12

بسم الله الرحمن الرحيم



دولة فلسطين

وزارة التربية والتعليم

الكيمياء

العلمي والزراعي

فريق التأليف:

أ. فضيلة يوسف (منسقاً)　　د. حجازي أبو علي　　أ. حكم أبو شملة

أ. إبراهيم رمضان　　أ. حسن حمامرة

أ. فراس ياسين



قررت وزارة التربية والتعليم في دولة فلسطين

تدريس هذا الكتاب في مدارسها بدءاً من العام الدراسي ٢٠١٨ / ٢٠١٩ م

الإشراف العام:

د. صبري صيدم	رئيس لجنة المناهج
د. بصري صالح	نائب رئيس لجنة المناهج
أ. ثروت زيد	رئيس مركز المناهج

الدائرة الفنية:

إشراف إداري	أ. كمال فحماوي
تصميم	أ. عبد الناصر أبو شوشة

تحرير لغوي	أ. أحمد الخطيب
تحكيم علمي	أ. د. حكمت هلال
متابعة المحافظات الجنوبية	د.سمية النَّخالة

الطبعة الأولى

٢٠١٩ م/ ١٤٤٠ هـ

جميع حقوق الطبع محفوظة ©

دولـــة فلـسطين

وزارة التربية والتعليم

مركز المناهج

حي الماصيون، شارع المعاهد

ص. ب 719 – رام الله – فلسطين

pcdc.mohe@gmail.com | pcdc.edu.ps

فاكس +970-2-2983250 | هاتف +970-2-2983280

.com/MinistryOfEducationWzartAltrbytWaltlym

mohe.ps | mohe.pna.ps | moehe.gov.ps

تمهيد

يتصف الإصلاح التربويّ بأنه المدخل العقلانيّ العلميّ النابع من ضرورات الحالة، المستند إلى واقعيَّة النشأة، الأمر الذي انعكس على الرؤية الوطنيّة المطورة للنظام التعليميّ الفلسطينيّ في محاكاة الخصوصيّة الفلسطينيّة والاحتياجات الاجتماعيّة، والعمل على إرساء قيم تعزز مفهوم المواطنة والمشاركة في بناء دولة القانون، من خلال عقد اجتماعيّ قائم على الحقوق والواجبات، يتفاعل المواطن معها، ويعي تراكيبها وأدواتها، ويسهم في صياغة برنامج إصلاح يحقق الآمال، ويلامس الأماني، ويرنو لتحقيق الغايات والأهداف.

ولما كانت المناهج أداة التربية في تطوير المشهد التربويّ، بوصفها علماً له قواعده ومفاهيمه، فقد جاءت ضمن خطة متكاملة عالجت جوانب أركان العملية التعليميّة التعلميّة بجوانبها جميعها، بما يسهم في تجاوز تحديات النوعيّة باقتدار، والإعداد لجيل قادر على مواجهة متطلبات عصر المعرفة، دون التورط في إشكالية التشتت بين العولمة والبحث عن الأصالة والانتماء، والانتقال إلى المشاركة الفاعلة في عالم يكون العيش فيه أكثر إنسانيّة وعدالة، وينعم بالرفاهيّة في وطن نحمله ونفخر به.

ومن منطلق الحرص على تجاوز نمطية تلقّي المعرفة، وصولاً لما يجب أن يكون من إنتاجها، وباستحضار واعٍ للعديد من المنطلقات التي تحكم رؤيتنا للطالب الذي نريد، وللبنية المعرفية والفكريّة المتوخّاة، جاء تطوير المناهج الفلسطينية وفق رؤية محكومة بإطار قوامه الوصول إلى مجتمع فلسطينيّ يمتلك القيم، والعلم، والثقافة، والتكنولوجيا من جهة، وتلبية المتطلبات الكفيلة بجعل تحقيق هذه الرؤية حقيقة واقعة من جهة أخرى، وهو ما كان له ليكون لولا التناغم بين الأهداف والغايات والمنطلقات والمرجعيات، التي تآلفت وتكاملت؛ ليكون النتاج تعبيراً عن توليفة تحقق المطلوب معرفيّاً وتربويّاً وفكريّاً.

ثمّة مرجعيات تؤطّر لهذا التطوير، بما يعزّز أخذ جزئية الكتب المقررّة من المنهاج دورها المأمول في التأسيس؛ لتوازن إبداعيّ خلّاق بين المطلوب معرفيّاً وفكريّاً ووطنيّاً، وفي هذا الإطار جاءت المرجعيات التي تم الاستناد إليها، وفي طليعتها وثيقة الاستقلال والقانون الأساسيّ الفلسطينيّ، إضافةً إلى وثيقة المنهاج الوطني الأول؛ لتوجّه الجهد، وتعكس ذاتها على مجمل المخرجات.

ومع إنجاز هذه المرحلة من الجهد، يغدو إزجاء الشكر للطواقم العاملة جميعها؛ من فرق التأليف والمراجعة، والتدقيق، والإشراف، والتصميم، واللجنة العليا، فقد تجاوزنا مرحلة الحديث عن التطوير، ونحن على ثقة بتواصل هذا العمل الدؤوب.

وزارة التربية والتعليم

مركز المناهج الفلسطينية

آب / ٢٠١٨ م

المقدمة

يأتي اهتمام وزارة التربية والتعليم الفلسطينية بتطوير مناهج التعليم وتحسينها وتحديثها ضمن إطار الخطة العامة للوزارة، وسعيها الحثيث لمواكبة التطورات العلمية والمعرفية والتكنولوجية المتسارعة، بما ينسجم وتطلعاتنا للطالب الفلسطيني الذي نطمح، ليغدو متسلحاً بعلمه، بانياً لوطنه.

وفي هذا الإطار، يأتي كتاب الكيمياء للصف الثاني عشر العلمي والزراعي ليوظف المعرفة العلمية والمهارات والاتجاهات التي اكتسبها الطالب في مراحل دراسته السابقة، لبناء معارف ومهارات واتجاهات تلزمه في حياته المستقبلية في الجامعات والكليات وسوق العمل المحلي والعالمي.

ويتضمن الكتاب ست وحدات دراسية:

الوحدة الأولى: البناء الإلكتروني للذرة.

الوحدة الثانية: الصفات الدورية ونظرية رابطة التكافؤ.

الوحدة الثالثة: الحموض والقواعد.

الوحدة الرابعة: الديناميكا الحرارية وسرعة التفاعل.

الوحدة الخامسة: الكيمياء العضوية.

الوحدة السادسة: الخلايا الكهروكيميائية.

وقد ختمنا كل وحدة دراسية بموضوع كيميائي تطبيقي للاطلاع، يوضح أهمية علم الكيمياء في التطبيقات الحياتية والتكنولوجية تحت عنوان (الكيمياء والتكنولوجيا والمجتمع).

وقد اعتمدنا في الكتاب أسلوب الحوار لإعطاء الطالب الفرصة للملاحظة والقياس ووضع الفرضيات والتجريب العلمي للتوصل إلى المعرفة العلمية و توظيفها في حياته اليومية، ما يعمل على تنمية مهارات التفكير الناقد و التفكير العلمي.

وحرصاً منا أن نصل بالكتاب إلى الصورة الفضلى، فإننا نرحب بكل ملاحظات المشرفين والمعلمين وذوي الاختصاص واقتراحاتهم، حتى يتسنى لنا تطويره وتحسينه.

وفي الختام نرجو الله أن نكون قد وفقنا في وضع محتويات هذا الكتاب لما فيه مرضاة الله وخدمة طلبتنا و معلمينا الأفاضل، فإن وفقنا فمن الله، و إن قصرنا فمن عند أنفسنا، والله ولي التوفيق.

فريق التأليف

المحتويات

الوحدة الأولى (الفرع العلمي والزراعي)

البناء الإلكتروني للذرة

1-1 الضوء مفتاح البناء الإلكتروني 4
2-1 الطيف الذري 6
3-1 نظرية بور لذرة الهيدروجين 8
4-1 نظرية الميكانيك الكمّي (الموجي) 13
5-1 قواعد التركيب الإلكتروني 19
6-1 العدد الذري والكترونات التكافؤ 23
أسئلة الوحدة 25

الوحدة الثانية (الفرع العلمي والزراعي)

الصفات الدورية ونظرية رابطة التكافؤ

1-2 الجدول الدوري الحديث 30
2-2 الخصائص الدورية للعناصر 33
3-2 العناصر الانتقالية في الدورة الرابعة من الجدول الدوري 39
4-2 نظرية رابطة التكافؤ 42
أسئلة الوحدة 54

الوحدة الثالثة (الفرع العلمي)

الحموض والقواعد

1-3 الخواص العامة للحموض والقواعد 59
2-3 تطور مفهومي الحمض والقاعدة 60
3-3 التأين الذاتي للماء والرقم الهيدروجيني 63
4-3 الاتزان في محاليل الحموض والقواعد الضعيفة 68
5-3 الخواص الحمضية والقاعدية لمحاليل الأملاح 73
6-3 الأيون المشترك والمحلول المنظّم 74
7-3 المعايرة بين الحموض والقواعد 79
أسئلة الوحدة 85

الوحدة الرابعة (الفرع العلمي والزراعي)

الديناميكا الحرارية وسرعة التفاعلات الكيميائية

1-4 الديناميكا الحرارية 90
1-1-4 العمليات التلقائية والعمليات غير التلقائية 90
2-1-4 العشوائية 92
3-1-4 القانون الثاني للديناميكا الحرارية 96
4-1-4 طاقة جبس الحرة 97
2-4 سرعة التفاعل الكيميائي وميكانيكيته 101
1-2-4 قانون سرعة التفاعل الكيميائي 101
2-2-4 أثر درجة الحرارة على سرعة التفاعل 108
3-2-4 نظرية الحالة الانتقالية 109
4-2-4 آلية التفاعل 110
أسئلة الوحدة 114

الوحدة الخامسة (الفرع العلمي والزراعي)

الكيمياء العضوية

1-5 المركبات العضوية 119
2-5 هاليدات الألكيل 120
3-5 الكحولات 122
4-5 الألدهيدات والكيتونات 127
5-5 الحموض الكربوكسيلية 132
6-5 الإسترات 134
7-5 الأمينات 136
أسئلة الوحدة 140

الوحدة السادسة (الفرع العلمي)

الخلايا الكهروكيميائية

1-6 الخلايا الجلفانية 145
2-6 تركيب الخلايا الجلفانية وعملها 146
3-6 جهد القطب القياسي 147
4-6 حساب جهد الخلايا الجلفانية 150
5-6 تطبيقات عملية على الخلايا الجلفانية 152
6-6 خلايا التحليل الكهربائي 155
7-6 التحليل الكهربائي لمصاهير المواد الأيونية 156
8-6 التحليل الكهربائي لمحاليل المواد الأيونية 157
9-6 تطبيقات عملية على التحليل الكهربائي 159
10-6 الحسابات الكمّيّة في عملية التحليل الكهربائي 160
أسئلة الوحدة 163

المراجع 168
الأنشطة الإثرائية 169
إجابات أسئلة مختارة 170



البناء الإلكتروني للذرة

The Electronic Structure of Atom



يظهر اللهب بألوان مختلفة عندما يتم تعريض أملاح العناصر المختلفة له.

ما علاقة ذلك بالبناء الإلكتروني للذرات؟

يتوقع من الطلبة بعد دراسة هذه الوحدة، والتفاعل مع أنشطتها أن يكونوا قادرين على توظيف النظريات الحديثة للذرة في فهم البناء الإلكتروني للذرات، من خلال تحقيق الآتي:

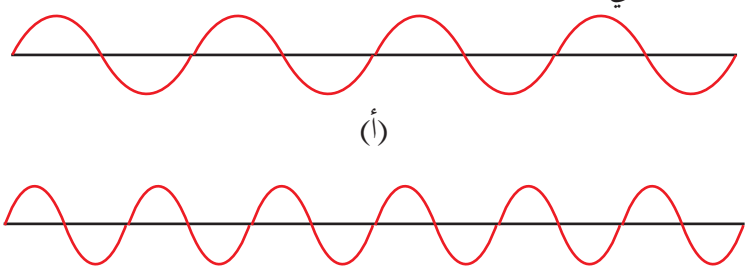
- المقارنة بين أنواع الطيف الكهرومغناطيسي عملياً.
- توظيف فرضيات نظرية بور لذرّة الهيدروجين في بناء نموذج للذرّة.
- إجراء حسابات رياضية باستخدام معادلة بور.
- التمييز بين الأعداد الكمّية الأربعة، والخواص الفيزيائية المرتبطة بكل منها بالتمثيل والرسم.
- كتابة التركيب الإلكتروني، والتمثيل الفلكي لذرات العناصر.
- تصميم نماذج للأفلاك الذرية باستخدام مواد من البيئة.

1-1 الضوء مفتاح البناء الإلكتروني

تعلمت أن الضوء المرئي، شكل من أشكال الطاقة، ونوع من الأمواج الكهرومغناطيسية التي تتألف من مركبتين متعامدتين: الأولى مركبة المجال الكهربائي، والثانية مركبة المجال المغناطيسي، وتضم عدداً من الأمثلة الأخرى كأمواج الميكروويف التي تستخدم في تسخين الطعام وطهيه، وأمواج أجهزة الهاتف المحمول، وأمواج الرادار، والأشعة السينية التي يستخدمها الأطباء في فحص العظام والأسنان، والأمواج التي تحمل برامج الإذاعة والتلفاز، ولتتعرف خصائص الأمواج الكهرومغناطيسية قم بتنفيذ النشاط (1-1).

نشاط (1-1): خصائص الموجة

تأمّل الشكل (1-1) ثم أجب عما يأتي:



(أ)

(ب)

الشكل (1-1): تمثيل الأمواج الكهرومغناطيسية (أ) موجة ذات تردد منخفض (ب) موجة ذات تردد عالٍ

1. حدّد على الشكل: قمة موجة، قاع موجة، طولاً موجيّاً.
2. قارن بين الأمواج (أ) و (ب) في الشكل (1-1) من حيث: طول الموجة، والتردد.
3. ما نوع العلاقة بين الطول الموجي والتردد؟

الطول الموجي(ل): هو المسافة بين قمتين متتاليتين أو قاعين متتاليين، ومن وحدات قياسه المتر أو النانومتر، أما **التردد(ت) فهو عدد الأمواج التي تمر في نقطة ما خلال زمن مقداره ثانية واحدة.**

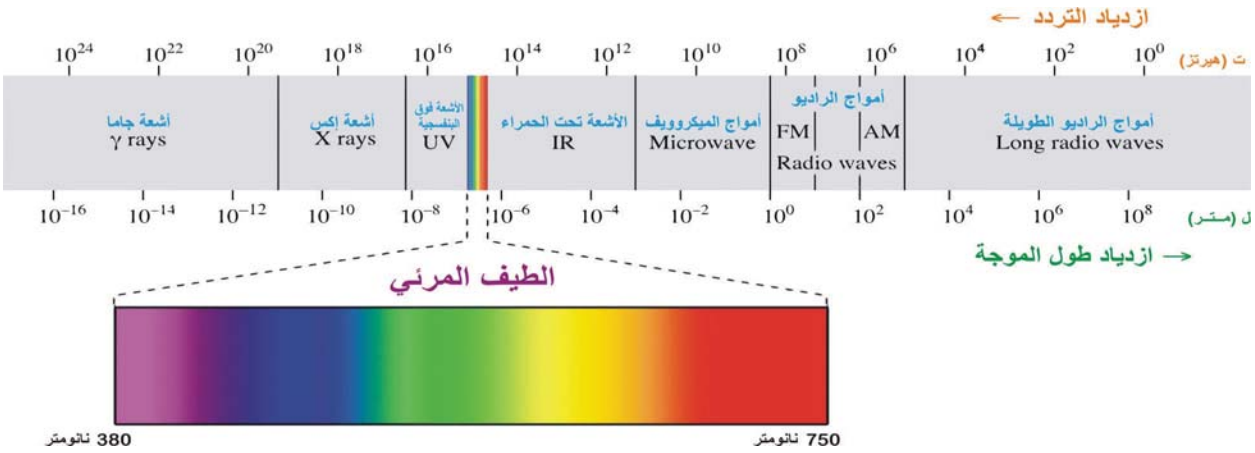
لعلك استنتجت أن طول الموجة يتناسب عكسياً مع التردد، وتربط بينهما العلاقة الرياضية الآتية:

$$س = ل \times ت$$

حيث س سرعة الأمواج الكهرومغناطيسية، وهي ثابتة في الوسط الواحد، وتساوي 3×10^8 م/ث في الفراغ.

تمرين (1): استخدم العلاقة السابقة لإيجاد وحدة قياس التردد.

ويتضمن الطيف الكهرومغناطيسي الكامل مجموعة من الإشعاعات الأخرى غير المرئية إلى جانب الطيف المرئي، التي تختلف في الطول الموجي والتردد، كما في الشكل (1-2).



الشكل (1-2): تمثيل مناطق الطيف للأمواج الكهرومغناطيسية (ليس للحفظ)

اعتماداً على الشكل (1-2) أجب عن الأسئلة الآتية:

1. أي الأمواج الكهرومغناطيسية الأطول؟ وأيها الأقصر؟
2. أي الأمواج الكهرومغناطيسية الأعلى تردداً؟ وأيها الأقل تردداً؟
3. ما مدى الأطوال الموجية للطيف المرئي؟

تتراوح الأطوال الموجية للطيف المرئي بين 380 - 750 نانوميتر كما تبين لك في الشكل (1-2).

مثال (1): احسب طول موجة ضوئية بالنانومتر، إذا علمت أن ترددها يساوي 6.67×10^{14} هيرتز.

الحل: س = ل × ت

3×10^{8} م/ث = ل × 6.67×10^{14} هيرتز.

ل = 4.50×10^{-7} متر

1 متر = 10^{9} نانومتر

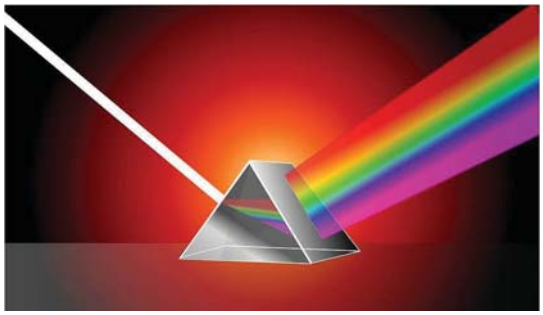
= (4.50×10^{-7} متر) × (10^{9} نانومتر/متر) = 450 نانومتر.

تمرين (2): تذيع إحدى محطات الراديو بتردد مقداره 95.2 ميغاهيرتز. ما الطول الموجي للموجة التي تبثها تلك المحطة؟ (1 ميغا = 10^{6})

قضية بحث (ملف الإنجاز)

بالرجوع إلى مصادر التعلم المختلفة بما فيها الشبكة العنكبوتية، ابحث عن أنواع الأمواج التي تصدر عن محطات تقوية الإرسال لشبكات الاتصالات اللاسلكية وأمواج الإذاعة والتلفزيون، واكتب تقريراً عن ذلك.

عند مرور الضوء المرئي (ضوء الشمس) عبر منشور ثلاثي فإنه يتحلل إلى سبعة ألوان كما تلاحظ في الشكل (1-3)، حيث تظهر مناطق مضيئة متتابعة، مرتبة حسب أطوالها الموجية بدءاً باللون البنفسجي وانتهاءً باللون الأحمر، وكل نقطة فيه تتوافق مع طول موجي وتردد محددين؛ لذلك يسمّى هذا الطيف طيفاً متصلاً، وكذلك يعدُّ طيف مصباح سلك التنجستون الكهربائي متصلاً.



الشكل (1-3): خطوط الطيف المتصل

وهناك نوع آخر من الطيف، يسمّى الطيف المنفصل (الذري).

2-1 الطيف الذري

ينتج الطيف الذري عن تهييج ذرات عنصر ما في حالته الغازية، عن طريق التسخين المباشر أو تمرير تيار كهربائي، تحت فرق جهد كهربائي مرتفع في أنبوب يحتوي على غاز تحت ضغط منخفض (التفريغ الكهربائي)، ولتتعرف على الطيف الذري لبعض العناصر قم بتنفيذ النشاطين (1-2) و(1-3):

تهييج الذرة: إكساب الذرة طاقة كافية بحيث ينتقل إلكترون أو أكثر فيها من مستوى طاقة أقل إلى مستوى طاقة أعلى.

نشاط (1-2): أطياف بعض العناصر



المواد والأدوات المستخدمة:

مصابيح مختلفة (مصباح غاز الهيدروجين، ومصباح غاز الهيليوم، ومصباح بخار الصوديوم)، ومنشور ثلاثي زجاجي، وشاشة بيضاء، وصندوق به شقان رأسيان دقيقان متقابلان.



: ضرورة إجراء النشاط في غرفة معتمة أو المختبر المدرسي مع مراعاة إسدال الستائر.

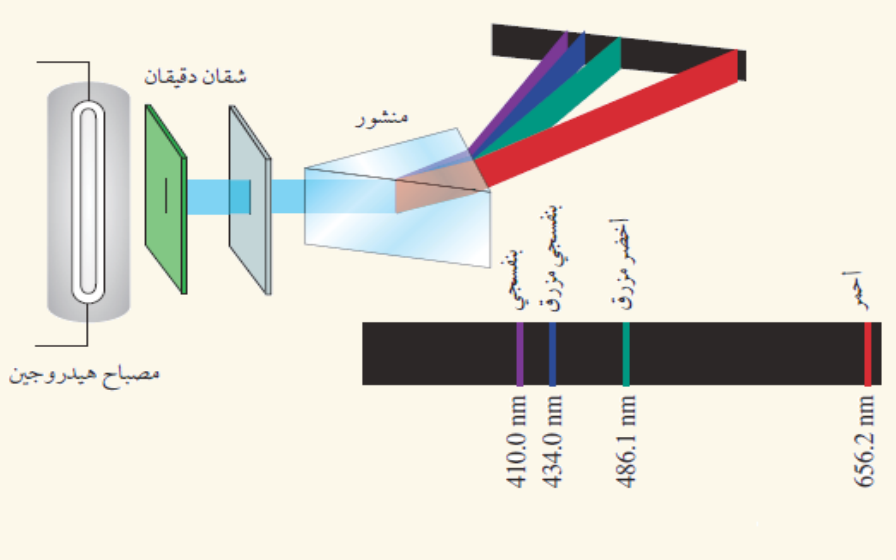


خطوات العمل:

1. ضع مصباح غاز الهيدروجين خارج الصندوق، وصله بمصدر التيار الكهربائي.
2. ضع المنشور الزجاجي في مسار حزمة الضوء بين الصندوق والشاشة البيضاء في منتصف المسافة بينهما تقريباً، وعدّل من موقعه؛ حتى تحصل على أوضح طيف على الشاشة.
3. راقب الطيف المتكون على الشاشة، وسجّل ملاحظاتك.

4. أعد الخطوات السابقة (1، 2، 3) مستخدماً مصباح غاز الهيليوم، ثم مصباح بخار الصوديوم.

5. صف طيف بخار الصوديوم، وطيف الهيليوم، وقارنهما مع طيف غاز الهيدروجين المبين في الشكل (1-4).



الشكل (1-4): الطيف الذري للهيدروجين

تسمى أطياف الهيدروجين وبخار الصوديوم وغيرها من العناصر الغازية الأطياف المنفصلة أو الخطية.

تمرين (3): قارن بين الطيف المتصل والطيف المنفصل من حيث: تتابع المناطق المضيئة، واعط مثالاً لكل منها.

يعدّ الطيف الذري خاصية مميزة للعنصر، ولا يوجد عنصران لهما نفس الطيف، وهو بذلك يشبه بصمة الاصبع، ويستخدم علماء الفيزياء الفلكية التحليل الطيفي للإشعاعات باستخدام جهاز السبكتروجراف (Spectrograph) في التعرف على مكونات بعض النجوم.

نشاط (1-3): الطيف الذري اللهبي للعناصر



المواد و الأدوات المستخدمة:

سلك نكروم، ومحلول حمض هيدروكلوريك مخفف، وأحد أملاح كل من (الصوديوم، والليثيوم، والبوتاسيوم، والكالسيوم، والنحاس)، ولهب بنسن.



خطوات العمل:

1. أشعل لهب بنسن.

2. اغمس طرف سلك النكروم في محلول حمض الهيدروكلوريك المخفف لتنظيفه، ثم اغسله بالماء المقطر، ثم عرضه للهب بنسن حتى يختفي اللون الظاهر من اللهب.
3. ضع طرف السلك المبلل بالماء المقطر في أحد أملاح الصوديوم الصلب، ثم عرضه إلى اللهب بصورة مباشرة، ولاحظ لون اللهب.
4. كرر الخطوات السابقة باستخدام أحد أملاح (الليثيوم، والبوتاسيوم، والكالسيوم، والنحاس) على الترتيب.

