine dinucleotide) بوظيفة عامل مؤكسد عند انقلاب لاكتات إلى بيروفات pyruvate. تتراكم اللاكتات في العضلات عندما تمارس التمارين الرياضيّة بوجود كميّة محدودة من الأكسجين. تقوم بقلب اللاكتات إلى بيروفات عندما يكون لدينا واردٌ وافرٌ من الأكسجين مرّةً أخرى.

في تفاعلات نقل الإلكترونات وأيونات الهيدروجين في حين ينخرط تميم الإنزيم coenzyme-A A في نقل مجموعات CH_3CO. يقدّم انقلاب اللاكتات lactate (المنتجة أثناء التّنفس اللاهوائي في العضلات) إلى البيروفات مثالاً عن دور الـ NAD+ كتميم إنزيم يدخل في تفاعلات الأكسدة والإرجاع (الشّكل 29.24).

تتحوّر تميمات الإنزيم بصورةٍ طفيفة أثناء التّفاعلات. إذ تنقلب إلى شكلها الأصلي بتفاعلات أخرى تجري في الخليّة. مثلاً ينقلب الـ NADH+ ليعود إلى NAD+ بتفاعلات أكسدة تحدث في مواضع أخرى في الخليّة.

6.24 الحموض النّوويّة

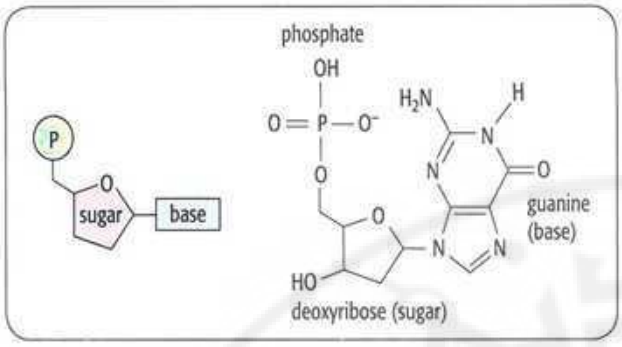
تقوم الحموض النّوويّة بدورٍ رئيسيٍّ في تمرير المعلومات الوراثيّة من جيلٍ إلى جيلٍ آخر. تعيّن هذه المعلومات الوراثيّة بنية كلّ ما هو حيّ. النّمطان الرّئيسيّان للحموض النّوويّة هما الحمض النّووي الرّيبي المنزوع الأكسجين (الدنا DNA) والحمض النّووي الرّيبيّ (الرنا RNA). تكتنف بنية الـ DNA كوداً وراثيّاً يحدّد التّسلسل النوعيّ للحموض الأمينيّة لجميع البروتينات في الجسم. الـ DNA والـRNA كلاهما متعددا نكليوتيدات. يُصطنعان ببلمرةٍ تكاثفيّة لوحداتٍ تدعى النكليوتيدات.

بنية الدنا The structure of DNA

يمتلك الحمض النّووي الرّيبي منزوع الأكسجين DNA وظيفتين مهمّتين في المتعضيات الحيّة.

- يستطيع الـ DNA صنع نسخٍ ذاتيّة مما يمكّن من مرور المعلومات الوراثيّة من جيلٍ إلى جيلٍ آخر.
- يتضمّن الـ DNA تسلسلاً للأسس والذي يشكّل كوداً وراثيّاً تستعمل في اصطناع البروتينات.

تتكوّن النكليوتيدات في الدنا DAN من ثلاثة مكونات (الشّكل 30.24). وهذه المكونات هي:



الشكل 30.24 المكونات الثلاثة التي تؤلّف نكليوتيد.

- سكّر يدعى ريبوز منزوع الأكسجين (والذي يملك خاتماً خماسيّاً)
- مجموعة فسفات (متصلة بريبوز منزوع الأكسجين برابطة إستريّة فوسفوريّة)
- أساسٌ حاوٍ على نتروجين (والذي توجد منه أربعة أنماط).

الأسس الحاوية على النتروجين (مع اختصاراتها):

- أدينين (A)
- غوانين (G)
- تيمين (T)
- سيتوزين (C)

لكلّ من الأدنين والغوانين بنيّة مستوية ذات خاتمين: أمّا الثيمين والسيتوزين فلهما بنيةٌ مستويةٌ بخاتم مفرد.

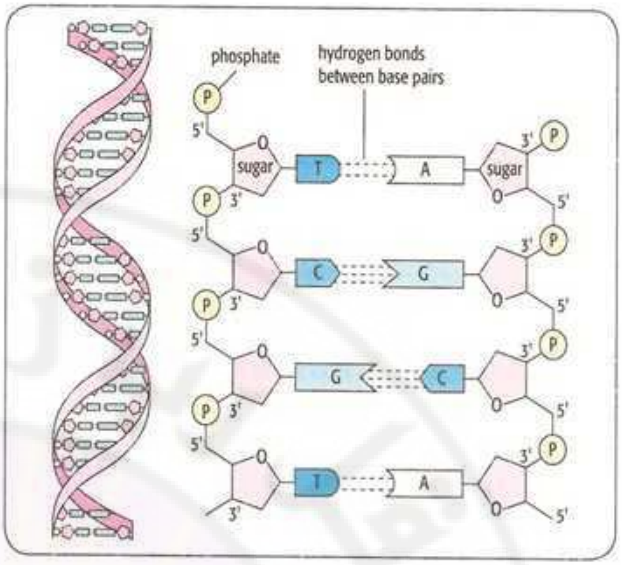
تتألّف جزيئة الـ DNA من حلزون مضاعف مؤلّفٍ من طاقين تثبتهما في مكانهما روابط هدروجينيّة بين أزواج الأسس (الشّكل 31.24).

النّقاط الأساسيّة حول بنية الدنا DNA:

- لكلّ طاقٍ عمودٌ فقريٌّ مؤلّف من تعاقبٍ متناوب لوحدات السكّر والفسفات؛ ويوجد هذا في الجزء الخارجيّ من البنية.
- يمتدّ الطاقان في اتّجاهين متعاكسين نحو بعضهما البعض (قارن الموقعين 3' و 5' لوحدات سكّر الريبوز منزوع الأكسجين في السلسلتين في الشّكل 31.24 b).
- يلتفّ الطاقان ليشكلا حلزوناً ثنائيّاً
- تقوم الأسس المحتوية على النتروجين بالرّبط بين الطاقين
- تتموضع الأسس بزوايا قائمة عمودية على المحور الطويل للحلزون (أكثر شبهاً بكدس قطعٍ نقديّة)
- ترتبط الأسس ببعضها بروابط هدروجينيّة

تشغل أزواج الأسس الفراغ بين العمودين الفقريين للطاقين بحيث يغدو الحلزون نظاميّ الشّكل. ولتقوم بذلك، تقترنُ الأسس مزدوجةً بحيث:

- يقترن A دائماً مع B (مشكلين رابطتين هدروجينيتين بينهما)
- يقترن G دائماً مع C (مشكلين ثلاث روابط هدروجينيّة بينهما)



الشّكل 31.24 a. جزءٌ من الحلزون المضاعف لـ DNA. b. بنية تمثيليّة للخطوط العريضة لـ DNA. تبرز اقتران الأسس. قوّمت السلسلة (جعلت مستقيمة) لزيادة إيضاح ازدواج الأسس ببعضها.

ترتبط الأسس على أحد الطاقين دائماً بأسسٍ محدّدة على الطاق الآخر. ونقول بأنها تشكّل أزواج أسس متممة.
(ليس مطلوباً منك معرفة البنية التفصيليّة للأسس. إذ يمكن تمثيلها بحجارة البناء (الطوب) كما في الشّكل 31.24)
يحافظ على ثبات بنية الدنا DNA بواسطة

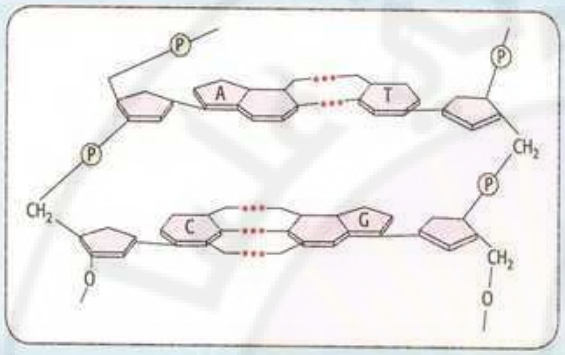
- روابط هدروجينيّة بين أزواج الأسس
- القوى الجاذبة لـ فان درفالس بين كلّ زوجٍ من الأسس والزوج الذي يليه.

للحقيقة

إنّ ما يقارب نصف المادة فقط في الصّبغيات/الكروموزمات هي دنا DNA. أمّا الباقي فمكوّنٌ من بروتينات تدعى هيستونات histones. تحتوي الهيستونات عدداً ضخماً من ثمالات الحموض الأمينيّة. واحدةٌ تقريباً من كلّ أربع ثمالات هي إمّا الليزين lysine أو الأرجينين arginine. يمكن أن تساعد ثمالات الحموض الأمينيّة القاعديّة ذات الشّحنة الموجبة في التّغلّب على التّنافرات repulsions بين مجموعات الفسفات المشحونة سلبيّاً في العمود الفقري لـ الدنا DNA. تلتفّ في الصبغيات حلزونات الدنا المضاعفة حول لبٍّ مكوّنٍ من الهيستونات لتشكّل بمجموعها حلزوناً فائقاً superhelix.

للحقيقة

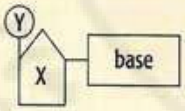
يبيّن الشّكل 32.24 الرّوابط الهدروجينيّة بين أزواج الأسس في الـ دنا DNA بمزيدٍ من التّفصيل. بإمكانك إدراك أنّ الروابط الهدروجينيّة ليست نظاميّة كما تبدو في الشّكل 31.24. في الواقع. أزواج الأسس في كلّ طاق ليست بسويّة واحدة مع بعضها البعض. وإنّما هي مفتولة قليلاً خارج السويّة. يمكّن هذا الأمر حلزون الدنا DNA من الالتواء بدلاً من أن يكون ذا بنية مستقيمة مشابهة للعصا.



الشكل 32.24 البنية التّفصيليّة لجزءٍ من جزيئة الـ DNA. وتظهر الروابط الهدروجينيّة بين أزواج الأسس.

اختبر معلوماتك

7. يمثّل الشكل أدناه الوحدة الكيميائيّة الأساسيّة التي يتشكّل منها الـ دنا DNA



a. سمّ كلٌّ من:
   i. كامل الوحدة
   ii. X
   iii. Y
b. سمّ الأسس الأربعة الحاوية النتروجين والموجودة في الـ دنا DNA

8. a. مثلاً الأسس الحاوية على النتروجين بـ B. والسكاكر بـ S. ومجموعات الفسفات بـ P. بيّن كيف لهذه المكونات أن ترتبط ببعضها البعض في مسافةٍ قصيرة من الدنا DNA المضاعف الطاق. استعمل الخطوط الكاملة (——) لبيان الروابط التشاركيّة والنّقاط (.....) لإظهار الرّوابط الهدروجينيّة.
   b. i كيف يختلف العمودان الفقريّان في الدنا DNA عن بعضهما؟
   ii اشرح كيف يمكن إظهار هذا الاختلاف في مخطّطٍ للدنا DNA.

كيف يتناسخ الدنا

تحتوي الصبغيات في نواة الخلية على الدنا DNA. الدنا في كلّ خلية تقريباً من خلايا أجسامنا متطابق/متماثل. عندما تنقسم خلية ما، تتطلبان كلتا الخليتين الجديدتين نسخة كاملةً من هذا الدنا لأنّ الدنا يحتوي على المعلومات اللازمة لفعّاليات الخلية جميعها. تقدّم المعلومات بتسلسل الأسس في الدنا. تدعى عملية نسخ الدنا أثناء انقسام الخلية بالتّناسخ.

التّناسخ عمليةٌ معقدةٌ تتطلّب عدداً من الإنزيمات المختلفة والمكونات الأخرى. يمثّل الشّكل 33.24 نموذجاً مبسطاً للانتساخ.

- تنكسر الرّوابط الهدروجينيّة وروابط فان درفالس بين أزواج الأسس في جزءٍ من جزيئة الدنا.
- ينفكّ هذا الجزء من الحلزون المضاعف.
- تُحضر نكليوتيدات ثلاثيّة الفسفات واحدة تلو الأخرى إلى الجزء المنفصل من السلسلة.
- تحفّز الإنزيمات تفاعل البلمرة. تنقلب النكليوتيدات الثلاثيّة الفسفات خلال هذه العملية إلى نكليوتيدات (وبيروفسفات). تزدوج/تقترن النكليوتيدات مع الأسس المتمّمة على الطاق الأصلي. الدنا بوليميراز أحد الإنزيمات المتضمّنة في هذا التّفاعل.

يحتوي كلّ طاقٍ جديد تسلسلاً من الأسس متمّماً للطاق الأصلي. وبالتّالي إذا كان ترتيب الأسس في جزءٍ من الطّاق الأصلي على النحو:

5'—ATGCCGTTAAGT—3'

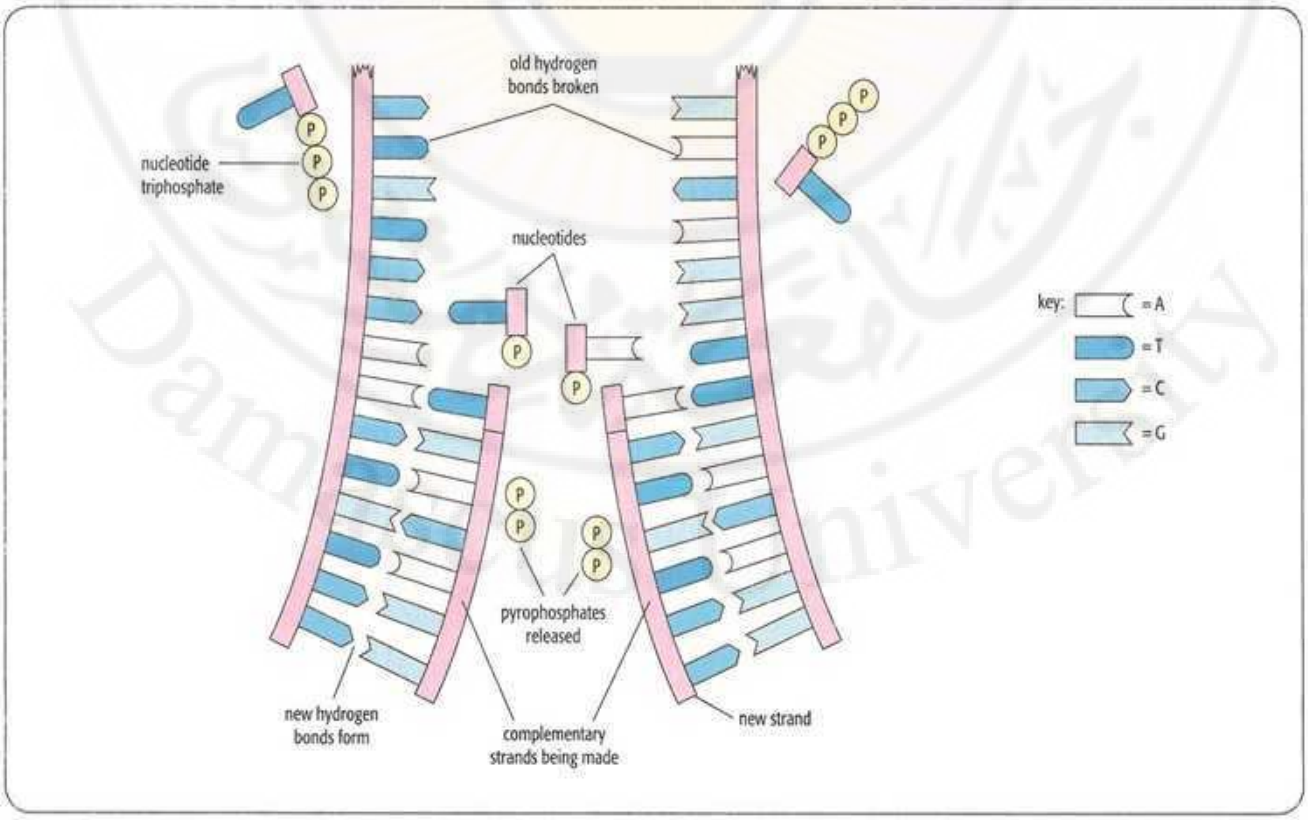
فإنّ التسلسل المتمّم على الطاق الجديد سيكون

3'—TACGGCAATTCA—5'

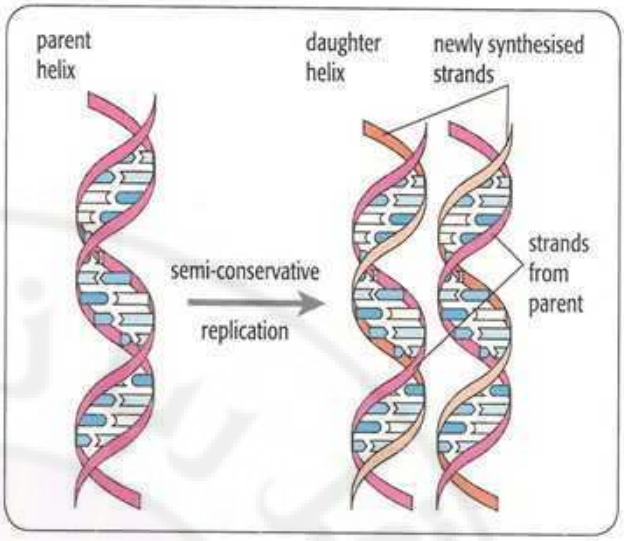
الحلزونان المضاعفان المتشكلان متطابقان. يحتوي كلّ حلزون طاقاً من الدنا القديم وطاقاً مصنعاً حديثاً. وهذا ما يدعى بـ التّناسخ نصف المحافِظ (الشكل 34.24).

للحقيقة

يكتنف تناسخ الدنا إنزيماتٍ عديدة. تستطيع الدنا بوليميراز اصطناع هيكل دنا متمّم بالاتجاه 5' إلى 3' فقط. وبما أنّ طاقي الدنا في اتجاهين متعاكسين. ينبغي استعمال إنزيماتٍ مختلفة لاصطناع الطاق المتمّم الذي يسير بالاتجاه 3' إلى 5'. ويتمّ ذلك في قطّاعاتٍ قصيرةٍ متعددة تعمل بالاتجاه المعاكس (نحو الوراء). يتمّ ربط هذه القطّاعات القصيرة مع بعضها البعض لاحقاً باستعمال إنزيم الدنا ليغاز DNA ligase.



الشكل 33.24 طاقٌ من الدنا يقوم بوظيفة مِرصاف للتناسخ



الشكل 34.24 التّناسخ نصف المحافظ

اختبر معلوماتك

9. a. أعطى تحليل الأسس في عيّنة من الدنا المضاعف الطاق النتيجة الجزئيّة التّالية: أدنين 23% مول وغوانين 27% مول. ماذا تتوقّع أن تظهر نتيجة باقي التّحليل؟ إشرح إجابتك.
   b. ما الدّور الذي تلعبه الرّوابط الهدروجينيّة في التّناسخ الصّحيح للدنا؟
   c. يُنتسخ الدنا بصورة نصف محافظة. إشرح المعنى لـ "نصف محافظ".
   d. تسلسل الأسس في جزءٍ من ٥' إلى ٣' للطاق الوالدي للدنا هو:

__TAGAAAGCTCAG__

ما تسلسل الدنا في الجزء الموافق من الطاق الجديد المصنع أثناء التّناسخ؟

بنية الرنا

الحموض النوويّة الريبيّة (RNA) هي متعددات نكليوتيدات تدخلُ في اصطناع البروتينات. هناك ثلاثة أشكالٍ رئيسيّة للرنا.

- **الرنا المرسال (mRNA):** وهو يُنسَخ من تسلسل الدنا (ارجع إلى القسم 7.24). يحتوي الرنا المرسال mRNA تسلسلاً للأسس التي ترمّز لسلسة متعدد ببتيد معيّنة في بروتين ما.
- **الرنا الناقل (tRNA):** يحمل كلّ جزيئة رنا ناقل tRNA حمضاً أمينيّاً نوعيّاً إلى الريباسات (الريبوسومات) حيث يتمّ اصطناع البروتينات.
- **الرنا الريباسي RNA (rRNA):** يشكّل الرنا الريباسي جزءاً من بنية الريبوسومات. يربط الرنا الريباسي البروتينات الريباسيّة والتي تلعب دوراً في التّفاعلات المتنوعة على الريباسات وتساعد في ارتباط الـ mRNA.

هناك ثلاثة اختلافات بنيويّة جوهريّة بين الـ RNA والـ DNA.

- السّكّر في الـ RNA هو الريبوز (وفي الدنا الريبوز هو الريبوز المنزوع الأكسجين).
- في الرنا، يحلّ اليوراسيل (U) uracil محلّ الثيمين thymine كأساس. يمتلك اليوراسيل حلقة مستوية مفردة ويشكّل أزواج أسسٍ متمّمة بالاشتراك مع الأدينين.
- معظم جزيئات الرنا مفردة الطّاق (ليست مضاعفة الطّاق كما في الدنا).

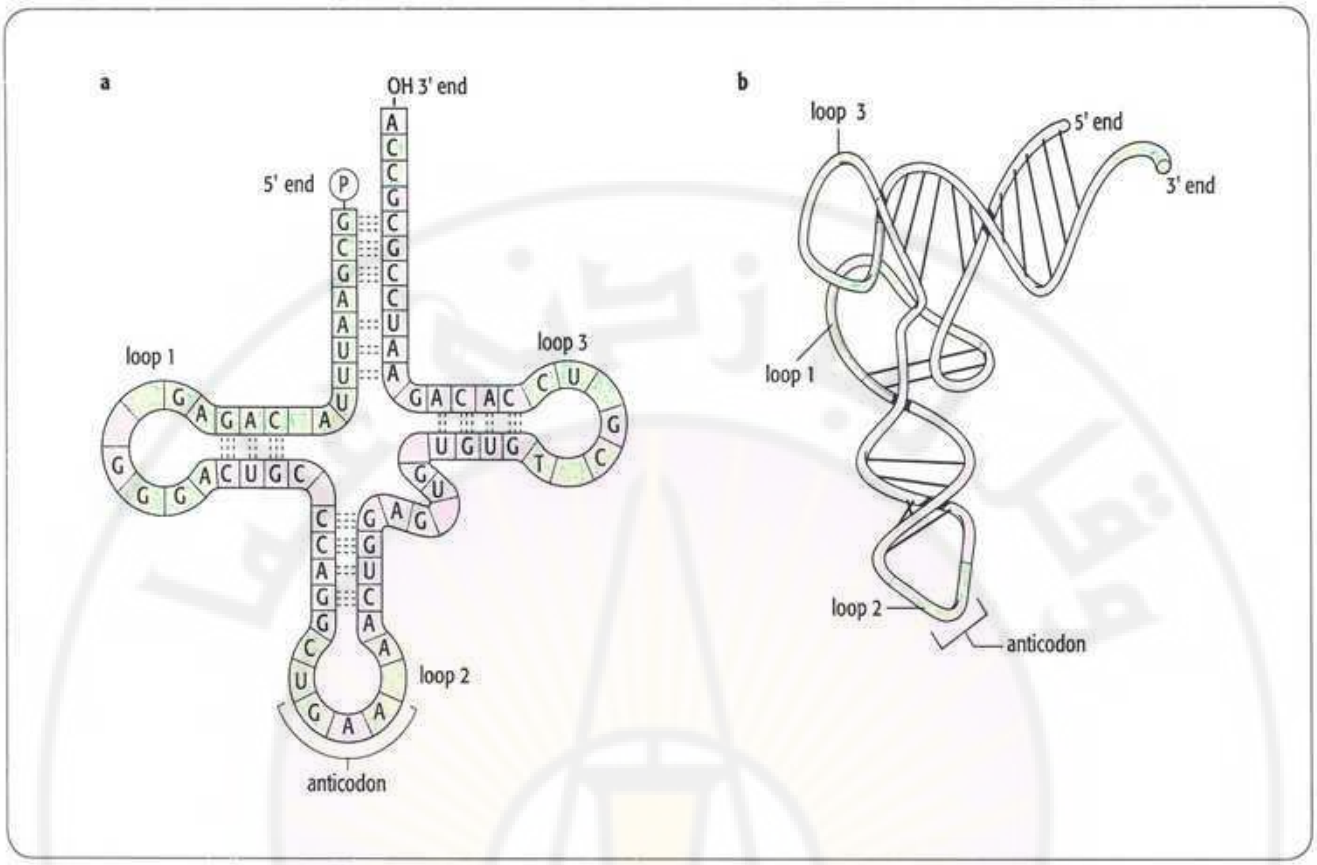
للحقيقة

الرنا في معظم العضويات الحيّة مفرد الطّاق. غير أنّ مجموعةً من الفيروسات تدعى الفَيْرُوْسَات الرِّيْوِيَّة (الفَيروسات التَنَفُّسِيّة المِعَوِيّة) اكتشف أنّها تحتوي رنا مضاعف الطّاق. عُزلت هذه الفيروسات من رئات وقصباتٍ هوائيّة بشريّة.

شكل جزيئة الرنا معقّد. مثلاً يملك tRNA «بنيةً بشكل ورقة البرسيم clover leaf structure» والذي ينطوي للخلف على ذاته ليشكل أنشوطات/عرى loops. يتمّ تثبيت البنية بروابط هيدروجينيّة (الشكل 35.24). لـ rRNA بنية متعددة الأنشوطات/العرى والتي تثبّتها أيضاً روابط هدروجينيّة.

اختبر معلوماتك

10. a. اذكر ثلاث طرق تختلف بها بنية الرنا RNA عن بنية الدنا DNA.
    b. إشرح بنية الـ tRNA.
    c. صف دور الـ rRNA في اصطناع البروتينات.



الشّكل 35.24 بنية ورقة البرسيم لجزيئات الـ tRNA

7.24 اصطناع البروتينات

لمحة عامة عن اصطناع البروتينات

يحمل التسلسل الكامل للأسس في الدنا كوداً لاصطناع جميع البروتينات والحموض النوويّة في أجسامنا. هناك مناطق في الدنا أيضاً (وتدعى سَقَطُ الدنا) والتي يبدو أن لا وظيفة لها. يدعى تسلسل الأسس الذي يرمّز لسلسلة متعدد ببتيد أو بروتين محدّد بـ **المورثة أو الجين**.

للجينات المختلفة تسلسلات مختلفة من الأسس وبالتّالي فهي سترمّز لبروتينات مختلفة. يُكتب تسلسل الأسس المكوّن لمورثة بالاتجاه 5' إلى 3' (انظر إلى الشّكل 31.24). مثلاً:

5' ـــ ATGCCGTTAGACCGT ـــ 3'

اتجاه قراءة الأسس

اصطناع البروتينات عمليّة معقدة. ويبيّن الشّكل 36.24 ملخصاً للعمليّة.

