



جامعة القدس المفتوحة

المنهاج العلاجي لمادة الكيمياء

حقوق الطبع محفوظة

©2018

قائمة المحتويات

	الوحدة الأولى	البنية الإلكترونية للذرة
3	الفصل الأول	نظريات في تركيب الذرة والنموذج الميكانيكي الموجي
21	الفصل الثاني	الجدول الدوري والصفات الدورية للعناصر
31	الفصل الثالث	العناصر الانتقالية في الدورة الرابعة من الجدول الدوري
	الوحدة الثانية	الروابط الكيميائية بين الذرات وأشكال الجزيئات
38	الفصل الأول	الروابط الكيميائية بين الذرات وأشكال الجزيئات
54	الفصل الثاني	نظرية رابطة التكافؤ وتمثيل الروابط وأشكال الجزيئات
70	الفصل الثالث	قوى التجاذب بين الجزيئات
	الوحدة الثالثة	الاتزان وسرعة التفاعل الكيميائي
78	الفصل الأول	الاتزان الكيميائي والعوامل المؤثرة فيه
90	الفصل الثاني	سرعة التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة فيه
	الوحدة الرابعة	التأكسد والإختزال والكيمياء الكهربائية
106	الفصل الأول	التأكسد والإختزال
119	الفصل الثاني	الخلايا الغلفانية
134	الفصل الثالث	خلايا التحليل الكهربائي
	الوحدة الخامسة	الحموض والقواعد
149	الفصل الأول	تعريفات الحموض والقواعد والرقم الهيدروجيني
	الفصل الثاني	الاتزان في محاليل الحموض والقواعد الضعيفة والصفات الحمضية والقاعدية لمحاليل الأملاح
167		
	الوحدة السادسة	الكيمياء العضوية
176	الفصل الأول	تصنيف المركبات العضوية وتسميتها
196	الفصل الثاني	تفاعلات المركبات العضوية

بسم الله الرحمن الرحيم

مقدمة المقرر:

انطلاقاً من إيماننا بأن العلم حق للجميع، وأن الدخول إلى القرن العشرين لا يمكن أن يتم بدون التسلح بالعلم، لذا كان لا بد من إتاحة الفرصة أمام الجميع لينهلوا من العلم ما استطاعوا فيستفيدون ويفيدون، ومن هذا المنطلق فقد تم وضع خطة علاجية لمادة الكيمياء تمكن طالب الثانوية العامة (تخصص أدبي) إذا درسها واجتاز امتحانها أن يتخصص في أحد الفروع العلمية في جامعة القدس المفتوحة، وقد تم الاعتماد في وضع هذه الخطة على كتاب الثانوية العامة الأردني والمعدي بالإضافة إلى الخطوط العريضة لمنهاج الكيمياء الفلسطيني والذي سيتم تطبيقه في عام 2006 م.

تشتمل الخطة العلاجية على ست وحدات: -

الوحدة الأولى: و تتناول نظريات في تركيب الذرة و النموذج الميكانيكي الموجي للذرة كما تتناول الجدول الدوري و أهم الصفات الدورية لعناصره كطاقة التأين و الحجم الذري للذرات بالإضافة إلى تناولها شيء مبسط إلى العناصر الانتقالية في الدورة الرابعة من الجدول. الوحدة الثانية: و تهدف إلى تعرف أنواع الروابط الكيميائية بين الذرات و نظرية رابطة التكافؤ و أشكال الجزيئات إضافة إلى التعرف على نوع قوى التجاذب بين الجزيئات. الوحدة الثالثة: و تتناول موضوع الاتزان الكيميائي و العوامل المؤثرة فيه و كذلك سرعة التفاعل الكيميائي و العوامل المؤثرة فيه إضافة إلى قانون سرعة التفاعل. الوحدة الرابعة و تهدف إلى التعرف مفهومي التأكسد و الاختزال و موازنة معادلات التأكسد و الاختزال و كذلك تبحث هذه الوحدة في الخلايا الغلفانية و كذلك خلايا التحليل الكهربائي. الوحدة الخامسة: و تهدف إلى تعرف مفهوم الحموض و القواعد وفقاً لتعريف ارهينيوس، لوري برانستد و تعريف لويس إضافة إلى مفهوم الرقم الهيدروجيني (pH)، الاتزان في محاليل الحموض و القواعد الضعيفة و كذلك الصفات الحمضية و القاعدية لمحاليل الأملاح (التميه) الوحدة السادسة: و تتناول المركبات العضوية و أنواعها و طرق تسميتها و كذلك تفاعلات مركباتها المختلفة.

إعداد أ. فايز عبد الكامل

الوحدة الأولى

الفصل الأول: نظريات في تركيب الذرة والنموذج الميكانيكي

عزيزي الطالب، تعرضت هناك مجموعة من النظريات والنماذج التي وضعت لوصف بنية الذرة مع بيئات مميزات كل منها وأسباب تصوره نذكر اهمها:

1- نموذج دالتون: ومن أهم البنود الواردة في نظريته

- أ- جميع المواد تتكون من دقائق متناهية في الصغر تدعى ذرات
- ب- ذرات العنصر الواحد متشابهة في خواصها (الحجم، الشكل...) وتختلف عن ذرات العناصر الأخرى في هذه الخواص
- ج- التفاعلات الكيميائية مجرد اتصال أو انفصال بين ذرات العناصر. (اعادة ترتيب الذرات)

عيوبه: أخطأ عندما اعتبر ان الذرة هي اصغر جزء من المادة.

2- نموذج ثومبسون للذرة

تبين للعالم ثومبسون أن الذرة مكونة من جزء موجب ومن الالكترونات سالبة (أي أن الذرة مكونة من عدة أجزاء).

وقد صاغ ثومبسون نموذجه من الذرة بالشكل التالي:

" الذرة عبارة عن كرة متجانسة من الشحنة الكهربائية الموجبة تتوزع الالكترونات السالبة داخلها بترتيب معين يكسبها أكبر ثبات ممكن "

رفض هذا النموذج لأسباب عديدة منها:

1- عدم قدرته على تفسير الكثير من الحقائق الكيميائية.

2- بسبب تجارب رذرفورد، حيث اثبت ان الذرة ليست متجانسة الكتلة.

3- نموذج رذرفورد: ومن أهم ما جاء في هذا النموذج

أ- معظم حجم الذرة فراغ.


ب- يوجد في مركز الذرة نواة موجبة الشحنة عالية الكثافة، و تتركز فيها كتلة الذرة.

ج- تدور الالكترونات حول النواة بسرعة كبيرة كما تدور الكواكب حول الشمس.

ما سبب عجز هذا النموذج في الذرة؟



جواب: حسب القوانين الفيزيائية فإن الإلكترون السالب والمتحرك في مجال شحنة النواة الموجبة سينجذب نحو النواة وأثناء ذلك يفقد من طاقته شيئاً فشيئاً إلى أن يسقط في النواة ويهدم البناء الذري وهو شئ يخالف الواقع.

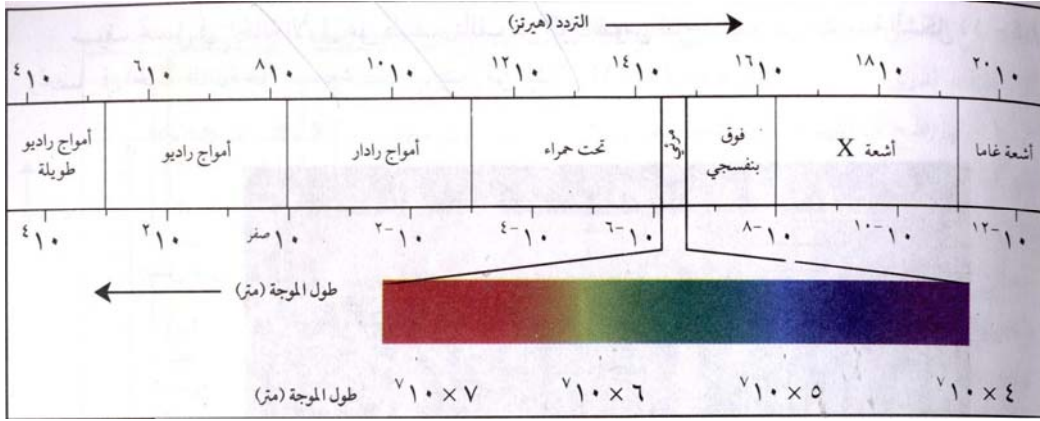
ارسم شكلاً يمثل نموذج ذرة الهيدروجين اعتماداً على : 
أ- نموذج ثومبسون ب- نموذج رذرفورد

الضوء و تركيب الذرة

بعض المعلومات عن الضوء وخصائصه

- 1- الضوء عبارة عن أمواج كهرومغناطيسية تنتشر في الفراغ(الهواء) بسرعة ثابتة مقدارها 3×10^8 م/ث. ويعتبر الضوء شكل من أشكال الطاقة.
- 2- يمكن وصف أي شعاع ضوئي من خلال تردده (ت) وطول موجته (ل)
- 3- والعلاقة بين طول الموجة والتردد يمثل بالعلاقة:
$$س = ت \times ل$$

يتألف الطيف الكهرومغناطيسي من مجموعة من المناطق تتفاوت بشكل كبير في أطوال موجاتها كما في الشكل (1-1). وبما أن الأطوال الموجية في هذا الطيف تتراوح بين قيم صغيرة جداً وكبيرة جداً، فإن الوحدة المستخدمة للتعبير عن أطوال الموجات تعتمد على منطقة الطيف المغناطيسي، فالموجات الطويلة كموجات الراديو تقاس بالأمتار، وأما في حالة الضوء المرئي الذي يشكل جزءاً ضيقاً من الطيف الكهرومغناطيسي فتقع أطوال موجاته بين 400 - 700 نانومتر (1 نانومتر = 10^{-9} م) وهكذا فإن استخدام هذه الوحدة مناسب لقياس أطوال الموجات في هذه المنطقة. وأما وحدة التردد فهي موجة/ثانية أو هيرتز.



الشكل (1-1): الطيف الكهرومغناطيسي.

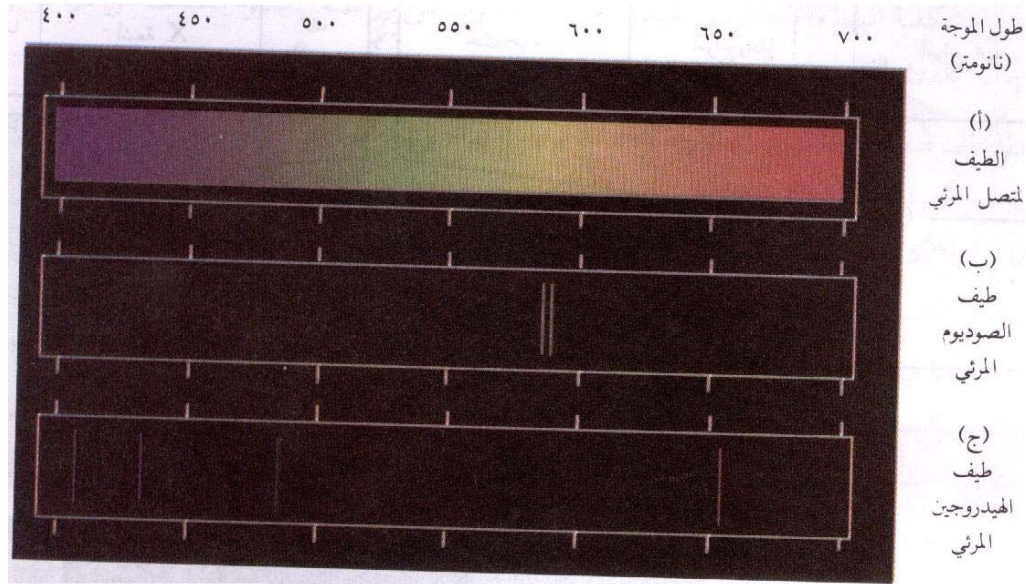
1) إذا كان تردد الضوء الأحمر 4.6×10^{14} هيرتز . احسب طول الموجة



بالوحدات التالية:

أ) المتر ب) النانوميتر

انواع الطيف:



الشكل (1-2): (أ) الطيف المرئي، (ب) طيف الصوديوم المرئي، (ج) طيف الهيدروجين المرئي

(2) الطيف المتصل: إن طيف المصباح الكهربائي يسمى المتصل (Continuous Spectrum) لعدم وجود مناطق فاصلة بين لون وآخر، فهو يضم جميع الأطوال

الموجية الواقعة في منطقة الضوء المرئي (400 - 700) نانومتر.

(3) الطيف المنفصلي يسمى طيف كل من الصوديوم والهيدروجين بالطيف الخطي (Line Spectrum)، لأن كلاً منهما يتألف من عدد قليل محدود من الخطوط الملونة

المتباعدة، وكل خط منهما يمثل ضوءاً له طول موجة معين يختلف عن الخطوط الأخرى ولعلك لاحظت أن لكل من عنصرى الصوديوم والهيدروجين طيفاً خطياً مميزاً له.



ما الفرق بين طيف المصباح الكهربائي المرئي و طيف الصوديوم المرئي.

و لماذا سمي الطيف الخطي بالطيف الذري؟

الجواب: لأنه لا يصدر الا عن ذرات عناصر مثارة (متهيجة)

والسؤال الذي يطرح نفسه: لماذا تصدر ذرات العناصر طيفاً خطياً؟

عند تعرض ذرات العنصر وهي في الحالة الغازية لطاقة نتيجة تمرير شرارة كهربائية خلال غاز الهيدروجين أو بخار الصوديوم، فإن هذه الذرات تكتسب طاقة تؤدي إلى تهيجها، أي تنتقل الكترونات إلى مستويات ذات طاقة .وعند عودة هذه الالكترونات إلى مستوياتها الطبيعية فإنها تفقد مقادير مختلفة من الطاقة على شكل ضوء، وبما أن الضوء يصدر عن ذرات عنصر متهيج في الحالة الغازية فإنه يسمى طيف الإشعاع الذري (Atomic Emission Spectrum) أو الطيف الذري.

من الواضح أن الضوء الذي يشعه عنصر ما في الحالة الغازية، لا يتألف من جميع الأطوال الموجية وإنما من أطوال موجية محددة، وليس على نحو متصل مستمر كما هو الحال في طيف ضوء الشمس والمصباح الكهربائي. والمناطق المعتمدة من الطيف توافق ضوءاً ذا أطوال موجية لم يصدرها العنصر، انظر الشكل (1-2)، هل الخطوط الظاهرة في طيف الهيدروجين لها الطول الموجي نفسه للخطوط الظاهرة في طيف الصوديوم؟

البنية الذرية ونظرية بور


1- تمهيد

بعد اكتشاف الأطياف الخطية للعناصر حاول العلماء تفسير طيف ذرة الهيدروجين معتمدين على حركة الإلكترون في الذرة التي وصفها رذرفورد. إلا ان هذه المحاولات لم يكتب لها النجاح، لأن نموذج رذرفورد كما تعلم جاء مخالفا للقوانين الفيزيائية المقبولة آنذاك، واعتمادا على هذه القوانين فإن الإلكترون سوف يسقط في النواة وتنتهار الذرة. وبما ان الذرات لا تنتهار في الواقع، فإن هناك أمور تحافظ على بقاء لبذرة، ومعرفة هذه الأمور كان تحديا للعلماء في ذلك الوقت. ففي الفترة الواقعة بين علمي(1900 - 1905)م، قام العالمان ماكس بلانك وألبرت اينشتاين بإجراء تجارب أثبتا بها أن للضوء خاصية مزدوجة، فإضافة إلى خاصيته الموجية، فان له خاصية الجسيمات المادية، وقد أدى ذلك إلى الاستنتاج بأن الضوء ينبعث على شكل وحدات

تسمى كل وحدة منها فوتون. وإن كل فوتون يمتلك كمية محددة من الطاقة تتناسب مع تردده حسب المعادلة الآتية:


$$ط = ه \times ت$$


إذ إن ط الطاقة (جول)، ه ثابت بلانك ويساوي 6.63×10^{-34} (جول. ثانية)، ت التردد (هيرتز). وهذا المقدار من الطاقة هو ما دعاه بلانك بالكوانتا (الكم Quanta)، وبذلك وضع بلانك الأساس لنظرية الكم (Quantum theory).

إذا علمت أن تردد الضوء الأحمر يساوي 4.6×10^{14} هيرتز، فاحسب طاقة فوتوناته بالجول. 

جواب: $ط = ت \times ه$

$$= 4.6 \times 10^{14} \times 6.63 \times 10^{-34} \times 3.05 = 10^{-19} \text{ جول}$$

اكتب العلاقات الرياضيات بين الطاقة و طول الموجة؟ 

احسب مقدار الطاقة بوحدة كيلوجول التي يمتلكها مول واحد من الفوتونات و التي لها طول موجي $= 10^2$ نانوميتر. 

2- مستويات الطاقة في الذرات: ساعدت العلاقة بين تردد الضوء وطاقته ($ط = ه \times ت$) التي توصل إليها بلانك في فهم التركيب الداخلي للذرة فعندما تشع ذرة متهيجة فوتونات ذات طاقة محددة، فإنها تخسر هذا المقدار من الطاقة، وبالرجوع إلى الطيف الخطي لذرات أحد العناصر (كالهيدروجين مثلاً)، فإن الخطوط التي تلاحظها في الطيف تمثل ضوءاً مشعاً بترددات محددة (كميات محددة من الطاقة) يصدر عن ذرات هذا العنصر، ويمثل كل خط في الطيف عودة إلكترون من مستوى طاقة أعلى إلى مستوى طاقة أدنى.

وقد تعرفت فيما سبق، أن الإلكترونات في الذرة مقيدة بمستويات طاقة محددة بمعنى أنها تدور حول النواة في مستويات محددة لها طاقة خاصة بها تعتمد على بعدها عن النواة. وبناء على هذا الاقتراض فإن الإلكترون سوف يخسر من طاقته عندما ينتقل من مستوى طاقة أعلى إلى مستوى طاقة أدنى. ومن غير الممكن له التواجد بينهما وهكذا، فعندما ينتقل الإلكترون بين

مستويين محدد للطاقة سوف يشع أو يمتص طاقة بمقدار يساوي الفرق بين هذين المستويين، وبسبب وجود عدد من مستويات الطاقة فإننا نتوقع عدة قيم ممكنة للتغيرات في الطاقة. وقد تسأل: لماذا تصدر ذرات العنصر نفسه الطيف الذري ذاته دائماً، في حين تختلف الأطياف الذرية لذرات العناصر المختلفة؟ والجواب هو تشابه مستويات الطاقة في ذرات العنصر الواحد في حين تختلف مستويات الطاقة في ذرة عنصر ما عنها في ذرة عنصر آخر.



جد عدد التغيرات الممكنة في الطاقة عند عودة الإلكترون في ذرة هيدروجين متهيجة من المستوى الرابع إلى المستوى الأول.
جواب:

يمكن تحديد عدد التغيرات في الطاقة عند عودة الإلكترونات في ذرة متهيجة من مستوى إلى مستوى آخر من العلاقة:

$$[1n - 2n - - - - + 3 + 2 + 1]$$
 $2n$: المستوى الأعلى الذي توجد فيه الإلكترونات
 $1n$: المستوى الأدنى الذي انتقل إليه الإلكترون.
 الفرق $3 = 1 - 4 = (1n - 2n)$
 عدد التغيرات $= [3 + 2 + 1] = (6)$ تغيرات



احسب عدد التغيرات الناتجة من عودة الإلكترون في ذرة الهيدروجين من المستوى السادس إلى المستوى الثاني.

3. نظرية بور لذرة الهيدروجين: استفاد العالم نيلزبور (Bohr) سنة 1913م من أفكار العالمين بلانك وأينشتاين في نظريتهما المتعلقة بمستويات الطاقة في ذرة الهيدروجين، إذ استطاع حساب طاقة الإلكترون فيها وتفسير طيفها، وذلك بالاعتماد على حقيقتين: أولهما أن الذرات لا تنهدم، وثانيهما أن انبعاث الضوء من الذرة يتم بترددات محددة (طاقة محددة) مما يعني أن تغيرات الطاقة في الذرة عند انتقال الإلكترون بين مستوياتها هي تغيرات معينة ومحددة، وبالتالي فإن الإلكترون (أو الإلكترونات) مقيدة بمستويات طاقة محددة. ويرجع السبب في اختياره لذرة الهيدروجين هو أنها أبسط الذرات (تتألف من بروتون وإلكترون) كما أن طيفها الذري أبسط الأطياف.

4. وتتضمن نظرية بور الافتراضات الآتية:

أ- يدور الإلكترون حول النواة في مستويات ذات طاقة محددة وذات قطر محدد تعرف بالطبقات الرئيسية تعتمد على بعد الإلكترون عن النواة. ويرمز لهذه المستويات بحروف (K، L، M، N . . الخ) أو بالأرقام (n = 1، 2، 3، 4، 5... الخ).

ب- لا تشع إلكترونات الذرة أي جزء من الطاقة ولا تمتصها ما دامت تدور في أحد مستوياتها المحددة ولم تغيره.

ج- تشع الذرة كميات محددة من الطاقة على شكل وحدات (كوانتا) في حالة واحدة فقط؛ وهي انتقال الإلكترون من مستوى طاقة محدد إلى مستوى آخر ذي طاقة أقل، وينتج من ذلك طيف الإشعاع الخطي والطاقة التي يفقدها الإلكترون في كل نقلة تساوي الفرق بين طاقتي المستويين اللذين انتقل بينهما.

$$\Delta \text{ط} = \text{ه} \times \text{ت}$$

إذ تمثل $\Delta \text{ط}$ الفرق بين المسويين اللذين انتقل بينهما الإلكترون.

د- تمتص الذرة الطاقة بكميات محددة (كتلك التي تشعها) وتنتقل الإلكترونات من مستوى طاقة أقل (أقرب إلى النواة) إلى مستوى طاقة أعلى (أبعد عن النواة) وذلك عند تعريض الذرة لطاقة فتصبح الذرة متهيجة.

وقد استطاع بور اشتقاق معادلة رياضية لحساب الطاقة التي يملكها الإلكترون في كل مستوى طاقة (طبقة رئيسية) في ذرة الهيدروجين.

والمعادلة التي تعطي طاقة الإلكترون في أي مستوى من مستويات الطاقة في ذرة الهيدروجين هي:

$$\text{ط}_n = \frac{-10 \times 2,18 \times 10^{-18}}{n^2} \text{ جول / ذرة}$$

إذ تشير n إلى رقم مستوى الطاقة الرئيس. ويعبر عن المعادلة السابقة أيضا كما يأتي:


$$\text{ط}_n = \frac{A}{n^2} \text{ على أن } A \text{ تساوي } 2,18 \times 10^{-18} \text{ جول.}$$

وبناء على ذلك تكون طاقة الإلكترون في المستوى الأول تساوي $-10 \times 2,18 \times 10^{-18}$ جول / ذرة.

$$\text{ط}_2 = \frac{-10 \times 2,18 \times 10^{-18}}{4} = -5,4 \times 10^{-19} \text{ جول / ذرة}$$

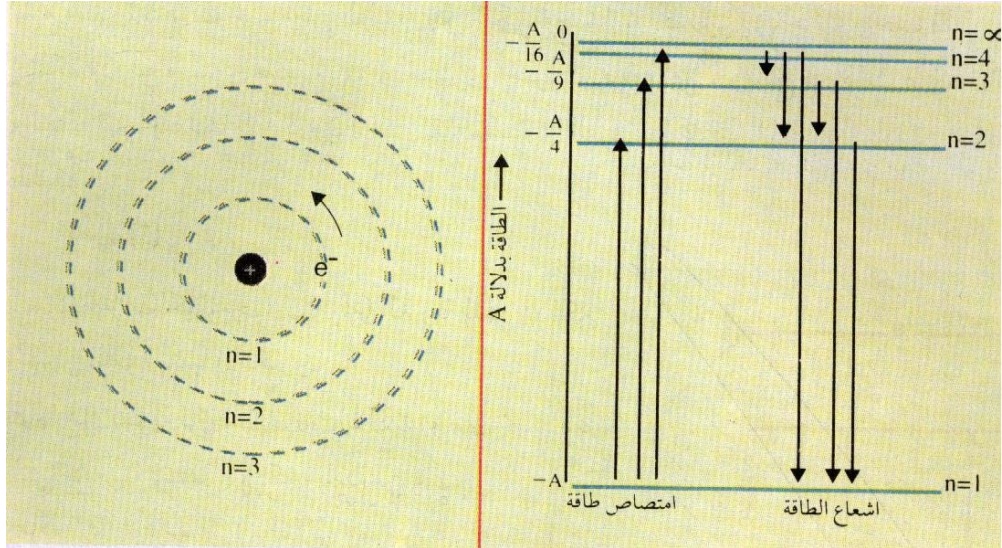
$$ط_3 = \frac{18-10 \times 2,18}{9} = -10 \times 2,4 \times 10^{-19} \text{ جول/ذرة}$$

ط_∞ = صفر

كيف تتغير طاقة المستويات في ذرة الهيدروجين بالابتعاد عن النواة؟ 

ولعلك تسأل لماذا لا تظهر الإشارة السالبة في المعادلة $ط_n = \frac{A}{n^2}$ ؟

يمكن للإلكترون ذرة الهيدروجين إذا اكتسب طاقة كافية أن ينتقل من المستوى الذي يوجد فيه (المستوى الأول) إلى مستوى اللانهاية حيث تكون طاقة تجاذبه مع النواة تساوي صفراً، لذا فإن ارتباط الإلكترون بذرة الهيدروجين سوف يحرر طاقة نتيجة للتجاذب مع النواة، وبالتالي فإن أي إلكترون مرتبط بالذرة سوف يملك طاقة نسبية أقل من الصفر (سالبة) كما بالشكل (3-1).



الشكل (3-1): مستويات الطاقة لذرة الهيدروجين

تعرفت مما سبق أن الإلكترون في ذرة الهيدروجين يكون في الحالة الطبيعية في مستوى الطاقة الأول $n = 1$ ، فإذا امتصت ذرة الهيدروجين طاقة كافية لنقل الإلكترون إلى مستوى طاقة أعلى، تصبح الذرة في هذه الحالة غير مستقرة (متهيجة)، إذ سرعان ما يبدأ الإلكترون بالعودة إلى المستوى الأول كما بالشكل (3-1).

ويمكنك حساب طول الموجة (λ) وتردد الضوء (ν) المنبعث (أو الممتص) كما يأتي:
إذا افترضت أن n_2 هو رقم مستوى الطاقة الأعلى، وأن n_1 هو رقم مستوى الطاقة الأقل ($n_2 > n_1$) فإن الفرق في الطاقة $\Delta ط$ (طاقة الفوتون المنبعث أو الممتص) يساوي:

$$\Delta \tau = \tau_{n1} - \tau_{n2}$$

وباستخدام علاقة بلانك ($\tau = h \times \nu$)، وعلاقة طول الموجة بترددتها ($\nu = \frac{c}{\lambda}$) فإن هذا

الفرق في الطاقة يساوي:

$$\Delta \tau = h \times \nu = h \times \frac{c}{\lambda} \times \nu = h \times \frac{c}{\lambda} \times \frac{1}{\lambda} = \frac{hc}{\lambda^2} \times \Delta \lambda$$

مثال (1):

احسب الطاقة (بالكيلو جول / مول) اللازمة لنقل الإلكترون في ذرة الهيدروجين من المستوى الأول إلى المستوى الثالث.

الحل:

$$\tau_1 = \frac{18-10 \times 2,18 -}{1} = 18-10 \times 2,18 - \text{جول / ذرة}$$

$$\tau_2 = \frac{18-10 \times 2,18 -}{9} = 18-10 \times 0,24 - \text{جول / ذرة}$$

$$\Delta \tau = \tau_1 - \tau_2 = (18-10 \times 2,18 -) - 18-10 \times 0,24 -$$

$$= 18-10 \times 1,94 = 18-10 \times 0,24 - - 18-10 \times 2,18 - = \text{جول / ذرة}$$

للتحويل من جول/ذرة ← كيلوجول/مول نضرب الناتج في عدد أفوجادرو (ا مول) ونقسمه على $1000(10^3)$

$$\Delta \tau = \frac{2310 \times 6,02 \times 18-10 \times 1,94}{10^3} = 1168 \text{ كيلوجول/مول}$$

مثال (2):

ما طول موجة الضوء (نانومتر) المنبعث عند عودة الإلكترون من ذرة الهيدروجين من المستوى السادس إلى المستوى الأول؟

الحل:

$$\tau_1 = 18-10 \times 2,18 - = \text{جول / ذرة}$$

$$ط6 = -10 \times 0,06^{18} \text{ جول / ذرة}$$

من المستوى السادس إلى المستوى الأول

$$\Delta ط = ط1 - ط6$$

$$= -10 \times 2,18^{18} + 10 \times 0,06^{18}$$

$$= -10 \times 2,12^{18} \text{ جول / ذرة}$$

$$\text{لكن } ط = ت \times ه ، ت = ط/ه = -10 \times 2,12^{18} / -10 \times 6,63^{34}$$

$$ت = 15 \times 3,2 \text{ هيرتز}$$

$$ل = \frac{س}{ت} = \frac{9 \times 10^{18} \times 3}{15 \times 3,2} = 93,8 \text{ نانومتر.}$$

$$\text{(ملاحظة: س} = 8 \times 10^8 \text{ م/ث} = 3 \times 10^{17} \text{ نانومتر/ث)}$$

مثال (3):

إذا كانت طاقة أحد المستويات الرئيسيّة في ذرة الهيدروجين تساوي $(-5.45 \times 10^{-19} \text{ جول / ذرة})$.

فاحسب رقم ذلك المستوى

الحل:

$$\frac{18-10 \times 2,18}{n^2} = طn$$

$$4 = \frac{18-10 \times 2,18}{9-10 \times 5,45} = \frac{18-10 \times 2,18}{طn} = 2n$$

$$. 2 = 4 = n$$

إذا علمت ان مقدار الطاقة الناتجة من عودة الالكترن في ذرة الهيدروجين من المستوى



(n) الى المستوى الاول يساوي 18×94

احسب رقم المستوى الذي انتقل منه الالكترن؟

لقد اثبت نموذج بور لبنية الذرة جدواه لأبسط الذرات وهي ذرة الهيدروجين والايونات الموجبة الشبيهة بها (Be^{3+} , Li^{2+} , He^{+}) أي التي تمتلك إلكترون واحد كما في ذرة الهيدروجين، ولكن حين حاول العلماء تطبيق نظرية بور على الذرات عديدة الإلكترونات، في محاولة لحساب

طاقات مستويات الطاقة فيها وبالتالي تفسير أطيفها الذرية لم يحالفهم الحظ مثلما حالف بور بالنسبة لذرة الهيدروجين. ويعود ذلك إلى أن الأطياف الذرية للعناصر الأخرى أكثر تعقيدا من الطيف الذري للهيدروجين وهذا يعني ضمنا أن مستويات الطاقة في ذرات العناصر عديدة الإلكترونات أكثر تعقيدا منها في ذرة الهيدروجين، حيث ان مستويات الطاقة فيها تشمل مستويات فراغية ابتداءً من المستوى الثاني فما فوق، وإعطاء تفسير مقنع لها، لذلك نشط البحث عن نظرية جديدة أكثر تطورا.

النظرية الميكانيكية الموجبة للذرة:

عرفت أن نظرية بور عجزت عن تفسير الأطياف الخطية الصادرة عن تهيج الذرات عديدة الإلكترونات مثل طيف المصباح الصوديومي أو مصباح النيون. لذلك أصبح من الواضح أن أي محاولة لتفسير هذه الأطياف يجب أن تستند على أفكار جديدة. ففي عام 1926م، استخدم إروين شرودنغر الرياضيات لدراسة ذرة الهيدروجين فوضع معادلة رياضية لوصف حركة الإلكترون في الذرة معتمدا على طبيعته الموجية تسمى معادلة الموجة. ومن هنا كانت بداية علم الميكانيك الموجي أو ميكانيك الكم. ونتيجة لحل معادلة شرودنغر لذرة الهيدروجين أمكن الحصول على توابع (دوال) رياضية تسمى توابع موجيه تصف طاقة الإلكترون والفلك (Orbital) الخاص به. ويمكن النظر إلى الفلك بأنه منطقة من الفراغ المحيط بالنواة يكون فيها أكبر احتمال لوجود الإلكترون.

واعتمادا على الميكانيك الموجي فإن كل مستوى طاقة في الذرة يحتوي على فلك أو أكثر، وفي الذرات عديدة الإلكترونات يتحدد توزيع الإلكترونات حول النواة بعدد ونوع الأفلاك التي تشغلها الإلكترونات، وحتى تتبين الطريقة التي تترتب فيها الإلكترونات في الفراغ حول النواة يجب اختبار مستويات الطاقة في الذرة، وأفضل طريقة لتحقيق ذلك تتم من خلال مناقشة الأعداد الكمية (Quantum Numbers) التي نتجت عن حل معادلة شرودنغر وهذه الأعداد هي:

1. العدد الكمي الرئيس (The Principal Quantum Number n).

أ- يشير إلى مستوى الطاقة الرئيس (الطبقة)، هو العدد الكمي الذي تتحدد به طاقة المستويات الرئيسة في ذرة الهيدروجين.

ب- يأخذ القيم (1، 2، 3، 4...∞) وكلما ازدادت قيمة (n) ازدادت طاقة المستوى ومعدل بعده عن النواة، ويشار أحيانا إلى مستويات الطاقة الرئيسية بحروف كما يلي:

i. العدد الكمي الرئيس 1، 2، 3، 4.....

ii. الرمز بالحرف K، L، M، N.....

ج- الخاصية الفيزيائية المرتبطة بعدد الكم الرئيس n هي تحديد الحجم النسبي للفلك وبعده عن النواة.

$$د- تحدد طاقته بالعلامة ط n = \frac{18 \cdot 10 \times 2,18}{n^2} \text{ جول/ذرة}$$

2. العدد الكمي الفرعي الجانبي (l) The Azimuthal Quantum Number:

أ- لقد تنبأ علم الميكانيك الموجي بأن كل مستوى رئيس (طبقة) يتألف من عدد من المستويات الفرعية (SubShells)، وعدد المستويات الفرعية في كل مستوى رئيس يساوي قيمة n لذلك المستوى، ففي المستوى الرئيس الأول يوجد مستوى فرعي واحد هو (s)، وفي المستوى الرئيس الثاني يوجد مستويان فرعيان (s, p)، وفي المستوى الرئيس الثالث يوجد مستويات فرعية هي (s, p, d) وفي المستوى الرئيس الرابع توجد أربع مستويات فرعية هي (s, p, d, f). وفي دراستك سوف تهتم فقط بالمستويات الفرعية f, d, p, s وذلك لأنها الوحيدة التي تتوزع فيها الإلكترونات في الذرات في حالتها الطبيعية.

ب- أن الخاصية الفيزيائية المرتبطة بعدد الكم الفرعي، هي تحديد الشكل العام للفلك، فمثلا، الفلك s شكله كروي وفلك p شكله ∞ كما ستري لاحقا.

3. العدد الكمي المغناطيسي (m_l) (The Magnetic Quantum Number).

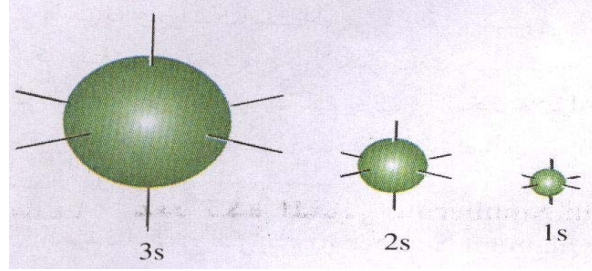
أ- يدل على عدد الأفلاك التي يتكون منها المستوى الفرعي. فالمستوى الفرعي s مكون من فلك واحد، والمستوى الفرعي P مكون من ثلاثة أفلاك، والمستوى الفرعي d مكون من خمسة أفلاك وأخيرا المستوى الفرعي f مكون من سبعة أفلاك.

ب- الخاصية الفيزيائية المرتبطة بعدد الكم المغناطيسي هي الاتجاه الفراغي للفلك.

أشكال الأفلاك الذرية:

تعرفت عند دراستك النظرية الميكانيكية الموجية، أن لكل فلك حجما وشكلا واتجاها فراغيا يتعيين بالأعداد الكمية (m_l, l, n) لكل منها. وتحدد الأفلاك منطقة احتمال وجود الإلكترونات حول النواة، وسوف نتعرف الآن على أشكال بعض هذه الأفلاك.

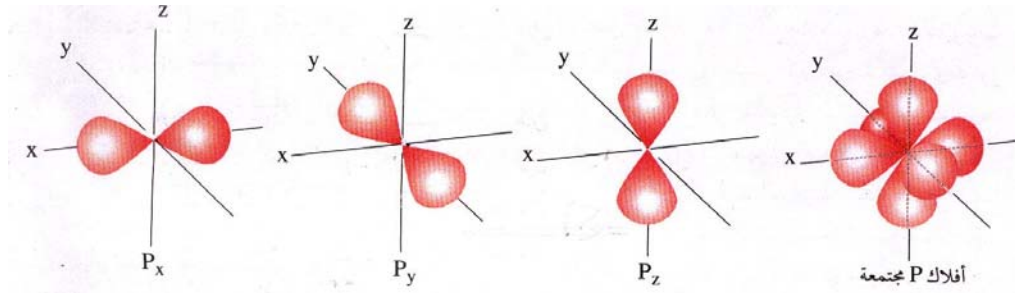
1- الفلك s : يوجد في جميع مستويات الطاقة الرئيسية، وشكله دائما كروي، ويزداد حجمه بإزداد العدد الكمي الرئيس n، فمثلا، حجم الفلك 2s أكبر من حجم الفلك 1s كما في الشكل (4-1).



الشكل (4-1) : شكل فلك s

سؤال: لديك الفلكان 1s, 2s . اذكر اوجه الشبه و الاختلاف بينهما.

2- أفلاك p : يبدأ وجودها بدءا من المستوى الرئيس الثاني، وعرفت سابقا أن عددها في كل مستوى فرعي من نوع p ثلاثة أفلاك. وشكل كل منها (∞) وتتخذ إتجاهات فراغية متعامدة مع بعضها، فالزاوية بين كل فلك وآخر منها 90° ويتجه كل منها على أحد المحاور الإحداثية x, y, z، لذلك يرمز لهذه الأفلاك بالرموز Px, Py, Pz كما في الشكل (5-1).



الشكل (5-1): أشكال أفلاك p واتجاهاتها الفراغية.

سؤال: قارن بين الفلكين 2Px, 2Py من حيث

أ) الاتجاهات الفراغية مع الرسم.

ب) الطاقة.

ت) مستوى الطاقة.

3- أفلاك d : ويبدأ وجودها في الذرة بدءا من المستوى الرئيس الثالث وعددها خمسة

أفلاك وأشكالها أكثر تعقيدا من أفلاك p ويصعب رسمها مجتمعة على المحاور كما بينا

مع افلاك p وتظهر هذه الأفلاك منفصلة

4- عدد الكم المغزلي m_s : إضافة إلى أعداد الكم التي درستها (m_l, l, n) والتي نتجت عن حل معادلة شرودنجر الموجية، هناك عدد كم رابع هو العدد الكمي المغزلي ويرمز له بالرمز m_s ، إذ إن الإلكترون يدور حول نفسه إضافة إلى دورانه حول النواة. وهذه الحركة إما أن تكون باتجاه حركة عقارب الساعة أو بعكسها. والحركة الدورانية لأي شحنة كهربائية كما تعلم تتسبب في ظهور مجال مغناطيسي كالمجال المغناطيسي الذي ينتج عند مرور تيار كهربائي في سلك معزول ملفوف حول مسمار فيصبح المسمار مغناطيسا.

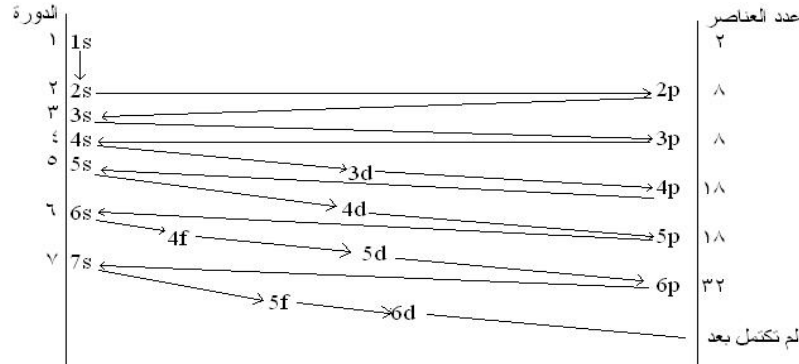
وبما أن حركة دوران الإلكترون حول نفسه محصورة في اتجاهين فقط، لذا فعندما يوجد إلكترون في الفلك ذاته يكون اتجاه غزل أحدهما معاكسا لاتجاه الآخر. وبذلك يولدان مجالين مغناطيسيين مختلفين في الاتجاه فيتجاذبان مغناطيسيا مما يضعف كثيرا التنافر الكهربائي الناتج من وجودهما في الفلك نفسه. الخاصية الفيزيائية المرتبطة به: تحديد الاتجاه الدوراني (المغزلي) للإلكترون في الفلك.

بالرغم من أن الإلكترون في الفلك الواحد يحملان نفس نوع الشحنة إلا أن التنافر بينهما ضعيف عل ذلك.



مستويات الطاقة في الذرات عديدة الإلكترونات

يبين الشكل (1-6) مستويات الطاقة لأفلاك الذرات عديدة الإلكترونات، أدرس هذا الشكل جيدا وأجب عما يأتي:



الشكل (1-6): مستويات الطاقة لأفلاك الذرات عديدة الإلكترونات.

- أيهما أعلى طاقة في كل زوج من المستويات الفرعية الآتية:
1. 3s أم 2s . 2. 2p أم 3p . 3. 3d أم 4d
- كيف تغير طاقة المستويات الفرعية المتشابهة بازدياد قيمة n لها؟

- في أي الحالتين الآتيتين يكون فرق الطاقة أكبر؛ بين المستويين الفرعيين $2s$ ، $1s$ أم بين $5s$ ، $6s$ ؟
- حدد الفلك الأقل طاقة في كل زوج من الأفلاك الآتية:
1. $3s$ أم $3p$ 2. $4s$ أم $3d$.
- هل أفلاك المستوى الواحد متساوية في طاقاتها؟
لعلك لاحظت من دراستك للمخطط السابق ما يأتي:

1. تزداد طاقة المستوى ومعدل بعده عن النواة بإزدياد قيمة n .
2. المستويات الفرعية في المستوى الرئيس الواحد متفاوتة في طاقاتها.
3. يتناقص الفرق في الطاقة بين المستويات بإزدياد قيمة n وبسبب ذلك يمكن ملاحظة تداخل في طاقات المستويات الفرعية من مستويات رئيسة مختلفة ابتداءً من مستوى الطاقة الرئيس الثالث وما بعده، فمثلا المستوى الفرعي $4s$ أقل طاقة من المستوى الفرعي $3d$ ، والمستويات الفرعية $6s$ ، $4f$ أقل طاقة من المستوى الفرعي $5d$.
4. تتساوى أفلاك المستوى الفرعي الواحد في طاقاتها فمثلا أفلاك p الثلاثة تتساوى في طاقاتها، وكذلك أفلاك خمسة في مستوى ما تكون متساوية في طاقاتها.

مبدأ باولي (مبدأ الإستبعاد)

ينص مبدأ باولي للإستبعاد على أنه " لا يمكن لإلكترونين في الذرة نفسها أن يكون لهما قيم واحدة لكل أعداد الكم الأربعة، ونتيجة لذلك لا يستوعب الفلك أكثر من إلكترونين." ولعلك تتساءل، اعتمادا على مبدأ باولي، ما السعة القصوى لكل نوع من المستويات الفرعية؟

عرفت سابقا أن المستوى الفرعي s يحتوي فلحا واحدا وبالتالي تكون سعته القصوى من الإلكترونات تساوي إلكترونين. والمستوى الفرعي p يحتوي ثلاثة أفلاك فتكون سعته القصوى (6) إلكترونات، والمستوى الفرعي d يحتوي خمسة أفلاك فتكون سعته القصوى (10) إلكترونات، والمستوى الفرعي f يحتوي (7) أفلاك، فتكون سعته القصوى (14) إلكترونات. ويلخص الجدول (1-1) السعة القصوى لكل مستوى من المستويات الفرعية s ، p ، d ، f .

الجدول (1-1): السعة القصوى للمستويات الفرعية s ، p ، d ، f .

المستوى الفرعي	عدد الأفلاك	السعة القصوى من الالكترونات

2	1	s
6	3	p
10	5	d
14	7	f



اعتمادا على ما سبق أجب عما يأتي:

1. ما عدد الأفلاك الكلي في كل من المستوى الرئيس الأول والثاني والثالث؟
2. ما أكبر عدد من الإلكترونات يمكن أن يستوعبه كل من المستوى الرئيس الأول والثاني والثالث؟
3. ما علاقة رقم المستوى الرئيس n بعدد الأفلاك الكلي في المستوى الرئيس وسعته القصوى من الإلكترونات



إذا كان الرقم الكمي لرئيسي = 3 . احب:

(أ) طاقة المستوى.

(ب) عدد المستويات الفرعية.

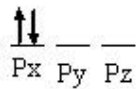
(ج) نوع المستويات الفرعية.

(د) عدد الافلاك.

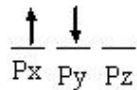
(هـ) عدد الالكترونات.

قاعدة هوند Hund's Rule

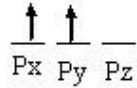
إذ امتلك ذرة ما إلكترونين في المستوى الفرعي p من المستوى



الخارجي، فكيف يتوزع هذان الإلكترونان في الأفلاك الثلاثة P_x ، P_y ، P_z التي يتألف منها المستوى الفرعي p ؟ لا شك أن هناك أكثر من خيار واحد،



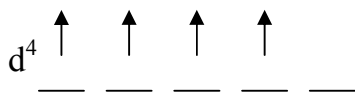
إذ يمكن أن تتوزع بإحدى الطرق الثلاثة الميينة تاليا؛ إذ يشير اختيار اتجاه الأسهم إلى اختلاف الاتجاه الدوراني للإلكترونين.



دقق في التوزيع، وبين أي من هذه الاختلافات هو أكثر احتمالا؟

في الترتيب الأول تزواج الإلكترونين في الفلك نفسه (ولا فرق أن يتم ذلك في أي من الأفلاك الثلاثة بسبب تساويها في الطاقة)، وفي الترتيب الثاني تزواج الإلكترونين في فلكين مختلفين (أي اختلافا في اتجاه عزلهما) وفي الترتيب الثالث لم يتزاوجا وتساويا في اتجاه الغزل. وقد بينت التجربة أن الترتيب الأخير هو الأقل طاقة، وبالتالي الأكثر احتمالا. هذه النتيجة توصل إليها هوند فوضع قاعدة تعرف وتتص على ما يأتي:

"تتوزع الإلكترونات على أفلاك المستوى الفرعي الواحد فرادى على أن تكون متشابهة في اتجاه الغزل ثم تصبح متزاوجة بعد أن أصبح الفلك نصف ممتلئ".
 فمثلا تتوزع 4 إلكترونات في المستوى الفرعي d على النحو



1- بين كيف تتوزع ثلاث الإلكترونات، ثم خمسة الإلكترونات على أفلاك المستوى الفرعي p؟

2- ما عدد الإلكترونات المنفردة في كل من الحالتين السابقتين؟

التركيب الإلكتروني للعناصر حسب الأفلاك

ان الطريقة التي يتم فيها توزيع الإلكترونات بين أفلاك الذرة تسمى التركيب الإلكتروني للذرة، وللوصول إلى التركيب الإلكتروني الصحيح لذرة العنصر يجب مراعاة القواعد الآتية:
 1- عدد الإلكترونات التي يتم توزيعها على أفلاك الذرة المتعادلة يساوي العدد الذري للعنصر.

2- لا يحتوي الفلك الواحد أكثر من إلكترونين؟

3- مراعاة قاعدة هوند عند توزيع الإلكترونات على أفلاك المستويات الفرعية.

4- عند توزيع الإلكترونات على الأفلاك، تملأ الأفلاك بدءاً من الفلك الأقل طاقة فالفلك الأعلى طاقة. ويمكنك هند كتابة التركيب الإلكتروني لذرات العناصر، استخدام المخطط المبين سابقاً في الشكل (1-7).

بين الفلك الأقل طاقة في كل من أزواج الأفلاك الآتية:

1- أ- 3d, 4s ب- 6s, 4f ج- 4d, 5p

2- رتب الأفلاك الآتية تصاعدياً حسب طاقتها : 6p , 4d , 5s.

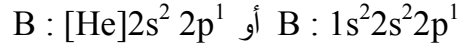


والأمثلة الآتية تبين طريقة كتابة التراكيب الإلكترونية لذرات العناصر:

ذرة الليثيوم (ع.ذ = 3): يوضع إلكترونان في الفلك الأدنى طاقة 1s وبذلك يمتلئ، أما الإلكترون الثالث فيجب ان يوضع في المستوى الذي يليه في الطاقة، أي في الفلك 2s ليصبح التركيب الإلكتروني لذرة الليثيوم (Li : 1s² 2s¹).

ذرة البورون (ع.ذ = 5): لا يوجد للإلكترون الخامس الذي تكتلكه ذرة البورون في الفلك

2s لذلك يوضع في الفلك 2p فيصبح تركيبها الإلكتروني:

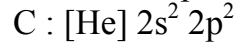
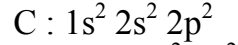


وبالاستمرار في عملية ترتيب الإلكترونات في بقية العناصر

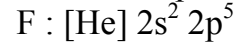
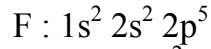
العشرة الأولى تحصل على التراكيب الإلكترونية الآتية:

ذرة الكربون (ع.ذ = 6): $C : 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$

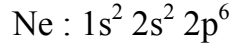
أو اختصارا بإحدى الطريقتين الآتيتين:



ذرة الفلور (ع.ذ = 9): $F : 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$



ذرة النيون (ع.ذ = 10): $Ne : 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$



ويمكن كتابة التراكيب الإلكترونية لذرات العناصر بطريقة آلية بإتباع المخطط السهمي المبين في

الشكل (1-6) الذي تترتب فيه الأفلاك حسب تزايد طاقاتها إذ تدخل الإلكترونات في أفلاك

المستوى الفرعي الذي يمر فيه السهم أولاً. لاحظ أن المخطط يشمل فقط المستويات الفرعية التي

تتوزع فيها الإلكترونات في الذرات في حالتها.

اكتب التوزيع الإلكتروني ذرات العناصر التالية: $^{35}Br, ^{53}I, ^{26}Fe$



أسئلة الفصل

س1- اختر رمز الاجابة الصحيحة لكل فقرة من الفقرات التالية:

1- تعد الأفلاك الثلاثية التي يتألف منها المستوى الفرعي (p) في مستوى رئيس ما:

أ- متساوية في الطاقة ومختلفة في الشكل.

ب- متماثلة في الشكل ومختلفة في الطاقة.

ج- متماثلة في الشكل ومتساوية في الطاقة.

د- مختلفة في الشكل والطاقة.

- 2- عدد الالكترونات التي يمكن وضعها في الطبقة الرئيسية (N) للذرة:
 أ- 8 . ب-32 . ج-16 . د-18.
- 3- المستوى الفرعي الذي يملأ بالالكترونات أولاً:
 أ- 3d ب- 5p ج- 6s د- 4f.
- 4- اذا انتهى التركيب الالكتروني للأيون X^{3+} بالمستوى الفرعي $3d^7$ فان العدد الذري للعنصر X يساوي:
 أ- 30 ب- 26 ج- 23 د- 28.
- 5- أثير الكترون ذرة هيدروجين إلى المستوى الخامس فان عدد التغيرات الممكنة في الطاقة لدى عودته إلى المستوى الأول:
 أ- 6 ب- 10 ج- 5 د- 4
- 6- فرق الطاقة الأكبر بين المستويين الفرعيين:
 أ- 3s,4s ب- 1s,2s ج- 6s,7s د- 4s,5s.
- 7- عدد الأفلاك في المستوى الرئيسي (n) يساوي:
 أ- n ب- n^2 ج- 2n د- $2n^2$.
- 8- أحد التراكيب الالكترونية الآتية يمثل التوزيع الالكتروني لذرة متهيجة :
 أ- $1s^2 2s^2 2p^4$ ب- $1s^2 2s^2$ ج- $1s^2 2s^2 3s^1$ د- $1s^2 2s^2 2p^1$.
- 9- السعة القصوى للفلك الواحد من الالكترونات هي:
 أ- 3 ب- 7 ج- 2 د- 1
- 10- إذا كانت طاقة أحد المستويات في ذرة الهيدروجين $5,54 \times 10^{-19}$ جول/ ذرة فإن عدد أفلاك هذا المستوى:
 أ- 4 ب- 1 ج- 16 د- 9.

س2-

أ- على ماذا يدل الرقم الكمي الرئيس n؟

ب- ما القيم التي بأخذها رقم الكم الرئيس n؟

ج- ما الخاصية الفيزيائية المرتبطة به؟

س3- أ- اذكر الفروق بين الطيف الخطي والطيف المتصل.

ب- اذكر طريقتين لتهييج الذرة.

- س4- إذا علمت أن الطاقة اللازمة لانتقال الإلكترون من المستوى الرئيس الأول إلى المستوى الرئيس السادس تساوي $2,12 \times 10^{-18}$ جول / ذرة. احسب تردد وطول موجة الضوء المرافق لهذا الإصدار في ذرة الهيدروجين.
- س5- أثرت ذرة الهيدروجين إلى حالة التهيج $n = 5$ احسب طول الموجة الأعلى وأقل طاقة إشعاع تنبعث من تلك الذرة المثيجة.
- س6- احسب الطاقة (بالجول) التي يملكها مول واحد من الفوتونات التي لها طول موجي يساوي 456 نانومتر.
- س7- وضح المقصود بما يأتي:
 أ- مبدأ باولي للإستبعاد. ب- قاعدة هوند.
- س8- اكتب التركيب الالكتروني لكل من الذرات الآتية حسب الأفلاك:
 ^{16}S . ^{26}Fe . ^{35}Br . ^{14}Si . ^{36}Kr .
- س9- إذا كانت لديك العناصر الآتية: ^{15}P ، ^{19}K ، ^{17}Cl ، ^{32}Ge فأجب هما يلي:
 أ- أكتب التوزيع الالكتروني لكل منها.
 ب- ما عدد الكترونات المستوى الخارجي لكل منها؟
 ج- ما عدد الالكترونات المنفردة في كل منها؟
- س10- ما عدد الالكترونات التي يمكن وضعها في المستوى الرئيس الرابع للذرة.
 * * * * *

الفصل الثاني

الصفات الدورية للعناصر والجدول الدوري الحديث

يهدف هذا الفصل الى:

- 1) تحديد موقع العنصر في الجدول الدوري.
- 2) كتابة التوزيع الالكتروني اذا علم موقعه في الجدول الدوري.
- 3) دراسة بعض الصفات الدورية للعناصر.

4) دراسة العناصر الانتقالية.

هناك عدد من صور الجدول الدوري الحديث، تظهر إحداها في الشكل (1-8) ويسمى بالجدول الدوري الطويل، ويتميز بكونه يعطي صورة للربط بين الصفات الكيميائية للعناصر وبين التركيب الالكتروني لذراتها، مما يشكل دعماً للنظرية الحديثة القائمة على الميكانيك الموجي التي درستها في الفصل الأول.

The image shows a standard periodic table with the following details:

- Groups:** IA, IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA, VIII, IIB, IB, IIB.
- Periods:** 1 to 7.
- Atomic Numbers:** 1 to 118.
- Atomic Weights:** 1.00794 for H, 4.00260 for He, etc.
- Lanthanide and Actinide Series:** Shown at the bottom, separated from the main table.
- Labels:** 'العدد الذري' (Atomic Number) and 'الكتلة الذرية' (Atomic Weight) are written in Arabic above the table.

الشكل (1-8) : الجدول الدوري للعناصر.

أجب عن الأسئلة التالية فيما يتعلق بالجدول الدوري

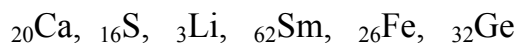
- 1- ما عدد دورات الجدول الدوري؟
- 2- ما هي أنواع المجموعات التي تنتمي إليها عناصر الجدول الدوري وما هو رمز كل نوع؟
- 3- ما هو عدد مجموعات النوع A؟ وما عدد مجموعان النوع B؟
- 4- ما العنصر الموجود في نهاية كل دورة؟

يسمى كل خط أفقي في الجدول الدوري "دورة" وتبدأ كل دورة بعنصر فلزي نشيط وتنتهي بعنصر خامل ويبلغ عدد دورات الجدول الدوري سبع دورات.

أكتب التوزيع الالكتروني المفصل لذرات العناصر التالية ثم بين دورة كل منها



ومجموعته وعائلته.

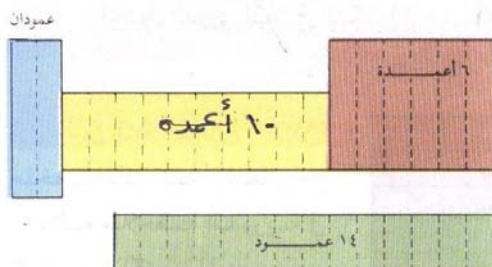


الجواب:

	1	2	3	4	5	6
	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s
$_{20}\text{Ca}$	2	2 6	2 6	2		
$_{16}\text{S}$	2	2 6	2 4			
$_{3}\text{Li}$	2	1				
$_{62}\text{Si}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 6	2 6	2
$_{26}\text{Fe}$	2	2 6	2 6 6	2		
$_{32}\text{Ge}$	2	2 6	2 6 10	2 2		

Ge	Fe	Sm	Li	S	Ca	
4	4	6	2	3	4	الدورة
A	B	B	A	A	A	العائلة
4	8	---	1	6	2	المجموعة

عرفت ان التركيب الالكتروني لذرات العناصر يمكن ان تستخدم لمعرفة الجدول الدوري، والتشابه به في خواص العناصر. ولكن هل يمكن العمل في الاتجاه المعاكس واستخدام الجدول الدوري لاستنتاج التركيب الالكترونية للعناصر؟ أي هل يمكن بالنظر إلى موقع العنصر في الجدول الدوري كتابة التركيب الالكتروني له؟



الشكل (1-9): الجدول الدوري مقسم إلى أربع مناطق مؤلفة من 2، 6، 10، 14 عموداً.

للإجابة عن هذا السؤال تفحص نموذج الجدول الدوري المبين في الشكل (1-9). تلاحظ أن المجموعتين IA, IIA تشكلان معا قطعة (Block) مؤلفة من عمودين من

العناصر، والمجموعات من IIIA حتى مجموعة الغازات النبيلة VIIIA، تشكل معا قطعة تتألف من ستة أعمدة، والعناصر الانتقالية الرئيسية تشكل قطعة مؤلفة من عشرة أعمدة. ويمكن النظر إلى السلسلتين أسفل الجدول الدوري على أنها قطعة مؤلفة من 14 عمودا من العناصر. أليس من المثير أن الجدول الدوري مقسم إلى قطع مؤلفة من: 2 ، 6 ، 10 ، 14 عمود. ما علاقة هذه الأعداد بعدد الالكترونات التي تستوعبها المستويات الفرعية f, d, p, s؟

عد إلى خطوات تحديد التركيب الالكتروني للعنصر، تجد أنه لأي عنصر من المجموعتين IA، و IIA يضاف الإلكترون الأخير فيه إلى المستوى الفرعي s ويكون عدد الكم الرئيس لهذا المستوى الفرعي يساوي رقم الدورة.

فالصوديوم على سبيل المثال يقع في الدورة الثالثة وفي القطعة المؤلفة من عمودين، لذا فإن إلكترونه الخارجي يوجد في المستوى الفرعي 3s. وفي حالة العناصر الموجودة في المجموعات من المجموعة IIIA حتى المجموعة VIIIA فان الإلكترون الأخير يضاف إلى المستوى الفرعي p، ويكون عدد الكم الرئيس له مساويا لرقم الدورة التي يوجد فيها العنصر، مثلا يقع في الدورة الثانية في القطعة المؤلفة من (6) أعمدة لذا فان الكترونية الأخير يوجد في الأفلاك 2p.

وفي حالة العناصر الانتقالية الرئيسية فان الإلكترون الأخير لكل عنصر منها يوضع في المستوى الفرعي d الذي يكون له عدد كم رئيس (n) يقل بواحد عن رقم الدورة، فالفناديوم مثلا يقع في الدورة الرابعة وفي القطعة المؤلفة من عشرة أعمدة، لذا فان الكترونيه الأخير يوجد في الأفلاك 3d.

عنصر X يقع في الدورة الثالثة و المجموعة الثانية من العائلة A . اكتب التوزيع الالكتروني له.



ما العدد الذري لعنصر يقع في لدورة الرابعة و المجموعة الخامسة من العائلة B.



انواع العناصر:

تقسم العناصر في الجدول الدوري الى اربعة انواع:.

- 1- الفلزات: و هي العناصر التي يكون عدد الكترونات المستوى الاخير فيها 1 او 2 او 3. حيث تقع في المجموعان IA, IIA, IIIA. و تميل هذه العناصر الى فقد الالكترونات و تكوين ايونات موجبة.
- 2- أشباه الفلزات: تكل العناصر التي تحتوي في مستوتها الاخير (4) الكترونا حيث تقع في المجموعة IV A.
- 3- اللافلزات: وهي العناصر التي تحتوي على 5 أو 6 أو 7 الكترونات في لمستوى الاخير. حيث تقع في المجموعات VII A, VI A, V A. و تميل هذه العناصر الى كسب الالكترونات و تكوين ايونات سالبة.
- 4- الغازات النبيلة: تلك العناصر التي يكون فيها المستوى الاخير ممتلئ و تقع في المجموعة الثامنة VIII A.



إذا كان التوزيع الالتروني للايون X^{+2} ينتهي بالفلك $4p^6$. اكتب التوزيع الالكتروني لذرة العنصر. و ما هو العدد الذري؟

الصفات الدورية للعناصر

في الجدول الدوري يختلف الكثير من صفات العناصر وبشكل دوري من عنصر إلى آخر عند الانتقال من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة، فالصوديوم والمغنيسيوم عنصران متجاوران في الدورة نفسها، وقد عرفت في صفوف سابقة أن الصوديوم عنصر نشط، يتفاعل مع الماء بشدة في حين ان المغنيسيوم يتفاعل ببطء مع الماء الساخن، ويقع الكربون والسليكون في مجموعة واحدة من الجدول الدوري، وعرفت سابقا ان الكربون يكون عددا هائلا من المركبات العضوية المعروفة بثباتها، وبالمقابل فان السليكون يكون مركبات مشابهة لمركبات الكربون ولكنها أقل ثباتا وعددا. وتعزى هذه الاختلافات إلى اختلاف في التراكيب الالكترونية للعناصر. ولقد وجد أن لهذا التركيب أيضا أثره في الكثير من الصفات الذرية التي ستدرس ثلاثا منها.

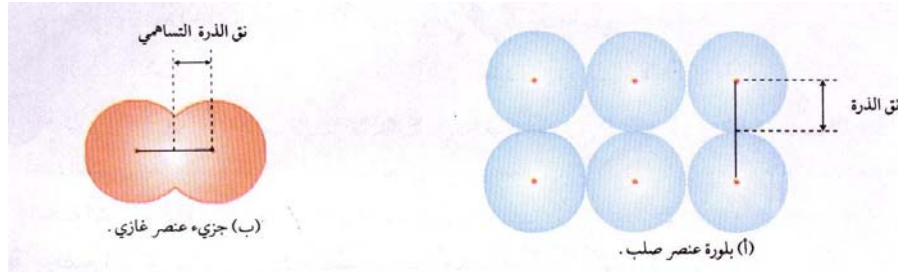
1- **الحجم الذري** : يلعب حجم الذرة دورا مهما في سلوكها الكيميائي، وله علاقة بقوة ارتباطها مع الذرات الأخرى عند تشكيل الجزيئات، فالرابطة المشتركة بين ذرتي البروم في جزيء Br_2 أضعف منها بين ذرتي الكلور في جزء Cl_2 ، والبوناسيوم أنشط كيميائيا من الصوديوم رغم تشابه التركيب الالكتروني للمستوى الأخير لذرات كل منهما:



ويعزى ذلك بشكل رئيس إلى اختلاف ذرات العناصر في حجومها. ولكن ماذا نعني بالحجم الذري؟ وهل هناك حجم ثابت ومحدد للذرة؟

عرفت سابقاً أن الإلكترونات تنتشر حول نواة الذرة، وأن الكثافة الإلكترونية لا تنتهي عند مسافة محددة من النواة وإنما تتناقص بشكل كبير كلما ابتعدنا عن النواة. وقد بينت التجربة أيضاً أن حجم الذرة يعتمد إلى حد كبير على أنواع الروابط التي تربط هذه الذرة بغيرها من الذرات. لذا يجب الاتفاق على الحد الذي يجب الوقوف عنده واعتباره حدود حجم الذرة.

وقد تم الاتفاق على قياس المسافة بين نوى الذرات المتجاورة في بلورة نقية من ذرات العنصر الصلب أو في جزء العنصر الغازي. واعتبرت نصف المسافة المقاسة بين نواتي الذرتين في حالة العنصر الصلب نصف قطر الذرة، وأما نصف المسافة بين نواتي الذرتين في الجزيء الغازي الذي ترتبط برابطة مشتركة، نصف قطر التساهم. انظر الشكل (10-1).



الشكل (10-1): نصف القطر الذري للعنصر الصلب ونصف قطر التساهم للجزيء الغازي.

ويبين الشكل (11-1) تغير حجوم ذرات العناصر الممثلة في الجدول الدوري مع تغير العدد الذري لها.

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
الدورة الأولى	H							He
الدورة الثانية	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
الدورة الثالثة	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
الدورة الرابعة	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
الدورة الخامسة	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
الدورة السادسة	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

الشكل (11-1): تغير حجوم ذرات العناصر الممثلة مع تغير العدد الذري.

تمعن في الشكل (11-1) وأجب عما يلي:

- أي الذرات لها أكبر عدد ذري وأيها لها أقل حجم ذري؟
 - كيف يتغير الحجم الذري للعناصر عند الانتقال من اليسار إلى اليمين في الدورة الواحدة من الجدول الدوري؟
 - كيف يتغير الحجم الذري للعناصر عند الانتقال من أعلى إلى أسفل المجموعة؟
- ولتفسير الإجابات السابقة، ناقش العوامل التي تحدد حجوم الذرات، أي معدل المسافة التي تفصل الكتلونات المستوى الأخير عن النواة، وهذه العوامل هي:

أ- عدد الكم الرئيسي n : عرفت من دراستك لنظرية بور أن معدل بعد الإلكترون عن النواة يزداد بازدياد قيمة n .

ب- شحنة النواة الفعالة: تمعن في التركيب الإلكتروني لذرة الصوديوم: $Na: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

هل يخضع الإلكترون الأخير في ذرة الصوديوم لقوة جذب أحد عشر بروتوناً في النواة؟ تلاحظ أن الإلكترون في المستوى الخارجي يفصله عن النواة عشرة إلكترونات في المستويات الداخلية (المستويين الأول والثاني)، وتقوم هذه الإلكترونات العشرة بحجب جزئي لشحنة النواة الموجبة عن الإلكترون الخارجي، لذا فإن الشحنة الموجبة التي تتأثر بها الإلكترونات الخارجية

في الذرات عديدة الالكترونات تكون دائما أقل من الشحنة الحقيقية للنواة (مجموع شحنات البروتونات الكلية في النواة)، ويطلق على ذلك الجزء شحنة النواة الذي تتأثر به الالكترونات الخارجية اسم " شحنة النواة الفعالة ". فكلما كانت شحنة النواة الفعالة أكبر كانت الالكترونات الخارجية أكثر انجذابا وانضغاطا نحو النواة.