أكمل الجدول الآتي:

ملح العنصر	الليثيوم	الصوديوم	البوتاسيوم	الكالسيوم	النحاس
لون اللهب	أحمر قرميدي		بنفسجي		أزرق مخضر

تمرين (4): تستخدم نترات البوتاسيوم سماداً زراعياً، كيف يمكن مساعدة مزارع في التمييز بين ملح نترات البوتاسيوم وملح نترات الصوديوم؟



بالرجوع إلى مصادر التعلم المختلفة بما فيها الشبكة العنكبوتية، ابحث عن استخدامات إشعاعات الطيف الكهرومغناطيسي واكتب بحثاً موجزاً.

3-1 نظرية بور لذرة الهيدروجين

واجهت المحاولات المبكرة لتفسير الأطياف الخطية، على أساس حركة الإلكترونات في الذرة كما وصفها رذرفورد فشلاً كبيراً؛ لأن الإلكترون (جسيم مشحون) يتحرك بسرعة حول النواة، وبذلك فإنه يفقد طاقة باستمرار، وسوف يتحرك في مسار لولبي نحو النواة؛ حتى يسقط فيها حسب قوانين الفيزياء الكلاسيكية، وبذلك يتدمر البناء الذري.

وفي عام 1900م أكد بلانك (Planck) أن طاقة الإشعاع الكهرومغناطيسي المنبعثة أو الممتصة من المادة تتكون من كمّيات محددة من الطاقة (مكمّاة)، كما تبينها معادلة بلانك:

$$ط_{إشعاع} = ن \times هـ \times ت$$

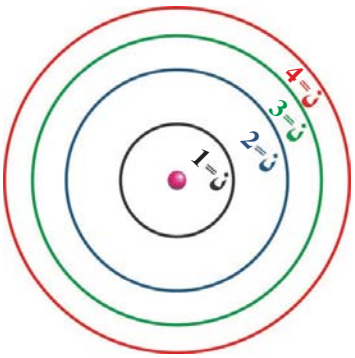
حيث إن: $ط_{إشعاع}$: طاقة الإشعاع (جول)، هـ: ثابت بلانك (6.626×10^{-34} جول. ثانية) ، ت: تردد الإشعاع(هيرتز) ، ن: عدد صحيح (1، 2، 3...)

وفي عام 1905م بين أينشتاين (Einstein) أن الضوء يتكون من جسيمات تسمى فوتونات، وهي كمّات محددة من الطاقة، وتتناسب طاقة الفوتون طردياً مع تردده كما في المعادلة:

$$\text{طـ}_{\text{فوتون}} = \text{هـ} \times \text{ت}$$

حيث إن: طـ $_{\text{فوتون}}$: طاقة الفوتون (جول)، هـ: ثابت بلانك، ت: التردد

وفي عام 1913 قام العالم بور (Bohr) بتطوير نظرية اعتمدت على مبدأ كل من بلانك وأينشتاين، وفسرت بنجاح طيف ذرة الهيدروجين، وقامت على افتراض أن الإلكترون في الذرة يمتلك كمّيات محددة ومعينة فقط من الطاقة، وبالتالي يكون محصوراً بمستويات طاقة محددة في الذرة.



الشكل (1-5): بعض المدارات المختلفة في ذرة الهيدروجين حسب طاقتها

ويرى بور أن إلكترون الذرة يتحرك حول النواة في مدارات ذات طاقة ونصف قطر ثابتين، وتحدد طاقة الإلكترون المدار الذي يتواجد فيه، ولا يتواجد الإلكترون أبداً بين المدارات.

وتختلف المدارات المختلفة في نفس الذرة في طاقتها، وفي بعدها عن النواة، وفي سعتها من الإلكترونات، ويبين الشكل (1-5) بعضاً من المدارات المختلفة في ذرة الهيدروجين.

ويمكن تصور المدار بقشرة كروية ذات سمك متناهٍ في الدقة، وقطر محدد يدور فيه الإلكترون على بعد ثابت من النواة، واشتق بور معادلة رياضية لحساب طاقة الإلكترون في كل مدار في ذرة الهيدروجين:

$$\text{ط}_{\text{ن}} = -\frac{\text{أ}}{\text{ن}^2}$$

حيث إن: ط $_{\text{ن}}$: طاقة الإلكترون في المدار (جول / ذرة)

أ: ثابت بور = 2.18×10^{-18} جول

ن: رقم المدار 1، 2، 3، 4، .... ∞

مثال (2): احسب طاقة المدار الأول في ذرة الهيدروجين.

الحل:

$$\text{ط}_{\text{ن}} = -\frac{\text{أ}}{\text{ن}^2}$$

$$\text{ط}_1 = \frac{-2.18 \times 10^{-18}}{1} = -2.18 \times 10^{-18} \text{ جول / ذرة}$$

تمرين (5): 1. باستخدام معادلة بور، احسب طاقة إلكترون ذرة الهيدروجين في:

أ. المدار الثاني　　ب. المدار الخامس　　ج. المدار ن = ∞

2. رتب المدارات السابقة حسب طاقتها، ماذا تستنتج من ذلك؟

تبين معادلة بور أن ذرة الهيدروجين تكون أقل طاقة وأكثر ثباتاً، وهي في الحالة المستقرة عندما يكون (ن = 1)، وحيث إن (ن لا تساوي صفراً)، فإن طاقة الإلكترون لن تكون أقل من طاقة المدار الأول، وبالتالي لن يقع في النواة أبداً، وبذلك استطاع بور أن يقدم تفسيراً لثباتية الذرة، خلافاً لنموذج رذرفورد.

وتكون ذرة الهيدروجين أعلى طاقة وأقل ثباتاً، وهي في الحالة المهيجة عندما يكون (∞ > ن > 1)، وتكون متأينة منزوعة الإلكترون عندما يكون (ن = ∞).

وعندما ينتقل الإلكترون من مدار إلى آخر فإنه يكتسب أو يفقد طاقة محددة مساوية تماماً لفرق الطاقة بينهما ويمكن حسابها من العلاقة:

$$\Delta \text{ ط} = \text{أ} \left(\frac{1}{\text{ن}_1^2} - \frac{1}{\text{ن}_2^2}\right) \text{ جول / ذرة}$$

حيث إن　　ن_1: رقم المدار الذي ينتقل منه الإلكترون.

ن_2: رقم المدار الذي ينتقل إليه الإلكترون.

(تكون إشارة Δ ط موجبة عندما تكون الطاقة ممتصة، وتكون سالبة عندما تكون الطاقة منبعثة)

وحيث إن طاقة الفوتون تكون موجبة دائماً، فإن $\text{ط}_{\text{فوتون}} = |\Delta \text{ ط}|$، وهي مكمّاة دائماً.

مثال (3): احسب مقدار الطاقة اللازمة لنقل إلكترون ذرة الهيدروجين المهيجة من المدار الثاني إلى المدار الثالث.

الحل:

$\Delta \text{ط} = ؟$　　$\text{ن}_1 = 2$　　$\text{ن}_2 = 3$

$$\Delta \text{ط} = \text{أ} \left(\frac{1}{\text{ن}_1^2} - \frac{1}{\text{ن}_2^2}\right) = 2.18 \times 10^{-18} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right)$$

$$\Delta \text{ط} = 3.0278 \times 10^{-19} \text{ جول/ذرة (طاقة ممتصة)}$$

تمرين (6): احسب مقدار الطاقة اللازمة لنقل إلكترون ذرة الهيدروجين من المدار الأول إلى المدار الرابع مباشرة.

مثال (4): احسب مقدار الطاقة المنبعثة عند انتقال إلكترون ذرة الهيدروجين المهيجة من المدار السادس إلى المدار الأول مباشرة.

الحل: Δ ط =؟ $\quad$ $ن_1 = 6$ $\quad$ $ن_2 = 1$

$$\Delta \text{ ط} = \text{أ} \left(\frac{1}{ن_1^2} - \frac{1}{ن_2^2}\right) = 10^{-18} \times 2.18 \left(\frac{1}{6^2} - 1\right)$$

$$= - 2.1194 \times 10^{-18} \text{ جول/ذرة (طاقة منبعثة)}$$

تمرين (7): احسب مقدار الطاقة المنبعثة عند انتقال إلكترون ذرة الهيدروجين المهيجة من المدار الثالث إلى حالة الاستقرار مباشرة.

مثال (5): انتقل إلكترون ذرة الهيدروجين المهيجة من المدار الرابع إلى المدار الثاني مباشرة ، احسب:

1. طاقة الفوتون المنبعث. $\quad$ 2. تردد الفوتون المنبعث بالهيرتز.

الحل: ط $_{\text{فوتون}}$ =؟ $\quad$ ت = ؟ $\quad$ $ن_1 = 4$ $\quad$ $ن_2 = 2$

$$\Delta \text{ط} = \text{أ} \left(\frac{1}{ن_1^2} - \frac{1}{ن_2^2}\right) = 10^{-18} \times 2.18 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2}\right)$$

$$= - 4.0875 \times 10^{-19} \text{ جول}$$

$$\text{ط}_{\text{فوتون}} = 4.0875 \times 10^{-19} \text{ جول}$$

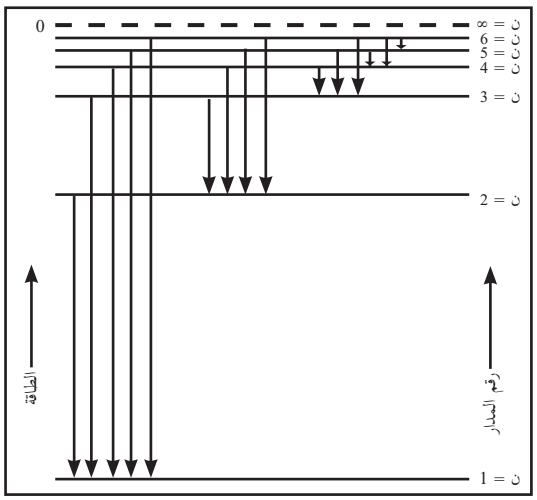
$$\text{ت} = \frac{\text{ط}}{\text{هـ}} = \frac{4.0875 \times 10^{-19}}{6.626 \times 10^{-34}} = 6.1688 \times 10^{14} \text{ هيرتز}$$

تمرين (8): انتقل إلكترون ذرة الهيدروجين المهيجة من المدار الخامس إلى المدار الأول مباشرة ، احسب:

1. طاقة الفوتون المنبعث. $\quad$ 2. تردد الفوتون المنبعث بالهيرتز.

عندما يعود إلكترون ذرة الهيدروجين المهيجة إلى حالة الاستقرار، فإنه يعود بقفزة أو عدة قفزات، وفي كل قفزة يشع فوتوناً، طاقته مساوية لفرق الطاقة بين المدارين اللذين تم الانتقال بينهما، ويظهر الفوتون المنبعث على شكل خط من خطوط الطيف الذري الخطي للهيدروجين، وبذلك نجح بور في تفسير الصفة الخطية لطيف ذرة الهيدروجين كمّاً وكيفاً.

ويوضح الشكل (1-6) خطوط الطيف الممكنة عند عودة الإلكترون من المدار السادس إلى المدار الأول في ذرة الهيدروجين المهيجة.



الشكل (1-6): تمثيل خطوط الطيف الممكنة لذرة الهيدروجين عند عودة الإلكترون من المدار السادس إلى الأول

تمرين (9): اعتماداً على الشكل (1-6) أي فروق الطاقة يكون الأقل، بين (المدار الثاني والمدار الأول) أم بين (المدار الرابع والمدار الثالث)؟

وقد اشتق بور معادلة رياضية لحساب طول موجة الفوتون المنبعث أو الممتص عند انتقال الإلكترون من مدار لآخر، واتفقت تلك المعادلة تماماً مع معادلة رايدبرج التجريبية التي وضعها لحساب الأطوال الموجية المختلفة في طيف الهيدروجين.

$$ط_{فوتون} = هـ \times ت = هـ \times (\frac{س}{ل}) \quad \text{..... معادلة أينشتاين}$$

$$ط_{فوتون} = \Delta ط = أ (\frac{1}{ن_1^2} - \frac{1}{ن_2^2}) \quad \text{..... معادلة بور}$$

$$\text{بمساواة المعادلتين: } هـ \times (\frac{س}{ل}) = أ (\frac{1}{ن_1^2} - \frac{1}{ن_2^2})$$

بقسمة الطرفين على (هـ × س)، تصبح المعادلة:

$$(\frac{1}{ن_1^2} - \frac{1}{ن_2^2}) (\frac{أ}{هـ \times س}) = \frac{١}{ل}$$

بتعويض قيم الثوابت هـ، أ، س تصبح المعادلة:

$$\frac{١}{ل} = 1.1 \times 10^7 (\frac{1}{ن_1^2} - \frac{1}{ن_2^2}) \text{ م}^{-1} \quad \text{معادلة رايدبرج التجريبية}$$

حيث إن: $ن_1$: رقم المدار الأدنى طاقة $ن_2$: رقم المدار الأعلى طاقة

ويسمّى المقدار **(1.1×10^7)** ثابت رايدبرج عندما يكون طول الموجة مقاساً بالمتر.

مثال (6): احسب طول موجة الفوتون المنبعث عند انتقال إلكترون الهيدروجين من ن = 5 إلى ن = 3 بقفزة واحدة.

الحل: ل = ؟ $ن_1 = 3$ $ن_2 = 5$

$$\frac{١}{ل} = 1.1 \times 10^7 (\frac{1}{ن_1^2} - \frac{1}{ن_2^2})$$

$$\frac{١}{ل} = 1.1 \times 10^7 (\frac{1}{3^2} - \frac{1}{5^2}) = 7.8222 \times 10^5 \text{ م}^{-1}$$

$$\text{ل} = (\frac{1}{7.8222 \times 10^5}) = 1.28 \times 10^{-6} \text{ متر}$$

تمرين (10): تم تهييج ذرة الهيدروجين المستقرّة إلى المدار ن، طاقته تساوي $-\frac{\text{أ}}{25}$ جول/ ذرة.

1. ما عدد خطوط الطيف الذري الناتج الممكنة عند عودة الإلكترون إلى حالة الاستقرار؟
2. احسب طول موجة الفوتون الذي يمتلك أعلى طاقة إشعاع تنبعث من تلك الذرة المهيجة أثناء وصولها لحالة الاستقرار.
3. احسب تردد الفوتون المنبعث، الذي يمتلك أقل طاقة إشعاع.

نجحت نظرية بور في إدخال مفهوم الكمّ في فهم بنية الذرة، وتمكنت من تفسير ثبات الذرة، واستطاعت تفسير طيف ذرة الهيدروجين، وأطياف مثيلاتها من الأيونات وحيدة الإلكترون مثل ($_4Be^{3+}$ ، $_3Li^{2+}$ ، $_2He^{+}$) بعد إجراء تعديلات طفيفة على معادلة بور بحيث تراعي اختلاف شحنة النواة (عدد البروتونات)، ورغم هذا النجاح، إلا أنها فشلت في حساب طاقة المستويات وفي تفسير أطياف الذرات عديدة الإلكترونات، والأكثر تعقيداً من ذرة الهيدروجين؛ لذا كان لا بد من وضع نظرية جديدة في محاولة لفهم بنية ذرات كافة العناصر، بطريقة أكثر دقة ووضوحاً.

4-1 نظرية الميكانيك الكمّي (الموجي)

قدمت نظرية الميكانيك الكمّي (الموجي) تفسيراً مقبولاً، وفهماً شاملاً، لبنية الذرات عديدة الإلكترونات، وقامت تلك النظرية على ما يأتي:

1. الطبيعة الموجية للجسيمات المتحركة: أكد العالم دي برولي (De Broglie) أن الإلكترون جسيم مادي، وبسبب حركته يمتلك خواصّ موجية، ويستطيع إشعاع أمواج ذات أطوال موجية، وترددات وطاقات محددة.
2. معادلة الموجة: اشتق العالم شرودنجر(Schrodinger) معادلة رياضية تصف بنية الذرة، وسميت هذه المعادلة بـ (معادلة الموجة)، ونتج عن حل هذه المعادلة (ثلاثة أعداد كميّة)، أدت إلى فهم أكثر لبنية الذرة وهي :

أولاً: العدد الكمّي الرئيس (n):

عدد يشير إلى مستويات الطاقة الرئيسة في الذرة، ويحدد طاقة المستوى الرئيس، والبعد عن النواة، وعدد الإلكترونات في المستوى، وحجم الحيز الذي يشغله الإلكترون، ويأخذ العدد الكمّي الرئيس قيماً صحيحة (1،2،3، ..... ∞)، ويرمز لكل قيمة برمز معين حسب الجدول أدناه:

قيمة العدد الكمّي الرئيس	1	2	3	4	5	6	7
رمز المستوى الرئيس	K	L	M	N	O	P	Q

وتزداد طاقة المستوى الرئيس بزيادة قيمة (n)، ويطلق مصطلح (غلاف shell) على مستوى الطاقة الرئيس.

ثانياً: العدد الكمّي الثانوي (الفرعي Subshell) (ℓ):

افترضت نظرية الميكانيك الكمّي أن كل مستوى طاقة رئيس يحوي على واحد أو أكثر من مستويات الطاقة الفرعية (أغلفة فرعية)، ولكل مستوى فرعي عدد كمّي فرعي (ℓ) يشير إليه، ويحدد العدد الكمّي الفرعي طاقة المستوى الفرعي وشكله، ويمكن لهذا العدد الكمّي أن يأخذ قيماً عددية 0 ، 1 ، 2،.... (n-1)، ويرمز لكل قيمة برمز معين حسب الجدول أدناه:

قيمة العدد الكمّي الفرعي	0	1	2	3	4
رمز المستوى الفرعي	s	p	d	f	g

وتزداد طاقة المستوى الفرعي، بزيادة قيمة (ℓ)، ضمن نفس المستوى الرئيس، ويزداد عدد المستويات الفرعية في المستوى الرئيس بزيادة العدد الكمّي الرئيس، ليكون دائماً مساوياً لقيمة (n).

يوجد في المستوى الرئيس الأول مستوى فرعي واحد قيمة (ℓ) له تساوي صفراً، ويرمز له بالرمز 1s، أما المستوى الرئيس الثاني ففيه مستويان فرعيان قيمة (ℓ) لهما (0،1)، ويرمز لهما بالرمزين (2s،2p).

مثال (7): في المستوى الرئيس $n = 3$

1. اكتب جميع قيم العدد الكمّي الفرعي الممكنة.
2. ما رموز تلك المستويات الفرعية؟ وما عددها؟
3. رتب المستويات الفرعية حسب طاقتها.

الحل: بما أن $n = 3$، فإن قيم ℓ هي: 0، 1، 2.

وعدد المستويات الفرعية (3 مستويات).

رموز المستويات الفرعية: 3s، 3p، 3d

الترتيب حسب الطاقة: $3s < 3p < 3d$.

تمرين (11): في المستوى الرئيس $n = 4$

1. اكتب جميع قيم العدد الكمّي الفرعي الممكنة.
2. ما رموز تلك المستويات الفرعية؟ وما عددها؟

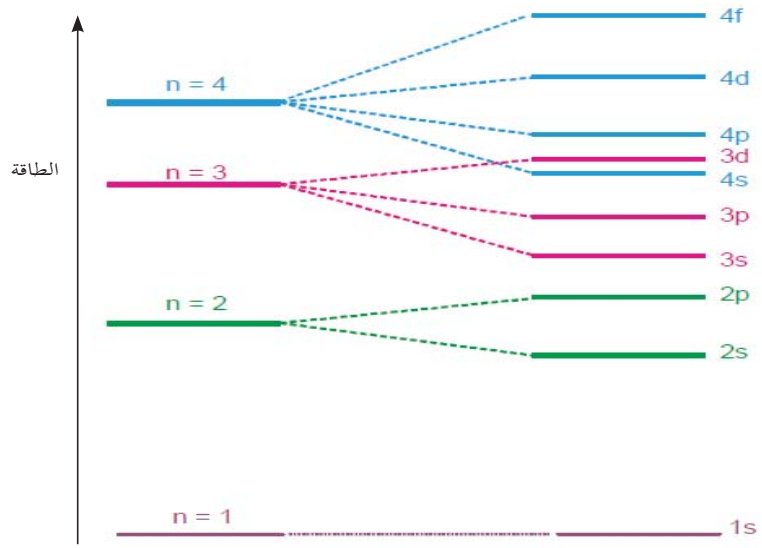
ترتيب طاقة المستويات الفرعية:

لقد علمت أن المستوى الفرعي يتبع مستوى طاقة رئيس، وبالتالي تعتمد طاقة المستوى الفرعي الواحد على العددين الكمّيين n و ℓ فقط.

تمرين (12): 1. رتب المستويات الفرعية الآتية حسب طاقتها: 1s ، 3s ، 2s .

2. رتب المستويات الفرعية الآتية حسب طاقتها: 3p ، 3d ، 3s .

يجدر الإشارة أنه كلما تصبح قيمة (n) أكبر، يصبح الفرق بين طاقة المستويات الرئيسة المتتابعة أقل؛ ما يؤدي إلى تداخل بين المستويات الفرعية، فعلى سبيل المثال، المستوى 4s أقل طاقة من المستوى 3d، ويصبح هذا التداخل أكثر وضوحاً في المستويات الرئيسة الأعلى، والشكل (1-7) يوضح ترتيب طاقة المستويات الفرعية للمستويات الرئيسة الأربعة الأولى في الذرة.



الشكل (1-7): ترتيب طاقة المستويات الفرعية للمستويات الأربعة الأولى في الذرة.

ثالثاً: العدد الكمّي المغناطيسي (m_ℓ):

يشير العدد الكمّي المغناطيسي إلى أفلاك مستوى الطاقة الفرعي، ويحدد الاتجاه الفراغي للفلك.

والعدد الكمّي المغناطيسي له قيم عددية صحيحة من (ℓ +)، ..... ، 0 ، ..... ، (ℓ −) ولكل مستوى فرعي معين (ℓ) مجموعة من الأعداد الكمّية المغناطيسية (m_ℓ)، عددها يساوي ($2\ell + 1$) .

مثال (8): في المستوى الرئيس $n = 2$

1. اكتب جميع القيم الممكنة للعدد الكمّي المغناطيسي (m_ℓ) في المستوى الفرعي $\ell = 1$.
2. ما عدد الأفلاك الموجودة في ذلك المستوى الفرعي؟
3. ما رمز مجموعة تلك الأفلاك؟

الحل: بما أن $\ell = 1$ ، فإن قيم m_ℓ هي: +1 ، 0 ، -1

عدد الأفلاك يساوي (3 أفلاك)، لأن عدد قيم m_ℓ ثلاث قيم.