عملية نسخ الرسالة من الدنا

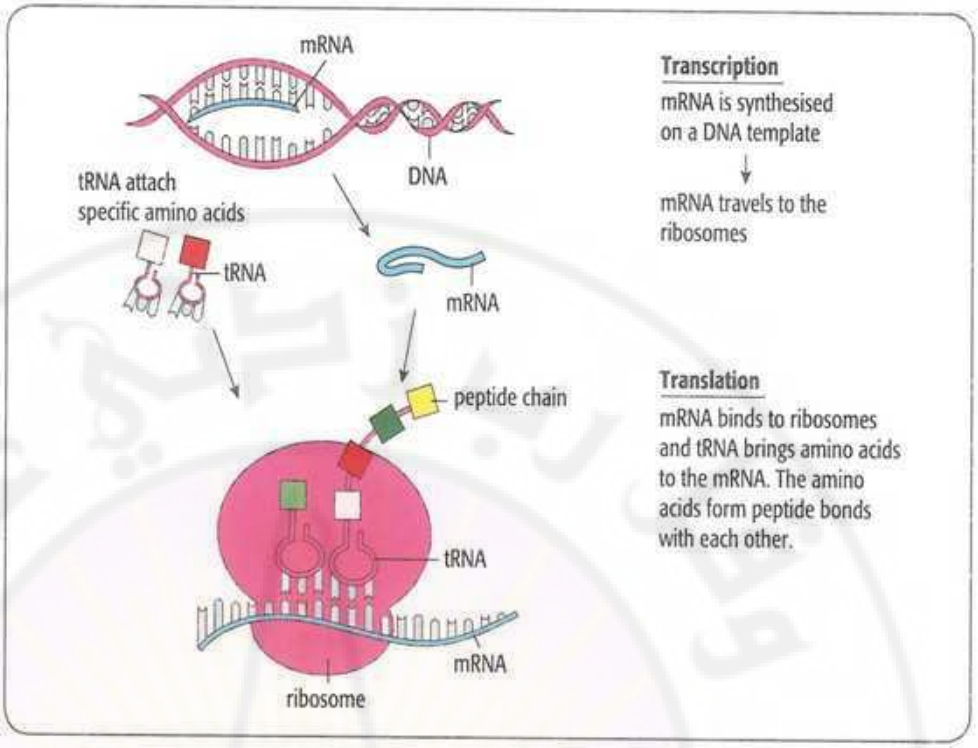
يحتوي الدنا عبر تسلسل أسسه التّعليمات اللازمة لاصطناع البروتينات. كيف يقود تسلسل أسسٍ على طول طاق الدنا إلى تسلسلٍ صحيح من الحموض الأمينيّة في بروتين ما؟ المرحلة الأولى في هذا التّسلسل هي اصطناع الرنا المرسال mRNA باستعمال طاقٍ من الدنا كمرصاف. استعمال طاق الدنا «كمرصاف» يعني أنّ تسلسل نكليوتيدات الرنا المرسال متمّمة للتسلسل في الدنا. تدعى هذه العمليّة **بالنّسخ** (والتي تعني «الكتابة العابرة»).

في النّسخ:

- ينفك جزءٌ من حلزون الدنا المضاعف
- تصنع نسخة RNA عن الجين على الطاق المرصاف من الدنا باستعمال نكليوتيدات مناسبة وإنزيماً يدعى رنا بوليميراز (الشّكل 37.24).
- ينتشر الرنا المرسال mRNA مبتعداً عن الدنا ويعود الدنا لتشكيل حلزون مضاعف مرّة ثانية.

لاحظ:

- الأساس U في الرنا المرسال mRNA متمّم للأساس A في الدنا.
- يُصنَعُ الـ mRNA على واحدٍ فقط من طاقي الدنا (وهو الطاق المرصاف)



الشكل 36.24 يتضمّن اصطناع البروتينات عملية نسخ الكود الوراثيّ إلى الرنا المرسال mRNA ومن ثمّ ترجمة الرّسالة لتشكيل البروتينات

• يُصطنعُ الرنا المرسال من النهاية '5 باتجاه النّهاية '3 (وهذا أيضاً الاتجاه الذي بموجبه تترجم الرّسالة لاحقاً على الريباسات)

• ينفكّ جزءٌ صغيرٌ من الدنا فقط.

نسخة الرنا المرسال متمّمةٌ لجزء الدنا (المورّثة أو الجين) الذي اشتقت منه. إذا كان ترتيب الأسس في جزءٍ من الطاق المرصاف للدنا على النّحو التّالي

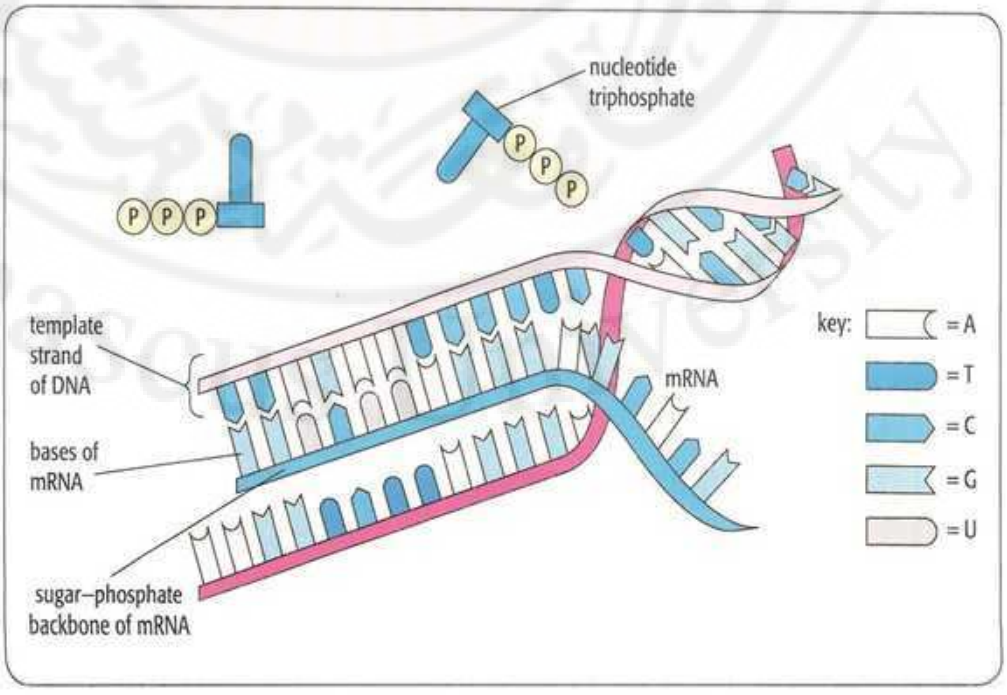
__CCGTTAAGTTAC__

فسيكون التسلسل المتمّم على الرنا المرسال

5'__GGCAAUUCAAUG__3'

الزاموز/الكود الجينيّ

يحدّد تسلسل الأسس على جزيئة الرنا المرسال mRNA المتمّم لتسلسل الأسس في قطاعٍ ما من الدنا نوعيّة تسلسل الحموض الأمينيّة في البروتينِ الذي سيصار إلى اصطناعه.



الشكل 37.24 مخطّطٌ لعمليّة النّسخ

تدعى الآلية التي يحدّد بموجبها تسلسل أسس الرنا المرسال mRNA تسلسل الحموض الأمينيّة بما يعرف **بالكود الجيني** (الرمز الجيني).

النّقاط الرّئيسيّة حول الكود (الرمز) هي:

- يرمّز تسلسلٌ مكوّن من ثلاثة أسس (ثلاثيّة) لحمضٍ أمينيٍّ نوعيٍّ: مثلاً يرمّز CCA لـ البرولين proline. ويرمّز GCA لـ ألانين.
- تسمى المجموعة المكوّنةُ من أسسٍ متعاقبةٍ بالرّامزة
- التّرميز مستمرٌّ- أي أنّ كلّ رامزة تلي مباشرةً الرّامزة التي تسبقها: مثلاً:

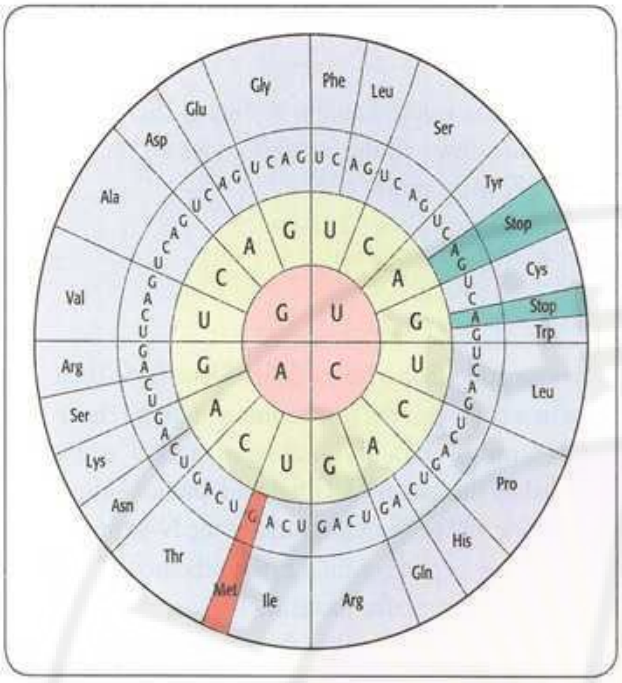
--- CCA GCA UUU CAU ---

Pro Ala Phe His

رامزة لـ

- يحدّد تسلسل الرامزات الثلاثيّة triplet codons التّرتيب الذي ترتبط وفقه الحموض الأمينيّة ببعضها البعض في سلسلة متعدد الببتيد.
- معظم الحموض الأمينيّة ترمّزها أكثر من رامزة: مثلاً يمكن أن تكون رامزة التيروزين tyrosine إمّا UAU أو UAC.
- يُقرأ تسلسل الرامزات في الاتجاه 5' إلى 3'
- تسلسل الأسس في الرنا المرسال mRNA متمّمٌ لتسلسل الأسس في الدنا DNA.

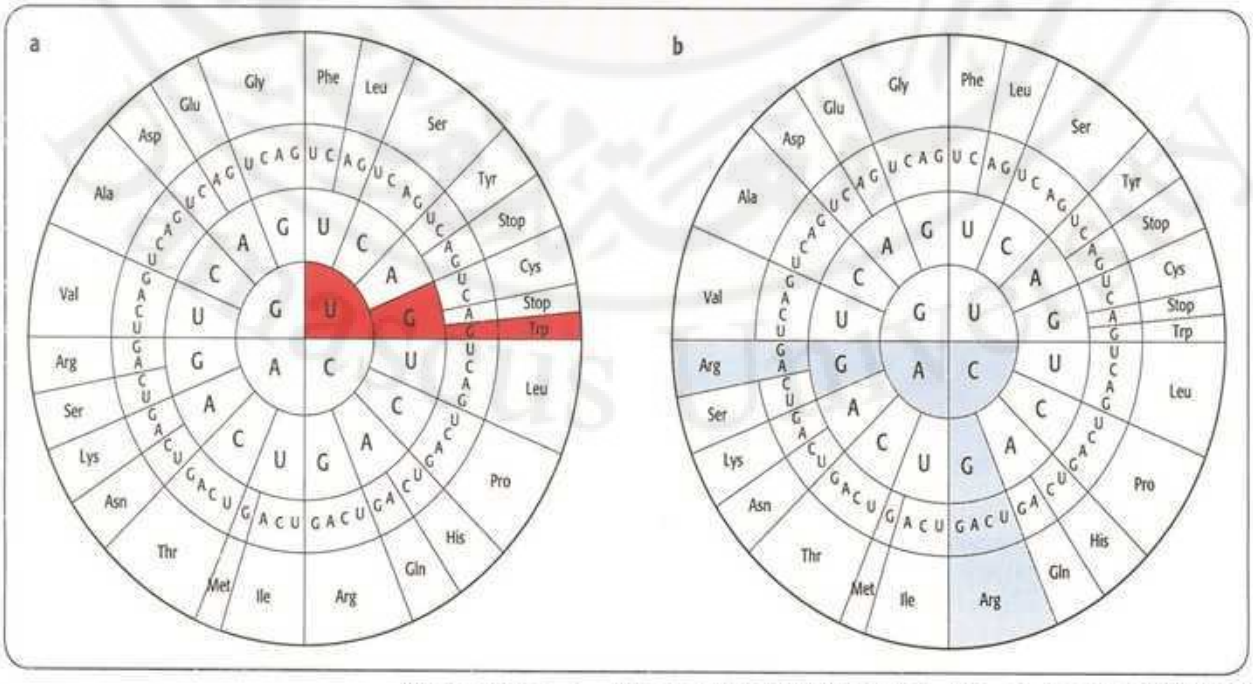
يبيّن الشّكل 38.24 رامزات الحموض الأمينيّة العشرين الموجودة في البروتينات. لاحظ أنّ الرّامزة تُقرأ من المركز باتجاه الخارج (أي من 5' إلى 3'). باستخدام تريتوفان (Trp) كمثال (الشّكل 39.24 a)، فإنّ بإمكاننا إدراك أنّ UGG هي الرّامزة لـ تريتوفان. وهذا يعني بأنّ تسلسل الأسس UGG



الشّكل 38.24 الكود الجينيّ

على الرنا المرسال mRNA سيؤدي إلى إدخال الحمض الأميني تريتوفان إلى البروتين لدى اصطناعه.

وباستعمال «الدّولاب» ذاته المبيّن في الشّكل 39.24 b، يمكنك إدراك أنّ للأرجينين (Arg) أكثر من رامزة ممكنة. يمكن أن تبدأ الرّامزة بـ A (في المركز) وترمّز كلتا الرامزتين AGG وAGA للأرجينين. كما يمكن لرامزة الأرجينين أن تبدأ بـ C (في المركز). إذا أمعنت النّظر في المخطّط فسيكون بإمكانك أن ترى أنّ هناك أربع رامزات محتملةٍ للأرجينين تبدأ بـ C وهي CGC، و CGA، وCGG وCGU.



الشّكل 39.24 a قراءة رامزة تريتوفان tryptophan (Trp)، b قراءة رامزة الأرجينين arginine (Arg)

اختبر معلوماتك

11. استعمل مخطط الدولاب المبيّن في الشّكل 39.28 لتكتب جميع الرّوامز الممكنة للحموض الأمينيّة التّالية.

a Phe
b Pro
c Lys
d Ile

لجميع سلاسل متعددات الببتيد طولٌ محدّد. لذلك، يجب أن يكون هناك رامزة للحمض الأميني الأوّل في السلسلة (نهاية الطرف N). شارة البدء هذه في النّهاية 5' توفرها الرّامزة AUG المرمزة للميثيونين. على الرّغم من أن الميثيونين سيكون الحمض الأميني في النّهاية N لدى بدء اصطناع سلسلة متعدد الببتيد، فإنّه يزال لاحقاً من بروتينات محدّدة. تؤمّن شارة البدء قراءة الرّامزة الثلاثيّة في مجموعات صحيحة من الثلاثيّات.

هناك أيضاً روامز عديدة للحمض الأميني الأخير في السلسلة لإظهار أنّ جميع متعدد الببتيد قد اكتمل. مثلاً، UAG هو رامزة توقف.

للحقيقة

تحتوي بعض النباتات حموضاً أمينيّةً سامّةً لباقي الكائنات. تحاكي هذه الحموض الأمينيّة بعض تفاعلات الحموض الأمينيّة الطبيعيّة للبروتينات. وبالتّالي فإنّ الإنزيمات التي توصل الحموض الأمينيّة بـ tRNA في هذه النباتات تملك مواقع فعّالة قادرة على التّمييز بين الحموض الأمينيّة الطبيعيّة للبروتينات وتلك السّامة التي تتظاهر بذلك. لو لم تكن قادرةً على التمييز بين النمطين، فسيكون ممكناً اصطناع بروتينات تمتلك بنية ثالثيّة متحوّرة ذات فعّالية أقل أو عديمة الفعّالية.



الشكل 40.24 تحتوي شجرة اللهب flame tree (Delonix regia) التي توجد في الهند وأفريقيا الاستوائيّة حمضاً أمينيّاً سامّاً (حمض آزيتيدين-2 كاربوكسيليك azetidine-2-carboxylic acid) والمشابه في بنيته للبرولين. يملك الإنزيم الذي يُلحق البرولين بـ tRNA موقعاً فعّالاً معدّلاً بحيث يسمح للبرولين وليس لحمض آزيتيدين-2 كاربوكسيليك أن يُلحق بـ tRNA.

ترجمة الرسالة على الريباسات

تتجمّع البروتينات من الحموض الأمينيّة على الريباسات. تترجم هنا الرّوامز الموجودة على الرنا المرسال إلى تسلسل الحموض الأمينيّة لمتعددات الببتيد بمساعدة من جزيئات الرنا النّاقل tRNA.

قبل وصولها إلى الرّيباسات، تربط جزيئات tRNA الحموض الأمينيّة الفرديّة بمساعدة إنزيمات نوعيّة لحموضٍ أمينيّة معيّنة وجزيئات tRNA.

تشكّل جزيئة tRNA وصلةً إستريةً مع حمضٍ أمينيٍّ نوعيٍّ في إحدى النّهايتين. تملك النّهاية الأخرى من tRNA مجموعةً من ثلاثة أسس تدعى «مقابلة الرامزة» (أنظر للشكل 35.24). تكون الأسس في «مقابلة الرّامزة» متمّمة للروامز النوعيّة على الرنا المرسال mRNA. وبالتّالي إن كانت الرّامزة على mRNA هي ACG (Thr)، فإنّ «مقابلة الرّامزة» على tRNA هي UGC. يرتبط الرنا النّاقل tRNA ذي «مقابلة الرّامزة» UGC بجزيئة ثريونين threonine على إحدى النّهايتين. هذا يعني بأنّه حيثما كانت الرّامزة على الرنا النّاقل هي ACG، فسيكون الحمض الأمينيّ المضاف إلى البروتين هو دائماً ثريونين.

تتضمّن **الترجمة** من الرّوامز الثّلاثيّة على mRNA وصولاً إلى اصطناع سلسلة متعدد ببتيد مكتملة ثلاث خطوات: الابتداء، والإستطالة، والإنهاء (الشّكل 41.24).

الابتداء

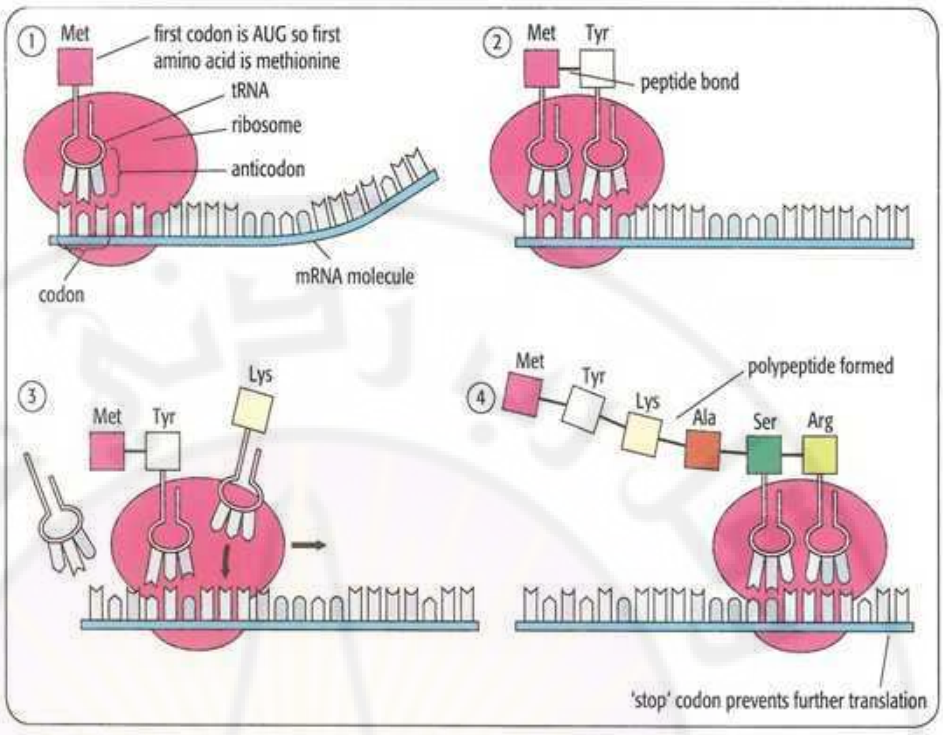
- ترتبط رامزة البدء (AUG) إلى الريباسة.
- يقترن الـ tRNA الذي يحمل «مقابلة الرّامزة» الصّحيحة مع رامزة البدء على mRNA.

الإستطالة

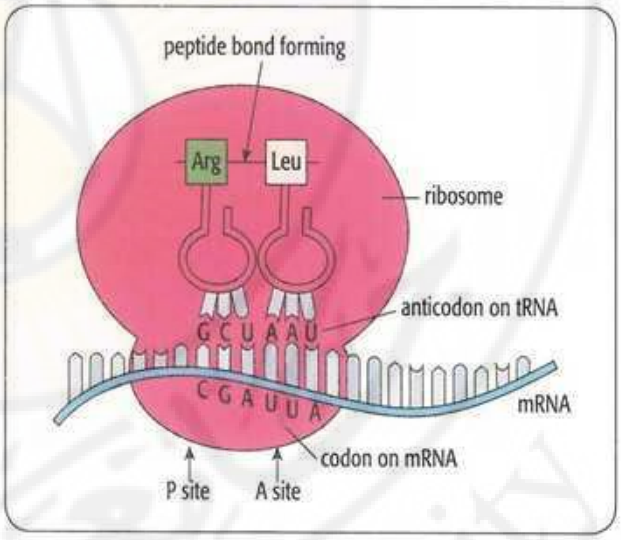
- يُجلب المزيد من جزيئات tRNA مع حموضها الأمينيّة إلى الرّيباسات. ترتبط كلّ «مقابلة الرامزة» إلى الرّامزة الصّحيحة على mRNA في التّسلسل الصّحيح 5' إلى 3'.
- مع حَرْك الرّيباسة على طول mRNA، تُكسر الرّابطة بين tRNA والحمض الأميني ويُربطُ الحمض الأمينيّ الجديد بوصلةٍ ببتيديّة إلى سلسلة متعدد الببتيد المتنامية (الشّكل 42.24).

الإنهاء

عند الوصول إلى رامزة التوقف على جزيئة الـ mRNA، يفصل الـ mRNA نفسه من الرّيباسة وتتطوى السلسلة الببتيديّة تلقائيّاً.



الشّكل 41.24 عمليّة التّرجمة. تمثّل المرحلة 1 الابتداء. وتمثّل المرحلتان 2 و3 الإستطالة. وتمثّل المرحلة 4 الإنهاء.



الشّكل 42.24 اقتران الأسس المتمّمة على الرّيباسة. لاحظ أنّ هناك موقعين على الرّيباسة. أحدهما حيث يرتبط tRNA القادم والآخر حيث تستطيل السّلسلة الببتيديّة.

مرّمزة في مكان ما ضمن شدفة الـ mRNA ذات تسلسل الأسس المبيّن أدناه.

5'_GUUACUCUGCUGCGGAAGGAGCCGUAC_3'

i. استعمل الشّكل 28.39 لتعرّف الروامز في شدفة الـ mRNA التي ترمّز للحموض الأمينيّة المسمّاة.

ii. استعمل شدفة الـ mRNA والشّكل 39.24 لتعرّف الحمضين الأمينيين RوQ في شدفة الببتيد.

iii. قدّم تسلسل الأسس الذي يوافق رامزة تيروزين في الدنا DNA والتي منها نُسِخ الـ RNA. مبيّناً اتّجاه الأسس في طاق الدنا.

c. لماذا من المهم وجود رامزة «توقف stop» في الرنا المرسال mRNA؟

d. إشرح كيفيّة ترجمة الروامز الموجودة على mRNA إلى تسلسل الحموض الأمينيّة في سلسلة متعدد الببتيد.

اختبر معلوماتك

12. a لخّص دور mRNA وtRNA في اصطناع البروتينات.

b. الشّدفة الببتيديّة peptide fragment

__Tyr__Ser__Ala__Ala__Glu__Gly__Q__R__

8.24 الطّفرات الجينية

الطّفرة تبدّلٌ في تسلسل الدنا الأصلي. يمكن أن تنشأ الطفرات بصورة طبيعيّة نتيجة أخطاء في انتساخ الدنا. وتصحّح هذه بشكلٍ عام بواسطة آلية خاصّة بالخلية. يمكن أن تنجم الطفرات أيضاً نتيجة التعرّض لكيماويات معيّنة (مثلاً بعض الأصبغة والكيماويات العضويّة مثل البنزين والكيميائيّات في دخان السجائر). يمكن أن تتسبب بها أيضاً الضوء فوق البنفسجيّ، والأشعة السينيّة، وأشعة غامّا، وإشعاعات ألفا وبيتا.

نظراً لأنّ الدنا هو المرصاف لـ mRNA الذي يحمل المعلومات حول البنية الأوليّة لأي بروتين. ستؤدي تبدلات تسلسل الأسس في الـ DNA إلى تبدّلٍ في البنية الأوليّة للبروتين.

توضيح الطفرات الجينية

في بعض الحالات تكون التغيرات الحاصلة في الدنا ضئيلةً للغاية. تبدّلٌ وحيدٌ في أساس (مثلاً C إلى T) ليس بالأمر غير الشّائع ولن يتسبّب دائماً بحدوث تغيّرٍ في بنية البروتين ووظيفته. وحقيقةً فوجود أكثر من رامزة واحدة للعديد من الحموض الأمينيّة هو أمرٌ مفيد. فعند حدوث طفرةٍ وبتبدل أحد الأسس. فلا يبقى الاحتمال قائماً بأن يضاف الحمض الأميني الصّحيح ضمن البروتين. مثلاً. إذا تمّ تغيّر UCU إلى UCG. فسيبقى السيرين الحمض الأميني الذي سيضمّ إلى مكانه الصّحيح في سلسلة متعدد الببتيد.

إذا نجم عن التغيير إدراج حمضٍ أمينيٍّ مختلف في البروتين فلا تزال ثمّة فرصةٌ بأن يكون التأثير طفيفاً. ستتغيّر بنية البروتين ووظيفته فقط إن تبدّل حمض أمينيّ ضروريّ لوظيفة البروتين: مثلاً أن يكون الحمض الأميني في الموقع الفعّال لإنزيم. على النّقيض. فالطفرات التي ينجم عنها تغيرٌ في رامزة التّوقف أو البدء أكثر خطورة. إذ يمكن ألا يُنتج بروتين ذو أهميّة بالغة أو يمكن أن يتبدل هذا البروتين بحيث لا يستطيع القيام بوظيفته بصورة ملائمة.

يشكّل حذف أساس مسألة أشدّ خطورة. إذ أنّه يغيّر الطريقة التي تتم وفقها قراءة الرسالة وتنتج تسلسلاً مختلفاً من الحموض الأمينيّة في سلسلة البروتين. مثلاً. إذا كان التسلسل الصّحيح في الدنا هو

ATA CGC TAG CAT G

فسيكون الرنا بالتّالي كما يلي

UAU GCG AUC GUA C

والذي يرمّز لـ

Tyr Ala Ile Val...

أمّا في حال حُذِفت الـ A الثانية. فعندها سيكون الدنا

ATC GCT AGC ATG

وسيكون الرنا الجديد

UAG CGA UCG UAC

والذي يرمّز لـ

Stop Arg Ser Tyr

قد ينجم عن تبديلات أو حذف الأسس في الدنا بشكلٍ عام حالات مرضيّة مثل فقر الدّم المنجلي أو التليف الكيسي.

اختبر معلوماتك

13. a i إشرح لماذا يقوم التّسلسل AGC ATG ATC ACT في الطاق المرصاف للدنا الذي ينتج الرنا بالترميز لـ SerTyr stop stop

ii. استعمل المعلومات في الجزء i لتعيين التسلسل الممكن للأسس على مقابلات الرّوامز لـ Ser-tRNA وTyr-tRNA. استعمل الشّكل 39.24 لمساعدتك.

b. استعمل المعلومات الواردة في الشّكل 39.24 لاقتراح تسلسل الحموض الأمينيّة الموافقة للتسلسل التّالي من الأسس في الدنا والذي يشكّل الطاق المرصاف لـ mRNA.