يمكن الآن تفسير تغير الحجم الذري في المجموعة وفي الدورة كما يأتي:

1. إن ازدياد الحجم الذري بالانتقال من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة من الجدول الدوري يعود إلى ازدياد قيمة عدد الكم الرئيس n لأفلاك المستوى الأخير من عنصر إلى آخر (تحتة في المجموعة)، حيث إن شحنة النواة الفعالة المؤثرة على الكترونات المستوى الأخير تبقى ثابتة تقريبا لعناصر المجموعة الواحدة لأن ازدياد عدد البروتونات في النواة يقابلها زيادة مماثلة في عدد الكترونات المستويات الداخلية الحاجبة. وبالتالي فان العامل المؤثر في زيادة الحجم الذري من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة هو قيمة عدد الكم الرئيس n لأفلاك المستوى الخارجي.

2. في عناصر المجموعات A تجد أنه عند الانتقال من اليسار إلى اليمين عبر الدورة الواحدة فان الالكترونات تضاف إلى المستوى الرئيس نفسه. وفي الوقت نفسه يزداد عدد البروتونات في النواة (تزداد شحنة النواة). لذلك فان شحنة النواة الفعالة التي تشعر بها الكترونات المستوى الخارجي تزداد بازدياد العدد الذري في الدورة الواحدة وهذا يؤدي إلى زيادة في قوة جذب النواة لالكترونات المستوى الأخير، ونتيجة لذلك سوف تقترب نحو النواة فيقل الحجم الذري.

رتب الذرات التالية حسب الحجم: ${}^6\text{C}$, ${}^{17}\text{Cl}$, ${}^9\text{F}$



2-حجوم الأيونات:

- أيهما أكبر حجم الذرة Na أم حجم الأيون Na^+ ؟
- أيهما أكبر حجم ذرة الهالوجين (F, Cl, Br, I) أم حجم أيونها السالب (I^- , Br^- , Cl^- , F^-) ؟

يمكنك ان توضح عملية تحول ذرة Na إلى الأيون Na^+ اعتمادا على التركيب الالكتروني للذرة والأيون (ع.ذ $\text{Na} = 11$) وأن تقارن بين عدد مستويات الطاقة الرئيسة المحتوية على الكترونات في كل من ذرة Na والأيون Na^+ ، وبالتالي تفسير صغر حجم الأيون الموجب Na^+ عن حجم الذرة Na المتعادلة.



ايهما اكبر حجماً: Fe أم Fe⁺² .

يمكنك أيضا بالطريقة نفسها توضيح عملية تحول ذرة الفلور F إلى الأيون F⁻ اعتمادا على التركيب الإلكتروني للذرة (ع.ذ F = 9) إذ يعمل الإلكترون المضاف إلى المستوى الأخير ذرة الفلور على زيادة مقدار قوة التنافر بين الكثرونات المستوى الذي أضيف إليه الاكترون، وبالتالي تفسر كبر حجم الأيون السالب F⁻ عن حجم ذرته المتعادلة F.



اعتمادا على شحنة النواة الفعالة، أيهما أكبر حجماً أيون F⁻ أم أيون Na⁻؟ فسر الإجابة.

جواب: حجم F⁻ < Na⁺ لأن شحنة النواة الفعالة لدى Na⁺ (11 بروتون) أكبر من شحنة النواة الفعالة لدى F⁻ (9 بروتونات). ذ.

3- طاقة التأين: تعلم أن الإلكترون مشحون بشحنة سالبة وبالتالي فهو يخضع لقوة جذب كهربائية من نواة الذرة. ماذا يلزم لفصل إلكترون واحد عن الذرة؟ وماذا ينتج عندما يفصل إلكترون عن الذرة؟ أي الكثرونات الذرة أسهل فصلا عنها؟

يطلق على الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لفصل الإلكترون الأبعد عن النواة من ذرة العنصر المتعادلة، وهي في الحالة الغازية اسم " طاقة التأين الأول " لذلك العنصر. ويمكن تمثيل ذلك لعنصر الصوديوم بالمعادلة الآتية:



ويمكن وصف طاقة التأين لعنصر ما بأنها الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون الأبعد عن النواة من المستوى الموجود فيه إلى المستوى n = ∞ للذرة وهي في الحالة الغازية.



احسب طاقة التاين بوحدة كيلو جول/مول لذرة الهيدروجين في الحالة المستقرة.

والآن كيف تقاس طاقة التأين لعنصر ما؟ يتم ذلك بقذف ذراته وهي في الحالة الغازية بالكثرونات طاقتها الحركية معلومة بدقة، ويتم رفع الطاقة الحركية للكثرونات المقذوفة تدريجياً إلى ان ينكون للعنصر أيونات موجبة بفعل التصادم بين الذرات والالكثرونات. ولكل عنصر طاقة تأين خاصة به تميزه عن باقي العناصر.

أ- طاقة التأين والأعداد الذرية- دورية طاقة التأين: يبين الشكل (1-12) قيم طاقات التأين الأول لمعظم عناصر الجدول الدوري مقدره بالكيلو جول / مول.

IA												VIII A						
H	He											III A	IV A	V A	VIA	VII A	He	
1312	2371											B	C	N	O	F	Ne	
Li	Be											801	1086	1402	1314	1681	2081	
520	899											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
496	738	III B	IV B	V B	VIB	VII B	VIII B				IB	IIB	578	786	1012	1000	1251	1521
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
419	599	631	658	650	652	717	759	758	757	745	906	579	762	947	941	1140	1351	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
403	550	617	661	664	685	702	711	720	804	731	868	558	709	834	869	1008	1170	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
377	503	538	681	761	770	760	840	880	870	890	1007	589	715	703	812	890	1037	

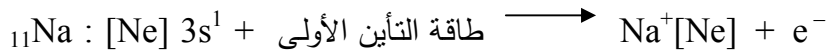
الشكل (1-12): طاقات التأين الأول لمعظم عناصر الجدول الدوري (كيلو جول/مول).

انظر الشكل (1-12) وأجب عما يأتي:

- أذكر العنصر الذي له أعلى طاقة تأين أول في الدورات الأولى والثانية والثالثة. (He)
- كيف تتغير قيمة طاقة التأين للعناصر بالانتقال من أعلى إلى أسفل في المجموعات IA, IIA, IIIA
- كيف تتغير قيمة طاقة التأين الأول للعناصر بالانتقال من اليسار إلى اليمين في الدورات الأولى والثانية والثالثة بشكل عام؟

بعد إجابتك عن الأسئلة السابقة يمكن الآن تفسير هذه الإجابات على النحو التالي:

1. إن ارتفاع طاقة التأين الأول لعناصر الغازات النبيلة يعود إلى استقرار التركيب الإلكتروني لذراتها ويؤكد ذلك الانخفاض الكبير الذي يطرأ على طاقة التأين للعنصر الذي يلي الغاز النبيل مباشرة في الجدول الدوري (عناصر المجموعة IA)، والارتفاع الكبير في قيم الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون الثاني (إذ تسمى طاقة التأين الثاني للعنصر) عن ذرات عناصر المجموعة IA (العناصر القلوية) إذ إن التركيب الإلكتروني لها يصبح بعد نزع الإلكترون الأول مشابهاً لتركيب الغاز النبيل.



2. إن انخفاض طاقة التأين الأول للعناصر بالانتقال من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة يعود إلى ازدياد معدل بعد الإلكترون الأخير عن النواة وثبات شحنة النواة الفعالة كما عرفت سابقاً، وبالتالي ضعف قوة جذب النواة.

3. يعزى ازدياد طاقة التأين بشكل عام بازدياد العدد الذري لعناصر الدورة الواحدة إلى ازدياد شحنة النواة الفعالة المؤثرة في الإلكترونات الخارجية ونقصان الحجم الذري بازدياد العدد الذري عبر الدورة الواحدة .

4. لا يكون تغير قيمة طاقة التأين الأول منتظماً عبر عناصر الدورة الواحدة ويتضح هذا من قيم طاقات التأين الأول لعناصر الدورة الثانية، ففي الشكل (1-18)، تلاحظ أن قيمة طاقة التأين الأول للبريليوم 4Be أكبر منها للبورون رغم أن العدد الذري للبورون 5B أكبر وكلاهما في الدورة نفسها. وكذلك طاقة التأين الأول للنيتروجين 7N أكبر من طاقة التأين للأكسجين 8O رغم أن الأكسجين يلي النيتروجين في الدورة.

فسر ما يأتي:



1- طاقة التأين لعنصر الكبريت 16S (999 و6 كيلو جول/مول) أكبر من طاقة التأين لعنصر السليكون 14Si (786 و2 كيلو جول / مول).

2- الارتفاع الكبير في طاقة التأين الثاني للصوديوم 11Na (4565 كيلو جول / مول) مقارنة بطاقة التأين الثاني للمغنيسيوم 12Mg (1450 كيلو جول / مول).

ب- طاقة التأين والخواص الكيميائية للعناصر عبر الدورة الواحدة: تعكس طاقة التأين الخواص الكيميائية للعنصر. ولعل التدقيق في القيم المختلفة لطاقات التأين للعناصر المبينة في الجدول (2-1) خير دليل على ذلك، ولتأخذ مثلاً قيم طاقات التأين الأول والثاني والثالث لعنصر الصوديوم وتقارنها بمثيلاتها من عنصري المغنيسيوم والألمنيوم.

الجدول (2-1): طاقات التأين (كيلو جول / مول) للعناصر : صوديوم ، مغنيسيوم، ألومنيوم.

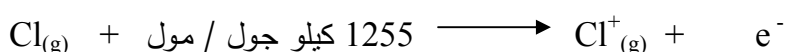
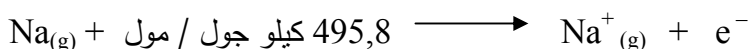
العنصر	التركيب الإلكتروني للذرة المتعادلة	طاقة التأين الأول ط1	طاقة التأين الثاني ط2	طاقة التأين الثالث ط3	طاقة التأين الرابع ط4
الصوديوم	$[\text{Ne}] 3s^1$	495,8	4565	6912	9540
المغنيسيوم	$[\text{Ne}] 3s^2$	737,6	1450	7732	10550
الألمنيوم	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$	577,4	1816	2744	11580

تُظهر المقارنة ضعف ارتباط إلكترون المستوى الأخير في ذرة الصوديوم بالنواة، وبالتالي يسهل على عنصر الصوديوم فقد هذا الإلكترون والتحول إلى الأيون الموجب والوصول إلى التركيب الإلكتروني للغاز النبيل. ويصعب الحصول على الأيونات Na^{2+} و Na^{3+} لماذا؟

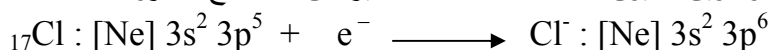
هل يوجد الأيون Mg^{+3} في مركباته؟



وبالمقابل فإنه عند مقارنة طاقة التأين الأول للصوديوم بطاقة التأين الأول للكلور كما يظهر في المعادلتين الآتيتين:



تلاحظ أنه يلزم مقدار كبير من الطاقة لفصل إلكترون عن ذرة الكلور لينتج أيون Cl^+ ، لذا لا يظهر الكلور ميلا كبيرا لفقد الإلكترونات في التفاعلات الكيميائية، لأن اكتسابه لإلكترون واحد للوصول إلى حالة استقرار وتكوين الأيون السالب Cl^- أسهل كثيرا من فقد سبع إلكترونات.



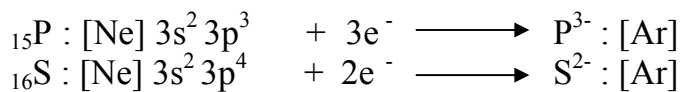
وبارتفاع قيمة طاقة التأين التدريجي بالانتقال من Na إلى Cl في الدورة الثالثة من الجدول الدوري يقل ميل العناصر لفقد الإلكترونات وذلك لارتفاع قيم طاقات التأين لها، لصعوبة وصولها إلى تركيب إلكتروني مشابه لتركيب الغاز النبيل عن طريق خسارة الإلكترونات. لاحظ الجدول (3-1).

الجدول (3-1) : قيم طاقة التأين (كيلو جول / مول) للعناصر : سليكون، فسفور، كبريت.

العنصر	طاقة التأين الأول	طاقة التأين الثاني	طاقة التأين الثالث	طاقة التأين الرابع	طاقة التأين الخامس	طاقة التأين السادس
Si	786,2	1577	3229	4356	16080	19790
P	1012	1896	2910	4954	6272	21270
S	999,6	2260	3380	4565	6996	8490

لذا تجد أن السيليكون ${}_{14}\text{Si} : [\text{Ne}] 3s^2 3p^2$ يصل إلى الاستقرار عن طريق المشاركة بالإلكترونات أما الفسفور ${}_{15}\text{P} : [\text{Ne}] 3s^2 3p^3$

والكبريت $_{16}\text{S} : [\text{Ne}] 3s^2 3p^4$ ، فيحققان ذلك عن طريق المشاركة بالالكترونات أو اكتسابها وتكوين ايونات سالبة.



نستنتج مما سبق ان العلاقة بين طاقة التأين والخصائص الكيميائية تؤكد أن التركيب الالكتروني للعنصر يحدد سلوكه الكيميائي.

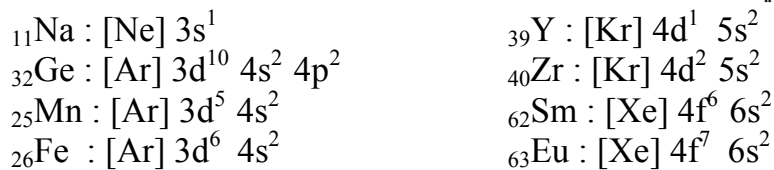
الفصل الثالث

العناصر الانتقالية في الدورة الرابعة من الجدول الدوري

1- تعرف العنصر الانتقالي: عرفت سابقا أن العناصر في الجدول الدوري تقسم إلى نوعين من المجموعات A، B، وأن عناصر المجموعات B تسمى العناصر الانتقالية. انظر إلى نموذج الجدول الدوري الشكل (1-9) وأجب هما يأتي:

- حدد رقمي المجموعتين من العناصر الممثلة (مجموعات A) اللتين تحصران بينهما العناصر الانتقالية.
- ما رقم الدورة التي يبدأ فيها وجود العناصر الانتقالية في الجدول الدوري؟
- ما نوع المستوى الفرعي الذي يوضع فيه الإلكترون الأخير عند كتابة التراكيب الالكترونية لذرات العناصر الانتقالية؟

والآن دقق جيدا في التراكيب الالكترونية لذرات العناصر الآتية:

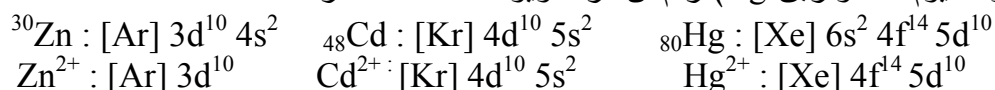


اختر من القائمة السابقة ما يأتي:

- 1- العناصر الانتقالية.
- 2- العناصر التي يوضع الإلكترون الأخير من ذراتها في المستوى الفرعي 3d.
- 3- العناصر التي يوضع الإلكترون الأخير من ذراتها في المستوى الفرعي 4d.
- 4- العناصر التي يوضع الإلكترون الأخير من ذراتها في المستوى الفرعي 4p.
- 5- ما وجه الاختلاف في التركيب الالكتروني بين العناصر الانتقالية والعناصر الممثلة.

لعلك لاحظت أن العناصر الانتقالية هي ما تملأ فيها بالتدرج أفلاك d أو f. ويمكن اعتبار العصر انتقاليا إذا امتلكت ذرته مستوى فرعيا من نوع d أو f غير ممتلئ بالالكترونات سواء أكان لذرة العنصر المتعادل أم لأيونات ذلك العنصر. فمثلا لذرة الحديد التركيب الالكتروني $[Ar]3d^6 4s^2$ ولأيون Fe^{2+} التركيب الالكتروني $[Ar]3d^6$ ولأيون Cu^{2+} التركيب الالكتروني $[Ar]3d^9$. ومع ذلك تضم لهذه العناصر في العادة عناصر المجموعة IIB (الخارصين Zn

والكاديوم Cd والزنبق Hg) رغم أن ذرات وأيونات هذه العناصر تمتلك أفلاك d ممتلئة.



ومن المفيد عند دراسة كيمياء العناصر الانتقالية تقسيمها إلى قسمين : الأول : يسمى " " العناصر الانتقالية الرئيسية " وتقع في وسط الجدول الدوري. الثاني: يسمى " العناصر الانتقالية الداخلية " ويقع أسفل الجدول الدوري (انظر الشكل 1-9). ما عدد دورات القسم الأول؟ وما عدد دورات القسم الثاني؟ اختر عنصرا من أي متتالية من القسم الأول وعنصرا من أي متتالية من القسم الثاني واكتب التركيب الالكتروني لكل منهما، ثم حدد نوع الفلك الذي يدخل إليه الإلكترون الأخير في كل قسم؟ ما عدد عناصر كل متتالية من القسم الأول؟ وما علاقة ذلك العدد بالسعة القصوى للمستوى الفرعي d؟ ما عدد عناصر كل متتالية من القسم الثاني؟ وما علاقة ذلك العدد بالسعة القصوى للمستوى الفرعي f؟

2- التركيب الالكتروني للعناصر الانتقالية: اعتمادا على ما درسته في هذه الوحدة اكتب التركيب الالكتروني للعناصر العشرة التي تمثل المتتالية الأولى في العناصر الانتقالية الرئيسية، ما رقم الدورة التي تنتمي إليها هذه المتتالية؟ بين نوع الفلك الذي تضيف إليه الإلكترون الأخير عند الانتقال من عنصر إلى الذي يليه في المتتالية.

• 3- أرقام مجموعات العناصر الانتقالية الرئيسية: إن العناصر الانتقالية الرئيسية مقسمة إلى مجموعات مؤلفة من عشرة أعمدة رأسية من العناصر.

إن رقم المجموعة في العناصر الممتلئة (عائلة A) يحدده عدد الالكترونات في فلك s في المستوى الخارجي كما في عناصر المجموعة IA، IIA أو مجموع عدد الالكترونات في فلك s وأفلاك p في المستوى الخارجي كما في عناصر مجموعات IIIA – VIIIA. أما في العناصر الانتقالية فإن رقم المجموعة يحدده عدد الالكترونات في فلك s في المستوى الأخير، كما في عناصر المجموعة IB، IIB أو عدد لالكترونات في فلك s

الخارجي و افلاك CI في المستوى تحت الخارجي، كما في عناصر المجموعات - VIIIIB و IIIIB والجدول (4-1) يوضح ذلك.

الجدول (4-1) : أرقام مجموعات العناصر الممثلة والعناصر الانتقالية وعلاقتها بتركيبها الالكتروني.

عناصر انتقالية		عناصر مماثلة	
التركيب الالكتروني	المجموعة	التركيب الالكتروني	المجموعة
n^1	IB	ns^1	IA
n^2	IIB	ns^2	IIA
$(n-1)d^1 ns^2$	IIIB	$ns^2 np^1$	IIIA
$(n-1)d^2 ns^1$	IVB	$ns^2 np^2$	IVA
$(n-1)d^3 ns^2$	VB	$ns^2 np^3$	VA
$(n-1)d^5 ns^1$	VIB	$ns^2 np^4$	VIA
$(n-1)d^5 ns^2$	VIIIB	$ns^2 np^5$	VIIA
$(n-1)d^6 ns^2$	VIIIB	$ns^2 np^6$	VIIIA
$(n-1)d^7 ns^2$			
$(n-1)d^8 ns^2$			

تلاحظ من الجدول (4-1) أن المجموعة VIIIIB تضم ثلاثة أعمدة (9 عناصر) في الجدول الدوري، وهذه العناصر وضعت في مجموعة واحدة نظرا لوجود تشابه في خصائصها

3- الخصائص العامة للعناصر الانتقالية: تشترك العناصر الانتقالية في الكثير من الخصائص الفيزيائية والكيميائية. ويبين الجدول (5-1) بعض خصائص عناصر المتتالية الأولى من العناصر الانتقالية الرئيسية.

الجدول (٥.١) : بعض خصائص العناصر الانتقالية الأولى من العناصر الانتقالية الرئيسية.

الخاصية / العنصر	Sc سكانديوم	Ti تيتانيوم	V فاناديوم	Cr كروم	Mn منغنيز	Fe حديد	Co كوبالت	Ni نيكل	Cu نحاس	Zn زنك
العدد الذري	٢١	٢٢	٢٣	٢٤	٢٥	٢٦	٢٧	٢٨	٢٩	٣٠
التكوين الإلكتروني	$[Ar]3d^14s^2$	$[Ar]3d^24s^2$	$[Ar]3d^34s^2$	$[Ar]3d^54s^1$	$[Ar]3d^54s^2$	$[Ar]3d^64s^2$	$[Ar]3d^74s^2$	$[Ar]3d^84s^2$	$[Ar]3d^{10}4s^1$	$[Ar]3d^{10}4s^2$
التكوين الإلكتروني الأكزروني	$[Ar]3d^1$	$[Ar]3d^2$	$[Ar]3d^3$	$[Ar]3d^4$	$[Ar]3d^5$	$[Ar]3d^6$	$[Ar]3d^7$	$[Ar]3d^8$	$[Ar]3d^9$	$[Ar]3d^{10}$
التكوين الإلكتروني الأكزروني للأيون (M^{2+})	$[Ar]3d^0$	$[Ar]3d^1$	$[Ar]3d^2$	$[Ar]3d^3$	$[Ar]3d^4$	$[Ar]3d^5$	$[Ar]3d^6$	$[Ar]3d^7$	$[Ar]3d^8$	$[Ar]3d^8$
طاقة التأين الأولى (كيلوجول/مول)	٦٣١	٦٥٨	٦٥٠	٦٥٢	٧١٧	٧٥٩	٧٥٨	٧٥٧	٧٤٥	٩٠٦
نصف قطر الذرة (نانومتر)	١٤٤	١٣٢	١٢٢	١١٧	١١٦	١١٦	١١٦	١١٥	١١٧	١٢٥
نصف قطر الأيون (M^{2+} نانومتر)	-	٩٠	٨٨	٨٤	٨٠	٧٦	٧٤	٧٢	٧٢	٧٢
نصف قطر الأيون (M^{3+} نانومتر)	٨١	٧٦	٧٤	٦٩	٦٦	٦٤	٦٣	-	-	-

لعلك لاحظت من دراستك للجدول (1-5) أنه عند الانتقال من عنصر إلى العنصر الذي يليه في المتتالية لا يكون التغيير في معظم الخصائص كبيراً، ويعود السبب في ذلك إلى التراكيب الالكترونية لهذه العناصر ، ففي العناصر الانتقالية الرئيسية، كما عرفت سابقاً تضاف الالكترونات الأخيرة إلى المستوى الفرعي تحت الخارجي غير الممتلئ $(n-1)d$ ، وهو مستوى يبعد عن فلك ns في المستوى الخارجي، مما يجعل لهذه العناصر خصائص متشابهة تقريباً. ان عدد الالكترونات المستوى الأخير في أي عنصر انتقالي، لا يتعدى إلكترون واحد أو إلكترونين، لذا فجميعها فلزات و لها الخصائص التالية :

- 1- لها لمعان فلزي.
- 2- جيدة التوصيل للحرارة.
- 3- جيدة التوصيل للكهرباء.
- 4- جميعها صلبة ما عدا الزئبق فهو سائل.
- 5- لمعظمها درجات انصهار عالية مقارنة مع العناصر الممثلة.
- 6- تشتهر بتعدد حالات الأكسدة بسبب فقدانها لبعض أو جميع ما في $(n-1)d$ من الالكترونات إضافة إلى إلكترون أو إلكترونين الفلك ns .
- 7- لمعظم العناصر الانتقالية وأيوناتها خواص بارامغناطيسية (Paramagnetic) بسبب امتلاكها لعدد من الالكترونات المنفردة في أفلاك d حيث تزداد هذه الخاصية مع زيادة عدد الالكترونات المنفردة.
- 8- معظم مركبات العناصر الانتقالية ومحاليلها المائية ملونة.

هل يمتلك الخارصين خواص مغناطيسية؟ و لماذا؟

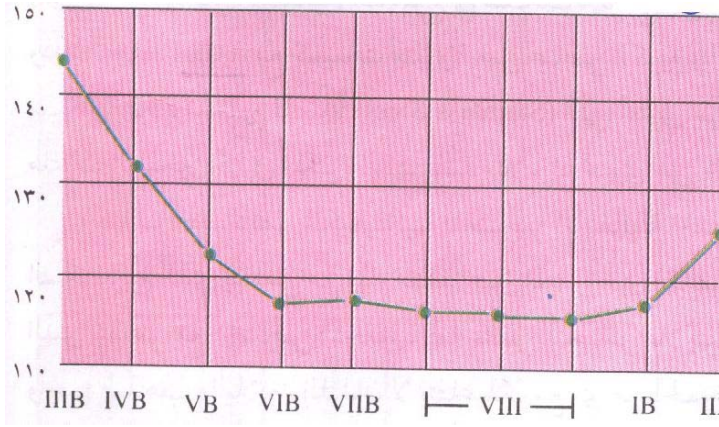


ابيهما يمتلك خواص مغناطيسية اكثر الحديد ام النيكل؟ و لماذا؟

ومع وجود الكثير من التشابه في خصائص العناصر الانتقالية، إلا أن هناك تنوعاً في الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه العناصر. وهذا يفسر الاستعلامات المختلفة والمتنوعة لهذه العناصر، فبعضها صلب للغاية وذو كثافة قليلة ودرجة انصهار عالية كالتيتانيوم، انظر الجدول (1-5) لذلك يستخدم في صناعة الهياكل المتينة كهياكل الطائرات والصواريخ، وبعضها أقل صلابة ودرجة انصهاره منخفضة كالخارصين. وتتغير الخصائص الفيزيائية للعناصر الانتقالية عند المزج في سبائك، فينتج من ذلك الفولاذ بأنواعه المختلفة واستعمالاته المتنوعة وذلك بخلط الحديد مع كميات متفاوتة مكن عناصر الكروم والكوبالت والنيكل والمنغنيز، ومن الأمثلة عليها

سبيكة الفولاذ المقاوم للصدأ (Stainless Steel) التي تحتوي على 19% كروم، وسبيكة النكروم المستخدمة في ملفات التسخين كما في المكواة الكهربائية مثلا، إذ تحتوي على 25% حديد و 60% نيكل و 15% كروم.

وتختلف الخصائص الكيميائية للعناصر الانتقالية اختلافا كبيرا فيما بينها، فبعضها نشيط، كعنصر السكنديوم الذي يتفاعل مع الماء مطلقا غاز الهيدروجين (كالفلويات) وبعضها أقل نشاطا، كعنصر الخارصين الذي يتفاعل مع الحموض المختلفة، أما عنصر النحاس فلا يتفاعل مع الحموض المخففة (عدا حمض HNO_3) وأخيرا الذهب والبلاتين اللذان لا يتفاعلا مع أي من الحموض المركزة منفردة.



9- الحجم الذري:

عرفت ان التدرج في العديد من خصائص العناصر، كطاقة التأين مثلا يمكن ربطه بتغيرات أنصاف الأقطار الذرية أو الأيونية. وينطبق ذلك على العناصر الانتقالية، كما هو

الحال في العناصر الممثلة


الشكل (1-13): تغير نصف القطر الذري للعناصر الانتقالية في الدورة الرابعة.

أدرس الشكل (1-13) الذي تغير نصف القطر الذري للعناصر الانتقالية في الدورة الرابعة بازدياد العدد الذري في الدورة الواحدة واجب عما يأتي:

- أي العناصر الانتقالية في الدورة الرابعة له أصغر حجم ذري؟ وأيها له أكبر حجم ذري؟
- كيف تفسر تقارب حجوم ذرات العناصر الانتقالية في الدورة؟

إن تقارب حجوم ذرات العناصر الانتقالية في الدورة نفسها يعود إلى أن الإلكترونات الأخيرة في ذراتها، تضاف إلى الأفلاك d التي تقع تحت المستوى الخارجي فتعمل على حجب الإلكترونات الخارجية عن قوة جذب النواة، وقد وجد أن تأثير الحجب الذي تقوم به الإلكترونات المضافة إلى المستوى الخارجي، وبالتالي فإن معدل الازدياد في الشحنة النووية الفعالة التي تتأثر بها

الالكترونات الخارجية سوف يكون طفيفا في متتالية العناصر الانتقالية، مما يؤدي إلى نقصان قليل في الحجم الذري بازدياد العدد الذري في الدورة.

اعتمادا على التركيب الالكتروني لكل من ذرة Fe والايون Fe^{2+} والأيون Fe^{3+} . 

$Fe^{3+} : [Ar] 3d^5$ ، $Fe^{2+} : [Ar] 3d^6$ ، $Fe : [Ar] 3d^6 4s^2$

1- أيهما أكبر حجما الذرة Fe أم الأيون Fe^{2+} ؟

2- كيف تفسر صغر حجم الأيون الثلاثي الموجب Fe^{3+} عن حجم الأيون الثنائي الموجب Fe^{2+} ؟

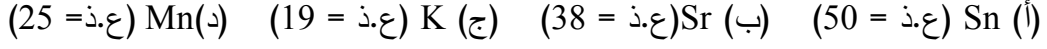
10- طاقة التأين: إن قيم طاقات التأين للعناصر الانتقالية في الدورة الرابعة متوسطة/ومعدل الازدياد فيها عبر الدورة الواحدة أقل منه في العناصر الممثلة. تحقق من ذلك بمقارنة القيم الواردة في الشكل (1-12). ويرجع ذلك إلى الازدياد البسيط نسبيا في الشحنة النووية الفعالة عند الانتقال من اليسار أو اليمين في متتالية العناصر الانتقالية، والتزايد في حالة العناصر الانتقالية يكون أصغر منه في حالة العناصر الممثلة، لأنه في حالة العناصر الانتقالية تتم إضافة الالكترونات إلى أفلاك d في المستوى تحت الخارجي التي تحجب الالكترونات الخارجية عن جذب النواة.

أسئلة الفصل

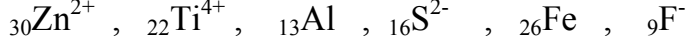
س1- أكتب التركيب الإلكتروني لكل من الأيونات الآتية:



س2- حدد موقع كل عنصر من العناصر الآتية في الجدول الدوري:



س3- بين عدد الإلكترونات المنفردة في كل من الذرات والأيونات الآتية:



س4- حدد الذرة أو الأيون داخل كل مجموعة من المجموعات الثلاث الآتية الذي لا يمتلك

تركيبا الكترونيا مماثلا للتركيب الإلكتروني للأيونات والذرات الأخرى.



س5- كيف تفسر ما يأتي:

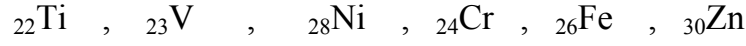
أ- طاقة التأين الأول لعنصر ${}_{16}S$ أكبر من طاقة التأين الأول لعنصر ${}_{14}Si$.

ب- طاقة التأين الثاني للصوديوم أعلى بكثير من طاقة تأينه الأولى (${}_{11}Na$)

ج- طاقة تأين البوتاسيوم ${}_{19}K$ أقل من طاقة تأين ${}_{11}Na$.

س6- اعتمادا على قاعدة هوند بين:

أ- عدد الإلكترونات المنفردة في كل من ذرات العناصر



ب- أي من العناصر السابقة ليس لها خواص مغناطيسية وأي منها له أعلى خواص

مغناطيسية؟

س7- علل مايلي:

(أ) تملك معظم العناصر الانتقالية أكثر من عدد تأكسد واحد.

(ب) عدد تأكسد الخارصين (+2) فقط.

(ج) تقارب الحجم لذري للعناصر لانتقالية التي تقع في نفس الدورة.

(د) معظم مركبات العناصر الانتقالية ملونة.

الوحدة الثانية

الفصل الاول

الروابط الكيميائية و أشكال الجزيئات

أولاً: لماذا ترتبط الذرات

إن الذرات لا توجد مستقلة عن بعضها بعضاً، سواء أكانت في عناصر أم في مركبات؛ ففي جميع المواد (ما عدا العناصر النبيلة) ترتبط الذرات ببعضها، فقد ترتبط ذرتان لتكونا جسماً واحداً له بناء خاص به يعرف بالجزئ (كجزئ الهيدروجين)؛ وقد ترتبط مئات الألوف من الذرات لتكون جزيئاً واحداً (كجزئ بروتين)؛ وقد ترتبط بلورة من ملح كملح الطعام (

بناء على تعرفه عن المواد ؛ اذكر مواد أخرى تمثل ذرات منفصلة ، أيونات ، جزيئات من ثلاث ذرات .



إذن الأصل في معظم الذرات أن تكون مرتبطة معاً، سواء أكانت في عناصر أم في مركبات وهذه حقيقة أكدتها المشاهدات والتجارب. والطريقة العلمية تتطلب منا البحث عن تفسيرات لهذه المشاهدات، مما يقود إلى وضع نظريات. وبناء على ذلك نطرح السؤال الآتي: لماذا ترتبط الذرات ؟ ما الدافع الذي يقودها إلى الترابط ؟

1- تجاذب الأجسام بخفض طاقتها

درست سابقاً أنواعاً من القوى التي تجعل جسمين يجذبان إلى بعضهما بعضاً؛ فالأجسام تسقط نحو الأرض بتأثير قوة الجاذبية الأرضية؛ والحديد يجذب نحو أقطاب المغناطيس بتأثير القوة المغناطيسية؛ وقصاصات الورق يجذبها قضيب بلاستيك مدلوك بالصوف بفعل الجذب الكهروستاتيكي.

وتعرفت أيضاً أن هناك قوة تجاذب بين الإلكترونات والنواة تخضع لقانون كولوم للجذب الكهربائي الذي ينص على أن القوة المتبادلة بين شحنتين نقطيتين تتناسب تناسباً طردياً مع حاصل ضربيهما ، وعكسياً مع مربع المسافة بينهما .

قانون كولوم

كمية الشحنة الأولى × كمية الشحنة الثانية

القوة = ثابت ×

مربع المسافة بين الشحنتين

في كل مما يأتي : ما الذرة التي يكون جذب النواة للإلكترونين في المستوى الأخير منها هو الأكبر ؟

أ - صوديوم, مغنيسيوم. ب- فلور, كلور.

إن فالقوة التي تعمل على بقاء الإلكترونات في الذرة هي قوة الجذب بينها وبين النواة. ولن تفقد الذرة أيّاً من إلكترونات إلا إذا تغلبت قوة خارجية على قوة الجذب هذه، وانتزعت الإلكترون منها، فانتزاع الإلكترونات يتطلب تزويد الذرة بطاقة كافية؛ وأن التجاذب يخفض طاقة الوضع مما يؤدي إلى حالة استقرار.

اعتماداً على العلاقة بين قوة التجاذب وطاقة الوضع ، أي النواتج الآتية تمثل طاقة أقل ، وأيها تمثل طاقة أعلى ؟

أ- ذرة (س) فقدت إلكترونًا فأصبحت أيوناً موجباً.

ب-أيون (س+) اكتسب إلكترونًا فأصبح ذرة متعادلة

اكتب معادلات تمثل هذه العمليات.

2- تجاذب الأجسام تمثل هذه العمليات

إن الذرات المستقلة تملك طاقة معينة، وتعتمد هذه الطاقة على قوى التجاذب وقوى التنافر بين مكوناتها المشحونة (الإلكترونات تتجاذب مع النواة وتتنافر مع بعضها .

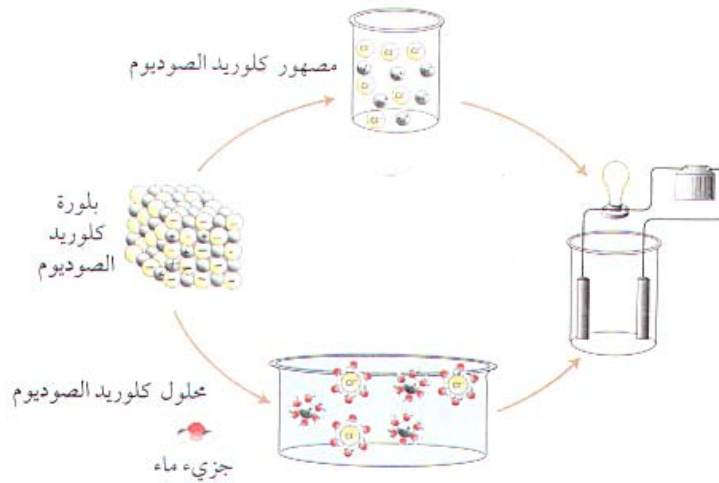
لكن الذرات لا تكون مستقلة في العناصر أو المركبات، بل تكون مجمعة وقريبة، وتوثر في بعضها؛ لذا لا تعتمد طاقة أي ذرة على إلكتروناتها ونواتها فقط ، بل على إلكترونات وأنويها فقط ، بل على إلكترونات وأنوية الذرات المجاورة لها فإذا التقت ذرتان وأدى التقاؤهما إلى تنافر بينهما وازدادت طاقتها فإنهما تفترقان لتتخلصا من الطاقة الزائدة .وإذا التقت ذرتان ونتج من لقاءهما نقص في الطاقة فإنهما ستحافظان على هذا اللقاء وستبقىان قريبتين من بعضهما، وحينها

تقول: إنهما مرتبطان ببعضهما بعضاً، ولن تنفصلا إلا إذا زدنا بطاقة النقص الذي حصل نتيجة ترابطهما.

1- الرابطة الأيونية

تبين لك سابقاً أن كثيراً من المركبات توصل محاليلها أو مصاهيرها التيار الكهربائي، ومثل هذا السلوك لن يتأتى إلا إذا أمكن تفكك المادة إلى دقائق مشحونة - أيونات موجبة وأيونات سالبة - وترتبط هذه الأيونات ببعضها بالرابطة الأيونية؛ ويعرف المركب الذي يتكون من تجمع أيونات سالبة بالمركب الأيوني ومن الأمثلة البارزة على هذا النوع من المركبات، كلوريد الصوديوم (NaCl).

من المعروف أن بلورة من ملح الطعام تتشكل من تجمع عدد كبير جداً من أيونات الكلوريد السالبة (Cl^-) وأيونات الصوديوم الموجبة (Na^+)، بنسبة أيون سالب إلى أيون موجب، لاحظ الشكل (1-2) والصيغة NaCl، التي تكتبها لكلوريد الصوديوم لا تمثل جزيئاً، بل تعبر عن نسبة الأيونات إلى بعضها بعضاً، وتتجاذب أيونات الصوديوم مع أيونات الكلوريد بقوى كهربائية في بلورة الملح؛ إذ تبقى الأيونات -المختلفة في شحنتها - بجوار بعضها بعضاً ولا تغادر مواقعها إلا إذا أثرت فيها قوة تغلب قوة الجذب بينها؛ فالمح الصلب لا يوصل التيار الكهربائي لأن الرابطة الأيونية القوية بين أيونات لا تسمح لها بالحركة، أما إذا صُهر الملح أو أذيب في الماء أصبح لدى الأيونات طاقة عالية تُمكنها من التغلب على التجاذب بينها، فتتحرك إذا مر فيها تيار كهربائي شكل (1-2)



رسم الشكل (1-2): توصيل محلول NaCl ومصهورة للتيار الكهربائي



1- اكتب صيغة المركب الأيوني فلوريد المغنيسيوم مبيناً المغنيسيوم مبيناً الآتي:

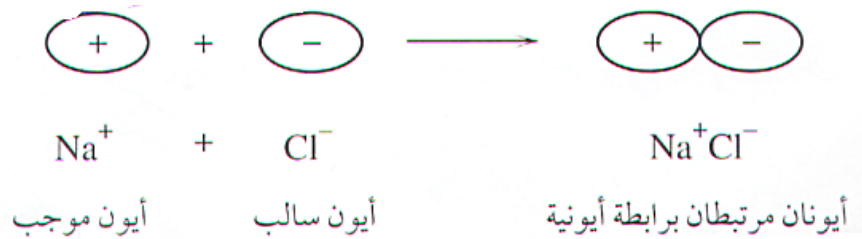
أ - الأيوني الموجب والأيون السالب وشحنة كل منهما.

ب- نسبة الأيونات الموجبة إلى الأيونات السالبة في الصيغة.

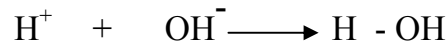
2- ما الخطأ في كل من صيغ المركبات الأيونية الآتية, اكتب الصيغة الصحيحة.

أكسيد البوتاسيوم: (KO), كلوريد الليثيوم: Li_2Cl_2 , كلوريد الباريوم: (BaCl).

أ- تكون الرابطة الأيونية: من البديهي أن نفترض تكوّن الرابطة الأيونية عند تجاور أيونات موجبة وأيونات سالبة, فنتجاذب مع بعضها بقوة تحفظها مجتمعة ومرتبطة في بناء خاص بها؛ ففي كلوريد الصوديوم تنشأ رابطة أيونية بين أيون الكلوريد وايون الصوديوم عندما يلتقي الأيونات.



وفي الحالات التي تلتقي فيها أيونات موجبة مع أخرى سالبة ويحدث تعادل للشحنات, فإن الرابطة بينها لا تعد رابطة أيونية, ومثال ذلك ما يحدث عند التقاء أيونات H (من حمض) مع أيونات OH (من قاعدة) فتتكون جزيئات الماء.



والروابط في هذه الحالة ليست أيونية, إذ عن الرابطة الأيونية - كما عرفت - هي التي تكون بين الأيونات التي لا تخسر شحنتها.

ويعتمد الميل إلى كسب الإلكترونات أو خسارتها على توزيع الإلكترونات في الذرات. وبشكل أكثر تحديداً يعود على عدد إلكترونات مستوى الطاقة الأخير و وبعد ذلك المستوى عن النواة.

وبشكل عام يمكن التنبؤ بميل الذرات على الكسب أو الخسارة من القواعد الآتية:

- 1- كلما زاد بعد إلكترونات مستوى الطاقة الأخير عن النواة، ازداد ميل الذرة إلى فقد إلكترونات والتحول إلى أيونات موجبة؛ فميل البوتاسيوم لفقد إلكترون (رقم مستوى الطاقة الأخير: 4) أكبر من ميل الصوديوم (رقم مستوى الطاقة الأخير: 3)
- 2- تميل الذرة إلى فقد إلكترون وحتى ثلاثة إلكترونات إن أدى ذلك إلى توزيع إلكتروني يشبه التوزيع الإلكترونيات في أيوناتهما الموجبة كما في ذرة النيون، ويقل الميل لفقد الإلكترونات بزيادة عدد إلكترونات المستوى الأخير.
- 3- تميل الذرة إلى كسب إلكترون إلى ثلاثة إلكترونات إن أدى ذلك إلى التوزيع الموجود في الغاز النبيل، فذرة الفلور تكسب إلكترونًا واحدًا، وذرة الأكسجين تكسب إلكترونين وذرة النتروجين تكسب ثلاثة إلكترونات في أيوناتها السالبة مشابهاً لتوزيعها في ذرة النيون أيضاً. ويزداد الميل لكسب الإلكترونات بزيادة عدد الإلكترونات في مستوى الطاقة الأخير.
- 4- يعتمد ميل الذرة إلى كسب الإلكترونات أو فقدها - لتكوين الأيونات - على موقعها في الجدول الدوري، وفي الجدول (1-2) الذي يمثل جزءاً من الجدول الدوري - مقارنة بين بعض العناصر من حيث قابليتها لكسب الإلكترونات وخسارتها والدخول في روابط أيونية:

الجدول (1-2): قابلية كسب الإلكترونات أو خسارتها لبعض العناصر الممثلة.

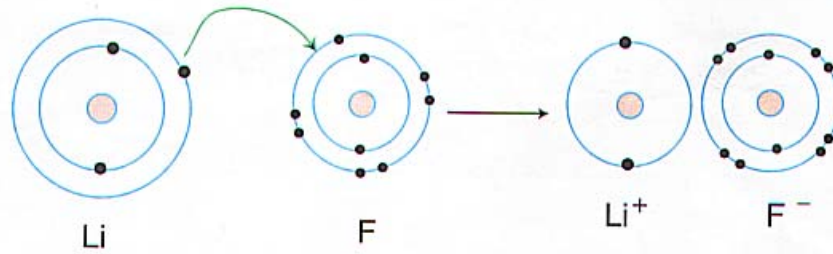
يزداد الميل إلى الخسارة	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	يزداد الميل إلى الكسب	O
	Li Na K Rb Cs	Mg Ca Ss Ba	Al	عناصر تتفاعل لكنها لا تميل إلى الكسب أو الخسارة	N P	O S Se Te	F Cl Br I		غازات لا تميل إلى التفاعل إلا تحت ظروف صعبة
	تخسر إلكترون واحد	تخسر إلكترونين	تخسر ثلاثة إلكترونات	تشارك في الإلكترونات	تكسب ثلاثة إلكترونات	تكسب إلكترونين	تكسب إلكترون واحد		

- 5- لا تتكون الرابطة الأيونية إلا إذا كانت إحدى الذرتين المرشحتين للارتباط لها قابلية للفقدان والأخرى لها قابلية للكسب.

فمثلاً: إذا تفاعل مع الليثيوم تكوين بينهما رابطة أيونية، أما إذا تفاعل الفلور مع الكربون فلن تتكون بينها رابطة أيونية (لماذا).

ب- كيف تمثل تكون الأيونات: تنشأ الرابطة الأيونية - كما تعرف - من تجاذب الأيونات الموجبة والأيونات السالبة. فكيف تمثل تكون هذه الأيونات ؟

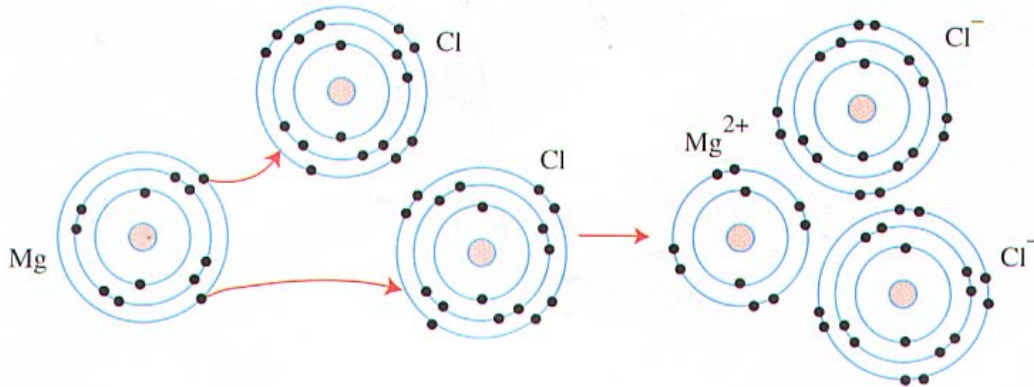
لقد اعتدت - في دراستك السابقة - أن تمثل كيفية تكون أيونات الفلوريد وأيونات الليثيوم، عند التقاء ذراتهما على النحو المبين في الشكل (2-2)



رسم الشكل (2-2): تمثيل تكون أيون الفلوريد وأيون الليثيوم عند تكوين فلوريد الليثيوم.

وهذا التمثيل مفيد؛ فهو يعلمنا بأن ذرة الليثيوم قد خسرت إلكترونًا من مستوى طاقتها الأخير وبقي فيها إلكترونان يملآن مستوى الطاقة الأول فأصبح أيون الليثيوم في توزيعه الإلكتروني كذرة عنصر الهيليوم النبيل؛ وأن ذرة الفلور قد اكتسبت إلكترونًا دخل إلى مستوى الطاقة الأخير فيها فأصبح أيون الفلوريد يشبه ذرة عنصر النيون النبيل في توزيع الإلكترونات؛ وبذلك يتجاذب الأيونات وتنشأ بينهما رابطة أيونية.

وقياساً على التمثيل السابق، يبين الشكل (3-2) رسماً افتراضياً لكيفية تكون أيونات المغنيسيوم والكلوريد.



رسم الشكل (3-2): تكون الأيونات عند تفاعل عنصري المغنيسيوم والكلور صفحة 86.

سؤال: ما العناصر النبيلة الذي يشبه توزيع الإلكترونات في ذراتها في كل من Cl, Mg.

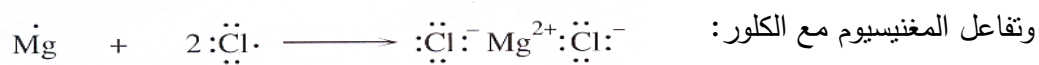
تؤكد هذه الرسوم أن الإلكترونات الموجودة في مستوى الطاقة الأخير هي التي تقرر سلوك الذرات؛ إذ إن الإلكترونات الموجودة في مستويات الطاقة الداخلية لا تتأثر. لذا نكتفي برسوم تبين إلكترونات المستوى الأخير فقط، وهي الإلكترونات التي تقرر - كما درست سابقاً (H) - ذرية العنصر. (Ca) وتعرف طريقة التمثيل هذه برموز (تمثيلات) لويس؛ إذ يشار إلى الإلكترون في مستوى الطاقة الأخير بنقطة توضع على رمز العنصر، فذرة الهيدروجين تمثل ب ، والكالسيوم ب والكلور ب (:) وعدد النقاط - كما تلاحظ - يدل أيضاً على رقم المجموعة في الجدول الدوري. كما يتبين من الجدول الآتي:

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	المجموعة
Na·	Mg·	·Al·	·C·	·N:	·O·	:Cl·	للذرة تمثيل
Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	-	:N: ³⁻	:O: ²⁻	:Cl: ⁻	للأيون لويس

لماذا لا توضع نقاط على رمز الأيون الموجب ؟

استعن بالجدول الدوري واكتب رمز لويس لكل من: B, Ba, Mg, O, Ar.

لا شك أن استخدام رموز لويس يسهل تمثيل الأيونات؛ فتفاعل ذرة فلور مع ذرة ليثيوم يمثل هكذا:



إن هذه الرسوم لا تدل على الأشكال التي تترتب فيها الذرات والأيونات في المواد المتفاعلة والنواتج، بل تشير إلى ما يفرضه عن كيفية تكون الأيونات من الذرات؛ ففلوريد الليثيوم (LiF) تتخذ بلوراته شكلاً هندسياً تكون فيه أيونات الفلوريد محاطة بأيونات الليثيوم، وأيونات الليثيوم محاطة بأيونات الفلوريد؛ في حين يتكون الفلور من جزيئات (F₂) والليثيوم تترايط ذراته - في قطعة منه - على شكل شبكة تجمع كل الذرات الموجودة في القطعة.

سؤال: مثل تكوين أكسيد الكالسيوم عند تفاعل الكالسيوم مع الأكسجين، مستخدماً رموز لويس؟

2- الرابطة المشتركة (التساهمية)

إن توصيل محلول مركب أو مصهوره للتيار الكهربائي قد دلنا على وجوده بشكل أيونات ترتبط ببعضها برابطة أيونية، وعليه يمكنك أن تفترض عدم وجود أيونات في المركبات الكثيرة التي توصل التيار الكهربائي؛ فالتوصيل الكهربائي هو سلوك مناسب للكشف عن الرابطة الأيونية في المركبات.

وتعرف المركبات التي لا توصل محاليلها أو مصاهيرها التيار الكهربائي بالمركبات الجزيئية و إذ تتربط في كل مركب أنواع معينة من الذرات وبأعداد محددة لتكون جزيئاً. والجزئ هو الوحدة الأساسية التي تقرر صفات المركبات الجزيئية وسلوكها.

أ- **المركبات الجزيئية:** درست سابقاً الكثير من المركبات الجزيئية، كالماء، وثاني

أكسيد الكربون، والسكر. وقمت بتمثيل جزيئاتها بصيغ جزيئية، مثل H_2O

للماء، $C_{12}H_{22}O_{11}$ لسكر المائدة. فما الذي تدل عليه هذه الصيغ؟

تعرف من صيغة الماء H_2O أن ذرة من الأكسجين قد ارتبطت بذرتين من

الهيدروجين في بناء محدد تسمية جزيئاً، وهو يتميز عن جزئ أي مادة أخرى.

ومادة الماء، ما هي إلا تجمع من أعداد كبيرة جداً من جزيئات الماء، فالغرام

الواحد منها يحتوي على قرابة $3,3 \times 10^{22}$ جزئ ماء. وفي الماء الصلب (الجليد)

تترتب الجزيئات في شكل محدد وتتحرك في أنحاء السائل، لكنها تبقى جزيئات

مبتعدة عن بعضها بعضاً في فراغ واسع لكنها تبقى أيضاً جزيئات.

سؤال: قارن بين تركيب مادة أيونية و تركيب مادة جزيئية في الحالات الآتية:

أ- عينة صلبة ب- مصهور ج- محلول

ب- **الروابط في جزيئات العناصر:** عند دراستك للمركبات الأيونية السابقة عرفت أن

كل ايون يصبح عدد الالكترونات في مستوى طاقته الأخير كما في الغاز النبيل

غالباً مما يدل على ثبات الايون و استقراره. و كل ايون يستقل بالكتروناته فهي

جميعها تنتمي إليه و تتجاذب مع نواته. كما في الشكلين (2-2) و (2-3)

و هذا الأسلوب (تكوين الايونات) غير متاح لجميع العناصر، فقد يصعب على

بعض الذرات أن تفقد أو تكسب الكترونات في المستوى الأخير لتصل إلى وضع

يشبه ذرات عنصر نبيل، فذرة الكربون-مثلاً- في مستوى طاقتها الأخير أربعة

الالكترونات يصعب فقدها جميعها لتصل الذرة إلى توزيع يشبه توزيع عنصر نبيل،

كذلك يصعب عليها كسب أربعة الكترونات أخرى ليصبح عدد الالكترونات في

المستوى الأخير ثمانية. لذا لا نتوقع أن يرتبط الكربون مع ذرات عناصر أخرى

برابطة أيونية

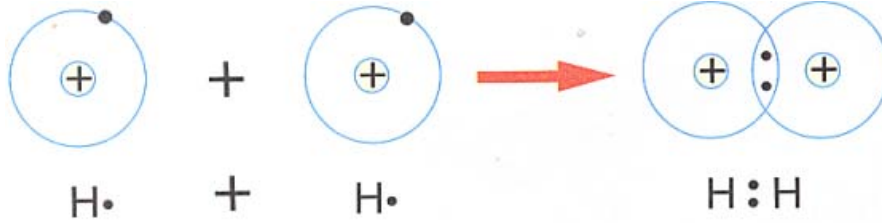
فكيف تصل الذرات إلى حالة الاستقرار دون فقد أو كسب الكترونات؟

يتم ذلك بتشارك الذرات في الكترونات المستوى الأخير.

الرابطة المشتركة الأحادية

درست سابقا أن عنصر الهيدروجين موجود على شكل جزيئات و يتألف كل منها من ذرتين.

تحتوي ذرة الهيدروجين على إلكترون واحد في المستوى الأخير الوحيد، ولتستقر هذه الذرة و يمتلئ مستوى طاقتها كذرة العنصر النبيل الهيليوم فإنها تحتاج إلى إلكترون، ولن يتيسر لها هذا من ذرة هيدروجين مجاورة لان الذرة الأخرى لا تستغني إلكترونها، لذلك يجذب إلكترون كل منهما إلى نواة الأخرى عند اقتراب الذرتين من بعضهما، و بهذا ستشترك نواتا الذرتين في جذب الإلكترونين في وقت واحد، و كل نواة تجذب الإلكترونين بقوة اكبر من جذبها لإلكترون واحد.



إن هذه المشاركة في جذب الإلكترونين تجعلك تحسبها لكل ذرة؛ فهما ملك للذرة الأولى و ملك للذرة الثانية، مثلها في ذلك مثل أي شركة مساهمة؛ إذ تعد الشركة ملكا لكل مساهم. و بهذه الطريقة تكون كل ذرة قد شاركت إلكترون الذرة الأخرى و امتلأ مستوى طاقتها الأخير بالإلكترونين، و أصبحت كذرة الغاز النبيل الهيليوم.

و هذا التجاذب بين الإلكترونين و كلتا النواتين الذي أدى إلى انخفاض الطاقة لا يتحقق إلا إذا بقيت الذرتان قريبتين من بعضهما؛ أي بقيتا مجتمعتين. وهذا التقارب يعني الترابط. فالرابطة التي تنشأ من اشتراك نواتي ذرتين في جذب إلكترونين هي الرابطة المشتركة و تمثل بوضع نقطتين بين الذرتين. فالرابطة بين ذرتي الهيدروجين تمثل ب $H:H$ ، و أحيانا تستخدم شرطة (-) بدل النقطتين ($H-H$).

و يمكنك تطبيق ما عرفته من تكوين الرابطة المشتركة بين ذرتي هيدروجين لتوضيح الرابطة بين أي ذرتين، و مثال ذلك الرابطة بين ذرتي الكلور في جزيئ الكلور (Cl_2) و التي يمكن تمثيلها بناء على رموز لويس.

لنتعرف أولا عدد الالكترونات مستوى الطاقة الأخيرة في ذرة الكلور و تستخدم لذلك رمز لويس، و هو للكلور ($\cdot\ddot{Cl}\cdot$) ثم تحدد عدد الإلكترونات التي تحتاج إليها ذرة الكلور للوصول إلى الاستقرار و هو هنا (واحد) و للحصول عليه تتشارك مع ذرة كلور أخرى

فتقدم كل منهما إلكترونات و يدخل الاكترون في الحساب لكلتا الذرتين فتشكل بين الذرتين رابطة مشتركة واحدة:



بين مستخدماً رموز لويس تكون الرابطة المشتركة في جزيء Br_2 .

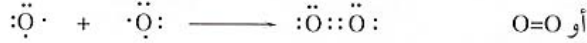
سؤال

درست سابقاً كيفية تكوّن الرابطة المشتركة بين ذرتين من العنصر نفسه، عن طريق مشاركة كل ذرة بإلكترون واحد، أي ارتباط ذرتي العنصر برابطة مشتركة واحدة تعرف بالرابطة الأحادية. فإذا عن الأمثلة الأخرى التي ترتبط فيها ذرتان بأكثر من رابطة لتكونا جزيئاً، أو ترتبط أكثر من ذرتين في جزيء العنصر.

الروابط المشتركة الثنائية والثلاثية

تعرف أن عنصر الأكسجين يوجد على شكل جزيئات (O_2)، فما طبيعة الترابط بين ذرتي جزيء الأكسجين؟ ابدأ أولاً بتعرف التركيب الإلكتروني لمستوى الطاقة الأخير في ذرة الأكسجين، واستخدم رمز لويس لتمثيل ذلك $\cdot\ddot{\text{O}}\cdot$.

يُبين هذا التوزيع أن ذرة الأكسجين بحاجة إلى إلكترونين ليمتلئ مستوى طاقتها الأخير وتصل إلى وضع الثبات والاستقرار، وتتوقع أن يتحقق لها ذلك عندما تشارك ذرة أخرى بإلكترونين، فيتكون بينهما ترابط يعرف بالرابطة الثنائية.



استخدام رموز لويس لتوضيح الترابط في جزيء النتروجين N_2 . وتوصل إلى وجود الرابطة المشتركة الثلاثية.

سؤال

يوجد عنصر الفسفور على شكل جزيئات P_4 ، وترتبط فيه الذرة الواحدة مع ثلاث ذرات أخرى. وضح تركيب لويس لهذا الجزيء.

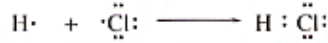
سؤال

ج- الروابط في المركبات الجزيئية: استعرضنا سابقاً كيفية تشكل الروابط المشتركة بين الذرات في العنصر الواحد، أي أن الذرتين المرتبطتين هما من العنصر نفسه ولهما التركيب الذري نفسه، والتوزيع الإلكتروني نفسه. ولكن غالبية المواد المكونة من جزيئات هي مركبات ترتبط فيها ذرات من عناصر مختلفة. فكيف تمثل الترابط بين هذه الذرات في جزيئات المركبات؟ إليك بعض الأمثلة.

الرابطة بين الهيدروجين والكلور

تعرف أن ذرة الكلور لها ميل جيد لاكتساب إلكترون لتصبح أيون كلوريد، لكن ذرة الهيدروجين ليس لديها ميل لخسارة إلكترون؛ لذلك يرتبطان معاً عن طريق المشاركة بالإلكترونات.

ويتضح ذلك في الرسم الآتي:

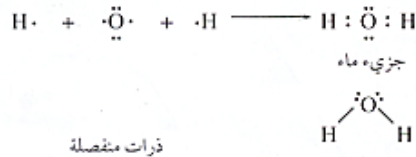


H-Cl

جزيء كلوريد الهيدروجين

وتجدر الإشارة إلى أن ما عرض في الرسم هو تمثيل يُعرفك الرابطة بين ذرة كلور وذرة هيدروجين، وهو لا يُعتبر عن التفاعل الحقيقي بين عنصر الكلور (Cl_2) وعنصر الهيدروجين (H_2)، فالملخطط أعلاه كغيره من التمثيلات الأخرى التي وردت لتوضيح الرابطة الكيميائية - ليس معادلة كيميائية تبين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة. بل هو فقط تمثيل للرابطة المشتركة وكيفية تكوّنهما.

الرابطة بين الهيدروجين والأكسجين في جزيء H_2O
 بين رمز لويس لذرة الأكسجين $\cdot\ddot{O}\cdot$ إمكانية مشاركتها بالكترونين ، أي تكوين رابطتين مشتركتين
 مع ذرتي الهيدروجين . ويمكن تمثيل ذلك على النحو الآتي :

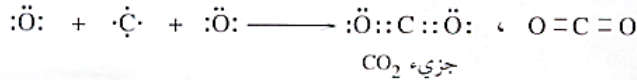


لماذا لا تتكون رابطة ثنائية بين ذرة أكسجين وذرة هيدروجين ؟

مثل بالرسم تكوّن الروابط في الجزيئات الآتية : H_3N ، CCl_4 ، HCN مستخدماً رموز لويس .

سؤال

الرابطة بين الكربون والأكسجين في جزيء CO_2 .
 بالرغم من أن ذرة الأكسجين تميل إلى كسب إلكترونين إلا أن ذرة الكربون هنا ليس لها قابلية
 لخسارة إلكترونيات ولا لكسبها ، لذا تتشارك الذرتان بالإلكترونيات :

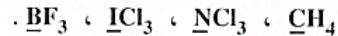


تلاحظ في الأمثلة السابقة أن عدد أزواج الإلكترونات التي تشارك فيها ذرة ما يساوي عدد الإلكترونات
 التي تلزم تلك الذرة ليصبح مستوى طاقتها الأخير ممتلئاً ؛ فذرة الهيدروجين تشارك بإلكترون واحد لأنها
 بحاجة إلى إلكترون واحد ليمتلئ مستوى طاقتها الأخير ؛ وذرة الفلور بحاجة إلى إلكترون أيضاً ليمتلئ
 مستوى طاقتها الأخير لذا تشارك بإلكترون واحد ؛ أي ترتبط برابطة أحادية . وللسبب نفسه تشارك ذرة
 الأكسجين بالكترونين ، وذرة الكربون بأربعة إلكترونيات وذرة النتروجين بثلاثة إلكترونيات .
 تلاحظ من الأمثلة السابقة أن غالبية الذرات تشارك بالإلكترونيات للوصول -نتيجة الترابط- إلى
 ثمانية إلكترونيات في مستوى الطاقة الأخير في الذرة .

وهذه القاعدة -المعروفة بقاعدة الثمانية- تنطبق على كثير من الأمثلة الشائعة ، إلا أنها ليست عامة
 لجميع الحالات ، فذرة الكبريت -مثلاً- تنطبق عليها قاعدة الثمانية في جزيء H_2S ، لكنها تتجاوزها
 في جزيء SF_6 (اثنا عشر إلكترونات) . وكذلك الفسفور فهو يتفق مع القاعدة في جزيء PCl_3 ،
 ويتجاوزها في PCl_5 (عشر إلكترونيات) . وكذلك ذرة البريليوم في جزيء BeF_2 يكون في مستواها
 الأخير 4 إلكترونيات .

أي الذرات الآتية التي تحتها خط تنطبق عليها قاعدة الثمانية في كل من الجزيئات الآتية :

سؤال



الرابطة الفلزية

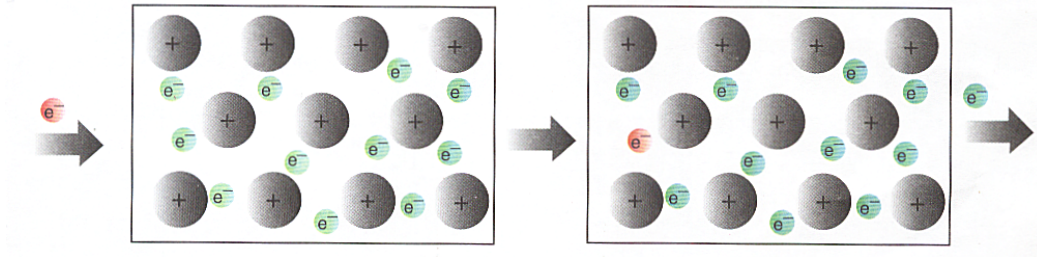
إن المعرفة عن الرابطة الأيونية قد يسّرت تفسير صفات مواد أيونية. كما أن
 الروابط بين الذرات في الجزيئات قد فسرت صفات المركبات الجزيئية، لكن
 هناك مواد لا تستطيع تفسير سلوكها بناء على هذين النوعين من الروابط، ومن
 أبرز هذه المواد: العناصر الفلزية ح فما الذي يربط ذرات اللومنيوم أو النحاس

ببعضها في قطعة متماسكة فيها؟ وما طبيعة الروابط التي منحت هذه العناصر صفاتها الفلزية المميزة؛ كالتوصيل الكهربائي، والتوصيل الحراري، وقابلية الطرق، والسحب، والمتانة، واللمعان، ودرجات الانصهار العالية لكثير منها. لتفسير سلوك العناصر الفلزية تم افتراض وجود رابطة تعرف بالرابطة الفلزية و اسمها بذلك على أنها خاصة بالفلزات و فكيف تتكون هذه الرابطة؟

تعلم أن نوع الروابط بين الذرات يعود إلى إلكترونات مستوى الطاقة الأخير فيها. فيماذا تتميز هذه الإلكترونات في العناصر الفلزية؟

تمتاز ذرات العناصر الفلزية في أن بعض الإلكترونات الموجودة في مستوى الطاقة الأخير ضعيف الارتباط بنواة ذرته ويسهل تحريكه ونقله من حيز ذرته إذا أثرت فيه طاقة. وعندما تتجاوز الذرات في هذه العناصر يمكن للإلكترونات ضعيف الارتباط في إحداها أن ينتقل من حيز ذرته إلى حيز الذرة الأخرى نتيجة التجاذب بينه وبين نواتها و أي أن هذه الإلكترونات يمكن أن تسبح من ذرة إلى أخرى بسهولة. وبتعبير مبسط يمكنك القول بأن ذرة العنصر الفلزي تتكون من إلكترونات مستوى الطاقة الأخير (إلكترونات التكافؤ) وهي سالبة الشحنة و ومن بقية الذرة - النواة وبقية الإلكترونات - وهي موجبة (أيون موجب).

إن التجاذب بين مجموع الإلكترونات ومجموع الشحنات الموجبة (الأيونات الموجبة) هو الذي يؤدي إلى التماسك غب قطعة الفلز . فكأن الإلكترونات هي " الأسمنت " الذي يجعل الذرات تمسك بعضها بعضاً . وتعطي سهولة حركة الإلكترونات السابحة حول " الأيونات الموجبة " الفلز خاصية توصيل التيار الكهربائي ؛ فعندما يدخل تيار كهربائي إلى قطعة الفلز ، فإن الإلكترونات الداخلة إلى طرف القطعة ستدفع إلكترونات الفلز لتخرج من الطرف الآخر . لاحظ الشكل (2-4)



رسم الشكل (2-4) قابلية الفلز لتوصيل التيار الكهربائي .