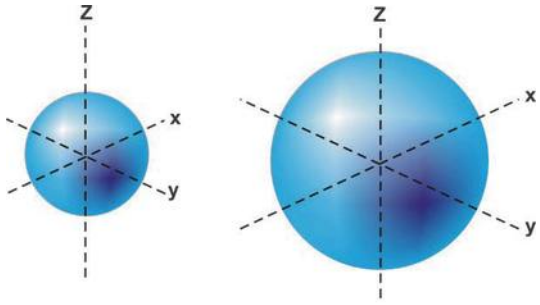
رمز مجموعة الأفلاك هي: 2p

تمرين (13): في المستوى الرئيس $n = 4$

1. اكتب جميع قيم (ℓ) الممكنة.
2. اكتب جميع القيم الممكنة للعدد الكمّي المغناطيسي (m_ℓ) في المستوى الفرعي $\ell = 2$.
3. ما عدد الأفلاك الموجودة في ذلك المستوى الفرعي؟
4. ما رمز مجموعة تلك الأفلاك؟

● أشكال الأفلاك:

اعتبرت نظرية بور أن الإلكترون جسيم يدور في مدار محدد، وعلى بعد ثابت من النواة، أما نظرية الميكانيك الكمّي فأكدت الطبيعة المزدوجة للإلكترون، ووصفت حركة الإلكترون عن طريق الاحتمالات، وأكدت أن كل مستوى طاقة فرعي يتكون من فلك واحد أو أكثر، فما الفلك؟ وما أشكال الأفلاك؟

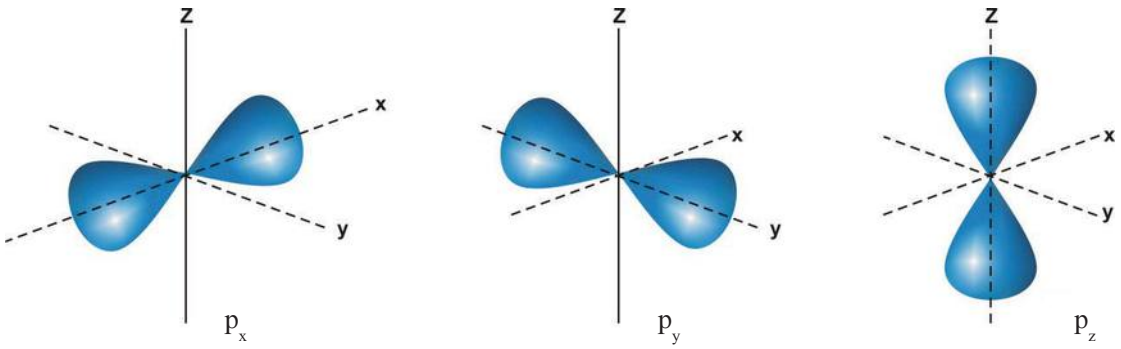


فلك 1s　　فلك 2s

الشكل (1-8): تمثيل الفلك 1s والفلك 2s

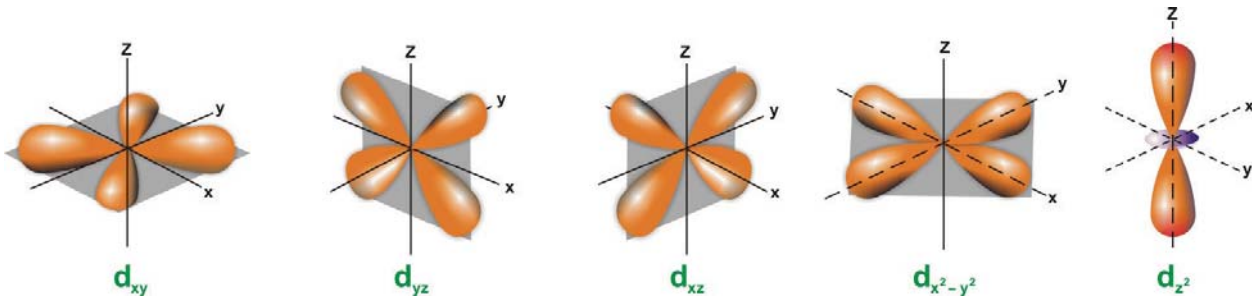
حسب نظرية الميكانيك الكمّي **فإن الفلك حيز حول النواة يُحتمل تواجد الإلكترون فيه، أو تتمركز كثافة الموجة الإلكترونية فيه**. فالمستوى الفرعي s ($\ell = 0$) يتكون من فلك واحد فقط، عبارة عن كرة ضبابية تزداد كثافتها كلما اقتربنا من النواة، لاحظ الشكل (1-8).

وتتشابه أفلاك s في جميع المستويات في الشكل، وتختلف في الحجم والطاقة، وتزداد طاقة الفلك وحجمه بزيادة قيمة (n). أما المستوى الفرعي p ($\ell = 1$) فيحتوي على ثلاثة أفلاك (p_x , p_y , p_z) ، كل منها ضبابة ممتدة على المحور، ومركزها النواة، وتشبه (∞)، لاحظ الشكل (1-9).



الشكل (1-9): تمثيل أشكال أفلاك (p_x , p_y , p_z)

من الملاحظ أن أفلاك p لنفس المستوى الرئيس، تتشابه في الشكل والحجم والطاقة، لكنها تختلف في الاتجاه الفراغي، أما المستوى الفرعي d ($\ell = 2$) فإنه يحتوي على خمسة أفلاك، تأخذ أشكالاً أخرى مختلفة، لاحظ الشكل (1-10).



الشكل (1-10): تمثيل أفلاك d (للاطلاع فقط)

أما المستوى الفرعي f (ℓ =3) فإنه يحتوي على سبعة أفلاك مختلفة.

مشروع ملف الإنجاز

باستخدام الفلين أو الصلصال الملون أو البالونات المطاطية، وأدوات بيئية بسيطة، قم بمساعدة زملائك بتصميم نماذج للأفلاك الذرية، وارفق صوراً لتلك النماذج في ملف الإنجاز الخاص بك.

ويلخص الجدول (1-1) قيم الأعداد الكمّية الرئيسة والفرعية والمغناطيسية في مستويات الطاقة الرئيسة الأربعة الأولى لذرة ما.

(n)	(ℓ)	رمز المستوى الفرعي	(m_ℓ)	عدد أفلاك المستوى الفرعي
1	0	1s	0	1
2	0	2s	0	1
	1	2p	-1،0،+1	3
3	0	3s	0	1
	1	3p	-1،0،+1	3
	2	3d	-2،-1،0،+1،+2	5
4	0	4s	0	1
	1	4p	-1،0،+1	3
	2	4d	-2،-1،0،+1،+2	5
	3	4f	-3،-2،-1،0،+1،+2،+3	7

جدول (1-1): قيم جميع أعداد الكم (m_ℓ، ℓ، n) لجميع المستويات الأربعة الرئيسة الأولى في ذرّة ما

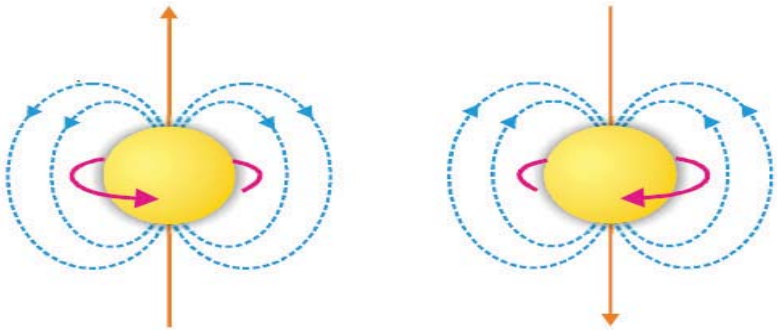
وقد تم إضافة العدد الكمّي المغزلي m_s الذي يصف حركة الإلكترون حول محوره كعدد كمّي رابع.

● **العدد الكمّي المغزلي (m_s):**

الإلكترون جسيم له شحنة سالبة، يدور حول النواة، ويدور حول محوره (حركة مغزلية)، وقد يكون اتجاه غزل الإلكترون باتجاه عقارب الساعة، أو بعكس اتجاه عقارب الساعة.

وينشأ عن حركة الإلكترون مجال مغناطيسي، كالمجال الناتج عن تمرير تيار كهربائي عبر سلك ملفوف حول مسمار من الحديد، ويكون اتجاه المجال متعامداً على اتجاه غزل الإلكترون، وقد يكون إلى أعلى أو إلى أسفل.

والعدد الكمّي المغزلي يشير إلى اتجاه غزل الإلكترون في الفلك، ويحدد اتجاه المجال المغناطيسي الناتج عن حركته، وله قيمتان فقط ($+\frac{1}{2}$ ، $-\frac{1}{2}$). لاحظ الشكل (1-11).



الشكل (1-11): اتجاه المجال المغناطيسي الناتج عن غزل الإلكترون

مثال (9): يحتوي المستوى الفرعي 3s لذرة ما على إلكترون واحد ($3s^1$). اكتب قيم جميع الأعداد الكمّية الأربعة الممكنة لذلك الإلكترون.

العدد الكمّي	n	ℓ	m_ℓ	m_s
القيم الممكنة	3	0	0	$+\frac{1}{2}$ أو $-\frac{1}{2}$

مثال (10): اكتب قيم الأعداد الكمّية الأربعة الممكنة لإلكترون موجود في الفلك $2p_x$.

العدد الكمّي	n	ℓ	m_ℓ	m_s
القيم الممكنة	2	1	-1 أو 0 أو +1	$+\frac{1}{2}$ أو $-\frac{1}{2}$

5-1 قواعد التركيب الإلكتروني

يتواجد إلكترون ذرة الهيدروجين المستقرة، في أقل مستوى ممكن للطاقة، حيث يتواجد في الفلك (1s)، ولكن كيف تتوزع إلكترونات الذرات الأكثر تعقيداً، مثل ذرة الذهب Au التي تملك (79 إلكتروناً)؟

لمعرفة كيفية توزيع الإلكترونات في تلك الذرات تعرّف على القواعد الآتية:

1. قاعدة باولي (مبدأ الاستبعاد).
2. قاعدة أوفباو (مبدأ البناء التصاعدي).
3. قاعدة هوند (التمثيل الفلكي).

أولاً: قاعدة باولي:

تنص هذه القاعدة على: «**لا يمكن لإلكترونين أو أكثر في نفس الذرة امتلاك نفس قيم الأعداد الكمّية الأربعة** m_s ، m_ℓ، ℓ ، **n**». وبناءً على هذه القاعدة يتحدد عدد الإلكترونات في أي فلك بإلكترونين فقط، ويشترط أن يتعاكس الإلكترونان في اتجاه غزلهما.

تمرين (14): كيف يتعارض وجود ثلاثة إلكترونات في الفلك $2p_x$ مع قاعدة باولي؟

وحيث إن مبدأ باولي حدد السعة القصوى للفلك الواحد بإلكترونين فقط، فإنك تستطيع تحديد السعة القصوى من الإلكترونات للمستويات الفرعية، بناءً على معرفتك لعدد الأفلاك لكل منها، كما في الجدول (1-2).

عدد الكم الرئيس (n)	قيم عدد الكم الفرعي (ℓ)	رموز المستويات الفرعية	عدد المستويات الفرعية	عدد الأفلاك في كل مستوى فرعي	مجموع الأفلاك في المستوى الرئيس	أقصى عدد للإلكترونات في كل مستوى فرعي	أقصى عدد للإلكترونات في كل مستوى رئيس
1	0	1s	1	1	1	2	2
2	0	2s	2	1	4	2	8
	1	2p		3		6	
3	0	3s	3	1	9	2	18
	1	3p		3		6	
	2	3d		5		10	
4	0	4s	4	1	16	2	32
	1	4p		3		6	
	2	4d		5		10	
	3	4f		7		14	

جدول (1-2): عدد الإلكترونات في مستويات الطاقة الفرعية والمستويات الرئيسة الأربعة الأولى

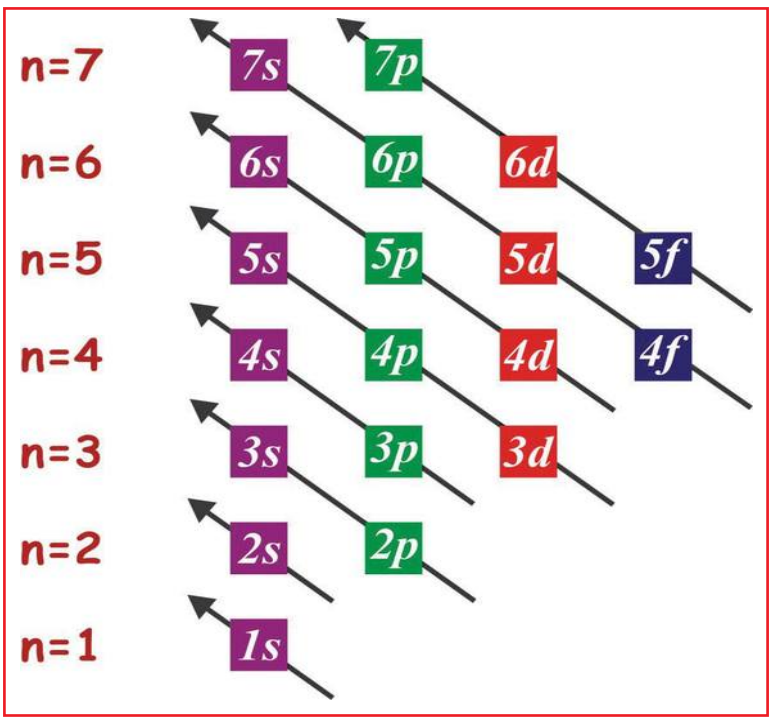
تمرين (15): اعتماداً على الجدول (1-2) أجب عما يأتي:

1. ما علاقة عدد المستويات الفرعية في المستوى الرئيس والعدد الكمّي للمستوى الرئيس؟
2. ما العلاقة الرياضية بين عدد الأفلاك الكلية في المستوى والعدد الكمّي للمستوى الرئيس ؟
3. ما العلاقة الرياضية بين أقصى عدد للإلكترونات في المستوى الرئيس والعدد الكمّي للمستوى الرئيس ؟
4. ما العلاقة الرياضية بين أقصى عدد للإلكترونات في المستوى الفرعي وقيمة العدد الكمّي الفرعي له؟

ثانياً: قاعدة أوفباو:

تنص هذه القاعدة على: « **تتوزع إلكترونات الذرة المستقرة على مستويات الطاقة الفرعية حسب طاقتها، بدءاً بالمستوى الفرعي الأقل طاقة، ثم الذي يليه**».

ويوضح الشكل (1-12) الترتيب التصاعدي لمستويات الطاقة الفرعية المختلفة في الذرة.



الشكل (1-12): مخطط يوضح الترتيب التصاعدي لمستويات الطاقة الفرعية

مثال (11): رتب المستويات الفرعية الآتية في ذرة ما حسب الطاقة: 3p ، 2s ، 3d ، 4s ، 3s

الحل: 3d > 4s > 3p > 3s > 2s

تمرين (16): رتب المستويات الفرعية الآتية في ذرة ما حسب الطاقة: 5s ، 3d ، 4s ، 4f ، 5p

وعند توزيع الإلكترونات على مجموعات الأفلاك (المستويات الفرعية) في ذرة ما، يجب مراعاة ما يأتي:

1. البدء بتوزيع الإلكترونات على مستويات الطاقة الفرعية من المستوى الأقل طاقة فالأعلى حسب الترتيب الآتي:

. . . 7s< 6p< 5d< 4f< 6s< 5p< 4d< 5s< 4p< 3d< 4s< 3p< 3s< 2p< 2s< 1s

2. مراعاة السعة القصوى من الإلكترونات لكل مستوى فرعي.

3. أن لا يقل عدد الإلكترونات الموزعة للذرة المتعادلة أو يزيد عن عددها الذري.

4. مراعاة بعض الحالات الخاصة، التي ينتهي فيها التركيب الإلكتروني للذرة بـ $ns^2(n-1)d^4$ أو $ns^2(n-1)d^9$ حيث يتم نقل إلكترون واحد من ns إلى (n -1) d ليصبح d^5 (نصف ممتلئ) أو d^{10} (ممتلئاً) ، فتصبح الذرة أكثر ثباتاً.

مثال (12): اكتب التركيب الإلكتروني لكل من ذرات العناصر الآتية:

$_{29}Cu$ ، $_{24}Cr$ ، $_{26}Fe$ ، $_{20}Ca$ ، $_{17}Cl$ ، $_{10}Ne$ ، $_{5}B$

الحل:

الذرة	التركيب الإلكتروني للذرة
$_{5}B$	$1s^2 2s^2 2p^1$
$_{10}Ne$	$1s^2 2s^2 2p^6$
$_{17}Cl$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
$_{20}Ca$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
$_{26}Fe$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
$_{24}Cr$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$
$_{29}Cu$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$

تمرين (17): اكتب التركيب الإلكتروني لكل من الذرات الآتية: $_{42}Mo$ ، $_{21}Sc$ ، $_{12}Mg$ ، $_{9}F$

ويمكن كتابة التركيب الإلكتروني للذرة، بدلالة العنصر النبيل، الذي يسبقه في الجدول الدوري مباشرة، وتتميز العناصر النبيلة بأن جميع مستويات الطاقة المعبأة فيها ممتلئة كاملاً بالإلكترونات، وتقع في العمود الأخير من الجدول الدوري للعناصر.

مثال (13): اكتب التركيب الإلكتروني لكل من ذرات العناصر الآتية بدلالة العنصر النبيل:

$_{7}N$، $_{13}Al$، $_{22}Ti$، $_{37}Rb$

الذرة	التركيب الإلكتروني للذرة
$_{7}N$	$[He]2s^2 2p^3$
$_{13}Al$	$[Ne]3s^2 3p^1$
$_{22}Ti$	$[Ar]4s^2 3d^2$
$_{37}Rb$	$[Kr]5s^1$

تمرين (18): اكتب التركيب الإلكتروني لكل من الذرات الواردة في مثال (12) بدلالة العنصر النبيل.

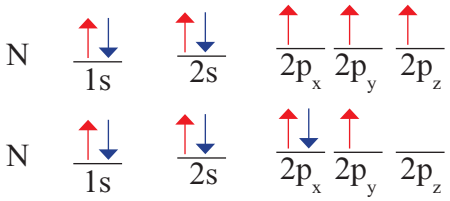
ثالثاً: قاعدة هوند:

للتعرف على قاعدة هوند قم بتنفيذ النشاط (1-4):

نشاط (1-4): قاعدة هوند والتمثيل الفلكي

لديك ذرة النيتروجين (N)، عددها الذري (7)، أجب عما يأتي:

1. اكتب التركيب الإلكتروني لذرة النيتروجين.
2. ما المستوى الفرعي الأخير في ذرة النيتروجين؟ وما عدد أفلاكه؟
3. يوضح الشكل (1-13) احتمالين لتوزيع إلكترونات ذرة النيتروجين، اكتب ثلاثة احتمالات أخرى ممكنة لتوزيع الإلكترونات.
4. أي الاحتمالات يمثل الحالة الأكثر ثباتاً؟ فسّر ذلك.



شكل (1-13): توزيعات محتملة للإلكترونات

تكون الذرة أكثر ثباتاً عندما تتوزع إلكترونات المستوى الفرعي الذي يوجد فيه أكثر من فلك (p، d، f) على أكبر عدد ممكن من أفلاك ذلك المستوى بنفس اتجاه الغزل قبل البدء بعملية الازدواج، وهذا ما نصت عليه **قاعدة هوند**، ويسمّى التمثيل الذي يوضح توزيع إلكترونات المستوى الفرعي على أفلاكه (التمثيل الفلكي).

ويستفاد من قاعدة هوند في تحديد التمثيل الفلكي للذرة، وتحديد عدد الإلكترونات المفردة، التي من خلالها نحدد الصفات المغناطيسية للذرة، فإذا احتوت الذرة على إلكترون مفرد واحد أو أكثر، فإنها تملك صفة مغناطيسية، وتنجذب نحو المجال المغناطيسي الخارجي، وتسمى (ذرة بارامغناطيسية)، وتزداد الصفة البارامغناطيسية بزيادة عدد الإلكترونات المفردة، أما إذا كانت جميع إلكترونات الذرة مزدوجة، فإنها لا تملك صفة مغناطيسية، وتسمى (ذرة دايامغناطيسية).

تمرين (19): في الذرات الآتية: $_{10}Ne$ ، $_{5}B$ ، $_{28}Ni$،

1. اكتب التركيب الإلكتروني لكل ذرة.
2. ارسم التمثيل الفلكي لمستوى التكافؤ في كل ذرة.
3. ما عدد الإلكترونات المفردة في كل ذرة؟
4. أي من الذرات السابقة تملك صفة بارامغناطيسية؟

6-1 العدد الذري وإلكترونات التكافؤ

لكل عنصر عدد ذري خاص به، يميزه عن العناصر الأخرى، يساوي عدد البروتونات الموجودة في نواة العنصر، ويساوي أيضاً عدد الإلكترونات في الذرة المتعادلة، ويتم تحديد الصفات الكيميائية والفيزيائية للعنصر من الإلكترونات الموجودة في مجموعة الأفلاك الخارجية التي تسمى (إلكترونات التكافؤ).

ويمكن حساب إلكترونات التكافؤ لذرة ما اعتماداً على التركيب الإلكتروني لها باستخدام القواعد الآتية:

1. يكون عدد إلكترونات التكافؤ للذرات التي ينتهي تركيبها الإلكتروني بـ ns أو np مساوياً لمجموع إلكترونات (ns) أو (ns و np) إن وجد.
2. يكون عدد إلكترونات التكافؤ للذرات التي ينتهي تركيبها الإلكتروني بـ ns(n-1)d (عنصر انتقالي) مساوياً لمجموع إلكترونات (n-1)d وns، إذا كان (n-1)d غير ممتلئ، أما إذا كان (n-1)d ممتلئاً، فيكون عدد إلكترونات التكافؤ له مساوياً لعدد إلكترونات ns فقط.

مثال (14): احسب عدد إلكترونات التكافؤ لكل ذرة مما يأتي:

$_{6}C$، $_{10}Ne$، $_{12}Mg$، $_{22}Ti$، $_{24}Cr$ ، $_{27}Co$، $_{48}Cd$، $_{53}I$

الذرة	التركيب الإلكتروني	عدد إلكترونات التكافؤ
$_{6}C$	$[He]2s^2 2p^2$	أربعة إلكترونات
$_{10}Ne$	$[He]2s^2 2p^6$	ثمانية إلكترونات
$_{12}Mg$	$[Ne]3s^2$	إلكترونان
$_{22}Ti$	$[Ar]4s^2 3d^2$	أربعة إلكترونات
$_{24}Cr$	$[Ar]4s^1 3d^5$	ستة إلكترونات
$_{27}Co$	$[Ar]4s^2 3d^7$	تسعة الكترونات
$_{48}Cd$	$[Kr]5s^2 4d^{10}$	إلكترونان
$_{53}I$	$[Kr]5s^2 4d^{10} 5p^5$	سبعة إلكترونات

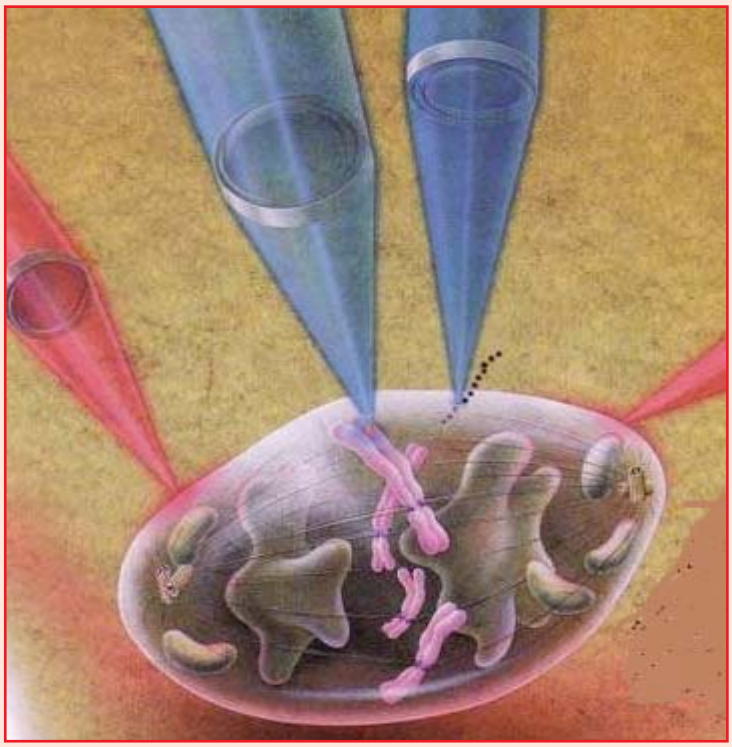
تمرين (20): احسب عدد إلكترونات التكافؤ لكل ذرة مما يأتي:

$_{7}N$ ، $_{13}Al$ ، $_{18}Ar$ ، $_{23}V$

الكيمياء والتكنولوجيا والمجتمع (للاطلاع)

مقصّات الليزر وملاقطه

إن الحزم الضوئية المركزة والنقية والمعروفة بالليزرات، أصبحت أدوات وأجهزة نموذجية لدى أطباء الجراحة، إذ تستخدم حزمة ضوئية مجهرية كملقط يعمل على تثبيت أي عضية خلوية داخل الخلية، وتستخدم حزمة أخرى كمقص لإجراء جراحة دقيقة على تلك العضية، حيث يقوم الجراحون بتوجيه الملاقط والمقصات المجهرية من خلال مناظير باطنية لإجراء جراحات ذات حد أدنى من الإضرار بالأعضاء أو الخلايا الحية، ومن الأمثلة على ذلك تحطيم حصا الكلية، والتخلص من إعتام عدسة العين.



ويستخدم الباحثون في المختبرات مقصات الليزر، لفتح خلية مفردة بهدف تحليل مكوناتها الكيميائية، مثل التعرف على تركيب البروتينات المهمة في معالجة السرطان على مستوى الخلية المفردة، ويستخدمون ملاقط الليزر للإمساك بخلايا كاملة أو ببعض عضياتها، وتحريكها حسب الطلب؛ ما فتح آفاقاً واسعة وجديدة في مجال الأبحاث العلمية المرتبطة باستقصاء الخلايا ومعالجتها.

ويحتاج الجراحون إلى توخي الدقة والانتقائية في جميع تطبيقات مقصات الليزر، بحيث يتم توجيه حزمة الليزر إلى الخلايا المستهدفة بدقة تامة، وعدم إلحاق ضرر بما يحيط بها.