TACTGCTTTAAGCCTATG

c. تبدّلت الـ T الأخيرة في تسلسل الدنا في الجزء b إلى C.

i. ما التّأثير الذي سيكون لهذا الاستبدال في تسلسل الحموض الأمينيّة المرمّز لها؟

ii. ماذا ندعو تغيراً مثل هذا عندما يحدث في الطبيعة؟

فقر الدم المنجلي

تكون خلايا الدّم الحمر لمريض مصابٍ بفقر الدّم المنجلي ذات شكلٍ هلالي بدل الشكل القرصي الطبيعي. لا تستطيع الخلايا المنجليّة أن تلتوي بالسهولة ذاتها التي تمتاز بها كريات الدّم الحمر الطبيعيّة بحيث تتمكّن من العبور عبر الأوعية الدّمويّة الصغيرة.

تغلق الأوعية الدّموية الصغيرة ويمكن أن يتناقص نقل الأكسجين إلى أعضاء متنوعة. الأمر الذي قد يؤدي

إلى ألمٍ شديدٍ وأذيةٍ للأعضاء. ينشأ المرض من طفرةٍ مفردةٍ في الدنا المرمّز لسلسة متعدد الببتيد β في الهيموغلوبين. يتبدل حمضٌ أمينيٌّ واحد في الموقع السادس من سلسلة متعدد الببتيد.

سلسلة β الطّبيعيّة Val His Leu Thr Pro Glu Glu

سلسلة β منجليّة الخلايا Val His Leu Thr Pro Val Glu

يلتصق الهيموغلوبين الشّاذ مع بعضه البعض ليشكّل عصيّات داخل خلايا الدّم الحمر، والتي تصبح ذات شكلٍ منجليّ.

التليف الكيسيّ Cystic fibrosis

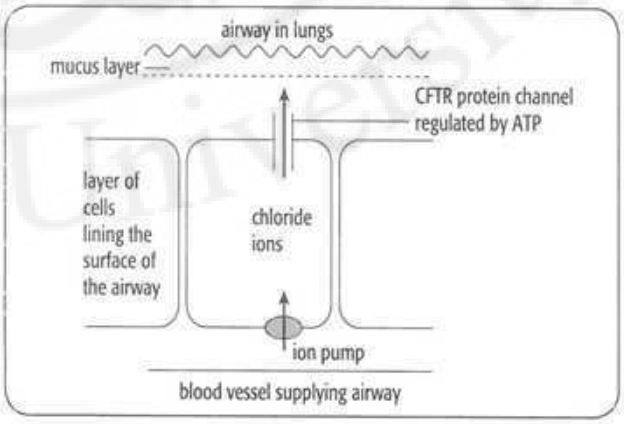
التليّف الكيسيّ حالةٌ مرضيّةٌ تؤثّر على الرئتين والبانكرياس والغدد اللعابيّة. ينتج فيه مخاطٌ ثخينٌ دبقٌ بديلاً عن القوام السائل المائي الطبيعي للمخاط الآتي من الخلية.

- يوقف المخاط الثّخين الإنزيمات الهاضمة المنتجة من البانكرياس وصول إلى الجهاز الهضمي. وبهذا لا تُمتص المغذيات ولا تصل إلى مجرى الدّم.
- يسدّ المخاط السّميك الرئتين. فيصبح من يعاني من المرض (وعلى الأخص الأطفال بسنٍّ مبكّرة) أكثر عرضة للإصابة بعداوى/أخماج الصّدر.

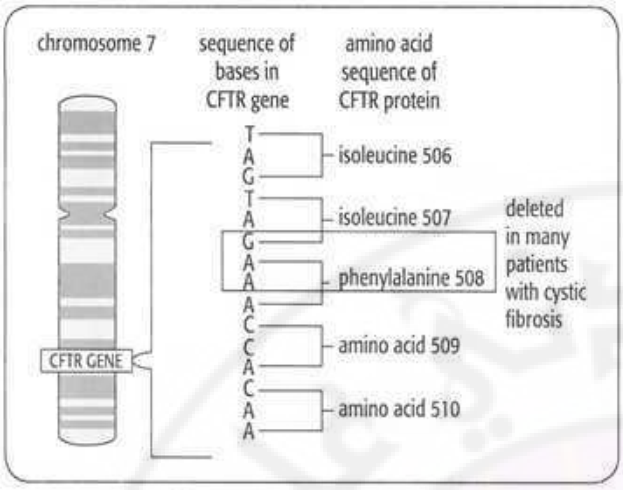
في الخلايا السّليمة هناك بروتين (يدعى CFTR) في غشاء الخلية يتحكّم بحركة أيونات الكلور Cl^- إلى داخل الخليّة وخارجها. في الخلية الطبيعيّة، تُضخّ أيونات الكلور Cl^- إلى داخل الخلايا من الدّم وتضخ إلى خارج الخلايا عبر قنوات بروتينيّة في غشاء الخلية. وهذا جزءٌ من عمليّةٍ للحفاظ على طبقةٍ منسابة من المخاط المائي على سطح الخلايا.

في المرضى المصابين بالتليّف الكيسيّ:

- هناك جين طافر لبروتين CFTR يفتقر تسلسلُه لثلاثة أسس محذوفة: وهذه الأسس ترمّز بصورةٍ طبيعيّة للفينيل ألانين (Phe).



الشكل 43.24 حركة الأيونات عبر غشاء الخلية في الرئتين



الشكل 44.24 موقع الطفرة الأكثر شيوعاً المسبّبة للتليف الكيسي.

الحمض الأميني ذي الرقم 508 في بنية البروتين (الشّكل 44.24).

- وبالتّالي فإنّ بروتين CFTR مفقود أو، إن وجد، لا يعمل بطريقة ملائمة.
- يستمر ضخ أيونات الكلور Cl^- إلى داخل الخلايا ولكن بدون أن تُضخّ إلى خارجها
- يؤدّي هذا إلى تراكم تراكيز أيونات Cl^- في الخلايا
- يتحرك الماء إلى داخل الخلايا بالتّناضح أو يحاول أن يعادل تراكيزه داخل الخلايا وخارجها
- وبالمحصلة، يصبح المخاط الموجود خارج الخلية ثخيناً ودبقاً.

تعديل بنية البروتين

البنية الثّالثيّة لإنزيم ما حاسمة في تحديد فعّاليته. ترتبط العديد من الأمراض مثل مرض Creutzfeldt-Jacobs بطيٍّ غير صحيح لبروتين معيّن. يؤدي فشل البروتينات في الطيّ بصورة صحيحة إلى تشكّل بريونات سامّة (اختصارٌ لخمج بروتيني). أجز الكثير من العمل في الوقت الحاضر في محاولة تحوير دنا DNA هذه البروتينات وإنتاج بروتينات «جديدة» ذات بنية ثالثيّة محسّنة. «حُسّنت» العديد من البروتينات عن طريق تعديل الدنا.

أدى الطّلب المتزايد على الوقود الحيوي للسيارات إلى بروز مثالٍ ناجح لصنع إنزيم «جديد» استجابةً. يمكن تصنيع الوقود الحيوي من النباتات الأخشاب. غير أنّ المادة الخشبيّة (الليغنين) تمنع الاستخلاص السّهل للمواد من خلايا النباتات. قام علماء من الولايات المتحدة الأمريكيّة بتعديل دنا DNA النباتات لتنتج إنزيماً معدّلاً ينقص كمية الليغنين في النبات. يجعل هذا

الأمر جدران خلايا النّبات أسهل تخلّلاً. قاموا أولاً بتعيين العديد من مواقع الحموض الأمينيّة الممكنة في الإنزيم التي يمكن تعديلها لإنتاج إنزيمٍ «أقلّ فعّالية». ثم قاموا لاحقاً بتعيين موقعين اثنين وتعديلهما على DNA المورّثة المرمّزة للإنزيم المنتج لـ الليغنين. وتمكنوا بالنّتيجة من جعل النبات ينتج إنزيماً «جديداً».

يُدعى مثل هذا الإجراء الذي يبّدل بصورةٍ متعمّدة تسلسل الأسس في الدنا **الهندسة الجينية**.

اختبر معلوماتك

14. a تؤدي طفرة في mRNA لعاني الجرائيم T4 إلى خبن/حذف لأحد الأسس قرب بداية التّسلسل للأسس الخمسة عشر المبيّنة أدناه

5' _AGUCCAUCACUUAUU_ 3'
↑
هذا الأساس محذوف

i. قم بكتابة تسلسل أسس الرنا المرسال mRNA الطافر

ii. استعمل الكود الجينيّ في الشّكل 39.24 لترجمة كلّ من تسلسلي الأسس هذه إلى تسلسل الحموض الأمينيّة في البروتين الطبيعي والطّافر. تبدأ الرّامزة الأولى بـ A في النّهاية 5'.

b. قم بكتابة تسلسل الأسس في قطعة الدنا التي ستنتج تسلسل الرنا المرسال mRNA الطبيعي بعد عملية النّسخ.

c. التّسلسل الطبيعي للحموض الأمينيّة جزءٌ من إنزيم الليزوزم lysozyme. وضّح كيف يمكن للطفرة أن تؤثّر في فعّالية الإنزيم.

9.24 انتقالات الطّاقة في التفاعلات الكيميائية الحيوية

تتطلّب الكائنات الحيّة تزويدها بالطاقة بصورة مستمرة لتقوم بـ:

- عمل ميكانيكيّ. مثلاً. تقلّص العضلات
- نقل الجزيئات والأيونات عبر أغشية الخلايا إلى داخل الخلايا وخارجها.
- اصطناع جزيئات مثل البروتينات والنّشاء والدسم والفيتامينات وتيمات الإنزيمات.

في الحيوانات. تتأتى هذه الطاقة من أكسدة الطّعام وعلى الأخص الكاربوهيدرات والدّسم. تدعى هذه العمليّة بالتّنفّس. يلزم الأكسجين للأكسدة التّامة للطعام إلى ثنائي أكسيد الكربون والماء.

السبيل الاستقلابي للأكسدة معقّد. يحدث الجزء الأول في هيولى الخليّة. يتضمّن الجزء الثّاني. وهو الأكثر أهميّة. سلسلةً من تفاعلات الأكسدة والإرجاع والتي تحدث في المتقدرات. يُصطنع نكليوتيد ثلاثي الفسفات يدعى أدينوزين ثلاثي الفسفات (ATP) في المتقدّرة. ولهذه الجزيئة دورٌ مهمّ تقوم به في نقل الطّاقة في الخليّة.

ATP وADP

يبيّن الشّكل 45.24 بنية الـ ATP:

يتألّف ATP من:

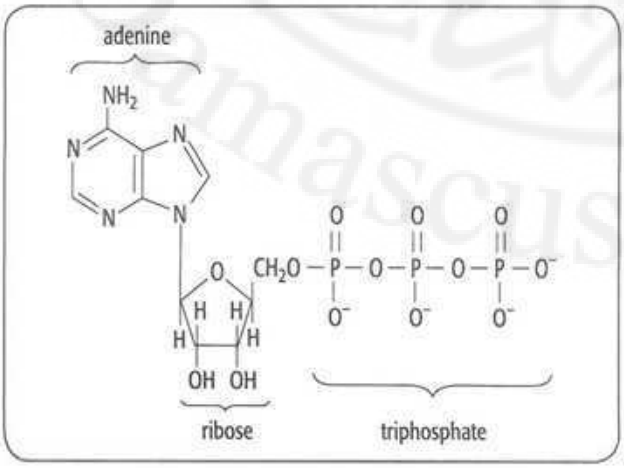
- ثلاث مجموعات فسفات مترابطة (يرمز غالباً لمجموعة فسفات عضويّة وحيدة بـ P_i)
- سكّر الريبوز
- أساس الأدنين

الشّكل الفعّال من ATP في الخلايا هو معقّدٌ من الـ ATP مع أيونات المغنيزيوم Mg^{2+}.

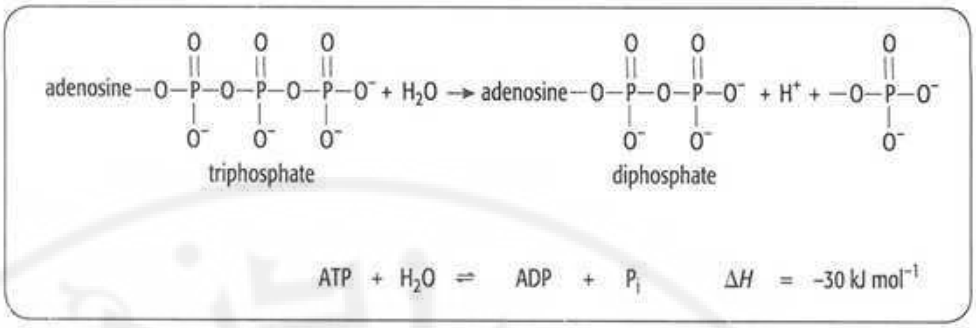
يمكن حلمهة الـ ATP إلى أدينوزين ثنائي الفسفات (ADP). وهذه الحلمهة عمليةٌ ناشرةٌ للحرارة ومحرّرة للطاقة. ويعزى ذلك إلى:

- إنّ تحرّر مجموعة الفسفات الانتهائيّة مفضّلٌ نظراً للتّنافر بين ذرة الأكسجين المشحونة سلباً ومجموعات الفسفات المجاورة.
- ADP وPi أكثر ثباتاً بسبب عدم التّموضع الأكبر للشحنة على ذراتهما بالمقارنة مع ATP.

يبيّن الشّكل 46.24 معادلة هذا التّفاعل.



الشكل 45.24 بنية الـ ATP

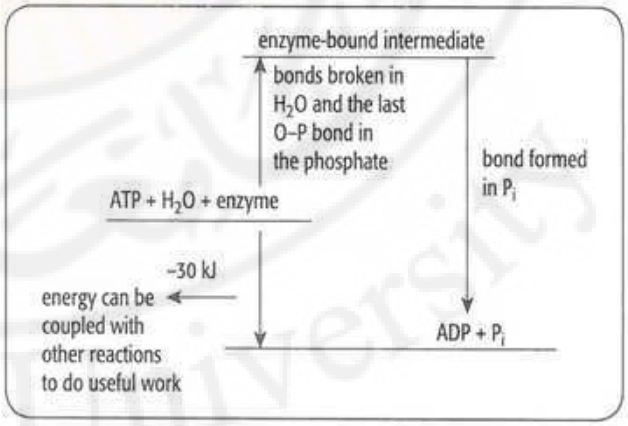


الشكل 46.24 تحرّر حلمهة الـ ATP 30 كيلو جول من الطّاقة لكلّ مول من ATP

يُنتَج الـ ATP أثناء أكسدة الطعام. وحين يُحلمه الـ ATP، تُحرَّرُ الطّاقة. ينبغي تحرير هذه الطاقة بطريقة مضبوطةٍ/ محكومة لتوفيرها للعمليات الخلوية. وللوصول إلى هذا الضبط/التّحكّم، يُحلمه الـ ATP بوجود إنزيمات. لا تحدث الحلمهة في الخلية بغياب الإنزيمات لأنّ للتّفاعل طاقة تنشيطٍ عاليةٍ جداً.

دور الـ ATP في انتقالات الطّاقة

في الخلية، تبني السبل الاستقلابية تراكم مواد معقّدة من مواد أبسط. تتطلب معظم هذه السّبل طاقة - إذ أنّها ماصّة للحرارة. الطّاقة المتحرّرة لدى حلمهة الـ ATP بوجود الإنزيمات لا تضيع بشكل حرارة. وإنّما تُستخدم في التّفاعلات غير المفضّلةٍ طاقيّاً في الخلية. يوفّر ما يكفي من الطاقة بحلمهة الـ ATP لتسوق التفاعلات التي تتطلب دخل طّاقة. (الشّكل 47.24).

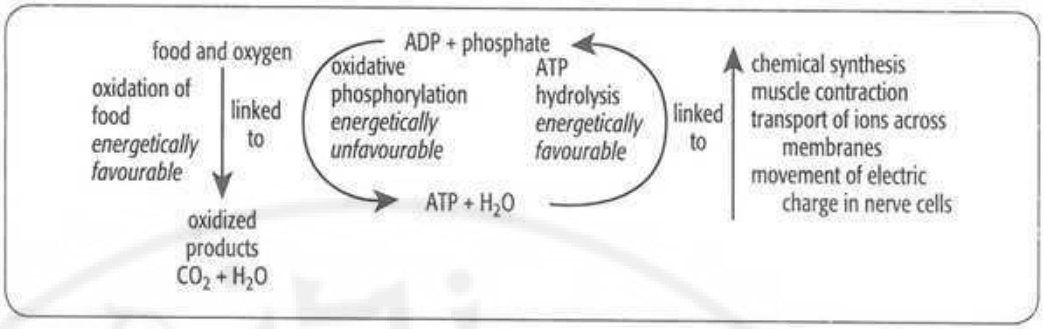


الشكل 47.24 تسوق حلمهة الـ ATP التّفاعلات غير المفضّلة في الخلية.

ومع استمرار حلمهة الـ ATP إلى ADP، سينفد الـ ATP سريعاً ويتراكم ADP ما لم يكن هناك طريق لاصطناع مزيدٍ من ATP بدءاً من ADP. ولحسن الحظ هناك مثل هذا الطريق. يصطنع معظم الـ ATP في المتقدرات. يتحوّل الـADP + Pi في المتقدرات إلى ATP. يقترن هذا الاصطناع بسلسلةٍ من تفاعلات الأكسدة والإرجاع التي تتضمّن السيتوكرومات وتيمات الإنزيم (مثلاً NADH) والأكسجين (من الهواء الذي نتنفسه). تُدعى عملية اصطناع الـ ATP هذه الفسفرة التّأكسديّة. تحصل هذه السّلسلة من التفاعلات فقط بوجود الأكسجين. وطالما أنّ هناك تنفس هوائيّ (تنفسٌ بوجود الأكسجين)، فسيُحافظ على إنتاج الـ ATP في الخلية ثابتاً. تبلغ كمية ATP الأعظميّة المنتجة من تأكسد 1 مول من الغلوكوز 38 مولاً من ATP. يبيّن الشّكل 48.24 العلاقة بين عمليات تشكّل الـ ATP هذه والحلمهة.

اختبر معلوماتك

15. a صنّف زمرة المركبات التي ينتمي إليها ATP؟
    b. عدّد المكونات الرئيسيّة الثلاثة لجزيئة ATP
    c. i اذكر الاسم الكامل لـ ADP
    ii. ما وجه اختلاف ADP عن ATP؟
    d. في أيّ مكانٍ ضمن الخلية يُصطنع الـ ATP بصورة رئيسيّة؟
    e. وضّح كيف يُستعمل ATP في الخليّة لسوق تفاعلات غير مفضّلة.
16. a ما اسم العملية الاستقلابيّة التي يؤكسد فيها الغلوكوز إلى ثنائي أكسيد الكربون وماء؟
    b. ما الشروط المطلوبة لاصطناع الـ ATP في المتقدرة؟
    c. ماذا يعني مصطلح **الفسفرة التأكسدية** بالنّسبة إلى ATP؟



الشكل 48.24 دور الـ ATP في الاستقلاب

10.24 المعادن في الأنظمة البيولوجية

بعض المعادن أساسية للحياة

تلعب العديد من أيونات المعادن أدواراً حيويّة في الاستقلاب. يوجد البعض منها بصورة طبيعيّة في أجسادنا وهي ضروريّة للصحة.

- أيونات الحديد (II)، Fe^{2+}، أحد مكونات الهيموغلوبين (أنظر أدناه). يدخل الحديد أيضاً في وظيفة السيتوكرومات المتّصلة أيضاً بإنتاج الـ ATP في الفسفرة التّأكسديّة.
- تلعب أيونات الزنك، Zn^{2+} دور تميمات العامل في العديد من التّفاعلات المحفّزة إنزيمياً.
- تدخل أيونات الصوديوم والبوتاسيوم في الحفاظ على توازن الكهارل في خلايانا وفي توليد السيالات العصبيّة.

الحديد والهيموغلوبين

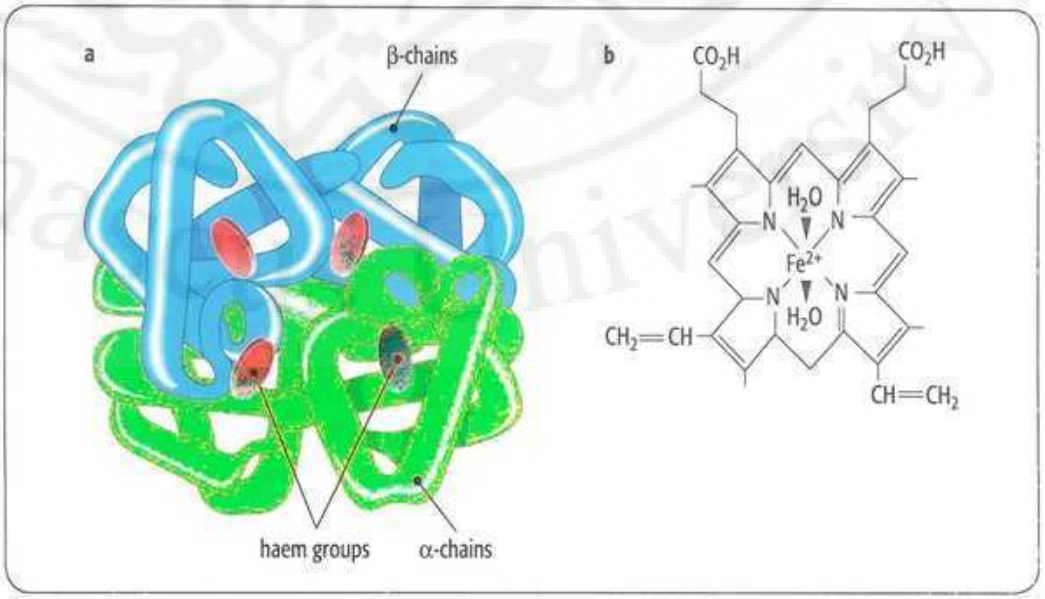
الهيموغلوبين بروتين حاملٌ للأكسجين موجود في خلايا الدّم الحمر. يتكوّن الهيموغلوبين من زوجين من الوحيدات/الوحدات الفرعيّة من متعددات الببتيد (α و β). ترتبط مجموعة هيم تحتوي أيونات Fe^{2+} بكلّ وحدة فرعيّة (الشّكل 49.24). باستطاعة كلّ مجموعة هيم أن تربط جزيئة أكسجين واحدة. تستطيع كلّ واحدةٍ من مجموعات الهيم الأربع أن تربط جزيئة أكسجين في الآن ذاته. وبالتّالي فإنّ التّفاعل الكلّي لجزيئة مكتملة من الهيموغلوبين (Hb) هو:

$$Hb + 4O_2 \leftrightarrows HbO_8$$

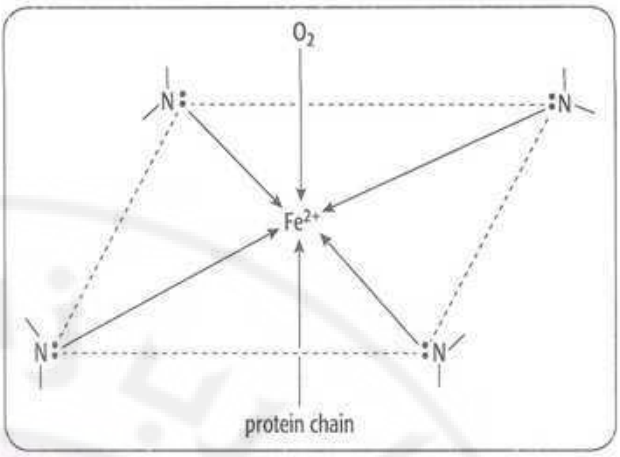
أكسي هيموغلوبين

يقوم كلّ أيون حديد Fe^{2+} بدور مركز أيون معقّد. والمرتبطات/الرّبائط هي ذرات النتروجين N الأربع في الهيم. وذرة النتروجين لسلسلةٍ جانبيّة لحمضٍ أمينيٍّ (الهيستيدين) على متعدد الببتيد وجزيئة أكسجين (الشّكل 50.24).

وكما تبيّن المعادلة $Hb + 4O_2 \leftrightarrows HbO_8$، فارتباط الأكسجين بالهيموغلوبين هو عمليّة محكومة بالتوازن. ففي الأماكن حيث التركيز العالي للأكسجين (الرئتين مثلاً) يتحرك موضع التّوازن نحو اليمين. بحيث يكون الأكسجين مرتبطاً بالهيموغلوبين. وفي الأماكن حيث تكون تراكيز الأكسجين منخفضة (كما في النسيج المتنفّس) يتحرّك موقع التوازن إلى اليسار، بحيث يتحرّر الأكسجين.



الشكل 49.24 a بنية الهيموغلوبين تظهر السلاسل α و β. b بنية الهيموغلوبين عندما لا يكون مرتبطاً بالبروتين.



الشكل 50.24 الأيون المعقّد في الهيموغلوبين

يرتبط الأكسجين بصورة أقل قوّة بأيون الحديد منه بالرّبائط الأخرى. ويزال عندما تصل خلايا الدّم الحمر إلى النّسج حيث الحاجة للأكسجين. يمكن استبدال ربيطة الأكسجين O_2 ligand بربيطة أخرى ترتبط بأيون الحديد Fe^{2+} بقوّة أكبر. ترتبط جزيئات أحادي أكسيد الكربون أيضاً بالهيموغلوبين. محتلّةً الموقع الذي يحتله الأكسجين عادة. ترتبط جزيئة أحادي أكسيد الكربون بقوة تفوق القوة الرّابطة للأكسجين بـ 200 مرّة وذلك في تفاعل لا عكوس. وهذا يبرّر السميّة الشديدة لأول أكسيد الكربون. إذ يفقد الهيموغلوبين وظيفته في نقل الأكسجين.

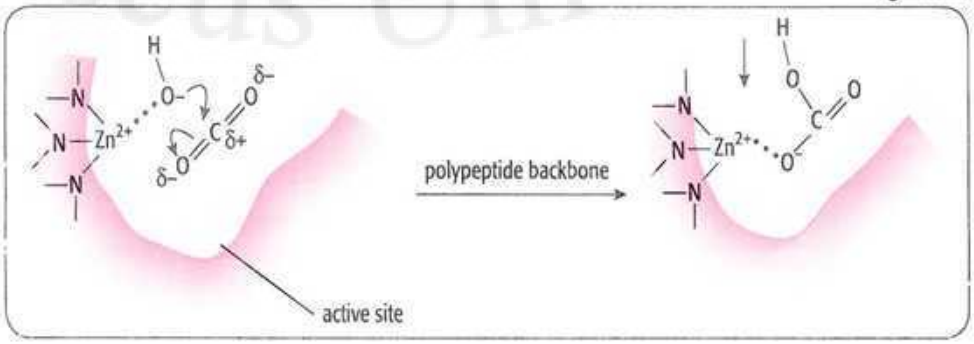
الزنك تميم عامل للإنزيمات

يوجد إنزيم كاربونيك أنهيدراز في كريات الدّم الحمر وهو مسؤولٌ عن إزالة ثنائي أكسيد الكربون من الدّم. ويسرّع سرعة التّفاعل بعامل يقارب المليون مرّة.

$$CO_2 + H2O \leftrightarrows HCO3^- + H^+$$

أيون هدروجين الكاربونات

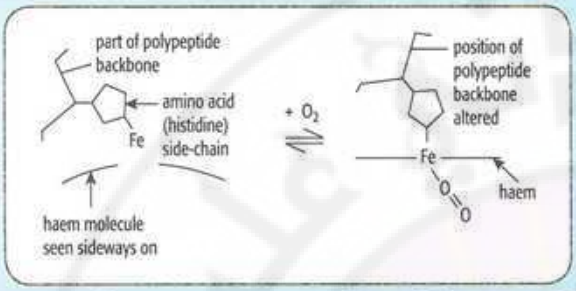
يحتوي هذا الإنزيم الزّنك Zn^{2+} كمجموعةٍ ضميمة في الموقع الفعّال. يرتبط الزّنك Zn^{2+} بالإنزيمات كجزءٍ من معقّد مستعملاً ذرات النتروجين من السلاسل الجانبيّة للحموض الأمينيّة كربائط. يبيّن الشّكل 52.24 كيف يُساعد أيون الزنك في تقديم ذاتها نكليوفيلاً (محبّةً للنواة) في هذا التّفاعل.