وهذا النموذج المبسط للرابطة الفلزية يساعد على تفسير كثير من صفات الفلزات؛ إذ فضلاً عن تفسيره للتوصيل الكهربائي، وللتماسك القوى بين ذرات العنصر الفلزي و فإنه يمكنك من تقديم تفسير تقريبي مبسط لقابلية الفلزات للطرق والسحب. فعند طرق فلز لتكوين صفيحة رقيقة منه تكون قد أثرت فيه بقوة تمكن جزءاً من " الأيونات الموجبة" من أن تنزلق مبتعدة عن جزء آخر و لكنها جميعها تبقى في بحر الإلكترونات نفسه. ومما يساعد هذه الأيونات على الانزلاق أنها كلها تحمل الشحنة الموجبة، فلا يوجد بينها تجاذب كهربائي قوي؛ إذ يوجد التجاذب القوي بين الإلكترونات السالبة وبين الأيونات الموجبة.

أسئلة الفصل

1- يتضمن الجدول الآتي صفات عدد من المواد :

توصيلها للتيار الكهربائي		ذائبيتها في الماء	درجة انصهارها	المادة
المحلول المائي	المادة الصلبة			
ردئ	ردئ	تذوب	150	أ
جيد	ردئ	تذوب	950	ب
	جيد	لا تذوب	1500	ج

أ- اختر من الجدول السابق المواد :

1- الأيونية 2- الجزيئية 3- الفلزية

ب - ماذا تتوقع أن يحدث لقطعة صلبة من كل منها عندما تضربها بقوة ؟

2- ادرس الجدول الآتي وأجب عن الأسئلة التي تليه :

الجسم	عدد الإلكترونات	عدد البروتونات	عدد النيوترونات
أ	3	3	4
ب	7	7	7
ج	10	11	12
د	10	9	10
هـ	10	9	8

أ- أي الأجسام ذرات متعادلة ؟

- ب- أي الأجسام أيونات موجبة ؟ وما شحنتها ؟
ج- أي الأجسام أيونات سالبة ؟ وما شحنتها ؟
د- عين الجسمين اللذان إذا اجتمعا يتكون منهما مركب : 1- أيوني 2- جزيئي
هـ- عين الجسمين اللذان إذا اجتمعا لا يكونان مركبات ز
و- بين على الجدول الدوري موقع العناصر التي تنتمي إليها هذه الأجسام .

٣ - لديك التوزيع الإلكتروني للذرات الآتية :

أ - (١، ٨، ٢) ب - (٦، ٢) ج - (٤، ٢)

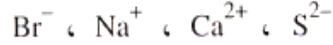
أ - أي الذرات يمكنها كسب إلكترونات ؟ وما عدد تلك الإلكترونات ؟

ب - أي الذرات يمكنها فقد إلكترونات ؟ وما عدد تلك الإلكترونات ؟

ج - ما نوع الرابطة الممكنة بين :

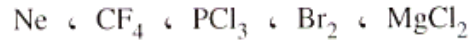
(أ) و (ب) ، (أ) و (ج) ، (ب) و (ج)

٤ - أ - اكتب التوزيع الإلكتروني للأيونات الآتية ثم ارسم رمز لويس لكل منها :



ب - ما الغاز النبيل الذي له توزيع إلكتروني يشبه التوزيع الإلكتروني لكل من هذه الأيونات ؟

٥ - ادرس الصيغ (أو الرموز) الآتية التي تمثل عدداً من المواد واختر منها :



أ - المواد المكونة من أيونات .

ب - المواد المكونة من جزيئات .

ج - المواد المكونة من ذرات متشابهة .

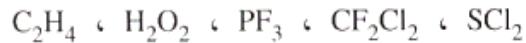
د - العناصر الحرة .

٦ - إذا علمت أن الذرات في الصف العمودي يمكن أن تكون روابط مع الذرات في الصف الأفقي ؛ فاملأ

الجدول بالبيانات المطلوبة :

H		O		Ba		
الرابطة	الصيغة	الرابطة	الصيغة	الرابطة	الصيغة	
						Cl
						O
						S
						N
						Ba

٧ - ارسم تركيب لويس لكل من الجزيئات الآتية :



الفصل الثاني

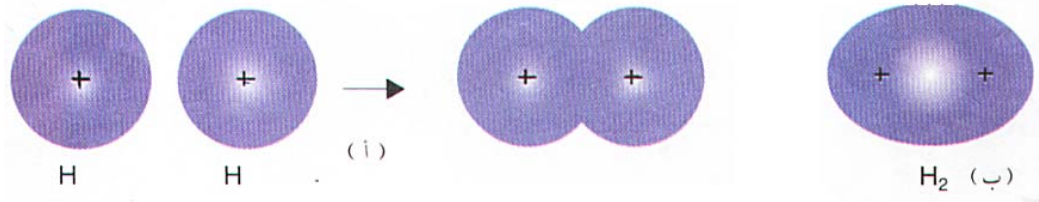
أولاً

تمثيل الرابطة المشتركة بطريقة تداخل الأفلاك

إن طريقة لويس لتمثيل الروابط المشتركة بين الذرات في الجزيئات والتي سبق أن درستها؛ نجحت في التنبؤ بأشكال الجزيئات بالاعتماد على أن أزواج الإلكترونات الرابطة المحيطة بالذرة المركزية تترتب في الفراغ بحيث يكون الناتج منها يمثل الطاقة الأقل. تفترض طريقة لويس أن كل زوج من أزواج الإلكترونات الرابطة يتركز بين الذرتين المرتبطتين و لكن عرفت في الفصل الأول أن الإلكترونات في الذرة لا تتركز في مواقع محددة حول النواة، بل تتوزع في أفلاك ذرية، أي إن تركيبات (بناءات) لويس لا تبين الكيفية التي تنقسم بها الذرات المرتبطة بالإلكترونات الرابطة بين مستويات تكافؤها (مستوى الطاقة الأخير للعناصر الممثلة). لذلك سوف يتم في هذا البند التوفيق بين تركيبات لويس ووصف الترابط بين الذرات في الجزيء بطريقة الأفلاك الذرية. وهذا التوسع في ووصف الترابط بين الذرات يدعى نظرية رابطة التكافؤ (Bond Theory Valaence) وهي وصف لتشكّل الروابط بين الذرات بطريقة تداخل الأفلاك الذرية في مستوى التكافؤ للذرات المتجاورة. فكيف يمكن لهذه النظرية تفسير الارتباط في بعض الجزيئات البسيطة ؟

1- جزيئات ثنائية الذرة

أ- جزئ الهيدروجين H_2 : يعد من أبسط الجزيئات المعروفة، وكل ذرة هيدروجين فيه تملك إلكترونًا منفرداً في الفلك $1s$ الكروي الشكل الذي يحيط بنواتها، ماذا يحدث لدى اقتراب ذرتي هيدروجين من بعضهما لتكوين الجزئ H_2 ؟ فكما تلاحظ من الشكل (2)-
(5 / أ) يحدث أولاً تداخل بين فلكي $1s$



رسم الشكل 2-5/ أ و ب ، تداخل فلكي $1s$ من ذرتي الهيدروجين عند تشكل جزئ الهيدروجين من الذرتين وتصبح هناك منطقة بين النواتين تزداد فيها الكثافة الإلكترونية، ومن المتوقع أن يتواجد الإلكترونات في المنطقة بين النواتين، إذ يخضع كل منهما لجذب نواتين في آن واحد،

لذلك تزداد الكثافة الإلكترونية بين النواتين وتقل خارجهما، وتأخذ شكلاً متماثلاً يقرب من الشكل البيضوي على طول المحور الواصل بين النواتين، انظر الشكل (2-5 ب). وتسمى الرابطة المشتركة المتكونة بين الذرتين الرابطة σ ، أي إن الرابطة σ تتألف من كثافة إلكترونية تتوزع بشكل متماثل حول المحور الواصل بين نواتي الذرتين المرتبطتين.

في المثال السابق تشكلت الرابطة المشتركة من تداخل فلكين ذريتين نصف ممثلتين من نوع s، فهل تتشكل مثل هذه الرابطة من تداخل فلكين ذريتين من نوع p ؟ للإجابة عن هذا السؤال ادرس الرابطة بين الذرتين في الجزيء F_2 .

ب- **جزيء الفلور F_2** : لذرة الفلور التركيب الإلكتروني F_2 : لذرة الفلور الإلكتروني

والتركيب الإلكتروني لمستوى التكافؤ في ذرة الفلور هو : $F: 1s^2 2s^2 2p^5$

• مثل الرابطة في الجزيء F_2 باستخدام تركيب لويس.

• ما عدد الإلكترونات المنفردة في ذرة

الفلور ؟



• ما عدد الروابط المشتركة التي يمكن أن

تشكلها ذرة F ؟

• أين يوجد الإلكترون المنفرد فيها ؟

لا بد أنك توصلت إلى أن الرابطة المشتركة بين ذرتي الفلور في الجزيء F_2 ، سوف تنشأ من تداخل فلكين من نوع p من ذرتي الفلور . فعند اقتراب ذرتي الفلور من بعضهما يحدث تداخل لفلكي $2p$ نصف الممثلين من الذرتين، انظر الشكل (2-6).



رسم الشكل (2-6) : تداخل فلكي $2p$ من ذرتي الفلور رأساً لرأس :

1- لماذا تعد الرابطة المشتركة المتشكلة بين ذرتي الفلور في الجزيء F_2 من نوع σ ؟

2- بين كيف تتشكل الرابطة بين الذرتين في الجزيئين Cl_2 ، و Br_2 باستخدام طريقة

تداخل الأفلاك الذرية .

والجدول (2-2): بين طول الرابطة المشتركة وطاقتها في الجزيئين Cl_2 و Br_2 .

الجدول (2-2): طول وطاقة الرابطين ($Cl-Cl$, $Br-Br$).

طاقة الرابطة (كيلو جول / مول)	طول الرابطة (بيكو متر)	الصفة
		الرابطة
242	198	$Cl - Cl$
193	228	$Br - Br$

1- اعتماداً على التركيب الإلكتروني لكل من ذرة الكلور وذرة البروم؛ لماذا يكون

طول الرابطة $Cl - Cl$ أقل من الرابطة $Br - Br$ ؟

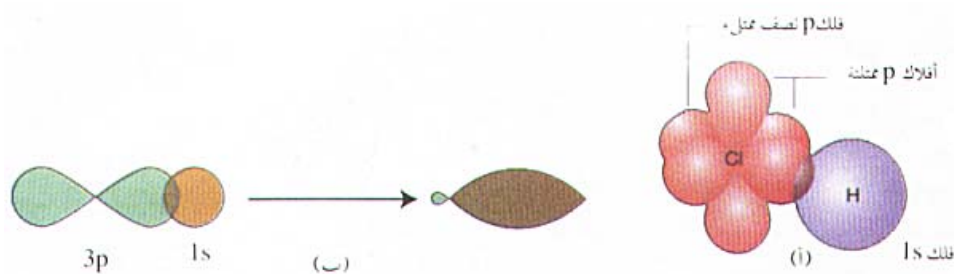
2- ما العلاقة بين طول الرابطة المشتركة وطاقاتها ؟

ج. جزئ كلوريد الهيدروجين HCl : اعتماداً على التركيب الإلكتروني لذرة

الهيدروجين والتركيب الإلكتروني للمستوى الأخير لذرة الكلور :



حدد فلك ذرة H وذرة Cl اللذان سوف يتداخلان عند تكوين الرابطة $H-Cl$. هل يتفق ما توصلت إليه مع الشكل (2-7/أ) الذي يوضح الفلكين المتداخلين عند تكوين الرابطة المشتركة $H-Cl$.



رسم الشكل (2-7/أ، ب): تداخل الفلك 1s من ذرة الهيدروجين مع فلك 3p من ذرة الكلور. صفحة 57

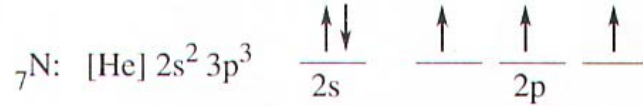
تلاحظ من الشكل (2-7/ب) الذي يبين تداخل الفلك 1s من ذرة الهيدروجين مع فلك 3p نصف الممتلئ من ذرة الكلور، إن الكثافة الإلكترونية سوف تزداد بين النواتين وتتوزع بشكل متماثل

على طول المحور الواصل بين النواتين لذلك فإن الرابطة المشتركة المتكونة بين الذرتين سوف تكون من نوع σ .

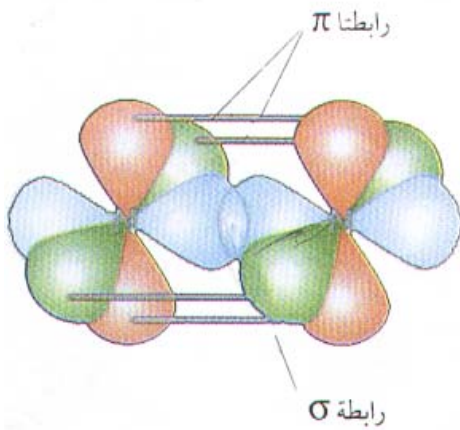


وضح بالرسم تداخل الأفلاك الذرية في جزيء HF

د- جزيء النتروجين N_2 : انظر التركيب الإلكتروني لمستوى التكافؤ لذرة النتروجين



- مثل باستخدام رموز لويس الروابط بين ذرتي النتروجين في الجزيء.
- ما عدد الروابط المشتركة بين الذرتين ؟
- ما الأفلاك المتداخلة من كلتا الذرتين عند تشكيل الروابط بينها ؟



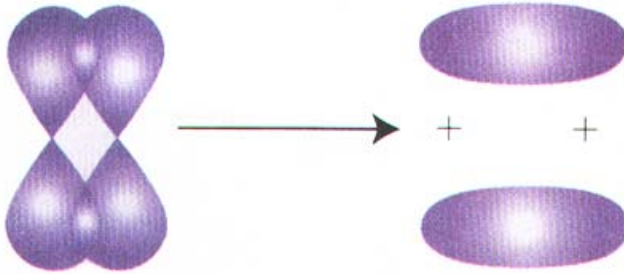
بناء على معرفتك للاتجاهات الفراغية لأفلاك المستوى الفرعي p الثلاثة (P_x, P_y, P_z) ، هل تشكل الروابط الثلاث بين ذرتي النتروجين بالطريقة نفسها ؟ انظر الشكل (8-2) الذي يمثل تداخل

رسم الشكل (8-2): تداخل أفلاك 2P الثلاثة من ذرتي النتروجين

أفلاك 2p الثلاثة من ذرتي النتروجين.

تلاحظ أن إحدى الروابط الثلاث تتشكل من تداخل

فلكي 2p من الذرتين رأساً لرأس على طول المحور الواصل بين نواتي الذرتين. انظر الشكل (6-2).



أما الرابطتان الأخريان فإنهما تتشكلان من التداخل الجانبي لفلكي 2P الآخرين من كلتا الذرتين، إذ يكون كل فلكين منهما في وضع التوازي، ويوضح

الشكل (9-2) هذا النوع

الشكل (9 - 2) : التداخل الجانبي لفلكي 2p المتوازيين .

من التداخل. وتتوزع الكثافة الإلكترونية في كلتا الرابطتين في منطقتين, لذا فإن هذا التداخل يكون أضعف من التداخل σ , وتسمى الرابطة المشتركة الناتجة من هذا النوع من التداخل بالرابطة Π (باي).



ما عدد روابط (σ) و (Π) في جزيء N_2

2- جزيئات مؤلفة من أكثر من ذرتين

أ- جزيء الماء H_2O : يتألف جزيء الماء من ثلاث ذرات

- حدد الذرة المركزية في هذا الجزيء.
- مثل باستخدام رموز لويس الروابط في هذا الجزيء
- ما عدد أزواج الإلكترونات (الرابطة وغير الرابطة) المحيطة بالذرة المركزية ؟
- ما الشكل الذي تتوقعه لهذا الجزيء ؟

بين التركيب الإلكتروني لمستوى التكافؤ لذرة الأكسجين: $O: \frac{\uparrow\downarrow}{2s} \quad \frac{\uparrow\downarrow}{2p} \quad \frac{\uparrow}{2p} \quad \frac{\uparrow}{2p}$ وجود إلكترونين منفردين في أفلاك $2p$, ومن ثم فإن

بإمكان ذرة الأكسجين الارتباط بذرتي الهيدروجين عن طريق تداخل فلكي $2p$ نصف الممتئين

كل مع فلك $1s$ من ذرة الهيدروجين كما في

الشكل (2-10). وفي كل رابطة تزداد الكثافة

الإلكترونية على طول المحور الواصل بين

النواتين. هل الرابطة المشتركة المتشكلة بين ذرة

الأكسجين وكل من ذرتي الهيدروجين من نوع Π

أم σ ؟

لكن هناك مشكلة تتعلق بالزاوية $H-O-H$ في

هذا الجزيء. فكما تعلم أن الزاوية بين أي فلكين

من أفلاك p تساوي 90° لذلك من المتوقع أن تكون الزاوية $H-O-H$ في جزيء الماء 90° إلا

أنها في الحقيقة تساوي 104.5° أن هذا الاختلاف الكبير في قمة الزاوية يؤكد أن تشكل

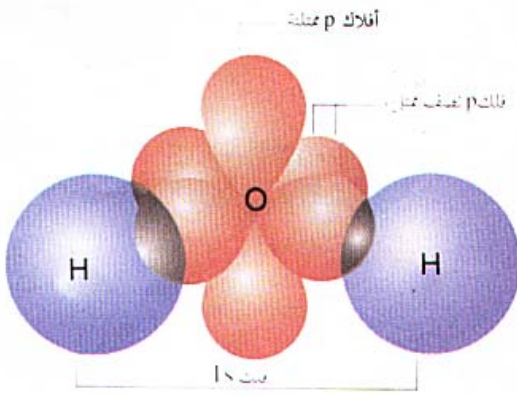
الروابط بين الذرات من خلال تدخل أفلاك الذرية البسيطة مثل أفلاك s و p لا يمكنه تفسير

بناء العديد من الجزيئات، وسوف تدرس لاحقاً في الفصل، احد التفسيرات المقبولة للزاوية الحقيقية

في جزيء الماء .

اعتماداً على نظرية رابطة التكافؤ، بين بالرسم الأفلاك المتداخلة عند تكوين الروابط في جزيء

H_2S باستخدام الأفلاك الذرية البسيطة s و p .





قارن بين رابطة Π و σ من حيث :

أ- منطقة التداخل.

ب- كيفية التداخل.

ج- القوة.

ب- جزئ الأمونيا NH_3 في هذا الجزئ ترتبط ثلاث هيدروجين بذرة النترجين

• ارسم تركيب لويس لهذا الجزئ ؟

• ما الشكل الذي تتوقعه لهذا الجزئ ؟

يشير التركيب الإلكتروني لمستوى التكافؤ لذرة

النترجين إلى وجود ثلاثة إلكترونات منفردة

في المستوى الفرعي $2p$:



ما الأفلاك المتوقع تداخلها عند تكوين الروابط في

هذا الجزئ ؟ هل يتفق ما توصلت إليه مع الشكل

(2-11) الذي يبين الأفلاك المتداخلة عند تكوين

الجزئ NH_3 ؟ هل الروابط المتشكلة بين ذرة

النترجين وكل ذرة من ذرات الهيدروجين من نوع

Π أم σ ؟

رسم الشكل (2-11): الأفلاك المتداخلة في جزئ NH_3 .

وكما في جزئ الماء فإن الزاوية $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ المتوقعة اعتماداً على تداخل الأفلاك الذرية

البسيطة s و p هي 90° ، ولكن الزاوية الحقيقية بين أي رابطتين في جزئ الأمونيا هي 107.3°

لذلك دعت الحاجة إلى تطوير نظرية رابطة التكافؤ بإدخال مفهوم جديد هو الأفلاك الذرية

المهجنة .

؟ حدد الأفلاك المتداخلة عند تكوين الروابط في الجزئين PH_3 و NF_3 .

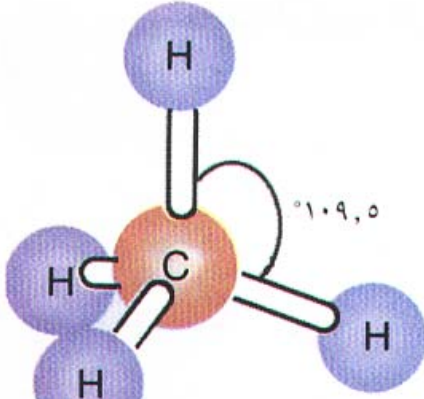
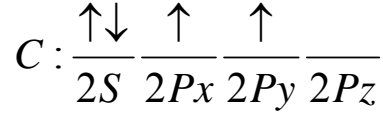
باستخدام الأفلاك الذرية البسيطة.

ثانياً

الأفلاك المهجنة وبناء الجزيئات

إن الصورة لتداخل الأفلاك الذرية نصف الممتلئة التي وصفتها نظرية رابطة التكافؤ، لا يمكنها تفسير الارتباط في جميع الجزيئات. فعلى الرغم من أنها أعطت تفسيراً مقبولاً لتكون الروابط في الجزيئات F_2 , HCl , N_2 وكذلك أعطت تفسيراً مقبولاً لعدد الروابط المتكونة في بعض الجزيئات، وإلى حد ما أعطت تفسيراً لأشكال بعض الجزيئات كجزئ الماء H_2O والأمونيا NH_3 إلا أنها لم تقدم تفسيراً مقبولاً للاختلاف الكبير في مقدار الزاوية؛ بين 90° ومقدار الزاوية الحقيقية في هذه الجزيئات (H_2O , و NH_3).

كما أن صورة تداخل أفلاك التكافؤ نصف الممتلئة، لا يمكنها تفسير عدد الروابط المتكونة في العديد من المركبات، ولا حتى تفسير أشكالها، وخاصة مركبات الكربون، لتوضيح ذلك، انظر التركيب الإلكتروني لمستوى التكافؤ لذرة الكربون :



رسم الشكل (2-12) : بناء جزئ الميثان رباعي الأوجه منتظم .

ما عدد الأفلاك نصف الممتلئة في مستوى التكافؤ لذرة الكربون ؟ بناء على إجابتك عن السؤال السابق، ما عدد الروابط المشتركة التي يمكن لذرة الكربون تكوينها ؟ وإذا اتحد الكربون مع الهيدروجين ما نوع الأفلاك التي تستخدمها ذرة الكربون في الارتباط ؟ وما الصيغة الجزيئية للمركب الناتج ؟

لا بد أنك توصلت إلى أن ذرة الكربون يمكنها تكوين رابطتين مشتركتين فقط مع ذرتي هيدروجين عن طريق تداخل فلكي $2p$ نصف الممتلئين من ذرة الكربون كل مع فلك $1s$ من ذرة الهيدروجين وتكوين CH_2 وهو غير معروف كمركب ثابت.

اعتماداً على المناقشة السابقة، أجب عما يأتي:

1- ما مقدار $H - C - H$ المتوقعة في CH_2 ؟

2 - هل اكتمل مستوى التكافؤ لذرة الكربون في CH_2 ؟

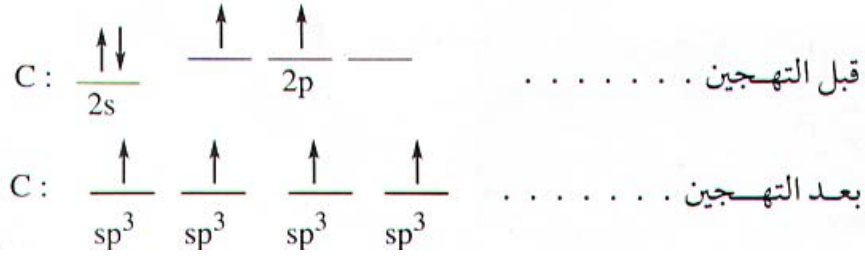
تعلمت في صفوف سابقة أن أبسط مركب ثابت يحتوي على عنصري الكربون والهيدروجين هو الميثان CH_4 , وفيه ترتبط ذرة الكربون بأربع ذرات هيدروجين بوساطة أربع روابط مشتركة متشابهة تماماً في خواصها ومرتبطة حول ذرة الكربون في شكل رباعي الأوجه منتظم والزوايا $\text{H} - \text{C} - \text{H}$ فيه تساوي 109.5° . انظر الشكل (2-12). كيف يمكن لنظرية رابطة التكافؤ تفسير ذلك؟

لحل هذه المشكلة تم افتراض أن الأفلاك التي تستخدمها ذرة الكربون لتكوين الروابط في جزئ الميثان, وتلك التي تستخدمها ذرات أخرى لتكوين روابط في جزيئات لها أشكال أكثر تعقيداً ليست أفلاكاً ذرية بسيطة. والسؤال الآن: وما نوع هذه الأفلاك؟

للإجابة عن هذا السؤال طورت نظرية التكافؤ بإدخال مفهوم جديد عليها هو مفهوم تهجين أفلاك التكافؤ الذرية لإنتاج الأفلاك المهجنة (Hybrid Atomic Orbitals) فما المقصود بمفهوم الأفلاك المهجنة؟ وكيف يمكن الاعتماد عليه في تفسير أشكال بعض الجزيئات؟

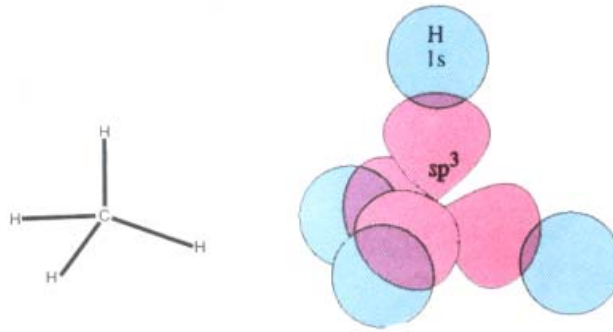
للإجابة عن الأسئلة السابقة عد إلى جزئ الميثان CH_4 , فيما أن ذرة الكربون المركزية في هذا الجزئ مرتبطة بأربع ذرات هيدروجين عن طريق أربع روابط مشتركة متشابهة في خواصها, فلا بد أنها استخدمت لذلك أربعة أفلاك ذرية متماثلة ونصف ممتلئة. ولتفسير وجود هذه الأفلاك التكافؤ لذرة الكربون (الفلك $2s$ وأفلاك المستوى الفرعي $2p$ الثلاثة) المتقاربة في طاقتها, وقد اندمجت (اختلطت) مع بعضها ونتج من ذلك أربعة أفلاك ذرية مهجنة جديدة متشابهة في الشكل والطاقة, وتختلف في الشكل والطاقة والاتجاه عن الأفلاك الذرية التي نتجت منها.

يطلق على عملية اختلاط الأنواع المختلفة (مختلفة في الشكل والطاقة والاتجاه) من الأفلاك الذرية لإنتاج أفلاك جديدة متماثلة في الشكل والطاقة ومختلفة في الاتجاه ولكنها مختلفة في الشكل والطاقة والاتجاه عن الأفلاك الذرية التي نتجت منها مفهوم التهجين. والأفلاك الجديدة الناتجة من هذه العملية تسمى الأفلاك المهجنة. والأفلاك المهجنة الناتجة من عملية التهجين الحاصلة في ذرة الكربون في جزئ الميثان تسمى الأفلاك المهجنة sp^3 إذ يدل هذا الرمز على عدد الأفلاك الذرية الداخلة في التهجين وأنواعها. فالأفلاك المهجنة sp^3 , تتشكل من اختلاط فلك واحد من نوع s مع ثلاثة أفلاك من نوع p , إذ يدل (3) على عدد أفلاك p المشتركة في عملية التهجين. وبما أن الأفلاك المهجنة sp^3 الأربعة في ذرة الكربون متساوية في طاقتها فإن الإلكترونات الأربعة في المستوى الأخير لذرة الكربون تتوزع على الأفلاك وفق قاعدة هوند على النحو الآتي:



بناء على ما سبق يمكنك استنتاج أن الروابط في جزئ الميثان نتجت من تداخل الأفلاك الأربعة المهجنة sp^3

من ذرة الكربون مع كل فلك 1s من ذرة الهيدروجين انظر الشكل (2-13 / أ) وشكل الجزئ رباعي الأوجه منتظم كما هو في الشكل (2-13 / ب) .



رسم الشكل (2-13) : أ - تداخل الأفلاك بين الذرات في جزئ الميثان . ب - الشكل الهندسي لجزئ الميثان
 أجب عن الأسئلة الآتية المتعلقة بالجزئين CF_4 , SiH_4 :

- 1- اكتب التركيب الإلكتروني للمستوى الأخير لكل من ذرة C , Si قبل التهجين وبعده.
- 2- اكتب الإلكتروني لذرتي F , H .
- 3- سم الأفلاك المشتركة الهندسي لكل من الجزئين السابقين .
- 4- ارسم الشكل الهندسي لكل من الجزئين السابقين .
- 5- بين بالرسم التداخل بين الأفلاك المشتركة في تكوين الروابط بين الذرات في كلا الجزئين .

ثالثاً

حالات أخرى من التهجين

إضافة إلى الأفلاك المهجنة sp^3 ، التي نتجت من اختلاط (مزج) فلك واحد من نوع s مع ثلاثة أفلاك من نوع p، هناك حالات تهجين أخرى تستخدمها الذرات عند تكوين الروابط المشتركة. وهي ملخصة في الجدول (2-3). وسوف نتعرف لاحقاً، جزيئات تستخدم فيها مثل هذه الأفلاك المهجنة.

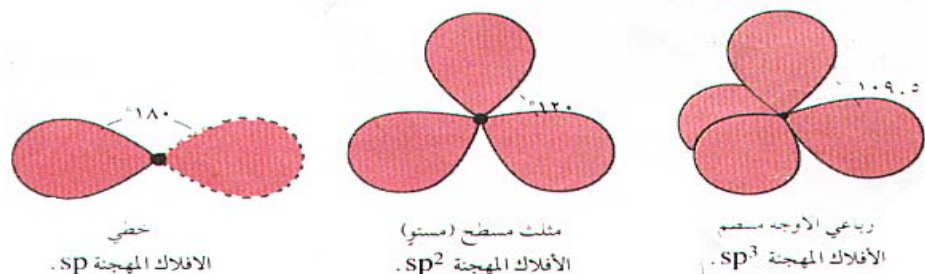
الجدول (2-3): حالات التهجين التي تستخدمها الذرات عند تكوين الروابط المشتركة.

الاتجاه الفراغي للأفلاك	عدد الأفلاك المهجنة	الأفلاك المهجنة
خطي مستقيم .	2	sp
مثلث متساوي الأضلاع (مثلث مسطح)	3	sp^2
رباعي الأوجه منتظم .	4	sp^3

؟ اعتماداً على الجدول (2-3)، حدد أنواع الأفلاك المختلفة عند تكوين الأفلاك المهجنة sp و sp^2 و

sp^3

عرفت سابقاً أن الأفلاك المهجنة تتجه في الفراغ بحيث يكون التناظر بين إلكتروناتها أقل ما يمكن وببين الشكل (2-14) الأشكال والاتجاهات الفراغية للأفلاك المهجنة sp و sp^2 و sp^3 ، وقد تم حذف الجزء الأصغر من الفلك المهجن .

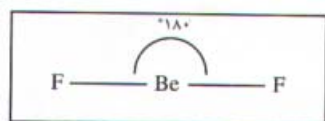


رسم الشكل (2-14): اتجاهات الأفلاك المهجنة

تلاحظ من الشكل (2-14) أنه كلما ازداد عدد الأفلاك المهجنة قلت الزاوية بينها وإليك الآن أمثلة أخرى لجزيئات تستخدم الذرة المركزية فيها أفلاكاً مهجنة.

1- **جزئ فلوريد البريليوم BeF_2** : على الرغم من أن البريليوم عنصر لا فلزي، فإن المركب فلوريد البريليوم BeF_2 يعد مركباً جزيئياً وليس أيونياً. لقد وجد

أن لهذا الجزئ شكلاً خطياً مستقيماً ترتبط فيه ذرة البريليوم



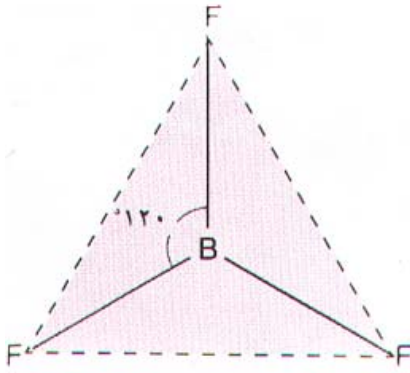
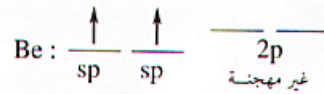
الشكل (1-40): شكل جزئ BeF_2

بذرتي الفلور برابطتين مشتركتين متشابهتين تماماً، كما في الشكل (2-15) فكيف يمكن تفسير شكل هذا الجزيء وعدد الروابط المتكونة فيه ؟
رسم الشكل (2-15): شكل جزيء BeF_2

إن التركيب الإلكتروني لمستوى التكافؤ في ذرة البريليوم المركزية هو :



وحتى تتمكن ذرة البريليوم من الارتباط بذرتي الفلور لا بد من استخدام فلكين نصف ممتلئين ومتشابهين، ويمكن تفسير وجودهما باستخدام فكرة التهجين، إذ تحدث عملية تهجين لفلك $2s$ مع احد أفلاك $2p$ لينتج فلكان مهجنان من نوع sp يكونان نصف ممتلئين كالآتي:



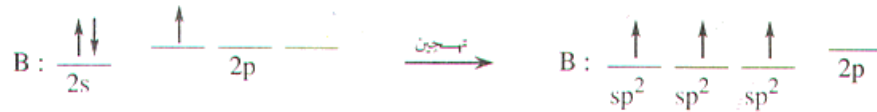
2- جزيء ثلاثي فلوريد البورون BF_3

وجد أن لهذا الجزيء شكل مثلث متساوي الأضلاع (مثلث مسطح)، وكل من زواياه الثلاث تساوي 120° ، انظر الشكل (2-16). وفيه ترتبط ذرة البورون المركزية بثلاث ذرات فلور بروابط مشتركة متكافئة، مما يعني أن ذرة البورون استخدمت ثلاثة أفلاك متماثلة شكلاً وطاقة.

رسم الشكل (2-16): شكل جزيء BF_3

مثلث متساوي الأضلاع (مثلث الأضلاع).

هل تتفق الاتجاهات الفراغية للروابط في هذا الجزيء مع الاتجاهات الفراغية للأفلاك المهجنة sp^2 ؟ كيف يمكن تفسير وجود هذه الأفلاك المهجنة ؟
فيما يأتي التركيب الإلكتروني التكافؤ لذرة البورون قبل وبعد التهجين :



ما الأفلاك المشتركة في عملية التهجين لذرة البورون ؟ حدد الأفلاك المتداخلة عند تكوين الروابط بين ذرة البورون وكل من ذرات الفلور الثلاث ؟



رابعاً

جزيئات تملك أزواجاً من الإلكترونات غير الرابطة

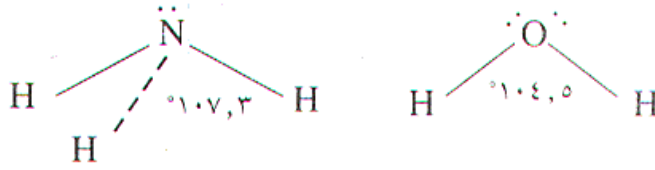
فيما سبق توصلت

إلى الشكل المنحني (الزاوي)

(لجزئ الماء والشكل

الهرمي الثلاثي لجزئ

الامونيا باستخدام أفلاك



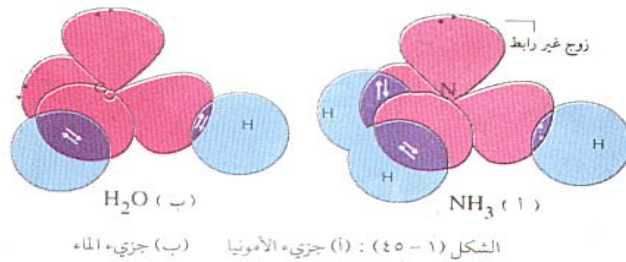
2p نصف الممتلئة لذرتي الأوكسجين والنتروجين على الترتيب في تكوين الروابط مع ذرات الهيدروجين. ولكنك تجد أن الزاوية المتوقعة بين الروابط في هذين الجزيئين سوف تكون 90°. إلا أنها في الواقع 104.5° في جزئ الماء و107.3°. في جزئ الأمونيا، انظر الشكل (2-17). لذلك لا بد من استخدام نظرية بديلة لتكوين الروابط في هذين الجزيئين وذلك باستخدام فكرة الأفلاك المهجنة.

رسم الشكل (2-17) : شكل جزئ الماء وشكل جزئ الامونيا

؟ ما نوع الأفلاك المهجنة التي تتخذ اتجاهها فراغياً بحيث يكون مقدار الزاوية بينها يقارب مقدار الزاوية الحقيقية بين الروابط في جزئ الماء وجزئ الأمونيا ؟

لتفسير شكلي الجزيئين H_2O و NH_3 والزاويا بين روابطهما، تم افتراض أن الذرة المركزية في الجزئ H_2O والجزئ NH_3 استخدمت افلاكاً مهجنة من نوع sp^3 في تكوين الروابط مع ذرات الهيدروجين.

ارسم التركيب الإلكتروني لمستوى التكافؤ لذرتي الأوكسجين والنتروجين قبل عملية التهجين وبعدها. ثم حدد عدد الإلكترونات المنفردة في الأفلاك المهجنة { في كل منهما. بين أي الأفلاك الأربعة المهجنة في كل من الأوكسجين والنتروجين هي المستخدمة عند تكوين الروابط



في جزئ الماء وجزئ

الأمونيا ؟ بعد إجابتك عن

الأسئلة السابقة هل يتفق ما

توصلت إليه مع الشكل (2-18

/ أ ، و ب) ؟

الشكل (2-18) : (أ) جزئ الأمونيا (ب) جزئ الماء

تلاحظ من الشكل أن فلكين فقط من الأفلاك المهجنة sp^3 قد استخدمت في تكوين الروابط في جزئ الماء، بينما الفلكان الآخران يملكان زوجين من الإلكترونات غير الرابطة، وفي حالة الأمونيا تلاحظ أن ثلاثة أفلاك فقط من الأفلاك المهجنة sp^3 قد استخدمت في تكوين الروابط، ويحتوي الفلك المهجن الرابع زوجاً من الإلكترونات غير الرابطة. بناء على ذلك فإنه من المتوقع

أن تكون كل من الزاوية $H - O - H$ في جزيء الماء والزاوية $H - N - H$ في جزيء الأمونيا تساوي 109.5° . ولكن الزاوية الحقيقية بين الروابط في هذين الجزيئين كما تعلم أقل من ذلك بقليل (104.5° و 107.5° على الترتيب) فما تفسير هذا الاختلاف في الزاوية ؟ إن تفسير ذلك راجع لوجود أزواج من الإلكترونات غير الرابطة، انظر الشكل (2-18)، لأن الأزواج غير الرابطة تخضع لجذب نواة واحدة، بينما الأزواج الرابطة تخضع لجذب نواتين. لذا فإن تنافر أزواج الإلكترونات غير الرابطة مع الأزواج الرابطة مع الأزواج الرابطة يقلل من قيمة الزاوية بين الأزواج الرابطة.

أزواج الإلكترونات غير الرابطة : هي الأزواج الإلكترونية الموجودة في مستوى الطاقة الأخير للذرة المركزية في الجزيء ولم تدخل في روابط مع ذرات أخرى .

1- اعتماداً على المناقشة السابقة، كيف تفسر أن الانخفاض في مقدار الزاوية في

جزيء الماء يقارب ضعفي انخفاض مقدار الزاوية في جزيء الأمونيا ؟

2- استخدمت الذرة المركزية في كل من الجزيئات: CH_4 و H_2O ، و

NH_3 أفلاكاً مهجنة من نوع sp^3 في الارتباط مع الذرات الأخرى، ومع ذلك فإن لكل

جزيء منها شكلاً مختلفاً عن الآخر. بين في أي من الحالات التي تستخدم فيها الذرة

المركزية مهجنة من نوع، كون شكل الجزيء:

أ - رباعي الأوجه منتظم. ب- هرمي ثلاثي. ج- منحنى



لديك الجزيئان F_2O ، PF_3 قارن بينهما من حيث:

1. نوع التهجين الذي تستخدمه الذرة في كل منها.

2. اسم الشكل البنائي مع الرسم

3. مقدار الزاوية بين الروابط.

4. نوع الافلاك المكونة للروابط في كل منهما

5. عدد أزواج الإلكترونات غير الرابطة.

خامساً

الكهرسلبية وقطبية الروابط

تعرف الكهرسلبية بأنها قدرة الذرات على جذب إلكترونات الروابط الموجودة بينها. و تتغير

قيم الكهرسلبية لذرات العناصر كما هو مبين في الجدول (2-19).

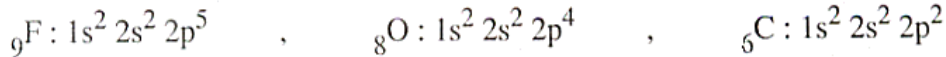
H 2.1																	B 2.0	C 2.5	N 3.1	O 3.5	F 4.1	
Li 1.0	Be 1.5															Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 2.9		
Na 1.0	Mg 1.3																					
K 0.9	Ca 1.1	Sc 1.2	Ti 1.3	V 1.5	Cr 1.6	Mn 1.6	Fe 1.7	Co 1.7	Ni 1.8	Cu 1.8	Zn 1.7	Ga 1.8	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.4	Br 2.8						
Rb 0.9	Sr 1.0	Y 1.1	Zr 1.2	Nb 1.3	Mo 1.3	Tc 1.4	Ru 1.4	Rh 1.5	Pd 1.4	Ag 1.4	Cd 1.5	In 1.5	Sn 1.7	Sb 1.8	Te 2.0	I 2.2						
Cs 0.9	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.2	Ta 1.4	W 1.4	Re 1.5	Os 1.5	Ir 1.6	Pt 1.5	Au 1.4	Hg 1.5	Tl 1.5	Pb 1.6	Bi 1.7	Po 1.8	At 2.0						
Fr 0.9	Ra 0.9	Ac 1.0																				

رسم الشكل (2-19): قيم الكهرسلبية لمعظم عناصر الجدول الدوري.

مستعينا بالشكل (2-19) أجب عما يأتي :

- أي الذرات لها أكبر كهرسلبية ؟ وأيها لها أقل كهرسلبية ؟
 - كيف تتغير قيم الكهرسلبية لذرات العناصر بازدياد العدد الذري في الدورة الواحدة ؟ وفي المجموعة الواحدة ؟
 - لماذا لم يشتمل الجدول على قيم الكهرسلبية للعناصر النبيلة ؟
- والسؤال الآن: لماذا تختلف الذرات في الكهرسلبية ؟ ولماذا تتغير قيم الكهرسلبية لذرات العناصر في الجدول وري بالشكل الذي لاحظته ؟

للإجابة عن هذه الأسئلة، انظر التركيب الإلكتروني للذرات الآتية:



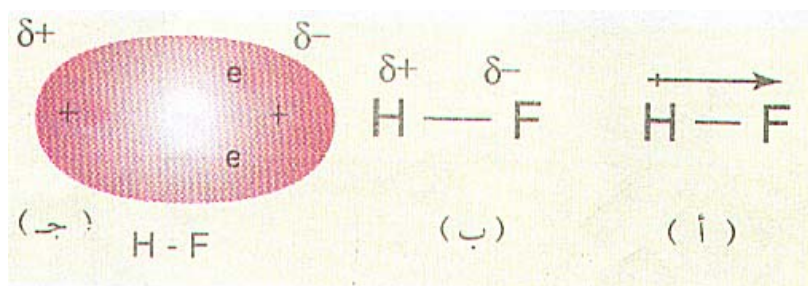
مستفيداً مما تعلمته في الفصل الثاني من هذه الوحدة، حدد من بينها الذرة التي لها أكبر شحنة نووية فعالة، والذرة التي لها أقل حجم ذري. بناء على إجابتك عن الأسئلة السابقة، حدد الذرة التي تكون أكثر قدرة على جذب زوج الإلكترونات عندما تشكل رابطة كيميائية مشتركة ؟

لا شك أنك توصلت إلى أن ذرة الفلور هي الأقدر على ذلك، أي أن لها أكثر كهرسلبية، فالذرات التي لها أكبر شحنة نووية فعالة وأقل حجم ذري تكون أكثر كهرسلبية. وبشكل عام تزداد قيم الكهرسلبية للعناصر عند الانتقال من اليسار إلى اليمين عبر الدورة بسبب زيادة شحنة النواة الفعالة، بينما تقل قيم الكهرسلبية عند الانتقال من أعلى إلى أسفل في عناصر المجموعة الواحدة بسبب زيادة عدد الكم الرئيسي .

؟ فسر ما يأتي: الكبريت أكثر كهرسلبية من السليكون بينما الأكسجين

أكثر كهرسلبية من الكبريت

أن الرابطة المشتركة القطبية تربط بين ذرتين مختلفتين في الكهرسلبية، إذ ينزاح زوج الإلكترونات نحو الذرة الأكثر كهرسلبية فتزداد الكثافة الإلكترونية حولها وتكتسب شحنة جزئية سالبة δ^- بينما تعاني الذرة الأخرى من نقص في الكثافة الإلكترونية، وتكتسب شحنة جزئية موجبة δ^+ ويعبر عن ذلك في الجزيء HF كما في الشكل (20-2).

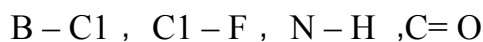


رسم الشكل (20-2): تمثيلات للقطبية في جزيء HF

؟ لماذا يعبر عن قطبية الرابطة بشحنات جزئية ؟

وعادة ما تمثل قطبية الرابطة بسهم اتجاه رأسه باتجاه الذرة الأكثر كهرسلبية . كما في الشكل (20-2 / أ) وتعتمد قطبية الرابطة على مقدار الفرق في الكهرسلبية بين الذرتين المرتبطتين , إذ تزداد القطبية بازدياد الفرق .

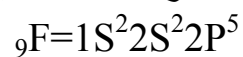
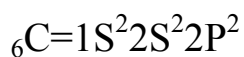
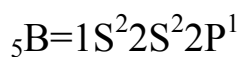
؟ اعتماداً على الشكل (19-1), مثل قطبية الروابط الآتية بسهم وبين الرابطة الأكثر قطبية:



مثال: ايهما اكثر قطبية اربطة B-F ام C-F.

الجواب:

نرتب الذرات حسب الكهروسلبية.



حسب البكهروسلبية: $B < C < F$

الفرق في الكهروسلبية: $C-F < B-F$

لذلك تكون قطبية الرابطة $C-F < B-F$

أسئلة الفصل

- 1- كم ذرة هيدروجين يتوقع ارتباطها مع كل من ذرات العناصر الآتية: Ge, Br, Si, P
- 2- كم زوجاً من الإلكترونات غير الرابطة يوجد في كل مركب من المركبات الآتية:
 HCl, H_2O, NH_3
- 3- وضح المقصود بما يأتي:
(أ) الرابطة القطبية. (ب) الكهرسلبية. (ج) تهجين الأفلاك
- 4- كلوريد القصدير (IV) $SnCl_4$ سائل منطائر يتألف من جزيئات منفردة من $SnCl_4$.
سم الأفلاك المشتركة في تكوين الروابط في هذا الجزيء . ارسم الشكل الهندسي للجزيء .

- 5- حدد الرابطة الأكثر قطبية في ككل زوج مما يأتي ، مستعيناً بالشكل (2-19) :
- (أ) C - H , N - H (ب) C - F , C - O (ج) Si - Cl , O - Cl (د) Si - F , Si - H (هـ) B - O , C - O

6- الزاوية H - A s - H في الجزيء AsH₃ تقارب 90 ° وكذلك الزاوية H-Se-H في الجزيء H₂Se اعتماداً على هذه المعلومات فسر الروابط المتكونة في جزيء كل منهما باستعمال نظرية رابطة التكافؤ ؟

7- باعتماد التهجين sp³ لذرة الأكسجين ، وضح الترابط الحاصل بين ذرتي الفلور والأكسجين لتشكيل زاوية F-O-F وقدرها 103.2 ° ؟

8- (أ) ما المبررات لاقتراح تهجين sp³ لذرة الكربون في جزيء الميثان (ب) ما المبررات لاقتراح تهجين sp³ لذرتي الأكسجين والنيتروجين عند تكوينها H₂O ، و NH₃ على الترتيب .

9- إذا علمت أن شكل الجزيء BF₃ مثلث مسطح ، والجزيء BeH₂ خطي . قارن بين الجزيئين المذكورين من حيث :

- أ - نوع التهجين الذي تستخدمه الذرة المركزية .
ب- مقدار الزاوية بين الروابط .
ج- قطبية الروابط .

10- قارن بين الجزيئين BCl₃ ، و Cl₂O من حيث :

- أ- نوع التهجين الذي تستخدمه الذرة المركزية .
ب- الشكل الهندسي .
ج - قطبية الروابط .
د- امتلاك الذرة المركزية لأزواج من الإلكترونات غير الرابطة .

الفصل الثالث

قوى التجاذب بين الجزيئات

درست سابقاً الروابط الكيميائية الناتجة من تداخل الأفلاك الذرية البسيطة والمهجنة؛ فمثلاً يوجد في جزيء الماء رابطتان مشتركتان قطبيتان تؤثران في تفاعل الماء مع المواد الأخرى، وتوجد أيضاً قوى تجاذب بين جزيئات الماء تؤثر في حالته (جليد، سائل، بخار) فالتركيب الكيميائي للجليد والماء السائل وبخار الماء هو نفسه H₂O؛ أي أن الروابط الكيميائية

نفسها في الحالات الثلاث، ويوجد اختلاف في قوى التجاذب بين الجزيئات، ويوضح الجدول (4-2) تفاوت طاقة هذين النوعين من القوى (قوى الروابط الكيميائية وقوى الترابط) (التجاذب) بين الجزيئات).

الجدول (4-2) : الطاقة التقريبية لقوى الروابط الكيميائية وقوى التجاذب بين الجزيئات .

الطاقة التقريبية (كيلو جول / مول)	نوع القوى
1, 10-0	- قوى التجاذب بين الجزيئات غير القطبية أو قوى التجاذب الضعيفة بين الجزيئات القطبية.
40-10	- قوى التجاذب القوية بين الجزيئات القطبية (الترابط الهيدروجيني).
1000-100	- قوى الروابط الكيميائية (تساهمية أو أيونية).

ونظراً لأثر قطبية الجزيئات في قوى التجاذب بينها، لا بد من التعرف متى يكون الجزيء قطبياً؟ درست سابقاً قطبية الجزيئات، وأنه يمكن تقسيم الجزيئات إلى قسمين: جزيئات ثنائية الذرات وأخرى متعددة الذرات. ومن أمثلة النوع الأول جزيئات F_2 , HF , H_2 .

دقق في هذه الجزيئات وأجب عما يأتي:

- أيهما أعلى كهرسلبية ذرة H أم ذرة F ؟
 - أي هذه الجزيئات يحتوي على رابطة قطبية؟ وأيها جزيء قطبي ؟
- لعلك استنتجت أن الشرط الوحيد الواجب توافره في الجزيئات القطبية ثنائية الذرة هو وجود فرق في الكهرسلبية بين ذرتي الجزيء، بمعنى أن تكون الرابطة في الجزيء قطبية.

؟ استخدام قيم الكهرسلبية الشكل (1-19) لبيان قطبية أو عدم قطبية الجزيئات الآتية:



ولكن هل قطبية الرابطة شرط كاف في حالة الجزيئات متعددة الذرات ؟
فمثلاً يحتوي الجزيئات H_2O و BeF_2 على روابط قطبية ولكن BeF_2 غير قطبي بينما جزيء H_2O قطبي، فما سبب ذلك ؟

لا بد أنك تذكر أن تحديد قطبية الجزيئات متعددة الذرات يتطلب معرفة قطبية الرابطة والشكل الهندسي للجزيء؛ فمثلاً يحتوي جزيء BeF_2 على رابطتي $Be - F$ قطبيتين لك منها عزم قطبي مماثل تماماً ومعاكس للأخرى، ولذا تكون محصلة العزوم القطبية للروابط صفراً ولذا

فالجزيء BeF_2 غير قطبي، وبالمثل يحتوي جزيء H_2O على رابطتي $\text{O}-\text{H}$ قطبيتين إلا أن محصلة العزوم القطبية لها أكبر من الصفر، ولذا فالجزيء H_2O قطبي.



تستنتج مما سبق أن لتوجه روابط الجزيء في الفراغ أي شكله الهندسي أثر في قطبية الجزيء .

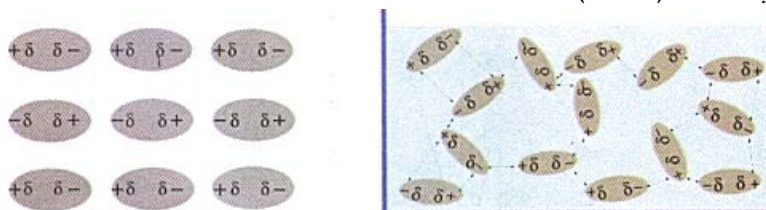
اي الجزيئات التالية قطبي و ايها غير قطبي: BeF_2 , OF_2 , BCl_3 , CH_3F , CH_4 , CO_2 , P_4 , S_8 , CH_3CH_3 , NF_3



والسؤال الآن ، ما أنواع قوى التجاذب بين الجزيئات ؟

1- قوى التجاذب بين الجزيئات ثنائية القطب (Dipole-Dipole Attractive Forces)

أن للجزيء القطبي قطبان؛ أحدهما يحمل شحنة جزيئية موجبة ($\delta+$) ويحمل الآخر شحنة جزيئية سالبة ($\delta-$). ويمكن تمثيل الجزيء القطبي بشكل بيضوي يوضح عليه القطبان الموجب والسالب كما في الشكل (21-2).



رسم الشكل: (21-2): (أ) الترتيب العشوائي لجزيئات ثنائية القطب في الحالة السائلة.
(ب) تمثيل لترتيب جزيئات قطبية في الحالة الصلبة البلورية.

دقق في الشكل السابق وأجب عما يأتي :

- ماذا يحدث بين الأقطاب متعاكسة الشحنة ؟
- لماذا تكون الجزيئات القطبية في الحالة الصلبة مرتبة بشكل منتظم ؟
- هل تتوقع أن تكون الجزيئات القطبية في الحالة الغازية مرتبة ؟
- هل يرفع التجاذب من طاقة الجزيئات أم يقلل منها ؟

بإجابتك عن الأسئلة السابقة ومعرفتك أن الجزيئات تميل بشكل ذاتي لتقليل طاقتها تستنتج أنها في الحالة السائلة والصلبة سوف تتجاذب لكي تقلل من طاقتها. وقد تتساءل ما الترتيب الأعلى ثباتاً (الأقل طاقة) للجزيئات القطبية في الحالة الصلبة ؟ والجواب أنها تتخذ ترتيباً منتظماً كما في الشكل (21-2 / ب) .

إن وجود قطبان للجزيء القطبي أحدهما موجب والآخر سالب يؤدي إلى حدوث التجاذب فيما بين الأقطاب المختلفة، وكما تعلم فإن جزيء كلوريد الهيدروجين قطبي وإنه يكون غازاً عند درجة حرارة الغرفة؛ وعند تبريده إلى (-85) س يتحول إلى سائل وعند هذه الدرجة المنخفضة تتباطأ حركة جزيئات HCl؛ وتعمل قوى التجاذب بينها على ترابطهما وتحويلها إلى الحالة السائلة.

ما هي العوامل التي تعتمد عليها قطبية الجزيء؟

1. الكتلة المولية و العلاقو طردية.

مثال: قارن بين SO_2 , PH_3 من حيث درجة الغليان و الحالة السائلة.

الجواب: كلاهما قطبي و لكن SO_2 اكثر قطبية من PH_3 لان الكتلة المولية له اكبر لذلك

تكون درجة الغليان $PH_3 < SO_2$

2. يلعب زوج الالكترونات غير الرابطة دوراً في تحديد قطبية الجزيء كالتالي:

(أ) إذا كانت محصلة الروابط القطبية باتجاه ازواج الالكترونات غير الرابطة فانها تزيد من قطبية

الجزيء.

(ب) إذا كانت محصلة الروابط القطبية بعكس ازواج الالكترونات غير الرابطة فانها تقلل من

قطبية الجزيء.



ايهما اكثر قطبية NH_3 ام NF_3 .

2- الترابط الهيدروجيني (Hydrogen Bonding)

لمعرفة هذا النوع من قوى التجاذب وتمييزه عن قوى التجاذب ثنائي القطب العادي قارن أثر

قطبية الجزيئات القطبيين CH_3OH و CH_3F في خواصهما الفيزيائية المبينة في الجدول (2-)

(5).

صيغة الجزيء	الشكل الهندسي	الكتلة المولية (غ/مول)	العزم القطبي (ديباي)	درجة الغليان (س°)
CH_3F		34	1,81	78-
CH_3OH		32	1,70	65

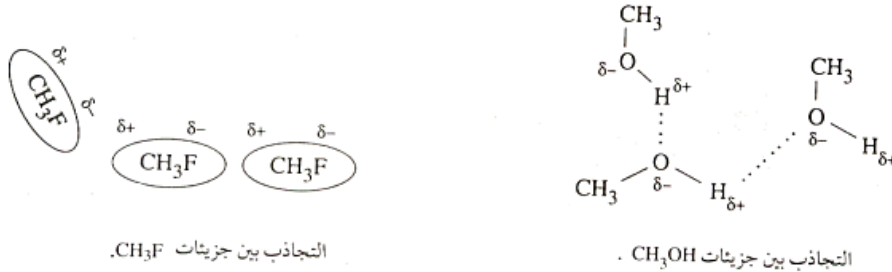
دقق في الجدول (2-5) وأجب عما يأتي :

- ما أوجه التشابه بين CH_3OH و CH_3F ، وما أوجه الاختلاف بينها ؟

- ما سبب الفرق الكبير بين درجتي غليانها مع أنهما متماثلان تقريباً في عزمهما القطبي وفي كتلتها المولية ؟

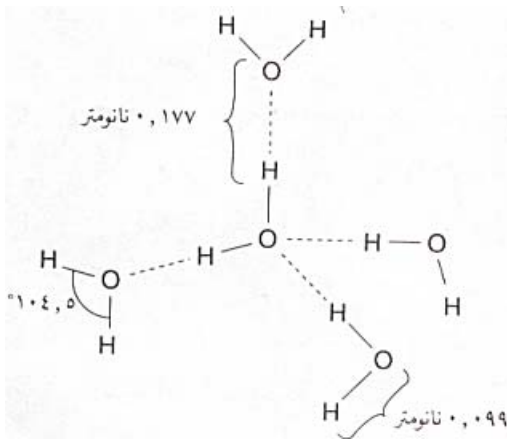
تعد درجة الغليان مؤشراً دقيقاً لقوى التجاذب بين الجزيئات في الحالة السائلة، فعند درجة الغليان ترتفع الطاقة الحركية لبعض الجزيئات، وتصبح قوى التجاذب بينها غير كافية لبقائها مترابطة في الحالة السائلة ومن ثم فإنها تنتقل إلى الحالة الغازية، إذ تكون قوى التجاذب بينها شبه معدومة، وكلما ازدادت قوى الترابط بين الجزيئات ارتفعت درجة غليان السائل. بناء على درجتي غليان CH_3F و CH_3OH في أي منهما نتوقع أن تكون قوى التجاذب أعلى ؟

لتوضيح الاختلاف بين قوى التجاذب في هذين المركبين دقق في كيفية تجاذب جزيئتهما:



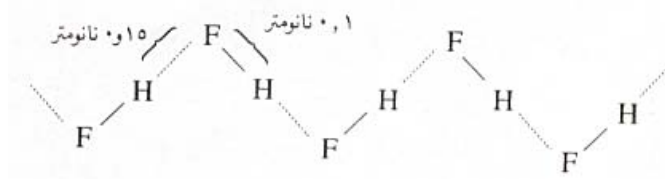
في أي منهما تشترك ذرة الهيدروجين بشكل مباشر في الترابط بين الجزيئات ؟

- هل ترابط ذرة الهيدروجين في أحد جزيئات CH_3OH مع ذرة الأكسجين في جزيء آخر يختلف في قوته عن الترابط بين جزيئات CH_3F ؟ ما سبب ذلك ؟



يتكون بين بعض الجزيئات القطبية قوى تجاذب قوية نسبياً تشترك فيها ذرة الهيدروجين (كما في جزيء CH_3OH). ولتمييز هذا النوع عن الترابط ثنائي القطب العادي سمي الترابط الهيدروجيني. ولتتعرف على الترابط الهيدروجيني

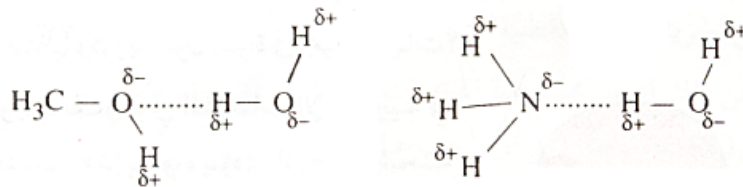
بشكل أفضل تأمل الشكل (2-22) الذي يبين الترابط الهيدروجيني بين جزيئات الماء، والشكل (2-23) الذي يبين الترابط الهيدروجيني بين جزيئات HF .



رسم الشكل (2-23): الترابط الهيدروجيني بين جزيئات HF

بناء على ما سبق , يمكنك استنتاج الآتي :

يحدث الترابط الهيدروجيني بين الجزيئات التي تحتوي على ذرة هيدروجين مرتبطة برابطة مشتركة مع إحدى الذرات صغيرة الحجم, وذات كهربية عالية مثل ذرات N, O, F ولعلك تتساءل؛ هل يمكن أن ينشأ ترابط هيدروجيني بين جزيئين مختلفين في تركيبها الكيميائي ؟ يوضح الرسم الآتي الترابط الهيدروجيني بين جزيء ماء وجزيء أمونيا, وآخر بين جزيء ماء وجزيء ميثانول.



اعتمادا على قوى الترابط الهيدروجيني:



أ) أيهما أقوى الترابط الهيدروجيني في HF أم H₂O

ب) أيها أقوى الترابط الهيدروجيني في NH₃ أم HF

رتب الجزيئات التالية تصاعدياً حسب درجة الغليان:



HF, HCl, HBr, HI

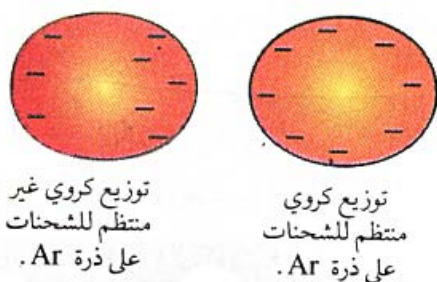
3- قوى لندن (London Forces)

تعرفت سابقاً أن لقوى التجاذب بين الجزيئات أثراً في خصائصها, بناء على ذلك أكمل

الجدول الآتي:

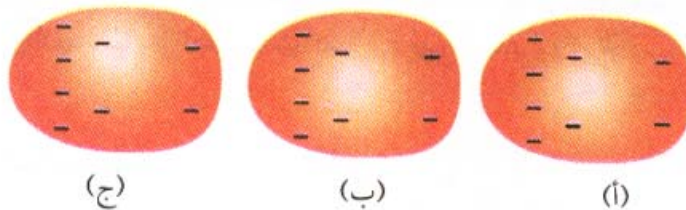
الحالة الفيزيائية في الظروف العادية	هل الجزيء قطبي ؟	الشكل الهندسي	صيغة الجزيء
			I ₂
			CCl ₄
			BF ₃

مع أن الجزيئات الثلاثة في الجدول السابق غير قطبية إلا أن اليود يوجد في الظروف العادية صلباً، CCl_4 سائلاً، و BF_3 في الحالة الغازية. إن وجود مركبات غير قطبية في الحالة السائلة أو الصلبة يتطلب وجود قوى تجاذب تحافظ على بقائها سائلة أو صلبة، وألا فإنها سوف تتحول إلى جزيئات في الحالة الغازية. فما هذه القوى؟ وكيف تتكون؟ فذرات الأرجون (Ar) على سبيل المثال - عندما يكون في الحالة السائلة - تكون غير قطبية. والتجاذب بينها ليس من النوع الذي درسته سابقاً. ولكن وجود إلكترونات تتحرك باستمرار في أفلاك حول نواة ذرة الأرجون يعني أن هناك توزيعاً منتظماً لشحنات سالبة حول النواة الموجبة، ولكن هل يحافظ هذا التوزيع على بقائه منتظماً وكروياً حول النواة في جميع الأوقات؟



إن إمكانية وجود تفاوت في الشحنات الإلكترونية في وقت ما يمكن الحدوث وهذا بدوره يؤدي إلى ظهور شحنة جزئية سالبة وأخرى جزئية موجبة على طرفي الذرة وتصبح الذرة قطبية. دقق في ذرة الأرجون اليسرى. أيهما أكثر سلبية؟ طرفها الأيمن أم الأيسر؟

في الحقيقة يمكن اعتبار ذرة الأرجون اليسرى ذرة ثنائية القطب لوجود قطب سالب في طرف وقطب موجب في الطرف الآخر مقارنة بذرة الأرجون اليمنى، إلا أن ثنائي القطب هذا يختلف عنه في جزيء HCl ذي ثنائي القطب الدائم. إن العمر الزمني لثنائي القطب المتكون على ذرة الأرجون قصير جداً، فيظهر للحظة قصيرة من الزمن، ويختفي بعدها، وقد يظهر مرة أخرى وتكون فيه أماكن الأقطاب قد تغيرت نتيجة لحركة الإلكترونات. ويسمى هذا النوع ثنائي القطب اللحظي (Instantaneous Dipole)، ويؤثر ثنائي القطب اللحظي في الذرات المجاورة بسبب تأثيره على حركة الإلكترونات فيها، ويبين الشكل (24-2) توضيحاً لذلك.



رسم الشكل (24-2) : ثنائي القطب اللحظي وتأثيره في الذرات المجاورة .

؟ أعط أمثلة لعناصر تتكون بين ذراتها قوى لندن .

تعرفت كيفية تكون ثنائي القطب اللحظي في الذرات ، فهل يتكون بالطريقة نفسها في الجزيئات؟ وهل يقتصر حدوثه على الجزيئات غير القطبية؟

للإجابة عن ذلك ادرس مجموعة المركبات الجزيئية الآتية : الميثان (CH₄) , وثلاثي كلوروميثان

(الكلوروفورم) , (CHCl₃) والماء (H₂O) وأجب عما يأتي:

- هل جميع هذه الجزيئات غير قطبية ؟
 - هل تحتوي هذه الجزيئات على الكترونات تتحرك باستمرار ؟
 - هل التوزيع الإلكتروني حول هذه الجزيئات منتظم ومتماثل في جميع الأوقات؟
- يتبين لك من الإجابة عن الأسئلة السابقة أن قوى لندن تتكون بين جميع أنواع الجزيئات سواء أكانت قطبية أم غير قطبية , ولكن تكتسب قوى لندن أهمية خاصة في حالة الجزيئات غير القطبية (أو الذرات المتعادلة) لأنها قوى التجاذب الوحيدة العاملة بينها , ولكن هل هذه القوى ثابتة في جميع الجزيئات مهما اختلفت كتلتها أو شكلها ؟

للإجابة عن هذا السؤال أكمل الجدول الآتي وأجب عن الأسئلة التي تليه .

صيغة الجزيء	الكتلة المولية (غ / مول)	درجة الغليان (س)	قوى الترابط
F ₂	38,0	188-	
Cl ₂	70,9	34,6-	
Br ₂	159,8	59	

- رتب الجزيئات الواردة في الجدول السابق حسب :
 - 1- تزايد الكتلة المولية .
 - 2- تزايد الحجم الجزيئي .
 - 3- تزايد درجة الغليان
 وبما أنه يمكن اعتبار درجة الغليان مقياساً لقوى التجاذب بين الجزيئات , فإنه يمكن ترتيب الجزيئات حسب زيادة قوى التجاذب بينها كالاتي :

$$F_2 < Cl_2 < Br_2$$
 وهذا الترتيب ينسجم وترتيب الجزيئات حسب تزايد كتلتها المولية (أو حجمها الجزيئية) .