ويعتمد تأثير الليزر على الكثافة الإشعاعية للضوء الساقط على سطح الخلية في فترة زمنية معينة، تتأثر بمدة النبضة الليزرية، والخصائص الامتصاصية للخلية، وما يحيط بها.

إن امتصاص الخلية لفوتونات مفردة بإمكانه أن يسبب البدء في تفاعلات كيميائية، تفرز نواتج ضوئية ضارة بالخلية، وقد تؤدي الفوتونات ذات الطاقة العالية، كما في الأشعة فوق البنفسجية، إلى كسر الروابط الجزيئية في عمليات تسمى الاستئصال الضوئي.

أسئلة الوحدة

السؤال الأول ضع دائرة حول رمز الإجابة الصحيحة في كل مما يأتي:

1. أي الآتية ليست من خصائص الطيف الذري؟

أ. ينتج عن تهييج ذرات عنصر في الحالة الغازية. ب. لكل عنصر طيف ذري خاص به.

ج. يتكون من مناطق مضيئة متتابعة. د. يظهر نتيجة لانتقال الإلكترون من مدار لآخر.

2. أي العبارات الآتية صحيحة فيما يخص الفلك (s)؟

أ. يتواجد في جميع المستويات الرئيسة. ب. يقل حجمه بزيادة قيمة (n).

ج. تزداد سعته بزيادة قيمة (n). د. يتغير شكله الكروي بتغير قيمة (n).

3. في أي النقلات الإلكترونية الآتية في ذرة الهيدروجين تنتج الموجة الضوئية الأكثر طولاً؟

أ. من المدار الثاني إلى المدار الأول. ب. من المدار الرابع إلى المدار الأول.

ج. من المدار الثالث إلى المدار الثاني. د. من المدار الرابع إلى المدار الثالث.

4. أي الأزواج الآتية يمتلك طاقة متساوية في نفس الذرة؟

أ. (2s ، 3s) ب. (3s ، 3p) ج. ($2p_x$ ، $3p_x$) د. ($2p_x$ ، $2p_y$)

5. ما العدد الكمّي الذي يحدد خاصية الاتجاه الفراغي للفلك؟

أ. الرئيس (n) ب. الفرعي (ℓ) ج. المغناطيسي (m_ℓ) د. المغزلي (m_s)

6. أي الآتية يمكن تفسير طيفه الذري من خلال نظرية بور؟

أ. $_4Be^{2+}$ ب. $_3Li^{2+}$ ج. $_2He$ ب. $_5B^{2+}$

7. أي المستويات الفرعية الآتية لها أقل طاقة في نفس الذرة؟

أ. 4f ب. 7s ج. 5d د. 6p

8. أي من مجموعات الأعداد الكمّية الآتية غير مقبولة؟

أ. ($n=4$ ، $\ell=3$، $m_\ell=2$، $m_s = +\frac{1}{2}$) ب. ($n=3$ ، $\ell=2$، $m_\ell=2$، $m_s = +\frac{1}{2}$)

ج. ($n=3$ ، $\ell=2$، $m_\ell=0$، $m_s = -\frac{1}{2}$) د. ($n=3$ ، $\ell=2$، $m_\ell=3$، $m_s = +\frac{1}{2}$)

9. ما التركيب الإلكتروني الصحيح لذرة الفضة Ag (ع. ذ. = 47)؟

أ. $[Kr]4s^1 3d^{10}$ ب. $[Kr]5s^1 5d^{10}$ ج. $[Kr]5s^1 4d^{10}$ د. $[Kr]5s^2 4d^9$

10 ما القاعدة التي أفادت في تحديد سعة الفلك بإلكترونين متعاكسين في اتجاه الغزل؟

أ. هوند ب. باولي ج. أوفباو د. بلانك

السؤال الثاني وضّح المقصود بكل من المصطلحات الآتية:

الطيف الذري، مبدأ أينشتاين، المدار، الفلك، العدد الكمّي الرئيس، الذرة البارامغناطيسية، العدد الذري.

السؤال الثالث فسّر العبارات الآتية تفسيراً علمياً:

1. يختلف الطيف الخطي لأيون $_4Be^{3+}$ عن الطيف الخطي لذرة الهيدروجين.
2. التركيب الإلكتروني لذرة النحاس، $_{29}Cu$ ، $[Ar]4s^13d^{10}$، بدلاً من $[Ar]4s^23d^9$.
3. وجود إلكترونين في فلك واحد على الرغم من تشابه شحنتيهما الكهربائية.

السؤال الرابع أي الأعداد الكمّية يحدد كلاً من:

حجم الفلك، طاقة الفلك، شكل الفلك، بعد الإلكترون عن النواة، اتجاه الفلك، اتجاه المجال المغناطيسي الناتج عن دوران غزل الإلكترون.

السؤال الخامس اكتب جميع قيم الأعداد الكمّية الأربعة الممكنة للإلكترون الأخير في الذرات الآتية:

$_{11}Na$، $_7N$، $_{13}Al$

السؤال السادس قارن بين الفلكين $3p_x$ و $4p_y$ لذرة ما من حيث:

الشكل، الطاقة، الحجم، الاتجاه الفراغي، السعة القصوى من الإلكترونات.

السؤال السابع أي الرموز الآتية مقبول وأيها غير مقبول عند إجراء التركيب الإلكتروني للذرات؟

$4s^1$ ، $2p^7$ ، $4d^9$ ، $3f^{11}$ ، $3d^1$ ، $5p^3$

السؤال الثامن في كل من الذرات الآتية: $_{12}Mg$ ، $_{35}Br$ ، $_{18}Ar$ ، $_{33}As$

أ. اكتب التركيب الإلكتروني.

ب. اكتب التمثيل الفلكي لمستوى التكافؤ.

ج. ما عدد إلكترونات التكافؤ؟

د. ما عدد الإلكترونات المفردة؟

السؤال التاسع انتقل إلكترون ذرة الهيدروجين المهيّجة من المدار الخامس إلى المدار الثاني بقفزة واحدة،

1. احسب:

أ. طول موجة الفوتون بالنانومتر.

ب. تردد الفوتون بالهيرتز

ج. الطاقة المنبعثة بالجول.

2. هل يقع الضوء الناتج في منطقة الضوء المرئي؟

السؤال العاشر تم تهييج ذرة الهيدروجين المستقرّة، فانتقل الإلكترون إلى المدار الخامس، وأثناء عودته إلى مدار أقل طاقة انبعث فوتون بطول موجة 1280 نانومتر. ما رقم المدار الذي وصله الإلكترون؟

السؤال الحادي عشر تم تهييج ذرة الهيدروجين المستقرّة إلى مستوى طاقته تساوى - 8.72×10^{-20} جول / ذرة.

أ. ما عدد خطوط الطيف الذري الناتج الممكنة عند عودة الإلكترون إلى حالة الاستقرار؟

ب. احسب تردد الموجة المنبعثة التي تمتلك أقل طاقة إشعاع ممكنة.

السؤال الثاني عشر أقيّم ذاتي:

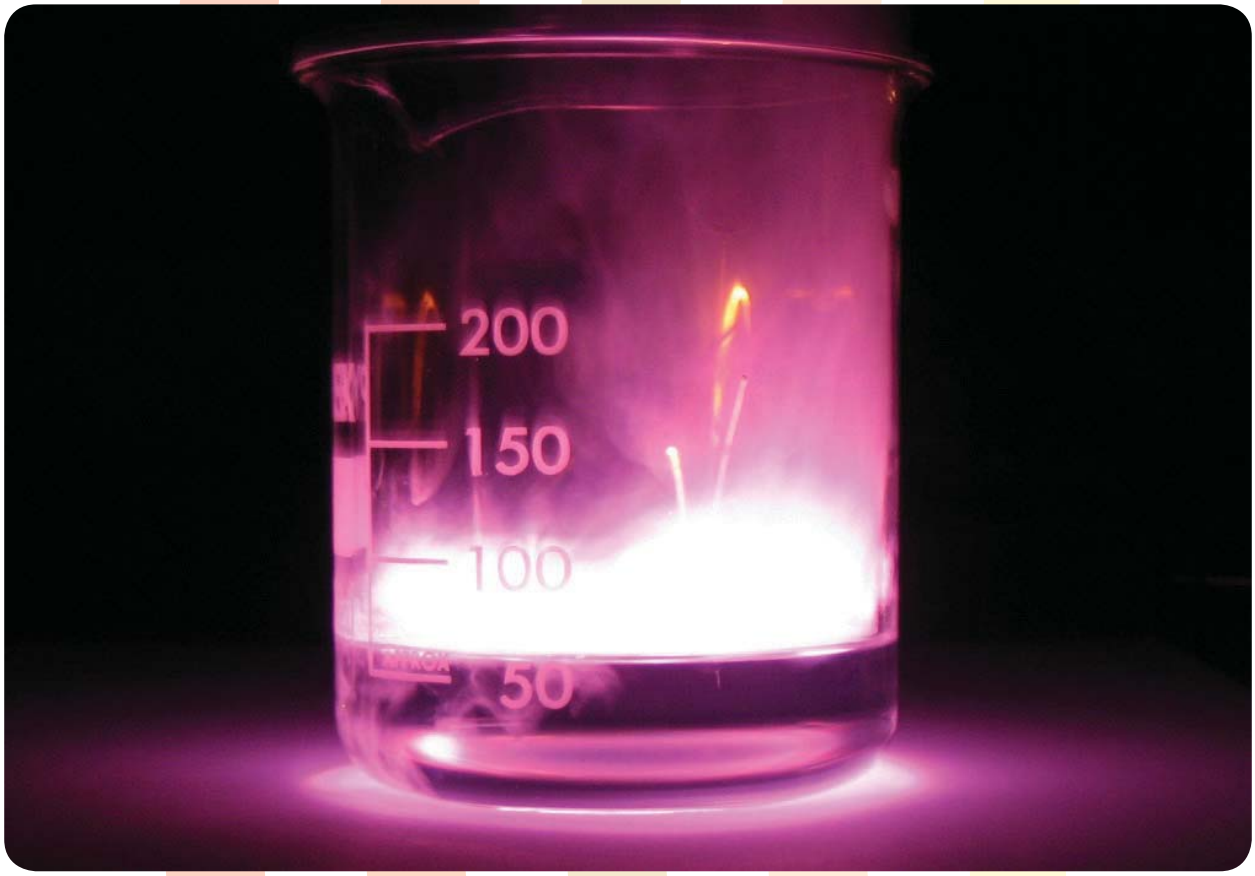
أقرأ كل عبارة من العبارات الآتية، ثم أضع إشارة (✓) في المكان المناسب:

الرقم	العبارة	دائماً	أحياناً	نادراً
.1	أستطيع أن أميّز بين أنواع الطيف الكهرومغناطيسي.			
.2	أستطيع أن أحسب الطاقة والطول الموجي المرافق لنقل إلكترون ذرة الهيدروجين من مدار لآخر.			
.3	أستطيع أن أكتب التركيب الإلكتروني والتمثيل الفلكي لذرات العناصر.			



الصفات الدورية ونظرية رابطة التكافؤ

The Periodical Trends and the Valence Bond Theory



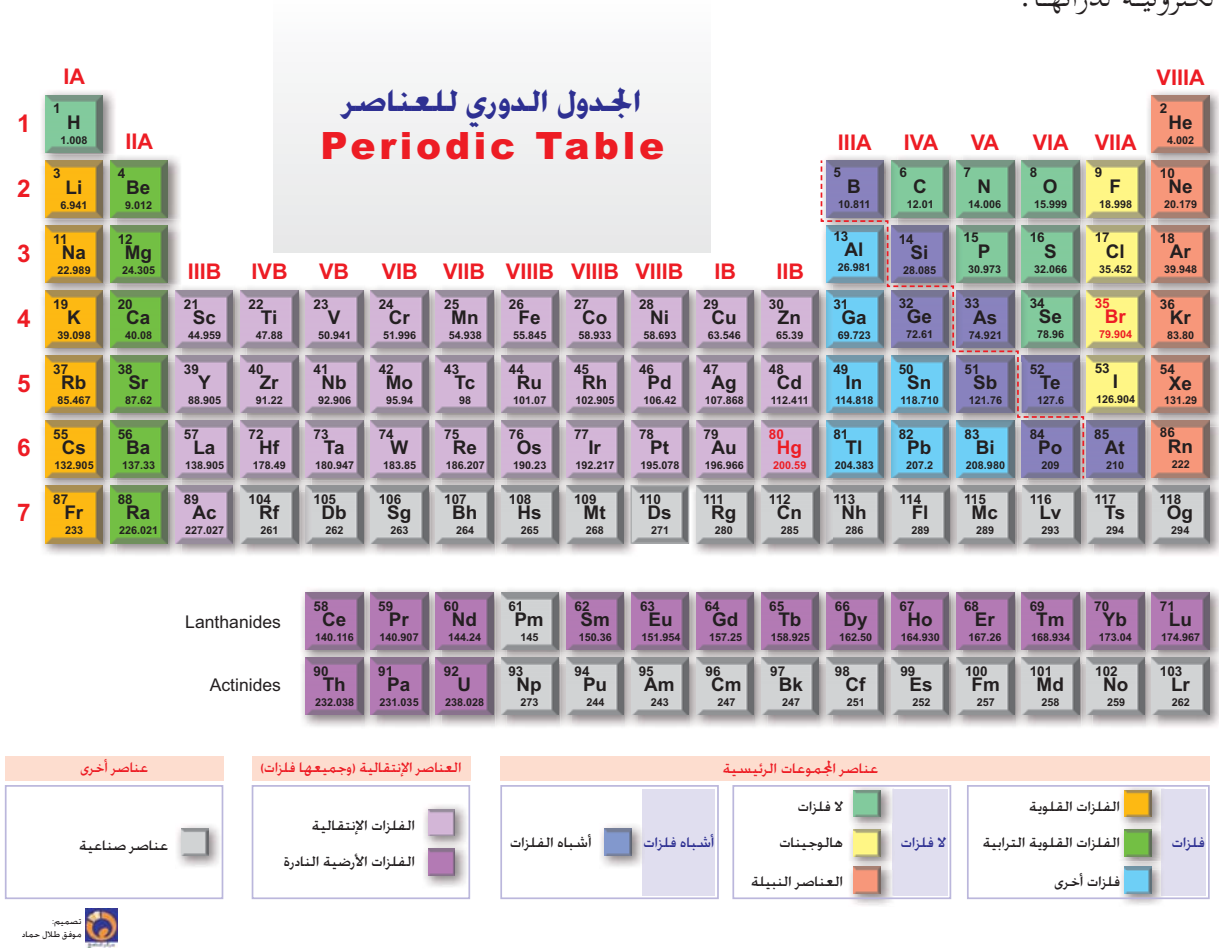
يتفاعل البوتاسيوم بشدة مع الماء كما في الشكل، فهل هناك علاقة بين خصائص العناصر الكيميائية والفيزيائية وموقعها في الجدول الدوري؟ وكيف ترتبط الذرات معاً لتكوين الجزيئات؟

يتوقع من الطلبة بعد دراسة هذه الوحدة، والتفاعل مع أنشطتها أن يكونوا قادرين على توظيف النظرية الذرية الحديثة في الربط بين صفات العناصر والتراكيب الإلكترونية لها، وتفسير تكوّن الجزيئات من خلال تحقيق الآتي:

- الربط بين الجدول الدوري الحديث والمستويات الفرعية s وp وd وf بالتمثيل.
- توظيف التركيب الإلكتروني لتحديد موقع العنصر في الجدول الدوري.
- توظيف الجدول الدوري لتفسير الدورية في الحجم الذري وطاقة التأين للعناصر الممثلة عبر المجموعات والدورات.
- توظيف التركيب الإلكتروني لدراسة بعض خصائص العناصر الإنتقالية في الدورة الرابعة.
- استخدام النماذج والرسومات لتطبيق نظرية رابطة التكافؤ في تفسير تكون الروابط من النوع σ ومن النوع π في الجزيئات المختلفة.

اعتبر العلماء منذ نظرية دالتون، أن الاختلاف بين العناصر يعود إلى الاختلاف بين ذراتها، ومع تطور النظريات الذرية اعتبرت الكتلة الذرية أهم صفة مميزة للذرة، وظهرت محاولات عديدة لتنظيم العناصر اعتماداً على كتلها الذرية. فبرز تنظيم كل من مندليف وماير (1869م)، وبعد اكتشاف النظائر وظهور أعمال العالم الإنجليزي هنري موزلي، الذي استنتج أن الصفة المميزة للعنصر هو العدد الذري، تم التوصل إلى القانون الدوري الذي ينص على: **تظهر الدورية في صفات العناصر إذا رتبت حسب تسلسل أعدادها الذرية**، وعليه تم بناء الجدول الدوري الحديث.

يظهر الشكل (2-1) الجدول الدوري الحديث، الذي يدعم النظرية الذرية الحديثة القائمة على الميكانيك الكمّي التي درستها في الوحدة الأولى، وذلك من خلال ربطه بين الصفات الكيميائية للعناصر والتراكيب الإلكترونية لذراتها.



الشكل (2-1): الجدول الدوري للعناصر

اعتماداً على الشكل (2-1) قم بتنفيذ النشاط (2-1):

نشاط (2-1): **مكونات الجدول الدوري**

1. ما عدد العناصر الموجودة في الجدول الدوري؟
2. ما الأساس الذي اعتمد في ترتيب العناصر في الجدول الدوري؟
3. ما عدد كل من المجموعات والدورات في الجدول؟
4. صنّفت العناصر في الجدول إلى نوعين من المجموعات، ما رمز كل نوع؟
5. ما عدد مجموعات النوع الأول؟ وما عدد مجموعات النوع الثاني؟
6. ما رمز العنصر الموجود في نهاية كل دورة؟ وبماذا ينتهي تركيبه الإلكتروني؟

تعلمت سابقاً أن الجدول الدوري، يتكون من صفوف أفقية تسمى دورات، ومن أعمدة تسمى مجموعات، وأنه يوجد نوعان من المجموعات A و B. لكن ما علاقة موقع العنصر في الجدول الدوري مع تركيبه الإلكتروني؟ وبماذا يختلف التركيب الإلكتروني للعناصر في المجموعة الواحدة وفي الدورة الواحدة؟ لتتمكن من الإجابة عن هذه الأسئلة وغيرها قم بتنفيذ النشاط (2-2):

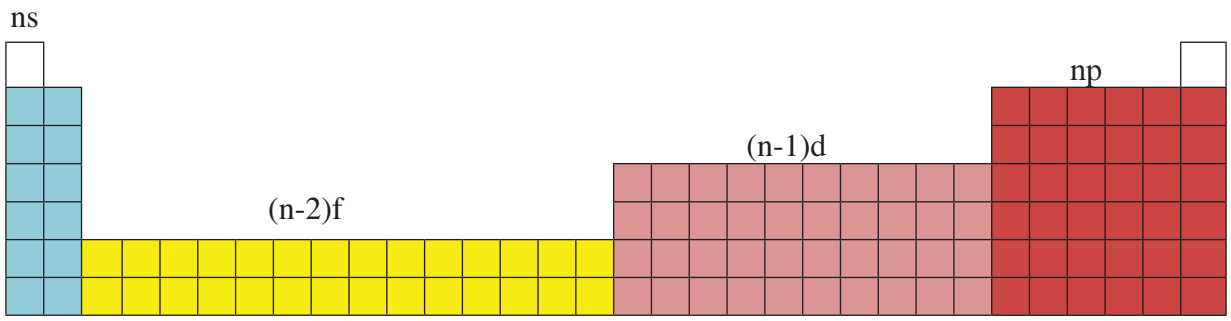
نشاط (2-2): **موقع العنصر في الجدول الدوري وعلاقته بالتركيب الإلكتروني**

لديك الأعداد الذرية لذرات العناصر الآتية، أجب عن الأسئلة التي تليها:

$_{11}Na$ ، $_{15}P$ ، $_{18}Ar$ ، $_{26}Fe$ ، $_{38}Sr$ ، $_{35}Br$

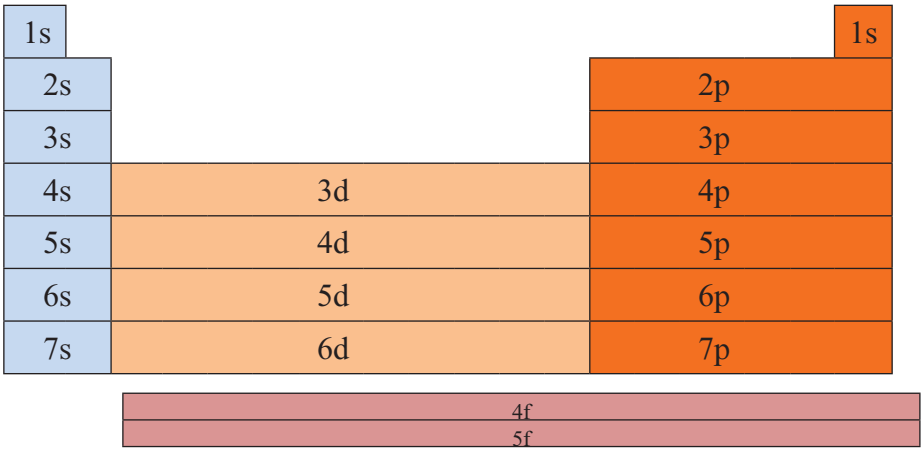
1. اكتب التركيب الإلكتروني لكل منها.
2. استخدم الجدول الدوري لتصنيف هذه العناصر حسب نوع المجموعات التي تنتمي إليها (A أم B).
3. ما علاقة نوع المجموعة برمز المستوى الفرعي الأخير للعنصر؟
4. ما عدد إلكترونات التكافؤ في كل منها؟
5. حدّد من الجدول الدوري رقم المجموعة التي يقع فيها كل عنصر.
6. حدّد من الجدول الدوري رقم الدورة التي يقع فيها كل عنصر.
7. ما علاقة رقم المجموعة والدورة مع التركيب الإلكتروني لكل منها باستثناء $_{26}Fe$؟
8. هل يمكن تعميم ما توصلت إليه على جميع مجموعات A؟

يبيّن الشكل (2-2) الجدول الدوري مقسماً إلى قطع مؤلفة من عدد من الأعمدة تبعاً للسعة القصوى من الإلكترونات لأفلاك المستويات الفرعية s، p، d، f.



الشكل (2-2): الجدول الدوري مقسم إلى مناطق مؤلفة من أعمدة حسب سعة المستويات الفرعية s، p، d، f.

وعند نقل القطعة المكونة من سلسلتين التي تمثلها أفلاك المستوى الفرعي (n-2)f لإعطاء الجدول شكلاً متناسقاً، فإننا نحصل على الصورة المألوفة للجدول الدوري، الشكل (2-3).



الشكل (2-3): الجدول الدوري مقسم إلى مناطق حسب سعة المستويات الفرعية s، p، d، f

يتضح أن الجدول الدوري يتكون من أربع قطع (Blocks): القطعة الأولى يطلق عليها قطعة s (s-block)، وهي مؤلفة من عمودين من العناصر: العمود الأول يقع أقصى يسار الجدول، ويضم عناصر المجموعة IA، وينتهي تركيبها الإلكتروني بالمستوى ns^1، والعمود الثاني يضم عناصر المجموعة الثانية، وينتهي تركيبها الإلكتروني بالمستوى ns^2. والقطعة الثانية مؤلفة من ستة أعمدة، يطلق عليها قطعة p (p-block)، وتقع في يمين الجدول، وتضم عناصر المجموعات IIIA حتى المجموعة VIIIA (الغازات النبيلة). وتسمى العناصر في هاتين القطعتين (العناصر الممثلة)، التي يرمز لمجموعاتها بالرمز A، وينتهي التركيب الإلكتروني لجميع عناصرها بالمستوى الفرعي ns أو (ns np) وتمثل قيمة n رقم دورة العنصر.

أما القطعتان الثالثة والرابعة، فتضمان مجموعات العناصر الانتقالية التي يرمز لها بالرمز B، فالقطعة الثالثة التي يطلق عليها قطعة d (d-block) مؤلفة من عشرة (10) أعمدة، وموزعة في ثماني مجموعات تبدأ بالمجموعة IIIB وتنتهي بالمجموعة IIB، وينتهي التركيب الإلكتروني لجميع عناصرها بـ ns(n-1)d،حيث قيمة n تساوي 4 أو 5 أو 6 أو 7 ، وتشكل العناصر الانتقالية الرئيسة، والقطعة الرابعة يطلق عليها قطعة f (f-block)، وتتكون من سلسلتين أسفل الجدول، وهي مؤلفة من أربعة عشر (14) عموداً، وينتهي التركيب الإلكتروني لجميع عناصرها بـ ns(n-2) f حيث قيمة n تساوي 6 أو 7، وتشكل العناصر الانتقالية الداخلية.