الشكل 52.24 كيف تساعد أيونات Zn^{2+} على تحفيز تحوّل ثنائي أكسيد الكربون إلى أيونات هدروكسي كاربونات.

للحقيقة

عندما يتحد الهيموغلوبين بالأكسجين. تتحرك ذرة حديدٍ تجاه إلى إحدى حلقات الهيم بمسافة صغيرة (**الشكل 51.28**). وهذا كافٍ لتغيير هيئة البروتين وجعل مجموعات الهيم الأخرى في الهيموغلوبين تربط الأكسجين أيضاً.



الشّكل 51.24 خرّتٌ طفيفٌ لإحدى ذرات الحديد هو كلّ ما يتطلبه تغيير شكل جزيئة الهيموغلوبين.

آلية هذا التّفاعل هي:

- تساعد كثافة الشحنة العالية على أيون Zn^{2+} في تفكيك جزيئة ماء لتشكيل OH^- و H^+
- تهاجم أيون OH^- لنكلوفيليّة (المحبّةً للنوى) جزيئة CO_2
- ينتج HCO_3^- ($CO2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$)
- يتحرّر أيون HCO_3^- وترتبط جزيئة ماء أخرى بالزنك.

اختبر معلوماتك

17. الهيم مجموعة ضميمة مهمّة تحتوي حديداً في مركزها.
   a. المجموعات الضّميمة والضّمائم الإنزيميّة تميمات عوامل. ما الفرق بين مجموعة ضميمة وتميم الإنزيم؟
   b. اذكر اثنتين من الخصائص المهمّة حول ربط الأكسجين بكلّ جزيئة هيموغلوبين.

c. سمِّ مجموعةٍ مهمّة أخرى من البروتينات التي تحتوي مجموعة هيم. أين تتوضع هذه البروتينات في الخلية؟

18. يحوّل إنزيم الأنهيدراز الكربونيّة ثنائي أكسيد الكربون إلى أيونات كاربونات هدروجينيّة.

a. أيّ معدنٍ هو المجموعة الضّميمة في الأنهيدراز الكربونيّة؟

b. اكتب المعادلة للتفاعل المحفّز بالأنهيدراز الكربونيّة

c. يحرّض المعدن الموجود تأيّن جزيئة الماء منتجاً أيونات هيروكسيد. تهاجم هذه الأيونات ثنائي أكسيد الكربون لتشكّل أيون الكاربونات الهدروجينيّة.

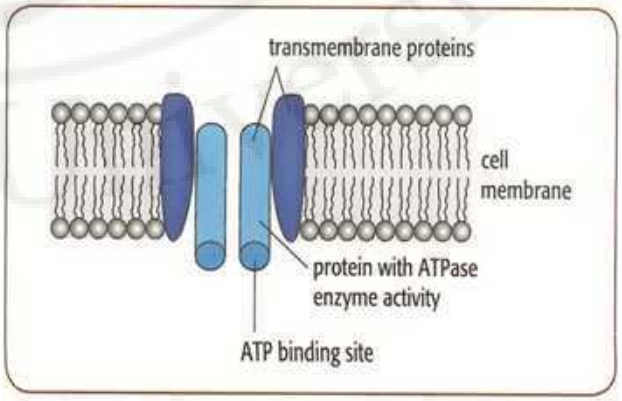
i. ما نوع الكاشف الذي يقوم بدوره أيون الهدروكسيد في هذا التّفاعل.

ii. استعمل السّهم المتموّج لتقترح آلية لتشكّل أيون الكاربونات الهدروجينيّة.

نقل أيونات الصوديوم والبوتاسيوم

دور Na^+ و K^+ في نقل الأيونات عبر الأغشية الخلوية

تركيز أيون الصوديوم Na^+ داخل معظم الخلايا الحيوانيّة أخفض منه بالمقارنة مع سائل النسيج المحيط بالخلايا. تركيز أيون البوتاسيوم K^+ داخل معظم الخلايا الحيوانيّة أعلى منه في سائل النسيج المحيط بالخلايا. يُحافظ على هذه الفروقات في التّركيز بمضخة أيونيّة لـ Na^+، K^+ متموضعة في الغشاء الخلوي (الشّكل 53.24). يمكن لحركة الأيونات عبر الغشاء الخلوي أن تحدث فقط بوجود الـ ATP. تتألف مضخة الأيونات من عددٍ من البروتينات. يستطيع بعضٌ منها حلمهة الـ ATP. ونقول بأنّ لهذا البروتين فعّالية ATPase.



الشكل 53.24 تساعد مضخة Na^+، K^+ في غشاء الخلية في الحفاظ على تركيز هذه الأيونات ثابتاً.

المضخة الأيونيّة مثالٌ عن **النقل الفعّال**. يستعمل مصطلح «النّقل الفعّال» لأنّ عملية تحريك الأيونات تجري عكس تدرّج التراكيز concentration gradient. والمعنى من «عكس تدرّج التّركيز» بأنّ الأيونات يجري ضخّها من موضعٍ توجد فيه بتركيز أخفض إلى موضعٍ تكون فيه بتركيزٍ أعلى. يتطلّب النّقل الفعّال دائماً طاقة. هنا، يتمّ تأمين الطّاقة بـ ATP ⟶ ADP + Pi.

تقوم المضخة بعملها على النّحو التّالي:

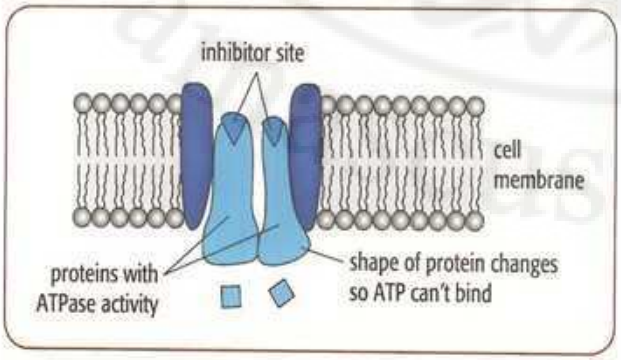
- ترتبط ثلاثة أيونات Na^+ وATP بالسّطح الدّاخلي للبروتين
- عندما يحلمه ATP (إلى ADP + Pi)، يغيّر البروتين شكله بحيث تستطيع أيونات الصوديوم الحركة إلى خارج الخلية
- بمجرد تحرّر أيونات الـ Na^+، يرتبط أيون K^+ خارج الخلية بالبروتين
- يتحرك 2 أيون من K^+ نحو الدّاخل ويتحرّرا داخل الخلية عندما ترتبط جزيئة ATP جديدة بالسّطح الدّاخلي للبروتين
- تعيد الدّورة نفسها من جديد

للحقيقة

عندما نكون في حالة الرّاحة، يُستعملُ ما يقارب ثلث الـ ATP الذي نصنعه في أجسامنا لضخّ الأيونات إلى ومن خلايانا.

تثبط بعض الستيرويدات النباتية مضخة أيونات Na^+، K^+

تثبّط بعض الستيروئيدات النباتيّة مثل الأوبائين والديجيتوكسيجينين نقل أيونات Na^+ و K^+ عبر غشاء الخليّة. وهما مثبّطان لا تنافسيان. يقومان بعملهما بتثبيط تفاعل بروتين الـ ATPase الذي يحلمه الـ ATP. ترتبط الستيروئيدات بخارج وحدات البروتين الفرعيّة الدّاخليّة. يبدّل هذا الارتباط بنية هذه الوحيدات/الوحدات الفرعيّة بحيث تتثبّط فعّالية الـ ATPase.



الشكل 54.24 تثبّط ستيروئيدات نباتيّة معيّنة نقل أيونات Na^+ و K^+ عبر أغشية الخلايا بارتباطها إلى الوجه الخارجي للبروتين. يبدّل البروتين شكله بحيث يثبّط فعّالية الـ ATPase على الوجه الدّاخلي للخلية.

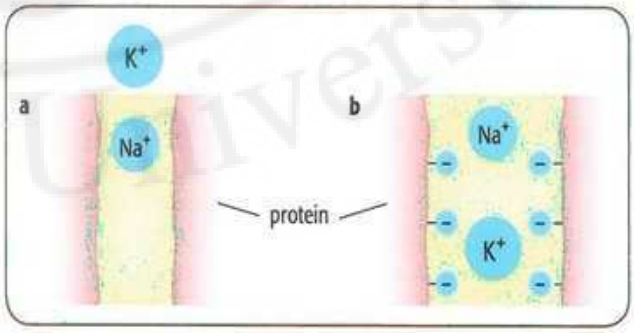
تثبّط أيونات الفانادات (V) $VO4^{3-}$، كذلك فعل Na^+, K^+ ATPase، لكنّها تقوم بذلك من الوجه الدّاخلي للغشاء.

إنّ الإحاطة بكيفيّة عمل مضخات الأيونات هذه مهمّةٌ لفهمنا للكيفيّة التي تؤدّي وفقها الخلايا وظائفها في الصّحة والمرض. يرتبط داء السّكّري diabetes وأمراضٌ معيّنة في الجهاز العصبي والعضلات والقلب بوظيفة معيبة للقنوات البروتينيّة التي تضخّ الأيونات والماء للداخل عبر الأغشية الخلويّة.

يعتمد نقل الأيونات عبر الغشاء على قدّ الأيون وإماهته

لا تنتشر الأيونات ببساطة عبر القنوات الأيونيّة. فالتأثرات مع البروتينات التي تبطّن القناة ضروريّة. تعتمد مقدرة الأيون على العبور عبر القنوات الأيونيّة على شحنة الأيون وقدّه. تكون الأيونات في المحلول المائي ممّهة عادةً. وبالتّالي يعتمد قدّها الكلّيّ على نصف القطر المميّه. كما قد تلعب دوراً في هذا الأمر كلٌّ من شحنة المجموعات على الجدر البروتينيّة للقناة الأيونيّة وطبيعتها. تحتوي الجدر البروتينيّة للقناة الأيونيّة بعض السلاسل الجانبيّة لحموض أمينيّة سلبيّة الشّحنة. كما أنّ العرض الضيّق نسبيّاً لقناة الصّوديوم بين بروتينات غشاء الخليّة يجعلها أكثر نفوذيّة لأيون الصوديوم المميّه الأصغر بالمقارنة مع أيون البوتاسيوم المميّه الأكبر حجماً (**الشّكل 55.24 a**).

كيف تمرّ أيونات البوتاسيوم عبر قنوات أيونات البوتاسيوم؟ تفقد أيونات البوتاسيوم طبقة إماهتها وترتبط بالسلاسل الجانبيّة للحموض الأمينيّة المشحونة سلباً. يتمّ التّعويض عن الطّاقة اللازمة لنزع قشرة الإماهة بتشكيل روابط جديدة مع السّلاسل الجانبيّة للحموض الأمينيّة. تسترد أيونات البوتاسيوم ماء الإماهة الخاص بها عندما تصل إلى الجانب الآخر من الغشاء. لا تمرّ أيونات الصّوديوم عبر قناة أيونات البوتاسيوم ويعزى ذلك إلى كونها أصغر من أن تشكّل معقداتٍ مع السلاسل الجانبيّة للحموض الأمينيّة وأن تُدفع عبرها (**الشّكل 55.24 b**).



الشّكل 55.24 a يؤثّر قدّ الأيون المميّه في قدرة الأيونات المشحونة إيجاباً على الحركة عبر قناة أيونات الصّوديوم. **b** تؤثّر سهولة تشكّل معقدات مع السلاسل الجانبيّة للحموض الأمينيّة في قدرة الأيونات على الحركة عبر قناة أيونات البوتاسيوم.

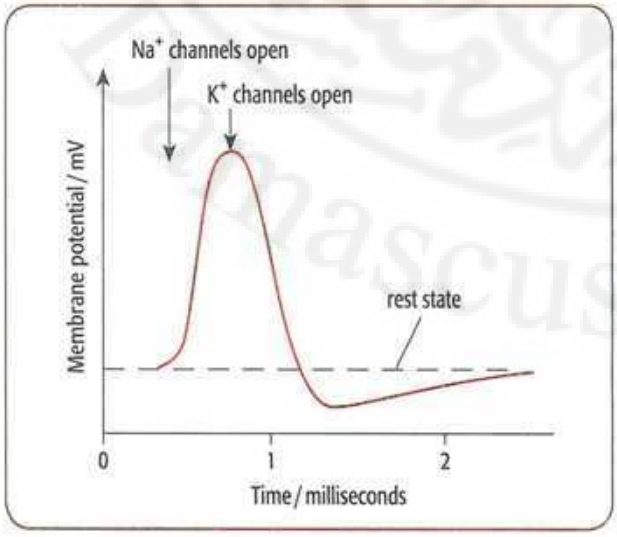
دور أيونات Na^+ و K^+ في السيالات العصبية

كلّ سيالة عصبيّة هي إشارةٌ كهربائيّةٌ ينتجها جريان الأيونات عبر غشاء الخليّة العصبيّة. تتسبّب الفروقات في جريان أيونات Na^+ و K^+ إلى داخل الأغشية الخلويّة وخارجها بإحداث كمونٍ كهربائيّ. تتأتى الطّاقة اللازمة لجريان الأيونات من حلمهة الـ ATP بإنزيم ATPase.

وهذا سير ما يحدث:

- قبل أن يُنبّه عصبٌ ما، يدعى الكمون عبر غشاء الخليّة بكمون الرّاحة
- يوجد كمون الراحة لأنّ تركيز أيونات البوتاسيوم أعلى داخل الخليّة العصبيّة، وتركيز أيونات الصّوديوم أعلى خارج الخلية العصبيّة.
- عندما ينبّه العصب، تتحرك أيونات Na^+ إلى داخل الخلية
- يزيد هذا من الكمون الكهربائي عبر الغشاء وينفتح مزيدٌ ومزيدٌ من قنوات الصوديوم
- في النّهاية يتشكّل توازنٌ
- تنغلق قنوات Na^+ وتنفتح قنوات أيونات K^+
- تجري أيونات K^+ نحو الخارج
- بعد مرور السّيالة العصبية، تقوم مضخة أيونات الـ K^+, Na^+ بضخّ أيونات Na^+ إلى خارج الخليّة وتضخّ أيونات K^+ لتعود إلى داخل الخليّة
- تعيد هذه العمليّة كمون الغشاء إلى قيمته الأصليّة ألا وهي كمون الرّاحة.

يظهر الشّكل 56.24 هذه التغيّرات.



الشّكل 56.24 التغيّر في الكمون الكهربائي عند تنبيه عصبٍ ما.

اختبر معلوماتك

19. a ما هي الأيونات المتضمّنة في نقل السّيالة العصبيّة؟
    b. كيف تتغيّر تراكيز هذه الأيونات في الخليّة العصبيّة أثناء نقل السيّالة العصبيّة؟
    c. سمّ الإنزيم المتضمّن في انتقال هذه الأيونات عبر غشاء الخليّة؟
    d. ما موقع هذا الإنزيم في الخليّة؟
    e. من أين تأتي الطاقة التي تسوق انتقال الأيونات عبر غشاء الخليّة؟

20. القنوات نوعيّة الأيونات مهمّةٌ في الحفاظ على توازن صحيح للأيونات داخل الخليّة. تعتمد قنوات أيونات الـ K^+ على فقدان أيونات البوتاسيوم المميّهة لغلاف إماهتها كي يحصل الانتقال. تعتمد قنوات أيونات Na^+ على حفاظ الأيونات المميّهة على أغلفة إماهتها.
    a. هل فقدان طبقة الإماهة تفاعلٌ ناشرٌ للحرارة أم ماصٌّ للحرارة؟ إشرح إجابتك.
    b. ما هي تأثرات أيونات K^+ التي تُستبدل بالتأثرات مع الماء.
    c. لماذا تكون أيونات Na^+ غير قادرةٍ على استعمال القنوات ذاتها التي تستعملها أيونات K^+؟
    i. إشرح لماذا لا تتحرّك أيونات Li^+ عبر قناة أيونات Na^+ بالسرعة ذاتها لأيونات Na^+.
    ii. إشرح لماذا لا تتحرّك أيونات K^+ عبر قناة أيونات Na^+.

المعادن السامة

يمكن لبعض المعادن، لاسيّما المعادن الثقيلة مثل الزئبق والرّصاص، أن تملك تأثيرات خطيرة على الرّغم من وجودها بتراكيز منخفضة في البيئة. تستطيع المعادن الثقيلة أو أيوناتها التّراكم في سلسة الغذاء كلّما تغذى كائنٌ عضويّ على كائنٍ آخر (الشّكل 57.24). مثلاً:

العوالق (بلانكتون plankton) ← قريدس ← أسماك ← الإنسان
(كائنات حيّة مجهريّة في البحر)

تزايد تركيز المعدن الثقيل في الكائن الحي (المتعضي)

وبالمحصلة، تتراكم الأيونات المعدنيّة إلى مستويات سميّة في الكائنات الحيّة كلما ارتقينا في سلسلة الغذاء. يجري حالياً تطوير طرائق لمعالجة مشاكل تحديد هويّة المواد السميّة المحدّدة في البيئة.



الشكل 57.24 تركّز الأسماك الصّدفيّة (المحاريات Shellfish) الزّئبق وأيونات معادن ثقيلة أخرى من ماء البحر

للحقيقة

أظهرت بحوثٌ أجريت في الشّرق الأقصى أن الأسماك الصّدفيّة مثل المحار والاسقالوب جيّدة على الأخص في مراكمة الزئبق. باستطاعة المحار مراكمة الزّئبق بحيث يصل إلى 100000 ضعف تركيزه في مياه البحر المحيطة. وبإمكان الاسقالوب scallops تركيز الكادميوم cadmium وصولاً إلى 2 مليون ضعفاً مقارنة بتركيزه في مياه البحر.

باستطاعة الكائنات الحيّة تركيز المعادن بـ:

- ترسيب أملاح غير ذوّابة من المعدن في أجسامها
- تركيز الأيونات، لاسيّما الأيونات المعدنيّة العضويّة، مثل CH_3Hg^+، والعديد منها ذوّابة في الدّسم وتُمتص بسهولةٍ وبسرٍ من الكائنات الحيّة تصاعدياً في سلسلة الغذاء.

كنت قد رأيت في الصفحة 345 أنّ باستطاعة الأيونات المعدنيّة التّداخل مع وظيفة الإنزيمات وذلك بتعطيل مجموعات الـ -SH- أو -S-S- المتضمّنة في الحفاظ على البنية الثّالثيّة للبروتينات. يمكن للأيونات المعدنيّة مثل Li^+، Ca^{2+}، Pb^{2+}، Hg^+ أن تخرّب قوى فان درفالس. في بعض الحالات الحدّيّة يمكن أن ينجم عن ذلك ضياع البنية الثالثيّة للبروتينات وخسارة وظيفة الإنزيم.

تتباين الطريقة التي تتراكم بها المعادن الثقيلة من معدن إلى آخر. نعطي هنا مثالين.

الزئبق

تتضمّن أعراض الانسمام بالزّئبق فقد التنسيق العضلي والوظائف العقليّة.

يستطيع الزّئبق دخول السلسة الغذائيّة بعددٍ من السّبل.

- المياه العادمة (مياه الصّرف الصّحي) للمعامل التي تستعمل الزّئبق في العمليات الصناعيّة، مثل الطرق القديمة في اصطناع ماءات الصوديوم (هدروكسيد الصوديوم).
- اجراف المبيدات الفطريّة ذات الأساس الزئبقي mercury-based fungicides المستعملة لرشّ المحاصيل إلى الأنهار.
- اجراف مركبات الزّئبق المستعملة لمعالجة الأخشاب إلى الأنهار.

تستطيع بعض الكائنات الدّقيقة تحويل أملاح الزّئبق إلى مركبات زئبقيّة عضويّة تتناولها كائنات حيّة تحيا في المياه وتنتهي محصلة الأمر في البشر.

الرصاص

يؤدي قبط الرّصاص من قبل البشر إلى تأثيرات ضارّة على الجهاز العصبي، بما في ذلك الدّماغ (وعلى وجه الخصوص في الأطفال).

باستطاعة الرّصاص الوصول إلى البيئة بعددٍ من السّبل.

- يمكن تناول الرصاص المستعمل في أنابيب المياه القديمة ودخوله الجسم عند استعمال الماء لأغراض الشرب.
- يمكن لمركبات الرّصاص في بعض الطلاءات أن تصل الهواء الذي نستنشقه.
- يمكن لمركبات الرّصاص الصادرة عن عوادم السيّارات أن تترسب على الفاكهة والخضروات ومن ثمّ الوصول للجسم عند تناولها. مستويات التلوث من هذا المصدر في تراجع نظراً لتزايد استعمال الوقود الخالي من الرّصاص.

للحقيقة

تعدّ أيونات المعادن الثقيلة مسؤولة عن عدّة آلاف من حالات التّسمّم في المنطقة المحيطة بخليج ميناماتا في اليابان. صُرّفت المياه العادمة من مصنع الكيماويات الذي يعالج العديد من المعادن الثقيلة في الخليج بين عامي 1932 و1968. تراكمت المعادن الثقيلة في المحاريات والأسماك التي تعيش في الخليج. وبعد تناول هذه المحاريات والأسماك من قبل السّكان المحليين، تطور لدى العديد منهم آلامٌ عضليّة وفقدٌ للإحساس وأذيةٌ للعينين والسّمع والنطق ومات الكثيرون. استغرق الأمر حتى عام 1956 ليدرك العلماء بأنّ السبب وراء هذه الأعراض يكمن في مركبات الزّئبق المنحلّة الآتية من المصنع.

اختبر معلوماتك

21. a. كيف تؤثّر أيونات المعادن الثقيلة على بنية الإنزيمات ووظيفتها؟

b. اكتب معادلة تبيّن فيها تفاعل أيونات الزّئبق Hg^+ مع الجسر الكبريتي $-S-S-$ في سلسلة متعدد ببتيد.

22. a. اشرح كيف أنّ آثاراً من معدنٍ ثقيل مثل الزّئبق يمكن أن تتراكم تدريجياً وباضطراد في سلسلة الغذاء.

b. اذكر طريقين يدخل بهما الزّئبق البيئة.

ملخص

- البروتينات تكاثفٌ لبلمرات تتشكل من موحودات لحموض أمينيّة. ترتبط موحودات الحموض الأمينيّة بروابط ببتيديّة لتشكّل سلسلة متعدد الببتيد.
- هناك 20 حمضاً أمينيّاً مختلفاً تستعملها الخلايا لبناء البروتينات
- تحتوي الحموض الأمينيّة الموجودة في البروتينات حمض كاربوكسيليك، ومجموعة أمينيّة وسلسلة جانبيّة (تمثّل بـ R) جميعها متّصلة بذرّة الكربون ذاتها. للحموض الأمينيّة الصيغة العامة $NH_2CH(R)COOH$.
- يمكن تصنيف المجموعات R على حسب أنّها قطبيّة أم غير قطبيّة، وأنّها حامضيّة أو قاعديّة أو معتدلة.
- البنية الأولية لسلسلة بروتين ما هي تسلسل الحموض الأمينيّة في السلسلة.
- تنشأ البنية الثانويّة لبروتين ما من طيّ هيكلٍ متعدد الببتيد إلى إمّا حلزونات α أو صحائف β مطويّة وتنشأ ثباتيتها من روابط هدروجينيّة بين مجموعتي N-H وC-O في الروابط الببتيديّة المختلفة.
- تنبثق البنية الثالثيّة للبروتين من الطيّ الإضافي للبنية الثانويّة وتثبيتها بروابط وقوى بين-جزيئيّة بين مجموعات الـ R (روابط ثنائيّة السلفيد، وروابط شاردية، وقوى فان درفالس).
- تعتمد وظيفيّة البروتينات على بنيتها ثلاثيّة الأبعاد (والتي يحددها تسلسل الحموض الأمينيّة).
- الإنزيمات حفّازات بيولوجيّة (بروتينيّة) تؤمّن للتفاعل مساراً بديلاً ذا طاقة تنشيطٍ أخفض.
- يتفاعلُ كلّ إنزيم مع ركازةٍ (جزيئة نوعيّة محدّدة أو زمرة من الجزيئات) وتحوله إلى منتج(ات).
- الموقع الفعّال منطقة نوعيّة محدّدة على سطح الإنزيم تتعرّف إلى ركازة محدّدة. يجري التّحفيز في الموقع الفعّال.
- التّعرف على شكل الرّكازة وتوزع شحناتها وكذلك الارتباط بها من قبل الموقع الفعّال يدعى آلية «القفل والمفتاح».
- تبدي التّفاعلات المحفزة إنزيميّاً عموماً فعّاليتها القصوى ضمن مجالٍ ضيّقٍ من الحرارة والـ pH. وهي عالية الحساسيّة للتبدلات في الحرارة والـ pH.
- التمسّخ عملية تتغيّر فيها البنية الثلاثيّة الأبعاد للبروتينات أو الجزيئات الحيويّة الكبرى الأخرى بصورة غير عكوسة في الغالب
- النمطان الشائعان لتثبيط الإنزيمات هما التثبيط التّنافسيّ واللا تنافسي.

_ في التثبيط التّنافسي، يكون للركازة المثبّطة شكلٌ وشحنةٌ مشابهان للرّكازة وتقوم بمنافستها على الارتباط بالموقع الفعّال.

_ في التّثبيط اللا تنافسيّ، ترتبط الركازة إلى الإنزيم في مكان غير الموقع الفعّال للإنزيم، يبدّل الارتباط شكل الإنزيم بصورة كافيةٍ لمنع التفاعل المحفّز من الحدوث. في العادة لا تحمل بنية المثبّط أيّة علاقة بتلك العائدة للرّكازة.

- تتألّف القنوات الأيونيّة في الغشاء الخلوي من بروتيناتٍ شبه إنزيميّة ذات خصائص تسمح بالنّقل النّوعي للأيونات عبر الغشاء.
- بإمكان الجزيئات الصغيرة أو الأيونات تخوير بنية الإنزيمات ووظيفتها، أو تعطيل التأثرات البروتينيّة-البروتينيّة أو قفل القنوات الأيونيّة.
- الحمض النّووي الرّيبي المنزوع الأكسجين (DNA) هو بلمرٌ تكاثفيّ مؤلّفٍ من:

_ سلسلتين من هيكل فسفاتي-سكّري (السّكر فيه هو الريبوز منزوع الأكسجين)

_ أسسٍ حاويةٍ النتروجين متصلةٍ بكلّ سكّر. الأسس هي الأدنين (A)، والغوانين (G)، والسيتوزين (C)، والثيمين (T).