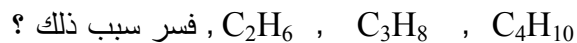
أسئلة الفصل

1- بين أنواع قوى الترابط الرئيسية (ثنائي القطب , ترابط هيدروجيني, قوى لندن) المتوقعة بين جزيئات المركبات الآتية في الحالة السائلة :



2- جزيء CO غير قطبي بينما جزيء SO₂ قطبي فسر سبب ذلك ؟

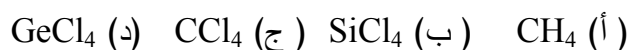
3- رتب المركبات الآتية حسب زيادة قوى الترابط بين جزيئاتها في الحالة السائلة :



4- اذكر جميع أنواع قوى الترابط , في المواد الآتية :

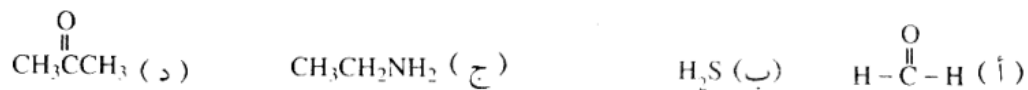


5- أي المركبات الآتية تكون قوى لندن بين جزيئاته أكبر ما يمكن ؟



6- أي الجزيئات الآتية قطبي ؟

(أ) BeH_2 (ب) OF_2 (ج) F_2 (د) BF_3
7- أي المركبات الآتية يوجد بين جزيئات ترابط هيدروجيني ؟



8- المركبان: $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ و $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ متساويان تقريباً في كتلتيهما المولية , ولكن درجة غليان المركب الأول أعلى من درجة غليان المركب الثاني , فسر ذلك ؟

الوحدة الثالثة

الاتزان وسرعة التفاعل الكيميائي

الفصل الأول

سرعة التفاعل الكيميائي

أولاً: معنى سرعة التفاعل الكيميائي

إن السيارة التي تقطع مسافة (80) كيلومتراً في الساعة واحدة , نقول إن سرعتها (80 كيلو متراً / ساعة) , والحنيفية التي تعطي (10) لترات من الماء في دقيقة واحدة نقول إن سرعة ضخها (10 لترات / دقيقة) , ذلك أن السرعة هي مقدار التغير في وحدة الزمن , ويمكن استخدام وحدة زمن مناسبة كالثانية أو الدقيقة أو الساعة أو اليوم .

والتفاعلات الكيميائية تتفاوت في سرعتها ؛ فهناك تفاعلات سريعة جداً كالانفجارات ، وهناك تفاعلات أقل سرعة كتفاعل الفلزات مع الحموض ، وهناك تفاعلات بطيئة كصدا الحديد . ووصف تفاعل ما بأنه سريع أو بطيء ليس كافياً ، إذ لا بد من قياس سرعة التفاعل والتعبير كماً . فكيف يتم ذلك ؟

استعرض المثال الآتي : إذا ألقيت شريطاً من المغنيسيوم في كأس تحتوي على محلول مخفف لحمض الكبريت فإن تفاعلاً يحدث ؛ إذ يتفاعل المغنيسيوم تدريجياً . وتظهر فقاعات من غاز H_2 ؛ وفقاً للمعادلة الآتية



ويمكن قياس سرعة التفاعل بتحديد سرعة اختفاء إحدى المواد المتفاعلة، او سرعة تكون احدى المواد الناتجة. و في هذا التفاعل تقاس السرعة بقياس احد المتغيرات الاتية في وحدة الزمن: 1 - كتلة المغنيسيوم المستهلكة. 2- كتلة غاز الهيدروجين الناتج.

فإذا كان من المتغيرات السابقة يساوي Δ ك (Δ تقرأ دلتا) و استغرق حدوث التغير فترة زمنية Δt

$$\text{معدل سرعة التفاعل} = \frac{\text{التغير في كتل المواد المتفاعلة او الناتجة}}{\text{الفترة الزمنية التي حدث فيها التغير}} = \frac{\Delta k}{\Delta t} \quad \text{ن؛ فان:}$$

و تعتمد و حدة سرعة التفاعل على الوحدات المستعملة للمقادير السابقة؛ فمثلاً: اذا كان التغير في كتلة المغنيسيوم المستهلكة بوحدة (غ) و الزمن بالدقيقة فان وحدة سرعة التفاعل ستكون غ/دقيقة

مثال (1): تفاعل شريط من المغنيسيوم كتلته 2(غ) مع حمض الكبريتك، و انتهى التفاعل في 40 ثانية. احسب معدل سرعة التفاعل.

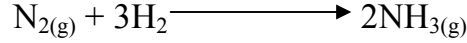
معدل سرعة التفاعل = $\frac{\Delta k}{\Delta t} = \frac{2 \text{ غ}}{40 \text{ ث}} = 0.05 \text{ غ/ث}$
 يمكن حساب معدل سرعة التفاعل اعتماداً على التغير في الكتلة، و يمكن حساب معدل سرعة التفاعل اعتماداً على التغير في التركيز على النحو التالي:

لنفرض ان تركيز H_2SO_4 عند تفاعله مع المغنيسيوم قد تغير من 1.2 مول/ لتر إلى 0.8 مول/لتر خلال 5 دقائق.

فان سرعة التفاعل في الدقيقة = $\frac{1.2 \text{ مول/لتر} - 0.8 \text{ مول/لتر}}{5 \text{ دقائق}} = 0.08 \text{ مول/لتر. دقيقة}$

اما معدل سرعة التفاعل في الثانية = $\frac{1.2 \text{ مول/لتر} - 0.8 \text{ مول/لتر}}{(60 \times 5) \text{ ثانية}} = 1.33 \times 10^{-3} \text{ مول/لتر. ثانية}$

و الان تمعن في التفاعل الاتي، ثم اجب عن الاسئلة التي تليه:



- ما عدد مولات NH_3 الناتجة من تفاعل مول واحد من N_2 ؟
- ما عدد مولات H_2 الضرورية لانتاج مول واحد من NH_3 ؟
- ما عدد مولات H_2 التي تتفاعل مع مول واحد من N_2 ؟
- هل سرعة استهلاك N_2 مماثله لسرعة انتاج NH_3 ؟

يتبين مما سبق ان سرعة التفاعل المقاسة باستخدام التغير في تركيز N_2 خلال الفترة الزمنية Δ ن لا تساوي سرعة التفاعل المقاسة باستخدام التغير في تركيز H_2 في الفترة الزمنية نفسها فما العلاقة بينهما؟

و للاجابة عن هذا السؤال نكتب معادلة سرعة التفاعل باستخدام المتفاعلات و النواتج:

$$\frac{[\text{N}_2] \Delta}{\Delta \text{ن}} = \text{معدل سرعة استهلاك } \text{N}_2$$

$$\frac{[\text{H}_2] \Delta}{\Delta \text{ن}} = \text{معدل سرعة استهلاك } \text{H}_2$$

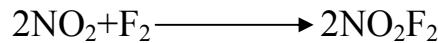
$$\frac{[\text{NH}_3] \Delta}{\Delta \text{ن}} = \text{معدل سرعة انتاج } \text{NH}_3$$

للحصول على علاقة تبين معدلات السرعة هذه تقسم كلا منها على معامل مادته. أي تقسم معدل سرعة استهلاك N_2 على معامل N_2 في المعادلة الموزونة و تقسم معدل سرعة استهلاك H_2 على معامل H_2 في المعادلة الموزونة و تقسم معدل سرعة انتاج NH_3 على معامل NH_3 في المعادلة الموزونة:

$$\frac{[\text{NH}_3] \Delta}{\Delta \text{ن}} \cdot \frac{1}{2} = \frac{[\text{H}_2] \Delta}{\Delta \text{ن}} \cdot \frac{1}{3} = \frac{[\text{N}_2] \Delta}{\Delta \text{ن}}$$

و تشير العلاقة السابقة إلى ان معدل تغير N_2 يساوي ثلث معدل تغير H_2 و يساوي نصف معدل تغير NH_3 في الفترة الزمنية نفسها للتفاعل.

سؤال: يتفاعل NO_2 مع F_2 في الحالة الغازية وفق المعادلة التالية:



1. جد العلاقة بين سرعة تكون NO_2F_2 إلى سرعة استهلاك F_2 .
2. ما سرعة تكون NO_2F_2 اذا كانت سرعة استهلاك F_2 0.15 مول / لتر.ث

الجواب:

$$\frac{[F_2]\Delta}{\Delta n} = \text{معدل سرعة استهلاك } F_2$$

$$\frac{[NO_2F]\Delta}{\Delta n} = \text{معدل سرعة إنتاج } NO_2F$$

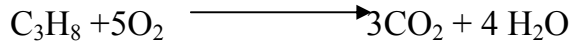
العلاقة بين سرعة استهلاك F_2 و سرعة إنتاج NO_2F و بالرجوع إلى المعادلة الموزونة هي:

$$\times 2/1 =$$

$$\frac{[NO_2F]\Delta}{\Delta n} \times 2/1 = 0.15$$

$$0.3 = [NO_2F]\Delta \text{ مول/ لتر. ث}$$

لديك التفاعل التالي:



أ) اكتب العلاقة بين سرعة استهلاك كل من المواد المتفاعلة و سرعة إنتاج المواد الناتجة.

ب) إذا كانت سرعة استهلاك $C_3H_8 = 0.3$ مول/ لتر. ث. احسب:

أ- سرعة استهلاك O_2 .

ب- سرعة إنتاج CO_2 .

ج- سرعة إنتاج H_2O .

العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل الكيميائي

يحتاج الكيميائيون إلى التحكم بسرعة التفاعل الكيميائي؛ فكثير من التفاعلات لها تطبيقات صناعية مهمة يلزم زيادة سرعتها، كمان ان هناك تفاعلات ضارة مثل تحلل طبقة الأوزون- يلزم ضبطها

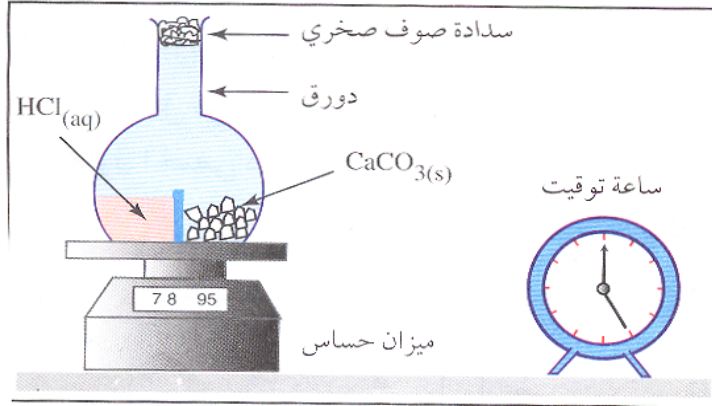
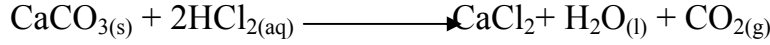
و الآن انعم النظر في المشاهدات الآتية:

- تحترق نشارة الخشب بسرعة اكبر من احتراق قطع الخشب.
- سرعة ذوبان السكر في الماء الساخن اكبر من سرعة ذوبانه في الماء البارد.
- تزداد سرعة تصاعد غاز الهيدروجين الناتج من تفاعل الخارصين مع حمض الهيدروكلوريك بزيادة تركيز الحمض.

تلاحظ من المشاهدات السابقة ان سرعة التفاعل تعتمد على عدد من العوامل. فما العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل الكيميائي؟ و ما طبيعة تأثيرها؟

1. طبيعة المواد المتفاعلة:

يمكن تعرف اثر طبيعة المواد المتفاعلة في سرعة التفاعل، بدراسة تفاعل محلول حمض الهيدروكلوريك مع كربونات الكالسيوم:



يمكن تتبع سرعة التفاعل باستخدام ساعة توقيت و جهاز كالمبين في الشكل (1-3) حيث توضع قطع كربونات الكالسيوم مع محلول حمض الهيدروكلوريك في الدورق على كفة ميزان حساس و يتم ايجاد كتلة الدورق و محتوياته، ثم يسمح للمواد بالامتزاج و تسجل

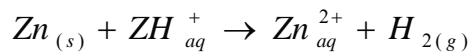
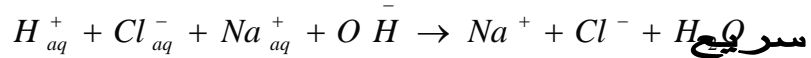
الشكل (1-3): جهاز تتبع سرعة التفاعل بين الحمض و كربونات الكالسيوم

الكتلة على فترات منتظمة حتى ينتهي التفاعل. اذا علمت ان غاز ثاني اكسيد الكربون الناتج من التفاعل يتسرب خلال سداة الصوف الصخري فماذا تتوقع ان يحدث لكتلة الوعاء بمرور الوقت؟

هل يمكن استخدام التغير في الكتلة لقياس سرعة التفاعل؟

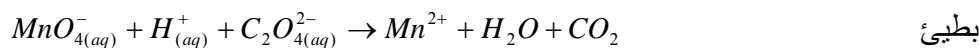
أعيد هذا التفاعل مرتين؛ باستخدام الكميات نفسها من المادة المتفاعلة؛ و لكن باستخدام قطع من كربونات الكالسيوم الكبيرة مرة و قطع من كربونات الكالسيوم الصغيرة في المرة الثانية. لا شك انك لاحظت انه كلما كانت قطع كربونات الكالسيوم اصغر كان التفاعل أسرع و ذلك بسبب زيادة مساحة السطح المعرض للحمض.

كذلك فإن سرعة التفاعل تتوقف على طبيعة الروابط بين جزيئات المتفاعلة فالتفاعلات الأيونية- أي التي تتضمن انتقال للإيونات- تكون سريعة جدا مثل



سريع

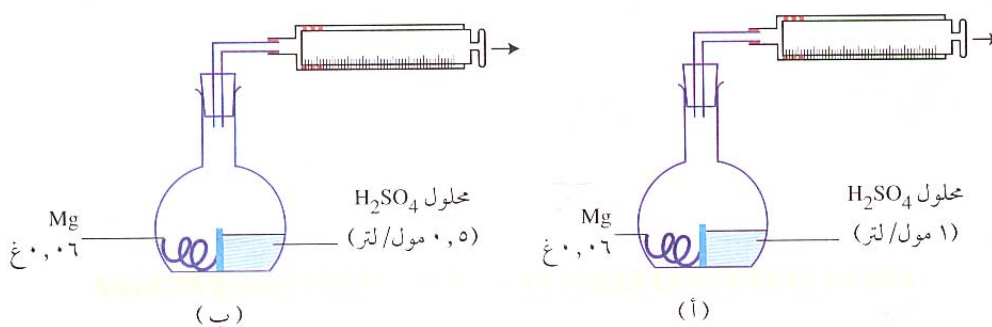
أما في التفاعلات التي تتضمن روابط تساهمية فإنها تحتاج إلى وقت لتكسير الروابط وإعادة تكوين روابط جديدة فإنها تكون تفاعلات بطيئة كما في التفاعل التالي:



سؤال : أيهما يحترق بسرعة أكبر قطعة خشب كتلتها 100 غ أم نشارة خشب كتلتها 100 غ؟
فسر الاجابة.

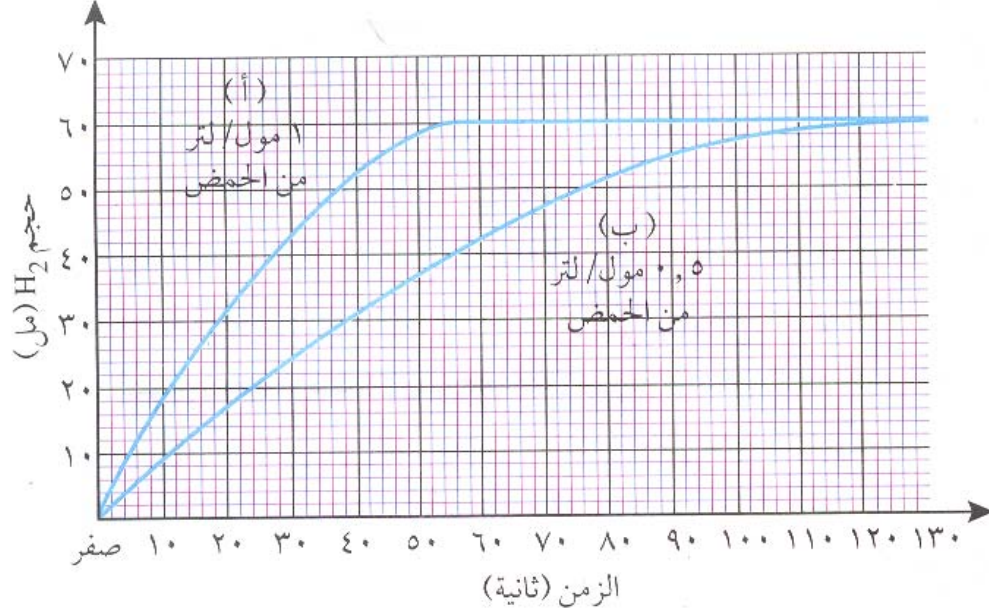
2. تركيز المواد المتفاعلة

في تجربة لتفاعل Mg مع الحمض المخفف $H_2SO_4(aq)$ تمت في المرة الأولى - مفاعلة 0.06 غ من Mg مع 50 مل من محلول الحمض ذي التركيز 1 مول/لتر ، ثم مفاعلة 0.06 غ أخرى من Mg مع 50 مل من محلول الحمض ذي التركيز 0.5 مول/لتر مرة أخرى ، في وعاء آخر (ب) أنظر الشكل (2-3).



الشكل (2-3) قياس حجم (H_2)

جرى قياس حجم غاز H_2 الناتج في كل من الوعائين (أ) ، (ب) في فترات زمنية متساوية ، ورسمت العلاقة البانية بين حجم الهيدروجين الكلي والزمن كما في الشكل (3-3).



الشكل (3-3) العلاقة بين حجم الهيدروجين والزمن

تمعن جيدا في الشكل (3-3) وأجب عن الآتي :

- بعد كم ثانية انتهى التفاعل في كل من الوعائين (أ) ، (ب) ؟
- ما حجم غاز H₂ الناتج في كل منهما ؟
- احسب متوسط سرعة التفاعل من بدايته حتى نهايته في كل من (أ) ، (ب).
- ما أثر تركيز الحمض في سرعة التفاعل؟

3. درجة الحرارة

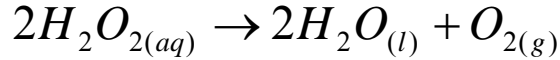
إن سرعة التفاعلات الكيميائية تزداد بوجه عام بارتفاع درجة الحرارة. وقد وجد أن كثيراً من التفاعلات تتضاعف سرعتها كلما ازدادت درجة الحرارة بمقدار (10 س) ؛ والتجربة فقط هي التي تحدد مدى أثر درجة الحرارة في سرعة التفاعل.

ومن التطبيقات العملية لهذه النتيجة : حفظ المواد الغذائية في الثلاجات؛ إذ أن خفض درجة الحرارة يبطيء من تفاعلات التحلل التي تحدث فيها وتفسدها، واستخدام أواني الضغط التي تعمل على رفع درجة الحرارة فتزيد سرعة التفاعلات اللازمة لطهي الطعام.

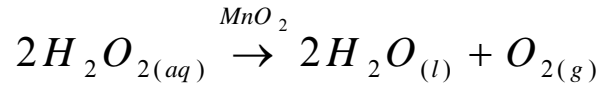
سؤال: ما أهمية حفظ الدواء في درجة الحرارة التي تتصح بها الشركة الصانعة كما تقرؤها على ملصقة الدواء؟

أثر العوامل المساعدة في سرعة التفاعل الكيميائي

يتحلل فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) إلى ماء وأكسجين، حسب المعادلة:

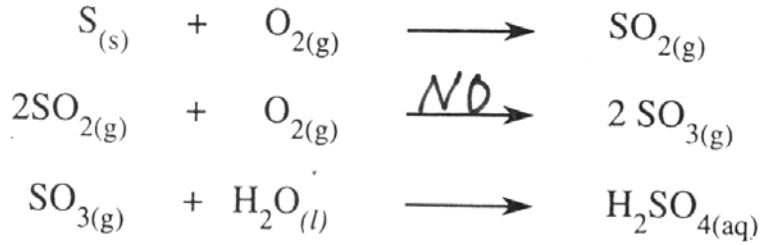


ويستمر هذا التفاعل فترة طويلة في درجة الحرارة العادية ؛ فهو تفاعل بطيء ويمكن متابعة سرعته بجمع الأكسجين الناتج عن عملية التحلل. لقد ثبت بالتجربة أن جمع 50 مل من الأكسجين يستغرق ما يقارب (500) يوم ، ولكن عند إضافة (1) غ من مادة أكسيد المنغنيز (MnO_2)(IV) إلى فوق أكسيد الهيدروجين في درجة الحرارة العادية فإنه يمكن جمع الكمية نفسها من الأكسجين في دقائق معدودة ، دون أن تتأثر كتلة MnO_2 المضافة ويمثل التفاعل في هذه الحالة على النحو التالي:

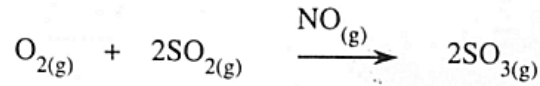


تسمى مادة أكسيد المنغنيز (IV) (العامل المساعد). والمواد المساعدة هي مواد تزيد من سرعة التفاعلات الكيميائية دون أن تستهلك في أثناء التفاعل. وللعوامل المساعدة أهمية كبيرة في حقل الصناعات الكيميائية فمثلاً : يستخدم النيكل المسامي عاملاً مساعداً عند تحويل الزيوت النباتية إلى دهون صلبة سائغة الطعم، ويستخدم عامل مساعد يدخل الحديد فيه للإسراع في تفاعل جزيئات N_2 مع جزيئات H_2 لإنتاج NH_3 . كما أن كثيراً من التفاعلات التي تجري داخل جسم الكائنات الحية تتم بوجود عوامل مساعدة من البروتينات تدعى (إنزيمات) . وتستخدم الإنزيمات في صناعات مهمة مثل: الأغذية والمنظفات والورق والنسيج.

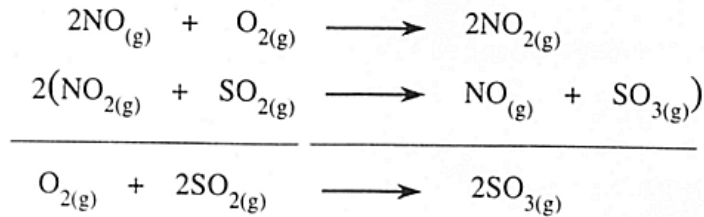
1- العوامل المساعدة في التحفيز المتجانس : لتتعرف على هذا النوع من العوامل المساعدة، إليك إحدى الطرق الصناعية التي استخدمت في تحضير حمض الكبريتيك، وتتلخص في الخطوات الآتية:



إن أكسدة $SO_{2(g)}$ إلى $SO_{3(g)}$ خطوة بطيئة جدا، ولا تسمح بتحضير هذا الحمض المهم بكميات تجارية. ولذلك فقد استخدم أكسيد النيتروجين (II)، NO، كعامل مساعد لتسريع التفاعل:



ويعتقد أن أكسيد النيتروجين (II) يعمل على تسريع التفاعل كما في الخطوتين الأولى الآتيتين:

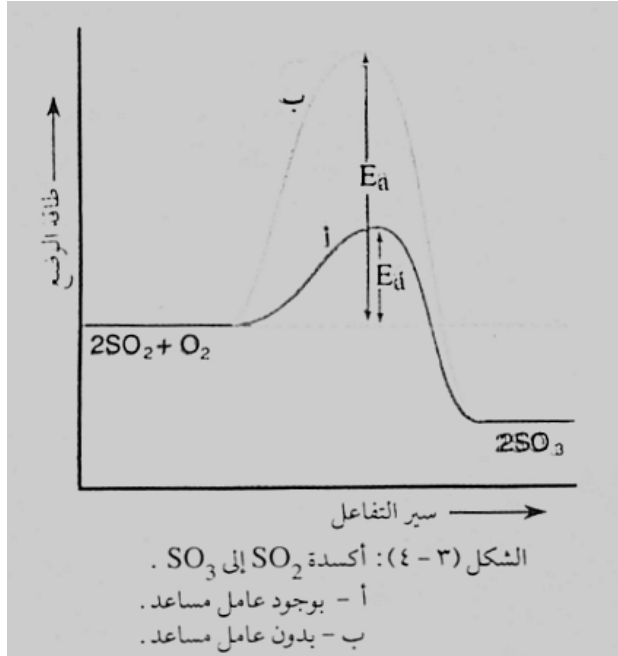


وكما تلاحظ لا يظهر أكسيد النيتروجين (II) في معادلة التفاعل الموزونة. وبالنظر إلى معادلة التفاعل الموزونة تلاحظ أن الخطوة الثانية يجب أن تحدث مرتين مقابل كل مرة تحدث فيها الخطوة الأولى. ففي كل مرة تحدث فيها الخطوة الأولى يستهلك جزيئان من جزيئات NO، بالمقابل ينتج جزيئان من NO عند حدوث الخطوة الثانية مرتين. والآن دقق في الخطوة الثانية التي تشمل على أكسدة SO_2 إلى SO_3 . ما الحالة الفيزيائية للمادة المتفاعلة؟ وما الحالة الفيزيائية للعامل المساعد NO؟

يتضح مما سبق أن SO_2 ، NO_2 ، O_2 جميعها في الحالة الغازية، ولذلك يشار إلى التحفيز الذي يقوم به NO لأكسدة SO_2 إلى SO_3 في هذه الظروف التي تكون فيها المواد المتفاعلة والعامل المساعد في الحالة الفيزيائية نفسها (التحفيز المتجانس) (Homogeneous Catalysis).

ويمكن تمثيل تغيرات الطاقة التي تحدث عند تفاعل SO_2 مع O_2 كما في الشكل (3-4).

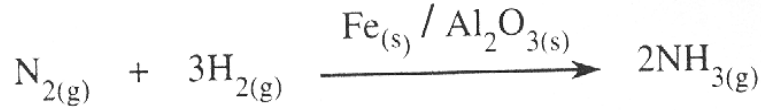
• ما أثر العامل المساعد في طاقة التنشيط؟



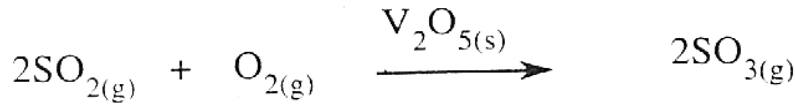
وللتحفيز المتجانس أثره الكبير في الصناعات الحديثة نذكر منها على سبيل المثال تحضير حمض الإيثانويك من الميثانول وأول أكسيد الكربون باستخدام أحد أيونات الروديوم المعقدة. ،
 $[RhI_2(CO)_2]^-$ كعامل مساعد.

2- العوامل المساعدة في التحفيز غير المتجانس: يستخدم هذا النوع من العوامل المساعدة في كثير من العمليات

الصناعية المهمة. فمثلاً، تحضر الأمونيا من النتروجين والهيدروجين بوجود فلز الحديد وأكسيد الألومنيوم.



ويستخدم أكسيد الفاناديوم (V) ، V_2O_5 الصلب كعامل مساعد في الطرق الحديثة لتحضير حمض الكبريتيك إذ يساعد على أكسدة SO_2 إلى SO_3 :



الآن دقق في الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والحالة الفيزيائية للعامل المساعد في

التفاعلين السابقين. ماذا تستنتج؟

من السهل ملاحظة الاختلاف بين هذا النوع من التحفيز والنوع الذي عرفته سابقاً ، إذ تجد هنا أن المواد المتفاعلة في الحالة الغازية بينما العامل المساعد في الحالة الصلبة. فمثلاً في حالة الأمونيا يدخل النتروجين والهيدروجين إلى بوتقة التفاعل في الحالة الغازية ويكون العامل المساعد موجوداً في داخل البوتقة في حالته الصلبة. وتسمى العملية التي يكون فيها العامل المساعد في حالة فيزيائية مختلفة عن حالة المواد المتفاعلة التحفيز غير المتجانس (Heterogeneous Catalysis).

ويستخدم هذا النوع من العوامل المساعدة مثل (Ni) في تفاعل إضافة الهيدروجين إلى الروابط الثنائية في الزيوت النباتية غير المشبعة (غير الصالحة للاستهلاك البشري) وبذلك تتحول إلى زبدة صالحة للأكل.

قانون سرعة التفاعل و رتبة التفاعل:

الجدول (٣ - ٢): تغير تركيز N_2O_5 للتفاعل .



الزمن (ثانية)	تركيز N_2O_5 (مول/ لتر)	السرعة اللحظية (مول/ لتر. ثانية)
٦٠٠	٠,٠١١٣	$^{-1}١٠ \times ٦,٧$
١٢٠٠	٠,٠٠٨٤	$^{-1}١٠ \times ٥$

يتضح مما سبق أن سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع تركيز N_2O_5 . ويمكن التعبير عن ذلك بالعلاقة الآتية:

$$\text{سرعة التفاعل} \propto [N_2O_5]^x$$

وتمثل قيمة (x) رتبة التفاعل بالنسبة إلى المادة N_2O_5 ويمكن أن تكون ١، ٢، ٣ أو قيمة كسرية، ويتم تعيين قيمة (x) بطرق عملية، ويمكن تحويل العلاقة السابقة إلى علاقة مساواة وذلك بإدخال ثابت التناسب (k) الذي يسمى ثابت السرعة وتحصل بذلك على العلاقة الآتية:

$$\text{سرعة التفاعل} = k [N_2O_5]^x$$

وتسمى العلاقة السابقة قانون السرعة.

ويمكن توضيح كيفية تعيين قيمة (x) عملياً بالعودة مرة أخرى إلى الجدول (٣ - ٢) وحساب ما يأتي:

نسبة تركيز N_2O_5 عند زمن ٦٠٠ ثانية إلى تركيزه عند زمن ١٢٠٠ ثانية.

نسبة سرعة التفاعل عند الزمن ٦٠٠ ثانية إلى سرعته عند زمن ١٢٠٠ ثانية.

يتبين لك أن نسبة التركيزين مماثلة تقريباً إلى نسبة سرعتي التفاعل عند التركيزين أنفسهما، وباستخدام قانون

السرعة السابق تجد أن:

$$(١) \dots \dots \dots \quad {}^x_1 [N_2O_5] k = {}^{-1}١٠ \times ٦,٧ \quad \text{أي إن} \quad {}^x_1 [N_2O_5] k = {}_1 \text{ (سرعة التفاعل)}$$

$$(٢) \dots \dots \dots \quad {}^x_2 [N_2O_5] k = {}^{-1}١٠ \times ٥ \quad \text{أي إن} \quad {}^x_2 [N_2O_5] k = {}_2 \text{ (سرعة التفاعل)}$$

وبقسمة العلاقة (١) على العلاقة (٢) تجد أن:

$$x \left(\frac{{}_1 [N_2O_5]}{{}_2 [N_2O_5]} \right) \equiv \frac{{}_1 [N_2O_5] k}{{}_2 [N_2O_5] k} \equiv \frac{\text{(سرعة التفاعل)}_1}{\text{(سرعة التفاعل)}_2}$$

$${}^x(١,٣٥) \equiv (١,٣٤)$$

وهذا غير ممكن إلا إذا كانت $x = ١$. وفي هذه الحالة يسمى التفاعل أحادي الرتبة. ويصبح قانون السرعة

على النحو الآتي:

$$\text{سرعة التفاعل} = k [N_2O_5]^1$$

ويمكنك استخدام قانون السرعة السابق لحساب قيمة (k) إذا توافرت لديك معلومات عن سرعة التفاعل

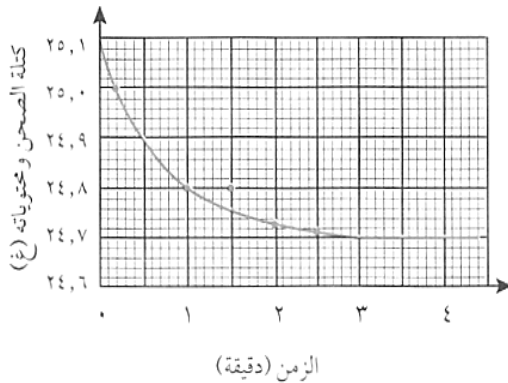
عند تركيز محدد لمادة N_2O_5 كما في المثال الآتي:

أسئلة الفصل

- ١- أ - وضح المقصود بسرعة التفاعل الكيميائي .
 ب - في تفاعل ما ، تغير تركيز إحدى المواد المتفاعلة من (٠,٥٥ مول/ لتر) إلى (٠,٠٨٥ مول/ لتر) في دقيقة ونصف . احسب معدل سرعة التفاعل في هذه المدة .
- ٢ - عندما يتفاعل محلول حمض الهيدروكلوريك مع محلول ثيوكبريتات الصوديوم يتعكر المحلول . وفي تجارب عدة لدراسة أثر تركيز محلول ثيوكبريتات الصوديوم مع الزمن اللازم لاختفاء الإشارة تم الحصول على النتائج الآتية :

رقم التجربة	١	٢	٣	٤
الزمن / ثانية	٤٢	٧١	١٢٤	١٦٣

- أ - ما الذي يسبب تعكر المحلول ؟
 ب - في أي من التجارب كان التفاعل أسرع ؟ وفي أيها كان أبطأ ؟
 ج - في أي التجارب كان تركيز محلول الثيوكبريتات أكبر ؟
 د - اقترح طريقتين لزيادة سرعة هذا التفاعل .
- ٣ - أضيفت كمية صغيرة من حمض الهيدروكلوريك إلى قطعة من الرخام (CaCO_3) موجودة في صحن تبخير موضوع في كفة ميزان . جرى تتبع سرعة التفاعل بقياس كتلة الصحن ومحتوياته كل نصف دقيقة - ومثلت النتائج كما في الشكل المجاور .



- أ - ما كتلة الصحن ومحتوياته عند :
 ١ . بدء التفاعل .
 ٢ . انتهاء التفاعل .
- ب - ما كتلة غاز ثاني أكسيد الكربون الناتج ؟
 ج - بعد كم دقيقة توقف التفاعل ؟
- د - في أي الفترات الزمنية التالية كانت سرعة التفاعل أكبر ؟
 ١ . (صفر - ٠,٥) دقيقة
 ٢ . (١ - ١,٥) دقيقة
 ٣ . (٣ - ٣,٥) دقيقة
- هـ - انقل الشكل السابق إلى دفترك وارسم عليه المنحنى المتوقع عند استخدام مسحوق من الرخام .
 و - ما الذي تقترح استخدامه بدلاً من صحن التبخير لتجنب تاثير الحمض ؟

٤ - في أي التجارب الآتية يكون التفاعل بين حمض الهيدروكلوريك والرخام أسرع ما يمكن؟ فسر إجابتك .

التجربة	درجة الحرارة (س°)	حالة الرخام	تركيز الحمض
أ	٢٠	حبيبات كبيرة	مخفف
ب	٢٠	مسحوق	مخفف
ج	٨٠	مسحوق	مخفف
د	٨٠	مسحوق	مركّز
هـ	٨٠	حبيبات كبيرة	مركّز

٦ - فسر كلا مما يأتي :

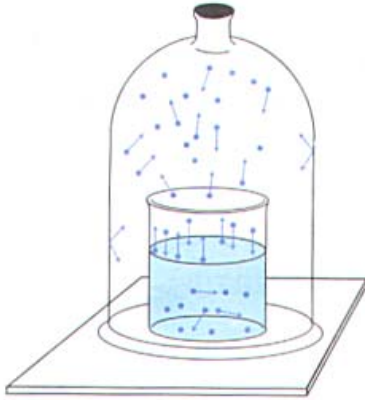
- أ - حرق السكر في جسم الإنسان يتم عند ٣٧°س، بينما يحتاج احتراقه في المختبر إلى درجة حرارة أعلى .
- ب - يتفاعل مسحوق المغنيسيوم مع الحمض بسرعة أكبر من تفاعل شريط المغنيسيوم مع الحمض نفسه .
- ج - تتم عملية طهي الطعام في أواني الضغط بسرعة أكبر منها في الأواني العادية .
- د - تجرى بعض العمليات الصناعية عند درجات حرارة عالية بالرغم من التكاليف المتزايدة للطاقة .
- هـ - لا تؤدي جميع الاصطدامات بين دقائق المواد المتفاعلة إلى حدوث تفاعل .
- و - سرعة احتراق قطعة من الخشب في مخبار مملوء بغاز الأكسجين أكبر من سرعة احتراقها في الهواء .

الفصل الثاني

الاتزان

- قد يتبادر إلى ذهنك أن التفاعلات الكيميائية تسير في اتجاه واحد لتتوقف عند استهلاك المواد المتفاعلة، إلا أن معظم التفاعلات الكيميائية منعكسة تصل إلى حالة تعرف بالاتزان، فما معنى الاتزان؟ وما خصائصه؟ وما العوامل المؤثرة فيه؟ ويتوقع منك بعد دراسة هذا الفصل أن :
- 1- توضح معنى الاتزان الدينامي.
 - 2- تذكر العوامل المؤثرة في وضع الاتزان.
 - 3- تطبق مبدأ لوتشاتلييه للتنبؤ بأثر تغيير ظروف التفاعل في وضع الاتزان.
 - 4- تحل مسائل على ثابت الإتزان.
 - 5- تتعرف على بعض التطبيقات العملية للاتزان في حياتنا.

معنى الاتزان الدينامي



إذا أخذت كأساً من الماء ووضعتها تحت ناقوس زجاجي كما في الشكل () ، وراقبت ما يحدث للماء خلال عدة أيام، فإنك ستلاحظ أن سطح الماء ينخفض قليلاً ثم يتوقف هذا الانخفاض بمرور الوقت؛ إذ تبقى كتلة الماء في الكأس وكتلة البخار في الهواء المحيط بها ثابتتين مهما طال الوقت.

يمثل الوضع السابق وضع اتزان بين الماء وبخاره. ولكن هل يتوقف تبخر الماء عند الاتزان؟ وهل تبقى جزيئات بخار الماء سابحة في الهواء تحت الناقوس دون تغيير؟

الشكل () : سرعة التبخر تساوي سرعة التكاثف عند الاتزان

يتواصل تبخر الماء في الناقوس، في الوقت نفسه، يستمر تكاثف جزيئات بخار الماء المنتشرة في هواء الناقوس و تحولها إلى سائل. وتكون سرعة التبخر مساوية لسرعة التكاثف أي حالة اتزان. ويمكن التعبير عن وضع الاتزان بين الماء وبخاره كالآتي:



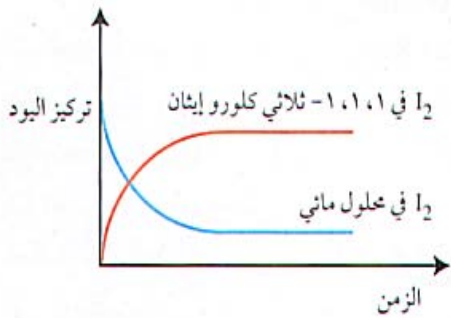
ومن أمثلة الاتزان ما يحصل عند ذوبان المواد الصلبة البلورية في السوائل. فمثلاً: يذوب

اليود (I_2) في محلول يوديد البوتاسيوم، كما أنه يذوب في المذيبات العضوية مثل (1 ، 1 ، 1 - ثلاثي كلورو إيثان).

ولتعرف الاتزان الذي يحدث لذوبان اليود في كلا المذيبين نفذ النشاط الآتي:

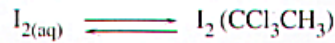
اتزان ذوبان اليود في مذيبين

- تحتاج لإجراء النشاط إلى يود، ومحلول يوديد بوتاسيوم، 1، 1، 1 - ثلاثي كلورو إيثان، وأنبوب اختبار.
- 1 - أذب 1، 0 غ من I_2 في 5 مل من محلول يوديد البوتاسيوم في أنبوب اختبار. ما لون محلول اليود؟
 - 2 - أضف 5 مل من مادة 1، 1، 1 - ثلاثي كلورو إيثان إلى الأنبوب. هل تذوب هذه المادة في الماء؟
 - 3 - رج الأنبوب جيداً ولاحظ ما يحدث.
 - ماذ يحدث لتركيز I_2 في كل من المحلول المائي والمذيب العضوي عند رج الأنبوب؟
 - 4 - اترك الأنبوب بعض الوقت ليستقر. هل يتغير تركيز اليود في كل من الطبقتين بمرور الوقت؟



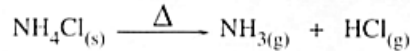
الشكل (3-4): تغير تركيز اليود في مذيبين مع الزمن وثبوته عند الاتزان

يبين الشكل (3-4) تغير تركيز اليود في كل من المذيبين، بمرور الوقت، عند الاتزان، ولعلك قد لاحظت تناقص تركيز اليود في المحلول المائي في الوقت الذي يتزايد تركيزه في 1، 1، 1-ثلاثي كلورو إيثان. وعند الاتزان يثبت تركيز اليود؛ إذ تصبح سرعة ذوبانه في المحلول المائي مساوية لسرعة ذوبانه في 1، 1، 1-ثلاثي كلورو إيثان ويمكن تمثيل وضع الاتزان كما يأتي:

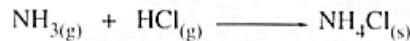


تعد الحالات السابقة أمثلة على الاتزان الذي

يشمل تغيرات طبيعية منعكسة، وبالمثل فإن التفاعلات الكيميائية تحدث في اتجاهين وتصل إلى وضع الاتزان فمثلاً: عند تسخين كلوريد الأمونيوم NH_4Cl في أنبوب اختبار، فإنه يتحلل إلى غازي الأمونيا وكلوريد الهيدروجين وفق المعادلة الآتية:

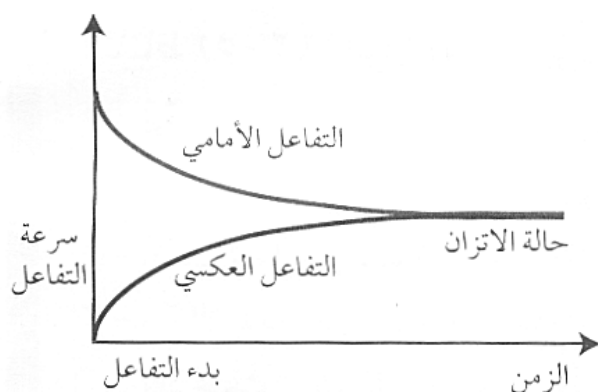
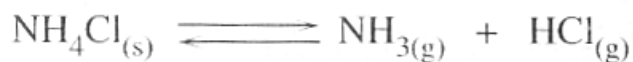


ومن المعلوم أن غاز كلوريد الهيدروجين يتفاعل مع غاز الأمونيا لينتج كلوريد الأمونيوم وفق المعادلة الآتية:



ماذا تتوقع أن يحدث عند تسخين كتلة من كلوريد الأمونيوم في وعاء مغلق؟

إن ما يحدث أولاً هو تحلل كلوريد الأمونيوم إلى غازي NH_3 ، HCl وعندما تتكون كتل مناسبة من NH_3 ، HCl فإنهما يتفاعلان ليعطيا NH_4Cl . ويستمر التفاعل إلى أن تتساوى سرعتاهما ، وعندها لا يطرأ أي تغيير على كتل المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل ، فيقال أن التفاعل وصل إلى وضع الاتزان ، كالاتي:



لاحظ أن السهمين المتعاكسين يدلان على أن التفاعل منعكس .

ولفهم كيفية وصول التفاعل إلى حالة الاتزان، دقق في الشكل (3-5) الذي يبين التغيرات التي تطرأ على سرعة التفاعل الأمامي (→) والتفاعل العكسي (←) .

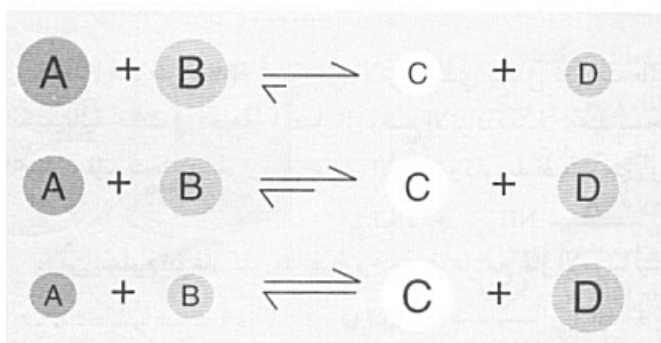
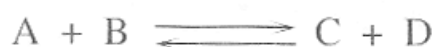
ما العلاقة بين سرعتيهما عند الاتزان؟

الشكل (3-5): العلاقة بين سرعة التفاعل و الزمن

في البداية تكون سرعة التفاعل الأمامي

كبيرة وسرعة التفاعل العكسي صفر. ومع الوقت تتناقص سرعة تفاعل التفاعل الأمامي بسبب النقص التدريجي في تركيز المواد المتفاعلة. وعندما يصل التفاعل إلى وضع الاتزان فإن سرعة التفاعل الأمامي تكون مساوية لسرعة التفاعل العكسي.

وبناء على ذلك ، إذا كان التفاعل العام الآتي في حالة اتزان :



فعند التفاعل تكون تراكيز (A,B) كبيرة ، ولذلك تكون سرعة التفاعل الأمامي كبيرة وسرعة التفاعل العكسي صفرًا. ومع مرور الوقت تقل سرعة التفاعل الأمامي تدريجياً - بسبب التناقص التدريجي في تراكيز المواد المتفاعلة (A,B) - وتزيد سرعة التفاعل العكسي - بسبب التزايد

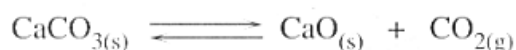
المستمر في تركيز المواد الناتجة من التفاعل الأمامي (D,C). ويستمر التغيير حتى نصل إلى حالة الاتزان التي تتساوى عندها سرعة التفاعل الأمامي مع سرعة التفاعل العكسي. ويمكن

التعبير عن التغير في سرعة التفاعل بالاتجاهين، وتراكيز مكونات التفاعل حتى الوصول إلى الاتزان العكسي بالتمثيل الآتي:

تلاحظ أن طول السهم يتناسب طردياً مع سرعة التفاعل في الاتجاه الذي يشير إليه السهم ولربما تسأل ، هل يتوقف التفاعل عند الاتزان ؟

تؤكد التجارب ان التفاعل بين المواد مستمر، وما يحدث هو تساوي سرعة التفاعل الأمامي مع سرعة التفاعل العكسي.

فمثلاً : عند تحلل كربونات الكالسيوم بالحرارة في وعاء مغلق تصل إلى حالة إتزان يعبر عنها بالمعادلة الآتية:



وقد بالتجربة أنه إذا أضفت كتلة من كربونات الكالسيوم التي تحتوي على ذرات كربون مشع CaCO_3 لوجدت بعد مرور فترة من الزمن أن ذرات الكربون المشع لا توجد فقط في CaCO_3 بل في بعض جزيئات CO_2 أيضاً ، وهذا يدل على أن كربونات الكالسيوم تتحلل باستمرار.

ويحصل المثل عند إضافة غاز CO_2 الذي يحتوي على ذرات كربون مشع إلى التفاعل المتزن دون تغيير الضغط، فبعد فترة تجد أن كربونات الكالسيوم تحتوي هي الأخرى على كربون مشع ، مما يدل على استمرار التفاعل في الاتجاه العكسي أيضاً.

بناء على ما تقدم يمكن وصف الاتزان في التفاعلات الكيميائية المنعكسة بأنه دينامي، إذ أن التفاعل لا يتوقف عند الاتزان بل يستمر في الاتجاهين المتعاكسين. وتبقى تراكيز مكونات التفاعل ثابتة لا تتغير مع الزمن ، لأن سرعة التفاعل الأمامي تساوي سرعة التفاعل العكسي.

سؤال:

6- هل يوصف الاتزان بين السائل وبخاره في وعاء مغلق بأنه دينامي؟ فسر الاجابة.

7- أذكر أمثلة أخرى على الاتزان الدينامي.

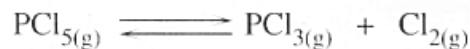
8- فسر ثبات شدة اللون البني عند وصول التفاعل الآتي إلى حالة الاتزان:



ثابت الاتزان

بما أن تراكيز مكونات تفاعل ما تبقى ثابتة عند الاتزان ، فهل توجد علاقة رياضية بين تراكيز تلك المكونات عند الاتزان؟

أدرس حالة الاتزان عند تحلل غاز كلوريد الفسفور (V) $PCl_5(g)$:



لقد قيست تراكيز المواد عند الاتزان في تجارب متعددة عند درجة حرارة ثابتة (760°س) وضغط ثابت وكانت النتائج كما في الجدول (1-3)

رقم التجربة	$[PCl_5]$	$[PCl_3]$	$[Cl_2]$	$\frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]}$
١	٠,٠٠٢٣	٠,٢٣	٠,٠٥٥	٠,٠٥٥
٢	٠,٠١	٠,١٥	٠,٣٧	٠,٠٥٥
٣	٠,٠٨٥	٠,٩٩	٠,٤٧	٠,٠٥٥
٤	١,٠٠	٣,٦٦	١,٥٠	٠,٠٥٥

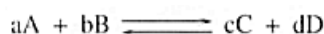
الجدول (1-3) تراكيز المواد عند الاتزان في تجارب متعددة عند درجة حرارة ثابتة (760°س) وضغط ثابت للتفاعل.

احسب قيمة الكسر في العمود الأخير ، ماذا تلاحظ ؟

تلاحظ أن القيمة $\frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]}$ تبقى ثابتة تقريباً عند درجة حرارة معينة (٥, ٥) مهما تغيرت التراكيز عند الاتزان . وبالنظر إلى معادلة التفاعل نجد أن هذه العلاقة هي النسبة بين حاصل ضرب تراكيز المواد الناتجة وتركيز المادة المتفاعلة في وضع الاتزان ؛ أي أن :

$$\text{قيمة ثابتة} = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = ٥, ٥$$

إن حاصل قسمة تركيز المادة الناتجة على حاصل ضرب تراكيز المواد يكون ثابتاً إذا كان تركيز كل مادة مرفوعاً إلى أس يساوي معامل تلك المادة في المعادلة الموزونة؛ فتركيز NH_3 مرفوع للأس (2) ، وتركيز H_2 مرفوع للأس (3) وتركيز N_2 مرفوع للأس (1). ويعرف هذا الثابت بثابت الاتزان ويرمز له بالرمز k_c وبشكل عام إذا كان :



فإن تعبير ثابت الاتزان :

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_c$$

تعد قيمة ثابت الاتزان خاصية مميزة للتفاعل (عند درجة حرارة معينة وضغط معين) ويتضمن الجدول (2-3) عددا من التفاعلات وتعبير ثابت الاتزان وقيمه لكل منها.

الرقم	معادلة التفاعل	تعبير ثابت الاتزان	قيمة ثابت الاتزان (K _c)
١	$Cu_{(s)} + 2Ag^+_{(aq)} \rightleftharpoons Cu^{2+}_{(aq)} + 2Ag_{(s)}$	$\frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$	1.0×10^{15} عند ٢٥ س
٢	$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$	$[Ag^+] [Cl^-]$	1.7×10^{-10} عند ٢٥ س
٣	$HF_{(l)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$	$\frac{[H_3O^+] [F^-]}{[HF]}$	7.2×10^{-4} عند ٢٥ س
٤	$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$	$\frac{[NH_3]^2}{[N_2] [H_2]^3}$	2.66×10^{-2} عند ٣٥٠ س
٥	$2CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2(g)}$	$\frac{[CO_2]^2}{[CO]^2 [O_2]}$	2.4×10^{22} عند ٧٢٧ س
٦	$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$	٤٧,٩ عند ١٢٧ س

جدول (2-3) تعبير ثابت الاتزان وقيمه لعدد من التفاعلات

تفحص طريقة كتابة تعبير ثابت الاتزان للتفاعلات الثلاث الأولى، لماذا لا تظهر تراكيز

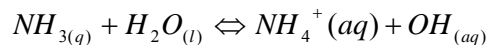
المواد الصلبة أو الماء فيه؟

عند كتابة تعبير ثابت الاتزان لا تكتب تراكيز المواد الصلبة؛ إذ أن المواد الصلبة النقية

ذات تراكيز ثابتة مهما اختلفت كتلتها ، وبالتالي فان تراكيزها داخل في ثابت الاتزان وكذلك يعد

تركيز الماء أو المذيب - بوجه عام- ثابتا ، إذ أن قيمته لا تتغير كثيرا بسبب التفاعل.

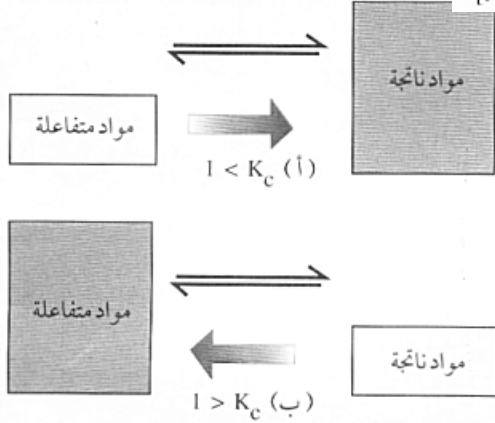
اكتب تعبير ثابت الاتزان (K_c) لكل من التفاعلات الآتية:



دقق ثانية في بيانات الجدول (2-3) ، وعين التفاعل الذي له أكبر قيمة ثابت اتزان والتفاعل الذي له أقل قيمة، ما دلالة القيمة العددية لثابت الاتزان؟

لكي تدرك دلالة قيمة ثابت الاتزان، خذ المثال البسيط الآتي: $A \rightleftharpoons B$.
 فإذا كانت قيمة K_c لهذا التفاعل تساوي 10 فإن $\frac{[B]}{[A]} = 10$:
 وهذا يعني أن تركيز B أكبر من تركيز A بعشر مرات عند الاتزان

أما إذا كانت $K_c = 0.1$ فإن $\frac{[B]}{[A]} = 0.1$ ،



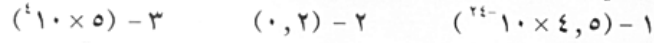
وفي هذه الحالة يكون تركيز A أكبر من تركيز B بعشر مرات عند الاتزان. وهكذا فإن قيمة ثابت الاتزان تشير إلى المدى الذي تتحول فيه المواد المتفاعلة إلى نواتج؛ فإذا كانت قيمة K_c عالية ($K_c > 1$) فإن موضع الاتزان يكون إلى جهة المواد الناتجة ، الشكل (3-6 أ).

الشكل (3-6): تدل قيمة K_c على الجهة التي يرححها الاتزان

أما إذا كانت قيمة K_c قليلة ($K_c < 1$) فإن موضع الاتزان يكون إلى جهة المواد المتفاعلة ، الشكل (3-6 ب).

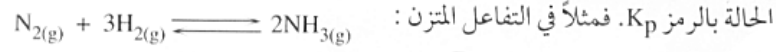


فيما يلي مقدار ثابت الاتزان (K_c) لثلاثة تفاعلات مختلفة :



في أي تفاعل تكون كتل النواتج ١ - كبيرة جداً ٢ - قليلة جداً ٣ - قليلة نوعاً ما .

وفي التفاعلات الغازية يمكن التعبير عن تراكيز المواد بدلالة الضغوط الجزئية ، ويرمز لثابت الاتزان في هذه



$$\frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{H}_2})^3 (P_{\text{N}_2})} = K_p$$

$$\text{حيث } P_{\text{NH}_3} = \text{الضغط الجزئي لغاز } \text{NH}_3 = \frac{\text{عدد مولات } \text{NH}_3}{\text{العدد الكلي للمولات الغازية}} \times \text{الضغط الكلي}$$

اكتب تعبير ثابت الاتزان (K_p) للتفاعل الآتي :



بعض الحسابات المبنية على ثابت الاتزان

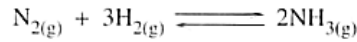
1- حساب ثابت الاتزان

يمكن حساب ثابت الاتزان لتفاعل ما إذا عرفت تراكيز مكونات التفاعل عند الاتزان،

كما يتضح في المثالين الآتيين :

مثال (١) : أدخلت كمية من غاز النتروجين وغاز الهيدروجين في وعاء سعته (١٠) لترات ، وسمح لها بالتفاعل

- عند ٣٥٠ س - حتى وصل التفاعل إلى حالة الاتزان :



وجد عند الاتزان أن عدد مولات النتروجين والهيدروجين والأمونيا هي (٤, ٢٥) ، (٥, ٧٥) ، (١, ٥)

مول على الترتيب . احسب ثابت الاتزان للتفاعل المتزن عند ٣٥٠ س .

الحل : اكتب أولاً تعبير ثابت الاتزان :

$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] [\text{H}_2]^3} = K_c$$

وقبل التعويض في العلاقة السابقة عليك حساب تراكيز المواد عند الاتزان (بالمول/ لتر)

$$\frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم باللتر}} = \text{التركيز}$$

$$[\text{N}_2] = \frac{٤, ٢٥ \text{ مول}}{١٠ \text{ لتر}} = ٠, ٤٢٥ \text{ مول/ لتر}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{٥, ٧٥ \text{ مول}}{١٠ \text{ لتر}} = ٠, ٥٧٥ \text{ مول/ لتر}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{1,5 \text{ مول}}{10 \text{ لتر}} = 0,15 \text{ مول/لتر}$$

بالتعويض في تعبير ثابت الاتزان :

$$K_c = \frac{\left(\frac{1,5 \text{ مول}}{\text{لتر}}\right)^2}{\left(\frac{0,575 \text{ مول}}{\text{لتر}}\right)^3 \left(\frac{0,425 \text{ مول}}{\text{لتر}}\right)} = 0,278 \text{ (مول/لتر)}^{-2}$$

مثال (٢) : أدخل ٠,٦٢٥ مول من N_2O_4 في إناء سعته ٠,٥ لتر ، وترك ليتفكك - عند درجة حرارة معينة - إلى غاز NO_2 ، وعند الاتزان وجد أن الإناء يحتوي ٠,٥ مول من NO_2 احسب ثابت الاتزان للتفاعل :



الحل : احسب أولاً تراكيز الغازات قبل التفاعل

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{0,625 \text{ مول}}{0,5 \text{ لتر}} = 1,25 \text{ مول/لتر} , \quad [\text{NO}_2] = \text{صفر}$$

$$\text{وعند الاتزان يكون } [\text{NO}_2] = \frac{0,5 \text{ مول}}{0,5 \text{ لتر}} = 1 \text{ مول/لتر}$$

يتضح من معادلة التفاعل الموزونة أن الزيادة في $[\text{NO}_2]$ بمقدار ٢ مول/لتر يقابلها نقص في $[\text{N}_2\text{O}_4]$ بمقدار (٥,٠ × ٢ مول/لتر) ، وبما أن الزيادة في $[\text{NO}_2]$ = ١ مول/لتر ، فإن $[\text{N}_2\text{O}_4]$ ينقص بمقدار ٠,٥ مول/لتر .
إذاً $[\text{N}_2\text{O}_4]$ المتبقي = ٠,٥ - ١,٢٥ = ٠,٧٥ مول/لتر .
ولتسهيل الأمر تُنظم التغيرات في تراكيز المواد في جدول كالآتي :

معادلة الاتزان		
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{NO}_2(\text{g})$
١,٢٥		صفر
٠,٥-		١+
٠,٧٥ = ٠,٥ - ١,٢٥		١ = (١ + صفر)
		التراكيز قبل التفاعل (مول/لتر)
		التغير في التركيز (مول/لتر)
		التراكيز عند الاتزان (مول/لتر)

وبالتعويض في تعبير ثابت الاتزان :

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\left(\frac{1 \text{ مول}}{\text{لتر}}\right)^2}{\left(\frac{0,75 \text{ مول}}{\text{لتر}}\right)} = 1,33 \text{ مول/لتر}$$

العوامل المؤثرة في وضع الاتزان

عرفت أن تفاعلا ما يصل إلى حالة الاتزان عندما تصبح سرعة التفاعل الأمامي مساوية لسرعة التفاعل العكسي. وفي هذا البند سنناقش العوامل المختلفة التي تتأثر بها حالة الاتزان. إن معرفة تأثير العوامل المختلفة في حالة الاتزان له أهمية بالغة في العمليات الصناعية ، إذ يساعد على اختيار الظروف المناسبة لتوجيه التفاعل نحو زيادة إنتاج مادة ما. فمثلا عند إنتاج الأمونيا حسب المعادلة :

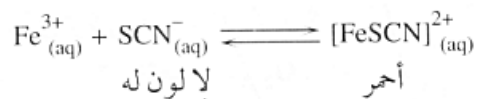


يجري الاهتمام بزيادة تركيز NH_3 عند الاتزان ، فهل يتم ذلك برفع درجة الحرارة أم خفضها؟ وبزيادة الضغط أم خفضه؟ لقد درس العالم الفرنسي لوتشاتلييه عدة أوضاع اتزان لتفاعلات كيميائية وتغييرات طبيعية ، وتوصل إلى مبدأ يعرف باسمه ، يمكن بواسطته التنبؤ وصفاً بأثر العوامل المختلفة في موضع الاتزان. وينص مبدأ لوتشاتلييه على أنه إذا حدث تغير في أحد العوامل المؤثرة في الاتزان - كدرجة الحرارة أو التركيز أو الضغط - فإن الاتزان سيعدل موضعه بحيث يقلل تأثير التغير إلى أقصى درجة ممكنه.

وستناقش فيما يلي تأثير العوامل المختلفة في وضع الاتزان بناء على مبدأ لوتشاتلييه:

1- التركيز

عند إضافة محلول محلول ثيوسيانات البوتاسيوم إلى محلول كلوريد الحديد (III) يتلون المزيج باللون الاحمر وبمرور بعض الوقت تثبت شدة لون المحلول نظراً لوصول التفاعل إلى وضع الاتزان :



و الان ادرس الاتزان الاتي تمثله المعادلة:



فاذا اضفت كتلة من غاز CO_2 إلى التفاعل المتزن، فما تأثير ذلك في تركيز النواتج (H_2O , CO) وهل يتغير ثابت الاتزان بسبب ذلك؟

للاجابة عن السؤالين، ادرس التجربة الاتية و نتائجها:

في إحدى التجارب على التفاعل السابق تم قياس تراكيز مكونات التفاعل (CO_2, H_2) عند الاتزان. و بعد اضافة كتلة من غاز CO_2 إلى وعاء التفاعل قيست التراكيز عد فترة مناسبة فوجد بان التفاعل قد وصل إلى وضع اتزان جديد، و كانت النتائج، كما في الجدول الاتي:

$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$				معادلة التفاعل المتزن
٠,٠٧٥	٠,٠٦١	٠,١٠٠	٠,٠٢٥	التراكيز (مول/ لتر) عند الاتزان قبل إضافة CO_2
٠,١١٨	٠,٠٥٣	٠,١٠٧	٠,٠٣٢	التراكيز (مول/ لتر) بعد إضافة CO_2 والوصول إلى اتزان جديد

- احسب ثابت الاتزان في الحالتين، ماذا تلاحظ؟
- ما اثر اضافة CO_2 في كل من: تراكيز النواتج، تركيز H_2 ؟
- في أي اتجاهين مال موضع الاتزان؟

٢- درجة الحرارة

تعلم أن التفاعلات الكيميائية قد تكون ماصة للحرارة أو طاردة لها . وعند تمثيل التفاعل الماص للحرارة تظهر الحرارة الممتصة إلى جانب المواد المتفاعلة :



وفي التفاعل الطارد للحرارة تظهر إلى جانب المواد الناتجة :



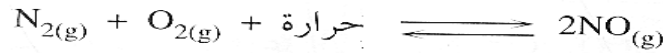
والسؤال الذي يطرح نفسه : ما أثر تغيير درجة الحرارة في حالة الاتزان لتفاعل ما ؟

يبين الجدول (٣-٣) : قيم ثابت الاتزان لتفاعلين أحدهما ماص للحرارة (أ) والآخر طارد لها (ب) عند درجات حرارة مختلفة :

(ب) تفاعل طارد للحرارة	
$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)} + \text{حرارة}$	
ثابت الاتزان	درجة الحرارة (س)
٧٠,٨	٣٤٠
٦١,٩	٣٨٠
٥٣,٧	٤٢٠
٤٦,٨	٤٦٠

(أ) تفاعل ماص للحرارة	
$N_{2(g)} + O_{2(g)} + \text{حرارة} \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$	
ثابت الاتزان	درجة الحرارة (س)
$10^{-10} \times 2,5$	١٦٠٠
$10^{-10} \times 7,3$	١٨٠٠
$10^{-10} \times 19$	٢٠٠٠
$10^{-10} \times 41$	٢٢٠٠

انظر في بيانات الجدول (3-3) كيف تتغير قيم ثابت الاتزان بارتفاع درجة الحرارة في كل من الحالتين؟ وكيف تفسر هذه النتائج وفقاً لمبدأ لوتشاتيليه؟ بدراسة المعادلة من الجدول (3-3/أ)



تلاحظ ان التفاعل في الاتجاه الامامي ← (يمتص الحرارة حت يتحد النيتروجين و الاكسجين لتكوين أكسيد النيتروجين (II)، و في التفاعل العكسي →) تنطلق الحرارة عند تفكك NO و عند رفع درجة الحرارة فإن موضع الاتزان يميل نحو الجهة التي تمتص الحرارة المعطاة، أي جهة اتحاد بعض جزيئات O_2 , N_2 و تكوين المزيد من جزيئات NO. وتؤدي أراحة الاتزان في التفاعل السابق إلى اليمين - بارتفاع درجة الحرارة- إلى تناقص تركيز O_2 N_2 وتزايد تركيز NO مقارنة بتركيزها عند درجة الحرارة المنخفضة، فتزداد تبعاً لذلك - قيمة ثابت الاتزان، و هذا يتفق مع النتائج التجريبية الآتية في الجدول (3-3) وبدراسة المعادلة الآتية من الجدول (3-3/ب).



تلاحظ أن رفع درجة الحرارة سيؤدي إلى ميل الاتزان إلى الجهة التي تمتص فيها الحرارة المعطاة (←)؛ أي جهة تفكك بعض جزيئات HI ليصل إلى اتزان جديد تقل فيه قيمة (K_c) ؛ مقارنة بقيمته عند درجة الحرارة المنخفضة.

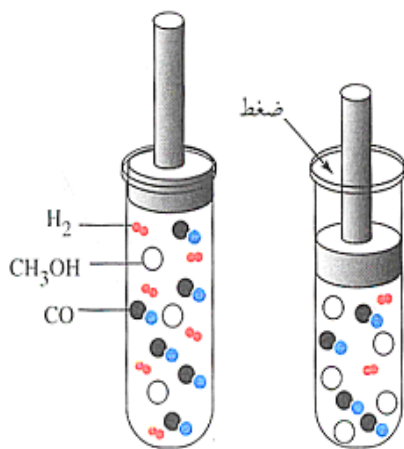
٣ - الضغط

يتناسب ضغط الغاز (عند درجة حرارة معينة) طردياً مع تركيز جزيئاته ، ويعتمد ضغط الغاز على عدد الجزيئات وليس على نوع الغاز ؛ فالضغط الناتج من (١) مول من غاز H_2 يساوي الضغط الناتج من (١) مول من غاز CO_2 أو من (١) مول من أي غاز آخر عند درجة الحرارة نفسها .
يُعدّ الضغط من العوامل المؤثرة في حالة الاتزان ، وبخاصة في التفاعلات الغازية .
ادرس معادلة الاتزان الآتي :



دقق في معادلة التفاعل ، كيف يتغير عدد الجزيئات بسبب التفاعل ؟ وما أثر ذلك في الضغط الناتج ؟

تبيّن معادلة التفاعل أن جزيئاً واحداً من CH_3OH ينتج كلما اختفى جزيء CO ، وجزيئان من H_2 ؛ أي أن التفاعل في الاتجاه الأمامي يؤدي إلى نقص في عدد الجزيئات مما يؤدي إلى نقص في الضغط . وعلى عكس ذلك يؤدي الاتجاه الآخر إلى زيادة الضغط بسبب زيادة عدد الجزيئات .