مثال (1): ما المستوى الفرعي الأخير، وما عدد الإلكترونات فيه للعنصر الذي يقع في الدورة السادسة والعمود الأول من قطعة s (s-block)؟

الحل: يقع العنصر في الدورة السادسة والقطعة s؛ لذلك ينتهي بالمستوى الفرعي 6s، ولأنه يقع في العمود الأول فإن عدد الإلكترونات في المستوى الفرعي الأخير يساوي (1).

تمرين (1): ما المستوى الفرعي الأخير، وما عدد الإلكترونات فيه لكل من العناصر الآتية؟

1. العنصر الذي يقع في الدورة الرابعة والعمود الثاني من قطعة p (p-block).
2. العنصر الذي يقع في الدورة الخامسة والعمود الثامن من قطعة d (d-block).

مثال (2): اكتب التركيب الإلكتروني للعنصر As الذي يقع في الدورة الرابعة والمجموعة VA.

الحل: يقع العنصر في الدورة الرابعة والمجموعة VA، فهو يحتوي على خمسة إلكترونات تكافؤ، وعليه فالعنصر ينتهي بـ $4s^2 3d^{10} 4p^3$ وتركيبه الإلكتروني: $[Ar] 4s^2 3d^{10} 4p^3$

تمرين (2): اكتب التركيب الإلكتروني للعنصر Sn الذي يقع في الدورة الخامسة والمجموعة IVA، ثم احسب عدده الذري.



تصنف العناصر في الجدول الدوري إلى فلزات ولافلزات وأشباه فلزات، اكتب تقريراً علمياً عن بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه العناصر.

2-2 الخصائص الدورية للعناصر

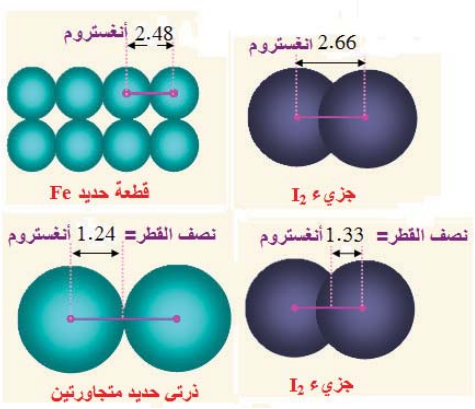
تعلمت سابقاً أن عناصر المجموعة الواحدة متشابهة في عدد إلكترونات مستوى الطاقة الأخير، وهذا التشابه يؤدي إلى التشابه في العديد من الخواص الفيزيائية والكيميائية. فعناصر الفلزات القلوية الموجودة في المجموعة الأولى IA نشطة كيميائياً، وجميعها تسلك كعوامل مختزلة قوية عند التفاعل مع اللافلزات، وتتفاعل بشدة مع الماء والأكسجين. وبالرغم من هذا التشابه إلا أن النشاط الكيميائي لعناصر هذه المجموعة يختلف من عنصر لآخر، كما نجد أن عناصر المجموعة IIA التي تقع في يمين المجموعة IA أقل نشاطاً في تفاعلها مع الماء، وفي المقابل نجد أن الهالوجينات تسلك كعوامل مؤكسدة قوية.

يعزى العديد من الاختلافات في خصائص العناصر بشكل دوري عبر الدورة الواحدة أو المجموعة الواحدة، إلى اختلاف التركيب الإلكتروني لها، ومن هذه الخصائص:

• الحجم الذري:

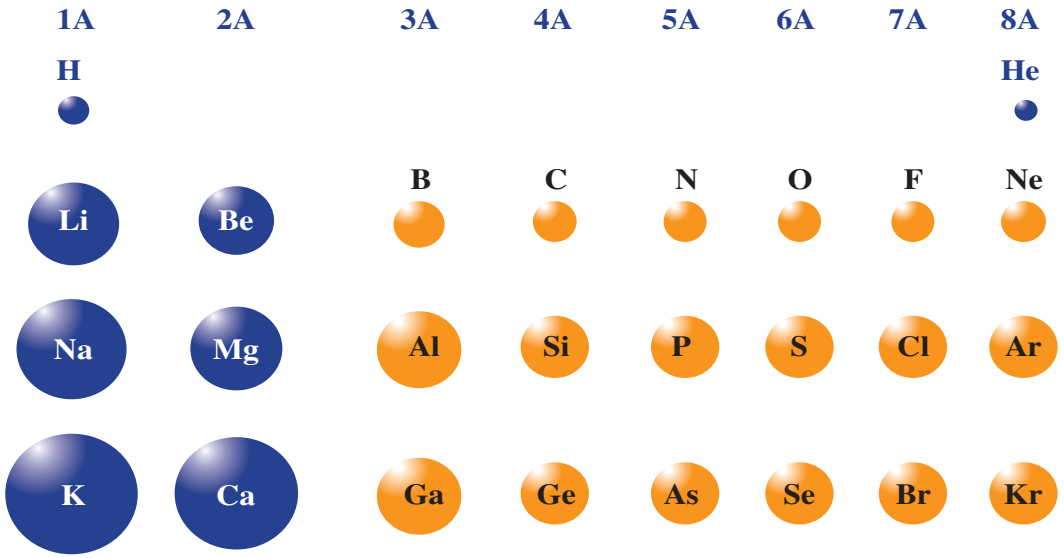
تتكون ذرة العنصر من نواة موجبة محاطة بإلكترونات على شكل مجموعات ضبابية مرتبة، كما تم شرحه في الوحدة الأولى، وتتناقص الكثافة الإلكترونية كلما ابتعدنا عن النواة؛ لذا يصعب اعتبار وجود حدود واضحة للذرة، وهذا ما جعل عملية قياس نصف قطر الذرة بدقة وتحديد حجمها الفعلي عملية صعبة، لذلك تم الاتفاق على استخدام **نصف القطر التساهمي** كمؤشر تقريبي لنصف قطر الذرة، وهو **نصف المسافة بين نواتي ذرتين متماثلتين مرتبطتين برابطة تساهمية (تشاركية) في جزيء العنصر**، أو **استخدام نصف المسافة بين نوى الذرات المتجاورة في بلورة نقية صلبة من العنصر الفلزي الصلب**.

الأنجستروم = 1×10^{-10} م



شكل (2-4): نصف القطر التساهمي ونصف قطر الذرة في البلورات الصلبة

يبين الشكل (2-5) كيف يتغير حجم ذرات العناصر الممثلة في الجدول الدوري بشكل عام مع تغير العدد الذري. دقّق في الشكل وأجب عن الأسئلة في النشاط (2-3):



الشكل (2-5): تغير نصف قطر الذرة للعناصر الممثلة في الجدول الدوري

النشاط (2-3): العوامل المؤثرة في الحجم الذري

1. كيف يتغير الحجم الذري للعناصر كلما انتقلنا من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة؟
2. كيف يتغير عدد مستويات الطاقة الرئيسة كلما انتقلنا من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة؟ ماذا تستنتج؟
3. كيف يتغير الحجم الذري للعناصر كلما انتقلنا من اليسار إلى اليمين في الدورة الثالثة؟
4. كيف يتغير عدد البروتونات في النواة كلما انتقلنا من اليسار إلى اليمين في الدورة الثالثة؟
5. كيف تتغير قوة جذب النواة لإلكترونات المستوى الأخير كلما انتقلنا من اليسار إلى اليمين في الدورة الثالثة؟ ماذا تستنتج؟

لعلك توصلت إلى أن الحجم الذري يزداد كلما انتقلنا من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة، بسبب زيادة عدد المستويات الرئيسة الذي يؤدي إلى زيادة في بعد إلكترونات المستوى الأخير عن النواة. أما في الدورة الواحدة فإن عدد مستويات الطاقة لا يتغير، في حين يزداد عدد البروتونات في النواة زيادة تدريجية كلما انتقلنا من اليسار نحو اليمين، وهذا يؤدي إلى زيادة تدريجية في مقدار شحنة النواة الفعالة فيزداد جذب النواة لإلكترونات المستوى الأخير، فيقل الحجم الذري.

ولتوضيح المقصود بشحنة النواة الفعالة، دعنا نأخذ الصوديوم كمثال، فالإلكترون الموجود في المستوى الخارجي في ذرة الصوديوم لا يتأثر بقوة جذب 11 بروتوناً الموجودة في النواة مثلما لو كان بالمستوى الأول، وذلك بسبب حجب الإلكترونات الموجودة في مستويي الطاقة الأول والثاني، بل يتأثر بجزء صغير من هذه القوة، وعليه فإن **شحنة النواة الفعّالة** هي **الجزء من شحنة النواة الذي يتأثر به الإلكترون المعني بسبب وجود إلكترونات تحجبه جزئياً عن النواة**.

وتزداد شحنة النواة الفعالة كلما انتقلنا من اليسار إلى اليمين في الدورة الواحدة، بسبب الزيادة التدريجية في عدد البروتونات في النواة.

مثال (3): قارن بين الحجم الذرّي لكل من الآتية: أ. $_{7}N$ ، $_{9}F$ ب. $_{7}N$ ، $_{14}Si$.

الحل:

أ. الحجم الذري لـ F < N (تقع في نفس الدورة، وشحنة النواة الفعالة لـ F أكبر).

ب. الحجم الذري لـ $_{14}Si$ > $_{7}N$ (قياساً على أن حجم $_{14}Si$ < $_{15}P$ وحجم $_{7}N$ < $_{15}P$)

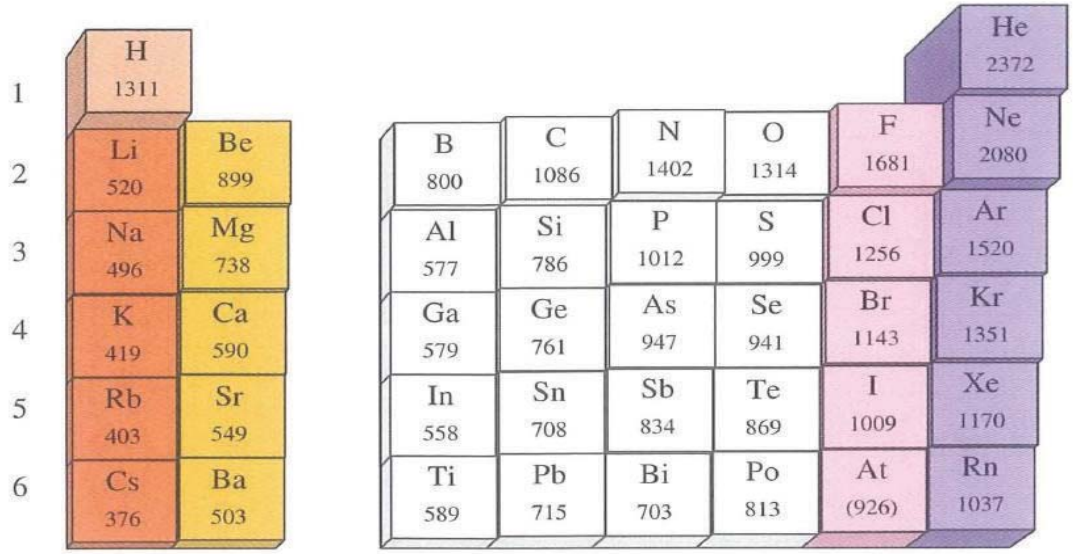
تمرين (3): أ. رتب العناصر الآتية حسب الحجم الذري: $_{19}K$، $_{12}Mg$، $_{11}Na$.

ب. علّل: الحجم الذري لذرة $_{8}O$ أكبر من الحجم الذري لذرة $_{10}Ne$.

• طاقة التأين:

تعرفت سابقاً وجود قوة جذب بين الإلكترون سالب الشحنة والنواة موجبة الشحنة. وإذا أردنا نزع إلكترون من الذرة، فأي إلكترونات الذرة أسهل لعملية النزع؟ وماذا يلزم حتى تتم هذه العملية؟ وماذا ينتج عنها؟

تعرَّف **طاقة التأين الأول** للعنصر، **بأنها الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون الأضعف ارتباطاً بالنواة من ذرة العنصر المعزولة والمتعادلة والمستقرة وهي في الحالة الغازية**. والشكل (2-6) يبين طاقة التأين الأول (بالكيلو جول/مول) لعناصر المجموعات الممثلة A في الجدول الدوري.



الشكل (2-6): قيم طاقة التأين الأول للعناصر من المجموعات الممثلة بالكيلو جول/مول

ويمكن التعبير عن طاقة التأين الأول للصوديوم حسب المعادلة الآتية:

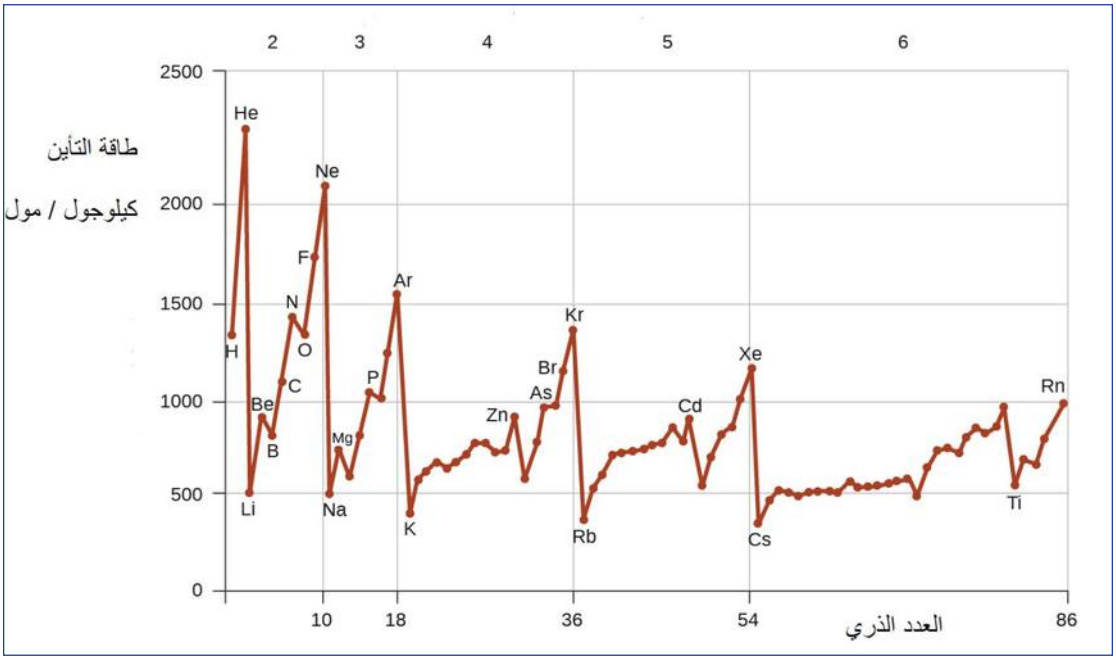
$$Na_{(g)} + 496\ KJ/mol \longrightarrow Na^{+}_{(g)} + e^{-}$$

نشاط (2-4): العوامل المؤثرة في طاقة التأين الأول للعناصر

دقِّق في الشكل (2-7) وأجب عن الأسئلة الآتية:

1. كيف تتغير قيم طاقة التأين الأول كلما انتقلنا من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة؟
2. هل يوجد علاقة بين الحجم الذري وقيم طاقة التأين الأول في المجموعة الواحدة؟
3. كيف تتغير قيم طاقة التأين الأول بشكل عام كلما انتقلنا من اليسار إلى اليمين في الدورة الواحدة؟
4. هل يوجد علاقة بين شحنة النواة الفعالة وقيم طاقة التأين الأول في الدورة الواحدة؟
5. أي العناصر لها أعلى قيمة طاقة تأين في كل دورة؟
6. هل يوجد حالات شاذة عن التغير العام في الدورة الواحدة؟ أعط أمثلة على ذلك في الدورة الثانية؟

تتضح دورية طاقة التأين الأول، حيث تزداد قيم طاقة التأين الأول بشكل عام كلما انتقلنا من اليسار إلى اليمين في الدورة الواحدة، بسبب زيادة شحنة النواة الفعالة ونقصان الحجم الذري؛ ما يؤدي إلى زيادة قوة جذب النواة للإلكترون الأخير، فتزداد الطاقة اللازمة لنزعه من الذرة. وتقل كلما انتقلنا من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة، بسبب زيادة الحجم الذري وزيادة بعد إلكترونات المستوى الأخير عن النواة؛ ما يضعف قوة جذب النواة للإلكترون الأخير، فتقل الطاقة اللازمة لنزعه، ويبين الشكل (2-7) العلاقة بين طاقة التأين الأول والعدد الذري.



شكل (2-7): طاقة التأين والعدد الذري

ولعلك لاحظت وجود شذوذ في دورية طاقة التأين في حالتين: الحالة الأولى عند الانتقال من عناصر المجموعة الثانية (IIA) إلى عناصر المجموعة الثالثة (IIIA) مثل $_4Be$ و$_5B$، والحالة الثانية عند الانتقال من عناصر المجموعة الخامسة (VA) إلى المجموعة السادسة (VIA) مثل $_7N$ و$_8O$. فما سبب هذا الشذوذ؟

تجد في الحالة الأولى أن طاقة التأين الأول للبيريليوم $_4Be$ أعلى من طاقة التأين الأول للبورون $_5B$؛ لأن عملية نزع الإلكترون في حالة البيريليوم تكون من المستوى الفرعي $2s^2$ الممتلئ، بينما في حالة البورون تكون عملية نزع الإلكترون من المستوى الفرعي $2p^1$ ، الأعلى طاقة.

ويمكن استخدام **قاعدة ثبات الفلك** التي تنص على **أن المستوى الفرعي (p أو d) الممتلئ أو نصف الممتلئ يكون أكثر ثباتاً واستقراراً من غيره**، لتفسير ارتفاع قيمة طاقات التأين الأول لعناصر الغازات النبيلة، الواصلة لحالة الاستقرار والثبات في تركيبها الإلكتروني، وتفسير الشذوذ في الحالة الثانية، حيث تقل طاقة التأين الأول لذرة عنصر الأكسجين $_8O$ عن طاقة التأين لذرة عنصر النيتروجين $_7N$ لأن عملية نزع إلكترون من المستوى الفرعي نصف الممتلئ ($2p^3$) تكون أصعب من نزع إلكترون من المستوى الفرعي $2p^4$.

مثال (4): رتِب العناصر الآتية حسب طاقة التأين الأول لذراتها: $_{12}Mg$ ، $_{13}Al$ ، $_{17}Cl$

الحل: $Al < Mg < Cl$

تمرين (4): أيهما له أعلى طاقة تأين أول: $_{16}S$ أم $_{15}P$؟ فسّر إجابتك.

لعلك لاحظت الانخفاض الكبير الذي يطرأ على طاقة التأين الأول عند الانتقال من الغاز النبيل إلى العنصر الذي يليه مباشرة (عناصر المجموعة IA)؛ وذلك بسبب الانتقال إلى مستوى طاقة خارجي يكون الإلكترون فيه أقل ارتباطاً مع النواة في عناصر المجموعة IA. وعند نزع الإلكترون الأخير من ذرات عناصر المجموعة (IA) فإنها تتحول إلى أيونات أحادية موجبة (+1)، ويصبح تركيبها الإلكتروني مشابهاً لتركيب الغاز النبيل، وهذا يجعل عملية نزع الإلكترون الثاني عملية صعبة؛ ما يؤدي إلى ارتفاع طاقة التأين الثاني لها ارتفاعاً كبيراً.

وتعرّف **طاقة التأين الثاني** للعنصر **بأنها الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون الأضعف ارتباطاً بنواة الأيون الأحادي الموجب وهو في الحالة الغازية**. ويبين الجدول (2-1) قيم طاقات التأين السبعة لبعض عناصر الدورة الثالثة.

العنصر	$ط_1$	$ط_2$	$ط_3$	$ط_4$	$ط_5$	$ط_6$	$ط_7$
Na	496	4560	6910	9540	13400	16600	20100
Mg	738	1445	7730	10600	13600	18000	21700
Al	577	1815	2740	11600	15000	18315	23290
Si	786	1575	3220	4350	16100	19800	23800
P	1012	1890	2905	4950	6270	21200	25400

جدول (2-1): قيم طاقات التأين السبعة الأولى لبعض عناصر الدورة الثالثة (كيلوجول/ مول).

تلاحظ من الجدول (2-1) وجود قفزة (فرق كبير في طاقة التأين) خاصة لكل عنصر تعتمد على عدد إلكترونات التكافؤ له، فعندما تفقد الذرة جميع إلكترونات التكافؤ يصبح التركيب الإلكتروني للأيون مشابهاً للتركيب الإلكتروني للغاز النبيل، فترتفع طاقة التأين بعد ذلك بشكل كبير.

مثال (5): اعتماداً على الجدول (2-1) ومن دون استخدام التركيب الإلكتروني، ما عدد إلكترونات التكافؤ لكل من العناصر الآتية: Si وP؟

الحل:

القفزة للعنصر Si في قيمة $ط_5$ لذا فعدد إلكترونات التكافؤ له = 4

القفزة للعنصر P في قيمة $ط_6$ لذا فعدد إلكترونات التكافؤ له = 5

تمرين (5): علّل ما يأتي:

1. ارتفاع طاقة التأين الثاني لذرة الصوديوم $_{11}Na$ مقارنة مع طاقة التأين الأول له بشكل ملحوظ.
2. طاقة التأين الثاني لـ $_{13}Al$ أعلى منها لـ $_{12}Mg$.
3. طاقة التأين الثاني لعنصر المغنيسيوم $_{12}Mg$ أعلى من طاقة التأين الأول له.

3-2 العناصر الانتقالية في الدورة الرابعة من الجدول الدوري

تعلمت سابقاً أن العناصر الانتقالية ينتهي تركيبها الإلكتروني بـ (n-1)d و (n-2)f. وبشكل عام يمكن اعتبار العنصر انتقالياً إذا امتلكت ذرته مستوى فرعياً من نوع d أو f مملوء جزئياً سواء كانت لذرته أو أيونه، ومع ذلك فقد اصطلح على أنها تضم عناصر المجموعة (IIB) رغم امتلاك ذرات هذه المجموعة أفلاك d ممتلئة.

ولتحديد رقم مجموعة العنصر الانتقالي في الدورة الرابعة، نفّذ النشاط (2-5):

نشاط (2-5): التركيب الإلكتروني وتحديد رقم مجموعة العناصر الانتقالية في الدورة الرابعة

1. أكمل الفراغات الموجودة في الجدول أدناه.

العنصر	التركيب الإلكتروني	عدد إلكترونات التكافؤ	رقم المجموعة من الجدول
$_{21}Sc$	$[Ar]4s^2 3d^1$		
$_{22}Ti$		4	
$_{23}V$			VB
$_{24}Cr$	$[Ar]4s^1 3d^5$		
$_{25}Mn$		7	
$_{26}Fe$			VIIIB
$_{27}Co$		9	
$_{28}Ni$	$[Ar]4s^2 3d^8$		VIIIB
$_{29}Cu$			IB
$_{30}Zn$		2	

2. ما العلاقة بين رقم مجموعة العنصر وعدد إلكترونات التكافؤ له؟

لقد توصلت أن رقم مجموعة العنصر في مجموعات B يساوي مجموع إلكترونات المستوى الفرعي ns والمستوى الفرعي (n-1)d المعبأ جزئياً، وعندما يكون المجموع 8 أو 9 أو 10 فإنها تأخذ نفس رقم المجموعة VIIIB ، وإذا كان المستوى الفرعي (n-1)d ممتلئاً بالإلكترونات فإن رقم المجموعة يساوي عدد إلكترونات ns.



: لماذا تبدأ العناصر الانتقالية الرئيسة بالمجموعة IIIB وتنتهي بالمجموعة IIB؟

● خواص العناصر الانتقالية في الدورة الرابعة:

جميع العناصر الانتقالية في الدورة الرابعة فلزات، لها لمعان فلزي، وجيدة التوصيل للحرارة والكهرباء، صلبة في درجات الحرارة العادية، ودرجات انصهارها وكثافتها مرتفعة نسبياً، ولها استخدامات واسعة ومتنوعة نتيجة تنوع خصائصها الكيميائية والفيزيائية. ويلخص الجدول (2-2) بعض خواص العناصر الانتقالية في الدورة الرابعة.

العنصر	Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	Sc
نصف القطر (pm)	134	128	125	125	124	124	125	134	145	162
طاقة التأين الأول (كيلوجول/مول)	906	745	737	758	759	717	652	650	658	633
الكثافة (غم/سم^3)	7.1	8.94	8.90	8.90	7.87	7.40	6.90	6.0	4.5	3
بعض حالات التأكسد	2+	1+،2+	2+،3+	2+،3+	+2،+3	2+،3+، 4+ 5+،6+،7+	2+،3+،6+	2+،3+،4+ 5+	2+،3+،4+	3+

الجدول (2-2): بعض خصائص العناصر الانتقالية في الدورة الرابعة (الجدول ليس للحفظ).