- تمتدّ سلسلتا الفسفات-السكريّة باتجاهين متعاكسين (متوازيين ومتضادين في الاتجاه) بحيث تكون السلسلتان ملتفتين حول بعضهما البعض لتشكلا حلزوناً مضاعفاً.
- تصطف أزواج الأسس (الأزواج المتكاملة) بزوايا قائمة على المحور الطولاني للحلزون. تقترن A دائماً بـ T وتقترن C دائماً بـ G وذلك بروابط هدروجينيّة، يساعد ذلك في تثبيت الحلزون.
- الحموض الرّيبيّة (RNA) تكاثفٌ لبلمرات مؤلّفةٍ من:

_ سلاسل مفردة من هيكل فسفات-سكّر، تتحلّق السلسة أحياناً لتشكّل مناطق حلزونيّة.

_ السكر هو الريبوز

_ تتصل الأسس الحاوية على النتروجين بكلّ سكر. والأسس هي ذاتها الموجودة في الدنا DNA باستثناء اليوراسيل (U) الذي يحلّ محلّ الثيمين (T).

- ينتج الدنا DNA نسخاً جديدة أثناء انقسام الخلية، ويدعى هذا تناسخاً.
- عندما ينسخ الدنا DNA ذاته، يُنتِج نسخاً متطابقة من تسلسل الأسس. بعد انقسام الخلية تتألّف نسخ الدنا DNA الجديدة من طاق دنا والديّ (أصليّ) وطاقٍ «جديد».
- يشكّل اقتران الأسس المكمّل الأساس الجزيئيّ لانتساخ الدنا.

- يحمل الدنا المعلومات الوراثيّة لإنتاج البروتينات. يختزن كلّ جين المعلومات الخاصّة بسلسلة متعدد الببتيد.
- يتضمّن اصطناع البروتينات كلاً من الرنا المرسال (mRNA) والرنا النّاقل (tRNA) والرنا الريباسي (rRNA).
- تدعى العمليّة التي يتمّ بواسطتها نسخ المعلومات المختزنة لبروتين ما من الدنا (DNA) لتشكيل طاقٍ من الرنا المرسال mRNA عملية النّسخ.
- تدعى العمليّة التي يتم فيها انتقال المعلومات الجينيّة من mRNA لصنع سلسلة متعدد ببتيد عملية التّرجمة. وتتضمّن كلاً من tRNA وrRNA إضافةً إلى بروتيناتٍ نوعيّةٍ.
- يحتوي الرنا المرسال mRNA رمزاً ثلاثيّاً والذي ترمّز به أسس ثلاثة في تسلسل الرنا (الرّامزة) لحمضٍ أمينيّ وحيد في سلسلة متعدد الببتيد. تدعى الطريقة التي ترمّز بها كل ثلاثيّة أسسٍ لحمضٍ أمينيّ نوعيّ بـ «الكود الجينيّ».
- تجلب جزيئات tRNA حموضاً أمينيّة نوعيّة إلى الرّيبوسومات/الرّيباسات وترتبط إلى روامز نوعيّة في الـ mRNA. يحصل بعدها اصطناع البروتين بعمليّة تتضمّن عمليات الابتداء، والإستطالة، والإنهاء لسلسلة متعدّد الببتيد.
- تنشأ الطفرات من تبديلٍ أو حذفٍ لأساسٍ أو أكثر في الدنا DNA. قد يؤدي ذلك إلى بنية بروتينيّة معدّلة.
- البنية المعّدلة للبروتين مسؤولة عن أمراض مثلاً فقر الدّم المنجليّ.
- يمكن أن ينجم عن التعديلات على البنية الأوليّة لبروتين ما بنيّة و/أو وظيفةً معدّلةً للبروتين.
- أدينوزين ثلاثيّ الفسفات ATP جزيئة متضمّنةً في تفاعلات نقل الطّاقة في خلايا الجسم.
- تؤمّن الطاقة اللازمة للتفاعلات الاستقلابيّة عند حلمهة الـ ATP إلى ADP وفسفات غير عضويّة، Pi.
- لبعض المعادن أدوارٌ مهمّة في الأنظمة البيولوجيّة. وتضم هذه المعادن كلاً من:
  - _ الحديد في الهيموغلوبين (الصّباغ الدّموي الذي ينقل الأكسجين في الجسم)
  - _ الصّوديوم والبوتاسيوم في نقل السيّالات العصبيّة
  - _ الزّنك كتميم عامل للإنزيم.
- بعض المعادن (مثلاً المعادن الثقيلة مثل الزّئبق) سامّة نظراً لتداخلها في البنية الثّالثيّة للبروتينات.
- يمكن أن تتسمّم الكائنات الحيّة نظراً لدخول المعادن الثقيلة الموجودة في البيئة إلى جسم الكائن أثناء التغذي ويجري تركيزها في سلسلة الغذاء.

أسئلة نهاية الفصل

1. يلعب أدينوزين ثلاثي الفسفات دوراً مهمّاً في انتقالات الطاقة في الاستقلاب.
   - أ. صِفْ المكونات الرئيسية الثلاثة لـ ATP
   - ب. عدّد ثلاثة أنماط مختلفة من الفعّاليات الخلويّة المعتمدة على ATP.
   - ج. إشرح، مستعيناً بمعادلة مبسّطة، كيف يمكن استعمال حلمهة الـ ATP لجعل تفاعل غير مفضّلٍ طاقيّاً قابلاً للحدوث في الخليّة.
   - د. تدخل النكليوتيدات ثلاثيّة الفسفات ATP، وGTP، وCTP، وTTP في انتساخ الدنا DNA. صف عملية انتساخ الدنا DNA.

2. الريبونكلياز ribonuclease هو إنزيم يحلمه الحموض النوويّة. تحتوي بنيته الثّانويّة كلاً من حلزونات a وصحائف b المطويّة
   - أ. i. صِفْ بنية حلزون α نمطي
     - ii. صِفْ بنية صحيفة β نمطيّة
   - ب. تحتوي سلسلة ببتيديّة مفردة لريبونكلياز أربعة جسورٍ ثنائيّة السّلفيد
     - i. ارسم بنية جسرٍ ثنائي السّلفيد
     - ii. كيف تتشكّل الجسور الثنائيّة السّلفيد؟
   - ج. ريبونكلياز إنزيمٌ قابلٌ للتمسّخ لدى معالجته باليوريا urea وبيتا ميركابتو إيتانول b-mercaptoethanol.
     - i. ما معنى مصطلح تمسّخ؟
     - ii. يكسر بيتا ميركابتو إيتانول الجسور الثنائيّة السّلفيد. كيف تمسّخ اليوريا إنزيم ريبونكلياز؟

3. يتشكّل الرنا المرسال mRNA بعملية نسخ من الدنا
   أ. صف ثلاثة اختلافاتٍ بين DNA وmRNA
   ب. اكتب الاسم الكامل لـ mRNA
   ج. اكتب أسماء الأسس A، C، وU
   د. إشرح كيف يرمّز ترتيب الأسس في رنا مرسالٍ mRNA معيّن لبروتين نوعيّ معيّن
   ه. يمكن لتغيرات في أسس الدنا DNA أن تسبب طفرات
      i. صف أمرين يمكن أن يتسببا بطفرات تضاف للأخطاء الطبيعيّة في عملية النّسخ
      ii. تمّ تغيير أساسين في مورثة في الدنا المرمّز لإنزيم معيّن. هذا الأمر يمكن أن يؤثر أو ألا يؤثر في فعّالية الإنزيم. إشرح لماذا؟

4. هناك مستويات ثلاثة لبنية البروتينات وهي الأوليّة والثّانويّة والثّالثيّة
   أ. صف البنية الأوليّة لبروتينٍ نمطيٍّ يحتوي على سلسلة متعددة ببتيد وحيدة. سمِّ نمط الروابط الكيميائيّة المتضمّنة في البنية الأوليّة لبروتين ما.
   ب. سمِّ نمطين من البنية الثانوية للبروتينات. وقدّم مثالاً إسمياً لكلّ نمط. بيّن في أحد مثاليك مكان وجوده في الخلية. صف الرّابط الذي يثبّت هاتين البنيتين الثانويتين بأكبر قدرٍ من التّفصيل.
   ج. يتم تثبيت البنية الثّالثيّة لبروتين ما بتأثرات بين السّلاسل الجانبيّة لحموض أمينيّة معيّنة. صف أربعة أنماط من التأثرات التي تحافظ على البنية الثالثيّة لبروتين ما. قدّم شرحاً حول كيفيّة نشوء القوى الجاذبة لكلّ نمطٍ من أنماط التأثرات.

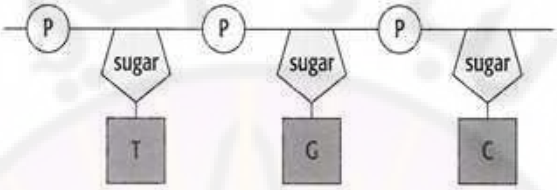
5. بعض المعادن حاسمة وأساسيّة للحياة، في حين أنّ البعض الآخر سامٌّ.
   أ. إشرح دور الحديد في كريات الدّم الحمر وصف التّأثرات الكيميائيّة المتضمّنة.
   ب. الزّنك تميم العامل لإنزيم الكاربونيك أنهيدراز
      i. ما الذي يعنيه مصطلح تميم العامل؟
      ii. ما هي وظيفة كاربونيك أنهيدراز في الجسم؟
      iii. صف الدّور الكيميائيّ للزنك في التّفاعل المحفّز باربونيك أنهيدراز
   ج. الزّئبق معدنٌ سامٌّ
      i. أذكر مصدراً واحداً ممكناً للزئبق في البيئة
      ii. اشرح لماذا يمكن أن يؤدي أكل الأسماك التي يتمّ اصطيادها من مياه البحر الملوثة بالزّئبق إلى التّسمّم على الرّغم من أنّ تراكيز الزّئبق في مياه البحر منخفضةٌ جداً لتحدث أيّ ضررٍ مباشر.
   د. باستطاعة أيونات الزئبق (I) Hg^+ . أن تعطّل إنزيمات تحتوي جسوراً ثنائيّة السّلفيد. صف مستعيناً بمعادلة كيف تعطّل أيونات Hg^+ هذه الإنزيمات.

6. الدنا DNA جزيئة ذاتيّة التّناسخ تنقل المعلومات الجينيّة من جيلٍ إلى آخر.

أ. اكتب الاسم الكامل لـ DNA

ب. يبيّن المخطّط أدناه جزءاً من طاق دنا DNA. إنسخ المخطّط ومن ثم ارسم الطّاق المتمّم المتشكّل عندما يقوم الدنا بانتساخ ذاته. عنون على مخططك ما يلي:

- مكونات الطاق الذي رسمته
- الرّوابط المتشكلة مع الطّاق الأصلي



ج. صف أدوار كلٍّ مما يلي في اصطناع البروتينات:

i. tRNA

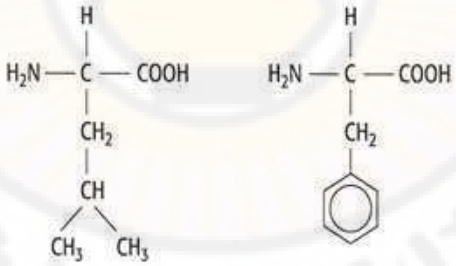
ii. الريبوسومات

د. المرحلة الأولى في اصطناع البروتينات هي النّسخ. صف عمليّة النّسخ، بما في ذلك اسم وبنية الرنا RNA المتشكّل خلال هذه العمليّة.

7. الإنزيمات بلمرات تكاثفيّة لحموضٍ أمينيّة.

أ. ما معنى مصطلح بلمر تكاثفيّ؟

ب. فيما يلي بنيتا حمضين أمينيين مبينتين أدناه



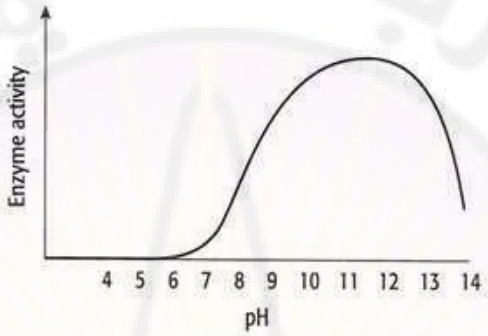
لوسين فنيل ألانين

ارسم الصيغة المبيّنة لبنيّة ثنائي الببتيد Phe-Leu المتشكّل بتفاعل بلمرة تكاثفيّة.

ج. يقوم إنزيم اليورياز في النباتات بتحفيز حلمهة اليوريا لتشكيل الأمونيا. بنية اليوريا موضحة أدناه.



تأثير الـ pH على هذا التّحفيز مبيّن في المخطّط أدناه



i. ما وجه الاختلاف بين هذا المخطّط ومنحني الـ pH المتوقع لإنزيم نمطي ضمن الخلية؟

ii. ما الفائدة في امتلاك اليورياز لمنحني pH كما هو مبيّن في المخطّط؟

iii. استعمل معرفتك حول تأين السلاسل الجانبيّة للحموض الأمينيّة لاقتراح لماذا تكاد اليورياز لا تبدي أيّة فعّالية تحفيزيّة في pH= 4.

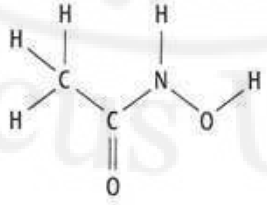
د. حمض إيثان هيدروكساميك مثبّطٌ تنافسيٌّ لليورياز.

i. تبيّن البيانات في الجدول تأثير مزائج مختلفة من اليوريا وحمض الإيثان هيدروكساميك (EHA) في سرعة التّفاعل.

Experiment	1	2	3	4	5
[Urea] / mol dm^{-3}	4×10^{-2}	4×10^{-2}	4×10^{-2}	7×10^{-2}	1×10^{-1}
[EHA] / mol dm^{-3}	0	2×10^{-2}	4×10^{-2}	4×10^{-2}	4×10^{-2}
Rate of reaction / mol dm^{-3} (NH_3) min^{-1}	6.0×10^{-3}	5.2×10^{-3}	4.4×10^{-3}	4.9×10^{-3}	5.4×10^{-3}

كيف تبيّن هذه البيانات بأنّ EHA هو مثبّطٌ تنافسيّ لليورياز؟

ii. بنية حمض إيثان هيدركساميك هي:



ما هي السّمات البنيويّة التي تجعل حمض إيثان هيدركساميك مثبطاً تنافسيّاً ملائماً للتفاعل المحفوز باليورياز؟

8. الهيموغلوبين بروتين حاوٍ على الحديد.

أ. أين يوجد الهيموغلوبين في الجسم؟

ب. الهيم مجموعة ضميمة في الهيموغلوبين. إشرح معنى مصطلح **مجموعة ضميمة**.

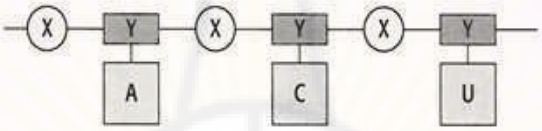
ج. يحتوي الهيموغلوبين على أربع وحدات فرعيّة من متعددات الببتيد. وكلٌّ منها يحتوي مجموعة هيم. تحتوي كلّ جزيئة هيم أيون Fe^{2+} بإمكانها الارتباط بصورة عكوسة بجزيئة أكسجين. اكتب المعادلة العامّة لتفاعل جزيئة هيموغلوبين واحدة مع الأكسجين. استعمل الرّمز Hb للدلالة على الهيموغلوبين.

د. صف نمط القوة أو الرّابطة التي تحافظ على مجموعة الهيم مرتبطة بالسلسلة المتعددة الببتيد في وحدة فرعيّة في الهيموغلوبين.

ه. بالإشارة إلى بنية الهيم، اشرح لماذا يعدّ أحادي أكسيد الكربون شديد السّميّة.

و. تكتنف الخطوة الأولى في السبيل الاستقلابيّ لاصطناع الهيم إنزيماً يتثبّط بالهيم. التثبيط لا تنافسيّ. صف كيفيّة عمل المثبّط اللا تنافسيّ.

9. أ. يبيّن الرّسم التخطيطيّ قسماً من mRNA.



i. عيّن هوية الكتل المعنونة X وY

ii. سمّ كلاً من الأسس الثلاثة الممثلة بالأحرف A وC وU.

ب. يبيّن الجدول روامز الأسس المستعملة من قبل mRNA

Codon	Amino acid	Codon	Amino acid	Codon	Amino acid	Codon	Amino acid
AUU	Ile	ACU	Thr	AAU	Asn	AGU	Ser
AUC	Ile	ACC	Thr	AAC	Asn	AGC	Ser
AUA	Ile	ACA	Thr	AAA	Lys	AGA	Arg
AUG	Met/start	ACG	Thr	AAG	Lys	AGG	Arg
CUU	Leu	CCU	Pro	CAU	His	CGU	Arg
CUC	Leu	CCC	Pro	CAC	His	CGC	Arg
CUA	Leu	CCA	Pro	CAA	Gln	CGA	Arg
CUG	Leu	CCG	Pro	CAG	Gln	CGG	Arg
GUU	Val	GCU	Ala	GAU	Asp	GGU	Gly
GUC	Val	GCC	Ala	GAC	Asp	GGC	Gly
GUA	Val	GCA	Ala	GAA	Glu	GGA	Gly
GUG	Val	GCG	Ala	GAG	Glu	GGG	Gly
UUU	Phe	UCU	Ser	UAU	Tyr	UGU	Cys
UUC	Phe	UCC	Ser	UAC	Tyr	UGC	Cys
UUA	Leu	UCA	Ser	UAA	stop	UGA	stop
UUG	Leu	UCG	Ser	UAG	stop	UGG	Trp

i. يرمّز تسلسل الأسس التّالي في mRNA لجزءٍ من سلسلة متعدد ببتيد لإنزيم. ما تسلسل الحموض الأمينيّة التي سينتجها هذا التّسلسل؟

–GGGAAUUACCAAUAA–
3 5

ii. اذكر سببين لكون الرّامزة UAA مهمّة

iii. ما التأثير. إن كان هناك أيّ تأثير. في الفعّالية الإنزيميّة في حال تسبّبت طفرة باستبدال الأساس ذي الرّقم 3 ليكون أساساً آخر. A أو C أو U. إشرح إجابتك.

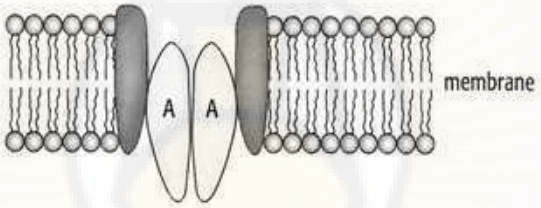
iv. ما التأثير. إن كان هناك أيّ تأثير. على الفعّالية الإنزيميّة إذا تسبّبت طفرة باستبدال U بالأساس ذي الرّقم 3؟ إشرح إجابتك.

ج. التّليف الكيسي مرض وراثيّ. بيّن كيف يحدث العيب الجينيّ في التّليف الكيسي.

10. تحتوي الأغشية الخلويّة قنوات لأيونات Na^+ و K^+ تنظّم تراكيز الأيونات في الخليّة

أ. قارن التّراكيز النّسبيّة لأيونات Na^+ و K^+ داخل الخلايا وفي السائل النّسيجي خارج الخلايا.

ب. يبيّن المخطّط بنية قناة أيونيّة.



ما هو A؟

ج. تُضخّ أيونات Na^+ و K^+ عبر غشاء الخليّة وذلك فقط عند حلمهة الـ ATP.

i. ما الاسم الكامل لـ ATP؟

ii. اذكر اسم ركيزة تستطيع تثبيط انتقال الأيونات عبر غشاء الخلية وصف كيف تقوم بذلك

د. مضخات الأيونات مسؤولة عن نقل السيّالات العصبيّة. اشرح الآلية.

ه. وضّح لماذا تكون قناة أيون الصّوديوم أكثر نفوذيّة لأيونات الصوديوم منها لأيونات البوتاسيوم

25 التصميم والمواد

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- مناقشة التحدّيات التي تواجه تصميم الدّواء وشرح إمكانيّة تعرّف الجزيئات وتطويرها بهدف تجاوز هذه المشاكل باستعمال مصطلحاتٍ بسيطة
- مناقشة تحديات إيتاء الدّواء وبلغةٍ بسيطة شرح إمكانيّة تطوير المواد بهدف تجاوز هذه المشاكل
- مناقشة خواص البلمرات وبنيتها اعتماداً على طرائق تشكّلها (إضافة أو تكاثف)
- شرح كيف يؤثّر وجود سلاسل جانبيّة وقوى بين-جزيئيّة في خواص المواد البلمريّة (مثلاً حرير العنكبوت)
- إظهار إحاطةٍ بالتقانة النانويّة، ومقدرة على مناقشة الكيمياء المتضمّنة فيها لدى عرض المعلومات والبيانات.
- مناقشة كيف يمكن استعمال المعرفة بالكيمياء لتخطي المشاكل البيئيّة (مثلاً تلوث المياه الجوفيّة، بقع النّفط، CFCs)
- مناقشة كيف يمكن استعمال المعرفة بالكيمياء لإطالة عمر المصادر الموجودة وتعيين المصادر البديلة وتحسين كفاءة إنتاج الطّاقة واستعمالها.

1.25 تصميم أدوية طبيّة جديدة

كيف نقوم بتصميم جزيئات جديدة لمقارعة الأمراض؟ تكمن إحدى الطرائق في تعرّف الخواص البنيويّة التي يتطلبها الدواء الجديد لإيقاف عمل جراثيم أو فيروسات

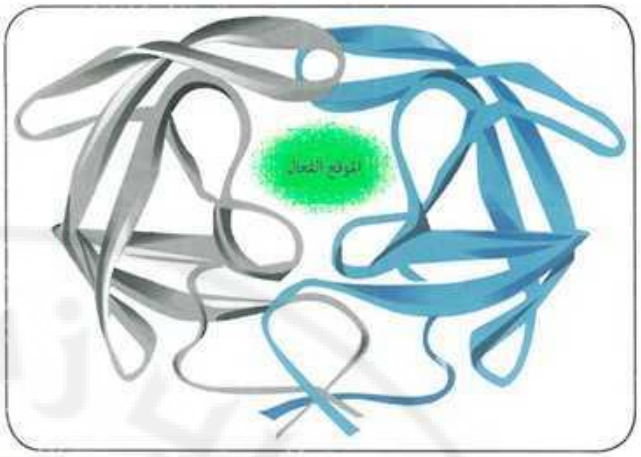


الشكل 1.25 يقوم الكيميائيون بدور حيويٍّ في تطوير مواد جديدة لتحسين حياتنا. في هذا الفصل سيكون بإمكانك أن تكتشف عملهم في ميادين الطّب والبلمرات والتقانة النّانويّة والمواضيع البيئيّة.

معيّنة. قد تكون السّمات البنيويّة مترافقة مع الموقع الفعّال لإنزيم معيّن يحتاجه العامل الممرض لأداء وظيفة أساسيّة. حالما تُعيّن هذه السّمات البنيويّة فيمكن عندها التنبّؤ بشكل الجزيئة التي ستنطابق مع الموقع الفعّال وبالتّالي ستقوم بحصره. ستكون المجموعات الوظيفيّة الموجودة أيضاً حاسمة لضمان مقدرة الدّواء على الارتباط بالموقع الفعّال بصورة فعّالة. يمكن أن تتضمّن الرّوابط بين الجزيئيّة المتشكلة بين الدّواء والجزيئة الهدف ما يلي:

- ربطٌ هدروجينيٌّ، أو
- تجاذبٌ أيونيّ، أو
- قوى ثنائي القطب- ثنائي القطب، أو
- قوى ثنائي القطب آنيٌّ-ثنائي القطب محرّض (قوى فان درفالس، انظر الفصل الرابع الصفحة 63)

تستعمل الحواسيب حاليّاً للحكم على التّطابق بين جزيئة دواء محتملة وموقع المستقبل على الجزيئة الهدف. لقد سرّعت هذه **النمذجة الجزيئية** من عمليّة تصميم الأدوية الجديدة. بالإمكان دراسة التأثرات وتوافق دواءٍ محتمل مع جزيئة المستقبل البيولوجي قبل حتّى أن يصنّع الدواء في المختبر. في المرحلة التي سبقت توفّر النمذجة الجزيئيّة، كانت عمليّة اصطناع دواء جديد تتضمّن الكثير من عمليات التّجربة والخطأ. وكان على الكيميائيين تحضير العديد من الأدوية المحتملة لاختبارها. وبفضل النّمذجة الجزيئيّة، تُنْتَجُ فقط جزيئات ذات احتمالية النجاح المؤكّد ويجري اختبارها. غدت النمذجة الجزيئيّة على الحاسوب أداة فعّالة في وقتنا الرّاهن وباتت تستعمل في تصميم الأدوية وكذلك في تصميم العديد من المركبات الأخرى (مثلاً مبيدات الحشرات pesticides والبلمرات).



الشكل 2.25 جزيئة متناظرة لإنزيم بروتياز الـ HIV بموقعها الفعّال في مركز الجزيئة. سرّعت معرفة بنية البروتياز عمليات البحث عن دواء لمحاربة الإيدز AIDS كما جعلتها أرخص بكثير بالمقارنة مع طرائق التّجربة والخطأ.

استعمل هذا النّمط من البحوث في الحرب ضدّ الإيدز AIDS في نهاية ثمانينات وتسعينيات القرن العشرين. توصّل العلماء باستعمال تَصْويرِ البِلّوراتِ بالأَشِعَّةِ السِّينِيَّة إلى شكل بروتياز الـ HIV في عام 1988 (الشّكل 2.25). يلعب هذا الإنزيم دوراً هاماً عندما يصبح الفيروس معدياً. أدرك الباحثون أن من شأن اكتشاف جزيئة تستطيع حصر موقعه الفعّال أن يكون خطوة في مسيرة إيجاد شفاء لـ AIDS. بمعرفة الجزيئة التي يعمل عليها الإنزيم (أي ركازته)، تمكّن الباحثون من تصميم وبناء جزيئات مشابهة على شاشة الحاسوب لتلائم الموقع الفعّال.

جاءت جزيئات المحاولات الأولى متوافقةً بصورة مطلقة وتامّة، لكنّها كانت غير ذوّابةٍ في الماء. وكان المغزى من ذلك أنّ من غير الممكن إيتاء الدّواء إلى هدفه، أي إلى بروتياز الـ HIV، بالمحصلة. تحقّق الوصول إلى جزيئة ذوّابة يمكنها التداخل مع هذا الإنزيم. وفي أقلّ من 8 سنوات طوّرت الشّركات الصيدلانيّة ثلاثة أدوية جديدة مضادة للفيروسات في البشر المصابين بـ HIV/AIDS. كان يمكن لهذا الإنجاز أن يستغرق ضعف المدة الزّمنيّة لو لم يُمَط اللثام عن بنية بروتياز الـ HIV. تتضمّن طرائق التّجربة والخطأ اختبار عدّة آلاف من الأدوية المحتملة.

تناقص معدّل الوفيات الناجمة عن AIDS بصورة كبيرة. غير أنّ الفيروس طوّر مقاومةً تجاه الأدوية الجديدة نظراً لتطفره. ولهذا على العلماء الآن نمذجة سلالات العدوى المقاومة للأدوية الجديدة وهم يطورون أدوية جديدة لتثبيط النسخ الطّافرة من بروتياز الـ HIV. تشكّل هذه المثبطات جزءاً من كوكتيل (مزيج) من الأدوية التي يمكن استعمالها الآن لمعالجة المرض.