تأمل الشكل (٣-٧) ولاحظ ماذا يحدث للاتزان لو زاد الضغط الخارجي (مع بقاء درجة الحرارة ثابتة)؟ إن زيادة الضغط الخارجي ستؤدي إلى نقص في الحجم مما يؤدي إلى زيادة تراكيز مكونات التفاعل .

الشكل (٣-٧) : أثر زيادة الضغط في وضع الاتزان الكيميائي .

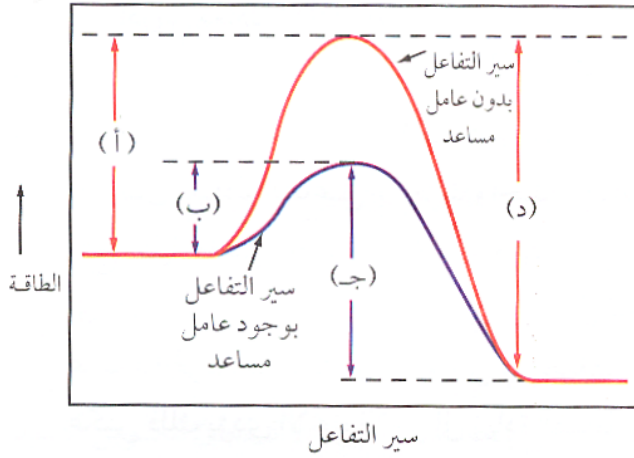
ووفقاً لبدأ لوتشاتيليه سيتجه التفاعل إلى الجهة التي تقلل من الضغط ، أي الجهة التي سيقبل فيها العدد الكلي

للجزيئات ، وذلك بأن تتفاعل بعض جزيئات CO مع بعض جزيئات H_2 لتكوين CH_3OH . (٣ جزيئات تعطي جزيئاً واحداً) . وبالمثل ، يؤدي تقليل الضغط الواقع على التفاعل المتزن إلى إزاحته نحو الجهة التي يزداد فيها عدد الجزيئات ، أي الجهة التي تتفكك فيها بعض جزيئات CH_3OH لتعطي H_2 ، CO (جزيء واحد يعطي ٣ جزيئات) . ولكن ، هل يتأثر موضع الاتزان بتغير الضغط في التفاعلات الغازية جميعها ؟

ادرس معادلة الاتزان الآتي :



هل يصاحب هذا التفاعل تغير في عدد الجزيئات ؟ وهل تتأثر حالة الاتزان بتغير الضغط الواقع عليه ؟ بما أن هذا التفاعل غير مصحوب بتغير في عدد الجزيئات ؛ فإن تغير الضغط لن يؤثر في حالة الاتزان ؛ إذ إن انزياح الاتزان إلى أي من الاتجاهين لا يساعد على مقاومة أثر تغيير الضغط . وتنطبق هذه النتيجة على أي تفاعل غازي لا يصاحبه تغير في عدد الجزيئات .



الشكل (3-8) : طاقة التنشيط بوجود العامل المساعد وغيابه لكل من التفاعل الأمامي والعكسي .

4-العوامل المساعدة:

دراسة سابقا ان العوامل المساعدة تعمل زيادة سرعة التفاعل الكيميائي، اذ انه يقلل طاقة التنشيط اللازمة لحدوث التفاعل، ففي معادلة الاتية



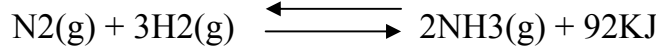
هل تتوقع ان تتاثر حالة الاتزان اذا اضفت عاملا مساعدا إلى وعاء التفاعل؟

يتبين لك من الشكل (3-8) ان هناك نقصا متساويا في طاقة التنشيط لكل من التفاعل

الامامي و العكسي، و بناء على ذلك ستزداد سرعة التفاعل في الاتجاهين بالمقدار نفسه، لذا لا تتأثر حالة الاتزان بوجود العامل المساعد، و انما تزداد سرعة وصول التفاعل إلى حالة الاتزان.

تطبيق على الاتزان: صناعة الامونيا (NH₃) - طريقة هابر.

تستخدم الامونيا سمادا، و تدخل في صناعة الاسمدة النيتروجينية الاخرى. و تحضر صناعيا باتحاد غازي الهيدروجين و النيتروجين و فق المعادلة الاتية:



و المهم في الصناعة البحث عن الظروف المناسبة لانتاج الامونيا تجاريا، و يتم ذلك بازاحة الاتزان السبق إلى جهة اليمين فما تلك الظروف؟

ان اول ما تفكر به هو تغير درجة الحرارة، و بالرجوع إلى المعادلة تلاحظ ان التفاعل طارد للحرارة و ان خفض درجة الحرارة سيؤدي إلى تكوين المزيد من الامونيا. و هذا يتضح لدى

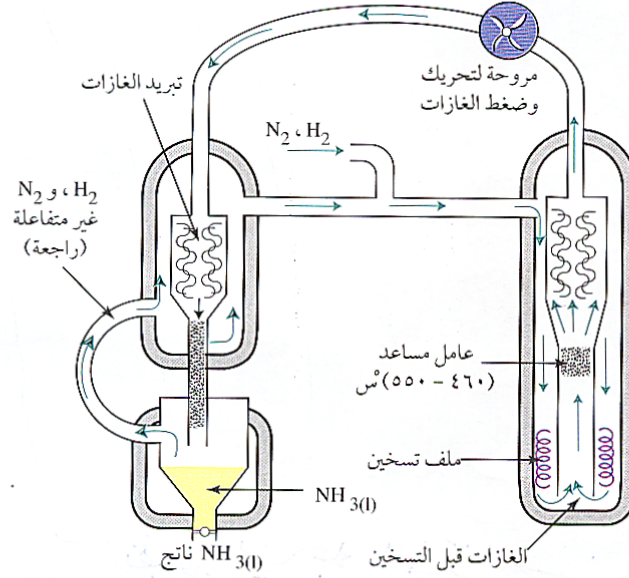
مقارنة قيم K_c الاتية

$$K_c \text{ عند } 25^\circ \text{س} = 10 \times 7.6 \times 10^{-3} \text{ لتر}^2 / \text{مول}^2$$

$$K_c \text{ عند } 45^\circ \text{س} = 10 \times 6.5 \times 10^{-3} \text{ لتر}^2 / \text{مول}^2$$

ولكن التفاعل عند درجات الحرارة المنخفضة يكون بطيئا جدا و يحتاج إلى زمن طويل للوصول إلى حالة اتزان ولكي يتغلب العالم هابر على هذه المشكلة فقد استخدم عاملا مساعداً، و مع ذلك بقيت المشكلة قائمة فعلى الرغم من أن العامل المساعد يزيد من سرعة الوصول إلى الاتزان إلا أنه سيزيد من سرعة التفاعل بالاتجاهين، فبقي كتلة NH₃ الناتجة قليلة! فما الحل إذن؟

انظر إلى معادلة التفاعل تجد أن توفير ضغط مرتفع سيعمل على إزاحة موضع الاتزان نحو تكوين الأمونيا ، كما أن سحب الأمونيا الناتجة من التفاعل يعمل هو الآخر في الاتجاه نفسه . وقد تم اختيار درجة الحرارة (٤٥٠ س) للتوفيق بين السرعة المقبولة للتفاعل والقيمة المقبولة لثابت الاتزان بوجود عامل مساعد مناسب واستخدام ضغوط مرتفعة للغازات . انظر الشكل (١٧-٥) .



الشكل (١٧-٥) : مخطط طريقة هابر لصناعة الأمونيا .

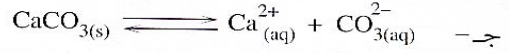
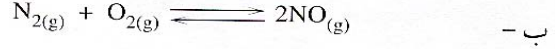
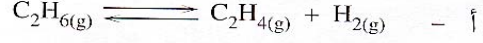
وفي المصانع يتم إدخال غازي N_2 ، H_2 إلى الجهاز وتعريضها إلى ضغط يتراوح بين ٢٠٠ - ٣٠٠ ضغط جوي ودرجة حرارة مقدارها ٤٥٠ س، وبعد وصول التفاعل إلى حالة الاتزان تُنقل المواد إلى وحدة تبريد لتحويل الأمونيا من الحالة الغازية إلى أمونيا سائلة يتم سحبها من وسط التفاعل ، ثم يعاد N_2 ، H_2 إلى وسط التفاعل ثانية . ويوجد في الجهاز عامل مساعد هو Fe_3O_4 لزيادة سرعة الإنتاج .

أسئلة الفصل

١- أ - ما المقصود بالاتزان الدينامي؟

ب - تبقى تراكيز مكونات التفاعل ثابتة عند الاتزان . لماذا؟

٢- اكتب تعبير ثابت الاتزان (K_c) لكل من التفاعلات المتزنة الآتية :



٣- في معادلة التفاعل المتزن الآتية :



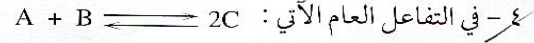
أ - ما أثر كل من التغيرات الآتية في تركيز PCl_5 ؟

٣. زيادة الضغط الكلي (نقص حجم وعاء التفاعل)

١. إضافة PCl_3 . ٢. سحب Cl_2 من وعاء التفاعل

٤. رفع درجة الحرارة . ٥. إضافة عامل مساعد .

ب- ما أثر كل من التغيرات الواردة (في أ) في قيمة ثابت الاتزان؟



إذا كانت تراكيز المواد (مول/ لتر) عند الاتزان هي :

$0, 20 = A$ $0, 13 = B$ $0, 5 = C$

فاحسب ثابت الاتزان .

هـ- يتفاعل I_2 مع H_2 لتكوين HI ويحدث الاتزان الآتي :



فإذا أدخل إلى وعاء سعته لتر ٠, ٤ مول من I_2 ، ٠, ٤ مول من H_2 ، ٠, ٥ مول من HI وكانت

درجة الحرارة ١٠٠ س، K_c عند هذه الدرجة = ٥٠ .

أ - هل التفاعل في حالة اتزان؟

ب- إذا كانت إجابتك بالنفي ، فهل يتفكك HI أم يتفاعل H_2 مع I_2 للوصول إلى حالة الاتزان؟

ج- احسب تراكيز مكونات التفاعل عند الاتزان .

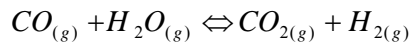
٦- في معادلة الاتزان العامة الآتي :



في إحدى التجارب كانت تراكيز كل من $A = 0.5$ مول/ لتر. و عند الاتزان وجد ان تركيز

$C = 0.4$ مول/لتر احسب ثابت الاتزان.

7- وجد أن ثابت اتزان التفاعل الآتي :



عند 600°س يساوي 3.5، و عند 1000°س يساوي 0.6

هل هذا التفاعل طارد للحرارة أم ماص لها؟ وضع إجابتك؟

إذا أردت الحصول على كتلة أكبر من H_2 ، فهل يتم برفع درجة الحرارة ام خفضها؟



الفصل الدراسي الثاني

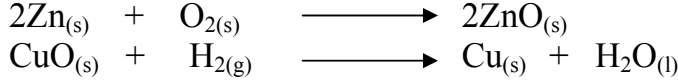
الوحدة الرابعة

التأكسد والاختزال والكيمياء والكهرباء

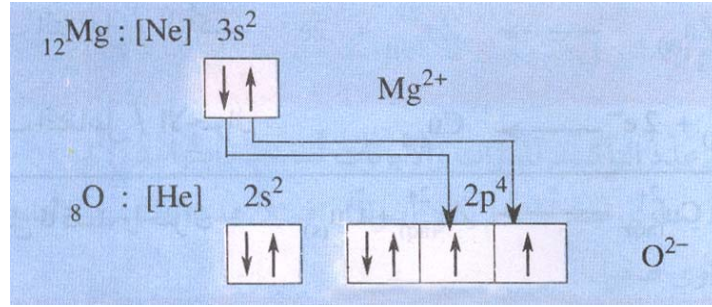
الفصل الأول

معنى التأكسد والاختزال

استخدم مفهوم التأكسد والاختزال في الأصل للتفاعلات التي يتم فيها اتحاد المادة مع الأكسجين أو نزعها منها مثل:



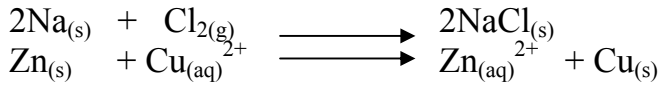
انظر الشكل (1-4)، ولاحظ التغيرات في التركيب الإلكتروني لذرتي المغنيسيوم والأكسجين عند تفاعلها تلاحظ من الشكل (1-4) أن التفاعل يتم نتيجة انتقال الإلكترونات، إذ تفقد ذرة المغنيسيوم إلكترونين لتصبح أيونا موجبا ثنائي الشحنة، وفي الوقت نفسه تكسب ذرة أكسجين هذين الإلكترونين لتصبح أيونا سالبا ثنائي الشحنة.



الشكل(1-4): التغير في التركيب الإلكتروني لذرة المغنيسيوم والأكسجين عند تفاعلها.

وهناك تفاعلات كثيرة لا تحتوي على الأكسجين ومع ذلك تعد من تفاعلات التأكسد

والاختزال مثل:



فما الصفة المشتركة في كل هذه التفاعلات سواء تضمنت الأكسجين أم لا؟

لعلك تلاحظ أنها تشترك جميعا في عملية انتقال الإلكترونات بين المواد المتفاعلة، وهذا الانتقال

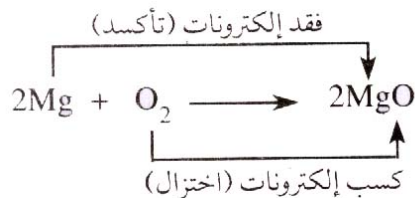
واضح تماما عند تكوّن مركبات أيونية. فالتفاعل بين المغنيسيوم والأكسجين، انظر الشكل (4-1)


(1)، يتضمن حدوث عمليتين في آن واحد هما:

1- فقد الكترونات من ذرة المغنيسيوم

2- كسب الكترونات إلى ذرة الأكسجين.

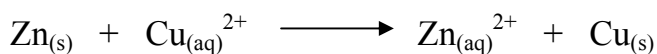
تسمى عملية فقدان الالكترونات في التفاعل الكيميائي التأكسد، كما تسمى عملية كسب الالكترونات الاختزال. ولهذا تسمى التفاعلات التي تحدث فيها انتقال الالكترونات بين المواد المتفاعلة تفاعلات التأكسد والاختزال.



هل يمكن حدوث التأكسد دون الاختزال في تفاعل ما؟ وضح إجابتك. 

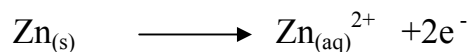
ويمكن توضيح فقد الالكترونات وكسبها في معادلة تفاعل التأكسد والاختزال إذا قسمناه إلى قسمين: نصف التفاعل / التأكسد ونصف التفاعل / الاختزال.

فعند وضع صفيحة من الخارصين في محلول كبريتات النحاس (II)، يحدث التفاعل وفق المعادلة الآتية:

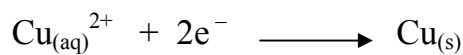


وهذا التفاعل يمكن تقسيمه إلى نصفي تفاعل على النحو الآتي:

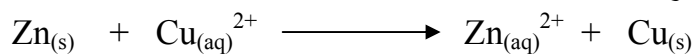
نصف التفاعل/التأكسد



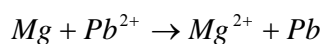
نصف التفاعل / الاختزال



تفاعل تأكسد واختزال



لديك التفاعل التالي:

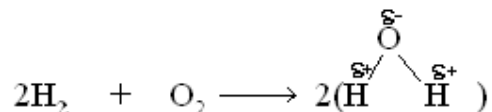


1. اي الذرات تتأكسد و ايها اختزلت.

2. اكتب نصفي التفاعل.

عدد التأكسد (Oxidation Number)

اقتصرت الحديث في الأمثلة السابقة على تفاعلات التأكسد والاختزال التي يتم فيها انتقال كامل للإلكترونات بين المواد المتفاعلة، وتكوين مركبات أيونية إلا أن هناك تفاعلات تأكسد واختزال لا يحدث فيها انتقال فعلي للإلكترونات كما في المثال الآتي:



فكيف يمكن مثل هذه التفاعلات وغيرها تحديد الذرات التي تأكسدت والذرات التي

اختزلت؟

لقد أدخل الكيميائيون مفهوم عدد التأكسد لكي يسهل توضيح أسس تفاعلات التأكسد والاختزال، فما المقصود بعدد التأكسد؟ وما الأسس التي يعتمد عليها؟ وكيف يمكن حساب عدد التأكسد في كل من المركبات الأيونية والمركبات الجزيئية؟

المركبات الأيونية: أشير سابقاً إلى حدوث انتقال كلي للإلكترونات من ذرة إلى أخرى عند تكوين المركب الأيوني وبذلك يصبح لكل أيون شحنة حقيقية. والعدد الذي يساوي هذه الشحنة مقدارا وإشارة يسمى عدد التأكسد.

فمثلاً في حالة أكسيد المغنيسيوم يكون عدد التأكسد للمغنيسيوم (+2) ولأكسجين (-2).
المركبات الجزيئية: عندما تنشأ رابطة مشتركة بين عنصرين مختلفين تتزاح الإلكترونات الرابطة قليلاً نحو الذرة الأكثر كهروسلبية، فمثلاً في جزيء الماء، نفترض أن ذرة الأكسجين اكتسبت إلكترونين (الالكترون من كل ذرة هيدروجين)، وبناء على ذلك يكون عدد التأكسد لذرة الأكسجين (-2) ولذرة الهيدروجين (+1).

ما عدد التأكسد لكل من الكالسيوم والفلور في المركب CaF_2 ؟ والكربون والكلور في مركب CCl_4 ؟

1- قواعد حساب عدد التأكسد: لتعين عدد التأكسد لذرات والأيونات تستخدم القواعد التالية:
أ- عدد التأكسد لأي عنصر منفرد يساوي صفراً (ما لم يكن أيوناً). فمثلاً عدد التأكسد للصدويوم Na، والكلور Cl_2 ، والفسفور P_4 يساوي صفراً.

ب- عدد التأكسد للأكسجين يساوي (-2) في معظم مركباته عدا فوق الأكاسيد فهو (-1)،
فعدد التأكسد للأكسجين في كل من HNO_3 , Al_2O_3 , MgO هو (-2)، أما في
 H_2O_2 , Na_2O_2 فهو (-1).

ج- عدد التأكسد للهيدروجين في معظم مركباته (+1)، عدا هيدرات الفلزات مثل NaH إذ
يكون عدد تأكسده (-1).

د- عدد التأكسد للأيون البسيط (المكون من ذرة واحدة) يساوي عدد الشحنات التي يحملها
مقداراً وإشارة، فمثلاً عدد التأكسد لأيون المغنيسيوم Mg^{+2} هو (+2)، ولأيون
الصوديوم Na^+ هو (+1)، ولأيون S^{2-} هو (-2).

هـ - يكون مجموع أعداد التأكسد للذرات في المركب المتعادل صفراً. أما في الأيون عديد
الذرات فيكون المجموع مساوياً لشحنة الأيون مقداراً وإشارة. ففي المركب المتعادل HNO_3
فيكون:

عدد التأكسد لـ (3) ذرات أكسجين + عدد التأكسد لذرة النيتروجين + عدد التأكسد لذرة
الهيدروجين = 0.

ويتم تعيين أعداد التأكسد للذرات العناصر في المركبات والأيونات المختلفة بتطبيق القواعد
السابقة كما يتضح في الأمثلة الآتية:

مثال (1)

احسب عدد التأكسد للكبريت في حمض الكبريتيك H_2SO_4 .

الحل: بما أن مجموع أعداد التأكسد للذرات في المركب المتعادل = صفراً. إذن

$(4 \times \text{عدد تأكسد ذرة الأكسجين}) + (\text{عدد تأكسد ذرة الكبريت}) + (2 \times \text{عدد تأكسد ذرة الهيدروجين}) = \text{صفراً}$.

ووفقاً للقاعدتين (ب و ج) فإن:

$(-2) \times 4 + \text{عدد تأكسد ذرة الكبريت} + (1) \times 2 = \text{صفراً}$

$-8 + \text{عدد تأكسد ذرة الكبريت} + 2 = \text{صفراً}$.

إذن: عدد تأكسد ذرة الكبريت = +6.

يستفاد من أعداد التأكسد في تسمية المركبات وتمييز أسماء المركبات التي تتكون من العناصر
نفسها. فمثلاً: أكسيد النحاس (II) يدل على المركب (CuO) ، أما أكسيد النحاس (I) فيدل على
المركب Cu_2O ، إذ تشير الأرقام الرومانية بين الأقواس إلى عدد تأكسد النحاس.

مثال (2):

احسب عدد التأكسد للكروم في أيون الدايكرومات $Cr_2O_7^{2-}$.

الحل: مجموع أعداد التأكسد للذرات في الأيون عديد الذرات يساوي شحنة الأيون.

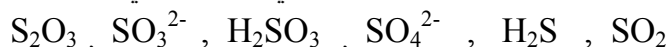
إذن: $(7 \times \text{عدد تأكسد ذرة الأكسجين}) + (2 \times \text{عدد تأكسد ذرة الكروم}) = 2-$.

$$2- = (2-)7 + (\text{عدد تأكسد ذرة الكروم}) \times 2$$

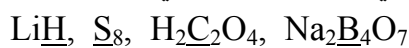
$$6+ = 2/12+ = \text{عدد تأكسد ذرة الكروم}$$



احسب عدد تأكسد الكبريت في كل مما يأتي:



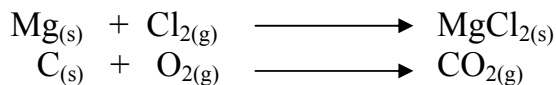
احسب عدد تأكسد لذرات التي تحتها خط فيما يلي:



2- التأكسد والاختزال في ضوء مفهوم عدد التأكسد: كيف تتغير أعداد التأكسد للذرات التي

تتأكسد أو تختزل في تفاعل ما؟

ادرس معادلتى التفاعلين الآتيتين:



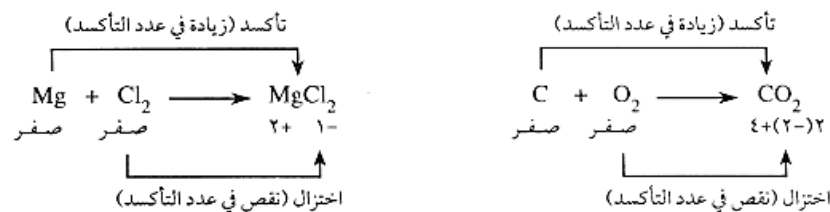
بيّن التغيرات التي تطرأ على أعداد التأكسد في كل منهما؟ وما علاقة ذلك بعملتي التأكسد

والاختزال؟

بعد تعيين أعداد التأكسد للذرات، تلاحظ في المعادلة الأولى أن المغنيسيوم تأكسد ونتاج من ذلك زيادة في عدد تأكسده من صفر إلى $(2+)$ ، بينما اختزل الكلور ونقص عدد تأكسده من صفر إلى $(1-)$.

وتجد من معادلة التفاعل الثانية أن الكربون تأكسد وزاد عدد تأكسده من صفر إلى

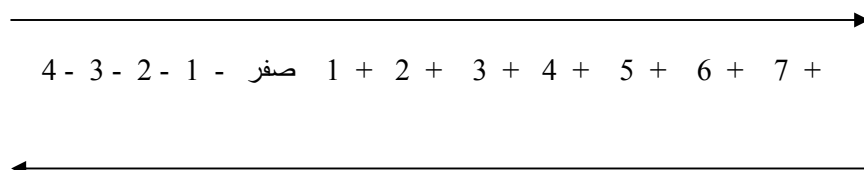
$(4+)$ ، بينما اختزل الأكسجين ونقص عدد تأكسده من صفر إلى $(2-)$:



وبذلك يمكن التوصل إلى تعريف التأكسد على أنه زيادة في عدد التأكسد، وأن الاختزال نقص في عدد التأكسد. وهكذا يمكن تحديد الذرات التي تأكسدت أو اختزلت في التفاعل من معرفة التغير في أعداد التأكسد.

ويمكن الاستعانة بالمخطط الآتي في معرفة التغيرات في أعداد التأكسد.

تأكسد (زيادة في عدد التأكسد)

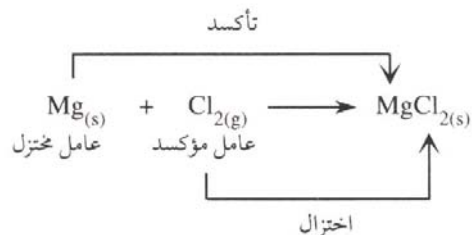


اختزال (نقص في عدد التأكسد)

العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة (Oxidizing and Reducing Agents)

عرفت أنه في أي تفاعل تأكسد واختزال، هناك مادة تتأكسد وأخرى تختزل، وتسمى المادة التي تتأكسد (تفقد الإلكترونات) العامل المختزل، لأنها سببت اختزالاً للمادة الأخرى، وبالمثل تسمى المادة التي تُختزل (تكسب الإلكترونات) العامل المؤكسد.

ففي تفاعل المغنيسيوم والكلور، يكون المغنيسيوم العامل المختزل لأنه سبب اختزال الكلور، بينما يمثل الكلور العامل المؤكسد لأنه سبب تأكسد المغنيسيوم.

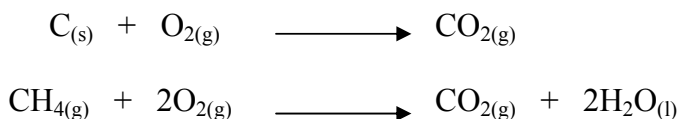


لاحظ ان المادة التي تتأكسد هي نفسها العامل المختزل، بينما المادة التي تُختزل هي نفسها العامل المؤكسد.

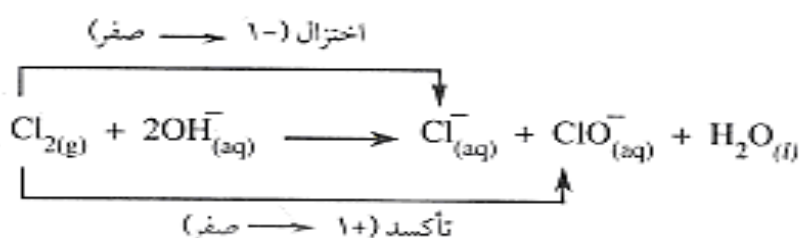
حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في كل مما يأتي:



ويعد الأكسجين O₂ من أكثر العوامل المؤكسدة شيوعاً، فكل تفاعلات الاحتراق هي تفاعلات تأكسد واختزال يكون فيها الأكسجين عاملاً مؤكسداً، إذ ينقص عدد تأكسده فيها من صفر إلى (-2) كما يتضح في الأمثلة الآتية:

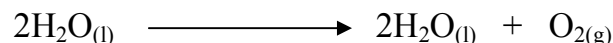


وقد تسلك بعض المواد في ظروف معينة عاملاً مؤكسداً و عاملاً مختزلاً في التفاعل نفسه. فعند إمرار الكلور في محلول قلوي يحدث التفاعل وفق المعادلة الآتية:



يلاحظ أن الكلور يتأكسد إلى أيون الهيبوكلوريت ClO⁻ إذ يزداد عدد تأكسده من صفر إلى (+1)، وفي الوقت نفسه يُختزل إلى أيون الكلوريد Cl⁻ إذ ينقص عدد تأكسده من صفر إلى (-1). ويسمى هذا النوع من التفاعلات تأكسداً واختزالاً ذاتياً.

بين أن فوق أكسيد الهيدروجين يتأكسد ويُختزل ذاتياً عند تفككه وفق المعادلة الآتية:



أيون اليوديد I⁻ يسلك كعامل مختزل، أي أنه يتأكسد (يفقد الإلكترونات) عند تفاعله مع عامل مؤكسد مناسب ليكتسب تلك الإلكترونات أيون Fe³⁺ (مثلاً) كما توضح المعادلات الآتية:

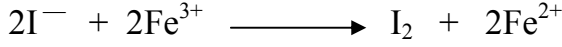


عامل مختزل إلى العامل المختزل

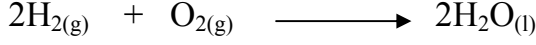


عامل مؤكسد من العامل المختزل

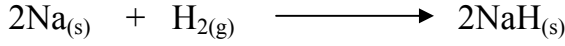
ويجمع نصفي التفاعل تحصل على التفاعل الكلي:



وجدير بالذكر أن بعض المواد تسلك كعوامل مؤكسدة في ظروف معينة وكعوامل مختزلة في ظروف أخرى. فمثلا يسلك الهيدروجين عادة كعامل مختزل كما في المعادلة الآتية:



إلا أنه يسلك كعامل مؤكسد إذا تفاعل مع عامل مختزل أقوى منه مثل الصوديوم:



وعليه فإن العوامل المؤكسدة تختلف في قوتها، وستتعرف طريقة كمية لمقارنة قوة العوامل المؤكسدة أو المختزلة لاحقا.

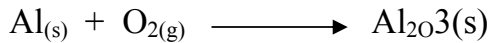
موازنة معادلات التأكسد والاختزال:

تعلم أن المعادلة الكيميائية الموزونة هي وصفه مختصرة للتعبير عن تفاعل كيميائي معين، إذ تشتمل على رموز وصيغ المواد المتفاعلة والنواتجة والعلاقات الكمية فيما بينها . وللمعادلات الموزونة كما تعلم أهمية كبيرة في إجراء الحسابات الكيميائية. فما الشروط التي يجب توافرها في المعادلة الموزونة ؟

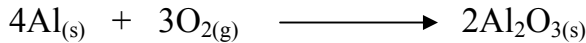
لكي تكون المعادلة موزونة يجب أن تحقق شرطين هما :

1 - **قانون حفظ المادة** : أي يجب أن يكون مجموع عدد ذرات كل عنصر متماثلا في كل من المواد المتفاعلة والنواتجة.

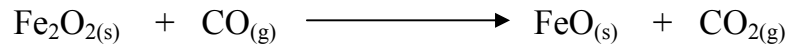
2- **قانون حفظ الشحنة الكهربائية** : أي يجب أن يكون مجموع الشحنات الكهربائية التي تظهر على المواد المتفاعلة مساويا لمجموع الشحنات الكهربائية التي تظهر على المواد الناتجة. وتسمى المعادلة التي تراعي قانون حفظ المادة والشحنة الكهربائية المعادلة الكيميائية الموزونة . درست سابقا موازنة بعض المعادلات الكيميائية بطريقة المحاولة والخطأ ويمكن استخدام هذه الطريقة لموازنة بعض معادلات التأكسد والاختزال ومثال ذلك :



وتكون موازنتها كالاتي:



وازن معادلة التأكسد والاختزال الآتية مستخدما طريقة المحاولة والخطأ:



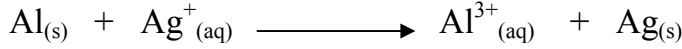
لكن هنالك تفاعلات تأكسد واختزال أكثر تعقيدا ويصعب موازنتها بالطريقة السابقة.

وهناك طريقتان شائعتان لموازنة معادلات التأكسد والاختزال: الأولى: طريقة نصف

التفاعل، والثانية: طريقة عدد التأكسد. وستقتصر الدراسة هنا على الطريقة الأولى.

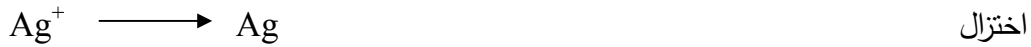
طريقة نصف التفاعل (أيون - إلكترون)

تعتمد هذه الطريقة على كتابة نصفي التفاعل / التأكسد والاختزال بصورة مستقلة ومتوازنة ثم جمعها بعد مساواة عدد الإلكترونات المفقودة والمكتسبة. فلموازنة معادلة التفاعل:



تجد أن الألومنيوم يتأكسد لأن عدد تأكسده ازداد من صفر إلى (+3)، أما أيون الفضة فيختزل لأن عدد تأكسده نقص من (+1) إلى صفر.

وبذلك فإن نصفي التفاعل / التأكسد والاختزال هما:

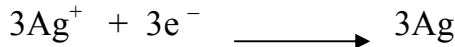


ولموازنة معادلة نصف التفاعل / التأكسد لا بد من إضافة ثلاثة إلكترونات ($3e^-$) إلى جانب المواد الناتجة، أما موازنة معادلة نصف التفاعل / الاختزال فيتم بإضافة إلكترون واحد إلى جانب المواد المتفاعلة:

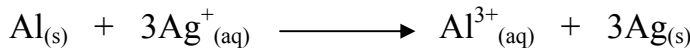
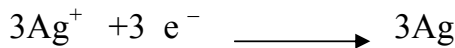
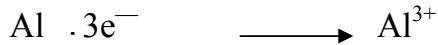


ولكي يصبح عدد الإلكترونات متساويا في نصفي التفاعل تضاعف معادلة نصف

التفاعل/الاختزال (3) مرات لتصبح :



وبجمع نصفي التفاعل يتم الحصول على المعادلة الكلية :

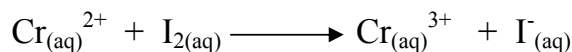


المعادلة السابقة موزونة لأنها تحقق قانون حفظ المادة ؟ فعدد ذرات كل من الألومنيوم والفضة متماثل في طرفيها، كما تحقق قانون الشحنة، إذ إن المجموع الجبري للشحنات الكهربائية في كل

طرف = 3+

وازن معادلة التفاعل الآتية:





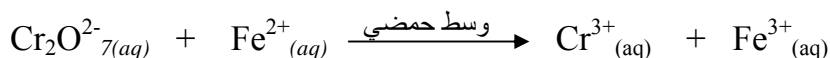
ويمكن أن يدخل الماء في تفاعلات التأكسد والاختزال التي تتم في الوسط المائي، وقد يكون الوسط حمضيا أو قاعديا. ويمكن تعرف طريقة الموازنة في هذه الحالات كما يأتي :

أ - موازته معادلات التأكسد والاختزال للتفاعلات في وسط حمضي: سيتم تعرف هذه الطريقة في الموازنة من خلال المثالين الآتيين:

مثال (3)

يتأكسد أيون الحديد (II) بوساطة أيون الدايكرومات في وسط حمضي؛ وفق المعادلة

الآتية:



الحل: لموازنة المعادلة اتبع الخطوات الآتية:

الخطوة (1): اقم المعادلة إلى نصفين: يدل أحدهما على التأكسد، ويدل الآخر على الاختزال.

نجد في المعادلة السابقة أن عد تأكسد الكروم يتغير من (+6) إلى (+3)، أي أنه

اختزل، بينما يتغير عدد تأكسد الحديد من (+2) إلى (+3) أي أنه تأكسد. وبذلك يمكن كتابة

نصفي التفاعل على النحو الآتي:



الخطوة (2): وازن كلا من نصفي التفاعل على أن يتحقق قانون حفظ المادة، وقانون حفظ

الشحنة، فلموازنة تفاعل الاختزال اتبع ما يأتي بالترتيب:

أ- وازن ذرات العناصر ما عدا لأكسجين والهيدروجين.

تلاحظ أن هناك حاجة لموازنة ذرات الكروم ليصبح في الطرف الأيمن 2Cr^{3+}



ب - وازن ذرات الأكسجين بإضافة جزئ واحد من الماء H_2O لكل ذرة أكسجين ناقصة إلى

الطرف الذي يعاني نقصا في ذرات الأكسجين. وتتم موازنة الأكسجين بإضافة (7)

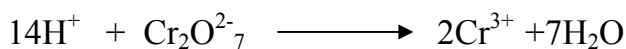
جزيئات ماء إلى الطرف الأيمن نظرا لأن الطرف الأيسر يحوي (7) ذرات أكسجين:



ج- وازن ذرات الهيدروجين الناقصة في أحد طرفي المعادلة بإضافة العدد المطلوب من

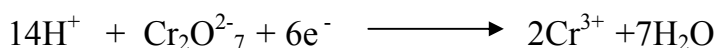
أيونات الهيدروجين (H^+). فإذا أضفت (14) أيون هيدروجين إلى الطرف الأيسر،

تتوازن ذرات الهيدروجين.

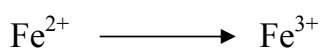


د- وازن الشحنة الكهربائية باضافة عدد من الالكترونات لأحد طرفي المعادلة على أن يصبح المجموع الجبري للشحنات على طرفيها متساويا:

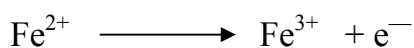
بما أن المجموع الجبري للشحنات في الطرف الأيسر = $14+ + 1(-2) = 12+$ ، بينما المجموع الجبري للشحنات في الطرف الأيمن = $7(0) + 2(3+) = 6+$ ، فلموازنة هذه المعادلة من حيث الشحنة لا بد من إضافة 6e^- إلى الطرف الأيسر ليصبح:



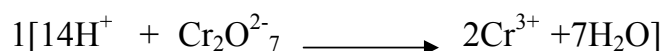
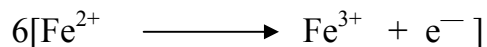
الخطوة (3): كرر الخطوة (2) بالنسبة إلى نصف التفاعل / التأكسد:



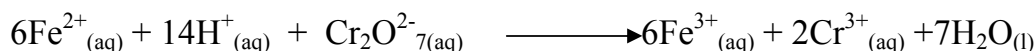
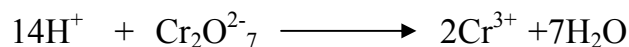
بما أن ذرات الحديد متوازنة، فانه يلزم فقط موازنة الشحنات باضافة الكترول واحد إلى جانب النواتج:



الخطوة (4): اجعل عدد الإلكترونات المفقودة في نصف التفاعل / التأكسد مساويا لعدد الإلكترونات المكتسبة في نصف التفاعل الاختزال، فإذا ضربت معادلة التأكسد في (6) ومعادلة الاختزال في (1) يصبح عدد الإلكترونات في كل منهما متساويا ويساوي (6) .



الخطوة (5): اجمع نصفي التفاعل للحصول على المعادلة الموزونة النهائية . وفي أثناء الجمع تحذف الإلكترونات والأنواع المشتركة (إن وجدت) مع مراعاة أن المعادلات الكيميائية تعامل كالمعادلات الجبرية عند الجمع :



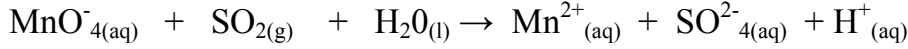
وللتحقق من صحة الموازنة تأكد من موازنة الذرات والشحنات.

عدد الذرات في كل من طرفي المعادلة هو: (H)14 ، (O)7 ، (Fe)6 ، (Cr)2 .

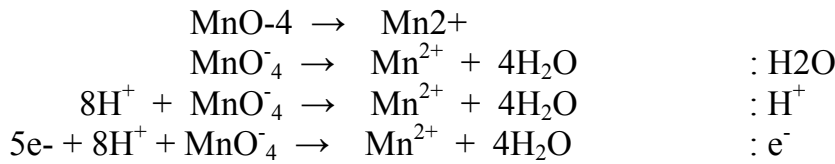
$$\begin{aligned} \text{أما المجموع الجبري للشحنات في الطرف الأيمن} &= 0 \times 7 + (3+)2 + (3+)6 = 24+ \\ \text{وهو يساوي مجموع الشحنات في الطرف الأيسر} &= (2-)1 + (1+)14 + (2+)6 = 24+ \end{aligned}$$

مثال (4):

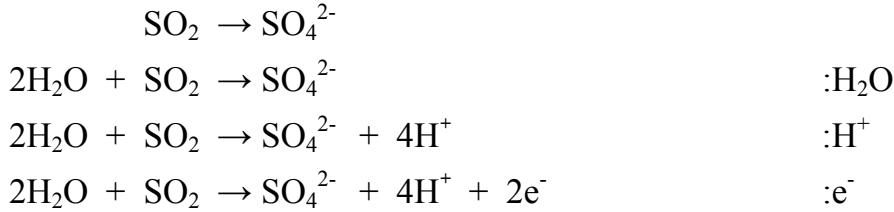
وازن معادلة التفاعل:



الحل : نصف التفاعل / الاختزال

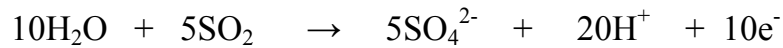
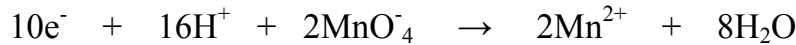


نصف التفاعل / التأكسد

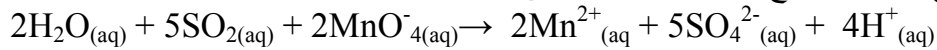


ولمساواة عدد الإلكترونات في نصفي التفاعل نُضرب معادلة نصف تفاعل الاختزال في

(2) ومعادلة نصف تفاعل التأكسد في (5) لينتج (10) إلكترونات في كل منهما:



بالجمع وحذف الأنواع المشتركة نحصل على المعادلة الموزونة:

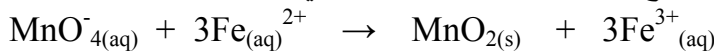


تأكد من صحة الموازنة .

ب - موازنة معادلات التأكسد والاختزال للتفاعلات في وسط قاعدي: لموازنة معادلات التأكسد

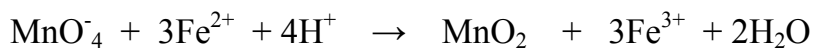
والاختزال للتفاعلات التي تتم في وسط قاعدي تتم موازنتها أولاً وكأنها تجري في وسط حمضي

ثم تحويلها إلى وسط قاعدي ولتوضيح ذلك وازن معادلة التفاعل الآتي:

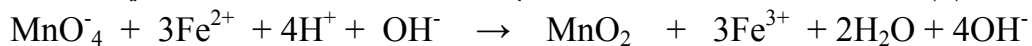


الحل: وازن المعادلة بافتراض أن الوسط حمضي. واتباع الخطوات نفسها المستخدمة لموازنة

معادلات التأكسد والاختزال للتفاعلات التي تتم في وسط حمضي تصل إلى النتيجة الآتية



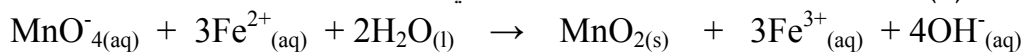
الخطوة (1): أضف عددا من أيونات OH^- يساوي عدد أيونات H^+ إلى كل من طرفي المعادلة:



الخطوة (2): اجمع أيوني H^+ و OH^- على شكل جزيئات ماء:

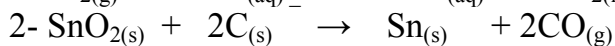
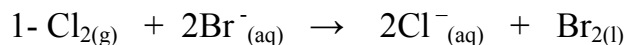


الخطوة (3): احذف جزيئات الماء الزائدة من أحد طرفي المعادلة:

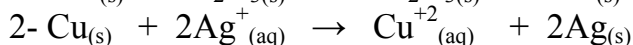
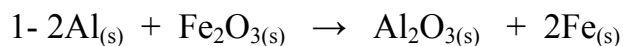


أسئلة الفصل

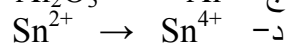
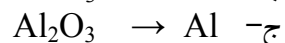
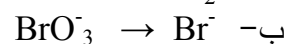
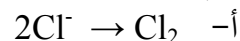
س1- أ- حدد الذرات التي تأكسدت والذرات التي أختزلت في كل من المعادلتين الآتيتين؟



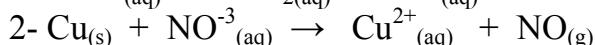
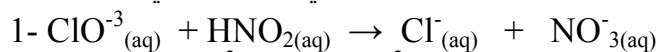
ب- حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في كل معادلة من المعادلات التالية:



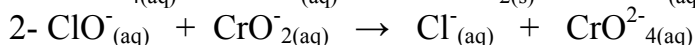
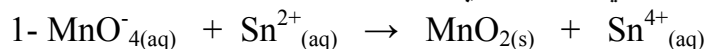
س2- أي التحولات التالية يحتاج إلى عامل مؤكسد وأيها يحتاج إلى عامل مختزل



س3- وازن معادلات التفاعل التالية بطريقة نصف التفاعل وذلك في وسط حمضي



س4- وازن معادلات التفاعل التالية في وسط قاعدي:



س5- ما عدد التأكسد لعنصر الكلور في كل مما يأتي



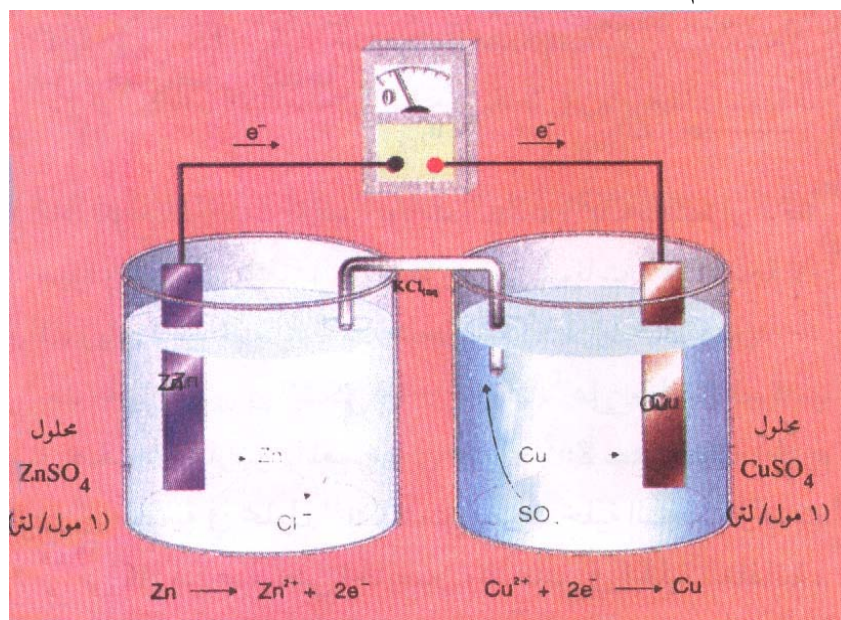
الفصل الثاني

الخلايا الكهروكيميائية

الخلايا الغلفانية Galvanic Cells:

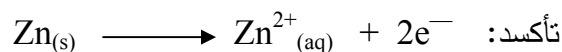
درست في الوحدة الرابعة أن تفاعلات التأكسد والاختزال تتضمن انتقال الإلكترونات من العوامل المختزلة إلى العوامل المؤكسدة، ويتم هذا الانتقال مباشرة عند اختلاط المواد المتفاعلة في وعاء واحد.

ويمكن الحصول على تيار كهربائي من تفاعل التأكسد والاختزال اذا فكرنا في طريقة مناسبة لإجراء التفاعل في وعائين منفصلين ودون اختلاط المواد المتفاعلة، وتميرير الإلكترونات عبر موصل. فكيف يتم ذلك؟

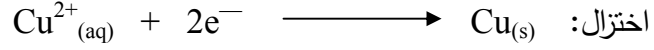


عند إغلاق الدارة ينحرف مؤشر الفولتمتر مما يدل على مرور تيار كهربائي. ويشير اتجاه انحراف المؤشر إلى ان الإلكترونات تسري من صفيحة الخارصين إلى صفيحة النحاس. فكيف تولد التيار الكهربائي؟

لقد حدث تفاعل تأكسد واختزال بين الخارصين وأيونات النحاس دون تماس مباشر بينهما. فقد جرى نصف التفاعل / التأكسد ونصف التفاعل / الاختزال في وعائين منفصلين، إذ تأكسدت بعض ذرات الخارصين بفقدائها للإلكترونات لتتحول إلى أيونات Zn^{2+} التي تنتشر في المحلول:



وتنتقل الالكترونات المتكونة عند صفيحة الخارصين عبر سلك التوصيل إلى صفيحة النحاس اذ تختزل أيونات النحاس Cu^{2+} عليها وتتحول إلى ذرات متعادلة:

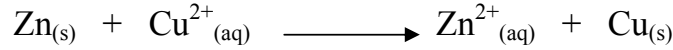


ماذا نتوقع أن يحدث لكتلة كل من صفيحتي النحاس والخارصين في الخلية السابقة؟ فسر إجابتك؟



ولماذا كان عدد الالكترونات المفقودة والمكتسبة في نصفي التفاعل متساويا، فإنه يمكن

تمثيل معادلة التفاعل الكلي الحاصل بجمع نصفي التفاعل:



ماذا نتوقع ان يحدث لتركيز أيونات Zn^{2+} ، Cu^{2+} باستمرار التفاعل؟

سيؤدي استمرار التفاعل إلى نقص تركيز أيونات Cu^{2+} نتيجة لاختزالها (وزيادة نسبية في تركيز أيونات SO_4^{2-})، وكذلك زيادة تركيز أيونات Zn^{2+} نتيجة لتأكسد ذرات الخارصين.

يعد الجهاز المبين في الشكل (2-4) مثالاً على الخلية الكهركيميائية (الخلية الغلفانية)

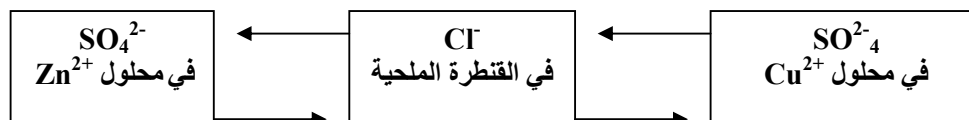
التي تتكون من نصفين، إذ تمثل صفيحة الخارصين المغموسة في محلول Zn^{2+} نصف خلية الخارصين، وتحدث فيها عملية التأكسد. أما صفيحة النحاس المغموسة في محلول Cu^{2+} فتمثل نصف خلية النحاس وتحدث فيها عملية الاختزال.

تسمى كل من صفيحتي الخارصين والنحاس في الخلية الغلفانية، كما في الشكل (2-4) قطبا. ويسمى القطب الذي تحدث عنده عملية التأكسد المصعد، أما القطب الذي تحدث عنده عملية الاختزال فيسمى المهبط، ويكتسب المصعد في الخلية الغلفانية شحنة سالبة نتيجة تجمع الالكترونات سالبة الشحنة عليه، أما المهبط فشحنته موجبة لأنه القطب الذي تسري نحوه الالكترونات.

((سميت الخلايا الغلفانية بهذا الاسم نسبة للطبيب الابطالي لويجي غلفاني الذي اكتشف توليد الكهرباء مصادفة بهذه الطريقة عام (1786م). ومهد باكتشافه الطريق أمام اليساندر فولتا أستاذ الفيزياء بجامعة بافيا بايطاليا إلى تصميم بطارية مكونة من صفائح متبادلة من الفضة والخارصين تفصلهما قطع من القماش مبللة بمحلول ملحي)).

يسمى الأنبوب الذي يحتوي على محلول ملح كلوريد البوتاسيوم (مادة متأينة) القنطرة الملحية (Salt Bridge) ولعلك لاحظت أن القنطرة الملحية تعمل على إغلاق الدارة الكهربائية، وأن إزالتها يؤدي إلى توقف سريان التيار الكهربائي. فكيف تؤدي القنطرة الملحية وظيفتها هذه؟

عرفت أن التفاعل الحاصل في الخلية يؤدي إلى زيادة تركيز أيونات Zn^{2+} في نصف خلية الخارصين، ونقص في تركيز أيونات Cu^{2+} في نصف خلية النحاس. وهذا يسبب اختلالاً في التوازن الكهربائي في كل من نصفي الخلية (ماذا؟). لذا تتحرك أيونات Cl^- الموجودة في القنطرة الملحية باتجاه نصف خلية الخارصين لكي تعادل أيونات Zn^{2+} الزائدة فيه، وكذلك تتحرك أيونات SO_4^{2-} الزائدة في نصف خلية النحاس باتجاه القنطرة الملحية كما يتضح في الشكل (3-4).



الشكل (3-4): حركة الأيونات السالبة عبر القنطرة الملحية.

كما تسهم حركة الأيونات الموجبة في استعادة التوازن الكهربائي، إذ تنتشر بعض أيونات Zn^{2+} الزائدة باتجاه القنطرة الملحية، وتخرج بعض أيونات K^+ من القنطرة الملحية باتجاه نصف خلية النحاس لتتعادل مع أيونات SO_4^{2-} الزائدة؟ يتضح مما سبق أن للقنطرة الملحية دوراً في الخلية الغلفانية، فبالإضافة إلى أنها تمنع التماس المباشر بين المواد المتفاعلة فهي مستودع لأيونات الموجبة والسالبة اللازمة لوصول المحلولين في نصفي الخلية إلى حالة التوازن الكهربائي.



1- وضح الطريقة التي يتم فيها سريان التيار الكهربائي في الخلية السابقة وذلك في الدارة الخارجية وفي المحاليل.

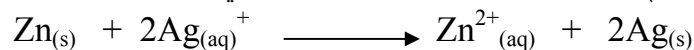
2- هل تتوقع أن تعمل الخلية الغلفانية إذا وصل المحلولين بوساطة:

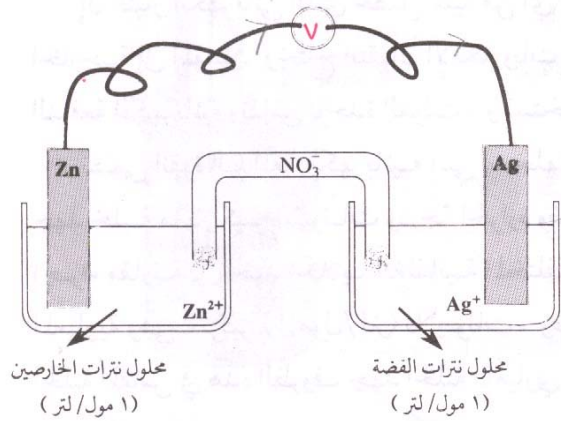
أ- قنطرة ملحية تحتوي على محلول مشبع من نترات البوتاسيوم؟

ب- ورقة ترشيح مبللة بمحلول مشبع من كبريتات الصوديوم؟

مثال (5):

يوضح الشكل (4-4) خلية غلفانية تعتمد على التفاعل الآتي:



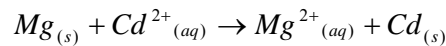


الشكل (4-4): خاىة غلفانية (خارصين - فضة)

- أ- أكتب معادلة نصف التفاعل الذي يحدث عند كل قطب.
 ب- أي القطبين المصعد، وأيها المهبط؟ وما شحنة كل منهما؟
 ج- وضح اتجاه سريان الالكترونات في الدارة الخارجية واتجاه حركة الأيونات عبر القنطرة الملحية.

الحل : أ- يتضح من معادلة التفاعل تأكسد ذرات الخارصين Zn (فقد إلكترونات) واختزال أيونات الفضة Ag^+ (كسب إلكترونات) فنصفا التفاعل هما :
 ب- بما أن عملية التأكسد حدثت عند قطب الخارصين فهو المصعد (القطب السالب) وقطب الفضة الذي حدثت عنده عملية الاختزال هو المهبط (القطب الموجب) .
 ج- تنتقل الالكترونات في الدارة الخارجية من قطب الخارصين (المصعد) إلى قطب الفضة (المهبط) . أما الأيونات السالبة NO_3^- فتتحرك من نصف خلية الفضة عبر القنطرة الملحية إلى نصف خلية الخارصين لتتعاقد مع أيونات Zn^{2+} الزائدة.

في التفاعل التالي الذي يمثل خلية جلفانية



- 1- اكتب معادلة نصف التفاعل الذي يحدث عند كل قطب.
- 2- أيهما يمثل المصعد و أيهما يمثل المهبط؟ و ما شحنة كل منهما.
- 3- وضح اتجاه سريان الالكترونات في الدائرة الخارجية.
- 4- وضح اتجاه حركة الايونات عبر القنطرة الملحية.

5- وضح ماذا يحدث ل:

• كتلة قطب Mg

• لتركيز ايونات Cd^{2+} .

6- ارسم شكلا تخطيطيا للخلية السبقة مبينا عليها الاجزاء.

جهد الخلية الغلفانية

يسجل الفولتمتر قيمة معينة في الخلية الغلفانية (خارصين - نحاس) شكل (4-2) فماذا تمثل هذه القيمة؟ وما العوامل المؤثرة فيها؟ وهل تختلف هذه القيمة من خلية لأخرى؟ إن التيار الكهربائي الذي تحصل عليه من أي خلية غلفانية هو نتيجة انتقال الإلكترون من المصعد عبر الدارة الخارجية إلى المهبط. ويحتاج انتقال الالكترونات إلى قوة تدفعها وتسبب حركتها في سلك التوصيل تعرف بالقوة الدافعة الكهربائية وتقاس بوحدة الفولت، ويستخدم لقياسها جهاز الفولتمتر. تسمى القوة الدافعة الكهربائية التي يسجلها الفولتمتر بين قطبي خلية غلفانية جهد تلك الخلية. وتتأثر قيمة جهد خلية ما بتراكيز الأيونات ودرجة الحرارة وضغوط الغازات المشتركة في التفاعل (إن وجدت). وحتى يسهل إجراء مقارنة بين جهد الخلايا الغلفانية المختلفة، فقد اتفق العلماء على اختيار ظروف موحدة تعرف بالظروف المعيارية وهي: تركيز (1مول/لتر) للأيونات، وضغط جوي واحد للغازات. ودرجة حرارة 25° س. ويسمى جهد الخلية المقاس في هذه الظروف جهد الخلية المعيارية ويشار له بالرمز E^0 . وبذلك فإن لكل خلية غلفانية جهد معياري مختلف، فمثلا (E^0) للخلية الموضحة في الشكل (4-2) تساوي 1.1 فولت، بينما (E^0) للخلية في الشكل (4-4) تساوي 1.56 فولت.

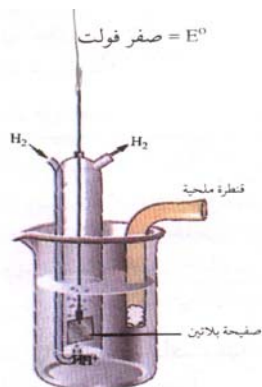
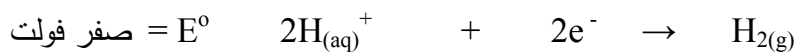
ايهما اكثر ميلا للاختزال ايونات Cu^{2+} ام Ag^+ ؟



جهد القطب المعياري (Standard Electrode Potential)

عرفت أن التفاعل الذي يحدث في الخلية الغلفانية هو مجموع نصفي التفاعل/التأكسد والإختزال، ولذلك فإن جهد الخلية الكلي يمثل مجموع جهد نصف التفاعل/التأكسد وجهد نصف التفاعل/الإختزال. ولكن، هل يمكن قياس جهد نصف تفاعل بمفرده؟ إن قياس جهد نصف التفاعل منفردا غير ممكن من الناحية العلمية إلا إذا إقترن مع نصف تفاعل آخر له جهد معلوم. فما نصف التفاعل المعلوم الذي اتخذ أساسا للمقارنة؟

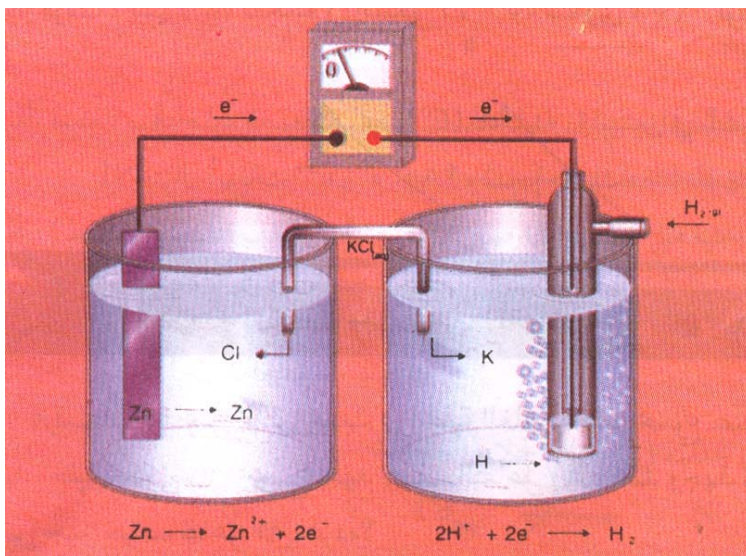
إن القطب الذي تم إختياره لقياس جهد أنصاف التفاعلات الأخرى بالنسبة له هو قطب الهيدروجين المعياري (Standard hydrogen electrode) ، وقد اصطلح الكيميائيون على إعتبار جهد نصف التفاعل له يساوي صفراً في الظروف المعياريّة:



يتكون قطب الهيدروجين المعياري كما في الشكل (4-5) من قطب من البلاتين مغموس في محلول حمضي تركيز أيون الهيدروجين (H+) فيه (1مول/لتر) ويمر فوقه بصورة مستمرة تيار من غاز الهيدروجين تحت ضغط جوي واحد وعند درجة حرارة 25°س. واعتبر جهد هذا القطب (سواءً جهد التأكسد أو جهد الإختزال) تحت هذه الظروف يساوي صفراً.

الشكل (4-5): قطب الهيدروجين المعياري

وعندما يقترن قطب الهيدروجين المعياري مع نصف تفاعل آخر في خلية غلفانية، فإن الإلكترونات يمكن أن تسير في أي من الإتجاهين وفقاً لنصف التفاعل الآخر. وفي كلا الحالتين يكون الجهد المعياري للهيدروجين صفراً. فمثلاً عند وصل قطب الهيدروجين المعياري مع نصف خلية الخارصين كما في الشكل (4-6)، وجد عملياً أن جهد الخلية (E⁰) مقاساً مع الظروف



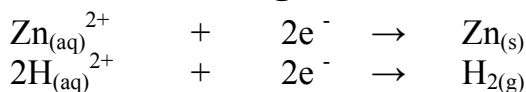
المعياريّة يساوي 0.76 فولت، وأن قطب الخارصين هو المصعد (القطب السالب)، وقطب الهيدروجين هو المهبط (القطب الموجب). وبمعنى آخر فإن الإلكترونات تنتقل من قطب الخارصين إلى قطب الهيدروجين.

الشكل (4-6): خلية غلفانية (خارصين - هيدروجين)

والسؤال الذي يتبادر إلى الذهن: ماذا يعني انتقال الإلكترونات بهذا الإتجاه

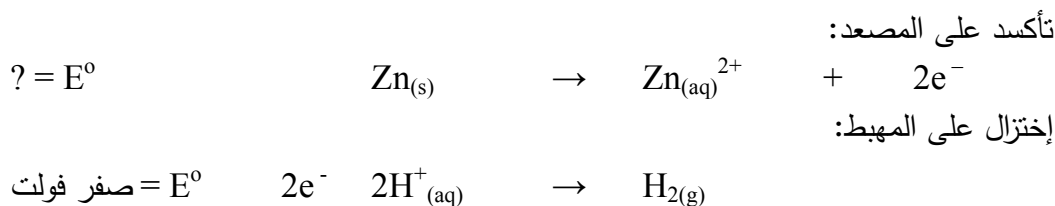
وليس بالإتجاه الآخر؟

يمكن القول أن لكل من أيونات (Zn^{2+} ، H^+) ميلاً معيناً لكسب الإلكترونات (للإختزال) ويعرف هذا الميل بجهد الإختزال. وبذلك يكون هنالك نصفاً تفاعل يتنافسان على الحدوث هما:

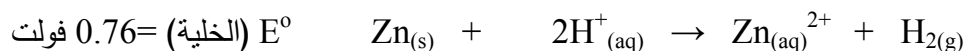


وكلما زاد ميل الأيون الموجب لكسب الإلكترونات زادت قيمة جهد الإختزال له، وإن إنتقال الإلكترونات من قطب الخارصين إلى قطب الهيدروجين، يدل على أن جهد الإختزال لأيونات H^+ أكبر من جهد الإختزال لأيونات Zn^{2+} لذلك تختزل أيونات H^+ وتتأكسد ذرات الخارصين Zn .

ويمكن حساب جهد التأكسد المعياري للخارصين بكتابة معادلتني نصفي التفاعل الحاصلين عند أقطاب الخلية الموضحة في الشكل (4-6):



التفاعل الخلوي (الكلي):



وبما أن جهد الخلية يساوي مجموع جهد نصف تفاعل التأكسد وجهد نصف تفاعل الإختزال، إذن:

$$0.76 = \text{جهد تأكسد الخارصين} + \text{جهد إختزال الهيدروجين.}$$

$$\text{إذن جهد تأكسد الخارصين} = 0.76 \text{ فولت.}$$

أي أن:

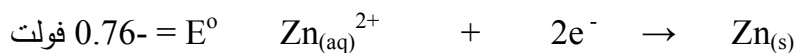


ويمكن القول أن جهد التأكسد للخارصين أكبر من جهد التأكسد للهيدروجين بمقدار 0.76 فولت لأن جهد التأكسد للهيدروجين يساوي صفراً.

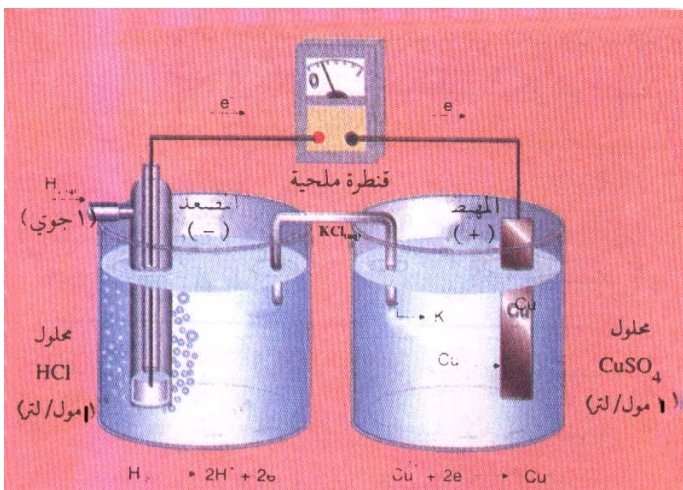
ولحساب جهد الإختزال المعياري للخارصين المعياري اتبع ما يأتي:

جهد الإختزال لأيونات H^+ أكبر من جهد الإختزال لأيونات Zn^{2+} كما تعلمت سابقاً وبما أن جهد الإختزال المعياري لأيونات H^+ يساوي صفراً فإن جهد الإختزال المعياري لأيونات الخارصين = -0.76 فولت.

أي أن



لاحظ أن جهد التأكسد يساوي جهد الاختزال عددياً ويخالفه في الإشارة.



لنأخذ خلية غلفانية أخرى مكونة من

قطب نحاس معياري وقطب

هيدروجين معياري كما في الشكل

(7-4). فقد وجد في هذه الحالة أن

جهد الخلية يساوي +0.34 فولت وأن

الإلكترونات تنتقل من قطب

الهيدروجين (المصعد إلى قطب

النحاس (المهبط)؛ أي أن نصفي

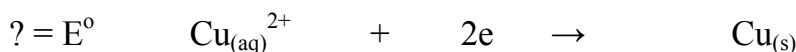
التفاعل هما:

تأكسد:

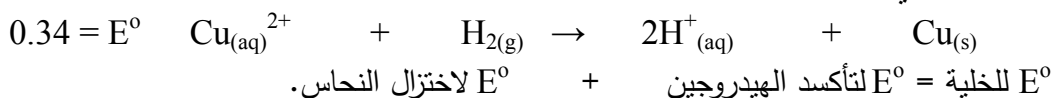
الشكل (7-4): خلية غلفانية (نحاس - هيدروجين).