نشاط (2-6): بعض خواص العناصر الانتقالية في الدورة الرابعة

تمعن الجدول (2-2) وأجب عن الأسئلة الآتية:

1. كيف تتغير كل من قيمة طاقة التأين الأول والحجم الذري كلما انتقلنا من اليسار إلى اليمين للعناصر الانتقالية في الدورة الرابعة؟
2. قارن بين معدل التغير في طاقة التأين والحجم الذري للعناصر الانتقالية وللعناصر الممثلة.
3. ما حالة التأكسد التي تشترك فيها غالبية هذه العناصر؟
4. اكتب التركيب الإلكتروني لأيونات Mn^{2+} و Mn^{3+} و Mn^{4+}.

إن معدل التناقص في الحجم الذري ومعدل الزيادة في طاقة التأين للعناصر الانتقالية كلما انتقلنا من اليسار لليمين طفيف، وأقل منه للعناصر الممثلة، بسبب الزيادة الطفيفة في قيمة شحنة النواة الفعالة للعناصر الانتقالية، لأن الإلكترون المضاف للمستوى 3d الداخلي يزيد من عملية حجب النواة.

وتمتاز العناصر الانتقالية بتعدد حالة التأكسد، فهذه العناصر تفقد إلكترونات 4s أولاً، ولديها القدرة على فقد بعض أو جميع إلكترونات 3d المملوء جزئياً؛ وذلك لأن المستويات الفرعية 4s و3d متقاربة في طاقتها، وتملك معظم العناصر الانتقالية خواصّ مغناطيسية، لأنها تملك إلكترونات مفردة.

4-2 نظرية رابطة التكافؤ

تعرفت سابقاً أنواع الروابط الكيميائية، واستخدمت رموز لويس لتمثيل الروابط والتنبؤ بأشكال العديد من الجزيئات معتمداً على نظرية تنافر أزواج الإلكترونات، وستتعرف في هذه الوحدة طرقاً أخرى لتمثيل الروابط التساهمية ونظريات جديدة لتفسير الترابط بين الذرات داخل الجزيئات.

نشاط (2-7) تمثيل لويس للجزيئات ونظرية تنافر أزواج الكترونات التكافؤ

لديك الجزيئات الآتية: BF_3 ، CCl_4، CO_2، H_2O، NH_3

1. ارسم شكل لويس لكل منها.
2. ما عدد مجموعات الإلكترونات المحيطة بالذرة المركزية في كل منها؟
3. ما شكل أزواج الإلكترونات في كل منها؟
4. ما شكل الجزيء المتوقع لكل منها؟

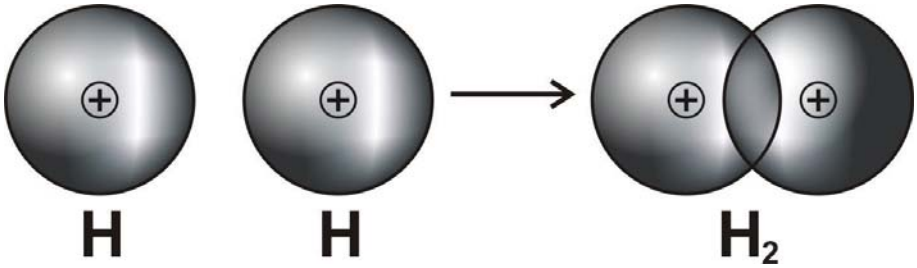
لقد حققت نظرية تنافر أزواج إلكترونات التكافؤ نجاحات في تفسير أشكال الجزيئات، وذلك بالاعتماد على أن أزواج الإلكترونات الرابطة وغير الرابطة المحيطة بالذرة المركزية تترتب بالفراغ، بحيث يكون التنافر بينها أقل ما يمكن. وتصف نظرية رابطة التكافؤ تكوّن الروابط بين الذرات بطريقة تداخل الأفلاك الذرية، ثم تطورت إلى طريقة الأفلاك المهجنة.

• تداخل الأفلاك الذرية

تفترض نظرية رابطة التكافؤ أن الرابطة التساهمية تنتج عن تداخل فلكين نصف ممتلئين (يحوي كل منهما على إلكترون واحد)، مكوّنةً منطقة مشتركة تسمى منطقة التداخل، تزداد فيها الكثافة الإلكترونية، ويمكن توضيح هذه النظرية عند دراسة تكوُّن الروابط في الجزيئات الواردة في الأمثلة الآتية:

مثال (6): بيّن كيف يتكوّن جزيء H_2، باستخدام طريقة تداخل الأفلاك الذرية.

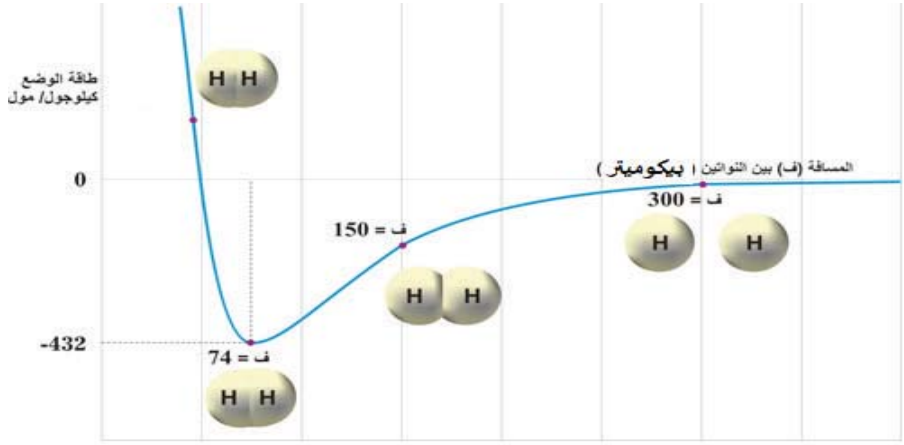
عند اقتراب ذرتي هيدروجين من بعضهما، يحدث تداخل بين فلكي 1s، وتتكون منطقة تداخل بين نواتي ذرتي الهيدروجين، تزداد الكثافة الإلكترونية فيها، ويخضع زوج الإلكترونات لجذب نواتي الذرتين في آن واحد، **وتتوزع الكثافة الإلكترونية بشكل متماثل على طول المحور الواصل بين النواتين**، كما في الشكل (2-8)، **وتسمى هذه الرابطة التساهمية برابطة سيجما σ .**



الشكل (2-8): تداخل فلكي 1s من ذرتي الهيدروجين وتكون جزيء H_2.

ويوضح الشكل (2-9) انخفاض طاقة الوضع عند اقتراب نواتي الهيدروجين من بعضهما، فعندما يحدث ذلك تزداد قوى التجاذب بين زوج الإلكترونات ونواتي الذرتين فتنخفض طاقة الوضع إلى حدّ يجعل الترابط أكثر ثباتاً وتكون المسافة بين النواتين 74 بيكوميتر، أما إذا اقتربت النواتان أكثر، فإن قوى التنافر بينهما تزداد، وترتفع طاقة الوضع. تمعّن الشكل (2-9) وأجب عن الأسئلة التي تليه:

البيكوميتر = 1×10^{-12} م



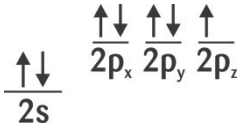
الشكل (2-9): العلاقة بين طاقة الوضع والمسافة بين نواتي ذرتي الهيدروجين

1. ما مقدار المسافة بين نواتي ذرتي الهيدروجين عندما يكون مقدار الطاقة يساوي صفراً؟
2. ما مقدار الانخفاض في الطاقة الذي يجعل الترابط أكثر ثباتاً؟
3. ما مقدار طول رابطة H - H؟ وما مقدار طاقة رابطة H - H بوحدة كيلو جول/مول؟

مثال (7): بين كيف يتكوّن جزيء الفلور F_2 باستخدام طريقة تداخل الأفلاك الذرية.

الحل: التركيب الإلكتروني والتمثيل الفلكي لذرة الفلور:

F $1s^2 2s^2 2p^5$



يحدث التداخل بين فلكي $2p_z$ نصف الممتلئين من الذرتين رأساً لرأس بين فلكي $2p_z$ المتقابلين على نفس المحور، وتزداد الكثافة الإلكترونية في منطقة التداخل، وتتوزع حول المحور الواصل بين النواتين، كما هو مبين في الشكل (2-10).



الشكل (2-10): تداخل فلكي 2p من ذرتي الفلور وتكون جزيء F_2.

تمرين (6):

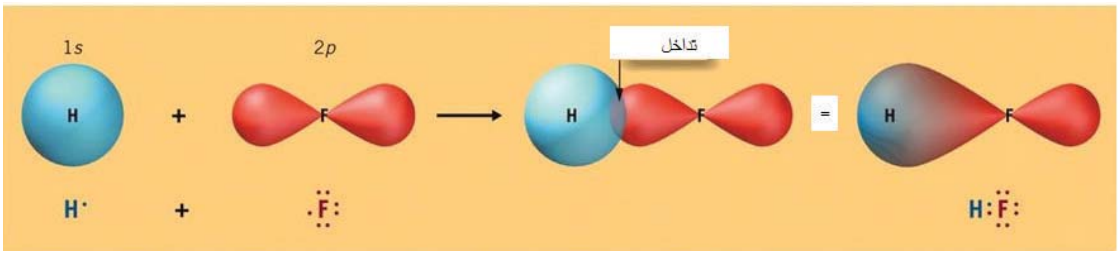
1. بيّن كيف تتشكل الرابطة بين الذرتين في الجزيء Cl_2 باستخدام طريقة تداخل الأفلاك الذرية.
2. لماذا يعدّ نوع الرابطة التساهمية المتكونة في كل من F_2 و Cl_2 من النوع سيجما σ؟

مثال (8): بيّن كيف يتكوّن جزيء HF باستخدام طريقة تداخل الأفلاك الذرية.

الحل:

التركيب الإلكتروني لكل من ذرتي الهيدروجين والفلور: $_1H\ 1s^1$ و $_9F\ 1s^2 2s^2 2p^5$

تتكون الرابطة H-F من تداخل فلك 1s من ذرة H مع فلك 2p من ذرة F كما في الشكل (2-11)؛ لأن الفلكين نصف الممتلئين في ذرات جزيء HF هما فلك 1s من H وفلك 2p من F.



الشكل (2-11): تداخل فلك 1s من ذرة H مع فلك 2p من ذرة F وتكوُّن جزيء HF.

يعتمد طول الرابطة وطاقتها على نوع الأفلاك المتداخلة المكونة للرابطة التساهمية وحجمها، والجدول (2-3) يبين العلاقة بين طول الرابطة التساهمية وطاقتها في بعض الجزيئات.

الرابطة	H-F	H-Cl	H-Br	H-I
طول الرابطة (انجستروم)	0.917	1.275	1.415	1.609
طاقة الرابطة كيلو جول/مول	571	432	366	298

الجدول (2-3): أطوال بعض الروابط التساهمية وطاقتها (ليس للحفظ).

تمرين (7):

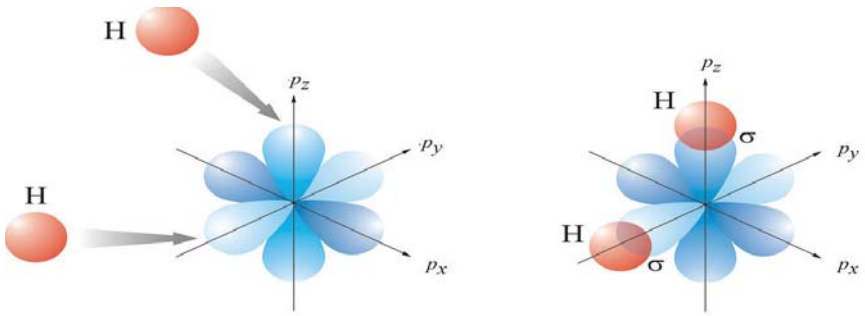
1. ما نوع الأفلاك الذرية المتداخلة لتكوين رابطة H-Cl؟
2. ما العلاقة بين طول الرابطة وطاقتها؟

لقد نجحت طريقة تداخل الأفلاك الذرية في تفسير تكوّن الجزيئات ثنائية الذرة، لكن ماذا عن الجزيئات متعددة الذرات (أكثر من ذرتين)؟ دعنا ندرس الأمثلة الآتية:

مثال (9): بيّن كيف يتكوّن جزيء الماء H_2O باستخدام طريقة تداخل الأفلاك الذرية.

الذرة المركزية في جزيء H_2O هي ذرة الأكسجين: $_8O1s^2 2s^2 2p^4$

تحوي ذرة الأكسجين على فلكين متعامدين نصف ممتلئين من نوع 2p. لذلك تتشكل الروابط التساهمية في جزيء H_2O حسب طريقة تداخل الأفلاك، عن طريق تداخل كل من فلكي 2p نصف الممتلئين من ذرة الأكسجين مع فلكي 1s من ذرتي H كما في الشكل (2-12) والروابط المتكونة من النوع سيجما σ (لماذا؟)



الشكل (2-12): تداخل أفلاك 2p من ذرة O مع فلك 1s من ذرتي H وتكون جزيء H_2O.

فكر: ما مقدار الزاوية H-O-H المتوقعة من تداخل الأفلاك في جزيء H_2O؟

تمرين (8): مثّل الروابط التساهمية في جزيء NH_3 مستخدماً طريقة تداخل الأفلاك الذرية. وما مقدار الزاوية H- N -H المتوقعة من تداخل الأفلاك؟

قضية للنقاش: هل تستطيع نظرية رابطة التكافؤ بطريقة تداخل الأفلاك الذرية تفسير تكوّن جزيء BeF_2؟

لم تستطع نظرية رابطة التكافؤ عن طريق تداخل الأفلاك الذرية، تفسير تكوّن كثيرٍ من الجزيئات مثل: BeH_2 و BH_3 و CH_4، بالإضافة إلى أنها لم تستطع تقديم تفسير مقبول لاختلاف الزاوية وأشكال بعض الجزيئات، فمقدار الزاوية في H_2O يساوي 104.5° وفي NH_3 حوالي 107° ولتفسير هذه الحقائق كان لا بد من تطوير نظرية رابطة التكافؤ عن طريق الأفلاك المهجنة.

• تداخل الأفلاك المهجنة:

لدراسة مفهوم الأفلاك المهجنة نفّذ النشاط (2-8) المتعلق بالروابط حول ذرة الكربون في جزيء الميثان.

نشاط (2-8) **الأفلاك المهجنة**

١. اكتب التركيب الإلكتروني لذرة الكربون.

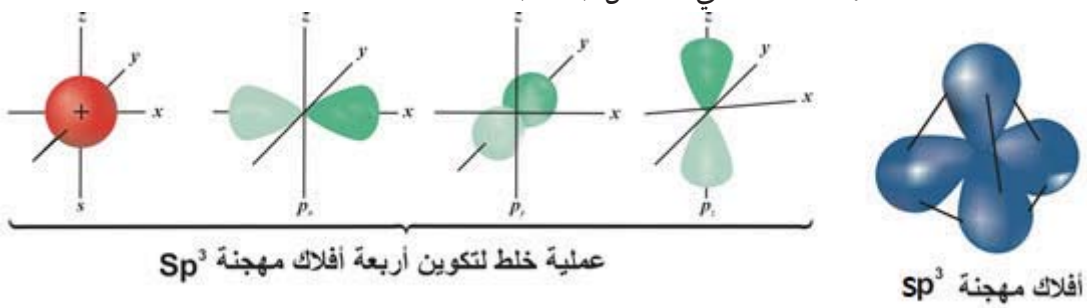
٢. ما عدد الأفلاك نصف الممتلئة في ذرة الكربون؟

٣. ما عدد الروابط التي تكوّنها ذرة الكربون حسب نظرية رابطة التكافؤ؟

٤. ما صيغة المركب الناتج عن ارتباط ذرة الكربون مع الهيدروجين؟ وما مقدار الزاوية المتوقعة؟

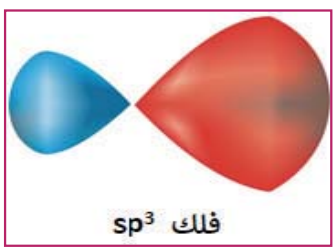
لعلك توصلت إلى أن ذرة الكربون تملك فلكين 2p نصف ممتلئين، وحسب نظرية رابطة التكافؤ بتداخل الأفلاك الذرية فإن ذرة الكربون قادرة على تكوين رابطتين مع ذرتي هيدروجين وتكوين الجزيء CH_2، وهو جزيء غير ثابت، وأبسط مركبات الكربون مع الهيدروجين هو غاز الميثان CH_4. وضعت هذه الحقيقة نظرية رابطة التكافؤ أمام تحديات كبيرة. كيف يتكون جزيء CH_4 رباعي الأوجه المنتظم ومقدار الزاوية فيه 109.5°؟

ولتوفير أربعة أفلاك ذرية متشابهة تماماً ونصف ممتلئة في ذرة الكربون، تم الافتراض أن أفلاك مستوى التكافؤ في ذرة الكربون المتقاربة في الطاقة قد اندمجت (اختلطت) بعضها مع بعض، ونتج أربعة أفلاك ذرية مهجنة جديدة متشابهة في الشكل والحجم والطاقة، ومختلفة في الاتجاه الفراغي، وتسمى هذه العملية (التهجين)، والأفلاك الناتجة بالأفلاك المهجنة كما في الشكل (2-13).



الشكل (2-13): اندماج الأفلاك الذرية في ذرة الكربون لتكوين الأفلاك المهجنة sp^3 والاتجاهات الفراغية لها

ولأن الأفلاك المهجنة ناتجة عن خلط (دمج) ثلاثة أفلاك من نوع p وفلك واحد من نوع s فإن الأفلاك الناتجة تسمى الأفلاك المهجنة sp^3.



يتكون الفلك المهجن sp^3 من فلقتين متقابلتين إحداهما أكبر حجماً من الأخرى. ويمثل الجزء الأكبر كثافة إلكترونية أعلى واتجاهاً محدداً، وهذا يجعله أكثر قدرة على التداخل مع أفلاك الذرات الأخرى، ويُنتج روابط تساهمية أقوى.

وبما أن الأفلاك المهجنة sp^3 الأربعة في ذرة الكربون متساوية في طاقتها، فإن إلكترونات التكافؤ الأربعة لذرة الكربون تتوزع على الأفلاك الأربعة وفق قاعدة هوند.

قبل التهجين:

C: $\uparrow\downarrow$ (2s) $\quad \uparrow$ ($2p_x$) $\uparrow$ ($2p_y$) ($2p_z$)

بعد التهجين:

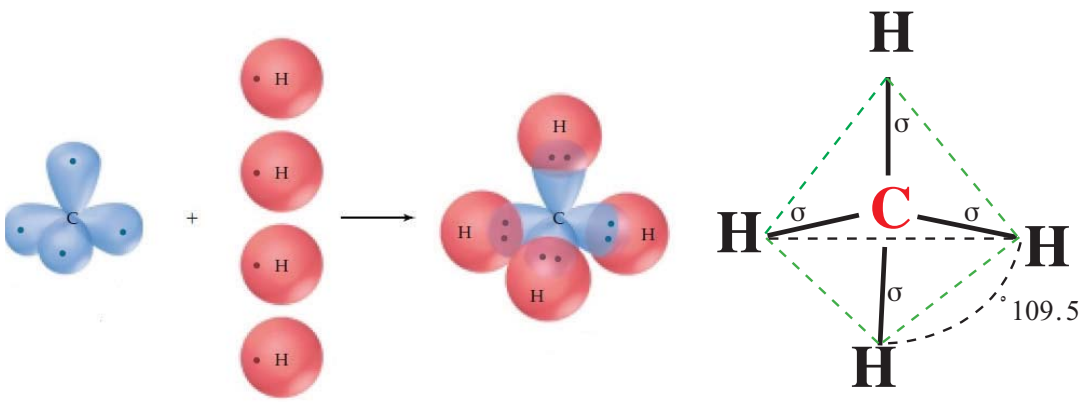
C: $\uparrow$ (sp^3) $\uparrow$ (sp^3) $\uparrow$ (sp^3) $\uparrow$ (sp^3)

والآن بعد تطوير نظرية رابطة التكافؤ، هل يمكن تفسير تكون جزيء CH_4؟

لكي تتمكن من الإجابة عن هذا السؤال، لا بد من الإجابة عن عدة تساؤلات، منها:

1. ما عدد ذرات الهيدروجين التي يمكن أن ترتبط بها أفلاك sp^3 المهجنة في ذرة الكربون؟
2. ما نوع الأفلاك المشتركة في تكوين الرابطة C-H؟
3. هل تتفق الاتجاهات الفراغية للأفلاك المهجنة sp^3 مع اتجاهات الروابط؟

وعليه فإن ذرة الكربون يمكنها الارتباط مع أربع ذرات هيدروجين، ويحدث تداخل بين فلك 1s من كل ذرة هيدروجين مع فلك من الأفلاك المهجنة sp^3، وينتج عن ذلك أربع روابط متماثلة، ويكون شكل الجزيء CH_4 رباعي الأوجه منتظماً ومقدار الزاوية فيه 109.5°، كما في الشكل (2-14). وبذلك يكون التنافر بين أزواج الإلكترونات أقل ما يمكن والشكل أكثر ثباتاً.



الشكل (2-14): تداخل أفلاك sp^3 من ذرة الكربون مع أفلاك 1s من ذرات الهيدروجين

تمرين (9): وضح الروابط المتكونة في جزيء SiF_4 مستخدماً نظرية رابطة التكافؤ (التهجين).

• التهجين في جزيئات تملك أزواج إلكترونات غير رابطة NH_3 و H_2O

تعرفت سابقاً الشكل المنحني (الزاوي) لجزيء الماء H_2O والشكل الهرمي الثلاثي لجزيء الأمونيا NH_3، وتكون الزاوية بين الروابط تساوي 104.5° في جزيء H_2O وتساوي تقريباً 107° في جزيء NH_3.

والآن كيف تفسّر نظرية رابطة التكافؤ تكوّن جزيء كل من NH_3 و H_2O باستخدام الأفلاك المهجنة؟

إن عدد أزواج الإلكترونات حول الذرة المركزية في كلا الجزيئين أربعة، وهي تساوي عدد الأزواج حول ذرة الكربون في CH_4، ومقدار الزاوية بين الروابط فيهما قريبة من الزاوية بين الروابط في CH_4؛ لذا تم الافتراض أنه يحدث تهجين للأفلاك الذرية لإنتاج أفلاك مهجنة من النوع sp^3.

مثال (10): استخدم طريقة تداخل الأفلاك المهجنة في تفسير الروابط المتكونة في جزيء NH_3.

الحل: التركيب الإلكتروني لذرة النيتروجين: $_7N\ 1s^2 2s^2 2p^3$

يحدث خلط لفلك 2s الممتلئ وأفلاك 2p لتكوين أربعة أفلاك مهجنة من نوع sp^3، وتنتج الروابط في الجزيء عن تداخل الأفلاك المهجنة sp^3 نصف الممتلئة من ذرة النيتروجين مع أفلاك 1s من ذرات الهيدروجين كما في الشكل (2-15).

قبل التهجين:

N: $\underset{2s}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{2p_x}{\uparrow}$ $\underset{2p_y}{\uparrow}$ $\underset{2p_z}{\uparrow}$

بعد التهجين:

N: $\underset{sp^3}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{sp^3}{\uparrow}$ $\underset{sp^3}{\uparrow}$ $\underset{sp^3}{\uparrow}$



الشكل (2-15): تداخل أفلاك sp^3 من ذرة النيتروجين مع أفلاك 1s من ذرات الهيدروجين

مثال (11): علّل: الزاوية H–N–H في جزيء الأمونيا NH_3 (107°) وليس (109.5°) بالرغم من استخدام الأفلاك المهجنة sp^3.

الحل: لأن الحيز الذي يشغله فلك sp^3 الذي يحوي على زوج الإلكترونات غير الرابطة أكبر من حيز أفلاك sp^3 التي تحوي على أزواج الإلكترونات الرابطة، فيزداد التنافر بين زوج الإلكترونات غير الرابط مع أزواج الإلكترونات الرابطة، فتقل الزاوية بين الأزواج الرابطة.