اختبر معلوماتك

1 a ما هي الطريقة التي استعملت لتعيين بنية بروتياز الـ HIV عام 1988؟
b ما هي الطريقة التي يمكن استعمالها لإظهار شكل إنزيم في محلول
c ما نوع البلمر الطّبيعي الذي هو إنزيم مثل بروتياز الـ HIV؟
d كيف تعمل الأدوية الجديدة المضادة للفيروسات؟

عَدَم التّناظر المِرآتي في الاصطناع الصيدلاني

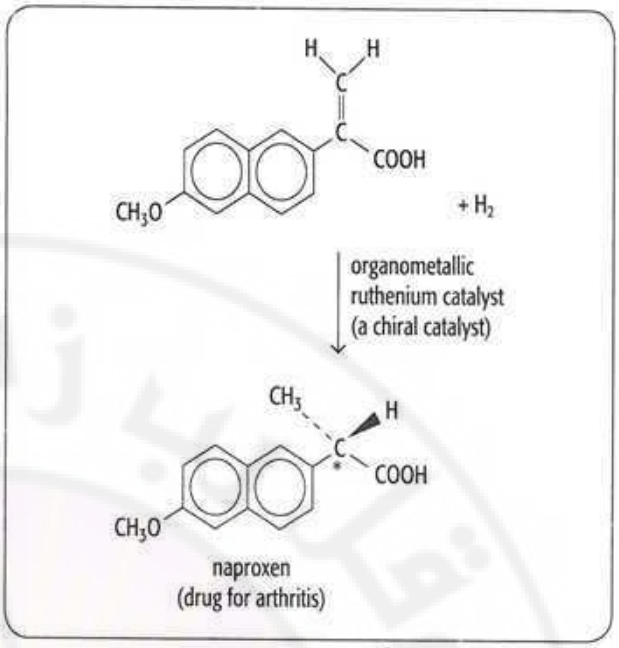
الصناعة الصيدلانيّة في حالة بحثٍ دؤوبٍ عن أدوية جديدة. اكتشف كيميائيو البحوث في الشّركات الدّوائيّة بأنّ معظم هذه الأدوية تحتوي مركز لا تناظُر واحد على الأقل. تذكّر بأن أيّة جزيئة تحتوي ذرة كربون مرتبطة بأربع ذرات أو مجموعات مختلفة من الذّرات يمكن أن توجد لها صورتا مرآة غير متطابقتين. يدعى هذان المصاوغان بالمتصاوغين التّخايليين وسيكونان فعّالين ضوئيّاً. يختلفان عن بعضهما البعض فقط في قدرتهما على تدوير مستوى الضوء المستقطب إلى اليسار أو إلى اليمين.

سيعطي استعمال التّفاعلات العضويّة التّفليديّة لصنع المنتج المراد مزيجاً بنسبة 50:50 من كلا المتصاوغين التخايليين. ندعو هذا المزيج بالمزيج الرّاسيمي. على الرّغم من أنّ الخصائص الفيزيائيّة للمتصاوغين التّخايليين ستكون متطابقة، إلا أنّ كلّ متصاوغ سيختلف عن الآخر في «فعّاليته الصيدلانيّة» بمعنى آخر. التّأثير الذي يملكه الدّواء على الجسم. مثلاً، نابروكسين دواءٌ يستعمل لمعالجة الألم الذي يسبّبه داء التهاب المفاصل (الشّكل 3.25). أحد المصاوغين التّخايليين سيخفّف الألم في حين أنّ المصاوغ الآخر يتسبّب في أذيّة كبديّة.

مثالٌ آخر. أحد المتصاوغين التّخايليين لدواء يستعمل في معالجة داء السّل فعّالٌ في حين أنّ المصاوغ الآخر يمكن أن يسبّب العمى. وبالتّالي، يحتاج الكيميائي الحصول في الطرف الأمثل على مصاوغ تخايلي نقي مفرد ليضعه في المنتج الدّوائي. جديرٌ بالملاحظة أنّ حوالي 80% من الأدوية الجديدة المسجلة ببراءات اختراع هي مصاوغات مفردة.

استعمال المصاوغات التخايليّة النقيّة مفيدٌ نظراً لأنّه:

- يخفّض الجرعة المقدّمة للمريض بمقدار النّصف نظراً لأنّ المصاوغ التّخايلي النّقي أكثر فعّالية وينقص التّكاليف ويخفّض مخاطر التأثيرات الجانبيّة إلى الحدّ الأدنى.
- يجنّب شركات الأدوية المنازعات القضائية التي تنجم عن قيام النّاس برفع دعاوى لمقاضاة الشركات عند حصول تأثيرات جانبيّة خطيرة
- هناك ثلاث طرائق لتحضير مصاوغات تخايليّة نقيّة:
- الميز الضوئي optical resolution
- استعمال مواد أولية فعّالة ضوئيّاً
- استعمال حفّاز لا انطباقي (كيرالي chiral)



الشكل 3.25 يضمن الحفّاز الكيرالي (مركب الروتينيوم العضويّ المعدنيّ) أن يتشكّل المصاوغ التّخايلي المرغوب فقط - في هذه الحالة، نابروكسين لمعالجة التهاب المفاصل.

الميز الضّوئي

تتضمّن هذه الطّريقة اتّباع الكيميائيين سبيلاً تصنيعيّاً تقليديّاً لصنع المركب ينتج عنه مزيجٌ راسيميٌّ. يلي ذلك قيامهم بفصل المصاوغين التّخايليين في عمليّة تدعى **الميز الضّوئي**. ويشمل هذا استعمال مصاوغٍ تخايلي نقيّ لمركبٍ آخر فعّالٍ (يدعى مساعد كيرالي) والذي يتفاعل مع أحد المصاوغين في المزيج. يكون للمركب الجديد المتشكّل خصائص مختلفة وبالتّالي يمكن فصله بوسائل فيزيائيّة. مثلاً، باختلاف الذّوبانيّة في مذيبٍ معيّن يمكن فصل المصاوغ التّخايلي غير المرغوب عن المركب الجديد بالبلورة المجزّأة. ينقلب المنتج الجديد لاحقاً ليعود إلى المصاوغ التخايليّ المرغوب بتفاعلٍ بسيط (مثلاً بإضافة قلي ممدّد).

تُكرَّرُ عملية البلورة مرّاتٍ عديدة لضمان النقاوة. تتصف هذه الطريقة بأنّها شاقّة ومستهلكة للوقت وتتطلّب كواشف إضافيّة وتتضمّن ضرورة التّخلّص من نصف المزيج الرّاسيمي الأصلي.

تستعمل في العمليّة حجوم كبيرة من المذيبات العضويّة (غالباً ضارّة للبيئة). غير أنّ الكيميائيين الآن يستعملون ثنائي أكسيد الكربون فوق الحرج مذيباً وهو يتسم بأنّه أكثر أماناً. يكون ثنائي أكسيد الكربون CO_2 في درجة حرارة 31 درجة مئويّة وضغطٍ جويٍّ قدره 73. مذيباً لا قطبيّاً ملائماً للعديد من مشتقات الدّواء في عملية الميز الرّاسيمي. بالإمكان تغيير ذوبانيّة المشتقات ببساطة بتغيير كثافة المحلّ. يُزالُ المذيب.

وهو غير سامٍّ. بتخفيض الضّغط ومن ثمّ إعادة تدويره ليستعمل في العمليّة مجدداً.

يمكننا أيضاً استعمال الاستشراب السّائل عالي الكفاءة لفصل المزيج الرّاسيميّ. طالما أنّ الوسط المستقر (أي المادة الصّلبة التي تملأ العمود) فعّال ضوئيّاً بحدّ ذاته.

استعمال مواد أولية فعالة ضوئياً

تستعمل في هذه التّقنيّة موادّ أوليّة فعّالة ضوئيّاً بحدّ ذاتها وفي الاتّجاه ذاته كما المنتج المرغوب. وتكون هذه المواد غالباً منتجات متوفرة بشكلٍ طبيعيّ مثل الكربوهيدرات أو الحموض الأمينيّة L. سيختار الكيميائي الحيوي من هذه «الجُمَيْعَةُ» الكيرالية». يصمّم السبيل الاصطناعي ليحافظ على أيّ مركبات متوسطة وعلى المنتج النّهائي المتشكّل في أشكالها التصاوغيّة التخايليّة ذاتها. وبالنّتيجة، ليس هناك حاجة لإجراء عملية الفصل المكلفة المطلوبة كما هو الحال عندما ينتج مزيج راسيميّ.

الحفازات الكيرالية

يطوّر الكيميائيون أيضاً حفّازاتٍ كيرالية جديدة تضمن تشكّل مصاوغٍ تخايليّ نوعيّ واحد في التّفاعل. تكمن فوائد هذه الحفّازات في الحاجة لكمياتٍ صغيرة منها فقط وإمكانيّة استعمالها مراراً وتكراراً. رغم أنّ الحفّاز بحدّ ذاته قد يكون مكلفاً. يُستعمل حفّاز الروتينيوم العضوي المعدني) في إنتاج النابروكسين (انظر الشّكل 3.25).

يتطلّب الأمر في الغالب توليفةً بين طريقتي الميز الضّوئي والاصطناع الكيرالي لإنتاج مصاوغ تخايلي نقيٍّ وفعّال صيدلانيّاً.

يمكن للصّناعة الصّيدلانيّة أيضاً أن تستعمل الإنزيمات لتعزيز الانتقائيّة الفراغيّة وإنتاج منتجات مفردة المصاوغ التّخايليّ. تضمن نوعيّة كلٍّ من شكل وطبيعة التأثرات الجزيئيّة في الموقع الفعّال للإنزيم تشكّل مصاوغ تخايليّ واحد (كما في الكائنات الحيّة). ترسو الإنزيمات غالباً (تثبّت في مكانها) على دعاماتٍ خاملةٍ. وهذا الأمر يمكّن المتفاعلات من أن تعبر فوقها دون الحاجة لفصل المنتج لاحقاً عن الإنزيمات بعد التّفاعل.

غير أنّ عزل إنزيمات من الكائنات الحيّة يمكن أن يكون باهظ التّكلفة. يمكن لاستعمال كائنات حيّة بأكملها، مثل الجراثيم، أن تخفّض هذه التكلفة. يمكن أيضاً في الوقت الرّاهن، إنتاج إنزيمات مصنّعة مصمّمة لاصطناعٍ معيّن. ولذلك لا حاجة دائماً للبحث عن إنزيم ملائم من الجُميعة المحدودة المتوفّرة من مصادر طبيعيّة.

بالإجمال، قد يستغرق تطوير استعمال عمليّة إنزيميّة مدّة زمنيّة أطول من طريق الاصطناع التّقليدي غير أنّ فوائدها طويلة الأمد تفوق السّيئات. ويتضمّن طريق الاصطناع خطواتٍ أقلّ ممّا ينجم عنه عمليات أكثر سلامة بيئيّاً.

اختبر معلوماتك

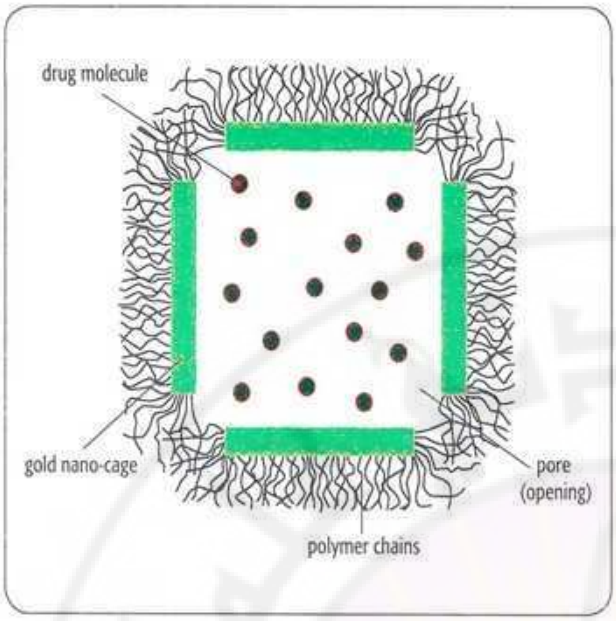
3. a. لماذا تعدّ المصاوغات التّخاليّة النقيّة خياراً أفضل من المزائج الرّاسيميّة للاستعمال كأدوية صيدلانيّة من وجهة نظر:
   i. المريض
   ii. شركة الأدوية؟
   b. لماذا تعدّ العمليات الحديثة المعتمدة على الإنزيمات لتصنيع مصاوغات تخاليّة نقيّة أكثر استدامة (صديقة للبيئة) من طرائق الاصطناع التّقليديّة المستعملة في الصناعة الدّوائيّة؟
   c. خُمّن الأسباب التي كانت وراء الدعاوى لمقاضاة مُصنّعي دواء الثاليدوميد thalidomide.

إيتاء الأدوية

أشرنا في القسم الذي تطرّق للأدوية المناهضة لـ AIDS بأنّ الدّواء غير الذّوّاب في الماء لا يمكن أن يؤتى بصورة فعّالة إلى الجزيئة الهدف أي إلى بروتياز الـ HIV. غير أنّ التقنيات الأحدث التي طوّرت تستعمل أقفاصاً نانويّة من الذّهب لإيتاء الأدوية إلى المواقع المستهدفة في الجسم. يدرس علماء النانو جسيمات تتراوح أبعادها بين 1 إلى 100 نانومتر (nm). (حيث $1\ nm = 1 \times 10^{-9}\ m$).

توصل الباحثون إلى أنّ بإمكان الأورام امتصاص جسيمات ذهبيّة صغيرة بصورة نوعيّة. إذ أنّ للأورام أوعية دمويّة رقيقة سَربة (غير كتومة: ذات ثقوب يكفي عرضها لمرور الذّهب) بعكس الأوعية الدّموية الطبيعيّة.

عندما يُوجّه ليزر إلى الورم تمتص الجسيمات النّانويّة الذهبيّة الطّاقة وتسخن. تزداد حرارة الورم بصورة كافية لتتمسّخ بروتيناته في حين أنّ النّسيج المحيط بالكاد يدفأ. يدمّر هذا الخلايا الورميّة دون التسبّب بأذيةٍ للخلايا السّليمة. لا يقتصر الأمر على ذلك. فهناك احتمال استعمال الأقفاص الذّهبيّة لتحمل أدوية مكافحة للسرطان إلى الورم في الآن ذاته. تطلى الأقفاص النّانويّة الذّهبيّة ببلمرٍ يُدعى PEG (بولي إيتلين غليكول). من شأن ذلك أن يمنع الجهاز المناعي للجسم من مهاجمة الجسيمات الذّهبيّة وأن يقصيها من مجرى الدّم. ينحلّ PEG في الماء عندما يغدو ساخناً. محرّراً الدّواء من القفص/الهيكل النانويّ. تقوم البلمرات الذّكيّة (أو ذات ذاكرة الشّكل) بالعمل ذاته ولكنّها مصمّمة بحيث تمتلك درجة حرارة حرجة تغيّر فيها جزيئاتها شكلها. في الشّكل 4.30 تختم البلمرات مسام القفص النانويّ الذّهبي في درجة حرارة دون درجة حرارته الحرجة. بمجرّد أن يُدفّأ القفص النانوي بواسطة الليزر ويصل إلى درجة حرارته الحرجة



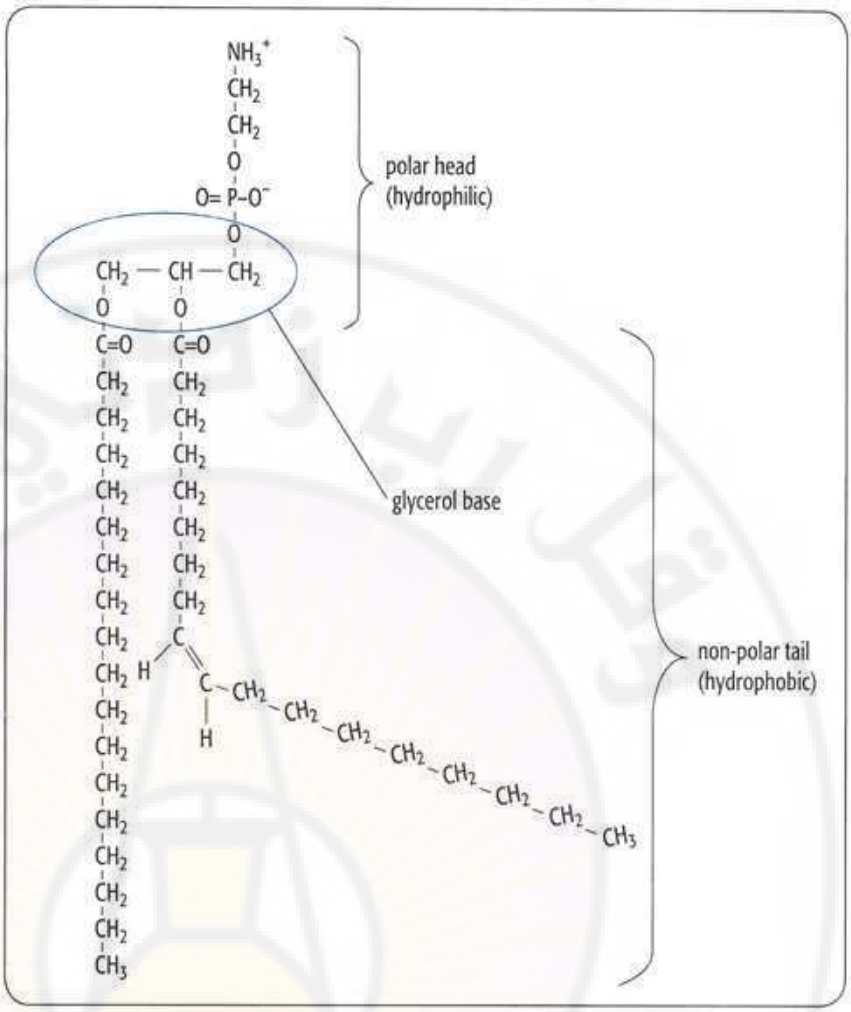
الشّكل 4.25 إيتاء الدّواء بقفص ذهبٍ نانوي. تبدو البلمرات عالقةً بسطح القفص. تختم البلمرات المسامات في القفص أثناء تجواله في دوران الدّم وصولاً إلى الورم. عندما يدفّئ الليزر ذرات الذّهب. ينفتح القفص بصورة فعّالة ويتحرّر الدّواء.

فإنّ سلاسل البلمر ستستقيم وتُفْتَحُ المسام لتحرّر الدّواء.

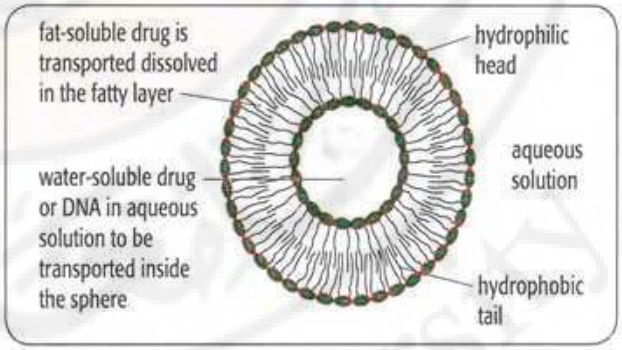
تجسّد الاستعمال السّريريّ الأول للجسيمات النّانويّة في إيتاء الدّواء بواسطة الليبوزومات. الليبوزومات فقاعات غشائيّة صغيرة. تصنع عادةً من الفسفوليبيد. لهذه الجزيئات رأسٌ أليف الماء وأذيال **كارهة للماء** (الشّكل 5.25).

تصطفّ الفسفوليبيدات في طبقتين تتكوران لتشكلا كرةً. تتجه "ذيول" مقابل بعضها البعض. وتتجه الرؤوس نحو الخارج باتجاه المحيط المائي ونحو الدّاخل لتكون بمثابة بطانةٍ داخل الكرة (الشّكل 6.25).

الليبوزومات مفيدةٌ لإيتاء الأدوية لأنّ بالإمكان تحميل دواء ذوّاب في الماء في المحلولِ المائيّ الموجود داخل الليبوزوم ويمكن نقل دواء منحلّ في الدّسم في الطبقة الدّسمة للجدار المؤلّف من "ذيول" الجزيئات. كما أنّها دُروكةٌ حيويّاً وغير سامّة نسبياً. بوصفها نظاماً لإيتاء الأدوية. تستطيع الليبوزومات أن تحقّق فوائد جمّة للمرضى. مثلاً بتخفيض سمية الدّواء. وهذا يعمل على معالجة السرطان بطريقة مشابهة للأقفاص النانويّة الذّهبيّة المحقونة في مجرى الدّم. تتشابه الليبوزومات في قدّها ويمكن لها أن تتخطى الجدران الخفيفة التّراص للأوعية الدمويّة للورم وتتجنب الأوعية السليمة. أيضاً مِثل أقفاص الذّهب النّانويّة. يمكن أن تُطلى سطوحها لتجنّب مهاجمتها من قبل الجهاز المناعي.



الشكل 5.25 تمتلك الفسفوليبيدات «رأساً» مشحوناً و«ذيلين» لا قطبيين.



الشكل 6.25 يمكن أن تشكّل الفسفوليبيدات ليبوزومات تقوم بحمل أدويةٍ ودنا DNA مخصّص للمعالجة الجينيّة. تحضّر الليبوزومات في محلولٍ يحتوي الدّواء أو الدنا DNA الذي سينقل إلى الموقع المستهدف.



الشكل 7.25 بإمكان الليبوزومات تحرير علاجاتٍ أعمق داخل الجلد من مستحضرات التّجميل التّقليديّة. غير أنّ بعض النّاس يساوره القلق من أنّ نظام إيتاء الجسيمات النانويّة قد يعني أنّ بعض مستحضرات التّجميل سيخترق الجلد متجاوزاً إياه دون معرفة العواقب الصحيّة لذلك. هل ينبغي إخضاع مستحضرات التّجميل للاختبارات الصّارمة ذاتها التي ينوجب أن تجتازها الأدوية الجديدة والتي تتضمّن مراقبة الأفراد في المرحلة التي تلي إطلاق الدّواء للاستعمال من قبل عموم النّاس؟

كما يمكن لليبوزومات أن تندمج مع الأغشية الخلويّة التي تمتلك بنيةً مشابهة وتحرّر محتوياتها داخل الخليّة. وتستعمل ليس فقط لحمل الأدوية وإنّما أيضاً لحمل دنا DNA للمعالجة الجينيّة. كما تستعمل الليبوزومات أيضاً لإيتاء المكونات الفعّالة للمستحضرات التّجميليّة مثل الكريمات المضادة للتجاعيد بصورةٍ أعمق داخل الجلد (الشّكل 7.25).

اختبر معلوماتك

3 a i ألق نظرة على بنية فسفوليبيد في الشكل 5.25. إشرح لماذا يُنصل الفسفوليبيد ماء البروم bromine water؟

ii. صف كيف ستتأثر جزيئات الماء مع الرأس الأليف للماء لجزيئة الفسفوليبيد المبيّنة في الشكل 5.25؟

iii. هل تمثّل الصيغة البنيويّة المصاوغ المفروق cis أم المفروق trans؟ كيف سيختلف المصاوغ الآخر في شكله؟

iv. ما نمط القوى بين الجزيئيّة التي ستقوم بعملها بين دواء غير ذوّاب في الماء وحاملة الليبوزومي؟

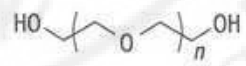
b. لماذا يمكن لليبوزومات وأقفاص الذّهب النّانويّة أن تحرّر الأدوية المضادة للسرطان في مواقع الأورام في الجسم؟

c i ألق نظرة على الجدول الدّوري. يشكّل كلٌّ من الذّهب والزّئبق أيوناً بسيطاً 2+. لماذا يسمى الذّهب (الرّقم الذّري 79) معدناً انتقاليّاً في حين أنّ الزّئبق (الرّقم الذّري 80) ليس كذلك؟

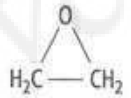
ii. اقترح كيف يمكن لذرات الذّهب أن تمتص طاقةً من ضوء الليزر.

2.25 تصميم البلمرات

رأينا في القسم السّابق بأنّ بلمراً يدعى PEG يُستعمل لطلي الأقفاص النّانويّة الذهبيّة والليبوزومات التي يمكن استعمالها في إيتاء الدّواء. يظهر هذا البلمر كيف يمكن بتغيير شروط التّفاعل أن يتغيّر البلمر المنتج. الصيغة الهيكليّة لـ PEG:



PEG مؤلّف من موحودات من الإيبوكسي إيتان epoxyethane



الإيبوكسي إيتان جزيء حلقيّ تفاعليّ. يُكتب CH2CH2O. يتفاعل عادةً مع 2.1-إيتانيديول 1,2-ethanediol لإنتاج PEG. يمكننا تمثيل بَلْمَرة إيبوكسي إيتان بهذه المعادلة:

$$HOCH_2CH_2OH + n(CH_2CH_2O) \rightarrow HO(CH_2CH_2O)_{n+1}H$$

تؤثّر الحفازات المستعملة ونسب المتفاعلات في قدّ سلاسل البلمرات. يمكن إنتاج مجالٍ كاملٍ من المنتجات بتنويع الكتلة الجزيئيّة للبلمر. تستعمل هذه غالباً بشكل سوائل أو مواد صلبة ذات نقاط انصهار منخفضة. ولعلّ ذوبانيتها في الماء. كما في العديد من المذيبات اللا قطبيّة. هي إحدى حسناتها التي تميّزها عن المواد البلمريّة الأخرى (ومن هنا جاء استعمالها في إيتاء الدّواء). تعطى كتلها الجزيئيّة استناداً إلى أسمائها. مثلاً PEG 400 أو PEG10000.

استعمل PEG200 وPEG2000 للمساعدة في الحفاظ على الدعائم الخشبية لهيكل سفينة ماري روز -وهي سفينةٌ غرقت قبل نحو 500 سنة خلت وتمّ انتشالها من قاع البحر سنة 1982 (الشّكل 8.25). بدأ إرذاذ الخشب بـ PEG 200 في عام 1994 وبدأ الانتقال إلى PEG 2000 الأكثر شمعيّة عام 2004. تمّ استبدال PEG بالماء في الدّعائم الخشبية للسفينة ويمكن لاحقاً تجفيف بقايا السفينة ببطء دون أن تنهار.



الشكل 8.25 تمّ استبدال الـ PEG بالماء ببطء في الدّعائم الخشبيّة لهيكل سفينة ماري روز لصون الدّعائم.

اختبر معلوماتك

4 a اكتب الصيغة الهيكليّة لـ PEG المبيّنة أعلاه كصيغة بنيويّة.

b. ما نمط القوى بين الجزيئيّة التي سيشكلها PEG مع الماء؟

c. هل PEG بلمر تكاثف أم إضافة؟ إشرح إجابتك.

d i. إشرح أيّها له نقطة انصهار أعلى: PEG 200 أم PEG 2000؟ وما هو نمط القوى بين الجزيئيّة الأقوى بين سلاسل البلمر؟

ii. بفرض أنّ عيّنة من PEG قد صنعت من هذا التّفاعل:

$$HOCH_2CH_2OH + n(CH_2CH_2O) \rightarrow HO(CH_2CH_2O)_{n+1}H$$

كيف ستعدّل نسب المتفاعلات لإنتاج PEG 200 بديلاً عن PEG 2000؟

iii. ما هي التقنيّة الأدواتيّة الفعّالة (قياس طيف الكتلة mass spectrometry أو تصوير البلورات بالأشعة السينيّة X-ray crystallography) التي ستوصي بها للتحقق من الكتلة الجزيئيّة النّسبيّة لـ PEG المتشكّل.

iv. ما عدد القمم الرئيسيّة التي تتوقع رؤيتها في طيف الرّنين المغناطيسي منخفض الميز لإيثان 2.1-ديول $HOCH_2CH_2OH$؟ إشرح إجابتك.