اختزال:

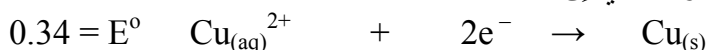


التفاعل الخلوي:



إذن : $0.34 = \text{صفر} + E^{\circ}$ لاختزال النحاس.

E° لاختزال النحاس = $+0.34$ فولت، أي إن:



تعني الإشارة الموجبة أن أيونات $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ أكثر ميلاً للاختزال من أيونات H^{+} .

ما قيمة جهد التأكسد المعياري للنحاس؟

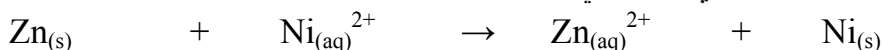


إن معرفة جهد خلية غلفانية وجهد أحد نصفي الخلية يُمكنك من حساب جهد نصف الخلية

الآخر (جهد التأكسد أو جهد الاختزال) كما هو موضح في المثال الآتي:

مثال(6)

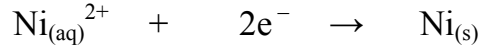
تمثل المعادلة الآتية التفاعل الذي يحدث في إحدى الخلايا الغلفانية:



فإذا علمت أن (E^0) للخلية يساوي 0.51 فولت، وأن جهد الاختزال المعياري للخارصين (E^0) يساوي -0.76 فولت فأجب عما يأتي:

أ- أي القطبين المصعد؟ وأيها المهبط؟ وما شحنة كل منهما؟

ب- احسب E^0 لنصف التفاعل:



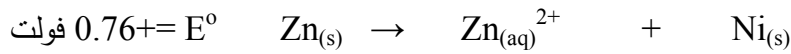
الحل:

أ- بما أن الخارصين Zn يتأكسد إلى Zn^{2+} فإن قطب الخارصين هو المصعد (القطب السالب) بينما يختزل Zn^{2+} إلى Ni ولذلك فإن قطب النيكل هو المهبط (القطب الموجب).

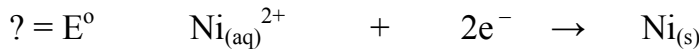
ب- إن نصفي التفاعل/التأكسد والاختزال هما:

• تأكسد (على المصعد):

•



• اختزال (على المهبط):



التفاعل الخلوي



E^0 الخلية = جهد الاختزال للنيكل + جهد التأكسد للخارصين

0.51 فولت = جهد الاختزال للنيكل + 0.76 فولت

جهد الاختزال للنيكل = -0.25 فولت

أي أن:



لديك التفاعلات النصف خلوية



1- أيهما يمثل المصعد و أيهما يمثل المهبط.

2- اكتب التفاعل الكلي.

3- احسب جهد الخلية.

السلسلة الكهركيميائية (Electrochemical Series)

عرفت سابقاً أن جهد الاختزال لأي تفاعل يساوي عددياً جهد التأكسد وبخالفه في الإشارة. ولكي تسهل مقارنة أنصاف التفاعلات المختلفة من حيث الجهد، اتفق على أن تُكتب أنصاف التفاعلات جميعها كعمليات اختزال وترتيبها وفقاً لجهد الاختزال في جدول خاص. فمثلاً يمكن ترتيب أنصاف التفاعلات التي درستها سابقاً ترتيباً تصاعدياً وفق قيم E^0 المرفقة لها كما في الجدول (1-4).

الجدول (1-4): جهود الاختزال المعيارية لعدد من أنصاف التفاعلات.

نصف التفاعل / الاختزال	E^0 (فولت)
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	0.76-
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	0.25-
$2H^{2+} + 2e^- \rightarrow H_2$	صفر
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0.34+

يتضح من الجدول (1-4) أن أيونات Cu^{2+} أكثر ميلاً للاختزال فهي أقوى العوامل المؤكسدة مقارنة بالأيونات (H^+ ، Ni^{2+} ، Zn^{2+}). وبالمثل فإن Zn أكثرها ميلاً للتأكسد، فهو أقوى العوامل المختزلة مقارنة بالعناصر (Cu ، Ni ، H_2).

ونتيجة لمعرفة جهود الاختزال المعيارية لكثير من أنصاف التفاعلات فقد تم ترتيب جزء منها في الجدول (2-4)، وتلاحظ أن أنصاف التفاعلات الموجودة أعلاه ذات جهد اختزال صغير، بينما تلك الموجودة أسفله ذات جهد اختزال كبير، وأن جهد اختزال الهيدروجين يتوسط الجدول (4-2). ويتفق هذا الترتيب مع النشاط الكيميائي لهذه المواد أي قدرتها على كسب الإلكترونات وفقدانها، ويطلق عليه اسم السلسلة الكهركيميائية.

الجدول (2-4): جهود الاختزال المعيارية لعدد من أنصاف التفاعلات (ليس للحفظ)

زيادة قوة العامل المؤكسد

نصف التفاعل	E ⁰ (فولت)
$\text{Li}_{(\text{aq})}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Li}_{(\text{s})}$	3.05-
$\text{K}_{(\text{aq})}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{K}_{(\text{s})}$	2.93-
$\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ca}_{(\text{s})}$	2.89-
$\text{Na}_{(\text{aq})}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Na}_{(\text{s})}$	2.71-
$\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mg}_{(\text{s})}$	2.37-
$\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Al}_{(\text{s})}$	1.66-
$\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}_{(\text{s})}$	1.18-
$2\text{H}_{(\text{aq})}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^{-}$	0.83-
$\text{Zn}_{(\text{aq})}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})}$	0.76-
$\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cr}_{(\text{s})}$	0.74-
$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}_{(\text{s})}$	0.44-
$\text{Cd}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cd}_{(\text{s})}$	0.4-
$\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ni}_{(\text{s})}$	0.25-
$\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Sn}_{(\text{s})}$	0.14-
$\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}_{(\text{s})}$	0.13-
$2\text{H}_{(\text{aq})}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$	0
$\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$	0.34+
$\text{I}_{2(\text{s})} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{I}_{(\text{aq})}^{-}$	0.53+
$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{+3} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}_{(\text{aq})}^{+2}$	0.77+
$\text{Ag}_{(\text{aq})}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag}_{(\text{s})}$	0.80+
$\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Hg}_{(\text{s})}$	0.85+
$\text{Br}_{2(\text{l})} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Br}_{(\text{aq})}^{-}$	1.06+
$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.23+
$\text{Cr}_2\text{O}_7_{(\text{aq})} + 6\text{e}^{-} + 14\text{H} \rightarrow 2\text{Cr}_{(\text{aq})}^{+3} + 7\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	1.33+
$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Cl}_{(\text{aq})}^{-}$	1.36+
$\text{MnO}_4_{(\text{aq})}^{-} + 5\text{e}^{-} + 8\text{H}_{(\text{aq})}^{+} \rightarrow \text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	1.51+
$\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{F}_{(\text{s})}^{-}$	2.87+

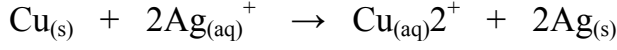
زيادة قوة العامل المختزل

واليك بعض التطبيقات باستخدام الجدول (2-4)

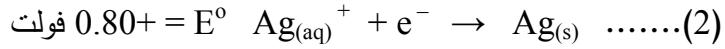
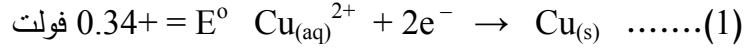
2. حساب جهد الخلية (E^0): تمكن معرفة جهود الاختزال المعيارية من حساب جهد الخلية المعياري E^0 كما هو موضح في المثال الآتي:

مثال (7):

احسب (E^0) للخلية الغلفانية التي تعتمد على التفاعل:

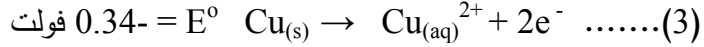


علما بأن:

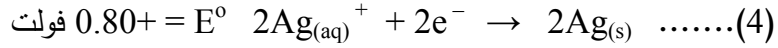


الحل:

يتضح من معادلة التفاعل أن: Cu يتأكسد إلى Cu^{2+} وأيونات Ag^+ تختزل إلى Ag، لذا يجب عكس نصف التفاعل (1) ليصبح تأكسداً وفي الوقت نفسه عكس إشارة E^0 المرفقة له:



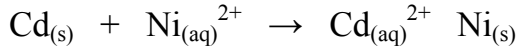
ولمساواة عدد الإلكترونات المفقودة وعدد الإلكترونات المكتسبة يتم مضاعفة المعادلة (2) لتصبح على النحو الآتي:



لاحظ أن قيمة E^0 تتغير عند ضرب نصف التفاعل مع المعامل (2). وكقاعدة عامة، إذا ضرب نصف التفاعل بمعامل معين فلا يترتب على ذلك ضرب قيمة E^0 لنصف التفاعل بالمعامل نفسه؛ إذ إن جهود الاختزال من الخواص النوعية للمادة، وهذه الخواص لا تعتمد على كمية المادة. والآن، إذا جمعت المعادلتين (3)، (4) وجمعت في الوقت نفسه الجهود المرافقة لها تحصل على:



بالرجوع إلى الجدول (4-2)، احسب E^0 للخلية الغلفانية التي يحدث فيها التفاعل:



مقارنة قوة العوامل المؤكسدة والمختزلة: عرفت في الفصل الأول من هذه الوحدة أن العوامل المؤكسدة والمختزلة متفاوتة في قوتها، وتعد قيم جهود الاختزال المعيارية (E^0) لأنصاف التفاعلات في الجدول (4-4) مقياساً كمياً للقدرة على التأكسد والاختزال.

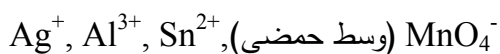
يلاحظ في الجدول أن أي مادة على يسار السهم (\rightarrow) تكون عاملاً مؤكسداً إذا حدث لها إختزال في تفاعل كيميائي. وبما أن قيم (E^0) تزيد إلى أسفل، فهذا يعني أن قوتها كعوامل مؤكسدة



تزداد من أعلى إلى أسفل. ولذلك يعد الفلور (F_2) أقوى العوامل المؤكسدة، بينما الليثيوم (Li^+) أضعفها.

وبالمثال فإن أي مادة على يمين السهم تكون عاملا مختزلا إذا حدث لها تأكسد في تفاعل كيميائي. ولما كانت المواد في اسفل الجدول يصعب تأكسدها أكثر من تلك الموجودة في أعلاه، فإن قدرتها على أن تكون عوامل مختزلة تقل من الأعلى الى الأسفل ولذلك يكون الليثيوم (Li) أقوى العوامل المختزلة بينما يكون أيون الفلوريد (F^-) أضعفها، أنظر الجدول (3-4).

مثال (8): رتب المواد الآتية تصاعديا وفق قوتها كعوامل مؤكسدة:

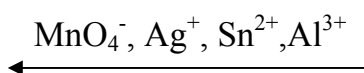


الحل:

بالرجوع إلى الجدول (3-4) تكتب أنصاف التفاعلات وقيم (E^0) المرافقة لها مرتبة كما وردت في الجدول

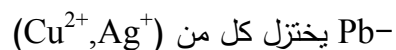
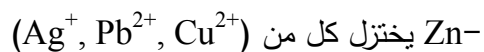
E^0 فولت	نصف التفاعل
1.66-	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$
0.14-	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$
0.80+	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$
1.51+	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

كلما زادت قيمة جهد الاختزال المعياري (E^0) زاد ميل المادة للاختزال، أي زادت قوتها كعامل مؤكسد، وبذلك يمكن ترتيبها تصاعديا وفق قوتها كعوامل مؤكسدة كما يأتي:

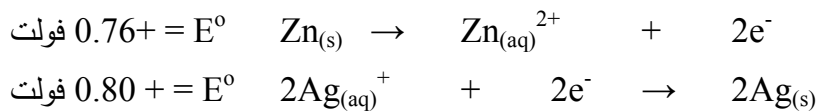


زيادة قوتها كعوامل مؤكسدة

3. التنبؤ بالتفاعلات: يمكن استخدام الجدول (3-4) لكتابة معادلات لتفاعلات كيميائية ممكنة الحدوث (E^0 موجبة) إذا أخذت نصف تفاعل ما وجمعتة مع معكوس نصف تفاعل آخر يقع فوقه. فمثلا يمكن للتفاعلات الآتية أن تحدث (في الظروف المعيارية)، وهذا ما يتفق مع النتائج العملية:

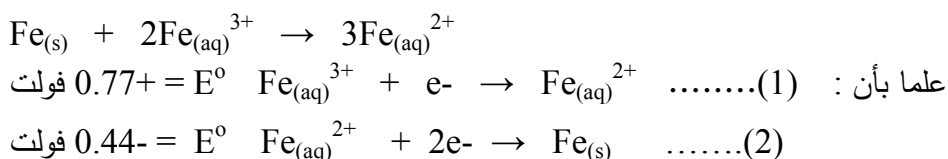


إن قيمة (E^0) لأي من التفاعلات السابقة موجبة مما يدل على إمكانية حدوث التفاعل، فعند إختزال أيونات Ag^+ بواسطة Zn تكون قيمة E^0 المحسوبة +1.56 فولت، كما يتضح فيما يأتي:



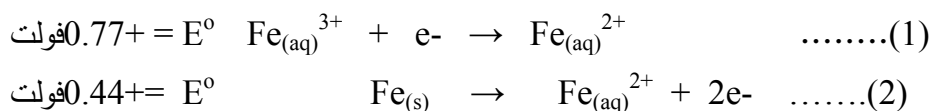
التفاعل الخلوي $E^0 = +1.56$ فولت $Zn_{(s)} + 2Ag_{(aq)}^+ \rightarrow Zn_{(aq)}^{2+} + 2Ag_{(s)}$ وهكذا يمكن التنبؤ بإمكانية حدوث تفاعلات التأكسد والإختزال في الظروف المعيارية عن طريق حساب (E^0) للتفاعل. فإذا كانت قيمة E^0 موجبة دل ذلك على إمكانية حدوث التفاعل تلقائياً، أما إذا كانت قيمة (E^0) سالبة فمعنى ذلك أن التفاعل لا يحدث تلقائياً (يحتاج طاقة). مثال (9):

هل يستطيع الحديد (Fe) إختزال أيون الحديد (Fe^{3+}) إلى (Fe^{2+}) في وسط مائي وفق المعادلة الآتية:

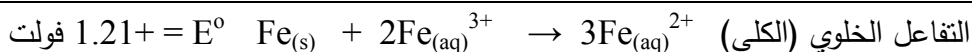
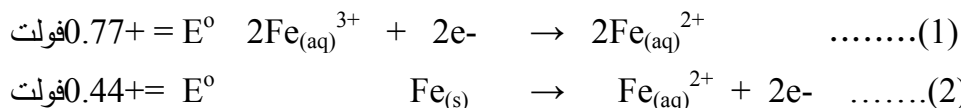


الحل:

يتضح من معادلة التفاعل أن نصف التفاعل (1) يحدث في الاتجاه المكتوب، بينما يحدث نصف التفاعل (2) في الإتجاه المعاكس فتعكس اشارة (E^0)



يضاعف نصف التفاعل (1) مرتين ليصبح عدد الإلكترونات متساويا في نصفي التفاعل ولا يترتب على ذلك تغير قيمة E^0



بما أن قيمة E^0 للتفاعل الخلوي موجبة، فإن التفاعل قابل للحدوث في الظروف المعيارية. ويستفاد من هذه النتيجة في حفظ محاليل Fe^{2+} ومنع تأكسدها بفعل أكسجين الجو إلى Fe^{3+} عن طريق إضافة برادة الحديد Fe إلى المحلول، إذ يعمل على إختزال أيونات Fe^{3+} التي تتكون بفعل الأكسدة الجوية.

مثال (10)

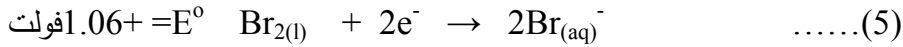
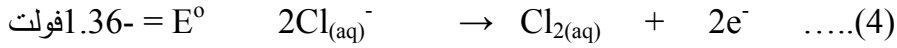
وضح مدى امكانية حدوث التفاعل الآتي في الظروف المعيارية:



علما بأن: (2)..... $\text{Cl}_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}_{(aq)}^-$ $E^\circ = +1.36$ فولت

(3)..... $\text{Br}_{2(l)} + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}_{(aq)}^-$ $E^\circ = +1.06$ فولت

الحل: التفاعل (1) هو مجموع نصف التفاعل (3) ومعكوس نصف التفاعل (2):



فاذا جمعت المعادلتين (4) ، (5) وجمعت قيم E° المرافقة لكل منهما تحصل على:



وبما أن قيمة (E°) للتفاعل سالبة فهذا يعني أن التفاعل لا يحدث تلقائيا في الظروف المعيارية،

أي لا يمكن تحضير Cl_2 باكسدة أيونات Cl^- بواسطة البروم Br_2 .

أسئلة الفصل

س1 - بالرجوع إلى الجدول (4-4)، أجب عن الأسئلة (أ-ج):

أ - أي مما يأتي أقوى العوامل المختزلة؟

K	.2	Na	.1
Mg	.4	Ca	.3

ب - يمكن للخارصين أن:

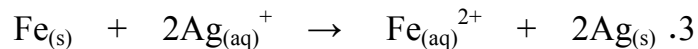
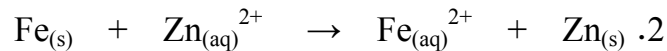
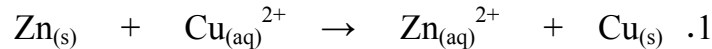
1. يؤكسد (Ca)،(Fe)

2. يختزل (Al^{3+}) ، (Mg^{2+})

3. يختزل (Ag^+) ، (Cd^{2+})

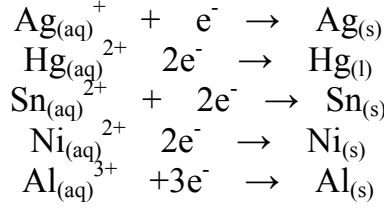
4. يختزل جميع الأيونات في (3،2)

ج- أحد التفاعلات الاتية غير قابل للحدوث (في الظروف المعيارية):



س2 - ادرس جهود الاختزال لأنصاف التفاعلات الآتية وأجب عن الأسئلة التي تليها.

نصف التفاعل / الاختزال



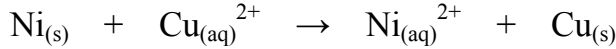
أ- سم أقوى عامل مؤكسد وأقوى عامل مختزل.

ب- هل يمكن للقصدير أن يختزل Ag^{+} إلى Ag

ج- ما الأيونات التي يمكن أن تختزل بالقصدير Sn ؟

د- ما العناصر التي يمكن أن تتأكسد بأيون الفضة Ag^{+} ؟

س3 - إذا علمت أن المعادلة الآتية تمثل تفاعلا قابلا للحدوث (في الظروف المعيارية):



أ- احسب قيمة (E^0) للتفاعل.

ب- أيهما عامل مختزل أقوى Ni أم Cu ؟

ج- ارسم شكلا تخطيطيا للخلية الغلفانية التي تعمل وفق التفاعل السابق مبينا عليها:

المهبط، المصعد، حركة الالكترونات في الدارة الخارجية، حركة الأيونات)

(NO_3^-) في القنطرة الملحية التي تحتوي على محلول (NaNO_3)

س4 - تذوب بعض الفلزات في محلول مخفف من حمض النيتريك (HNO_3) وينطلق غاز

H_2 ، استعمل قيم (E^0) للتنبؤ عن امكانية حدوث تفاعل عند وضع سلك من الفلزات التالية في

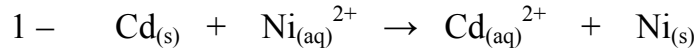
محلول من الحمض بتركيز (1 مول/ لتر).

أ- النحاس (Cu) ب- المغنيسيوم (Mg) ج- الفضة (Ag) د-

الكروم (Cr)

س5- بالرجوع إلى الجدول (2-4) احسب E^0 للخلايا الغلفانية التي يحدث فيها التفاعلات

التالية



الفصل الثالث

التحليل الكهربائي Electrolysis

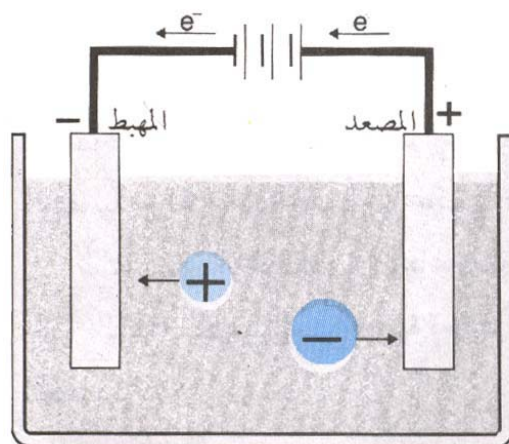
التوصيل الكهربائي لمحاليل المواد الأيونية.

درست في الصفوف السابقة أن المحاليل المائية للمواد الأيونية ومصاهيرها توصل التيار

الكهربائي. فكيف يتم ذلك؟

تتكون المركبات الأيونية الصلبة من أيونات موجبة وأيونات سالبة لا تكون حرة الحركة بسبب قوة التجاذب المتبادلة بينها، ولهذا فإن المركبات الأيونية لا توصل التيار الكهربائي في الحالة الصلبة. أما عند إذابتها في الماء أو صهرها بالحرارة، تصبح الأيونات حرة الحركة في المحلول أو المصهور في جميع الاتجاهات.

وعند تمرير التيار الكهربائي من بطارية أو مصدر تيار مستمر (D.C)، كما في الشكل (4-9)، تتحرك الأيونات باتجاه الأقطاب المخالفة لها في الشحنة، فالأيونات الموجبة تتجه نحو القطب السالب بينما تتجه الأيونات السالبة نحو القطب الموجب، وعليه فإن حركة الأيونات الموجبة والسالبة في اتجاهين متعاكسين هي المسؤولة عن نقل التيار الكهربائي في محاليل المواد الأيونية ومصاهيرها.



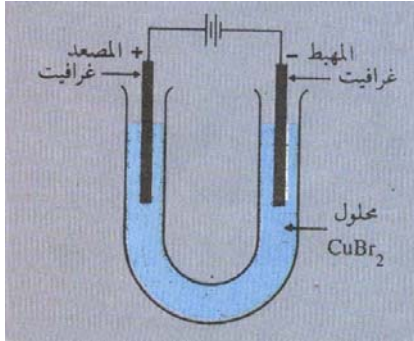
الشكل (4-9): حركة الأيونات في خلية التحليل الكهربائي

التحليل الكهربائي

إذا استمر تجمع الأيونات السالبة عند القطب الموجب والأيونات الموجبة عند القطب

السالب، فسوف يتوقف سريان التيار الكهربائي، فماذا يحدث حتى يستمر التوصيل الكهربائي؟

لمعرفة ذلك نفذ النشاط الآتي:



التحليل الكهربائي لمحلول بروميد النحاس (II)

النشاط (4-2) حدوث تغير كيميائي بتأثر التيار الكهربائي

تحتاج في هذا النشاط إلى: محلول مائي لبروميد

النحاس (II) تركيزه (0.1 مول / لتر)، أنبوب على شكل حرف U، قضيبين غرافيت، بطارية 6 فولت، حامل، أسلاك توصيل.

1- املاً الأنبوب شكل U حتى ثلثيه بمحلول بروميد

النحاس (II) المحضر بإذابة (5غ) في (100مل)

ماء.

2- ركب الجهاز المبين في الشكل مع مراعاة تثبيته على الحامل.

3- أغلق الدارة الكهربائية مدة خمس دقائق، ماذا تلاحظ؟

4- سجل التغيرات التي تحدث عند كل من قطبي الغرافيت. ما الأدلة على حدوث تفاعل

كيميائي من جراء تمرير تيار كهربائي في محلول بروميد النحاس (II)؟

لعلك لاحظت أن تفاعلاً كيميائياً قد حدث عند تمرير التيار الكهربائي في محلول بروميد النحاس (II)، فقد تلون المحلول حول قطب الغرافيت المتصل بالقطب الموجب للبطارية باللون البني المحمر، أما القطب المتصل بالقطب السالب للبطارية فقد ترسبت عليه طبقة بنية حمراء. فكيف تفسر هذه المشاهدات؟

تدفع البطارية الإلكترونات إلى المحلول عن طريق القطب السالب، وعند وصول أيونات Cu^{2+} إلى هذا القطب تكتسب الإلكترونات وتختزل إلى ذرات نحاس متعادلة تترسب على شكل طبقة بنية حمراء.

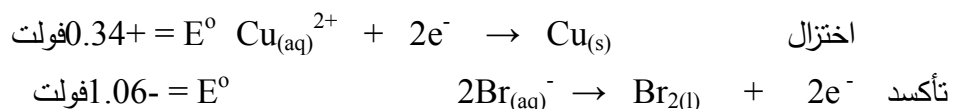
أما أيونات Br^- فتتجه إلى القطب الموجب، وتفقد الإلكترونات وتتأكسد إلى ذرات بروم متعادلة وتتحد كل ذرتين منها لتكوين جزيء بروم Br_2 وتخرج هذه الإلكترونات المفقودة عند القطب الموجب لتعود إلى البطارية ثانية وتكمل دورتها. ويكون عدد الإلكترونات التي تدفعها البطارية إلى المحلول عن طريق القطب السالب مساوياً لعدد الإلكترونات التي تخرج من المحلول عند القطب الموجب.

يتضح أن عمل البطارية هو دفع الإلكترونات في الدارة الخارجية وتحريك الأيونات المختلفة نحو الأقطاب المخالفة لها في الشحنة مما يتسبب في حدوث تفاعلي التأكسد

والاختزال في الوقت نفسه لكي يستمر التوصيل الكهربائي والمحافظة على تعادل المحلول كهربائياً في جميع أجزاءه.

لقد أمكن تحليل بروميد النحاس (II) إلى عنصري البروم والنحاس بتأثير التيار الكهربائي. وتعرف عملية مرور التيار الكهربائي في المحاليل المائية للمواد الأيونية ومصاهيرها وما يرافق ذلك من تفاعلات كيميائية التحليل الكهربائي، وتسمى الخلايا الكهروكيميائية التي تتم فيها هذه العملية خلايا التحليل الكهربائي.

دعنا نوضح عملية التحليل الكهربائي لمحلول بروميد النحاس (II) بكتابة نصف التفاعل الذي يحدث عند كل قطب والجهد المعياري (E^0) المرافق لكل منها كما يأتي:



وبجمع نصفي التفاعل ، تحصل على التفاعل الكلي في خلية التحليل الكهربائي:



وكما في الخلايا الغلفانية، يسمى القطب الذي يحدث عنده التأكسد المصعد، بينما يسمى

القطب الذي يحدث عنده الاختزال المهبط، ماذا تعني الإشارة السالبة لجهد التفاعل E^0 ؟

تعلم أن الإشارة السالبة لقيمة (E^0) لتفاعل ما تعني عدم حدوثه تلقائياً، ولكن يمكن إحداث التفاعل السابق عند التأثير فيه بجهد خارجي من بطارية (أو مصدر تيار مستمر) أكبر من 0.72 فولت.

من هنا ترى أن عمل خلية التحليل الكهربائي هو عكس عمل الخلية الغلفانية، ففي التحليل الكهربائي تحدث تفاعلات كيميائية بتأثير الطاقة الكهربائية، بينما تتولد الطاقة الكهربائية في الخلية الغلفانية نتيجة حدوث تفاعلات كيميائية.

قارن بين شحنة المصعد والمهبط في كل من الخلية الغلفانية وخلية التحليل الكهربائي.

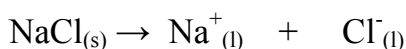


التحليل الكهربائي لمصاهير المواد الأيونية.

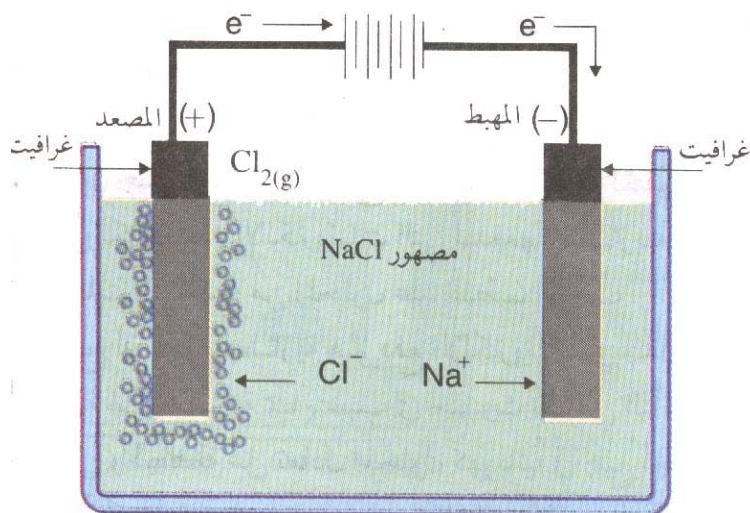
تتعرف فيما يأتي التحليل لمصهور كلوريد الذي يحتوي على أيونات الصوديوم (Na^+)



وأيونات الكلوريد (Cl^-) حرة الحركة.



وعند تمرير التيار الكهربائي في خلية التحليل المبينة في الشكل (4-10)، باستخدام أقطاب خاملة (غرافيت أو بلاتين) تتحرك أيونات الصوديوم الموجبة نحو المهبط (القطب السالب) إذ تختزل وتتحوّل إلى ذرات صوديوم متعادلة على المهبط:

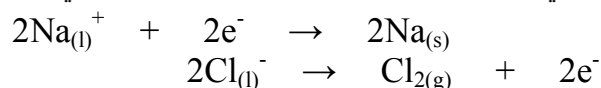


الشكل (4-10): التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم.

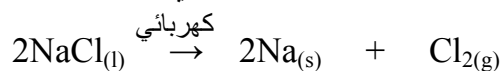
نصف التفاعل / الاختزال $Na_{(l)}^{+} + e^{-} \rightarrow Na_{(s)}$
 وتتحرك أيونات الكلوريد نحو المصعد (القطب الموجب) إذ تتأكسد إلى ذرات كلور وتتحد كل إثنين منها لتكونا جزيئاً من غاز الكلور يتصاعد عند المصعد:



ولكي يتساوى عدد الإلكترونات في نصفي التفاعل يضرب نصف التفاعل / الاختزال بمعامل (2)، ويجمع نصفي التفاعل للحصول على معادلة التفاعل الكلي وذلك كما يأتي:



تحليل



وبذلك تكون نتيجة التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم، تكون الصوديوم عند المهبط، وتصاعد غاز الكلور عند المصعد. وتستخدم هذه الطريقة في الصناعة لإنتاج عنصر الصوديوم والكلور كما درست سابقاً.

احسب قيمة جهد التفاعل (E^0) الذي يمثل تحلل مصهور كلوريد الصوديوم كهربائيا باستخدام الجدول (4-4)



ما هي نواتج التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد المغنيسيوم $MgCl_2$

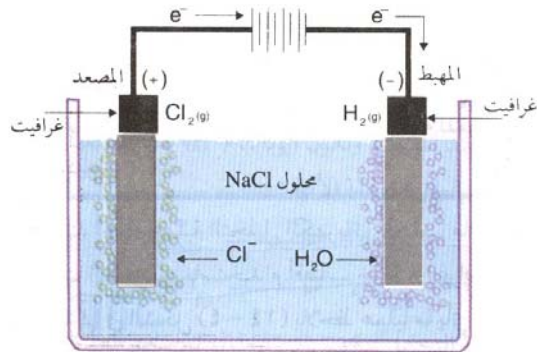


التحليل الكهربائي لمحاليل المواد الأيونية

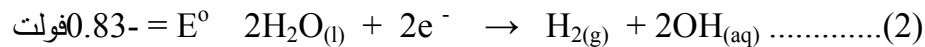
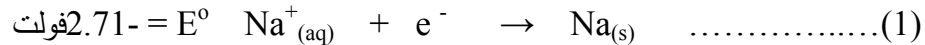
هل تتغير نواتج التحليل الكهربائي إذا أخذت محلولاً مائياً لكلوريد الصوديوم بلا من المصهور كما في الشكل (4-11)؟

إن التحليل الكهربائي لمحاليل المواد الأيونية أكثر تعقيداً من المصاهير، وذلك لوجود جزيئات الماء واحتمال تأكسدها عند المصعد أو اختزالها عند المهبط. فعند تحليل محلول كلوريد الصوديوم كهربائياً باستخدام أقطاب غرافيت يلاحظ ما يأتي

1- عند المهبط توجد أيونات Na^+ وجزيئات الماء H_2O وبذلك فإن تفاعلات الاختزال المحتملة هي:



الشكل (4-11): التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم

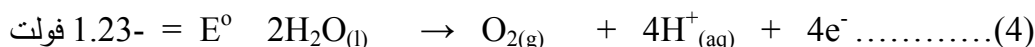
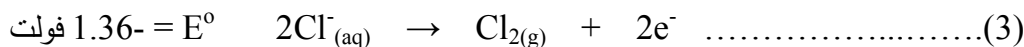


أيهما أسهل اختزال Na^+ أم H_2O في الظروف المعيارية؟

عندما تكون هناك عدة تفاعلات محتملة على المهبط في التحليل الكهربائي، فإن التفاعل الأكثر قابلية للحدوث (الأسهل) غالباً هو الذي تكون قيمة (E^0) له أكبر (أكبر موجبة أو أقل سالبة). وما يحدث عملياً هو تصاعد غاز الهيدروجين عند المهبط، ويعني ذلك أن

جزيئات الماء هي التي تختزل (المعادلة 2)، إذ تدل قيم (E^0) أن الماء أسهل اختزالاً من أيونات الصوديوم.

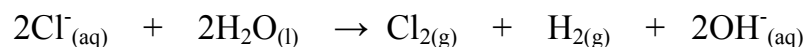
2- عند المصعد توجد أيونات Cl^- وجزيئات الماء H_2O وبذلك تكون تفاعلات التأكسد المحتملة هي:



بالنظر إلى قيم (E^0) تجد أن التفاعل المتوقع حدوثه عند المصعد هو تأكسد جزيئات الماء. إلا أن ما يحدث عملياً هو تصاعد غاز الكلور (المعادلة 3)، أي ما يحدث عند المصعد هو تأكسد أيونات Cl^- .

وعند جمع المعادلتين (2)، و(3) تحصل على معادلة التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد

الصوديوم:



يلاحظ من المعادلة الأخيرة أن تركيز أيونات (Cl^-) يقل بينما يزداد تركيز أيونات (OH^-). وبما أن أيونات (Na^+) موجودة في المحلول ولم يطرأ عليها تغيير، فمعنى ذلك أم محلول كلوريد الصوديوم يتحول تدريجياً إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم، علاوة على انطلاق غازي الكلور والهيدروجين. ولهذه المواد الثلاث أهمية بارزة في المجالات الصناعية.

قضية للبحث

ابحث عن أهم الاستخدامات الصناعية للمواد الناتجة من عملية التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم.

وعند إجراء عملية التحليل الكهربائي لمحلول مائي من كبريتات الصوديوم باستخدام

أقطاب خاملة (غرافيت أو بلاتين) كما في الشكل (4-12) يلاحظ عملياً ما يأتي:

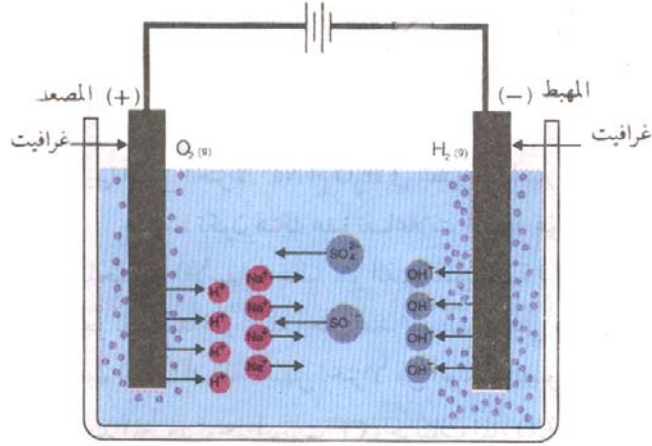
أ- تصاعد غاز (H_2) عند المهبط.

ب- تصاعد غاز (O_2) عند المصعد.

فكيف تفسر هذه النتائج؟ توجد في المحلول الأيونات والجزيئات الآتية:

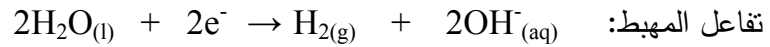
$H_2O_{(l)}$ ، $Na^+_{(aq)}$ ، $SO_4^{2-}_{(aq)}$. فأأي منها سيختزل عند المهبط أو يتأكسد عند المصعد لتكوين

غازي الهيدروجين والأكسجين؟

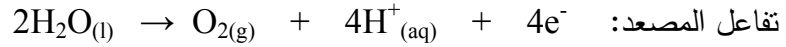


الشكل (4-12): التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات الصوديوم.

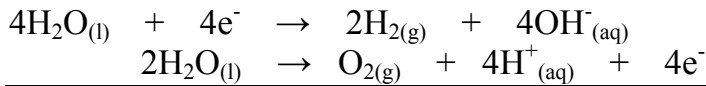
أ- عند المهبط توجد أيونات الصوديوم (Na^+) وجزيئات الماء. وبما أن غاز الهيدروجين يتصاعد عند المهبط - كما في تحليل محلول كلوريد الصوديوم كهربائياً - فهذا يعني أن جزيئات الماء أسهل اختزالاً من أيونات الصوديوم:



ب- عند المصعد توجد أيونات الكبريتات (SO_4^{2-}) وجزيئات الماء. وإن تأكسد جزيئات الماء أسهل من تأكسد أيون الكبريتات:

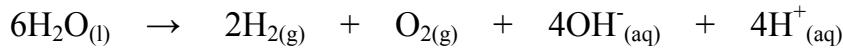


وللحصول على تفاعل الخلية الكلي، يضرب تفاعل المهبط في (2) ويضاف إلى تفاعل المصعد وجمع التفاعلين تحصل على معادلة التفاعل الخلوي (الكلي):

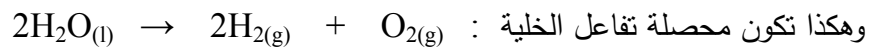
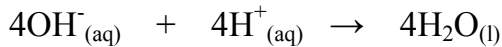


تفاعل الخلية الكلي:

تحليل
كهربائي



ولكن ما الذي يحول دون تعادل أيونات OH^- ، H^+ الناتجة من التفاعل الكلي؟ إن السبب الوحيد لعدم حصول التعادل هو تكون أيونات OH^- عند المهبط، وتكون أيونات (H^+) عند المصعد وبمرور الوقت ونتيجة لحركة الأيونات يحدث التعادل بينهما وفق المعادلة الآتية:



يتضح من معادلة التفاعل الأخيرة أن عملية التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات الصوديوم كأنها مجرد تحليل كهربائي للماء. وهنا قد يرد إلى ذهنك السؤال الآتي: ما وظيفة كبريتات الصوديوم؟

إن الإجابة تكمن في الإبقاء على المحلول متعادلا ليستمر التوصيل الكهربائي. فعند تأكسد الماء عند المصعد تنتج أيونات H^+ ، ووفقا لذلك تتحرك أيونات SO_4^{2-} لمعادلة الوس المحيط بالمصعد، أما اختزال الماء عند المهبط فينتج منه أيونات OH^- فتتحرك أيونات Na^+ لمعادلة الوسط المحيط بالمهبط.

هل يمكن تحضير عنصرى المغنيسيوم والبوتاسيوم بالتحليل الكهربائي لمحاليل أملاحها؟
وضح إجابتك.



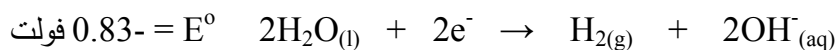
يتضح لك من الأمثلة السابقة أنه عند وجود عدة تفاعلات ممكنة على الأقطاب، يحدث التفاعل الأسهل، ولمساعدتك على التنبؤ بنواتج عملية التحليل الكهربائي ادرس المثال الآتي:

مثال (11)

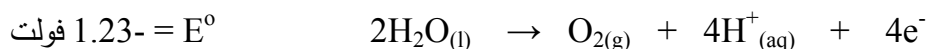
ما نواتج التحليل الكهربائي لمحلول مائي من يوديد البوتاسيوم $KI_{(aq)}$ ؟

الحل: الأيونات و الجزيئات الموجودة في المحلول هي: $K^+_{(aq)}$ ، $I^-_{(aq)}$ ، $H_2O_{(l)}$.

أ- عند المهبط توجد أيونات K^+ وجزيئات الماء وتكون تفاعلات الاختزال المحتملة هي:



ب- عند المصعد توجد أيونات I^- وجزيئات الماء، وتفاعلات التأكسد المحتملة هي:



من قيم (E°) المرافقة لأنصاف التفاعلات السابقة يتضح أن التفاعل الأسهل عند المهبط هو اختزال جزيئات الماء وانطلاق غاز الهيدروجين، أما عند المصعد فتتأكسد أيونات (I^-) ويتكون اليود (I_2) وهذا مطابق للتجربة العملية.

• اكتب معادلة تفاعل الخلية الكلي واحسب جهد التفاعل (E°) في الظروف المعيارية.

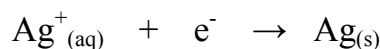
التطبيقات العملية للتحليل الكهربائي

درست سابقا استخدام عمليات التحليل الكهربائي في الحصول على بعض العناصر والمركبات المفيدة في حياتنا، كتحضيرات الكلور Cl_2 وهيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ والهيدروجين H_2 من محلول كلوريد الصوديوم، والحصول على الألومنيوم Al من التحليل الكهربائي لمصهور الألومينا Al_2O_3 ، وتحضير كل من الصوديوم Na ، والمغنيسيوم Mg من التحليل الكهربائي لمصاهير كلوريداتهما $NaCl$ ، $MgCl_2$ ، كما تعرفت سابقا استخدام التحليل الكهربائي في تنقية النحاس من الشوائب والطلاء الكهربائي (كطلاء الحديد بالكروم لوقايته من الصدأ، والطلاء بالفضة والذهب لأغراض الزينة).

العلاقات الكمية للتحليل الكهربائي

تعلم أن مرور التيار الكهربائي في محلول مادة أيونية أو مصهورها يؤدي إلى إحداث تفاعلات كيميائية على الأقطاب ينتج منها ترسيب مواد أو انطلاق غازات. فما الذي يتحكم في كمية المواد المتكونة عند الاقطاب؟

دعنا ندرس عكسية التحليل الكهربائي لمحلول نترات الفضة إذ تختزل أيونات Ag^+ وترسب على المهبط وفق المعادلة الآتية:



يشير نصف التفاعل السابق إلى تكون ذرة فضة واحدة عند المهبط عند اكتساب أيون الفضة الواحد الكترونا واحدا. وإذا تم اكتساب عدد أفوغادرو من الالكترونات (مول من الالكترونات) يختفي موال واحد من أيونات الفضة وترسب مول واحد من الفضة (أي كتلة من الفضة تساوي 107.5 غ). وإذا تم اكتساب (2مول) من الالكترونات يترسب (2مول) من الفضة وهكذا.

يتضح من المناقشة السابقة أن كمية الفضة المترسبة تتناسب طرديا من عدد مولات الالكترونات، أو بمعنى آخر مع كمية الكهرباء المارة في خلية التحليل الكهربائي. وتتوقف كمية الكهرباء المارة في خلية التحليل الكهربائي على شدة التيار الكهربائي وزمن مروره. وتقاس هذه الكمية بوحدة الكولوم. ويعرف الكولوم بأنه كمية لكهرباء التي يولدها تيار شدته امبير واحد إذا سرى لمدة ثانية، وعليه يمكن حساب كمية الكهرباء باستخدام العلاقة:

$$\text{كمية الكهرباء (كولوم)} = \text{شدة التيار (أمبير)} \times \text{الزمن (ثانية)}.$$

ولعلك تسائل ما كمية الكهرباء (بالكولوم) التي يحملها مول واحد من الالكترونات؟
إذا عرفت شحنة الالكترون (بالكولوم) وعدد أفوغادرو، تحسب هذه الكمية كما يأتي:

$$\text{شحنة 1 مول من الالكترونات} = \text{شحنة الالكترون} \times \text{عدد أفوغادرو} \\ = 1.6 \times 10^{-19} \text{ كولوم/الكترون} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ الكترون} \\ = 96352 \text{ كولوم}$$

وللتسهيل تم تقريب هذا العدد إلى 96500 كولوم، وتسمى هذه الكمية من الكهرباء التي يحملها المول الواحد من الالكترونات الفارادي (ويشار اليه بالرمز ف) تخليدا للعالم الانجليزي مايكل فارادي. وفي ضوء تعريف الفارادي يمكن القول: إن فارادي واحدا من الكهرباء (1ف) يرسب كتلة مولية من الفضة تساوي (107.5غ). وهكذا يمكن حساب كتلة المادة المترسبة من معرفة كمية الكهرباء المارة كما يتضح من الأمثلة الآتية:

مثال(12)

إذا علمت أن الكتلة المولية للنحاس 63.5غ، وأن النحاس يترسب في خلية التحليل الكهربي وفق المعادلة الآتية: $\text{Cu}_{(s)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ فاحسب ما يأتي:

- عدد مولات النحاس المترسبة عند تمرير 2 فارادي.
- كتلة النحاس المترسبة عند تمرير 2 فارادي.
- كتلة النحاس المترسبة عند تمرير 1 فارادي.

الحل:

من معادلة تفاعل الاختزال السابقة يتضح أن:

- تمرير (2) فارادي من الكراء يرسب مولا واحدا من النحاس.
- تمرير (2) فارادي يرسب كتلة مولية واحدة من النحاس = $1 \times 63.5 \text{ غ} = 63.5 \text{ غ}$
- تمرير (1) فارادي يرسب $2/1$ مول من النحاس = $2/1 \times 63.5 \text{ غ} = 31.75 \text{ غ}$.

مثال (13):

كم غراما من الصوديوم يترسب عند المهبط في عملية التحليل الكهربي لمصهور كلوريد الصوديوم إذا مر تيار شدته (5) أمبير لمدة (10) دقائق علما بأن الكتلة المولية للصوديوم = 23غ/مول؟

الحل:

$$\begin{aligned} \text{كمية الكهرباء المارة} &= \text{شدة التيار} \times \text{الزمن} \\ &= (5) \text{ أمبير} \times (60 \times 10) \text{ ثانية} \\ &= 3000 \text{ كولوم.} \end{aligned}$$

$$\text{كمية الكهرباء بالفارادي} = 96500/3000 = 0.311 \text{ ف}$$



أي أن مولا واحدا من الصوديوم يترسب عند تمرير (1) فارادي، إذن عدد مولات الصوديوم المترسبة يساوي 0.0311 مول.

$$\begin{aligned} \text{كتلة الصوديوم} &= \text{عدد المولات} \times \text{الكتلة المولية} \\ &= 0.0311 \text{ مول} \times 23 \text{ غ/مول} = 0.7153 \text{ غ} \end{aligned}$$

احسب كتلة النحاس المتجمع في عملية التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس اذا سرى تيار كهربائي شدته (4) امبير لمدة ساعة



مثال (14):

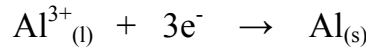
احسب الزمن اللازم لمرور تيار شدته 5×10^4 أمبير في مصهور يحتوي على أيونات Al^{3+} لترسيب 2.7 كغ من الألومنيوم . علما بأن الكتلة المولية للألومنيوم = 27 غ/مول؟

الحل:

$$\text{عدد مولات الألومنيوم} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الكتلة المولية}}$$

$$= \frac{2.7 \times 10^3 \text{ غ}}{27 \text{ غ/مول}} = 10^2 \text{ مول}$$

بما أن تفاعل الاختزال على المهبط هو:



فان (1) مول من الألومنيوم يترسب عند تمرير (3) فارادي.

$$\text{إذن كمية الكهرباء المارة} = (3 \text{ ف/مول}) \times 1 \times 10^2 \text{ مول} = 3 \times 10^2 \text{ فارادي}$$

$$= 3 \times 10^2 \times 96500 \text{ كولوم}$$

$$\begin{aligned} \text{زمن مرور التيار} &= \text{كمية الكهرباء} / \text{شدة التيار} \\ &= (3 \times 10^2 \times 96500 / 5 \times 10^4) \\ &= 579 \text{ ثانية} \end{aligned}$$

اسئلة الفصل

س 1 - اختر الإجابة الصحيحة فيما يأتي:

أ- كمية الكهرباء (بالفارادي) اللازمة لترسيب 12 غ من المغنيسيوم بالتحليل الكهربائي لمصهور $MgCl_2$ هي:

- (1) 0.5 (2) 0.25 (3) 1 (4) 2

ب- عند تمرير تيار كهربائي شدته 0.2 أمبير لمدة خمس دقائق في محلول كبريتات النحاس (II) باستخدام أقطاب بلاتين تكون كتلة النحاس المترسبة على المهبط بالغرام:

- (1) 0.00065 (2) 0.0197 (3) 635 (4) 6.35

ج- عند تمرير تيار كهربائي شدته 10 أمبير لمدة ساعتين في مصهور يحتوي على الأيون (X^{3+}) ترسب منه 6.715 غ. فكم تبلغ الكتلة المولية للعنصر X بالغرام؟

- (1) 13.5 (2) 18 (3) 27 (4) 54

د- عند تحليل محلول مائي ليوديد البوتاسيوم تركيزه (1 مول/لتر) كهربائياً باستخدام أقطاب غرافيت تكون النواتج كما يأتي:

- (1) اليود والأكسجين
(2) ليود والبوتاسيوم.
(3) اليود والهيدروجين.
(4) الهيدروجين والأكسجين.

هـ- أي العبارات التالية غير صحيحة بالنسبة لخلية التحليل الكهربائي؟

- (1) شحنة المهبط سالبة.
(2) حدوث تفاعل التأكسد عند المصعد.
(3) التفاعل الحاصل فيها غير تلقائي. (4) جهد التفاعل (E^0) الحاصل فيها له قيمة موجبة

و- عند تمرير تيار كهربائي في محلول مادة مجهولة (باستخدام أقطاب بلاتين) تساعد غاز الهيدروجين عند المهبط وغاز الأكسجين عند المصعد، فأى مما يأتي يحتمل أن تكون المادة؟

- (1) نترات الفضة.
(2) بروميد البوتاسيوم.
(3) كلوريد النحاس (II).
(4) هيدروكسيد الصوديوم.

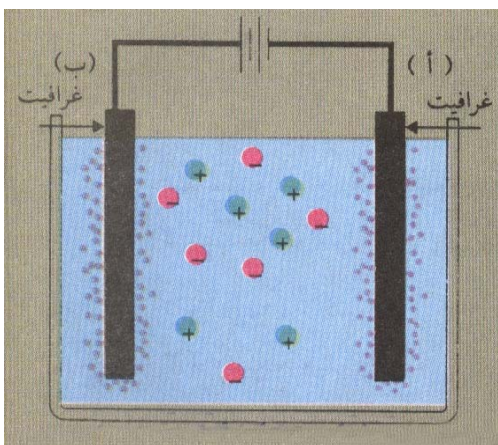
س2- يمكن تحليل الماء كهربائياً للحصول على غازي الهيدروجين H_2 والأكسجين O_2 باستخدام محلول حمض الكبريتيك H_2SO_4 . أكتب معادلات التفاعل على أقطاب من البلاتين

س3 - عند تحليل كلوريد النحاس (II) باستخدام أقطاب غرافيت ترسب 0.635 غ من النحاس على المهبط.

أ- اكتب معادلة التفاعل الذي يحدث عند كل قطب.

ب- احسب كمية الكهرباء المارة.

ج- كم غراماً من الكلور يتكون عند المصعد.



س4 - يبين الشكل المجاور خلية تحليل كهربائي لمحلول كلوريد البوتاسيوم (KCl) ادرس الشكل وأجب عما يأتي:

أ- سم الأيونات الموجودة في المحلول.

ب- أي القطبين (أ)، (ب) المصعد وأيهما المهبط؟

ج- وضح بالأسهم حركة الأيونات وحركة الإلكترونات في الدارة الخارجية.

د- بين بالمعادلات التفاعلات التي تحدث عند كل قطب والتفاعل الكلي.

هـ- احسب قيمة (E^0) للتفاعل الكلي.

س5 -

أ- ما هو عدد مولات Na، Cl_2 التي يمكن أن تنتج عند تمرير تيار شدته (20

أمبير) لمدة ست ساعات في خلية تحليل تحتوي على مصهور ملح الطعام

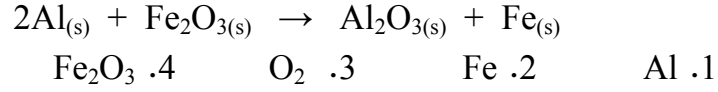
ب- كم ثانية يلزم لترسيب (18غم) من الفضة من محلول $AgNO_3$ بتيار شدته 7.5 أمبير. الكتلة الذرية

$Ag = 108$, $Na = 23$, $Cl = 35.5$ gm/mole.

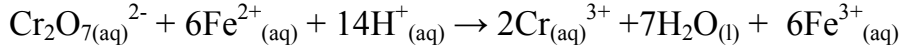
أسئلة الوحدة

س 1 - اختر الإجابة الصحيحة فيما يأتي:

أ- العامل المختزل في التفاعل الآتي هو:



ب- أي العبارات النتية صحيحة فيما يتعلق بالتفاعل؟



1. التفاعل يتم في وسط قاعدي. 2. العامل المؤكسد هو أيون الدايكرومات Cr₂O₇²⁻

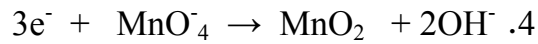
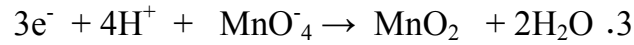
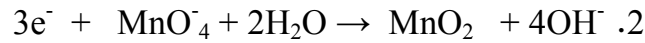
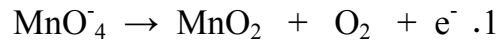
3. اختزال أيونات الهيدروجين H⁺ 4. اختزال أيونات Fe²⁺.

ج- عدد مولات الالكترونات المكتسبة من تحول مول من ClO₃⁻ إلى Cl⁻ في تفاعل كيميائي يساوي:

1. (1) 2. (4) 3. (5) 4. (6)

د- معادلة نصف التفاعل الموزونة التي تمثل تحول MnO₄⁻ في الوسط القاعدي إلى

MnO₂ هي:



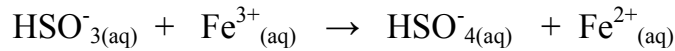
هـ - كمية الكهرباء بالكولوم اللازمة لترسيب مول واحد من العنصر A باختزال أيوناته

A³⁺ هي:

1. (32166) 2. (96500) 3. (193000) 4. (289500).

س 2 - تمثل المعادلة غير الموزونة الآتية اختزال أيون Fe³⁺ بوساطة أيون الكبريتيت

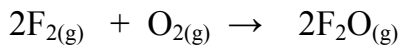
HSO₃⁻ في وسط حمضي:



أ- وازن المعادلة السابقة بطريقة نصف لتفاعل:

ب- حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل.

س 3 - يكون الفلور مع الأكسجين مركبا صيغته F₂O وفق المعادلة النتية:



فاذا علمت أن الفلور أكثر كهرسلبية من الأكسجين:

أ - سم العامل المؤكسد.

ب- ما عدد التأكسد للأكسجين في المركب F_2O ؟

ج- هل تتوقع وجود مركبات أخرى للأكسجين يكون عدد تأكسده فيها موجبا؟ وضح إجابتك.

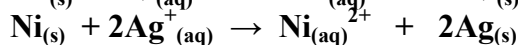
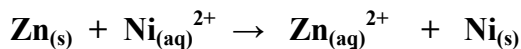
س5 - قارن بين عمل الخلية الغلفانية وخلية التحليل الكهربائي من حيث:

أ - تحولات الطاقة.

ب - شحنة المصعد والمهبط.

ج- إشارة قيمة جهد التفاعل (E^0)

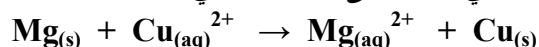
س6 - إذا علمت أن التفاعلين الآتيين يميلان للحدوث تلقائيا:



أ - رتب الأيونات Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ تنازليا حسب قوتها كعوامل مؤكسدة.

ب - أي العناصر السابقة (Ag , Ni , Zn) أقواها كعامل مختزل؟

س7 - في الخلية الغلفانية التي تعتمد على التفاعل الآتي:



أ - ارسم شكلا تخطيطيا للخلية مبينا:

1. المصعد والمهبط وإشارة كل منهما.

2. اتجاه سريان الالكترونات في سلك التوصيل.

3. اتجاه حركة الأيونات السالبة في القنطرة الملحية.

ب - اكتب معادلة التفاعل الذي يحدث في كل من نصفي الخلية.

ج - احسب قيمة E^0 للخلية إذا علمت أن جهد الاختزال للمغنيسيوم يساوي -2.4 فولت،

والنحاس +0.34 فولت.

د - إذا نقصت كتلة المصعد بمقدار 2.4 غ. فما كمية الكهرباء التي أعطتها الخلية

بالفارادي؟

(الكتلة المولية لعنصر $Mg = 24$ غ/مول، ولعنصر $Cu = 63.5$ غ/مول).

س8- الجدول التالي يمثل قيم جهود الاختزال المعيارية لعدد من عناصر الفلزات

الفلز	Fe	Mg	Ag	Cu
E^0	0.44	2.37	0.8	0.34

1- اي من الفلزات السابقة اقوى كعامل مؤكسد.

2- اي منها لا يذوب في محلول HCl.

3- سمي فلزين يكونان خلية جلفانية باكبر فولتية.

4- احسب جهد الخلية للخلية المكونة من الحديد و الفضة.

5- هل يمكن حفظ محلول نترات الفضة في وعاء من النحاس.

الوحدة الخامسة

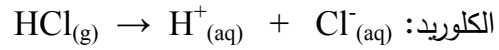
الحموض والقواعد

الفصل الأول

تعريفات الحموض والقواعد

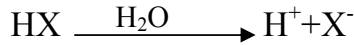
مفهوم أرهينيوس للحموض والقواعد

عرف أرهينيوس الحمض بأنه "مركب إذا أذيب في الماء أعطى أيونات الهيدروجين H^+ ". فعند إذابة كلوريد الهيدروجين HCl في الماء تنتج أيونات الهيدروجين وأيونات



ولكي تعد المادة حمضا وفق هذا التعريف لا بد أن تحتوي محاليلها المائية على أيون الهيدروجين. ومن أمثلة حموض أرهينيوس: HNO_3 ، H_2SO_4 ، CH_3COOH ، HCl ، HCN .

بشكل عام

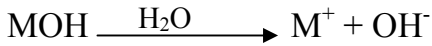


اذكر أسماء الحموض التي وردت في الفقرة السابقة، واكتب معادلات تمثل تايئها في الماء.

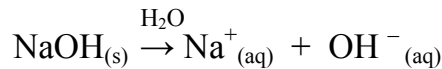


أما القاعدة - حسب تعريف أرهينيوس فهي "مركب يعطي عند إذابته في الماء أيون الهيدروكسيد OH^- " ومن الأمثلة على قواعد أرهينيوس NaOH ، KOH ، $Ba(OH)_2$. دقق في الصيغ السابقة، ماذا تلاحظ؟

لعلك تلاحظ أنها تشترك في وجود المجموعة (-OH) التي تنفصل على صورة الأيون OH^- عند ذوبانها في الماء.



فمثلا تتفكك القاعدة NaOH في الماء وفق المعادلة الآتية:



إن تفاوت التوصيل الكهربائي لمحاليل الحموض (أو القواعد) قد مكن أرهينيوس من التمييز بين الحمض القوي الذي يتأين في الماء بدرجة كبيرة كحمض النتريك:



والحمض الضعيف الذي يتأين بدرجة قليلة في الماء كحمض الإيثانويك (الأسيتيك):



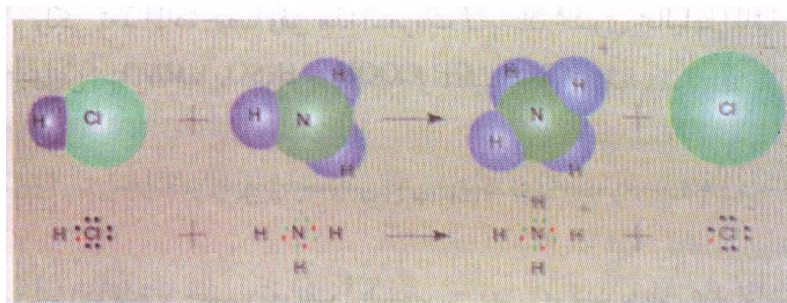
لقد اسهم تعريف أرهينيوس في تفسير الخواص الحمضية أو القاعدية لكثير كم الحموض والقواعد نظراً لبساطته، ولأن الماء هو الوسط الذي تجري فيه معظم التفاعلات الكيميائية، إلا أن بعض المشاهدات أبرزت قصوراً في هذا التعريف، فما أوجه القصور في تعريف أرهينيوس؟ يتطلب تعريف أرهينيوس للقاعدة أن تتفكك في الماء لينتج أيون OH^- وهذا صحيح فيما يتعلق بمركبات مثل:

NaOH ، و $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ، ولكن من المعروف أن كثيرا من المواد تسلك سلوك القواعد كالأمونيا NH_3 ، فهل يستطيع تعريف أرهينيوس تفسير الخواص القاعدية لمحلول غاز NH_3 في الماء؟ وهل تشير صبغة الأمونيا إلى وجود أيونات OH^- في تركيبها؟

من جهة أخرى، اقتصر التعريف على المركبات في مجال محاليلها المائية؛ ووفقا لذلك لا يعد غاز HCl حمضا، أو غاز NH_3 قاعدة ما لم يذابا في الماء، فهل يستطيع هذا التعريف تفسير التفاعل الذي يتم بينهما في وسط غير مائي (بنزين مثلا)؟

فمن المعروف أن هاتين المادتين تتفاعلان في الوسط المائي لتكوين ملح كلوريد الأمونيا NH_4Cl ، ولكنهما يتفاعلان أيضا في الوسط غير المائي وينتج الملح نفسه، انظر الشكل (1-5) تجد أن HCl لا يتأين إلى H^+ ولا تعطي الأمونيا OH^- .

ومن الاعتراضات التي لقيها مفهوم أرهينيوس، أنه عجز عن تفسير الخواص الحمضية أو القاعدية لمحاليل بعض الأملاح. تأمل صيغ الأملاح الآتية: KCN ، NaF ، CH_3COONa ، هل يمكن تفسير الخواص القاعدية لمحاليل هذه الأملاح وفق تعريف أرهينيوس للقواعد؟ ولماذا؟

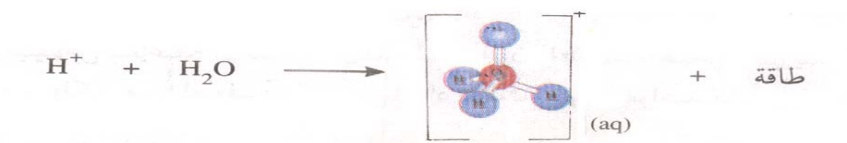


الشكل (1-5): تمثيل تفاعل كلوريد الهيدروجين والأمونيا في وسط غير مائي.

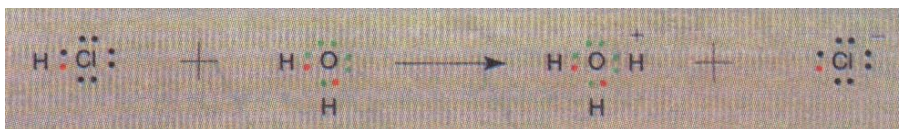
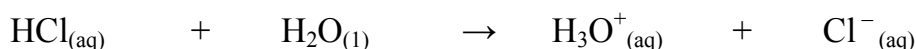
أيون الهيدرونيوم (H_3O^+)

ذكرنا أن أرهينيوس عرّف الحمض بأنه مادة تعطي أيونات من الهيدروجين H^+ عند إذابتها في الماء. ومن المعروف أن ذره الهيدروجين تحتوي بروتوناً واحداً، بالإضافة إلى إلكترون واحد يدور حولها، وعند تكوين أيون الهيدروجين، تخسر هذه الذرة إلكترونها الوحيد، ويتبقى منها البروتون فقط، وبمعنى آخر فإن أيون الهيدروجين هو بروتون. فهل يمكن أن يوجد البروتون منفرداً في الوسط المائي؟

بما أن البروتون صغير الحجم، فإن كثافة الشحنة عالية جداً، لذلك يستبعد أن يوجد بصورة حرة في المحلول، بل - مرتبطاً رابطة مشتركة تناسقية - بعدد من جزيئات الماء أقلها جزيء واحد، ولذا يكتب على الصورة H_3O^+ ويسمى أيون الهيدرونيوم:



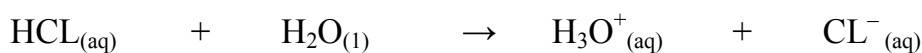
وإذا كان البروتون يوجد في الماء على شكل H_3O^+ ، فإن الأفضل أن ننظر إلى تأين HCl في الماء على أساس إنتقال البروتون من الحمض إلى الماء، وفق المعادلة الآلية:



مفهوم برونستد - لوري

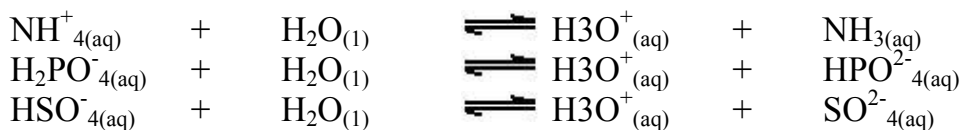
أدت الاعتراضات على تعريف أرهينيوس إلى وضع مفهوم جديد للحموض والقواعد. فقد تقدم العالمان برونستد ولوري بتعريف جديد أكثر شمولاً، ويضم عدداً أكبر من المواد والتفاعلات الكيميائية.

والحمض وفق تعريف برونستد - لوري هو "المادة التي لها القدرة على إعطاء البروتون (مانح للبروتون) لمادة أخرى"، أما القاعدة فهي "المادة التي لها قابلية لتقبل البروتون (مستقبل للبروتون) من مادة أخرى". وبناء على ذلك، فإن تفاعل الحمض - قاعدة يتضمن انتقال البروتون من الحمض إلى القاعدة:



في هذا التفاعل يعد HCl حمضاً لأنه يمنح البروتون، ويعد الماء قاعدة لأنها تستقبل البروتون.

ولكن، هل يقتصر مفهوم برنستد - لوري على تفسير خصائص الحموض التي أشار إليها أرهينيوس؟ ادرس معادلات التفاعلات الآتية وحدد الحمض وفق تعريف برنستد - لوري في كل منها:



ويتيح تعريف برنستد - لوري تصنيف NH_3 كقاعدة. فكيف تفسر السلوك القاعدي للأمونيا؟

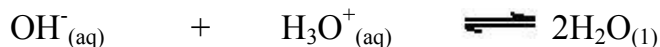
تأمل المعادلة الآتية التي تمثل التفاعل الذي يحدث عند إذابة NH_3 في الماء:



استقبل جزيء الأمونيا بروتوناً من الماء وتكون NH_4^+ ؛ ولذلك تعدّ الأمونيا قاعدة بينما يعد الماء حمضاً لأنه منح بروتون H^+ .