تمرين (10): استخدم الأفلاك المهجنة في تفسير الروابط المتكونة في جزيء H_2O. لماذا تكون الزاوية H–O–H 104.5° ؟

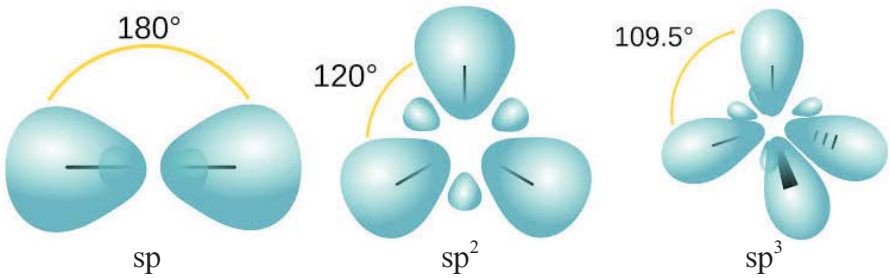
- **أنواع تهجين أفلاك s و p**

تعلمت أن **التهجين عبارة عن اندماج أفلاك تكافؤ مختلفة في الشكل والطاقة والحجم والاتجاه الفراغي، وتكوين أفلاك جديدة متماثلة في الشكل والطاقة والحجم، ومختلفة في الاتجاه الفراغي،** ويوجد حالات مختلفة من التهجين (بين أفلاك s و p) تستخدمها الذرات عند تكوين الروابط. ويبين الجدول (2-4) هذه الأنواع.

عدد الأفلاك المهجنة	الأفلاك الداخلة في التهجين	نوع التهجين	الاتجاه الفراغي	الزاوية	أمثلة
2	s و p	sp	خطي مستقيم	180°	BeF_2 ، C_2H_2
3	s و p و p	sp^2	مثلث مستوٍ	120°	BF_3 ، C_2H_4
4	s و p و p و p	sp^3	رباعي الأوجه	109.5°	CH_4، C_2H_6، SiF_4

جدول (2-4): أنواع الأفلاك المهجنة الناتجة من أفلاك s و p

ولأن الأفلاك المهجنة حسب نظرية تنافر أزواج إلكترونات التكافؤ، تتجه في الفراغ، بحيث يكون التنافر بين أزواج الإلكترونات فيها أقل ما يمكن، فإن الأشكال والاتجاهات الفراغية للأفلاك المهجنة تكون كما يأتي:



فكر: رتّب الأفلاك المهجنة (sp، sp^2، sp^3) حسب نسبة خواص s فيها وما علاقة ذلك بقوة تداخل الفلك؟

مثال (12): استخدم الأفلاك المهجنة في تفسير الروابط المتكونة في جزيء ثلاثي فلوريد البورون BF_3.

الحل: التركيب الإلكتروني لذرة البورون:

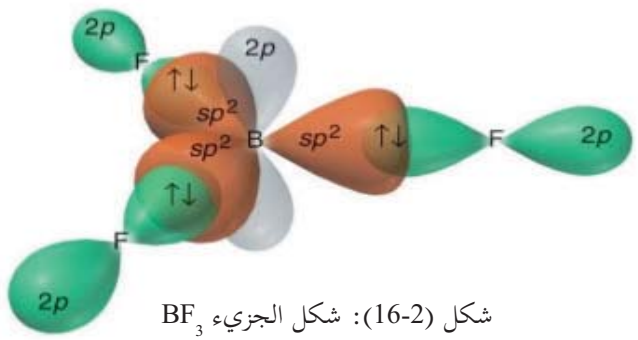
$_5B[He]2s^2 2p^1$

يتم تحديد نوع التهجين للذرة المركزية من شكل أزواج الإلكترونات حولها، وليس العكس.

عرفت من شكل لويس للجزيء ومن نظرية تنافر أزواج إلكترونات التكافؤ أن BF_3 له شكل مثلث مستو، ويحوي ثلاثة أزواج من الإلكترونات حول ذرة B، كما يوجد في ذرة البورون المركزية فلك واحد نصف ممتلئ، ويحدث تهجين لذرة البورون عن طريق اندماج فلك 2s مع فلكين من أفلاك 2p لإنتاج ثلاثة أفلاك مهجنة كافية لاستيعاب أزواج الإلكترونات الثلاثة، من النوع sp^2 وتكون نصف ممتلئة، لتكوين جزيء BF_3، ويبقى الفلك الثالث من أفلاك 2p فارغاً.



ويتداخل كل فلك من أفلاك sp^2 المهجنة الثلاثة في ذرة البورون مع فلك 2p من كل ذرة F، ويبقى أحد أفلاك 2p الثلاثة فارغاً وعمودياً على المستوى، ويكون شكل الجزيء الناتج مثلثاً مستوياً والزاوية F-B-F تساوي 120 °، كما في الشكل (2-16).



شكل (2-16): شكل الجزيء BF_3

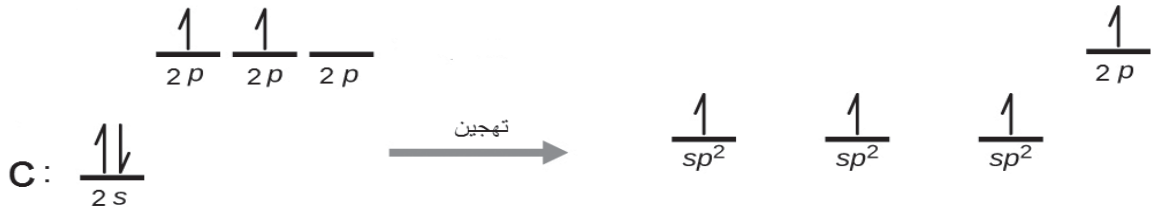
تمرين (11):

1. هل تنطبق قاعدة الثمانية على الجزيء BF_3؟
2. كيف تفسّر النشاط الكيميائي للجزيء BF_3 وميله لكسب الإلكترونات عند المشاركة مع مادة غنية بها؟

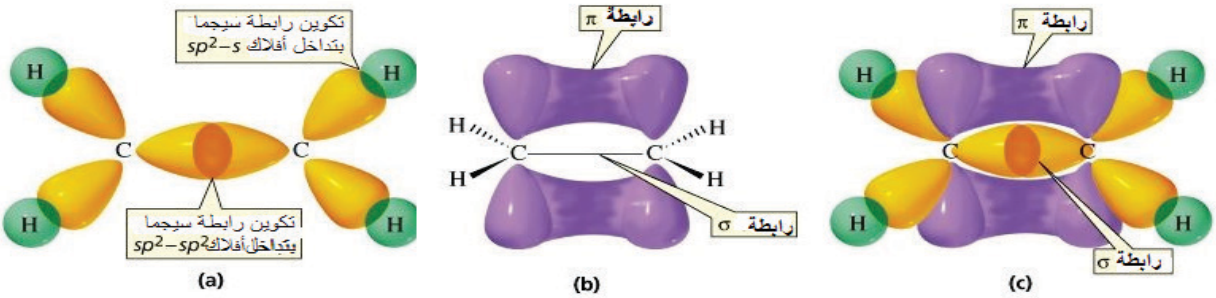
مثال (13): استخدم الأفلاك المهجنة في تفسير الروابط المتكونة في جزيء C_2H_4.

الحل: من تمثيل لويس للجزيء ونظرية رابطة تنافر أزواج إلكترونات التكافؤ، فإن شكل أزواج الإلكترونات حول كل ذرة كربون مثلث مستو. فكيف يمكن لنظرية رابطة التكافؤ (التهجين) تفسير ذلك؟

يوجد ثلاث ذرات مرتبطة بكل ذرة كربون في الجزيء، وهذا يحتاج إلى ثلاثة أفلاك نصف ممتلئة، ويتم ذلك عن طريق اندماج بين فلك 2s مع فلكين من أفلاك 2p لإنتاج ثلاثة أفلاك مهجنة sp^2 نصف ممتلئة، ويبقى الفلك الثالث من أفلاك 2p نصف الممتلئ عمودياً على المستوى.

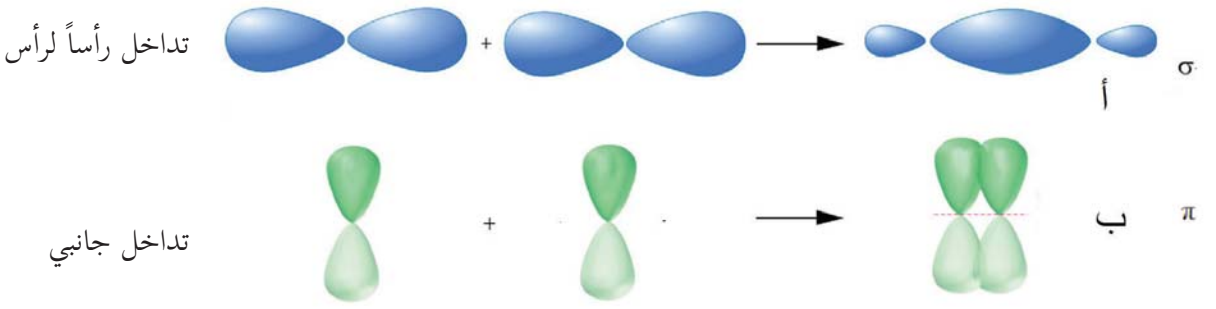


تنشأ رابطة سيجما بين ذرتي الكربون عن طريق تداخل بين فلك sp^2 من ذرة الكربون مع فلك sp^2 من ذرة الكربون الأخرى رأساً لرأس، وتنشأ روابط سيجما σ بين الكربون والهيدروجين في حين يتداخل فلك 2p العمودي مع الفلك 2p العمودي أيضاً جانبياً، فتنشأ رابطة باي π كما في الشكل (2-17).



الشكل (2-17): تكوين روابط سيجما σ، ورابطة باي π، في جزيء C_2H_4.

تتوزّع الكثافة الإلكترونية الناتجة عن رابطة π في منطقتين على جانبي المحور الواصل بين النواتين، ويوضح الشكل (2-18) الرابطتين سيجما وباي، الناتجتين عن التداخل رأسا لرأس، والتداخل الجانبي لفلكين من النوع p.



الشكل (2-18): تكوين رابطة سيجما σ ورابطة باي π

لاحظت في الشكل (2-18) أن الكثافة الإلكترونية تتركز في منطقة بين النواتين ، على طول المحور الواصل بينهما عندما تكون الرابطة من النوع سيجما (σ) ، بينما تتوزع الكثافة الإلكترونية على جانبي المحور الواصل بين النواتين ، عندما تكون الرابطة من النوع باي (π)؛ لذلك تكون قوى التجاذب أكبر عندما تكون الرابطة من النوع σ وتكون الرابطة أقوى.

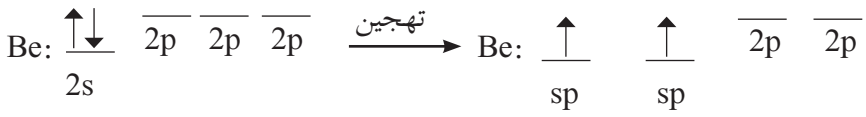
تمرين (12): استخدم الأفلاك المهجنة في تفسير الروابط المتكونة في جزيء N_2F_2.

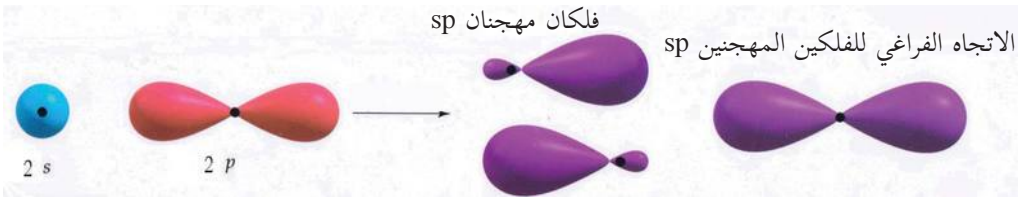
مثال (14): استخدم الأفلاك المهجنة في تفسير الروابط المتكونة في جزيء فلوريد البيريليوم BeF_2.

الحل: حسب نظرية تنافر أزواج الإلكترونات، فإن شكل الجزيء خطي مستقيم، ترتبط فيه ذرة البيريليوم بذرتي فلور برابطتين تساهميتين متشابهتين. فكيف يمكن تفسير شكل هذا الجزيء، وعدد روابطه؟

حتى تتمكن ذرة البيريليوم من الارتباط بذرتي فلور لا بد من استخدام فلكين نصف ممتلئين ومتشابهين، وعليه تحدث عملية تهجين لفلك 2s مع أحد أفلاك 2p، وينتج فلكان نصف ممتلئين من نوع sp كما في الشكل (2-19).

$_4Be$ [He] $2s^2$ 2p





الشكل (2-19): اندماج الأفلاك الذرية في ذرة البيريليوم لتكوين الأفلاك المهجنة sp والاتجاهات الفراغية للأفلاك المهجنة sp

وعليه يتكون جزيء BeF_2 من تداخل فلكي sp من ذرة Be مع فلك p من كل ذرة F، ويكون شكل الجزيء خطياً والزاوية فيه 180°.



الكيمياء والتكنولوجيا والمجتمع (للاطلاع)

استخدامات العناصر الانتقالية ومركباتها

تستخدم العناصر الانتقالية في مجالات مختلفة، فالعديد منها له أهمية كبيرة في أجسام الكائنات الحية، فالحديد يدخل في تركيب هيموغلوبين الدم الذي يكسبه اللون الأحمر، وله الدور في نقل الأكسجين من الرئتين إلى مختلف خلايا الجسم. ويدخل الكوبلت Co في تركيب فيتامين B12، ونقصه يسبب انخفاض عدد كريات الدم البيضاء والصفائح الدموية. ويساعد الفناديوم V على نقل السكر من الدم إلى داخل الخلية، ويمنع رفع السكر ويعزز تأثير الأنسولين، ويدخل التيتانيوم Ti في عمليات الزرع في الجسم مثل زرع المفاصل والأسنان.



مفصل صناعي

وتستخدم العناصر الانتقالية على نطاق واسع في مجال الصناعة، ويعتبر الحديد وسبائكه أكثر المواد المعدنية استخداماً للأغراض الهندسية. ويستخدم النحاس Cu في صناعة أسلاك وكوابل الكهرباء، ويستعمل في عمليات التسخين والتبريد كوسيلة لنقل الحرارة.

ويستعمل الخارصين Zn في غلفنة الحديد، وصناعة البطاريات الجافّة، وصناعة سبائك مختلفة.

ويستخدم التيتانيوم في هياكل كل من الطائرات والمدرعات والسفن البحرية والسفن الفضائية والصواريخ.

وتدخل عناصر عديدة مثل الحديد والكروم والكوبلت والنحاس والنيكل والخارصين في صناعة السبائك المختلفة التي تدخل في صناعات متعددة.

وتستخدم مركبات المنغنيز كصبغات ومواد ملونة في صناعة الزجاج والصناعات الخزفية، ويستخدم أكسيد التيتانيوم (IV) في صناعة الطلاء والورق ومعجون الأسنان. وتدخل مركبات الكروم في تلوين الزجاج وفي صناعة الطلاء والدهان المستخدم في الرسم والديكور.

وتستخدم العناصر الانتقالية في الدورة الرابعة كمحفزات للعديد من التفاعلات الكيميائية والعمليات الحيوية. فيستخدم النيكل عاملاً مساعداً في تكرير النفط وهدرجة الزيوت، ويستخدم الحديد محفزاً لتفاعل الهيدروجين والنيتروجين لتكوين الأمونيا.

أسئلة الوحدة

السؤال الأول

ضع دائرة حول رمز الإجابة الصحيحة في كل مما يأتي:

1 أي العناصر الآتية له أقل طاقة تأين أول؟

أ. $_{10}Ne$ ب. $_{9}F$ ج. $_{8}O$ د. $_{7}N$

2 أين يقع العنصر الذي عدده الذري 26 في الجدول الدوري؟

أ. الدورة الرابعة والمجموعة VIB ب. الدورة الرابعة والمجموعة VIIIB

ج. الدورة الثالثة والمجموعة VIIIB د. الدورة الثالثة والمجموعة VIA

3 أي الأفلاك المتداخلة الآتية المشاركة في تكوين رابطة σ بين ذرتي الكربون 2 و3 في جزيء $\overset{3}{CH_3}\overset{2}{CH}=\overset{1}{CH_2}$ ؟

أ. sp^3-sp^3 ب. sp^3-sp^2 ج. sp^2-sp د. 2p-2p

4 ما نوع التهجين في الذرة المركزية في الجزيء XO_2 علماً أن زاوية O-X-O تساوي حوالي 119° ؟

أ. dsp^2 ب. sp^3 ج. sp^2 د. sp

5 أي العبارات الآتية صحيحة فيما يخص جزيء الميثان CH_4؟

أ. يكون شكل الأزواج الإلكترونية رباعي الأوجه بسبب تهجين sp^3.

ب. تهجين الذرة المركزية sp^3 بسبب شكل الأزواج الالكترونية رباعي الأوجه.

ج. تختلف الأفلاك المهجنة في الجزيء بعضها عن بعض في طول الرابطة.

د. الزاوية بين الروابط في جزيء CH_4 هي 120°.

السؤال الثاني

وضّح المقصود بكل من الآتية:

القانون الدوري، طاقة التأين الأول، الأفلاك المهجنة، شحنة النواة الفعالة.

السؤال الثالث قارن بين رابطة σ ورابطة π في الجزيء الواحد من حيث:

١. طريقة التداخل. ٢. توزيع الكثافة الإلكترونية . ٣. قوة الرابطة.

السؤال الرابع ما مبررات اقتراح تهجين sp^3 في كل من CH_4 و NH_3؟

السؤال الخامس لديك العناصر الافتراضية الآتية: A،B،C،D،E،F،G،H متتالية في أعدادها الذرية من A إلى H، إذا علمت أن العنصر E يقع في الدورة الثالثة وله أعلى طاقة تأين أول. أجب عن الأسئلة الآتية:

أ. أي هذه العناصر عنصر انتقالي؟

ب. ما صيغة المركب الناتج من اتحاد D مع كل من A وF؟

ج. قارن بين E وF من حيث الحجم الذري.

د. حدّد موقع العنصر A في الجدول الدوري.

هـ. قارن بين B وC من حيث طاقة التأين الأول.

السؤال السادس قارن بين BF_3 و PF_3 من حيث:

أ. تمثيل لويس للجزيء.

ب. عدد أزواج الإلكترونات الرابطة وغير الرابطة حول الذرة المركزية.

ج. شكل أزواج الإلكترونات حول الذرة المركزية.

د. شكل الجزيء.

هـ. الأفلاك المتداخلة لتكوين الروابط.

السؤال السابع علّل كلاً من الآتية:

أ. الحجم الذري لـ $_{19}K$ أكبر من الحجم الذري لـ $_{11}Na$.

ب. يوجد المغنيسيوم $_{12}Mg$ في الطبيعة على شكل مركبات يكون فيها على صورة Mg^{2+} بينما لا يوجد الصوديوم على صورة Na^{2+}.

السؤال الثامن

1. استخدم طريقة تداخل الأفلاك المهجنة في تفسير الروابط في جزيء C_2H_2.

2. استخدم طريقة تداخل الأفلاك الذرية في تفسير الروابط في جزيء N_2.

السؤال التاسع

أقيّم ذاتي:

أقرأ كل عبارة من العبارات الآتية، ثم أضع إشارة (✓) في المكان المناسب:

الرقم	العبارة	دائماً	أحياناً	نادراً
1.	أستطيع أن أحدد موقع العنصر في الجدول الدوري اعتماداً على تركيبه الإلكتروني.			
2.	أستطيع أن أفسر الاختلاف في الحجم الذري، وطاقة التأين لذرات العناصر.			
3.	أستطيع أن أوظّف نظرية رابطة التكافؤ في بناء ورسم أشكال فراغية للجزيئات.			



الحموض والقواعد
Acids and Bases

يحتوي البرتقال على حمض الستريك.

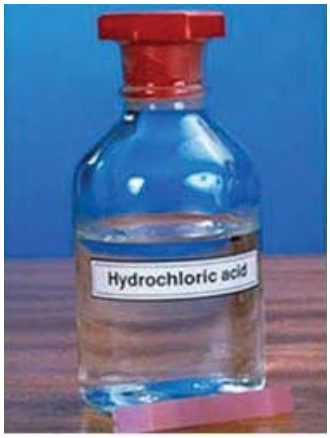
ما الحموض؟ وما القواعد؟ وما خصائص كل منهما؟ وما العلاقة بينهما؟

يتوقع من الطلبة بعد دراسة هذه الوحدة، والتفاعل مع أنشطتها أن يكونوا قادرين على توظيف دراسة الحموض والقواعد في تطبيقات حياتية وعملية من خلال تحقيق الآتي:

- توظيف مفاهيم أرهينيوس، برونستد – لوري، ولويس للتمييز بين الحموض والقواعد.
- حساب الرقم الهيدروجيني في المحاليل المائية للحموض والقواعد القوية والضعيفة.
- تحديد السلوك الحمضي أو القاعدي لمحاليل بعض الأملاح عملياً.
- إجراء الحسابات المتعلقة بالمحلول المنظّم .
- إجراء عملية معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية، وتتبع التغير في قيمة pH.
- دراسة معايير الجودة للمنظفات الصابونية في فلسطين، وكتابة تقرير علمي حول زيارة أحد المصانع.

1-3 الخواص العامة للحموض والقواعد

تتميز الحموض والقواعد ببعض الخواص العامة التي تميزها عن غيرها من المركبات الأخرى، ولتتعرف بعض هذه الخواص نفّذ نشاط (1-3).



نشاط (1-3) الخواص العامة للحموض والقواعد



المواد والأدوات: هيدروكسيد الصوديوم NaOH، ومحلول حمض الهيدروكلوريك HCl بتركيز 0.1 مول/لتر، ومحلول كاشف فينولفثاليين، وماء مقطر، وكأسان زجاجيان سعة 100مل، ومغنيسيوم، وأنبوب اختبار زجاجي.



خطوات العمل:

1. أذب 1 غم من هيدروكسيد الصوديوم في كأس زجاجي يحوي 50 مل ماء مقطر.
2. ضع 20 مل من محلول حمض HCl في كأس زجاجي آخر.
3. أضف (2-3) قطرات من كاشف فينولفثاليين في كلا المحلولين، ما لون الكاشف في كل منهما؟
4. أحضر أنبوب اختبار زجاجي، وضع فيه 5 مل من حمض HCl المخفف، ثم أضف في الأنبوب قطعة من المغنيسيوم Mg.



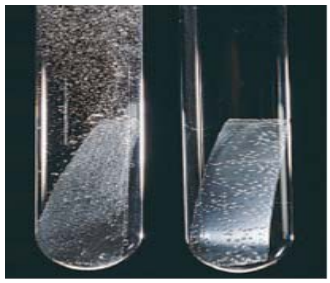
- ماذا تلاحظ؟
- اكتب معادلة التفاعل الحاصل في الأنبوب.

تمتاز الحموض بطعمها الحمضي، وقدرة محاليلها على توصيل التيار الكهربائي، وتغيير لون الكواشف المختلفة، وتتفاعل الحموض مع معظم الفلزات وينطلق من التفاعل غاز الهيدروجين، أما القواعد فتتميز بطعمها المر، وتوصيل محاليلها للتيار الكهربائي، وقدرة محاليلها على تغيير لون الكواشف المختلفة.

تختلف الحموض بعضها عن بعض وكذلك القواعد في درجة تفككها (تأينها) في الماء، ويؤثر ذلك في نشاطها الكيميائي، وعليه تم تصنيفها إلى حموض وقواعد قوية، أو حموض وقواعد ضعيفة.

تمرين (1): يمثل الشكل (3-1) تفاعل صفيحة من الخارصين Zn مع الحمضين (CH_3COOH ،HCl) بنفس التركيز.

- في أي الأنبوبين انطلق الغاز بكمية وبسرعة أكبر؟
- ما اسم الغاز المنطلق؟
- أي الأنبوبين (أ) أم (ب) يحوي على الحمض الأقوى؟
- ماذا تستنتج؟



(أ) (ب)

شكل (3-1): تفاعل صفيحة Zn مع حمض CH_3COOH ،HCl

2-3 تطور مفهومي الحمض والقاعدة

● مفهوم أرهينيوس: Arrhenius Concept

وضع أرهينيوس عام 1887م تصوراً حول طبيعة الحموض والقواعد، وقد عرّف كلاً منهما على النحو الآتي:

الحمض: المادة التي تزيد من تركيز أيونات الهيدروجين H^+ عند ذوبانها في الماء.

القاعدة: المادة التي تزيد من تركيز أيونات الهيدركسيد OH^- عند ذوبانها في الماء.

وحسب مفهوم أرهينيوس للحموض والقواعد لا تكون المادة حمضاً إلا إذا احتوت على أيون (أيونات) الهيدروجين H^+، أما القاعدة فيشترط احتوائها على مجموعة الهيدروكسيد OH^-.