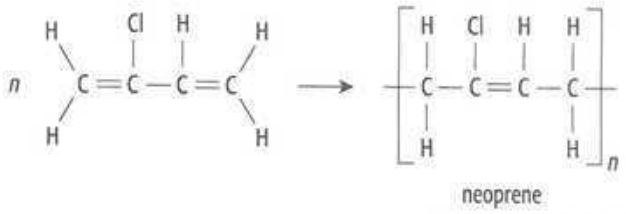
v. كيف تتوقع أن تتأثّر القمم في السّؤال iv في حال استعمل D_2O مُذيباً للحصول على طيف الـ NMR؟

vi. ما نمط انشطار القمم الذي نتوقع أن تظهره الذرى في الجزء iv في NMR العالي الميز؟

vii. ما عدد الذرى الرئيسيّة التي تتوقع رؤيتها في طيف NMR المنخفض الميز لإيبوكسي إيثان epoxyethane؟ إشرح إجابتك.

الاستلهام بالمواد البلمرية الطبيعية

منذ ثلاثينات القرن الماضي، سعى العلماء لمحاكاة البلمرات الطبيعيّة، قدّم إيجاد بدائل صنعيّة للمطّاط والحرير مثلاً فرصةً لإنتاج مواد رخيصة ذات خصائص محسّنة. فالنيوبرين neoprene، وهو مطّاط صنعي، والنايلون، متعدد أميد polyamide صنعي، كلاهما مركبان اكتشفا في ذلك الوقت. يُصنع النيوبرين من بَلمَرة موجود 2-كلورو 3.1-بوتادين 2-choloro 1,3-butadeine بتفاعل إضافة.



neoprene

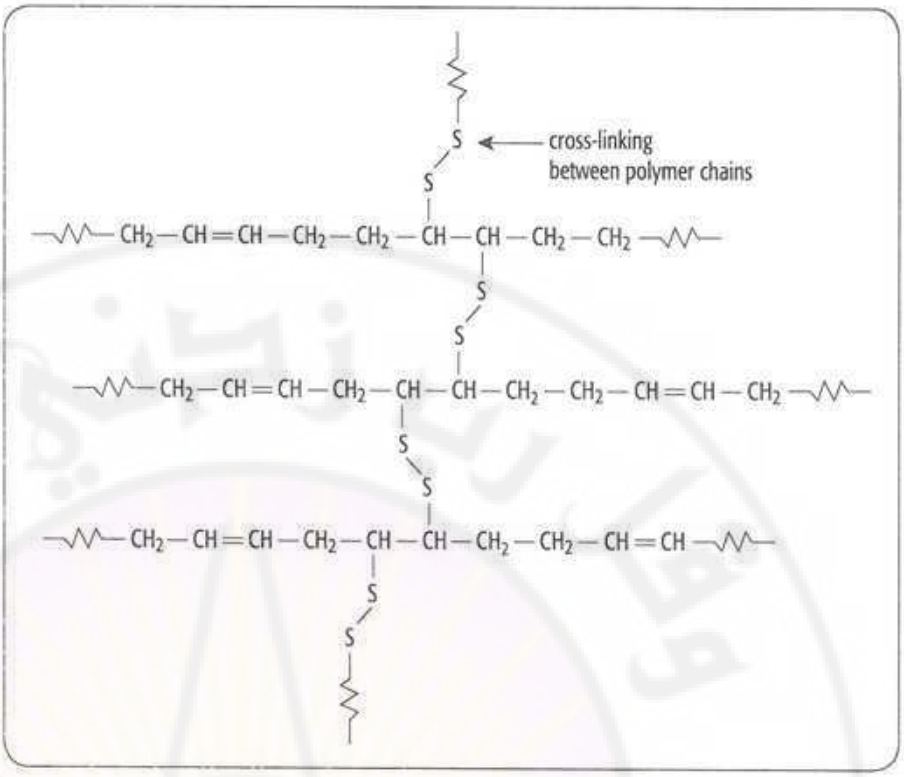
إنّ موجود المطّاط الطبيعي هو 2-ميثيل 3.1-بوتادين، وهو شديد الشّبه بموجود النيوبرين. والقوى بين الجزيئيّة بين بلمرات المطّاط الطّبيعي هي قوى فان درفالس. وقد اخترعت عمليّة تدعى الفلكنة vulcanization لجعل الإطارات المطّاطيّة أكثر رَجوعيّة وديمومة. تربط هذه العمليّة سلاسل بلمر المطاط بروابط تشاركيّة عبر «جسور كبريت» (الشّكل 9.25). صُنع النايلون أول مرّة بتفاعل حمض ثنائي كاربوكسيليك مع ثنائي أمين diamine. يشبه تفاعل التّكاثف هذا المحرّر لجزيئات الماء، بلمرة وحدات الحموض الأمينيّة في الحرير الطبيعي. ويتّصف كلٌّ من الحرير والنايلون بأنّهما مادتان قويتان ويعزى ذلك إلى التّرابط الهدروجيني الكثيف بين الرّوابط الأميديّة. يسحب النايلون على البارد تتراصف سلاسل البلمر، الأمر الذي يجعل التّرابط الهدروجيني بين السّلاسل أعظميّاً.

لاحظ أنّ الوصلة -NHCO- تدعى وصلة ببتيديّة فقط في البروتينات

يعدُّ كيفلار المكتشف في سبعينيات القرن العشرين مثالاً لمتعدد ببتيد صنعي آخر ذي قوى بين-جزيئيّة قوية (انظر الصفحة 327). جعلت هذه القوى بين-الجزيئيّة القوية كيفلار ملائماً للاستعمال في السّترات المضادة للرّصاص وكذلك ألبسة السّباقات الجلديّة لراكبي الدّراجات. تعكس قوّة كيفلار قوة أحد أقوى ألياف الطّبيعة، ألا وهو الحرير الذي تستخدمه العناكب لصنع شباكها. استناداً إلى الوزن، حرير العناكب أقوى بخمس مرّات من الفولاذ ذي القطر ذاته. في حين يمكن أن تكون ألياف كيفلار أقوى بتسع مرات من الفولاذ.

بإمكان العنكبوت أن يغزل أنماطاً مختلفة من الحرير مخصّصة لوظائف مختلفة. والخيط الذي يغزله لدى انتقاله من مكان مرتفع نحو الأسفل هو الأقوى. فهو مصنوعٌ من بروتين يدعى فيبرون. والحموض الأمينيّة الرئيسيّة في هذا البلمر هي الغليسين والألانين. تتأتّى قوة الفيبرون، مثل النايلون، من الرّوابط الهدروجينيّة بين سلاسل البلمر.

إنّ سلاسل بلمر كيفلار خطيّة، مع درجة عالية من التّراصف الطولي بين السّلاسل. وهذا الأمر ممكن لأنّ سلاسل البلمر غير متشعبة إلى سلاسل جانبيّة. إذ في حال وجود سلاسل جانبيّة فسيكون اصطفاف البلمرات أكثر صعوبة، وينجم عن ذلك قوى بين-جزيئيّة أضعف. يبرز دور السلاسل الجانبيّة في حالة متعدد الإيتين المنخفض الكثافة (LDPE)



الشكل 9.25 جَعل جسور الكبريت بين سلاسل البلمر المطاط أكثر رَجوعيّةً وديمومة.

ومتعدد الإيتين العالي الكثافة (HDPE). في الثلاثينات من القرن العشرين. كان الشّكل الأول المُنتَج من متعدد الإيتين ذا تشعبٍ عشوائي كثيف لسلاسل بلمره. أنتج ذلك بلاستيكاً (مادة لدائنيّة) بكثافة منخفضة يلين في درجة حرارة منخفضة نسبياً. واستغرق الأمر حتى الخمسينيات حتى صُنّع الـ HDPE للمرّة الأولى. اكتشف كارل زيغلر حفّازاً نتج عنه سلاسل بلمريّة مستقيمة. يمكن لهذه السّلاسل أن ترتص مع بعضها البعض وتتقارب أكثر. وينتج عنها قوى فان درفالس بين سلاسل البلمر. إنّ HDPE بلاستيك أقوى من LDPE. وله درجة حرارة تليّن أعلى.

اختبر معلوماتك

5. a. تعني كلمة «رَجوع» العودة إلى الشّكل أو الموقع الأصلي بعد طيّه أو ضغطه أو مطّه. إشرح لماذا جُعل عملية الفلكنة المطاط أكثر رجوعيّة.

b. قدّم معادلةً تبيّن بَلمرة 2-ميثيل-3.1-بوتاديين لتشكيل المطّاط.

c. ارسم مخططاً يبيّن الرّابطة الهدروجينيّة بين وصلتي أميد على سلسلتي متعدد أميد متجاورتين.

d. عيّن فارقاً واحداً بين الموجودات التي تؤلّف النايلون وتلك التي تشكّل بروتيناً.

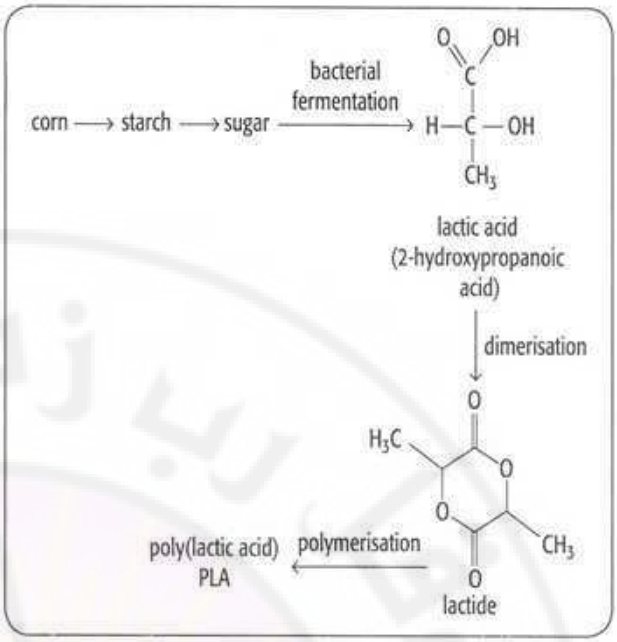
e. باستعمال مفهوم القوى بين الجزيئيّة. إشرح لماذا بإمكان استعمال HDPE لصنع الحاويات التي يمكن تعقيمها بالماء الغالي في حين لا يمكن القيام بذلك بـ LDPE؟

متعدد (حمض اللبن) PLA

متعدد حمض اللبن. الذي يعرف بـ PLA. هو متعدد إستر (انظر الصفحة 329). أصبح هذا البلمر ذا شعبيّة متزايدة نظراً لأنّ المواد الأولية المستعملة في إنتاجه تأتي من نشاء النباتات. وليس من الكيميائيات المصنّعة من احتياطياتنا المتضائلة من النفط الخام.

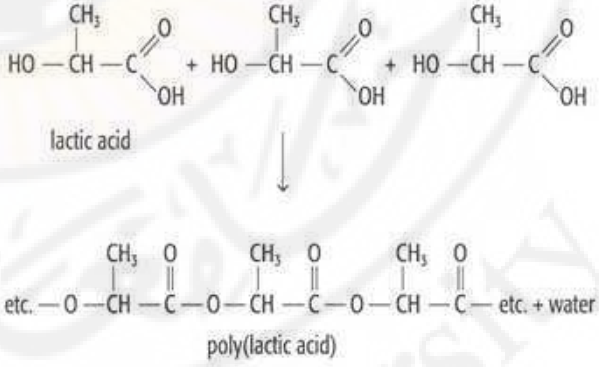
بالإمكان استعمال محاصيل مثل الذرة والقمح والشّوندر والبطاطا جميعاً كمواد أوليّة. لـ PLA حسناتٌ أخرى مثل تدركها الحيوي biodegradability. كما تبيّن أيضاً أنّ دورة حياة الـ PLA. ابتداءً من المحصول وانتهاءً بالإتلاف. تنقص انبعاث غازات الدّفيئة بنحو 30-50% بالمقارنة مع تصنيع اللدائن التّقليديّة المعتمدة على النّفط واستعمالها.

يلخّص الشّكل 10.25 الطريقة المستعملة لصنع الـ PLA. بإمكاننا التّفكير بهذه العمليّة بوصفها عملية بَلمرة حمض اللبن (الاسم المنهجي. حمض 2-هدروكسي بروبانويك 2-hydroxypropanoic acid). مع أنّ مشتق اللاكتيد lactide الأكثر تفاعليّة هو

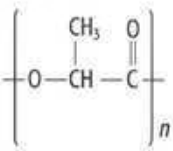


الشكل 10.25 إنتاج متعدّد حمض اللبن PLA

المستعمل لصنع الـ PLA في الصّناعة. يمكن لجزيئات حمض اللبن أن تخضع لتفاعل أسترة (تفاعل تكثّف). مشكّلة الماء وكذلك البلمر. لاحظ أنّ جزيئة حمض اللبن (2-هدروكسي بروبانويك) تمتلك غولاً ومجموعة حمض كاربوكسيليك ضمن كلّ جزيئة. وبالتّالي بإمكان الجزيئات تشكيل روابط إسترية بين بعضها البعض.



يمكننا تمثيل الوحدة المتكرّرة في بلمر الـ PLA على الشّكل التّالي:



اختبر معلوماتك

6 a. إرسم الصيغة الهيكليّة لحمض 2-هدروكسي بروبانويك (حمض اللبن).

b. إرسم الوحدة المتكرّرة لـ PLA بشكل هيكلي.

3.25 التقانة النانويّة

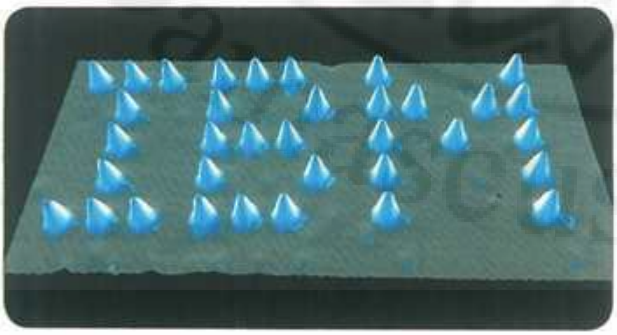
التّقانة النّانويّة هي تصميم آلات متناهية في الصغر تقاس بالنانومترات واصطناعها.

من الصعب علينا تخيّل النانومتر (نم nm). النانومتر وحدة قياس تستعمل على المستوى الذّرّي. حيث أنّ $1\ nm = 10^{-9}$ متر. وبالتّالي. النانومتر هو 1 من بليون من المتر؛ ورأس الدّبّوس يكافئ 1 مليون نانومتراً.

يصنّع اختصاصيو التقانة النّانويّة حالياً آلاتٍ أصغر من 100 نانومتر في قدّها. في اللحظة الرّاهنة. لا يزال هذا البحث في مراحله المبكرة. تتضمّن الآلات الصغيرة التي بنيت حتى الآن عنفات «عنائد نماذج جزيئيّة»، ورجالاً آليين «روبوتات»، ومحركات ودارات.

هناك سبيلان لصنع الآلات الجزيئيّة.

- بإمكانك النّحت أو النّقر على مواد إلى أن تصل إلى الجزيئات أو الذّرات التي تريدها على السّطح. يستعمل علم الإلكترونيات الدقيقة هذه التّقنيّة على المستوى الجزيئيّ.
- تتضمّن التّطورات الأخيرة بناء آلتك بدءاً من ذرات أو جزيئات مفردة. بإمكانك إنجاز ذلك بتحريك الجزيئات فيزيائيّاً باستعمال مجاهر القوّة الذريّة. كما في الشّكل 11.25. أو بواسطة تفاعلات كيميائيّة في محلول. يبدو أنّ التّقنيّة الكيميائيّة تقدّم الطريقة الأمثل حيث يأخذ تحريك الجزيئات فيزيائيّاً وقتاً طويلاً جداً.



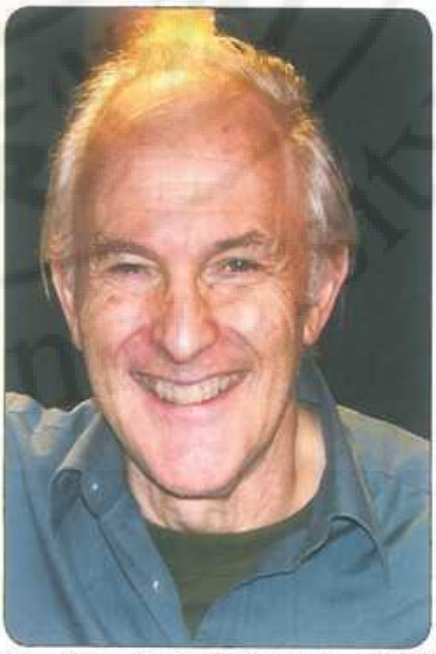
الشكل 11.25 بإمكان العلماء مناولة الذّرات باستعمال المجاهر النفقيّة الماسحة. غرز علماء شركة IBM ذرات كزينون على منصّةٍ من النيكل لكتابة هذه الأحرف.

صنع العلماء في أمريكا عنفات دافعة تتوضّع على قمة جزيئة إنزيم يحطّم الـ ATP في خلايا أجسامنا. يقوم الإنزيم بدور محرّك ويركّب على دعامة من النيكل. عند وضعها في محلولٍ يحتوي ATP، تقوم العنفات بالدّوران (نحو 8 مرّات في الثّانية).

هناك بلمرات خاصّة تدعى بلمرات مترافقة تتمدّد وتنكمش عند تدخلها في نقل الإلكترونات. صنع العلماء في السّويد وأمريكا أذرعاً روبوتيّة صغيرة وذلك بربط البلمر إلى فيلم من الذّهب. تنعطف الذراع عندما يتفاعل البلمر في محلول ويغيّر حجمه. ربط العلماء عصائب من بلمرهم/مادتهم الذّهبيّة لاصطناع مرفقٍ ومعصمٍ وأصابع. وقد تدبروا أن يلتقطوا خرزة ذهبيّة متناهية في الصغر بآلتهم هذه. كما صنعوا أيضاً صندوقاً جزيئياً بغطاءٍ ذهبي/بلمريّ. سينفتح الغطاء في الكيماويات الصّحيحة وينغلق.

كرات بَكّي

تعلمنا في الصفحة 377 كيفيّة استعمال الجسيمات النّانويّة لإيناء الأدوية. أثار اكتشاف شكلٍ من الكربون يدعى جزيء بَكمينسترفوللبرين لأوّل مرّة اهتماماً بالجسيمات النّانويّة وحقل العلم النّانويّ. كان الكيميائي البريطانيّ هاري كروتو واحداً من ثلاثة علماء حازوا جائزة نوبل في الكيمياء (1996) لدورهم في اكتشافه. كان السيّد هاري يعمل أستاذاً في جامعة سوسيكس في حينه. أمّا العالمان الآخران وهما روبرت كيرل وريتشارد سمولي. فكانا من جامعة رايس في تكساس.



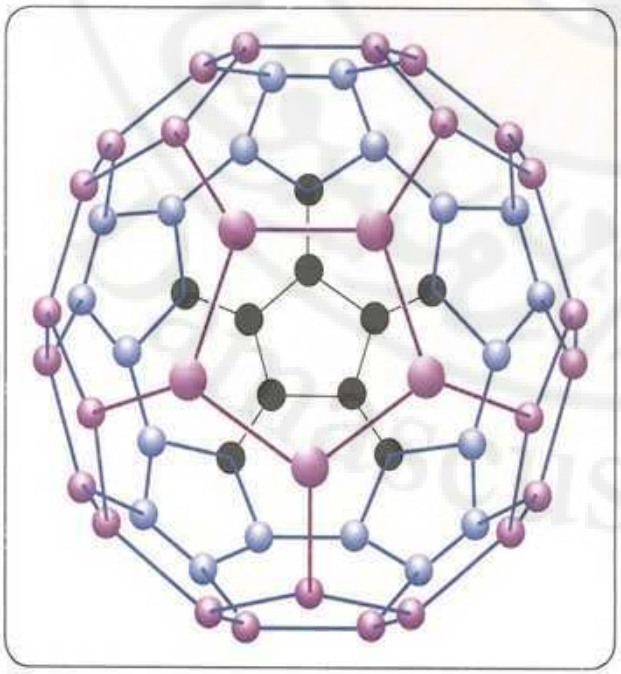
الشكل 12.25 السيّد هاري كروتو حاليّا استاذ في جامعة ولاية فلوريدا

كشف علم الفلك الإشعاعي وجود سلاسل طويلة من ذرات الكربون في الفضاء الخارجي. عندما حاول العلماء إعادة خلق الظروف التي يمكن أن تعزى إليها سلاسل الكربون، وجدوا جزيئة جديدة تشكّلت بمحض الصّدفة. كانت الجزيئة مكوّنة من 60 ذرّة كربون. لكن لم يكن واضحاً في حينه كيف انتظمت الذّرات ضمن كلّ جزيئة. بيّن التّحليل بأنّ جميع ذرات الكربون في الجزيئة الجديدة متكافئة. والمغزى من ذلك أنّه ليس هناك أيّ من ذرات الكربون عالقة في نهايات الجزيئة. حلّ البروفيسور كروتو المشكلة باقتراح بنية من مسدسات (سداسيات أوجه) ومخمّسات مرتّبة في كرة - تماماً مثل الصّفائح/اللوحات المشكّلة لكرة القدم. حلّت بنية الـ C60 (الشّكل 13.25).

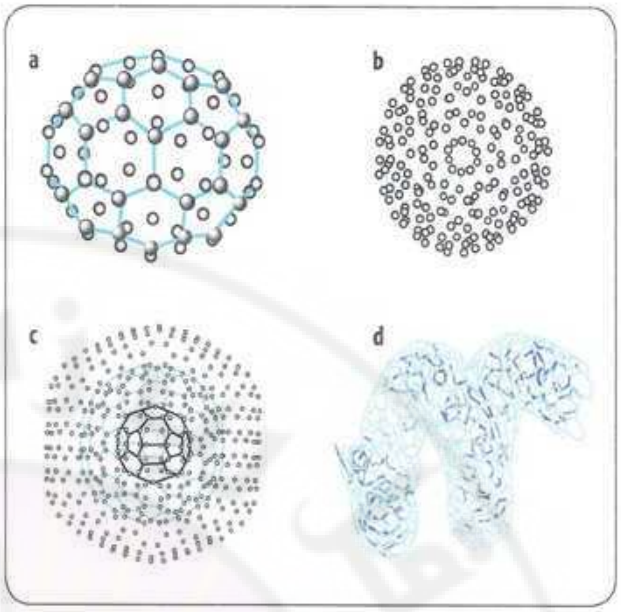
عيّن العلماء منذ ذلك الاكتشاف الأوّل وحتى تاريخه جزيئات صغيرة أخرى تدعى فوللبرينات. إحدى الجزيئات وثيقة القربى هي جزيئة ذات شكل يشبه كرة الرّكبي، C70. اصطنعت حتى جزيئات أضخم و«كرات داخل كرات». لقّبت بـ أبصال البَكي. يمكن استعمال الجزيئات الكرويّة كأقفاصٍ. بالأحرى مثل ذرات الذّهب التي تمّت مناقشتها في الصفحة 377.

صنّعت أيضاً «أنابيب-بَكي» (الشّكل 14.25). تتكوّن هذه الأنابيب، والتي تدعى بالأنابيب النانويّة، من صحيفة مفردة من ذرات الكربون ملفوفة في بنية غرافيتيّة وتتمتّع بقوّة خارقة. تستطيع ألياف الأنابيب تقوية المواد، مثل تلك المستعملة في السّترات المضادة للرصاص.

في حال ختم الأنبوب النّانوي في



الشكل 13.25 جزيئة الفوللبرين الأصليّة. اختير اسم بَكمينسترفوللبرين للجزيئة على اسم المعماري الكندي بَكمينستر فوللر الذي صمّم بناءً مشابهاً في مونتريال عام 1967. يُختَصر الاسم غالباً إلى «كرة بَكي».



الشكل 14.25 جزيئات فولليرين أخرى. تملك جميعها إمكانيات لاستعمالها في حقل التّقانة النّانويّة وعلم النّانو: a. C_{70} b. C_{240} c. «بصلة بَكي»: d. «أنبوب بَكي»

إحدى نهايتيه بنصف جزيئة بالضّبط من بَكمينستر فوللبرين فسيعطي هذا «أنبوب اختبار بَكي» - له بالضبط الشكل ذاته لأنبوب اختبار ولكن أصغر بكثير.

للأنابيب أيضاً إلكترونات حرّة، تماماً كما الغرافيت، بدلالة أنّ لها استعمالات في المعدات الكهربائيّة. تمكّن فريق من الباحثين أن يصفّوا زجاجاً بالنّوازي مع أنابيب متصلة به بإحدى النّهايتين. يمكن لهذا أن يؤدي بالمحصلة إلى الاستعاضة عن أجهزة التّلفاز (التّلفزيونات) بنماذج فائقة الرقّة ذات جودة صورة أفضل من تلك التي لدينا في وقتنا الرّاهن. طوّر فريق آخر أنابيب بإمكانها إصدار ضوء لدى استثارتها. واقترحوا بأنّ الطلاءات المستقبليّة يمكن أن تكون مزوجةً بالأنابيب مما سيجعل الغرف تتألّق ليلاً. لتؤمّن بهذا إضاءة كضوء النّهار على مدار الـ 24 ساعة.

تستطيع الأنابيب النّانويّة امتزاز غاز الهدروجين على سطوحها. من المحتمل أن تستعمل السيارات مستقبلاً الهدروجين كوقود. ستختزن خزّانات الوقود المرصوصة بالأنابيب النّانويّة كميّات أكبر من الهدروجين مقارنةً بالخزّانات التّقليديّة المملوءة بالهدروجين السّائل.

تتراوح التّطبيقات الممكنة للتقانة النّانويّة وعلم النّانو من الهندسة المدنيّة إلى الإلكترونات الجزيئيّة المتقدّمة. سيكون لدينا يوماً ما مستقبلاً حواسيب فائقة supercomputers بحجم الجيب وأبنيةً سيكون باستطاعتها مقاومة أعتى وأقوى الأعاصير والزّلازل.

اختبر معلوماتك

7 a. ما المقصود بـ أجسام بمقياس نانويّ nanoscale objects؟

b. بكمينستر فوللبرين هو كربون متأصل allotropic. ما هو التّأصل؟

c. يحلّل أحد أنماط الرّنين النّووي المغناطيسي (NMR) نظائر ^{13}C في الكربون ومركباته. ينتج الـ NMR البروتون قمماً لكلّ نمط من ذرّة هدروجين ^{1}H لامتكافئة. يبدي NMR الكربون-13 ذرىً لكلّ ذرة كربون لامتكافئة. توقّع عدد القمم على طيف NMR الكربون-13 لـ بَكمينستر فوللبرين.