وقد تسأل: هل تعد قواعد أرهينيوس (NaOH مثلاً) قواعد أيضاً وفق مفهوم برنستد - لوري؟

تعلم أن NaOH مادة أيونية تتفكك في الماء إلى أيونات Na^+ ، OH^- . والأيون الذي يستقبل البروتون هو OH^- فهو بذلك قاعدة برنستد - لوري:



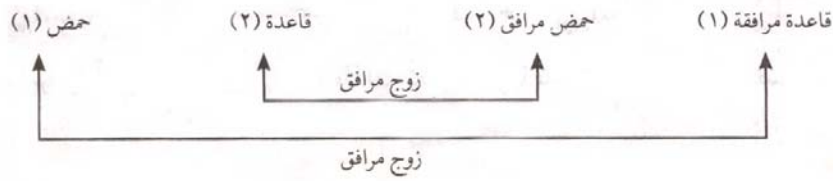
ويتضح من تعريف برنستد - لوري أنه عندما يمنح الحمض بروتوناً، فلا بد من وجود مادة أخرى تستقبله (قاعدة). فعند تأين حمض الإيثانويك في الماء:



تلاحظ أن جزيء حمض الإيثانويك يقدم بروتوناً إلى جزيء الماء؛ وبذلك يكون حمض الإيثانويك هو الحمض والماء هو القاعدة. وإذا نظرت إلى التفاعل العكسي تلاحظ أن البروتون ينتقل من أيون الهيدرونيوم H_3O^+ إلى أيون الإيثانوات CH_3COO^- ، وبهذا يكون أيون الهيدرونيوم حمضاً، بينما يكون أيون الإيثانوات قاعدة.

لاحظ أن CH_3COOH وأيون CH_3COO^- يشكلان زوجاً من الحمض والقاعدة، وأنهما يختلفان عن بعضهما بروتون واحد، ويطلق عليهما اسم زوج مرافق من الحمض والقاعدة (Conjugate acid - base pair)، وبالمثال تجد أن أيون H_3O^+ ، والماء H_2O يشكلان زوجاً مرافقاً آخر:

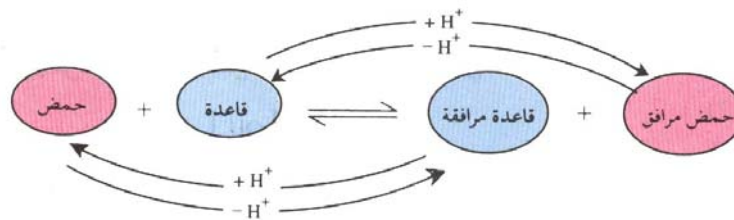




وهكذا فإن أي تفاعل يشتمل على انتقال بروتون من حمض إلى قاعدة يتألف من زوجين مرافقين من حمض وقاعدة. ويبين الجدول الآتي تفاعل عدد من الحموض أو القواعد مع الماء، انقل الجدول، وإملاً الفراغات فيه:

الاسم	حمض (1)	قاعدة (2)	حمض (2)	قاعدة (1)
الهيدروكلوريك	HCl	+ H ₂ O	⇌ H ₃ O ⁺	+ Cl ⁻
النتريك	HNO ₃	+ H ₂ O	⇌	+ NO ₃ ⁻
أيون الكربونات الهيدروجينية	HCO ₃ ⁻	+ H ₂ O	⇌ H ₃ O ⁺	+
الهيدروسيانيك	HCN	+ H ₂ O	⇌	+
كبريتيد الهيدروجين	H ₂ S	+ H ₂ O	⇌	+ HS ⁻
الأمونيا	H ₂ O	+ NH ₃	⇌ NH ₄ ⁺	+ OH ⁻
أيون الكربونات	H ₂ O	+ CO ₃ ²⁻	⇌ HCO ₃ ⁻	+
أيون الإيثانوات	H ₂ O	+ CH ₃ COO ⁻	⇌	+ OH ⁻

قارن بين صيغة الحمض وقاعدته المرافقة، أو بين صيغة القاعدة وحمضها المرافق. ماذا تلاحظ؟ لعلك تلاحظ أن تحديد القاعدة المرافقة للحمض يتم بإزالة H⁺ من صيغته، أما الحمض المرافق للقاعدة، فيمكن تحديده بإضافة H⁺ إلى صيغة القاعدة.



مثال (1)

حدد القاعدة المرافقة لكل من: أ- H_2SO_4 ب- H_2PO_4^-
الحل:

نحصل على القاعدة المرافقة للحمض بإزالة H^+ من صيغة الحمض.
القاعدة المرافقة = صيغة الحمض - H^+ .



مثال (2)

حدد الحمض المرافق لكل من: أ- HCOO^- ب- S^{2-}
الحل:

تحصل على الحمض المرافق بإضافة H^+ إلى صيغة القاعدة.
الحمض المرافق = صيغة القاعدة + H^+ .



1. حدد الزوجين المرافقين من الحمض والقاعدة في التفاعل الآتي:



2. ما القاعدة المرافقة HF ؟

3. ما الحمض المرافق للقاعدة NO_3^- ؟

التأين الذاتي للماء

تعلم من دراستك السابقة أن الماء النقي غير موصل للتيار الكهربائي، إلا أن الأجهزة الدقيقة تبين أن الماء يوصل للكهرباء بدرجة ضعيفة. وهذا دليل على وجود عدد ضئيل من الأيونات الموجبة والسالبة مسؤولة عن ذلك. فما مصدر تلك الأيونات؟

تأمل المعادلة الآتية ولاحظ أنه يمكن لجزئ الماء أن يمنح بروتوناً لجزئ ماء آخر في عملية تعرف بالتأين الذاتي:



ويمكن التعبير عن ثابت الاتزان للتأين الذاتي للماء على النحو الآتي:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = K$$

ونظراً لأن تركيز كل من أيوني H_3O^+ ، OH^- ضئيل مقارنة بتركيز الماء. فإن التأيين الذاتي لا يسبب تغيراً محسوساً في تركيز الماء. وهكذا يمكن اعتبار تركيز الماء ثابتاً/ فيصبح التعبير السابق:

$$[OH^-] [H_3O^+] = K \times \text{مقدار ثابت} = [H_2O]^2 K$$

فإذا عوضنا عن المقدار $K \times \text{مقدار ثابت} = K_w$ فإن:

$$[OH^-] [H_3O^+] = K_w$$

ويسمى K_w ثابت تأين الماء، وتبلغ قيمته 1×10^{-14} عند 25°C .

ويلاحظ من معادلة التأيين الذاتي للماء أن:

$$[OH^-] = [H_3O^+]$$

وعليه، وعند 25°C ، يكون:

$$2[OH^-] = 2[H_3O^+] = K_w$$

$$\sqrt{10^{-14} \times 1} = \sqrt{K_w} \quad [OH^-] = [H_3O^+]$$

$$1 \times 10^{-7} \text{ مول/لتر} = [OH^-] = [H_3O^+]$$

ويسمى المحلول الذي يكون فيه $[OH^-] = [H_3O^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ مول/لتر}$ محلولاً متعادلاً.

ولكن، كيف يتغير تركيز الأيونين H_3O^+ ، OH^- بإذابة حمض أو قاعدة في الماء؟

إن حالة الاتزان تبقى موجودة بين H_3O^+ و OH^- من جهة وجزيئات الماء من جهة أخرى في المحاليل المائية سواء أكانت متعادلة أو حمضية أو قاعدية؛ فإضافة الحمض إلى الماء سوف يزيد $[H_3O^+]$ ، وحتى يبقى K_w ثابتاً فإن تركيز الأيون OH^- سينخفض وفقاً لذلك. وبالمثل فإن زيادة $[OH^-]$ عند إضافة قاعدة إلى الماء سيؤدي إلى إنخفاض $[H_3O^+]$. ادرس الأمثلة التوضيحية الآتية:

مثال (3)

احسب $[H_3O^+]$ ، $[OH^-]$ في محلول حمض الهيدروكلوريك تركيزه $1 \times 10^{-2} \text{ مول/لتر}$.

الحل: يتأين الحمض وفق المعادلة الآتية:



وبما أن HCl يتأين كلياً (حمض قوي)، فإن $[H_3O^+]$ يزداد ليصبح $1 \times 10^{-2} \text{ مول/لتر}$ ،

(يُهمل تركيز H_3O^+ من الماء لأنه ضئيل مقارنة بتركيز H_3O^+ من حمض الهيدروكلوريك)

وبما أن الأيونين H_3O^+ ، OH^- يرتبطان بالعلاقة:

$$[OH^-] = [H_3O^+] = K_w$$

فإن:

$$10^{-12} \times 1 = \frac{10^{-14} \times 1}{[H_3O^+]} = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = [OH^-]$$

مثال (4)

احسب $[H_3O^+]$ في محلول هيدروكسيد الصوديوم حيث $[OH^-] = 10^{-4}$ مول / لتر

الحل:

$$10^{-14} \times 1 = [OH^-] [H_3O^+]$$
$$10^{-10} \times 1 = \frac{10^{-14} \times 1}{[OH^-]} = \frac{10^{-14} \times 1}{10^{-4}} = [H_3O^+]$$

(يهمل تركيز OH^- من الماء لأنه ضئيل مقارنة بتركيز OH^- من هيدروكسيد الصوديوم).
واعتمادا على ما سبق، يمكن تصنيف المحاليل بدلالة تراكيز أيونات H_3O^+ و OH^-
على النحو التالي :

محلول متعادل $[OH^-] = [H_3O^+] = 10^{-7}$ مول / لتر.
محلول حمضي $[H_3O^+] < 10^{-7}$ مول/لتر، $[OH^-] > 10^{-7}$ مول/لتر.
محلول قاعدي $[H_3O^+] > 10^{-7}$ مول/لتر، $[OH^-] < 10^{-7}$ مول/لتر
فيما يأتي تراكيز أيونات H_3O^+ أو OH^- في محاليل بتراكيز معينة لمواد مختلفة (وفي درجة حرارة 25 °س) انقل الجدول، واملأ الفراغات فيه:



المحلول	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$	طبيعة المحلول
NaCl	10^{-7}	-----	متعادل
Na_2CO_3	-----	4×10^{-3}	-----
H_2CO_3	3×10^{-6}	-----	-----
$Mg(OH)_2$	-----	5×10^{-2}	قاعدي

الرقم الهيدروجيني (pH)

عرفت أن تركيز كل من أيون الهيدرونيوم والهيدروكسيد في الماء النقي يساوي 10^{-7} مول / لتر (عند درجة 25 °س)، وأن إضافة حمض إلى الماء يزيد تركيز H_3O^+ ، في الوقت

الذي ينخفض فيه تركيز OH^- . وللتعبير عن حموضة محلول ما يلزم معرفة $[\text{H}_3\text{O}^+]$ فيه. وفي حالة كون هذا التركيز قليلا يعبر عنه برقم صغير يشمل أسسا سالبة ولتقادي التعامل بمثل هذه الأرقام، اتفق على استخدام الرقم الهيدروجيني (pH) للتعبير عن درجة الحموضة ويعرف الرقم الهيدروجيني بأنه سالب لوغاريتم (للأساس 10) تركيز أيون الهيدرونيوم.

$$\text{أي أن: } \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

فمثلا في الماء النقي حيث $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-7}$ مول / لتر، فإن:

$$\text{pH} = -\log(1 \times 10^{-7}) = -(\log 1 + \log 10^{-7}) = -(\text{صفر} - 7) = 7$$

أي ان الرقم الهيدروجيني للمحلول المتعادل (ماء نقي مثلا) يساوي 7.

أما في المحلول الحمضي حيث $[\text{H}_3\text{O}^+] < 1 \times 10^{-7}$ مول/لتر فإن الرقم الهيدروجيني يكون أقل من 7 كما يتضح في المثال التالي:

مثال (5)

احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول حمض البيركلوريك HClO_4 حيث $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.5 \times 10^{-2}$ مول/لتر.

الحل:

$$\text{pH} = -\log(1.5 \times 10^{-2}) = -(\log 1.5 + \log 10^{-2})$$

$$\text{pH} = -2 - \log 1.5 \text{ ، فإذا كان: } \log 1.5 = 0.18 \text{ فإن:}$$

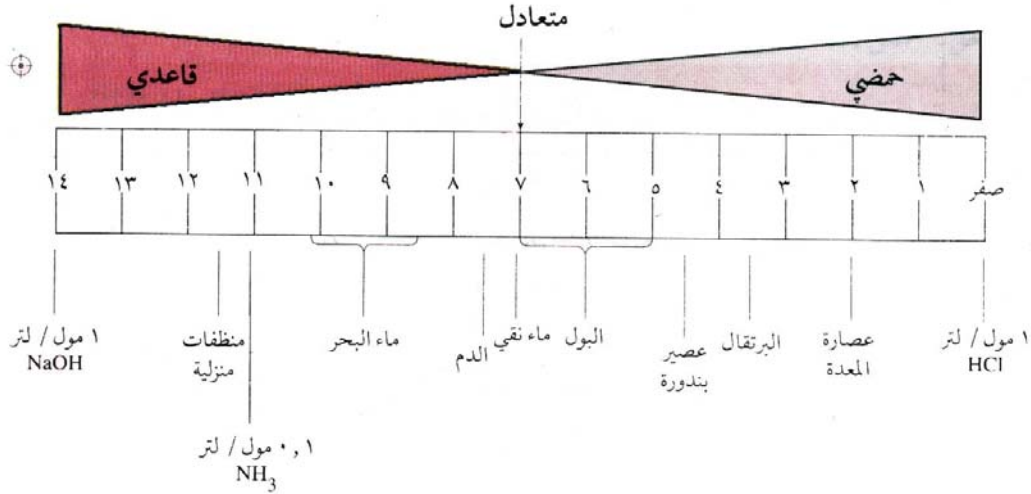
$$\text{pH} = -2 - 0.18$$

$$\text{pH} = 1.82$$

أما في المحلول القاعدي حيث $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \times 10^{-7}$ مول/لتر فإن الرقم الهيدروجيني يكون أكبر من 7. فمثلا في محلول NaOH تركيزه 0.001 مول/لتر يكون تركيز أيون OH^- مساويا 1×10^{-3} مول/لتر، وتركيز أيون $\text{H}_3\text{O}^+ = 1 \times 10^{-11}$ مول/لتر وعليه يكون الرقم الهيدروجيني pH للمحلول يساوي 11.

وهكذا يمكن تحديد ما إذا كان المحلول حمضيا أو قاعديا أو متعادلا في ضوء رقمه

الهيدروجيني، ويبين الشكل (5-2) الرقم الهيدروجيني التقريبي لعدد من المواد المألوفة.



الشكل (5-2): الرقم الهيدروجيني التقريبي لعدد من المواد المألوفة.



انقل الجدول الآتي، واملأ الفراغات فيه:

المحلول	[pH]	[H ₃ O ⁺]	طبيعة المحلول
سائل تنظيف	11.5	-----	متبادل
ماء مقطر	4.3	$10^{-7} <$	-----
حبيب المغنيسيا	10.5	-----	قاعدي
عصير ليمون	6.	-----	-----

إن معرفة الرقم الهيدروجيني لمحلول ما تمكنك من حساب [H₃O⁺] فيه ، كما في المثال التالي:

مثال (6)

إذا علمت أن pH لعينة من ماء البحر = 9.62، احسب [H₃O⁺].

الحل: - لو $\text{pH} = [\text{H}_3\text{O}^+]$

- لو $9.62 = [\text{H}_3\text{O}^+]$

- لو $10 - 0.38 = 0.38 + 0.38 - 9.62 = 9.62 = [\text{H}_3\text{O}^+]$

$10^{-10} \times 2.4 = [\text{H}_3\text{O}^+]$ مول/لتر

(2.4 هو العدد المقابل للوغاريتم 0.38 والعدد 10^{-10} مقابل للوغاريتم -10)

سؤال: كم غراماً يجب اذابتها من حمض HCl في 0.2 لتر ماء للحصول على محلول رقمه الهيدروجيني = 2.

الاتزان في محاليل الحموض الضعيفة

درست سابقا بعض الحموض القوية مثل حمض الهيدروكلوريك HCl، وحمض النتريك HNO₃، وحمض البيركلوريك HClO₄ وهذه الحموض تأينها في الماء يكاد يكون تاما:

$$\text{HCl}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$$

وبصورة عامة إذا مثلنا حمضا قويا أحادي البروتون بالصيغة العامة HA، فإنه يمكن تمثيل تأينه في الماء على النحو التالي:

$$\text{HA}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{A}^-_{(\text{aq})}$$

أي أن مولا واحدا من الحمض يعطي مولا واحدا من كل من الأيونين H₃O⁺، A⁻ أي في محلول الحمض القوي أحادي البروتون، ويمكن اعتبار تركيز H₃O⁺ مساويا لتركيز الحمض قبل التأين.

مثال(7)

احسب الرقم الهيدروجيني (pH) لمحلول تركيزه 10⁻³ مول/لتر من الحمض HNO₃.
الحل:

حمض HNO₃ قوي يتأين في الماء وفق المعادل:

$$\text{HNO}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$$

وتكون تراكيز الأنواع (HNO₃، H₃O⁺، NO₃⁻) في المحلول قبل التأين وبعده:

			<u>التراكيز (مول/لتر)</u>
			NO _{3(aq)} ³⁻
10 ⁻³	صفر	صفر	قبل التأين
			3

			بعد التأين
صفر	10 ⁻³	10 ⁻³	إذن تركيز أيون الهيدرونيوم = 10 ⁻³ مول/لتر
			pH = - لو (10 ⁻³) = 3.

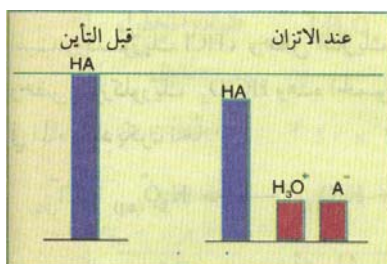
احسب [H₃O⁺]، [OH⁻] في محلول حمض HCl تركيزه 0.1 مول / لتر وهناك العديد من الحموض المعروفة تصنف كحموض ضعيفة، ذلك أنها تتأين جزئيا في الماء. ومن أمثلتها حمض الايثانويك CH₃COOH وحمض الهيدروفلوريك HF، وحمض الهيدروسيانيك HCN.



وبشكل عام يمكن تمثيل تأين الحمض الضعيف (HA) في الماء كما يأتي:

$$\text{HA}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{A}^-_{(\text{aq})}$$

أي أنه في محلول الحمض الضعيف تكون هناك حالة اتزان بين الأيونات الناتجة من تأين الحمض (H_3O^+ , A^-)، وجزئيلته غير المتأينة، انظر الشكل (3-5).



الشكل (3-5): تأين الحمض الضعيف.

ويمكن التعبير عن ثابت الاتزان لتأين الحمض الضعيف بالعلاقة:

$$\frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} = K$$

وبما أن تركيز الماء في المحاليل لا يتغير بدرجة كبيرة، فيمكن اعتبار تركيزه قيمة ثابتة، ودمجه في ثابت جديد هو K_a :

$$\frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = K_a$$

والثابت الجديد K_a يدعى ثابت تأين الحمض. ويعد الثابت K_a مقياساً لقدرة الحمض على تكوين أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ ، فكلما ارتفعت قيمته زاد $[\text{H}_3\text{O}^+]$ عند التوازن وزادت قوة الحمض.

مثال (8)

احسب $[\text{H}_3\text{O}^+]$ في محلول حمض الميثانويك HCOOH ذي التركيز (0.1 مول/ لتر) علماً بأن $K_a = 1.7 \times 10^{-4}$

الحل:

يتأين حمض الميثانويك في الماء وفق المعادلة



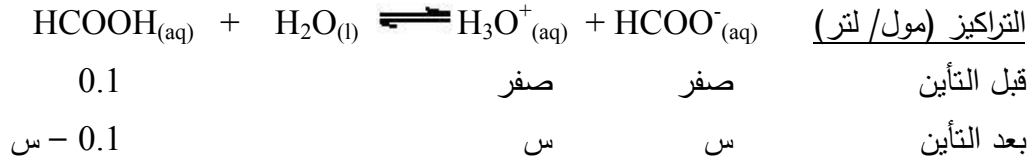
يتبين من المعادلة السابقة أن: $[\text{HCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

فاذا فرضنا أن س مول/لتر يتأين من الحمض، فعند الاتزان يكون:

$$\text{س} = [\text{HCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{أما } [\text{HCOOH}] = 0.1 - \text{س}$$

والآن، يمكن تنظيم التراكيز قبل التأين، وعند الاتزان على النحو الآتي:



بالتعويض في تعبير ثابت التأين K_a :

$$\frac{[\text{HCOO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = K_a$$

$$\frac{\text{س} \times \text{س}}{\text{س} - 0.1} = 1.7 \times 10^{-4}$$

بما أن قيمة K_a صغيرة، ويتبع ذلك أن تكون قيمة س صغيرة أيضا، فمن الممكن تجنب التعامل مع المعادلة التربيعية، وتسهيل الحسابات باعتبار:

$$0.1 - \text{س} \approx 0.1$$

وعليه فإن:

$$\frac{\text{س}^2}{0.1} = 1.7 \times 10^{-4}$$

$$\text{س}^2 = 1.7 \times 10^{-5}$$

وبأخذ الجذر التربيعي لطرفي المعادلة:

$$\sqrt{1.7 \times 10^{-5}} = \text{س}$$

$$= 4.1 \times 10^{-3} \text{ مول/لتر}$$

سؤال: محلول حمض الايثانويك CH_3COOH تركيزه = 0.1 مول/لتر وقيمة PH له = 0.3

احسب قيمة K_a

سؤال: قارن بين القاعدتين NH_3 وقيمة K_b له = 1.8×10^{-5} و CH_3NH_3 وقيمة

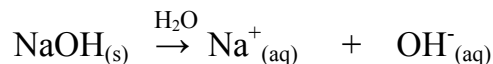
K_b له = 5×10^{-4} من حيث :- 1- تركيز OH^-

2- قوة القاعدة.

3- الرقم الهيدروجيني.

الاتزان في محاليل القواعد الضعيفة

درست سابقا القواعد القوية، مثل: NaOH ، KOH ، $\text{Ba}(\text{OH})_2$ وهي مركبات أيونية تحتوي على أيون OH^- في تركيبها. وعند إذابتها في الماء تتفكك كليا وينفصل أيون OH^- كما في المعادلة الآتية:



أما بعض القواعد الضعيفة التي درستها سابقا فتعطي أيونات OH^- بتفاعلها مع الماء ومنها NH_3 :



وبشكل عام يمكن تمثيل تأين القاعدة الضعيفة بالعلاقة:

$$\frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}]} = K_b$$

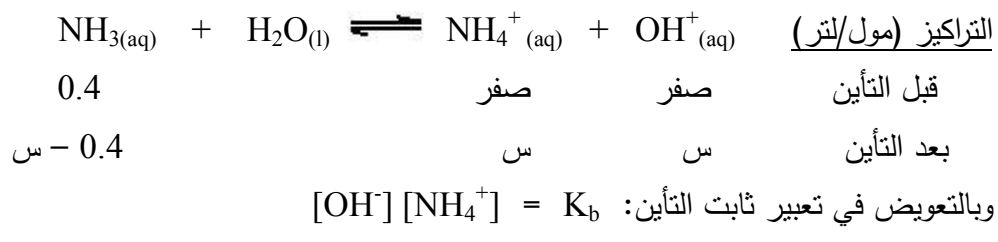
ويتم تعيين قيمة K_b للقواعد المختلفة بالتجربة. والحسابات المبنية على K_b تشبه تلك لمتبعة في حالة الحموض الضعيفة.

و تعتبر قيمة K_b مقياساً لقوة القاعدة فزيادة قيمة K_b يزداد تركيز OH^- فتزداد قوة القاعدة. مثال(9):

احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول الامونيا تركيزه (0.4 مول/لتر) $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

الحل:

نفرض تركيز كل من $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{OH}^-]$ عند الاتزان (س مول/ لتر)، فنكون التراكيز في البداية وعند الاتزان:



$$\frac{[\text{NH}_3]}{\text{س} \times \text{س}} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\frac{0.4 - \text{س}}{\text{س}}$$

ولما كانت س صغيرة، فإن $0.4 - \text{س} \approx 0.4$ ، ونعيد كتابة المعادلة السابقة لتصبح

$$\frac{2}{\text{س}^2} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\text{س} = 10^{-3} \times 2.7$$

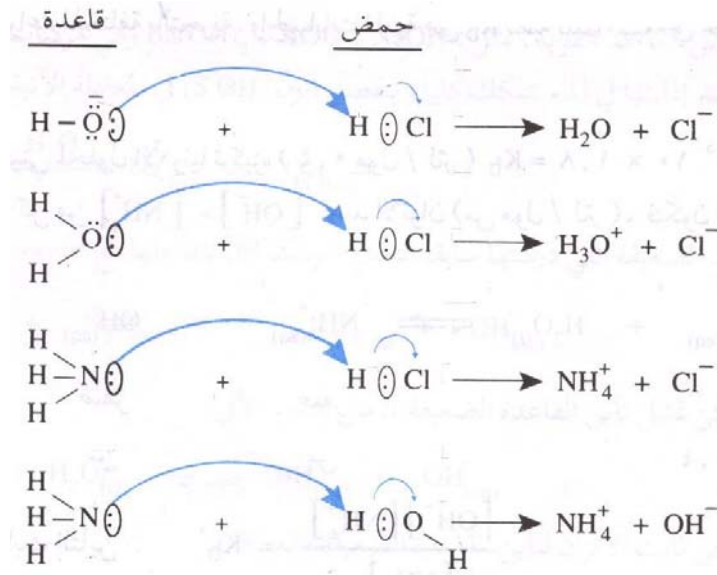
إذن $[\text{OH}^-] = 10^{-3} \times 2.7$ مول/لتر

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-3} \times 2.7} = 3.7 \times 10^{-12}$$

إذن $\text{pH} = -\log 3.7 \times 10^{-12} = 11.43$

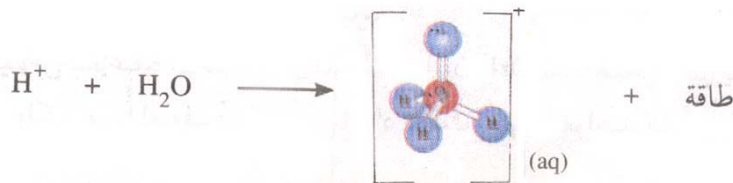
مفهوم لويس

درست فيما سبق الخصائص الحمضية والقاعدية للمواد في ضوء مفهوم برونستد - لوري، وقد عرفت أنه لكي تسلك المادة كقاعدة، يجب أن يكون لديها قابلية لاكتساب البروتونات. دعنا نستخدم تركيبات لويس لتمثيل عدد من التفاعلات بين قواعد وحموض برونستد - لوري:



دقق في كيفية حدوث هذه التفاعلات على أساس انتقال الإلكترونات. ماذا تلاحظ؟
 لعلك تلاحظ من تركيبات لويس للقواعد أنها تمتلك زوجاً من الإلكترونات غير
 الرابطة (على الأقل)، وان التفاعل بين الحمض والقاعدة تنتج من إعطاء القاعدة زوجاً من
 الإلكترونات إلى الحمض.

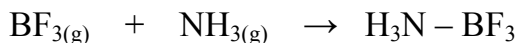
لقد نجح لويس في وضع تعريف للحموض والقواعد أكثر شمولاً، فالقاعدة هي "كل مادة
 تستطيع أن تعطي زوجاً (أو أكثر) من الإلكترونات"، أما الحمض فهو: "كل مادة تستطيع أن
 تتقبل زوجاً (أو أكثر) من الإلكترونات". وعليه فإن تفاعل حمض - قاعدة يشتمل على منح
 زوج من الإلكترونات من مادة إلى أخرى.
 تحقق من ذلك بالنظر إلى معادلة تفاعل الأمونيا مع البروتون كالآتي:



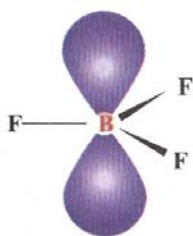
لاحظ أن جزيء الأمونيا قدم إلكترونين (قاعدة) إلى البروتون الذي استقبل الإلكترونين
 (حمض).

يتضح لك من الامثلة السابقة أن قواعد برونستد - لوري هي قواعد أيضاً وفق تعريف
 لويس. فما أهمية مفهوم لويس للحموض والقواعد إذن؟

تكمُن أهمية مفهوم لويس في شموليته وقدرته على تفسير تفاعلات حموض وقواعد لا تشتمل على عملية انتقال البروتونات؛ فمثلاً يتفاعل ثالث فلوريد البورون BF_3 مع الأمونيا NH_3 كالآتي:



فكيف تفسر هذا التفاعل وفق مفهوم لويس؟



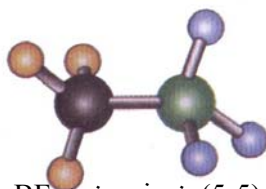
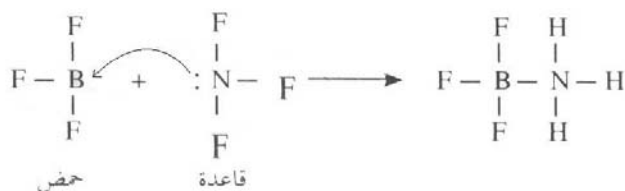
تذكر من دراستك السابقة أن جزيء BF_3 له شكل مثلث مسطح، وأن التهجين لذرة البورون المركزية هو sp^2 ، انظر لشكل (4-5). ويعني ذلك أنه يوجد في ذرة البورون فلك فارغ غير مهجن من نوع p يتعامد مع سطح الجزيء.

أما في جزيء الأمونيا، فلعلك تذكر أن هناك زوجاً من الإلكترونات غير الرابطة على ذرة النيتروجين.

الشكل (4-5): شكل جزيء BF_3

وعند حدوث التفاعل بينهما، تمنح ذرة النيتروجين في NH_3 زوج

الإلكترونات لتقبله ذرة البورون في BF_3 فتتكون بذلك رابطة مشتركة (تناسقية) بين ذرتي البورون والنيتروجين، انظر الشكل (5-5). فهذا التفاعل وفق تعريف لويس هو تفاعل بين حمض وقاعدة:



الشكل (5-5): نموذج جزيء $\text{H}_3\text{N} - \text{BF}_3$

وتعد الأيونات الموجبة للفلزات (وخاصة الانتقالية) حموض لويس، إذ أنها تحتوي على أفلاك فارغة قادرة على استقبال أزواج من الإلكترونات من بعض الجزيئات والأيونات مثل H_2O ، NH_3 ، X^- (هاليد) كما في المعادلات التالية:



حمض قاعدة



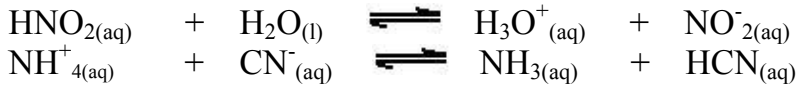
حمض قاعدة

وهكذا تلاحظ كيفية تطور مفهوم الحموض والقواعد مع الزمن، فالتطور كان من المحدد إلى العام. فوق مفهوم أرهينيوس يكون الحمض مصدرا لأيونات H^+ والقاعدة مصدرا لأيونات OH^- ، أما وفق مفهوم برونستد - لوري يكون الحمض مانحا للبروتون والقاعدة مستقبلة له. وأخيرا فإن الحمض حسب مفهوم لويس هو المادة المستقبلة لزوج (أو أكثر) من الالكترونات من قاعدة تمنح هذا الزوج وتكوين رابطة مشتركة.

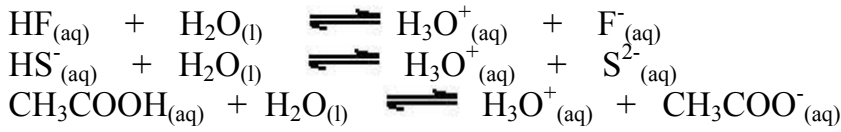
أسئلة الفصل

س1 - وضح المقصود بكل من : قاعدة برونستد - لوري ، حمض لويس ، الرقم الهيدروجيني pH ، محلول متعادل.

س2 - صل بين الحمض وقاعدته المرافقة، وبخط آخر بين القاعدة وحمضها المرافق في كل من المعادلتين



س3- فيما يلي معادلات التأيّن لعدد من الحموض الضعيفة، مستعينا بالجدول (5-1)، أجب عما يأتي:



أ- اكتب صيغة كل من الحمض الأقوى والحمض الأضعف.

ب- ما القاعدة المرافقة لكل من : HS^- ، HF ؟

ج- ما الحمض المرافق للماء في الحالات السابقة؟

د- أيهما أعلى: قيمة pH لمحلول تركيزه (0.01 مول / لتر) HF أم لمحلول

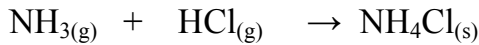
تركيزه (0.01 مول/لتر) CH_3COOH ؟ فسر الإجابة.

س4 - إذا علمت أن الرقم الهيدروجيني لبلازما الدم يساوي 7.4 عند 25°س:

أ- هل بلازما الدم حمضية أم قاعدية أم متعادلة؟

ب- احسب كلا من $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ، $[\text{OH}^-]$ في بلازما الدم.

س5 - في معادلة التفاعل الآتي:



فسر السلوك القاعدي للأمونيا NH_3 وفق مفهوم القاعدة التي اقترحها:

أ- برونستد - لوري.

ب- لويس.

س6 - ثابت تأيّن حمض ضعيف HA يساوي 4×10^{-9} ، احسب الرقم الهيدروجيني في

محلول تركيزه (0.04 مول/لتر) من هذا الحمض.

س7 - في تجربة لإيجاد K_b لقاعدة ضعيفة B، وجد أن الرقم الهيدروجيني يساوي 10 في

محلول للقاعدة بتركيز (0.3 مول/لتر). احسب K_b لتلك القاعدة.

س8 - البيريدين $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ قاعدة ضعيفة K_b لها 1.5×10^{-9} احسب pH لمحلول منه

تركيزه (0.05 مول/لتر).

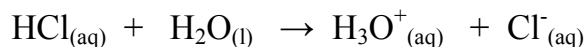
الفصل الثاني

التفاعلات بين الحموض والقواعد

القوى النسبية للحموض والقواعد:

تقاس قوة الحمض حسب تعريف برونستد - لوري بمقدار ميله لمنح البروتون، أما القاعدة فتقاس قوتها بمقدار ميلها لتقبل البروتون والاحتفاظ به. فما العلاقة بين قوة الحمض وقاعدته المرافقة؟

ذكرنا أن حمض HCl هو حمض قوي يتفكك كلياً في الماء. وينتج من ذلك القاعدة المرافقة Cl^- . وفي الوقت نفسه، يسلك الماء كقاعدة لأنه يستقبل البروتون، وينتج من ذلك الحمض المرافق H_3O^+ :



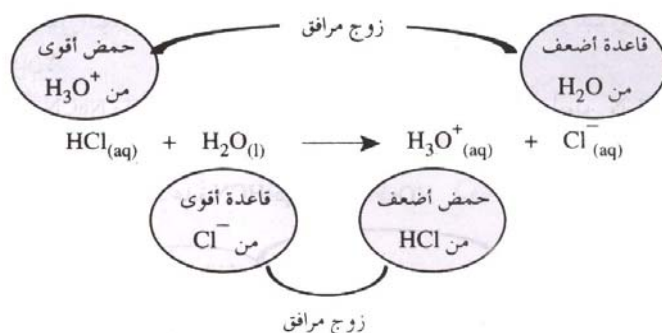
ومن الناحية العملية، لا تجد في محلول الحمض جزيئات HCl. هذا يعني أنه في حالة الحمض القوي، يكون الحمض والقاعدة في الجانب الأيسر لمعادلة التفاعل $[\text{H}_2\text{O}, \text{HCl}]$ أقوى من الحمض المرافق والقاعدة المرافقة في الجانب الأيمن $[\text{Cl}^-, \text{H}_3\text{O}^+]$. وعند مقارنة القاعدتين H_2O , Cl^- يكون الماء هو القاعدة الأقوى، لأنه أكثر ميلاً لمنح البروتون من H_3O^+ . لهذا وضع السهم (\rightarrow) باتجاه واحد يشير إلى الجهة التي يرجحها التفاعل.

هل تستطيع الآن أن تتبين العلاقة بين قوة كل من الحمض وقاعدته المرافقة، وكذلك

لقاعدة وحمضها المرافق؟

من المناقشة السابقة يتضح أنه كلما كان الحمض أقوى (مثلاً HCl) تكون قاعدته

المرافقة (Cl^-) أضعف، وكلما كانت القاعدة أقوى (مثلاً H_2O) يكون حمضها المرافق (H_3O^+) أضعف:



سؤال: إذا علمت أن قوة القواعد الاتية في الماء تأخذ الترتيب (من الأقوى إلى الأضعف):

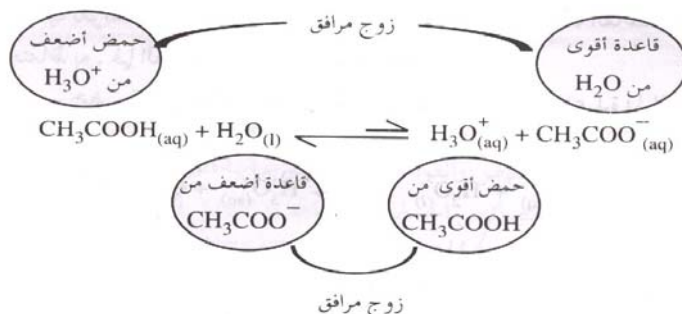


اكتب صيغة الحمض المرافق لكل منها ورتبها حسب قوتها في الماء.

إن حمض الايثانويك CH_3COOH مثلاً حمض ضعيف يتأين جزئياً في الماء، ويكون الاتزان منزاحاً إلى جهة اليسار $\text{Ka} = 1.8 \times 10^{-5}$

$$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$$

فمزيج التفاعل يحتوي عند الاتزان على الحمضين CH_3COOH ، H_3O^+ والقاعدتين CH_3COO^- ، H_2O . ولما كان الاتزان منزاحاً نحو اليسار فهذا يعني أن H_3O^+ هو الحمض الأقوى، وأيون الإيثانوات CH_3COO^- هو القاعدة الأقوى.



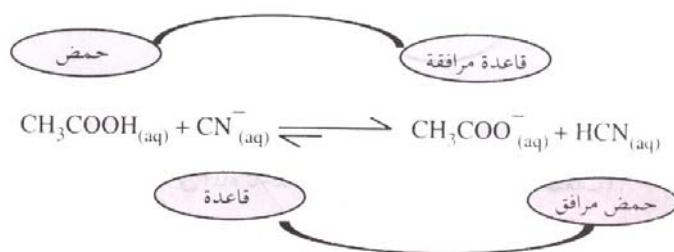
هل تستنتج علاقة بين الجهة التي يرحبها الاتزان وقوة كل من الحمض والقاعدة الناتجين؟ لعلك توصلت إلى أن الاتزان يرحب الجهة التي يوجد فيها الحمض الأضعف والقاعدة الأضعف:

تميل التفاعلات التي تتضمن انتقال البروتونات إلى تكوين الحمض الأضعف والقاعدة الأضعف بكميات سائدة في المحلول.

مثال(10):

اكتب معادلة موزونة تمثل التفاعل الذي يحدث في الوسط المائي بين حمض الإيثانويك وسيانيد الصوديوم. وبيّن أي الاتجاهين يرحب الاتزان؟

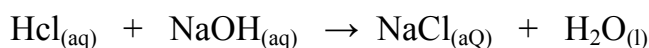
الحل: سيانيد الصوديوم NaCN مادة تتفكك في الماء إلى أيونات CN^- ، Na^+ . وأيون CN^- قاعدة حمضها المرافق HCN . وبذلك يتم التفاعل بين الحمض CH_3COOH والقاعدة CN^- وينتج القاعدة المرافقة للحمض CH_3COO^- والحمض المرافق للقاعدة HCN كما يأتي:



ولتقرير الاتجاه الذي يريجه الاتزان، نقارن بين قوة الحمضين (أو القاعدتين) في التفاعل. وبالنظر إلى الجدول (1-5) يتبين أن HCN حمض أضعف CH_3COOH ، ولذلك فإن CH_3COO^- قاعدة أضعف من CN^- . ولما كان الاتزان يريجج الجهة التي يوجد فيها الحمض والقاعدة الضعيفان فهذا يعني أن الاتزان يتجه نحو اليمين. تستخدم قيم K_a الواردة في الجدول (1-5) لمقارنة قوة الحموض وقواعدها المرافقة كما تستخدم قيم K_b الواردة في جدول (2-5) لمقارنة قوة القواعد وحموضها المرافقة.

الخصائص الحمضية - القاعدية لمحاليل الأملاح (التميه) (Hydrolysis)

تعلم أن الملح مادة أيونية يتكون من تفاعل الحمض والقاعدة، فملح كلوريد الصوديوم NaCl ينتج من التفاعل:



وإذا أذيب كلوريد الصوديوم في الماء، وفحصت المحلول بأحد الكواشف، ستجد أن المحلول متعادل ($\text{pH} = 7$). فهل يعني ذلك أن محاليل الاملاح جميعها متعادلة التأثير؟ استنتاج:

"محاليل الأملاح المشتقة من حموض قوية، وقواعد قوية تكون متعادلة التأثير".

فسر لماذا يكون محلول KNO_3 متعادلا.



ولكن، ليست محاليل الأملاح جميعها متعادلة التأثير، فمحلول إيثانوات لصوديوم CH_3COONa قاعدي التأثير، إذ إن إذابة CH_3COONa في الماء يسبب اختلافا في تركيز كل من H_3O^+ , OH^- ، فهما غير متساويين، كما هو الحال في الماء النقي. فما السبب في ذلك؟

تعلم أن ملح إيثانوات الصوديوم مادة أيونية تتفكك في الماء:



وعرفت أن وجود أيونات Na^+ في الماء لا تغير من رقمه الهيدروجيني، ولكن ماذا عن

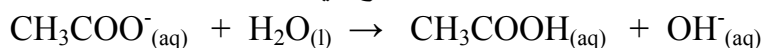
أيونات الإيثانوات CH_3COO^- ؟

تعلم أن الايون CH_3COO^- هو قاعدة حسب مفهوم برونستد - لوري، وهذه القاعدة

قوية نسبيا لأنها قاعدة مرافقة لحمض ضعيف هو حمض الايثانويك. لذا فإن لأيون الايثانوات

ميلا لاستقبال البروتون من الماء لتكوين حمض الايثانويك الذي يستطيع إلى حد ما أن يحتفظ

بالبروتون، كما يتكون أيضا أيون OH^- كما يتضح في المعادلة الآتية:



ويؤدي التفاعل السابق إلى زيادة $[\text{OH}^-]$ وبالتالي نقص في $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ، أي يرتفع الرقم

الهيدروجيني (pH) نحو الجانب القاعدي ($\text{pH} < 7$).

يسمى التفاعل السابق التمييه، ويقصد به تفاعل الايونات مع الماء لتكوين أيونات OH^-

أو H_3O^+ أو كليهما.

دقق في صيغ الأملاح التي تظهر خواص قاعدية مثل : CH_3COONa ، Na_2CO_3 .

هل هي مشتقة من قواعد وحموض قوية أم ضعيفة؟ ما الاستنتاج الذي يمكن أن نتوصل إليه؟

اكتب معادلة تفسر التأثير القاعدي لمحلول الملح NaCN ؟



وعند إذابة ملح NH_4Cl في الماء فإن محلوله يكون حمضي التأثير ($\text{pH} > 7$)؛ إذ

يتفكك الملح في الماء إلى أيونات NH_4^+ ، Cl^- . وكما عرفت فإن أيونات Cl^- لا تغير قيمة

الرقم الهيدروجيني للماء، أما الأيون NH_4^+ فهو حمض مرافق لقاعدة ضعيفة، يتميه في الماء

وفق المعادلة الآتية:



أي ينتج من تفاعل التمييه أيونات H_3O^+ التي تعزى إليها الصفات الحمضية للمحلول،

وبشكل عام تكون محاليل الأملاح المشتقة من حمض قوي وقاعدة ضعيفة ذات تأثير حمضي.

اكتب معادلة تفسر التأثير الحمضي لمحلول ملح NH_4NO_3 .



تأثير الايون المشترك (Common Ion Effect)

عرفت أن محلول الحمض الضعيف كحمض الايثانويك يحتوي على أيون الهيدرونيوم H_3O^+ وأيون الايثانوات CH_3COO^- في حالة اتزان مع جزيئات الحمض غير المتأينة:
 $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

$$\frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = K_a$$

$$[CH_3COOH]$$

- ماذا تتوقع لقيمة pH لمحلول الحمض عند إذابة بلورات من إيثانوات الصوديوم فيه؟
تعلم أن إيثانوات الصوديوم مادة تتفكك في الماء كالاتي:



وبذلك يزداد تركيز أيون الايثانوات في المحلول. ولما كانت قيمة K_a ثابتة (عند درجة حرارة ثابتة)، فإن الاتزان سيندفع نحو اليسار - وفقاً لمبدأ لوتشاتلييه - للتقليل من تركيز أيون CH_3COO^- ، وذلك بأن تتفاعل بعض أيونات CH_3COO^- مع بعض أيونات H_3O^+ ونتيجة لذلك نصل إلى حالة اتزان جديدة يقل فيها تركيز H_3O^+ (تزداد قيمة pH) ويزداد تركيز CH_3COOH .

إن أيون CH_3COO^- هو أيون مشترك لكل من الحمض CH_3COOH والملح المضاف CH_3COONa ، ولعلك استنتجت أن إضافة أيون مشترك (إيثانوات مثلاً) إلى محلول الحمض الضعيف (حمض الايثانويك) قد أدى إلى زيادة قيمة pH لمحلول الحمض.

في الاتزان الآتي:



كيف تتغير قيمة pH لمحلول الأمونيا (بتركيز معين) عند إذابة ملح كلوريد الأمونيوم NH_4Cl فيه؟ ما الأيون المشترك في هذه الحالة؟

يمكن توضيح أثر الأيون لمشارك حسابياً في المثال التوضيحي الآتي:

مثال(11):

احسب قيمة pH لكل من :

- أ - محلول حمض الايثانويك بتركيز (0.2 مول / لتر)، $Ka = 1.8 \times 10^{-5}$
 ب- محلول مكون من حمض الايثانويك (0.2 مول/لتر)، وايتانوات الصوديوم (0.3 مول/لتر)
 الحل:

أ - معادلة تأين الحمض في الماء هي:



وإذا اعتبرنا أن مقدار ما يتأين من الحمض هو (س مول/ لتر) فإن:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{س مول/ لتر}$$

وباعتبار أن مقدار ما يتأين من الحمض قيمة صغيرة بالمقارنة مع تركيز الحمض، لذبك فإن:
 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.2 \text{ مول / لتر}.$

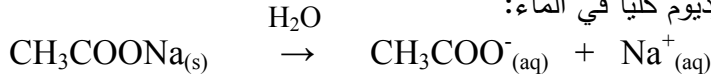
$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = Ka \text{ : العلاقة في التعويض}$$

$$\frac{(\text{س}) (\text{س})}{0.2} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\text{إذن س} = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.9 \times 10^{-3} \text{ مول/لتر}$$

$$\text{pH} = - \text{لو} = (1.9 \times 10^{-3}) = 2.72$$

ب - يتفكك ملح إيثانوات الصوديوم كلياً في الماء:



وبإهمال $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ الناتج من تأين الحمض، وإهمال مقدار $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ بسبب التأين يمكن اعتبار ان:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.3 \text{ مول/لتر} ، [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.2 \text{ مول / لتر}.$$

وبالتعويض في تعبير ثابت تأين الحمض Ka :

$$\frac{(0.3) [\text{H}_3\text{O}^+]}{(0.2)} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$(0.2)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.2 \times 10^{-5} \text{ مول / لتر}$$

$$\text{pH} = - \text{لو} = (1.2 \times 10^{-5}) = 4.92$$

لاحظ أن إضافة الأيون المشترك (CH_3COO^-) إلى محلول الحمض قد أدى إلى

خفض تركيز H_3O^+ لتتغير قيمة pH من 2.72 إلى 4.92.

ما التغير الذي يحدث لقيمة pH لمحلول HF تركيزه (0.1 مول / لتر) عندما يذاب فيه كمية معينة من ملح NaF ليصبح $[\text{F}^-] = (0.1 \text{ مول/ لتر})$. علماً بأن Ka لحمض



$$4^{-10} \times 7.1 = \text{HF}$$

أسئلة الفصل

س1 - وضح المقصود بكل من : قوة الحمض، التمييه.

س2 - إذا كان NO_2^- قاعدة أقوى من NO_3^- فأيهما أقوى كحمض HNO_3 أم HNO_2 ؟

س3 - لديك محاليل بتركيز (0.1 مول/لتر) لكل من : NaCl ، CH_3COONa ، NaOH ، HCl ، NH_4Cl . رتب المحاليل السابقة تصاعدا وفقا لرقمها لهيدروجيني، ثم فسر الترتيب الذي توصلت اليه.

س4 - ادرس البيانات الآتية، وأجب عن الأسئلة التي تليها:

صيغة الحمض	Ka
CH_3COOH	1.8×10^{-5}
ClCH_2COOH	1.4×10^{-3}
Cl_2CHCOOH	3.3×10^{-2}
Cl_3CCOOH	2.0×10^{-1}

أ - ما الاتجاه الملاحظ في قوة الحمض كلما زاد عدد ذرات الكلور في جزئ الحمض؟

ب- ما الحمض الذي تكون قاعدته المرافقة هي الأقوى؟

س5 - A^- أقوى كقاعدة من X^- فأأي الحمضين HA أم HX له Ka أكبر؟

س6- ما التغير الذي يحدث لقسمة Ph لمحلول من الامونيا تركيزه 0.2 مولظنتر عند اضافة

كلوريد الامونيوم تركيزه 0.3 مولظنتر ($\text{Kb} = 1.8 \times 10^{-5}$).

س7- اي المحاليل التالية له اقل رقم هيدروجيني:

NH_4Cl , Na_2CO_3 , KCN , NaNO_3

أسئلة الوحدة

س1 - اختر الإجابة الصحيحة فيما يأتي:

1- المحلول الملحي الذي له أقل قيمة (pH):

أ- نترات البوتاسيوم

ب- كلوريد الصوديوم

ج- إيثانوات الصوديوم

د- كلوريد الأمونيوم

2- إذا علمت أن Ca(OH)_2 قاعدة قوية فإن الرقم الهيدروجيني (pH) لمحلول منه بتركيز (0.05 مول/لتر) هو

أ- 10 ب- 13 ج- 1 د- 5

3- الحمض الذي يحتوي محلوله المائي على أعلى تركيز لأيونات $[\text{OH}^-]$ من بين الحموض التالية والمتساوية في تراكيزها هو:

أ- HX ($1.5 \times 10^{-4} = \text{Ka}$)

ب- HA ($1 \times 10^{-6} = \text{Ka}$)

د- HNO_3

ج- HB ($2.6 \times 10^{-4} = \text{Ka}$)

4- إذا كانت درجة التأين المئوية للحمض $\text{HZ} = 2\%$ وكان تركيز محلول منه (0.15 مول/لتر) فإن Ka لهذا الحمض تساوي

أ- 6×10^{-5} ب- 4×10^{-4} ج- 3×10^{-3} د- 5×10^{-5}

5- المحلول المائي للحمض (HF) يحتوي على:

أ- $(\text{H}_2\text{O}, \text{F}^-)$ فقط

ب- جزيئات (HF) فقط

د- (HF, F^-) فقط

ج- $(\text{HF}, \text{H}_2\text{O}, \text{F}^-)$

6- أحد التالية يعتبر حمض لويس:

د- B(OH)_3

ب- NH_3

ج- H_2O

أ- OH^-

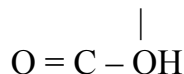
س2 - الأيبرين حمض عضوي ضعيف صيغته $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$.



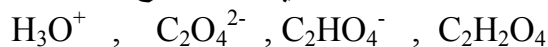
إذا أذيب قرصان من الأسبرين كتلة كل منهما 0.325 غ في الماء، وكان حجم المحلول

الناتج 200 مل. فما قيمة pH للمحلول؟ ($3.27 \times 10^{-4} = \text{Ka}$)

س3 - الصيغة البنائية لحمض الأوكزاليك هي: $\text{O} = \text{C} - \text{OH}$



فإذا علمت أن محلول هذا الحمض يحتوي على الأنواع الآتية بتراكيز مختلفو:



أ- بين تركيبات لويس للأيونين: C_2HO_4^- ، $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

ب- أي الأنواع السابقة تسلك كحموض فقط، وأي منها يسلك كقواعد فقط؟

ج- أي الأنواع السابقة تسلك كحموض أو كقواعد؟

س4 - يبين الجدول المجاور ثابت التأيّن لبعض الحموض

الضعيفة:

Ka	صيغة الحمض
$10^{-4} \times 7.1$	HF
$10^{-7} \times 4.2$	H ₂ CO ₃
$10^{-5} \times 1.8$	CH ₃ COOH

أ- ما الصيغة التي تمثل الحمض الأقوى؟ والحمض

الأضعف؟

ب- ما القاعدة المرافقة للحمض H₂CO₃؟

ج- ما الحمض الذي تكون قاعدته المرافقة هي الأضعف؟

د- ما الحمض الذي تكون قاعدته المرافقة هي الأقوى؟

س5 - هل تزداد قيمة pH للمحلول أم تقل عند إضافة:

أ- ملح كلوريد الأمونيوم إلى محلول NH₃.

ب- ملح كلوريد الأمونيوم إلى محلول HCl.

ج- ملح إيثانوات الصوديوم تالي محلول CH₃COOH.

الوحدة السادسة

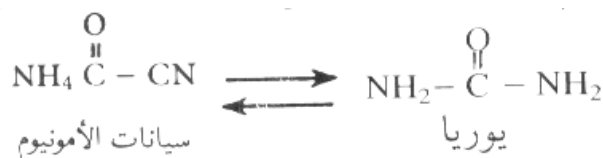
الكيمياء العضوية

مقدمه

لقد دأب الإنسان منذ فجر التاريخ على أن يستمد من النباتات والحيوانات مواد يستخدمها لمنفعته. ومن هذه المواد الكحول والخل والنيلة التي ربما كانت أول مركبات حصل عليها الإنسان . وقد ذكر أن جابر بن حيان قطر الخل وحصل منه على صنف مركز مثبتا انه محلول مخفف من الماء.

وفي أواخر القرن الثامن عشر كان عدد المواد المستمدة من النباتات والحيوانات قد كثر إلى حد دفع البعض إلى دراستها بشكل منظم ، وتبين لهم انها ذات صفات تميزها عن مركبات مستمدة من الأتربة والصخور. ولذلك وصفوا المركبات الأولى بالعضوية Organic تمييزا لهل عن المركبات الأخرى غير العضوية Inorganic .

وقد قرن أوائل العاملين في هذا المجال وجود هذه المركبات بما سموه "القوة الحيوية" ايماننا منهم بعدم امكان صنع هذه المواد الا في الكائن الحي. ولكن هذه الفكرة ما لبثت أن هدمت باصطناع قام به فوهلر عام 1828 اذ حضر مادة عضوية هي اليوريا من مادة غير عضوية هي سيانات الأمونيوم . ونمثل هذا التفاعل بالرموز الكيميائية كما يلي :



وقد توالى التجارب التي قام بها العلماء بعد ذلك لاصطناع المركبات العضوية في المختبر مما أقنعهم أخيرا بأن لا اختلاف بين هذه المركبات والمركبات غير العضوية، اذ أن نفس المبادئ والأسس الكيميائية تنطبق في الحالتين . ولكن رغم ذلك احتفظ باسم "الكيمياء العضوية" ودراستها المستقلة لأن ذلك كان مناسباً من عدة وجوه منها :

1- تبين أن جميع المركبات التي توصف بالعضوية تحتوي على الكربون . وفي الواقع فان تعبير " الكيمياء العضوية" يقصد به الآن " كيمياء مركبات الكربون" ففيما عدا القليل ، مثل الكربونات والبيكربونات ، تنتمي جميع مركبات الكربون لهذا الصنف.

- 2- هناك من مركبات الكربون الطبيعية أو الاصطناعية ما يزيد على عشرة ملايين مركب ، وهو عدد يفوق بمرات عدد مركبات سائر العناصر الأخرى مجتمعة.
- 3- لمركبات الكربون بعض الصفات المشتركة مثل حساسيتها الزائدة لدردة الحرارة فمعظمها يتفكك اذا سخن فوق 300 ْم ، ومثل انخفاض ذائبية معظمها في الماء ، ووجود جزيئات بالغة التعقيد بحيث يحتوي الجزيء أحيانا على آلاف الذرات.

وتعود كثرة المركبات العضوية الهائلة إلى قدرة فريدة لعنصر الكربون وهي:

- 1- لذرة الكربون القدرة على الترابط مع بعضها بأعداد كبيرة بروابط قوية.
- 2- يتكون فيما بين ذرات الكربون روابط أحادية أو ثنائية أو ثلاثية مشتركة.
- 3- تتربط ذرات الكربون مع بعضها بسلاسل مستقيمة أو متفرعة أو على شكل حلقات.
- 4- تتربط ذرة الكربون مع عناصر أخرى فهي تتربط بشكل رئيسي مع كل من الهيدروجين والاكسجين كما تتربط مع ذرات أخرى مثل النيتروجين والكبريت والفسفور والهالوجينات.

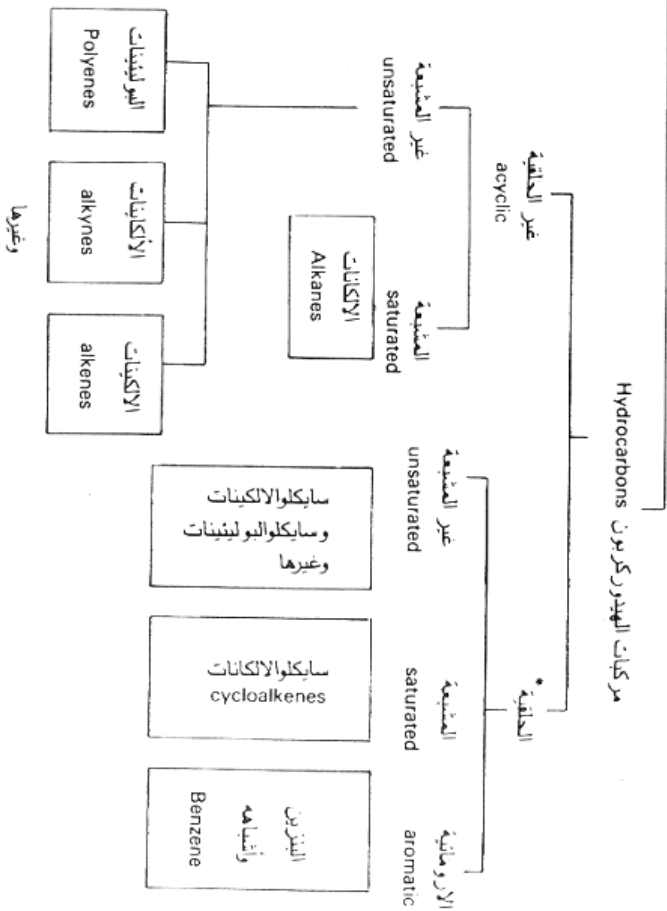
وقد اتصلت الكيمياء العضوية بالصناعة اتصالا وثيقا فأمدت الانسان بعدد كبير من المواد النافعة مثل المطاط والحريير الصناعي والداكرون والبولي إستر وبولي ستايرين والنايلون والعقاقير والأصباغ والمبيدات الحشرية والفطرية وغيرها.

كذلك استفادت الكيمياء العضوية نفسها من التقدم الصناعي والتقاني بوجه عام بحيث أن هذا العلم الواسع الذي كان ينظر اليه كمتاهة محيرة ، أخذ يستعين بالأجهزة المتطورة في توضيح مغاليقه حتى اصبحت الكيمياء العضوية رغم اتساعها علما واطح المعالم ميسور الدراسة. وقد اتصلت دراسة الكيمياء العضوية بالدراسة في الحقول العلمية التي تتصل بالكائنات الحية ، كالطب والزراعة البيولوجيا فلا غنى للدراسة الواعية في هذه الحقول . وسيكون هدفنا المباشر هنا أن ندرس بشكل موجز بعض عائلات المركبات العضوية المهمة.

المركبات العضوية

المركبات العضوية

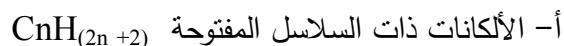
مشتقات المركبات الهيدروكربونية	
هاليد الألكيل أو الأريل أو الألكينيل (Alkyl, Aryl or alkenyl halides)	- X
الكحول (alcohol)	- OH
الفينول (Phenol)	- OH
الإيثر (ether)	C - O - C
الإلهيد (aldehyde)	H - C(=O) - H
الكيتون (Ketone)	C - C(=O) - C
الحمض الكربوكسي ومشتقاته (Carboxylic acid and derivatives)	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{C} - \text{G}^* \end{matrix}$
حمض السلفونيك ومشتقاته (Sulphonic acid)	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{C} - \text{SO}_2\text{G}^* \end{matrix}$
مركب النيترو (Nitro)	- NO ₂
الأمين (Amine)	- NH ₂ , - NHR, - NR ₂
الثيول (Thiol)	- SH
وغيرها	
(G* ذرة أو مجموعة ذرات)	



* كل ما يدخل في تسميته سايكلو يمكن أن يستعمل بدلاً عنها «حلقية» فمثلاً سايكلوهكسان يمكن أن يدعى حلقية الهكسان، وهكذا...

تستدعي الدراسة المنظمة للمركبات العضوية الهائلة العدد تصنيفها بشكل يسهل دراستها كما يظهر في الجدول (1-6) :

تحتوي هذه المركبات على كربون وهيدروجين فقط ، وهي عدة انواع كما يوضح الجدول (1-6)



أن الألكانات تكون معظم البترول فاذا ما فصل إلى أجزاء بالتقطير المجزأ نتجت معظم أنواع البترول، وكل منها مخلوط من عدد من الألكانات . وكذلك الغاز الطبيعي ، فهو مخلوط من الألكانات أوفرها الميثان ، وهو أيضا الألكان البسيط. ونرى في الجدول (2-6) أسماء وصيغ الألكانات العادية العشرة الأولى (ع- الكانات) وكذلك درجة غليانها . وجزئيات هذه الألكانات ذات سلاسل غير متفرعة . وتفيدنا معرفة أسمائها في وضع نظام لتسمية المركبات العضوية. ومن بين هذه المركبات بروبان وبيوتان وهما مكونان رئيسيان لغاز الطبخ ، ويتألف الجازولين (وقود السيارة) من الكانات أكثرها متفرعة ومؤلفة من 7 إلى 12 ذرة. أما الهيدروكربونات الأعلى فانها تكون الكيروسين (الكاز) وزيت الوقود (الديزل). وأما الألكانات الأعلى فبعضها يكون زيت التشحيم وبعضها صلب ويستخدم في صنع الشموع.

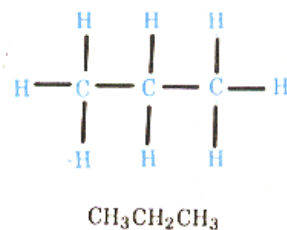
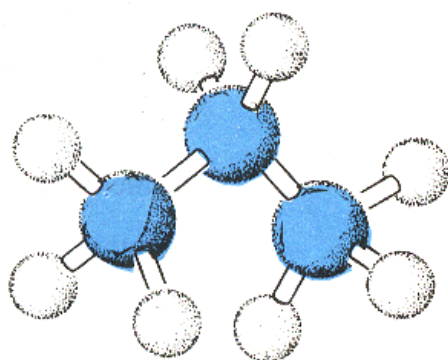
درجة الغليان (١ جوي) م°	الصيغة	الالكان
١٦١ -	CH ₄	ميثان (methane)
٨٩ -	CH ₃ CH ₃	ايثان (ethane)
٤٤ -	CH ₃ CH ₂ CH ₃	بروبان (propane)
٠,٥ -	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	بيوتان (butane)
٣٦	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	بتان (pentane)
٦٨	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	هكسان (hexane)
٩٨	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	هبتان (heptane)
١٢٥	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	اوكتان (octane)
١٥١	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	نونان (nonane)
١٧٤	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	ديكان (decane)

الجدول (2-6) أسماء الألكانات العشرة الأولى وصيغها

إذا تمعنا في الألكانات التي ظهرت في جدول (2-6) نرى أن اسم أي منها يتألف من مقطعين ، الأول يدل على عدد ذرات الكربون ، والثاني هو (أن) يدل على انتمائه لعائلة الألكانات. فمثلا في الألكان يشير المقطع ميث إلى العدد "1" والمقطع إيث إلى العدد "2" وبروب إلى "3" وبيوت إلى "4" وينت إلى "5" وهكس إلى "6" وهبت إلى "7" وأوكت إلى "8" ونون إلى "9" وديك إلى "10".

وإذا أمعنا النظر في صيغ هذه الألكانات وغيرها نجد أن كلا منها تتفق مع صيغة عامة هي C_nH_{2n+2} ، وأن كل عضو في السلسلة يختلف (زيادة أو نقصانا) عن الذي يليه أو يسبقه بمقدار CH_2 . ومثل هذه العلاقة توجد بين أعضاء عائلات عضوية أخرى . ولذلك توصف سلسلة المركبات عندئذ بأنها سلسلة متتابعة Homologous Series .

وقد مر بنا كيف أن ذرة الكربون في الميثان مهجنة بطريقة sp^3 ، وكل ذرات الكربون في الألكانات المذكورة مهجنة بنفس الطريقة إلا أن الرابطة بين كل ذرتي كربون تنشأ من اختلاط بين أفلاك sp^3 من ذرتي كربون متجاورتين ، ولذلك فإن كل ذرة كربون فيها مركز لرباعي الأوجه منتظم . ورغم أن الصيغ المبينة في جدول (2-6) تظهر مستقيمة ، إلا أن الواقع إن ذرات الكربون لا تقع على خط مستقيم واحد وإنما تتخذ الأوضاع المبينة في الشكل (3-6) وجميع الزوايا في هذه المركبات تقارب 109.5° وهي الزاوية لرباعي الأوجه منتظم . tetrahedron



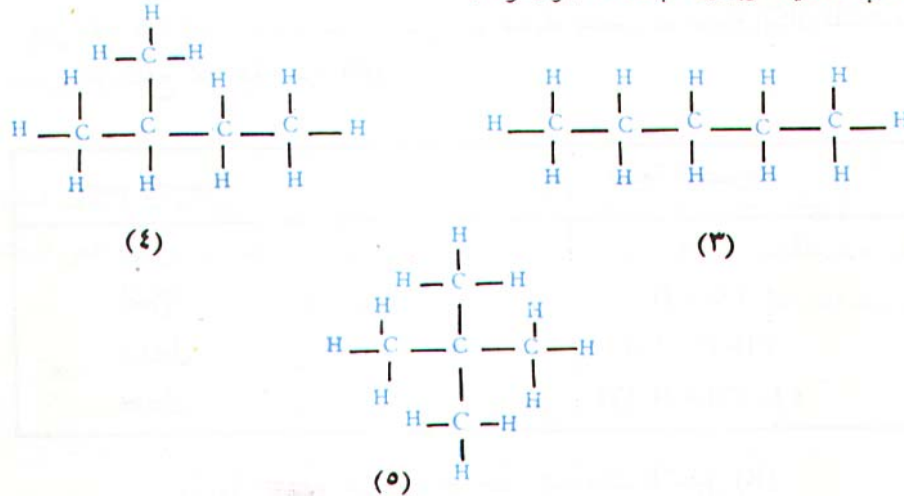
الشكل (3-6)

ب- الألكانات ذات السلاسل المتفرعة $C_nH_{(2n+2)}$

بالإضافة لـ (ع- الكانات) نجد أنه ابتداء من بيوتان يمكن أن توجد الكانات ذات سلاسل متفرعة تشارك ع- الكانات المذكورة في الصيغة الجزيئية، وللصيغة C_4H_{10} يمكن أن نكتب الصيغتين البنائيتين 1، 2



ونكتب للصيغة C_5H_{12} البنائات 3 و 4 و 5 .



ونلاحظ هنا وجود مركبين أو أكثر يشتركان في الصيغة الجزيئية ويختلفان في الصيغ البنائية ولذلك نصفهما بالمتشكلات البنائية structural isomerism .

ويزداد عدد المتشكلات كلما زاد عدد ذرات الكربون ، فهناك مثلا خمسة متشكلات للصيغة

C_6H_{14} ، وتسعة متشكلات للصيغة C_7H_{16}

سؤال: اكتب المتشكلات البنائية للصيغة C_7H_{16}

التسمية : لا شك أن وجود هذا العدد الكبير من المتشكلات يستدعي وضع أسماء لها تمييزها بوضوح . وقد لجأ الكيميائيون أولاً إلى وضع بواديء على أسماء الألكانات العادية. فدعوا متشكلي C_4H_{10} بيوتان (1) ، وايسوبيوتان (2) ، وكذلك سموا متشكلات C_5 بنتان (3) ،

وايسوبنتان (4) ، ونوبنتان (5) . غير أن ازدياد المتشكلات جعل الاستمرار في هذه الطريقة أمرا متعذرا. لذلك تسمى هذه الألكانات المتفرعة حسب نظام وضعه الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) ، وهو يعتمد على استخدام أسماء الألكانات العادية مع إضافة زوائد لها تبين المجموعات البديلة التي اتخذت أماكن على السلسلة بدلا من ذرات الهيدروجين.

ويبين الجدول (4-6) أمثلة على هذه المجموعات البديلة التي تعرف بمجموعات الكيل Alkyl Groups ولتسمية هذه المجموعات البديلة نتصور أن صيغة الكان فقدت ذرة هيدروجين لتنتج مجموعة ألكيل (R).

اسم المجموعة	صيغة المجموعة
ميثيل	CH ₃ -
إيثيل	CH ₃ CH ₂ -
بروبيل	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -
بيوتيل	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -

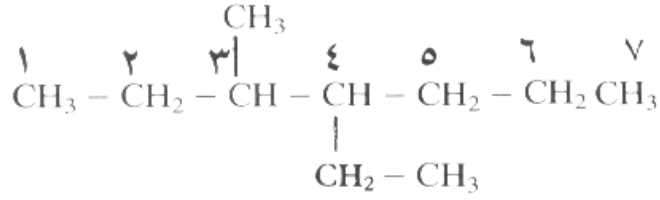
الجدول (4-6) أسماء وصيغ بعض مجموعات ألكيل (R)

قواعد التسمية :

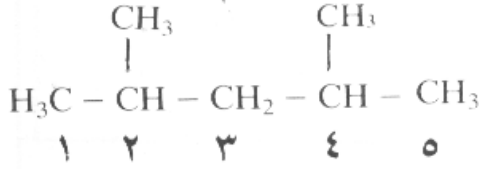
(1) نرقم أطول سلسلة في الألكان بدءا من طرف يؤدي لأصغر رقم (أو مجموعة أرقام) لذرة (أو ذرات) الكربون الحاملة للفروع . فالترقيم الأيمن فيما يلي صحيح لكن الأيسر خاطيء .



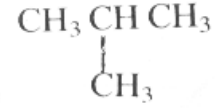
(2) نستخدم اسم ألكان المقابل لأطول سلسلة ونسبقه باسم كل مجموعة فرعية بحيث يسبقها رقم يدل على موقعها . وإذا وجدت مجموعتان متشابهتان نستخدم رقميهما (حتى لو كانا على نفس الموقع) ثم كلمة ثنائي ، ونستخدم كذلك ثلاثي ورباعي الخ .



٤ - إيثيل - ٣ - ميثيل هبتان

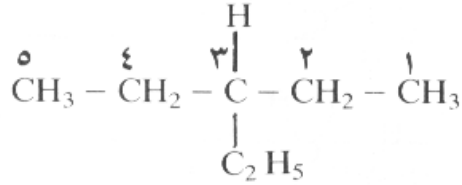


٢ ، ٤ - ثنائي ميثيل بنتان



٢ - ميثيل بروبان

وعند اعطاء اسم المركب بطريقة IUPAC يمكن أيضا رسم صيغته البنائية فمثلا لكتابة صيغة للمركبة 3-إيثيل بنتان نبدأ برسم أطول سلسلة مذكورة وهي هنا خمس ذرات كربون ثم نضع المجموعات على الرقم المذكور في الاسم وهو هنا (3) .



سؤال : أحد الاسمين في كل مما يلي غير صحيح ، أرسم الصيغة البنائية وأختار الاسم المناسب:

(أ) 3-ميثيل هكسان ؛ إيثيل بنتان

(ب) 2،3-ثنائي بروبيل بيوتان ؛ 3،4-ثنائي ميثيل أوكتان


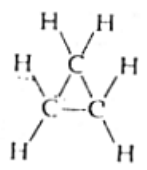

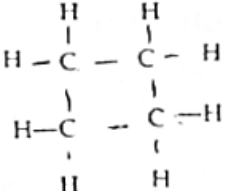

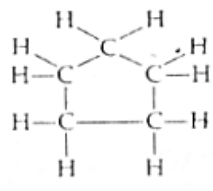
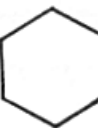
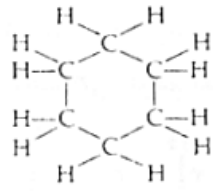
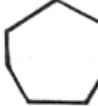
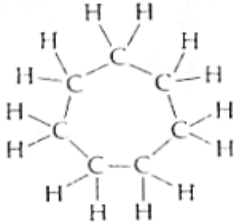
سؤال: اكتب الصيغة البنائية للمركب:-

2،2،3-ثلاثي ميثيل بنتان.

ج - الألكانات الحلقية (CnH2n) Cycloalkanes

الألكانات الحلقية مركبات هيدروكربونية مشبعة صيغتها العامة CnH2n وتحتوي على حلقات من ذرات الكربون أصغرها مكون من ثلاث ذرات كربون . وتتم تسميتها وفقا للنظام

الدولي في تسمية المركبات (IUPAC) بحيث يضاف المقطع "سايكلو" قبل الاسم أو كلمة حلقى بعد الاسم لتدل على وجود الحلقة كما في الجدول التالي :

الشكل المختصر	الشكل البنائي	الصيغة الجزيئية	الاسم
		C_3H_6	سايكلو بروبان
		C_4H_8	سايكلو بيوتان
		C_5H_{10}	سايكلو بنتان
		C_6H_{12}	سايكلو هكسان
		C_7H_{14}	سايكلو هبتان

الجدول (5-6)

الهيدروكربونات غير المشبعة:

وهي مركبات هيدروكربونية تحتوي على رابطة ثنائية أو ثلاثية.

أ- الألكينات (C_nH_{2n})

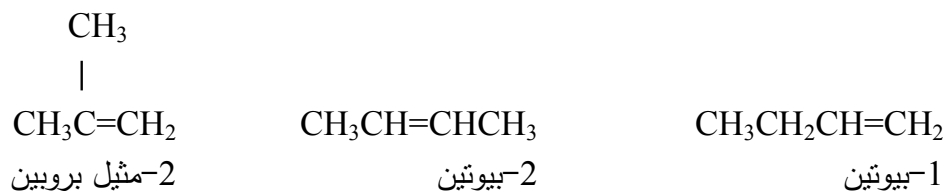
هي مركبات تحتوي على الأقل رابطة كربون - كربون ثنائية كما في الأمثلة التالية:

الصيغة البنائية	اسم الألكين	اسم الألكان المناظر
$CH_2=CH_2$	إيثين	إيثان
$CH_3CH=CH_2$	بروبين	بروبان
$CH_3C_2CH=CH_2$	1-بيوتين	بيوتان
$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$	1-بنتين	بنتان

الجدول (6-6)

من الجدول نلاحظ:

- 1- الفرق بين مركبين متاليين هو مقدار ثابت (CH_2) لذلك فهذه المركبات هي متتالية متماثلة.
- 2- الصيغة العامة للألكينات هي C_nH_{2n} .
- 3- يظهر التشكل في الألكينات بدءاً من الطيغة C_4H_8 . حيث يوجد له ثلاث متشكلات:



سؤال: اكتب المتشكلات البنائية للصيغة C_5H_{10} .

تسمية الألكينات:

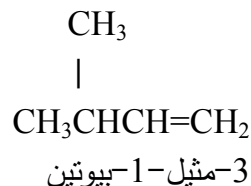
- 1- نرقم أطول سلسلة كربونية تحتوي على الرابطة الثنائية بدءاً من ذرة الكربون الأقرب للرابطة الثنائية.

2- نحدد موقع الرابطة الثنائية متبوعة باسم الألكين المقابل لعدد ذرات الكربون.

أمثلة:-



3- في حالة وجود مجموعة فرعية نحدد موقعها و نسمها متبوعة باسم الالكين.
مثال:



ملاحظة: نلاحظ ان الترقيم مزدوج الغرض فهو يحدد موقع الرابطة الثنائية و ايضا موقع المجموعات الفرعية. و لكن اساس الترقيم هو الرابطة الثنائية.

ب- الألكينات ($\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$):

هي مركبات هيدروكربونية تحتوي على رابطة كربون - كربون ثلاثية على الأقل كما في الأمثلة التالية :

الاسم	الصيغة	الشكل البنائي
اينان (اسيتلين)	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	$\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$
بروبان (ميثيل اسيتلين)	$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$

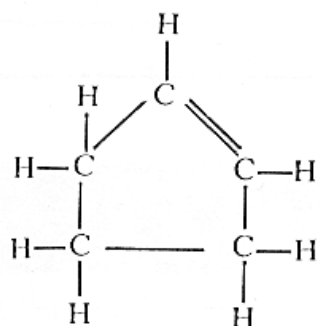
الجدول (6-7)

سؤال:

- أ- ما نوع التهجين الحاصل في ذرة الكربون المشتركة في الرابطة الثنائية في الألكينات ؟
ب- ما نوع الأفلاك الداخلة في تكوين الرابطة الثنائية ، الرابطة الثلاثية بين ذرات الكربون في الألكينات والألكينات على التوالي ؟

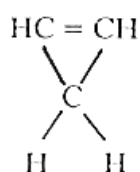
ج- الألكينات الحلقية (Cycloalkaes):

صيغتها الجزيئية ($\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$) وهي مركبات هيدروكربونية تحتوي ثلاث ذرات كربون أو أكثر وتسمى بنفس طريقة الألكانات الحلقية ولكن يجب الاشارة إلى الرابطة الثنائية فيها مثل المركب التالي :



سايكلو بنتين

سؤال : سم المركب التالي وهل من الممكن أن يحوي هذا المركب على رابطتين ثنائيتين ؟

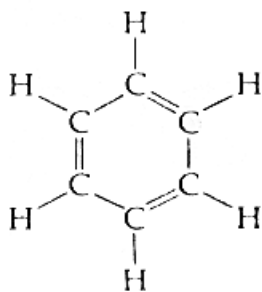


المركبات الهيدروكربونية العطرية Aromatic Hydrocarbons

هنالك عدد كبير من المركبات الهيدروكربونية الهامة المعروفة بالمركبات العطرية والتي

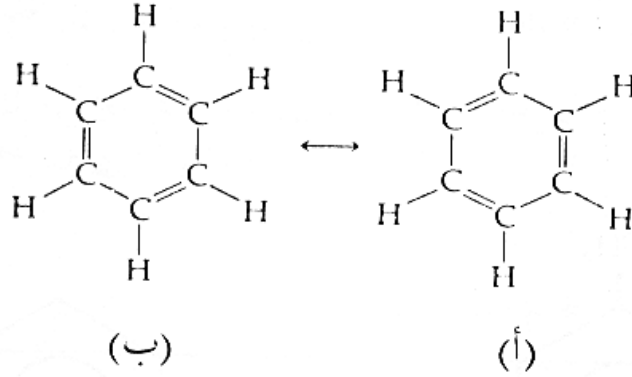
يدخل في تركيب جزيئاتها حلقة من ذرات الكربون غير المشبعة وأهمها حلقة البنزين C_6H_6

المبينة في الرسم:



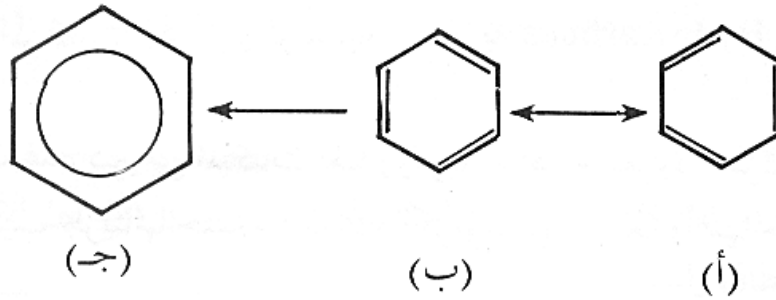
إذا حاولنا اشباع تكافؤ الكربون في هذا البناء بوضع روابط مزدوجة نجد أن ذلك يمكن بطريقتين

أ، ب ، وتسمى كل منهما صيغة كيكوله Kekule

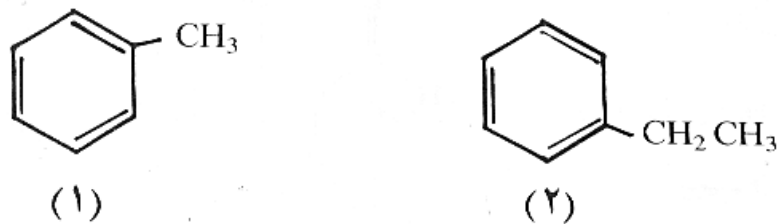


لا تتفق أي من الصيغتين أ، ب مع الحقيقة حيث أن كل منهما تظهر ثلاثة روابط مفردة تتبادل مع ثلاثة روابط مزدوجة، لكن القياس يقول أن المسافات بين ذرات الكربون المتجاورة واحدة، وكان التكافؤ الرابع لأي ذرة كربون يربطها بشكل متساو مع الذرتين المتجاورتين. حيث أنه من الصعب تمثيل هذا الوضع بالطرق التي تعارف عليها الكيميائيون لتمثيل الروابط، لذلك يقال أن بناء البنزين الفعلي شيء وسط بين أ، ب.

لتبسيط الأمور فإننا نستعمل إحدى الصيغتين أ، ب مبسطة كما يلي، وإن كان الكثيرون يستعملون الصيغة المتوسطة ج .

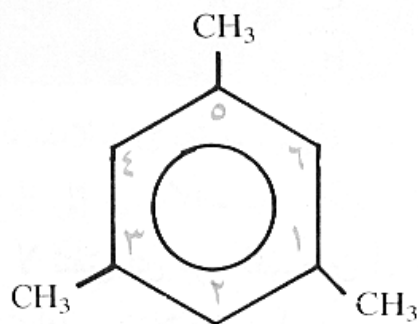


وفي المركبات الهيدروكربونية المشتقة من البنزين ترتبط مجموعة هيدروكربونية بحلقة البنزين حيث تحل محل إحدى ذرات الهيدروجين الموجودة على الحلقة مثل :

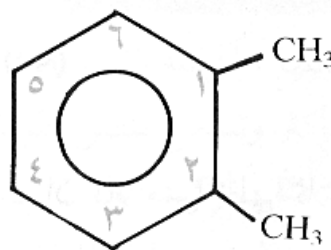


ويتبع في تسمية المركبات العطرية نظام IUPAC وذلك بذكر اسم المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين بالإضافة إلى اسم الحلقة نفسها (البنزين) فالمثال (1) أعلاه ميثيل بنزين ، والمثال الثاني (2) يسمى ايثيل بنزين.

وإذا وجدت أكثر من مجموعة مرتبطة بحلقة البنزين فإن ذرات الكربون ترقم من 1-6 وتحدد أماكن الارتباط عليها كما في الأمثلة التالية :



١، ٣، ٥ - ثلاثي ميثيل بنزين



١، ٢ - ثنائي ميثيل بنزين

مركبات عضوية أخرى

رغم أهمية الهيدروكربونات فإنها تشكل جانبا يسيرا من المركبات العضوية. ولذلك فإن أي محاولة للامام بكل هذه المركبات بشكل مختصر سنقتصر على استعراض سريع لبعض أصنافها المهمة. ويفيد في ذلك أن تعتبرها مشتقة من الهيدروكربونات باستبدال ذرة أو مجموعة ذرات لذرة هيدروجين على سلسلة أو حلقة . وهذا يتيح لنا التعرف على بعض خواص الهيدروكربونات في نفس الوقت الذي نتعرف فيه على "مشتقاتها". وسنلاحظ في هذا المجال أن كل عائلة عضوية تمتاز في العادة بوجود ذرة أو مجموعة ذرات تضيف عليها صفات خاصة، وتهيؤها لوظائف معينة وتحدد خواصها الكيميائية ولذلك استخدم لها اسم المجموعة الوظيفية . Functional Group

1- المركبات العضوية الهالوجينية (الهاليدات) :

تختلف هذه المركبات عن المركبات الهيدروكربونية بوجود ذرة هالوجين أو أكثر مكان ذرة هيدروجين أو أكثر في جزيئاتها ونظرا لتعدد الهالوجينات (فلور، كلور، بروم، يود) وتعدد ذرات الهيدروجين في جزيئات أي هيدروكربون فإن أعداد الهاليدات الممكنة لا حصر لها وتقسم إلى قسمين:

- هاليدات الألكيل Alkyl Halides وهي التي ترتبط فيها ذرة الهالوجين بكاربون مجموعة الألكيل (R-X) .
- هاليدات أروماتية Aromatic Halides حيث ترتبط ذرة الهالوجين بحلقة أروماتية (البنزين)



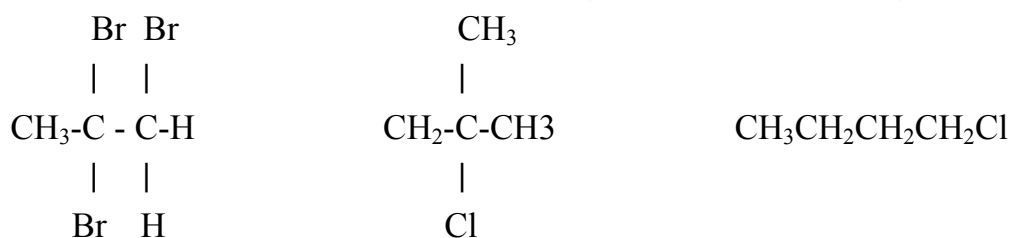
والجدول التالي يضم بعضاً منها:

الصيغة البنوية	الاسم الشائع
CH ₃ Cl	كلوريد الميثيل
	بروموسايكلوهكسان
	كلورو البنزين
	١ ، ٢ ثنائي بروموايثان

جدول (6-8)

وتسمى حسب طريقة IUPAC وإضافة المقطع المتعلق بالهالوجين المرتبط بذرة الكربون (كلور، فلور، بروم، يود) إلى اسم الألكان المشتق منه.

سؤال: سم المركبات الآتية حسب نظام ال IUPAC



سؤال: اكتب الصيغة البنائية للمركبات الآتية:

أ- كلورو-2-مethyl بروبان.

ب- 1،2-ثنائي فلورو بروبان.

2- الكحولات والفينولات (Alcohols and phenols)

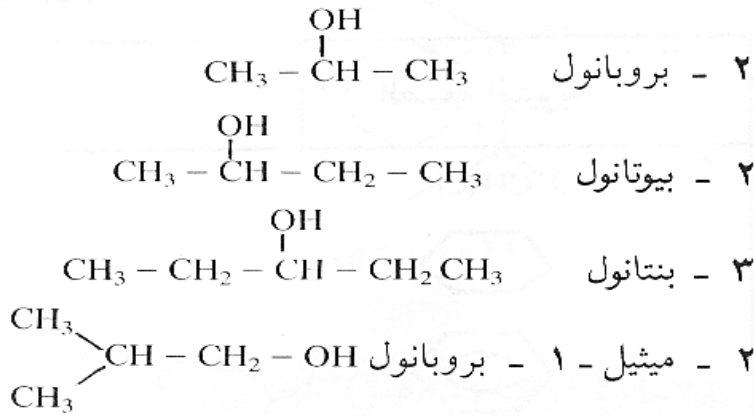
الكحولات من أكثر المواد العضوية انتشاراً وقد عرف الانسان بعضها منذ زمن بعيد فالكحول الايثيلي مثلاً من أوائل المركبات العضوية التي استعملها الانسان وكان يحصل عليه من تخمر المواد السكرية والنشوية. وتمتاز الكحولات بوجود المجموعة الوظيفية OH

- المرتبطة بذرة الكربون وتمثل بالصيغة العامة R-OH حيث (R) تمثل مجموعة هيدروكربونية في الغالب والجدول التالي يبين بعض الأمثلة على الكحولات وأسمائها :

الصيغة	إسم IUPAC	الاسم الشائع
CH ₃ OH	ميثانول	كحول ميثيلي
CH ₃ - CH ₂ OH	إيثانول	كحول إيثيلي
CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - OH	١ - بروبانول	ع - كحول بروبي

الجدول (6-9)

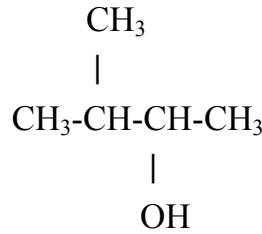
ومن الجدول نرى أن اسم الكحول قد اشتق من من اسم الألكان الأصلي وذلك بإضافة المقطع ول وتحديد ارتباط مجموعة OH كما في الأمثلة التالية :



وإذا ارتبطت مجموعة -OH بحلقة بنزين فان المركب الناتج يدعى فينول Phenol

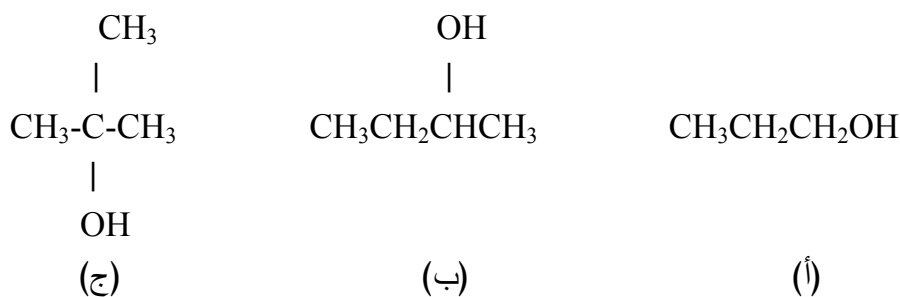


سؤال: ما وجه الخطأ في تسمية المركب الاتي؟ و ما اسمه الصحيح؟



2-مethyl -3-بيوتانول

و الان ادرس صيغ الكحولات الاتية:



لاحظ ذرات الكربون المرتبطة بمجموعة (OH)

ما عدد ذرات الكربون المتصلة بذرة الكربون التي تحمل مجموعة (OH)؟

يمكن تصنيف الكحولات بناءً على ذلك الى 3 انواع:-

1- الكحولات الاولية: حيث ترتبط ذرات الكربون المتصلة بمجموعة (OH) بذرة الكربون واحدة

و متصلة ايضا بذرتي هيدروجين. كما في المثال (أ)

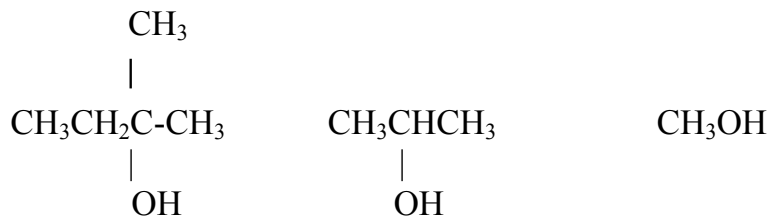
2- الكحولات الثانوية: حيث ترتبط ذرة الكربون المتصلة بمجموعة (OH) بذرتي كربون و ذرة

هيدروجين واحدة كما في المثال (ب).

3- الكحولات الثالثية: حيث ترتبط ذرة الكربون المتصلة بمجموعة (OH) بثلاث ذرات كربون

ولا تتصل باي ذرة هيدروجين. كما في المثال (ج)

سؤال: صنف الكحولات الاتية الى اولي و ثانوي و ثالثي:



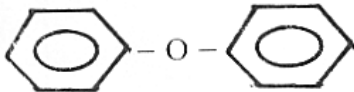
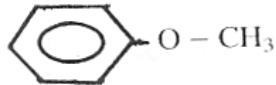
3- الأثيرات

تمثل جزيئات الأثيرات بالصيغة العامة $\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{R}'$ حيث ترتبط ذرة الأوكسجين فيها

بذرتي كربون وبذلك تعمل بمثابة جسر بين مجموعتين الكيليتين وقد تكون المجموعتان

متماثلتين أو مختلفتين ، وتسمى الأثيرات بأسماء المجموعات الهيدروكربونية والأمثلة التالية

توضح بنية بعض الأثيرات وأسماءها :

الاسم	البنية
ثنائي ميثيل إيثر	$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$
ميثيل إيثيل إيثر	$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$
ثنائي فينيل إيثر	
ميثيل فينيل إيثر	

الجدول (6-10)

4- الألدهيدات والكتيونات Aldehydes and Ketones

تعتبر عائلة الألدهيدات والكتيونات من أهم المركبات العضوية نظراً لكثرة المركبات التي تنتمي إليها ولما لها من استخدامات كما أن هذه العائلة تتوسط اصطناع (Synthesis) المركبات العضوية حيث يمكن الحصول عليها من عدد المركبات كما يمكن تحويلها إلى الكثير من المركبات الأخرى.

وتتميز جزيئات الألدهيدات والكتيونات باحتوائها على مجموعة كربونيل (Carbonyl)



ففي الألدهيدات ترتبط ذرة هيدروجين بمجموعة الكربونيل أما في الكيتونات فترتبط بالكربونيل ذرتا كربون وتحدد مجموعة الكربونيل هذه معظم صفات الألدهيدات والكتيونات ويمكن القول بأن كيمياء الألدهيدات والكتيونات هي كيمياء مجموعة الكربونيل والجدول (6-11) يبين بعض الأمثلة مع أسماءها الشائعة والأسماء بطريقة IUPAC :

البنية	الاسم الشائع	اسم (IUPAC)	
	فورمالدهيد	ميثانال	الدهيدات
	اسيتالدهيد	ايتانال	
	بروبيون ألددهيد	بروبانال	
	بيوتيرالدهيد	بيوتانال	

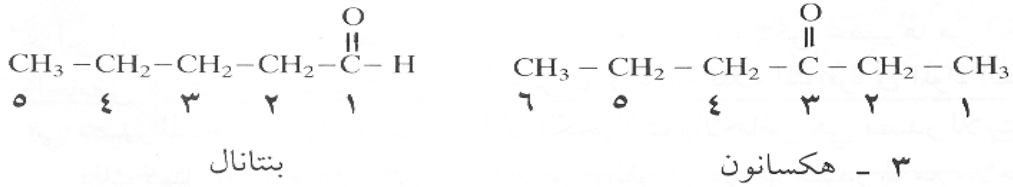
الجدول (6-11)

البنية	الاسم الشائع	اسم (IUPAC)	
	أستون	ثنائي ميثيل كيتون أو البروبانون	كيتونات
	—	ميثيل إيثيل كيتون أو البيوتانون	
	اسيتوفينون	ميثيل فينيل كيتون	

الجدول (6-12)

ولتسمية الكيتونات والألدهيدات ذات الجزيئات الكبيرة والمتفرعة نستخدم طريقة IUPAC كما يلي :

تحدد أطول سلسلة كربونية تكون مجموعة الكربونيل جزءا منها وترقم ذرات الكربون ابتداء من طرف السلسلة الأقرب إلى مجموعة الكربونيل ومن ثم يستعمل اسم الهيدروكربون الذي يتساوى مع الكيتون في عدد ذرات الكربون في السلسلة وينتهي الاسم بالمقطع "ون" ليدل على الكيتون وبالمقطع "ال" ليدل على الألددهيد كما يذكر رقم ذرة الكربون الكربونيلية في الكيتونات.




5- الأحماض الكربوكسيلية

يتميز هذا النوع من الأحماض بوجود مجموعة كربوكسيل في كل جزيئاته وترجع معظم صفات هذه المواد إلى المجموعة الوظيفية :



لقد عرف الانسان عددا من هذه الاحماض منذ زمن بعيد حيث كان يحصل عليها من مصادر طبيعية ، نباتية أو حيوانية ، وقد أطلق عليها أسماء تدل على مصادرها الطبيعية، ولازال بعض هذه الاسماء شائع الاستعمال فمنها حامض الفورميك (النمليك حامض النمل) نسبة الى النمل ، حامض الأستيك (الخليك أو حامض الخل) الناتج من تخمر السكريات وحامض السيتريك أو حامض الليمون الموجود في الحمضيات.

وتسمى الأحماض الكربوكسيلية حسب نظام IUPAC باستخدام اسم الهيدروكربون الذي يكون عدد ذرات الكربون فيه مساويا لعددها في أطول سلسلة تشمل المجموعة الكربوكسيلية وينتهي الاسم باللاحقة " -يك " (-oic) وفيما يلي بعض من هذه الأحماض البسيطة :

الصيغة البنوية	الاسم (IUPAC)	الاسم الشائع
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	حامض الميثانويك	حامض النمليك
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	حامض الأيثانويك	حامض الاستيك
 - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	حامض البنزويك	-

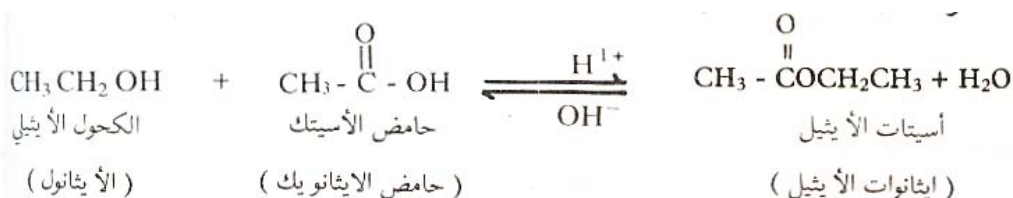
الجدول (6-13)

6- الاسترات Esters

تعتبر الاسترات من أهم مشتقات الأحماض الكربوكسيلية وتتكون جزيئاتها من جزئين أحدهما جزء من حامض والآخر جزء من كحول لذا يمكن تحضيرها من الكحول والحامض كما يمكن تفكيكها اليهما، فالاسترات (خاصة تلك المتوفرة في المواد الطبيعية) هي مصدر للكحولات والأحماض ، كما أن الكحولات والأحماض هي مصدر للاسترات ، مثل ذلك

كمثل الأملاح التي تنتج من الأحماض والقواعد كما انها مصدر لها مع ملاحظة أن الاسترات ليست أملاحا .

الاسترات تمثل بالصيغة العامة $R - \overset{\text{O}}{\parallel} C - O - \bar{R}$ وتجمع أسماء الاسترات بين أسماء الكحولات وأسماء الأحماض المكونة لها فمثلا:



تشير المعادلة المذكورة إلى طريقة تحضير الاسترات كما تبين تفاعلها مع الماء (Hydrolysis) إلا أن التفاعل في كلا الاتجاهين بطيء ويحتاج إلى عامل مساعد حامضي ، وإذا أردنا زيادة كمية الاستر الناتجة نلجأ إلى حذف الماء المتكون حتى يندفع التفاعل المعكوس إلى اليمين.

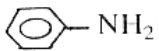
تمتاز الاسترات بروائح جيدة ومقبولة وكتلتها الجزيئية صغيرة نسبياً وتستخدم بعضها في الدهانات كمذيبات (كما في الجدول 6-14).

الاسم	الصيغة	الرائحة
ع - أميل أستات	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} C - \text{O} - \text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	الموز
ع - أوكتيل أستات	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} C - \text{O} - \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	البرتقال
أيسوأميل بيوترات	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} C - \text{O} \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{C}_3\text{H}_7$	السفرجل

الجدول (6-14)

7- الأمينات Amins

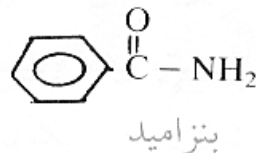
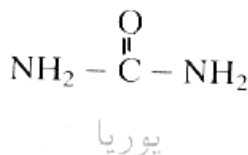
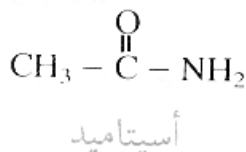
هي مجموعة من المركبات العضوية والممكن اعتبارها مشتقة من الأمونيا وذلك باستبدال مجموعة الكيل أو فينيل بذرات الهيدروجين فيها والجدول التالي يحوي بعضا من هذه الأمينات وأسمائها :

الصيغة البنائية	الاسم
$\text{CH}_3 - \text{NH}_2$	أمينوميثان (ميثيل أمين)
$\text{CH}_3 \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	أمينوايثان (إيثيل أمين)
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	ثنائي إيثيل أمين
	أمينوبنزين (انيلين)

الجدول (6-15)

8- الأميدات Amides

الأميدات مركبات عضوية تتميز بوجود المجموعة الوظيفية $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ ومن هذه الأميدات :



وكثير من المركبات المكونه للكائنات الحية هي أميدات كالبروتينات وكذلك بعض المركبات التي لها تأثير ضار على جسم الانسان.

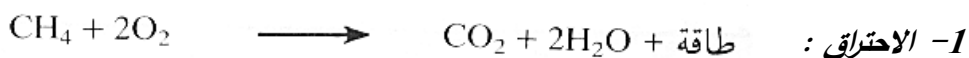
الفصل الثاني

تفاعلات بعض أنواع المركبات العضوية

إن تعدد المركبات العضوية ناتج عن كون مركباتها في الغالب نشيطة وتتفاعل لإنتاج مركبات جديدة كثيرة تدخل في مجالات صناعية وطبية مختلفة وسوف نعرض بعضا من هذه التفاعلات.

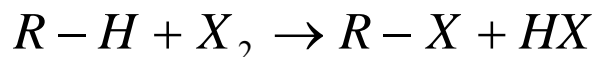
أ- تفاعلات الألكانات

يمكن أن تعد الألكانات مركبات خالية من المجموعة الوظيفية ، فهي متميزة بخمولها الناجم عن ثبات روابط C-C وروابط C-H ، وانخفاض فعاليتها ، ولذلك فإن تفاعلاتها محدودة ولا تتم الا في ظروف قاسية اذا ما قورنت بالمركبات العضوية الأخرى ومن هذه التفاعلات الاحتراق والهلجنة.



ولهذا التفاعل أهمية في أنه مصدر للطاقة ، وذلك عند احتراق منتجات البترول في الآلات.

2- الهلجنة



الكان هالوجين

حيث تستبدل ذرة الهيدروجين في الالكان بذرة هالوجين



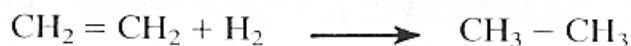
والهلجنة مثل على تفاعلات الإحلال Substitution

وما ينطبق على الألكانات ينطبق على الألكانات الحلقية بشكل عام.

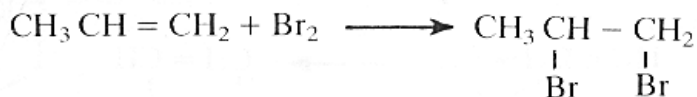
ب- تفاعلات الألكينات والألكاينات

تمتاز هذه المركبات بعدم الاشباع الناجم عن وجود الرابطة المزدوجة والرابطة الثلاثية ، لذلك فإن تفاعلها المميز هو الاضافة (Addition) .

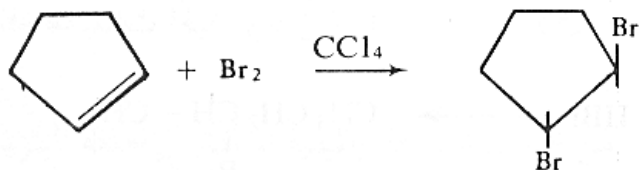
1- إضافة الهيدروجين H_2 بوجود عامل مساعد (Pd, Ni, Pt) .



2- إضافة الهالوجين X_2



١، ٢ - ثنائي بروموبروبان



١ - ٢ - ثنائي برومو

بنتان حلقي

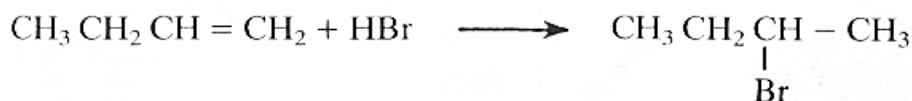
أو

(١، ٢ - ثنائي برومو سايكلو بنتان)

والناتج غير ملون ، ولذلك فإن التفاعل يكون مصحوباً بزوال لون محلول البروم الأحمر . ولذلك يستخدم محلول البروم في رباي كلوريد الكربون للكشف على عدم وجود الإشباع. (للتمييز بين الالكانات و الالكينات).

سؤال: وضح بمعادلات كيف تميز بين البوتان و 1-بيوتين.

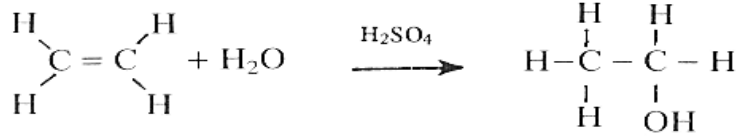
3- إضافة هاليدات الهيدروجين HX



2 - بروموبيوتان

نلاحظ أن ذرة البروم انتهت على موقع محدد وهو ذرة الكربون التي تحمل العدد الأقل من ذرات الهيدروجين وهذه قاعدة عامة في إضافة متفاعلات قطبية مثل H_2O , HCl , HBr وتسمى هذه القاعدة بقاعدة ماركوف نيكوف Markowinkov's Rule

4- إضافة الماء H_2O وهي إحدى طريقة تحضير الكحولات

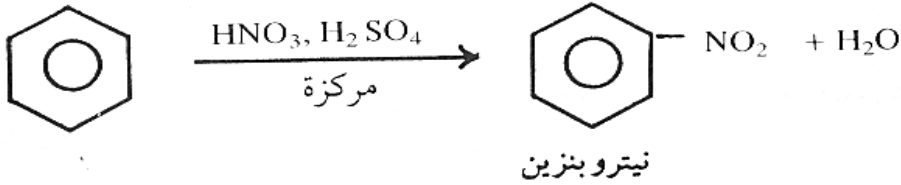


الكحول الايثيلي

ج- تفاعلات البنزين

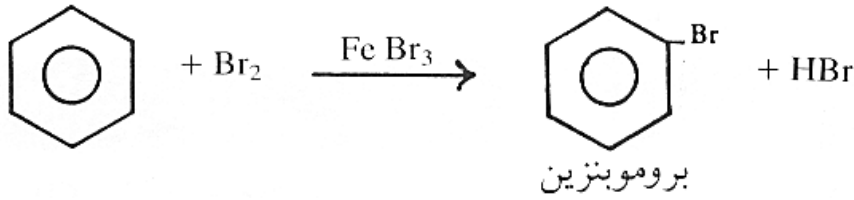
رغم ما يبدو من عدم الاشباع في البنزين ، فإن نفاعله المعتاد ليس بالإضافة كما في الألكينات ، وإنما بالإحلال الذي يسمى بالإحلال الأروماتي وهذه بعض الأمثلة :

1- نترته Nitration



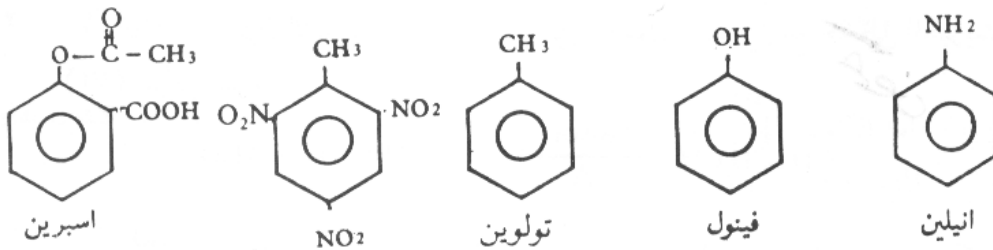
حيث إستبدلت ذرة هيدروجين بمجموعة NO₂ - (مصدرها HNO₃)

2- برومه Bromination



حيث إستبدلت ذرة هيدروجين بذرة بروم

وتمكننا تفاعلات الإحلال من إدخال مجموعة وظيفية أو أكثر في حلقة البنزين ويمكن إجراء تعديل على المجموعة الوظيفية بعد إدخالها مما يمكن من تحضير كثير من المركبات نذكر منها ما يلي:



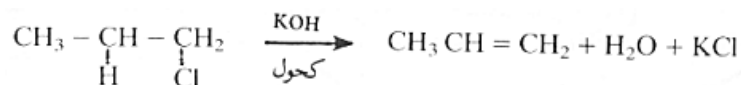
٢ ، ٤ ، ٦ - ثلاثي نيتروتولوين (مادة متفجرة)
2, 4, 6 - Trinitrotoluene
(TNT)

د- تفاعلات هاليدات الألكيل

1- الاستبدال Substitution وهو أحد تفاعلات هاليدات الألكيل المهمة وبه تحضر الكحولات كالتفاعلات التالية:



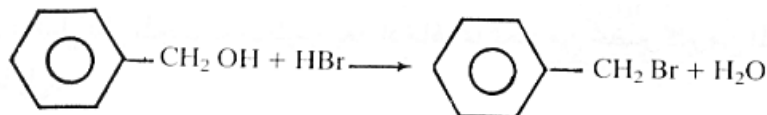
2- الحذف Elimination : وهو تفاعل عكس الإضافة للألكينات وأحد أهم الطرق لتحضير الألكينات وكمثال على ذلك التفاعل التالي :



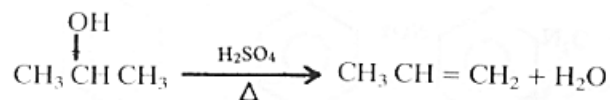
هـ - تفاعلات الكحولات

للکحولات تفاعلات عديدة تستخدم في تحضير مركبات عضوية أخرى نذكر منها فيما يلي :

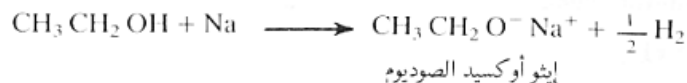
1- هاليدات ألكيل : تتحول الكحولات إلى هاليدات ألكيل بالتفاعل مع هاليدات الهيدروجين .



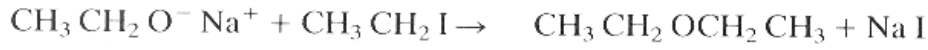
2- الألكينات: تتكون الألكينات بحذف الماء من الكحول بالتسخين مع حمض الكبريت (VI) المركز الساخن.



3- الايثرات: يتفاعل الصوديوم مع الكحول ويتصرف الكحول كحامض فيتكون مركب أيوني ويتصاعد الهيدروجين

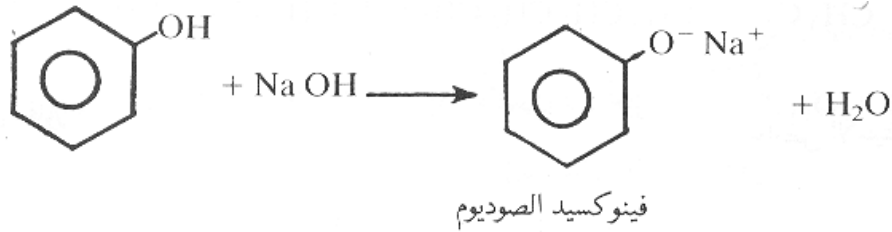


ومن فوائد هذا الناتج أنه يمكن أن يتفاعل مع هاليد ألكيل بالاحلال ويكون ايثر



ثنائي ايثيل ايثر (مخدر طبي)

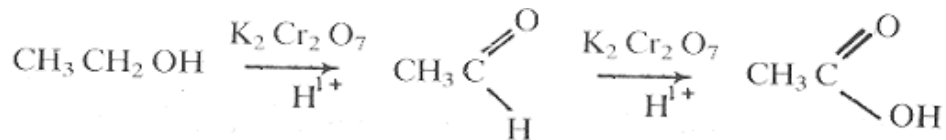
أما الفينول فيحوي نفس المجموعة الوظيفية -OH التي في الكحولات الا أنه أكثر حامضية من الكحولات ، لذلك يلزم استخدام NaOH مع الفينول بينما يستخدم Na مع الكحولات .



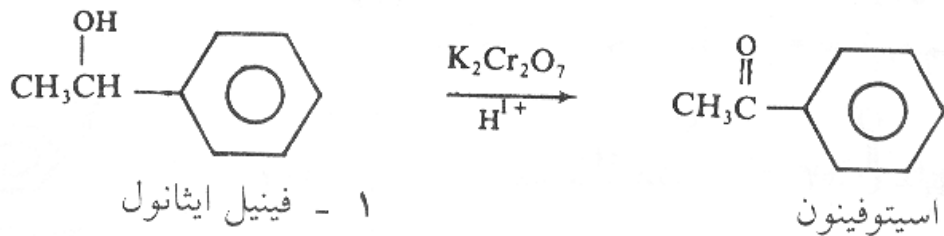
وليس من السهل نزع مجموعة -OH في الفينول باستبدال هالوجين بها أو ازلتها في تفاعل حذف كما يحدث للكحول.



مرحلتين يتكون في اولهما ألدهيد ثم يتحول إلى حامض كربوكسيل . ومن العوامل المؤكسدة المستخدمة لذلك محلول داكرومات البوتاسيوم المحمض.

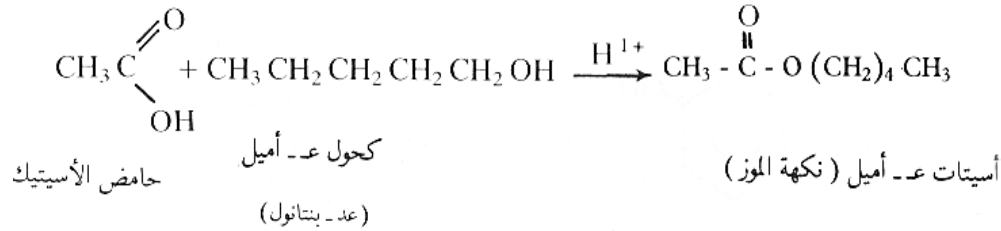


أما الكحول من النوع $\text{R}-\begin{array}{c} \text{R}^- \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}-\text{OH}$ فيتأكسد في ذات الظروف إلى كيتون يقاوم المزيد من التأكسد



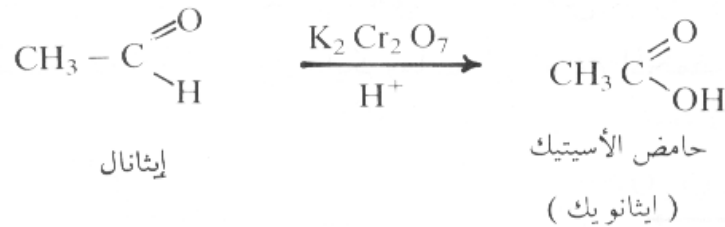
والكحولات من النوع $R-\overset{\overset{R'}{|}}{\underset{\underset{R''}{|}}{C}}-OH$ فإنها لا تتأكسد مطلقاً بل تتجزأ إلى مواد متعددة من الهيدروكربونات

5- الاسترات: ذكرنا أن الاسترات يمكن أن تحضر من بتفاعل الأحماض الأحماض مع الكحولات. وكثير من الاسترات تمتلك روائح طيبة وتستخدم لإضفاء نكهات خاصة على الأطعمة والمشروبات.

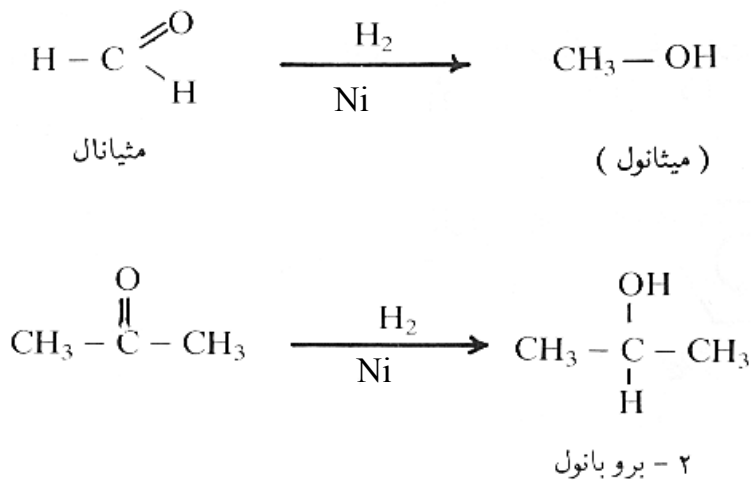


و- تفاعلات الألدیهيدات والکیتونات

1- الأكسدة: تتأكسد الألدیهيدات بوجود عامل مؤكسد لتعطي الأحماض الكربوكسيلية

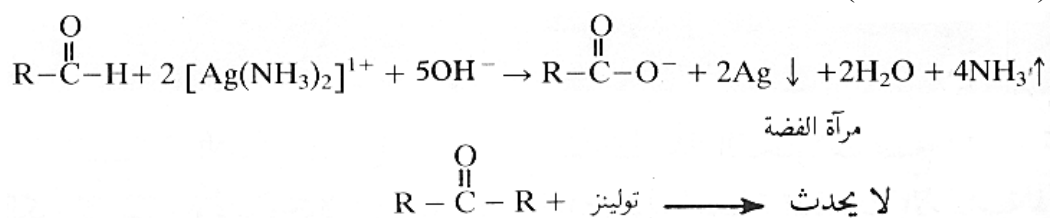


2- الأختزال: تختزل الألدیهيدات والکیتونات بوجود الهيدروجين لتعطي الكحولات

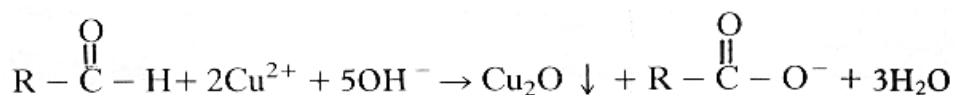


ولسهولة أكسدة الألدهيدات يمكن استخدام عوامل مؤكسدة معتدلة لتمييزها عن الكيتونات مثل محلول تولينز Tollens حيث يحضر بإضافة هيدروكسيد الأمونيوم إلى محلول نترات الفضة مع متابعة الإضافة إلى أن يذوب الراسب الأولي المتكون . ولذلك يوصف بأنه محلول نترات الفضة الأمونيائي الحاوي على أيون الفضة المعقد مع الأمونيا $[Ag(NH_3)_2]^+$.

فإذا أضيف المركب الألديهيدي إلى محلول تولينز وسخن المخلوط بلطف ظهر راسب من الفضة اللامعة على جدار الأنبوبة على هيئة مرآة لذلك يوصف الكشف باختبار المرآة الفضية (Silver mirror) .



وكذلك يستخدم محلول فهلينج في الكشف عن الالديهيدات والتي تحوي على أيون النحاس Cu^{2+} المعقد مع الترترات في وسط NaOH ، ونتيجة التفاعل ظهور راسب أحمر قرميدي من أوكسيد النحاس $Cu_2O(I)$ ونمثله مبسطا كما يلي:

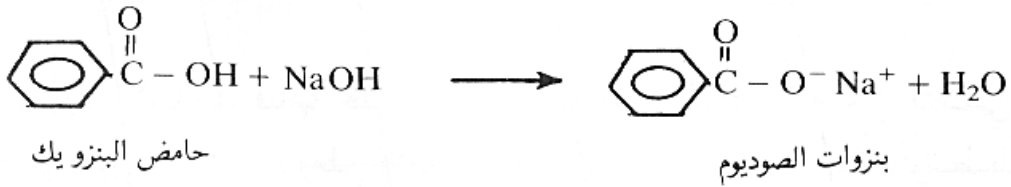


ويستخدم مثل هذا التفاعل لمعرفة كمية السكر المختزل (الجلوكوز) في الدم أو البول حيث يحوي جزيء الجلوكوز مجموعة الديهيد تسهل أكسدتها.

ز- تفاعلات الحموض الكربوكسيلية:

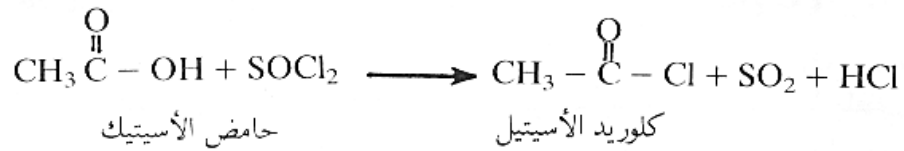
1- مع القواعد لأننتاج الأملاح:

أهم هذه التفاعلات هو تفاعل الحموض الكربوكسيلية مع القواعد لتكون أملاحا حيث أن أهم ميزة لها هي ارتفاع حامضيتها مقارنة بغيرها من المركبات العضوية:



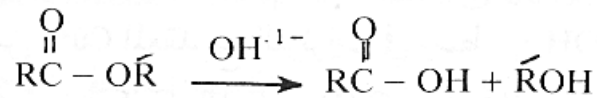
2- تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع الكحول لتنتج الاستر

3- مع SOCl_2 لإنتاج كلوريد الحامض:



ك- تفاعلات الاسترات

التميه: الاسترات كما سبق ناتج تفاعل من الكحولات مع الحموض الكربوكسيلية، وعند وجودها في الوسط القاعدي تتميه معطية المكونات الأساسية لها (الحمض الكربوكسيلي والكحول) :



وتعرف طريقة التفكك في الوسط القاعدي بالتصبن Saponification نظراً لاستخدامها في تحضير الصابون (ملح الأحماض الكربوكسيلية) من الزيوت (الاسترات).

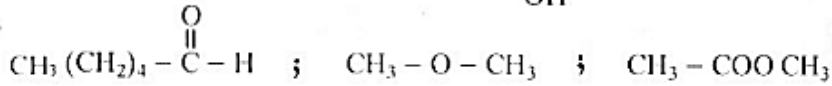
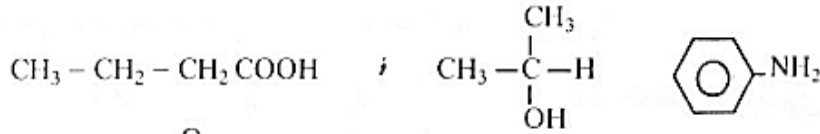
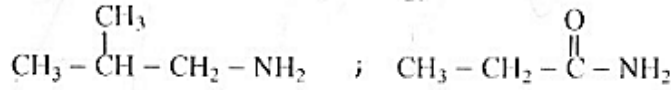
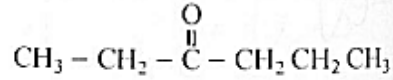
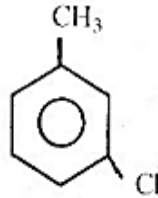
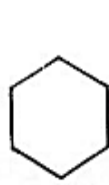
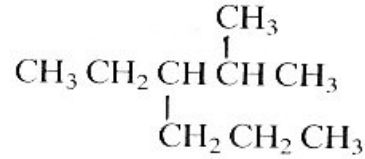
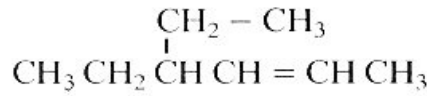
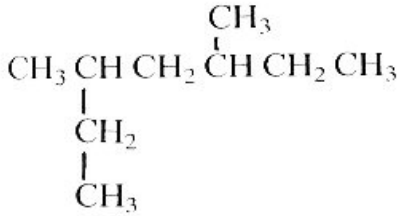
الأسئلة

س1 (أ- ما هو الفرق بين الهيدروكربونات المشبعة وغير المشبعة؟
ب- إن الألكانات ذات السلاسل المستقيمة هي جزيئات غير قطبية لكن درجات غليانها تزداد بازدياد كتل جزيئاتها عل ذلك .

س2) صف الربط في :



س3) ما اسم المركبات التالية باستخدام نظام IUPAC



س4 اكتب الصيغ البنائية للمركبات التالية:

أ) 2- ميثيل بنتان ب) 2، 3- ثنائي ميثيل بيوتان ج) 2، 3- ثنائي ميثيل-2- بيوتان

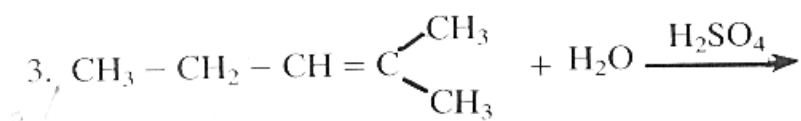
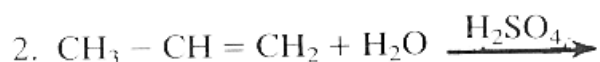
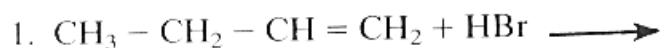
د) 3، 3، 4- ثلاثي ميثيل-1- بنتان هـ) 1، 3- ثنائي كلوروبنزين و) 1- بنتانول

ز) 1، 3- ثنائي أمين بنتان ح) بيوتانال ط) ميثيل بروبيلايثر ك) هكسانون حلقي

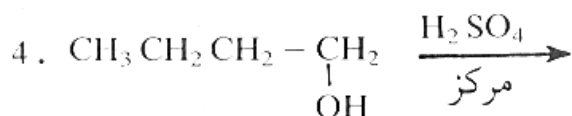
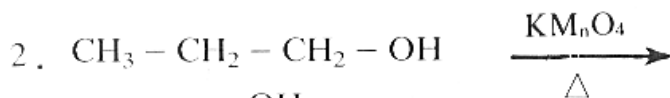
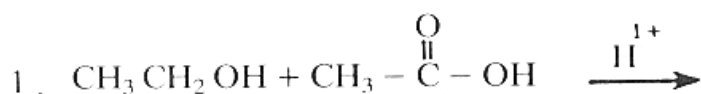
ل) إيثانال

س5) ما هي المجموعة الوظيفية؟ اعط الصيغ البنائية لكل من:
 أ) الدهايد ب) كيتون ج) حامض كربوكسيلي د) أمين ه) كحول و) استر ز) اثير

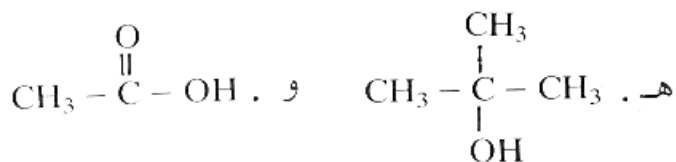
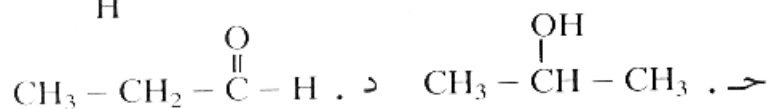
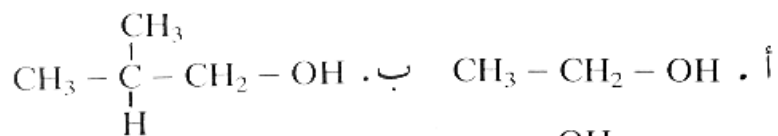
س6) باستخدام قاعدة ماركونيكوف، أكمل تفاعلات الاضافة التالية و سمِّ المواد الداخلة و الناتجة منها:



س7) ما هي النواتج للتفاعلات الكيميائية التالية:



س8) ما هي نواتج الاكسدة المتدلة باستخدام العامل المؤكسد $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ في الوسط الحمضي لكل من المركبات التالية (اذا حدث تأكسد)؟



س9) ما التفاعل الكيميائي الذي نوقش في الوحدة و يمكن استخدامه للتمييز بين:

- أ . ٢ - بروبانول ؛ ٢ - ميثيل - ٢ بروبانول .
- ب . ١ - بيوتانول ؛ ٢ - بيوتانول .
- ح . بيوتان ؛ ١ - بيوتين .
- د . ايثانال ؛ ٢ - بروبانول .

س10) ان تحضير المركبات العضوية من مواد بسيطة أولية من اهم مواضيع الكيمياء العضوية من التفاعلات الواردة في الوحدة كيف تحضر كلا مما يلي:

- أ - ثنائي كلوروايثان من الايثين .
- ب - حامض البروبانويك من ١- بروبانول .
- ح - إيثيل اسيتات من الايثانال .
- د - ٢- بروبانول من ١- كلوروبروبان .
- هـ - استاميد من حامض الأسيتيك .

WebElements: the periodic table on the world-wide web

<http://www.webelements.com/>

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																																																																																																										
hydrogen 1 H [10084(7)] (1.00784)	helium 2 He [4.002602(2)] (4.002602)	lithium 3 Li [6.941(2)] (6.94112)	beryllium 4 Be [9.012182(3)] (9.012182)	boron 5 B [10.811(7)] (10.81107)	carbon 6 C [12.0107(8)] (12.010716)	nitrogen 7 N [14.00642(7)] (14.006427)	oxygen 8 O [15.999(4)] (15.9994)	fluorine 9 F [18.9984031(5)] (18.99840315)	neon 10 Ne [20.1797(6)] (20.179716)	argon 18 Ar [39.948(1)] (39.9481)	potassium 19 K [39.0983(1)] (39.0983)	calcium 20 Ca [40.078(4)] (40.0784)	scandium 21 Sc [44.95591(2)] (44.955912)	titanium 22 Ti [47.88(7)] (47.8871)	vanadium 23 V [50.9415(1)] (50.94151)	chromium 24 Cr [51.9961(6)] (51.99616)	manganese 25 Mn [54.938045(5)] (54.938045)	nickel 26 Ni [58.933200(5)] (58.9332005)	copper 27 Cu [63.546(3)] (63.546)	zinc 28 Zn [65.408(4)] (65.4084)	gallium 29 Ga [69.723(1)] (69.7231)	germanium 30 Ge [72.64(1)] (72.64)	arsenic 31 As [74.92160(2)] (74.921602)	selenium 32 Se [78.96(3)] (78.96)	bromine 33 Br [79.904(1)] (79.904)	krypton 34 Kr [83.80(1)] (83.80)	rubidium 37 Rb [85.4678(3)] (85.4678)	strontium 38 Sr [87.62(1)] (87.62)	yttrium 39 Y [88.90584(2)] (88.905842)	zirconium 40 Zr [91.224(2)] (91.2242)	niobium 41 Nb [92.90638(2)] (92.906382)	molybdenum 42 Mo [95.94(1)] (95.94)	technetium 43 Tc [98] (98)	ruthenium 44 Ru [101.07(2)] (101.072)	rhodium 45 Rh [102.90550(2)] (102.905502)	palladium 46 Pd [106.42(1)] (106.421)	silver 47 Ag [107.8682(2)] (107.86822)	cadmium 48 Cd [112.411(8)] (112.4118)	indium 49 In [114.818(3)] (114.8183)	tin 50 Sn [118.710(7)] (118.7107)	antimony 51 Sb [121.760(1)] (121.7601)	tellurium 52 Te [127.603(5)] (127.6035)	iodine 53 I [126.90547(3)] (126.905473)	xenon 54 Xe [131.29(4)] (131.294)	barium 56 Ba [137.327(7)] (137.3277)	lanthanum 57 La [138.90547(3)] (138.905473)	cerium 58 Ce [140.116(1)] (140.1161)	praseodymium 59 Pr [140.90765(2)] (140.907652)	neodymium 60 Nd [144.242(3)] (144.2423)	promethium 61 Pm [145] (145)	europium 62 Eu [151.964(1)] (151.9641)	gadolinium 63 Gd [157.25(3)] (157.253)	terbium 64 Tb [158.9253(2)] (158.92532)	dysprosium 65 Dy [162.500(3)] (162.5003)	holmium 66 Ho [164.93032(2)] (164.930322)	erbium 67 Er [167.259(3)] (167.2593)	thulium 68 Tm [168.93421(2)] (168.934212)	ytterbium 70 Yb [173.04(3)] (173.043)	lutetium 71 Lu [174.967(1)] (174.9671)	beryllium 90 Be [9.012182(3)] (9.012182)	boron 91 B [10.811(7)] (10.81107)	carbon 92 C [12.0107(8)] (12.010716)	nitrogen 93 N [14.00642(7)] (14.006427)	oxygen 94 O [15.999(4)] (15.9994)	fluorine 95 F [18.9984031(5)] (18.99840315)	neon 96 Ne [20.1797(6)] (20.179716)	argon 98 Ar [39.948(1)] (39.9481)	potassium 99 K [39.0983(1)] (39.0983)	calcium 100 Ca [40.078(4)] (40.0784)	scandium 101 Sc [44.95591(2)] (44.955912)	titanium 102 Ti [47.88(7)] (47.8871)	vanadium 103 V [50.9415(1)] (50.94151)	chromium 104 Cr [51.9961(6)] (51.99616)	manganese 105 Mn [54.938045(5)] (54.938045)	nickel 106 Ni [58.933200(5)] (58.9332005)	copper 107 Cu [63.546(3)] (63.546)	zinc 108 Zn [65.408(4)] (65.4084)	gallium 109 Ga [69.723(1)] (69.7231)	germanium 110 Ge [72.64(1)] (72.64)	arsenic 111 As [74.92160(2)] (74.921602)	selenium 112 Se [78.96(3)] (78.96)	bromine 113 Br [79.904(1)] (79.904)	krypton 114 Kr [83.80(1)] (83.80)	rubidium 115 Rb [85.4678(3)] (85.4678)	strontium 116 Sr [87.62(1)] (87.62)	yttrium 117 Y [88.90584(2)] (88.905842)	zirconium 118 Zr [91.224(2)] (91.2242)	niobium 119 Nb [92.90638(2)] (92.906382)	molybdenum 120 Mo [95.94(1)] (95.94)	technetium 121 Tc [98] (98)	ruthenium 122 Ru [101.07(2)] (101.072)	rhodium 123 Rh [102.90550(2)] (102.905502)	palladium 124 Pd [106.42(1)] (106.421)	silver 125 Ag [107.8682(2)] (107.86822)	cadmium 126 Cd [112.411(8)] (112.4118)	indium 127 In [114.818(3)] (114.8183)	tin 128 Sn [118.710(7)] (118.7107)	antimony 129 Sb [121.760(1)] (121.7601)	tellurium 130 Te [127.603(5)] (127.6035)	iodine 131 I [126.90547(3)] (126.905473)	xenon 132 Xe [131.29(4)] (131.294)	barium 134 Ba [137.327(7)] (137.3277)	lanthanum 135 La [138.90547(3)] (138.905473)	cerium 136 Ce [140.116(1)] (140.1161)	praseodymium 137 Pr [140.90765(2)] (140.907652)	neodymium 138 Nd [144.242(3)] (144.2423)	promethium 139 Pm [145] (145)	europium 140 Eu [151.964(1)] (151.9641)	gadolinium 141 Gd [157.25(3)] (157.253)	terbium 142 Tb [158.9253(2)] (158.92532)	dysprosium 143 Dy [162.500(3)] (162.5003)	holmium 144 Ho [164.93032(2)] (164.930322)	erbium 145 Er [167.259(3)] (167.2593)	thulium 146 Tm [168.93421(2)] (168.934212)	ytterbium 147 Yb [173.04(3)] (173.043)	lutetium 148 Lu [174.967(1)] (174.9671)	unbinilium 114 Uuq [289] (289)	ununilium 115 Uub [289] (289)	unununium 116 Uuu [289] (289)	unununium 117 Uuu [289] (289)	unununium 118 Uuu [289] (289)	unununium 119 Uuu [289] (289)	unununium 120 Uuu [289] (289)

Key:
 element name
 atomic number
 symbol
 200.1 atomic weight (known relative mass)

*lanthanoids
 **actinoids

Element symbols and names, symbols, names, and spellings are those recommended by IUPAC (http://www.iupac.org/). After convention, the names of elements 101-110 are now confirmed (Pure & Appl. Chem., 1997, 69, 2471, 2473). Names have yet to be proposed for the elements 111-112, and 114 - those used here are IUPAC's temporary systematic names (Pure & Appl. Chem., 1997, 69, 2471, 2473). Elements with red names in brackets have no stable nuclides and are represented by Z-glycine values for the longest-lived isotopes. Atomic weights (mean relative masses): Apart from the elements with red names in brackets, all other elements have no stable nuclides and are represented by Z-glycine values for the longest-lived isotopes. Periodic table organization: For a justification of the positions of the elements La, Ac, Lu, and Lr in the WebElements periodic table see W. H. Fischer, "Contribution to the periodic table of the elements", J. Chem. Ed., 1962, 39, 634-635. ©2003 by Mark J. Winter (http://www.webelements.com/webelements@webelements.com), Version date: 17 March 2003