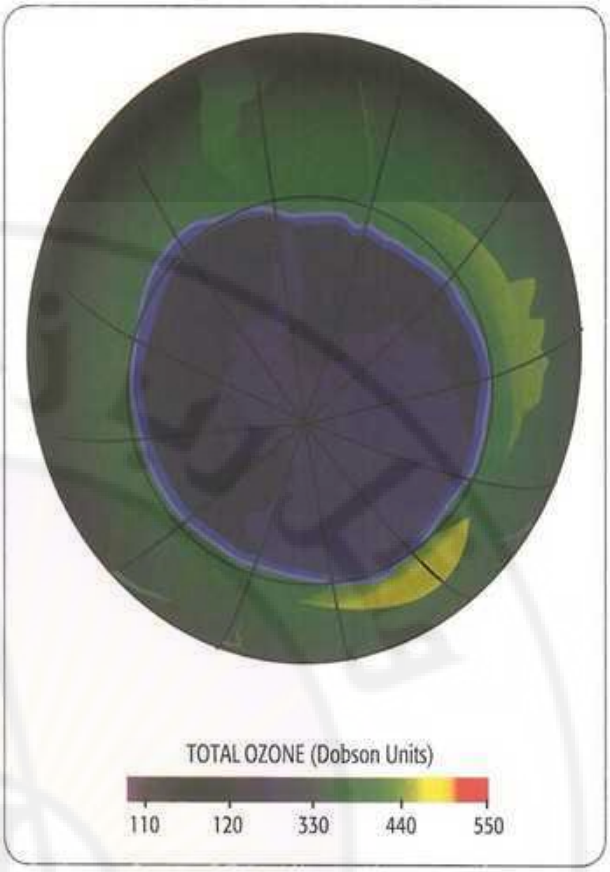
d. ما الذي تتوقع رؤيته على طيف NMR البروتون لـ بَكمينستر فوللبرين؟

e. أيّ شكلٍ للكربون يمتلك ترابطاً مشابهاً للترابط الموجود في فوللبرين؟

4.25 محاربة التلوث

في أعلى الغلاف الجويّ الخارجي (الستراتوسفير stratosphere) هناك طبقة بالغة الأهميّة من غاز الأوزون. يمتصّ الأوزون (O_3) الأشعة فوق البنفسجيّة الضّارّة الصّادرة عن الشمس. ويقي بذلك البشر والمخلوقات الأخرى التي تحيا على سطح الكرة الأرضيّة. في السبعينيّات من القرن العشرين لاحظ العلماء أوّل الأمر مشكلةً في الغلاف الجويّ عند اكتشافهم فجوة في طبقة الأوزون فوق المنطقة القطبية الجنوبية (الشّكل 15.25). عندما أجريت مقاييسات واقعيّة في 1985 جاءت القراءات منخفضةً للغاية حتّى أنّ الشّكوك ساورت العلماء بأنّ معداتهم لا بدّ معطّلة.

أمكن تعقّب المشكلة وردّها إلى مجموعة من المركبات تدعى CFCs (كلوروفلوروكربونات chloroflorocarbons). اصطنع أوّل هذه المركبات عام 1930 من قبل توماس ميدغيلي Thomas Midgeley. تبيّن أن بنيته الكيميائيّة هي CCl_2F_2. في البداية، أحيطت الـ CFCs بهالةٍ من التّعظيم والتّمجيد على أنّها «المركبات الأعجوبة». كانت عالية الأمان في استعمالها لأنها لاتفاعليّة جداً، الأمر الذي يعني أنّها غير سامّة. ونظراً لأنّها تتبخّر بسهولة. فقد استعملتها الصّناعة كمواد مبرّدة في البرّادات. عندما اقتحمت الحلّالات الهوائيّة (الضّبابات) مجال الزينة الحديثة. كانت الـ CSFs المركبات المثاليّة لدفع جميع ضروب القطيرات ضمن الهواء.



الشكل 15.25 الفجوة في طبقة الأوزون في السّابع عشر من أيلول. 2009. سجّلت أكبر فجوة في الرابع والعشرين من أيلول. 2006.

غير أنّ الـ CFCs لا تفاعليّة في الظروف الطبيعيّة. إلا أنّها تتفاعل في أعلى الغلاف الجويّ. يمكن لـ CFCs أن تدوم نحو 100 عام لأنّها تشقّ طريقها مغادرةً الغلاف الجوي ببطء. في الغلاف الجوي الخارجي (الستراتوسفير). يكسر الضوء فوق البنفسجيّ الصّادر عن الشّمس جزيئاتها. وتنشطر ذرّة كلور تفاعليّة جداً مشكّلةً جذر كلور حرّ. هذه هي خطوة الابتداء.

باستعمال CCl_2F_2 مثالاً عن الـ CFC:

$$CCl_2F_2 \xrightarrow{\text{ضوء الـ UV}} \bullet CClF_2 + Cl\bullet$$

الطّاقة المنبعثة من الضوء فوق البنفسجي كافٍ لكسر الرّابطة C-Cl ولكن ليس الرّابطة الأقوى C-F (انظر الصفحة 217 لمعرفة قوة الرابطة).

باستطاعة جذور الكلور الحرّة هذه مهاجمة جزيئات الأوزون. في خطوات التّفاعل:

$$Cl\bullet + O_3 \rightarrow ClO\bullet + O_2$$

$$ClO\bullet + O_3 \rightarrow Cl\bullet + 2O_2$$

يعطي جمع تفاعلي التّفاعل هذين إلى بعضهما البعض التّفاعل الكلّي التّالي:

$$2O_3 \rightarrow 3O_2$$

والذي يلعب فيه $Cl\bullet$ دور حفّاز نظراً لإعادة تجدده المستمر.

يمكن لـ $Cl\bullet$ أن يتجدّد بتفاعل جذر ClO الحرّ مع ذرة أكسجين متشكّلة عند تحطّم جزيئة O_2 بضوء الأشعة فوق البنفسجيّة المنتصة.

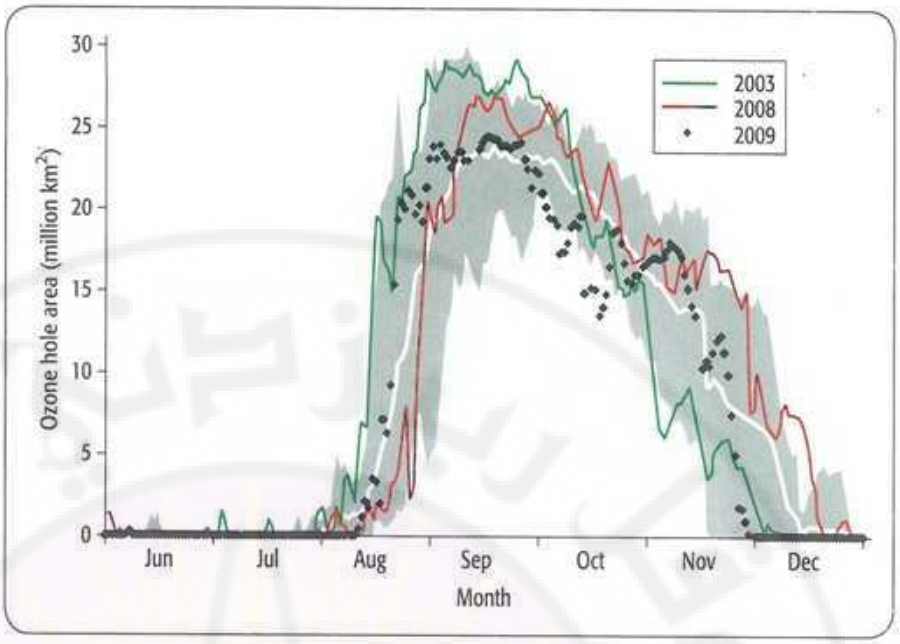
قُدّر في سياق التّفاعلات السلسليّة أنّ بإمكان الجذر الحرّ للكلور أن يحطّم 100000 جزيئة أوزون.

إذا وصل الأرض مزيدٌ من الضّوء فوق البنفسجيّ فسنرى مزيداً من المشاكل الصّحيّة مثل:

- ازدياد خطر حروق الشّمس
- تشيّخ أسرع لجلدنا
- تزايد سرطان الجلد (ثمّة نبوءة بأن انخفاضاً قدره 1% في طبقة الأوزون سينجم عنه 70000 حالة جديدة من سرطان الجلد كلّ عام)
- أذيّة لعيوننا. مثل السّاد (إعتام عدسة العين)
- انخفاض المقاومة لبعض الأمراض
- اضطراب الاصطناع الضّوئي للنباتات (وبالتّالي اضطراب سلسلة الغذاء)

اجتمعت الحكومات لمناقشة المشكلة وحظرت معظم الدّول الصّناعيّة استعمال الـ CFCs. طوّر الكيميائيّون مركبات جديدة للبرّادات والحلالات الهوائيّة. مثل HFCs (هدروفلوروكربونات). تتحطّم HFCs بصورة أسرع من CFCs حالما تتحرّر في الهواء وبالتّالي لا تصل الطبقة الخارجيّة للغلاف الجويّ (الستراتوسفير) وطبقة الأوزون. لسوء الحظ. تتصف المركبات من هذا النّمط بأنّها غازات دفيئة أقوى وقد تسهم في الاحتباس الحراري للكرة الأرضيّة. هناك خطط للتخلّص تدريجيّاً من هذه البدائل حتى عام 2015 في الاتحاد الأوروبي، وحتى عام 2030 في باقي أنحاء العالم. وهناك حاجة لتطوير مركبات بديلة جديدة.

تُراقب طبقة الأوزون بانتظام وهناك علامات الآن بأنّ طبقة الأوزون قد استقرّت. بعض البيانات موضحة في الشّكل 16.25.



الشكل 16.25 تُراقب طبقة الأوزون بانتظام. تعطي المنطقة المظلّلة بالرّمادي الجّال في الفترة الزّمنيّة 1990-2001. بإمكانك أن تجد المزيد في مواقع شبكة الإنترنت حول رصد الأوزون التي تديرها وكالة الفضاء الأمريكيّة (ناسا NASA) من مركز غودارد لرحلات الفضاء.

اختبر معلوماتك

8 a ذُكر في الصفحة السّابقة بأنّ «يمكن لـ ClO• أن يعاد توليده بتفاعل جذر ClO• الحرّ مع ذرة أكسجين متشكّلة عند تحطّم جزيئة O2 بضوء الأشعة فوق البنفسجيّة المتصة.»

اكتب معادلة لخطوة التّفاعل هذه. (لقد تعلمت حول خطوات الابتداء والتّفاعل والانهاء في الصفحة 205)

b. ما هي خطوة الإنهاء. اكتب خطوتي انهاء لتتّالي خطوات الانتشار المبيّنة في الصفحة السّابقة.

c. أنظر إلى الشّكل 16.25. علّق على العبارة "كانت الفجوة في طبقة الأوزون (ثقب الأوزون) أكبر بكثير في التسعينيات من القرن العشرين واستمرت في الانكماش طوال العقد التّالي بدءاً من عام 2000"

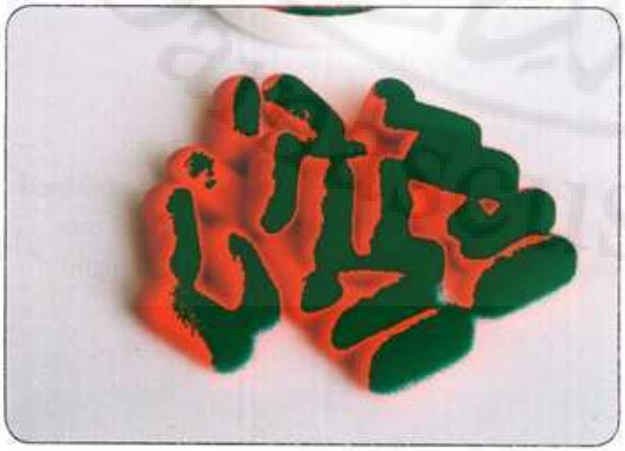
5.25 "الكيمياء الخضراء"

يتزايد وعي الكيميائيين الصّناعيين بضرورة الحفاظ على موارد الأرض وإيقاف الضّرر الذي يلحق بالبيئة. في الماضي، كانت الأرباح الاعتبار الرئيسيّ في صنع مواد جديدة. أمّا في وقتنا الرّاهن فيدرك الصّناعيون مسؤولياتهم تجاه الكوكب وسكانه.

تمكّننا «الكيمياء الخضراء» من الحفاظ على معايير العيش وتطويرها عبر التّطوير المستدام الذي يصون الأرض للأجيال المستقبليّة.

هناك ستّة مبادئ مهمّة لصناعة كيميائيّة أكثر اخضراراً. وهذه المبادئ ستناقش أدناه. مع إيراد مثالٍ لكلٍّ منها.

1. تصميم عمليات تجعل كميّة المادة الخام التي تتحول إلى منتج أعظميّة. ينبغي اختيار طرائق اصطناع تعظّم نسبة اندخال/إدماج جميع المواد المستخدمة في عمليّة الإنتاج في المنتج النّهائي. تساعد الكواشف الحفزيّة التي يعاد توليدها على تطوير اقتصاد الذّرّة في العمليّة. أحد الأمثلة هو اصطناع الإيبوبروفين، وهو دواء يصرف بدون وصفة والذي بدأ استعماله في ثمانينيات القرن العشرين (الشّكل 17.25). في ذلك الوقت فقد كان طريقة الاصطناع المستعمل لإنتاجه مكونة من ست خطوات. وباقتصاد ذرّة كلّي



الشكل 17.25 أصبح إنتاج الإيبوبروفين أكثر كفاءة منذ تقديمه عام في الثمانينات من القرن العشرين

لا يتجاوز 40.1% فقط. يقيس اقتصاد الذّرة نسبة كتلة الذّرات في المواد الأولية والتي تنتهي فعليّاً في منتج مفيد. غير أنّ شركة هويشست كيلانسي طوّرت في التّسعينيات من القرن العشرين عمليّة جديدة ثلاثيّة المراحل. حسّنت هذه الطّريقة اقتصاد الذّرة إلى 77.4%، محقّقةً استعمالاً أكثر كفاءة للمواد الأوليّة ومولّدةً نفاياتٍ أقلّ. يرتكز هذا النّمط من الابتكار على إبداع وخلاقيّة كيميائيي البحوث في تصميم طرائق جديدة وعلى التقنيين القادرين على ترجمة هذه الطّرائق إلى ممارسةٍ عمليّة على النّطاق الصناعي.

2. استعمال مواد خام أو أغلاف متجدّدة عوضاً عن تلك النّضوبة حيثما أمكن ذلك. غير أنّ العوامل التّقنيّة والاقتصاديّة قد تجعل من ذلك أمراً صعباً.

المثال على ذلك يتجلى باستعمال الوقود الحيوي biofuels، مثل الدّيزل الحيوي (الشّكل 18.25) والإيتانول، عوضاً عن الوقود الأحفوري.

غير أنّ لهذه المبادرات في بعض الأحيان عواقب غير متوقعة. في عام 2007، حدث نقصٌ في الذّرة corn المستعملة في الصناعة الغذائيّة في الولايات المتحدة الأمريكيّة. جرى تشجيع المزارعين الذين اعتادوا على الدّوام زراعة الذّرة (التي تدعى maize في الولايات المتحدة الأمريكيّة) على إنتاج محاصيل مخصّصة للوقود الحيوي عوضاً عن ذلك. قاد هذا إلى ارتفاع أسعار المواد الغذائيّة المعتمدة على الذّرة، الأمر الذي أعاق استيراد الأمم الفقيرة للذرة.

3. استعمال محلات آمنة، صديقة للبيئة، أو عدم استعمال مذيبات على الإطلاق إن أمكن. ينبغي جعل استعمال مواد مساعدة (مثلاً المحلات ومواد الفصل، الخ) غير ضروريّ حيثما كان ذلك ممكناً. إذا لم يكن بالإمكان إجراء عمليّة دون استعمال مواد مساعدة، فيجب أن تكون المواد المختارة غير ضارّة. حيثما كان الأمر قابلاً للتطبيق، ينبغي تصميم طرائق اصطناع تستعمل وتولّد مواد لاسميّة للبشر والبيئة.



الشكل 18.25 استنبتت حبوب اللفت الزّيتيّة هذه لإنتاج الدّيزل الحيوي. من النّاحية النّظريّة، الدّيزل الحيوي وقودٌ «متعادل الكربون». نظرياً، لأنّ ثنائي أكسيد الكربون المنبعث عند احتراق الدّيزل الحيوي قد نُزع أصلاً من الهواء لدى قيام محصول اللفت بعمليّة الاصطناع الضوئي.

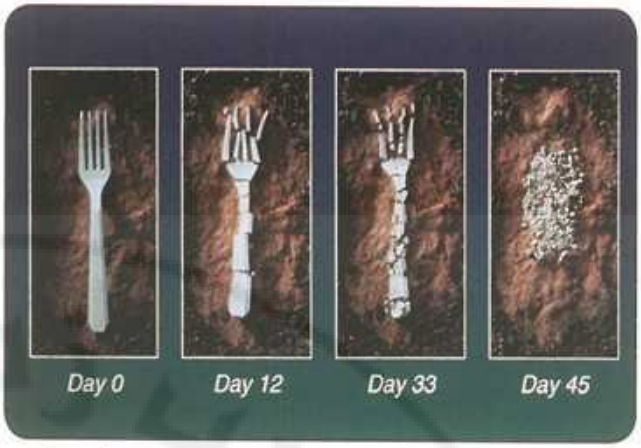
رأينا سابقاً بأنّ بالإمكان استعمال ثنائي أكسيد الكاربون فوق الحرج بديلاً أكثر أماناً بالمقارنة مع المحلات العضويّة. يستعمل كمحلٍّ لا قطبيٍّ في درجة حرارة 31 درجة مئويّة وضغطٍ قدره 73 ضغطاً جوياً. يمكن نزع المذيب (وهو غير سام) بسهولة وذلك بخفض الضّغط لإعادة تدوير CO_2 واستعماله ثانيةً.

4. ينبغي انتقاء المواد، وشكل المواد، المستعملة في العمليات الكيميائيّة بحيث تقلّل المخاطر المحتملة للحوادث الكيميائيّة، بما في ذلك الإصدارات والانفجارات والحرائق إلى الحدود الدّنيا. مثال ذلك استعمال مركبات إطفاء حرائق رغويّة ورذاذات لحلالات هوائيّة جديدة لا تعتمد الهدروكاربونات الهالوجينيّة التي تصل إلى الغلاف الجويّ والتي تسهم في استنفاد الأوزون.

5. تصميم عمليات كفوءة طاقيّاً، إذ ينبغي خفض احتياجات العمليات الكيميائيّة من الطاقة إلى الحدّ الأدنى وذلك لتقليل أثرها في البيئة (الأمر الذي سيخفّض أيضاً من التكاليف). وإن أمكن، يجب إجراء عمليات الاصطناع بدرجة حرارة المحيط والضّغط الجويّ. حيثما أمكن، يجب أن تأتي الطّاقة المطلوبة من مصدر متجدّد، مثل المولّدات الشمسيّة أو الريحيّة. وليس من مصدر نضوب مثل الوقود الأحفوريّ. مثال ذلك استعمال تفاعلات محفّزة إنزيميّاً في صناعة التّقانة الحيويّة والتي يمكن أن تجري في درجات حرارة وضغطٍ أخفض بكثير من العمليات الصّناعيّة التّقليديّة.

6. أخذ إنقاص النّفايات في عملية الإنتاج وفي نهاية دورة حياة المنتج بالحسبان. والسّعي لعدم توليد النفايات في المقام الأوّل. يُعدّ منع تشكّل النفايات أكثر كفاءة من معالجتها أو التّخلّص منها. يجب تصميم المنتجات الكيميائيّة التي تتفكّك إلى عناصرها لدى الانتهاء من استعمالها معطية مواد غير ضارّة.

يبرز أحد أمثلة ذلك في تطوير منتجات بلاستيكيّة جديدة دروكة والتي لا تأخذ حيّزاً في مواقع طمر النّفايات ولن تدوم في البيئة لقرون قادمة (انظر الصفحة 210 والشّكل 19.25). تساعد أيضاً إعادة تدوير المعادن والبلاستيك والورق والزّجاج في الحفاظ على الطّاقة والمصادر، وكذلك في إنقاص النفايات.



الشكل 19.30 يبتكر الكيميائيون لدائن جديدة يمكن أن تتحلّل بالجراثيم في التّربة أو بالضّوء.

اختبر معلوماتك

9. a أيّ نوعٍ من البلمرات تتوقع أن يتدرك بصورةٍ أسرع في موقع طمر النفايات- متعدد أميد أم متعدد ألكين؟ إشرح إجابتك.

b. يمكن استخلاص النّحاس من خامٍ منخفض الجودة الموجود في أنقاض صخور مناجم النّحاس القديمة. تستعمل هذه الطريقة، والتي تدعى التّصويل الحيوي، الجراثيم لاستحصال أملاح النّحاس. بالإمكان بعد ذلك استعمال حديد الخردة/المخلفات/النفايات لإزاحة النّحاس من محلوله الملحي. تتطلّب الطريقة التّقليديّة للاستخلاص خامات نحاس عالية المحتوى والتي تسخّن في صاهرات معادن ضخمة. لِمَاذا يُعدّ التّصويل الحيوي سبيلاً أكثر استدامة لاستخلاص النّحاس؟

ملخّص

- تحتوي كلّ المواد الكيميائيّة الحيويّة الطبيعيّة والأدوية الطبيّة الحديثة على جزيئات كيراليّة. وبشكلٍ عام فإنّ أحد المتصاوغين الضوئيين لدواءٍ ما فقط مفيدٌ للكائنات الحيّة في حين أنّ المتصاوغ الآخر قد يملك تأثيرات غير مرغوبة. يملك المتصاوغ المفيد الشّكل والطّراز الملائمين من القوى بين الجزيئيّة ليتأثر مع جزيئة مستقبل في الكائن الحي.
- ينتج الكيميائيون في الوقت الرّاهن أدوية تحتوي مصاوغات ضوئيّة مفردة عوضاً عن مزيج راسيمي من المتصاوغات. يمكّن هذا من خفض الجرعة للنصف وتحسين الفعّالية الدّوائيّة (سلوك الجزيئة في الكائن الحيّ). وينقص التأثيرات الجانبيّة ويقلل للحدّ الأدنى مقاضاة المصنّعين.
- أصبح التّصميم الجزيئيّ للأدوية الطبيّة ممكناً وذلك نظراً للفهم العميق للسّمات البنيويّة التي تنتج التأثيرات المفيدة. أصبحت الدّراسة النّمذجيّة للتأثرات بين الجزيئات مع المستقبلات البيولوجيّة أداةً فعّالة في البحث عن أدوية جديدة.
- يتضمّن إيناء الدواء إلى منطقة الهدف في الجسم. مثلاً إلى الورم السّرطاني. جسيمات نانويّة. مثل الليبوزومات وأقفاص الذّهب النّانويّة.
- تمكّن المعرفة بالبلمرة الإضافيّة والتّكاثفيّة والقوى بين الجزيئيّة الكيميائيين من تصميم بلمرات لاستعمالات نوعيّة.
- تعدّ النّقانة النّانويّة وعلم النّانو التجليات العصريّة للبحوث الكيميائيّة. نظراً للتطبيقات الجديدة التي تملك كموناً لتغير عالمنا.
- الكيميائيون في طليعة أصحاب المبادرات لإنقاص تهديد التّلوث للبيئة.
- سيتضمّن تصميم المركبات الجديدة وتحضيرها اعتبارات الأمان والبيئة. ويشمل اتخاذ قرارات بخصوص:
  - _ أيّ المواد الأوليّة ستستعمل
  - _ الكميات الدّنيا من الكواشف التي ستستعمل
  - _ ماهيّة الشّروط والسبل لإعطاء أفضل مردود. مع الأخذ بالاعتبار أيّة قضايا حول الاستدامة. مثل إنتاج أقل ما يمكن من النّفايات وخفض متطلبات الطّاقة إلى أقصى حدٍّ ممكن.

أسئلة نهاية الفصل

1. استخلصت عيّنة من حمض اللبن ($CH_3CH(OH)COOH$) من مصدرٍ طبيعيٍّ وتبيّن أنّها فعّالة ضوئياً. عرّضت بعد ذلك إلى تفاعلين كما هو موضّح أدناه.

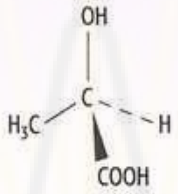
$$CH_3CH(OH)COOH \xrightarrow{\text{الخطوة A}} CH_3COCOOH \xrightarrow{\text{الخطوة B}} CH_3CH(OH)COOH$$

العيّنة 1 — العيّنة 2

كانت العيّنة 1 فعّالة ضوئياً في حين لم تكن العيّنة 2 كذلك.

أ. i اذكر الاسم المنهجيّ لحمض اللبن

ii. بنية أحد المصاوغين الضّوئيين لحمض اللبن هي:



ارسم المصاوغ الضّوئي الآخر.

iii. اشرح لماذا يمكن لحمض اللبن أن يشكّل مصاوغات ضوئيّة.

ب. i أذكر الكواشف والشّروط الضّروريّة للخطوة A.

ii. أذكر المعادلة الموازنة للتفاعل

ج. i أذكر الكواشف والشّروط الضّروريّة للخطوة B.

ii. اذكر معادلة الموازنة

د. i اذكر آلية الخطوة B. تتضمّن الخطوة الأولى هجوماً أليفاً للنواة على كربون مجموعة الكيتون بأيون H^- من $NaBH_4$.

ii. اشرح لماذا لا تبدي العيّنة 2 أيّة فعّالية ضوئيّة - أي لماذا لا تدّور مستوى الضوء المستقطب

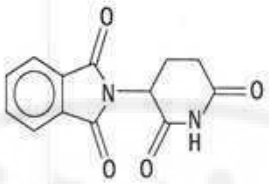
2. إشرح كيف يمكن تحضير حمض 2-أمينو بروبانويك بدءاً من حمض اللبن في خطوتين. ينبغي أن تذكر الكواشف والشّروط الضّروريّة إضافة إلى معادلات متوازنة بالرّموز للتفاعلات الحاصلة.

3. اكتب ملاحظات مختصرة تعليقاً على الطّرائق التّالية لاصطناع الجزيئات الكيراليّة:

أ. باستعمال مساعد كيرالي

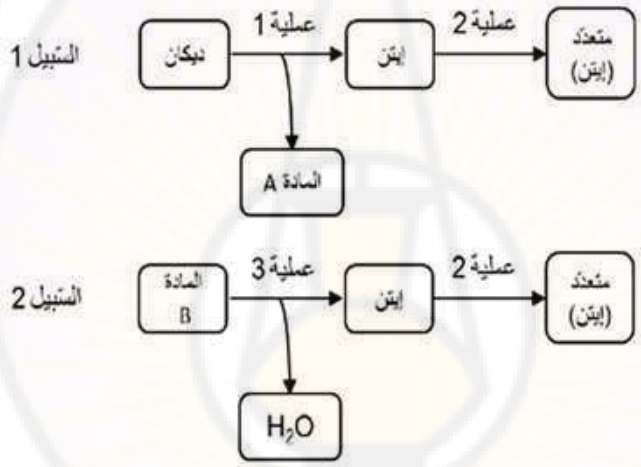
ب. باستعمال جُميعة كيراليّة

4. بنية المركب المعروف بـ تاليدوميد thalidomide هي:



أ. إنسخ الجزيئة وضع علامة حيث المركز الكيرالي على الشّكل الذي رسمت.
ب. إشرح لماذا كانت كيرالية التاليدوميد أمراً مهمّاً في تاريخ الاصطناع الكيميائي

5. يبين المخطّط الإنسيابي أدناه كيف يمكن استحصال متعدد(الإيتين) بسبيلين مختلفين.



أ. i عيّن المادة A وبيّن معادلة التفاعل الحاصل في العملية 1.
ii ما المصطلح المستعمل لتوصيف العمليّة 1؟
ب. i سمّ المادة B وبيّن معادلة التفاعل الحاصل في العمليّة 3.
ii ما المصطلح المستعمل لتوصيف العمليّة 3؟

6. أ. إشرح مصطلح متدرّك حيوياً
ب. إشرح كيف قلّل إنتاج البلمرات الدّروكة حيوياً من تأثير البلمرات في البيئة
ج. متعدّد (حمض اللبن-L) بلمر دروك. أذكر استعمالين لـ متعدّد (حمض اللبن-L) واشرح سماته التي جعلت منه مناسباً لكلّ استعمال.

7. أ. أذكر سببين يجعلان نفاد طبقة الأوزون خطيراً على البيئة
ب. مستعيناً بمعادلة، إشرح كيف تفكّك جذور الكلور الأوزون في الغلاف الجويّ الخارجي.