تأمل الآتي:

- يتأين حمض الهيدروكلوريك في الماء إلى أيونات الهيدروجين الموجبة، وأيونات الكلوريد السالبة، كما في المعادلة الآتية:

$$HCl_{(aq)} \xrightarrow{H_2O} H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

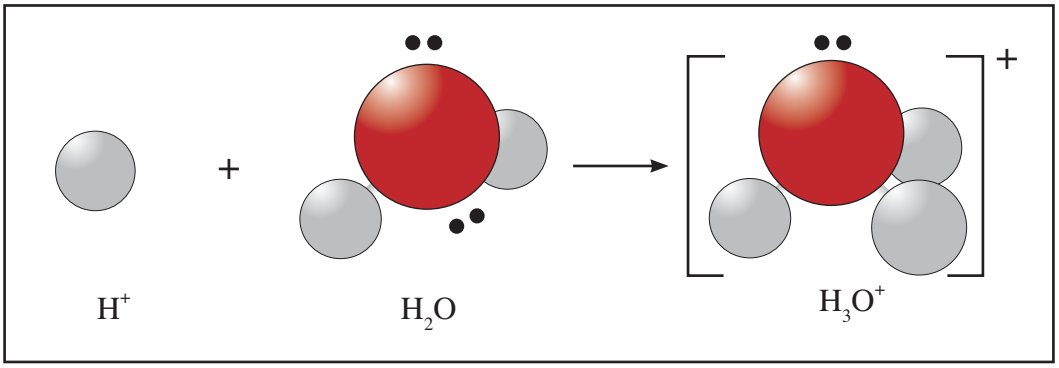
- أما عند ذوبان هيدروكسيد الصوديوم NaOH في الماء فإنه يتأين إلى أيونات الهيدروكسيد السالبة، وأيونات الصوديوم الموجبة.

$$NaOH_{(s)} \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

تمرين (2): اكتب معادلة كيميائية تمثل تأين كل من الآتية في الماء وفق مفهوم أرهينيوس:

أ. حمض البيركلوريك $HClO_4$ ب. هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$

عندما تتأين الحموض في الماء فإنها تكوّن أيونات الهيدروجين الموجبة (البروتون H^+) وهو أيون صغير الحجم وكثافة شحنته الموجبة عالية جداً؛ لذا يميل للارتباط بجزيء ماء واحد على الأقل مكوناً أيون الهيدرونيوم H_3O^+، انظر الشكل (3-2).



شكل (3-2): تكوّن أيون الهيدرونيوم H_3O^+

تمرين (3):

1. لماذا يطلق على أيون الهيدروجين الموجب اسم البروتون؟
2. ما نوع الرابطة التي يكونها أيون H^+ مع الماء عند تكوين أيون H_3O^+ ؟

بالرغم من نجاح مفهوم أرهينيوس في تفسير كثير من خواص الحموض والقواعد إلا أنه واجه عدداً من التحديات منها:

1. وجود بعض المركبات لها خواص قاعدية في المحاليل المائية، رغم أنها لا تحوي مجموعة (OH^-) مثل مركب الأمونيا NH_3.
2. اقتصار المفهوم على المحاليل المائية، وعدم قدرته على تفسير تفاعلات الحموض والقواعد في المحاليل غير المائية.
3. عدم قدرته على تفسير السلوك الحمضي أو القاعدي لمحاليل بعض الأملاح مثل NH_4Cl، KF.

تمرين (4): أي من الآتية تعدّ قاعدة حسب مفهوم أرهينيوس؟

NH_3 ، $Ca(OH)_2$ ، CH_3COONa

● مفهوم برونستد – لوري (Bronsted- Lowry Concept)

اقترح كل من يوهانز برونستد وتوماس لوري مفهوماً أكثر تطوراً وشمولية للحموض والقواعد عام 1923م، وحسب هذا المفهوم فإن:

الحمض: المادة التي تمنح البروتون H^+ لمادة أخرى عند تفاعلهما.

القاعدة: المادة التي تستقبل البروتون H^+ من مادة أخرى عند تفاعلهما.

يمثل التفاعل الآتي تأين حمض الهيدروسيانيك في الماء:

$$HCN_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + CN^-_{(aq)}$$

يسلك HCN كحمض؛ لأنه يمنح البروتون إلى جزيء الماء، ويعدّ جزيء الماء قاعدة في هذا التفاعل؛ لأنه يستقبل هذا البروتون، وحيث إن التفاعل يتم بشكل عكسي، فإن أيون H_3O^+ يسلك كحمض؛ لأنه يمنح البروتون إلى أيون CN^-، ويعدّ أيون CN^- قاعدة؛ لأنه يستقبل ذلك البروتون.

صيغة الحمض الملازم = صيغة القاعدة + H^+

صيغة القاعدة الملازمة = صيغة الحمض – H^+

يشكل كل من HCN، CN^- زوجاً متلازماً من الحمض والقاعدة، وكذلك يشكل H_3O^+، H_2O زوجاً متلازماً آخر، ويوضح التفاعل الآتي بين الأمونيا والماء الأزواج المتلازمة من الحمض والقاعدة (conjugate acid –base pair):

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_4^+{}_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

قاعدة (1) حمض (2) حمض (1) قاعدة (2)

هناك مواد تسلك سلوك الحمض في بعض التفاعلات، وسلوك القاعدة في تفاعلات أخرى، تسمى المواد الأمفوتيرية ومنها (HCO_3^- ، HSO_3^- ، HS^- ، H_2O ...)

تمرين (5):

1. ما صيغة الحمض الملازم للقواعد SO_3^{2-} ، Br^- ، HCO_3^- ، CH_3NH_2 ؟

2. ما صيغة القاعدة الملازمة للحموض $H_2C_2O_4$ ، HF ، CH_3COOH ، HCO_3^- ؟

مثال (1): يعد حمض الإيثانويك CH_3COOH المكون الرئيس في الخل، اكتب معادلة تأين الحمض في الماء، ثم حدّد الأزواج المتلازمة من الحمض والقاعدة.

الحل:

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

حمض(1) قاعدة(2) قاعدة (1) حمض (2)

الأزواج المتلازمة من (الحمض/القاعدة) هي: $(CH_3COO^-/\ CH_3COOH)$، (H_2O/H_3O^+)

تمرين (6): حدّد الزوجين المتلازمين من الحمض والقاعدة في كل من التفاعلين الآتيين:

$$CN^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HCN_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$CH_3NH_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3NH_3^+{}_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

● مفهوم لويس: Lewis Concept

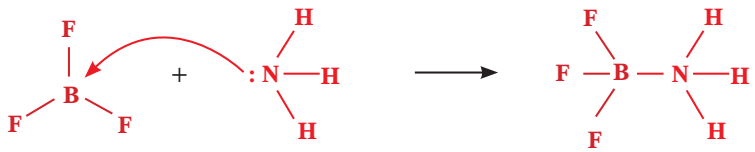
قدم لويس تعريفاً للحمض والقاعدة أكثر شمولية من تعريف برونستد - لوري، واعتمد في تفسير السلوك الحمضي والقاعدي على أزواج الإلكترونات غير الرابطة وحركتها أثناء التفاعل بين الحمض والقاعدة، وكان هذا امتداداً طبيعياً لدراسته حول دور أزواج الإلكترونات في إنشاء الروابط الكيميائية.

الحمض: المادة التي تستقبل زوجاً (أو أكثر) من الإلكترونات غير الرابطة من مادة أخرى عند تفاعلهما.

القاعدة: المادة التي تمنح زوجاً (أو أكثر) من الإلكترونات غير الرابطة إلى مادة أخرى عند تفاعلهما.

أنظر التفاعل الآتي بين الأمونيا وفلوريد البورون:

تقدم الأمونيا NH_3 زوجاً من الإلكترونات إلى جزيء BF_3، وتتشكل بينهما رابطة تساهمية تناسقية، وبالتالي يمكن اعتبار NH_3 قاعدة لويس، وBF_3 حمض لويس.



حمض لويس قاعدة لويس

لاحظت أن تعريف لويس للحمض والقاعدة لا يشترط انتقال البروتون من الحمض للقاعدة كما في تعريف برونستد ولوري، ولا يشترط وجود المحلول المائي كما في تعريف أرهينيوس، بل يشمل تفاعلات تحدث دون وجود الماء، والتفاعلات الغازية أيضاً، من جهة أخرى استطاع مفهوم لويس تفسير السلوك الحمضي لأيونات العناصر الفلزية الانتقالية.

تمرين (7):

1. حدّد حمض لويس وقاعدة لويس في التفاعلات الآتية:

$$B(OH)_{3(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow B(OH)_4^-{}_{(aq)}$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 4\ NH_{3(aq)} \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}_{(aq)}$$

$$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \longrightarrow NH_4Cl_{(s)}$$

2. فسّر السلوك القاعدي لمركب الهيدرازين N_2H_4 عند تفاعله مع الماء حسب مفهوم:

أ. برونستد - لوري ب. لويس

3-3 التأين الذاتي للماء والرقم الهيدروجيني (Auto Ionization of Water and pH)

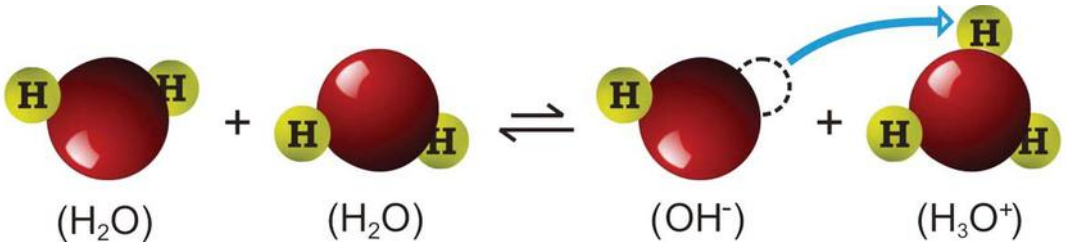
● التأين الذاتي للماء

أظهرت التجارب بأن الماء النقي موصل ضعيف جداً للتيار الكهربائي؛ ما يدل على وجود عدد قليل جداً من الأيونات فيه، فما مصدر تلك الأيونات؟

تقوم بعض جزيئات الماء بمنح بروتونات، تستقبلها جزيئات ماء أخرى، وتسمى هذه الظاهرة التأين الذاتي للماء.

$$H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons OH^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

ويوضح الشكل (3-3) ظاهرة التأين الذاتي للماء:



شكل (3-3): ظاهرة التأين الذاتي للماء

بما أن التفاعل في حالة اتزان كيميائي فإن له ثابت اتزان K_c على النحو الآتي:

$$\frac{[OH^-][H_3O^+]}{^2[H_2O]} = K_c$$

أي أن $[OH^-][H_3O^+] = {}^2[H_2O] \times K_c$ {بما أن تركيز الماء ثابت فإن $^2[H_2O]$ ثابت}

$K_w = K_c \times {}^2[H_2O] = [OH^-][H_3O^+] = 1 \times 10^{-14}$ عند درجة حرارة 25 $^oس$.

تستخدم هذه العلاقة في إيجاد تركيز أيونات H_3O^+ و OH^- في المحاليل المائية كما في الأمثلة الآتية:

مثال (2): احسب تركيز أيونات كل من $[OH^-]$ و $[H_3O^+]$ في كل مما يأتي:

1. الماء المقطر.
2. محلول حمض الهيدروكلوريك HCl (0.5 مول/لتر).

الحل:

1. بما أن $K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$

في الماء المقطر $[H_3O^+] = [OH^-]$

إذن $[OH^-] = [H_3O^+] = \sqrt{1 \times 10^{-14}} = 1 \times 10^{-7}$ مول/ لتر.

2. حمض الهيدروكلوريك: تركيز أيونات $[H_3O^+]$ القادم من الماء $= 1 \times 10^{-7}$ مول/ لتر، وهو مقدار ضئيل جداً يمكن تجاهله.

أما تركيز أيونات $[H_3O^+]$ القادمة من الحمض = 0.5 مول/ لتر؛ لأن الحمض قوي ويتأين كلياً.

$$HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

التركيز قبل التأين	صفر	صفر	0.5 مول/لتر
التركيز بعد التأين	0.5 مول/لتر	0.5 مول/لتر	صفر

من المعادلة السابقة يتضح أن تركيز أيونات H_3O^+ = 0.5 مول/ لتر.

ولحساب تركيز أيونات OH^- في المحلول المائي تجد أن:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14} \times 1}{0.5} = 2\times10^{-14} \text{ مول/ لتر.}$$

مثال (3): احسب $[H_3O^+]$ في المحلول المائي الناتج من إذابة 0.855 غم من هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$ الذي يتفكك كلياً في 500 مل من الماء، علماً أن الكتلة المولية لهيدروكسيد الباريوم =171 غم/مول.

الحل:

$$\text{عدد مولات هيدروكسيد الباريوم} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الكتلة المولية}} = \frac{0.855}{171} = 0.005 \text{ مول.}$$

$$\text{تركيز هيدروكسيد الباريوم} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{حجم المحلول باللتر}} = \frac{0.005}{0.5} = 0.01 \text{ مول/لتر.}$$

وبما أن هيدروكسيد الباريوم من القواعد القوية التي تتأين كلياً حسب المعادلة الآتية:

$$Ba(OH)_{2(s)} \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

التركيز قبل التأين	صفر	صفر	0.01 مول / لتر
التركيز بعد التأين	صفر	0.01 مول / لتر	2×0.01 مول / لتر

وعليه يكون تركيز أيونات OH^- = 0.02 مول / لتر

$$\text{تركيز أيونات } H_3O^+ = \frac{10^{-14}\times1}{0.02} = 5\times10^{-13} \text{ مول / لتر.}$$

تمرين (8): يستخدم حمض الكبريتيك H_2SO_4 كمحلول كهرلي في بطاريات السيارات (المركم الرصاصي)، احسب تركيز أيونات H_3O^+ في المحلول المائي للحمض عند تأينه في الماء بشكل تام، إذا أذيب 5×10^{-3} مول منه في لتر من الماء.

ويبيّن الجدول (3-1) بعض الحموض القويّة وبعض القواعد القويّة.

بعض الحموض والقواعد القويّة الشائعة	
الحمض القوي	القاعدة القوية
$HClO_4$	LiOH
H_2SO_4	NaOH
HI	KOH
HCl	$Sr(OH)_2$
HNO_3	$Ba(OH)_2$

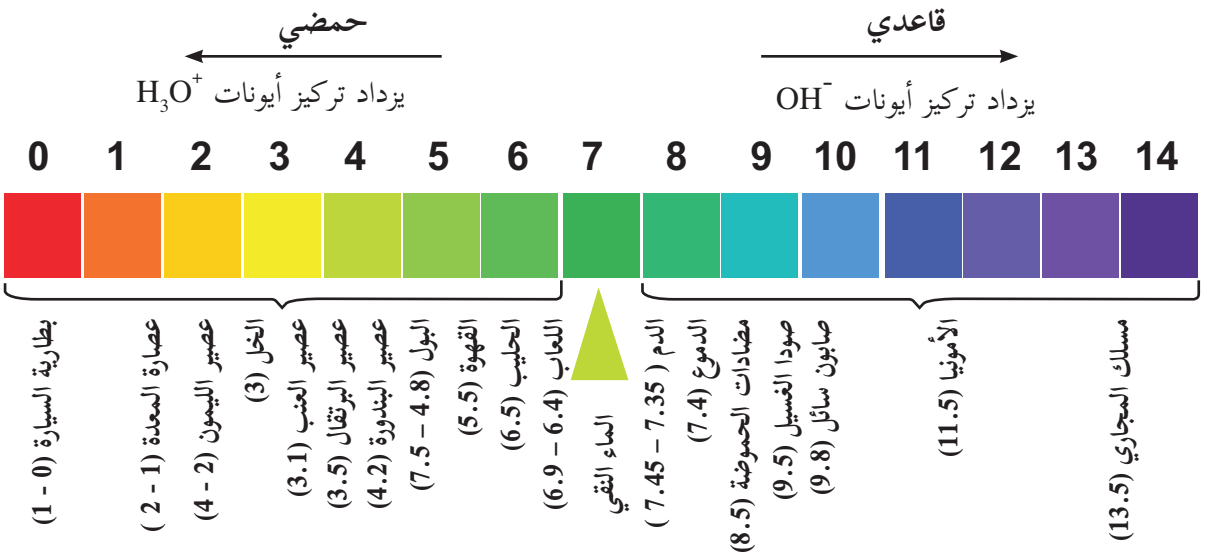
الجدول (3-1): بعض الحموض القويّة وبعض القواعد القويّة

● الرقم الهيدروجيني pH

يعرف **الرقم الهيدروجيني** pH بأنه **سالب لوغاريتم تركيز أيون الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ في المحاليل المائية.**

أي أن: pH = - لو$[H_3O^+]$، وهو مقياس لتحديد تركيز أيونات H_3O^+ في المحلول المائي.

ويُظهر الشكل (3-4) تدريج الرقم الهيدروجيني من صفر إلى 14 لبعض المحاليل المائية عند درجة 25 °س.



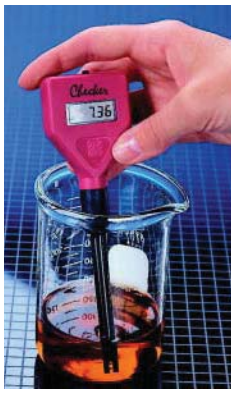
شكل (3-4): الرقم الهيدروجيني pH لبعض المحاليل المائية (ليس للحفظ)

نشاط (3-2) **الرقم الهيدروجيني لبعض المواد في المنزل.**

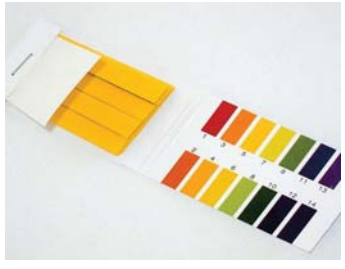
اعتماداً على الشكل (3-4) أجب عما يأتي:

1. ما الرقم الهيدروجيني لكل من عصير البندورة وعصير العنب؟ أيهما فيه تركيز أيونات H_3O^+ أعلى؟
2. ما الرقم الهيدروجيني لكل من الصابون السائل والأمونيا؟
3. كيف يتغير الرقم الهيدروجيني مع زيادة تركيز أيونات H_3O^+؟
4. كيف يتغير الرقم الهيدروجيني مع زيادة تركيز أيونات OH^-؟

ولقياس الرقم الهيدروجيني pH يستخدم عادة جهاز مقياس الرقم الهيدروجيني (pH meter) حيث يعطي قيماً دقيقة، ويمكن استخدام الكاشف العالمي Universal indicator وهو خليط من مجموعة من الكواشف لتقدير قيم الرقم الهيدروجيني.



مقياس الرقم الهيدروجيني pH


ألوان الكاشف العالمي

ولتتعرف كيفية حساب الرقم الهيدروجيني، قم بدراسة الأمثلة الآتية:

مثال (4): احسب الرقم الهيدروجيني pH في كل مما يأتي:

1. الماء المقطر.
2. محلول حمض النيتريك HNO_3 تركيزه 2×10^{-3} مول/لتر.

الحل: 1. عرفت سابقاً أن $[OH^-] = [H_3O^+] = 1\times10^{-7}$ مول/لتر في الماء المقطر.

$pH = - \text{لو } [H_3O^+] = - \text{لو}(1\times10^{-7}) = 7$

2. حمض النيتريك من الحموض القوية التي تتأين كلياً في الماء حسب التفاعل الآتي:

$$HNO_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3O^+_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)}$$

التركيز قبل التأين	2×10^{-3} مول/لتر	صفر	صفر
التركيز بعد التأين	صفر	2×10^{-3} مول/لتر	2×10^{-3} مول/لتر

إذا كان $[H_3O^+] = أ \times 10^{-ن}$ فإن $pH = ن - \text{لو } أ$

$[H_3O^+] = 2\times10^{-3}$ مول/لتر

$pH = - \text{لو } (2\times10^{-3})$ لو $2 = 0.3$

$pH = 3 - \text{لو } 2 = 3 - 0.3 = 2.7$

مثال (5): جد تركيز أيونات H_3O^+ في عينة من عصير التفاح الرقم الهيدروجيني لها ($pH = 4.6$).

الحل:

$pH = - \text{لو } [H_3O^+]$ وهذا يعني أن $[H_3O^+] = 10^{-pH}$

$= 10^{-4.6} = 10^{0.4+} \times 10^{-5}$ مول/لتر

$= 2.5\times10^{-5}$ مول/لتر (العدد الذي يقابل اللوغاريتم 0.4 هو 2.5)

تمرين (9):

1. إذا كان تركيز أيونات الهيدروكسيد (OH^-) في القهوة يساوي 1×10^{-9} مول/لتر، جد قيمة pH لمحلول القهوة، وهل القهوة حمضية أم قاعدية؟
2. محلول ناتج عن إذابة 5×10^{-3} مول من حمض البيركلوريك $HClO_4$ في لتر من الماء، جد قيمة pH في المحلول المائي الناتج. علماً أن (لو 5 = 0.7)
3. وجد أن الرقم الهيدروجيني لعينة من دم إنسان يساوي 7.4، احسب تركيز أيونات $[OH^-]$ ، $[H_3O^+]$ في الدم.
4. عينة من مضاد الحموضة تستخدم لعلاج قرحة المعدة لها $pH = 10$ ، احسب قيمة $[H_3O^+]$ فيها.

مشروع (ملف الإنجاز):

بالرجوع إلى مصادر التعلم والشبكة العنكبوتية، ادرس أنواع المنظفات المستخدمة في المنزل (منظف الزجاج، ومسلك المجاري، ومبيض الغسيل) وتعرّف على التركيب الكيميائي للمادة الفعالة في كل منها، ومدى مطابقتها لمعايير الجودة العالمية، وقم بزيارة أحد مصانع المنظفات، واكتب تقريراً عن المنظفات الكيميائية.

4-3 الاتزان في محاليل الحموض والقواعد الضعيفة

أولاً: الاتزان في محاليل الحموض الضعيفة:

عرفت سابقاً أن الحموض القوية تتأين في الماء كلياً، وعليه يكون تركيز أيونات $[H_3O^+]$ مساوياً تقريباً لتركيز الحمض الأصلي أحادي البروتون، مثل حمض HNO_3، وحمض $HClO_4$ ، أما الحموض الضعيفة مثل HF، HCN فإن تركيز أيونات $[H_3O^+]$ يقل كثيراً عن تركيز الحمض الأصلي قبل التأين. حيث يتأين الحمض الضعيف HA حسب المعادلة: $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$

وفيه يكون $[HA] >> [A^-] = [H_3O^+]$ ، وثابت التأين للحمض $\frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = K_a$

وتعدّ قيم K_a للحموض الضعيفة مقياساً لقوتها في المحلول المائي، حيث تزداد قوة الحمض بازدياد قيمة K_a وازدياد تركيز أيونات H_3O^+ في المحلول المائي. ويبين الجدول (3-2) قيم ثابت التأين لبعض الحموض الضعيفة أحادية البروتون، ومعادلات تأينها في الماء.

اسم الحمض	الصيغة الكيميائية	معادلة التأين	K_a
حمض الهيدروفلوريك	HF	$HF_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$	6.8×10^{-4}
حمض النيتروز	HNO_2	$HNO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + NO_2^-{}_{(aq)}$	5.6×10^{-4}
حمض الميثانويك	HCOOH	$HCOOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)}$	1.8×10^{-4}
حمض البنزويك	C_6H_5COOH	$C_6H_5COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + C_6H_5COO^-_{(aq)}$	6.3×10^{-5}
حمض الإيثانويك	CH_3COOH	$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$	1.8×10^{-5}
حمض الهيبوكلوروز	HClO	$HClO_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + ClO^-_{(aq)}$	2.9×10^{-8}
حمض الهيدروسيانيك	HCN	$HCN_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + CN^-_{(aq)}$	4.2×10^{-10}

جدول (3-2): قيم ثابت التأين لبعض الحموض الضعيفة عند درجة حرارة 25 °س (قيم K_a ليست للحفظ)

نشاط (3-3): الحموض الضعيفة

ادرس الجدول (3-2)، وأجب عن الأسئلة الآتية:

1. أي الحموض هو الأقوى؟ أي الحموض هو الأضعف؟
2. ما صيغة القاعدة الملازمة للحمض الأقوى؟ ما صيغة القاعدة الملازمة للحمض الأضعف؟
3. أي الحموض فيه $[H_3O^+]$ هو الأعلى عند استخدام محاليل متساوية في التركيز؟
4. أي الحموض فيه الرقم الهيدروجيني pH هو الأعلى عند استخدام محاليل متساوية في التركيز؟ فسّر إجابتك.
5. اكتب الأزواج المتلازمة من الحمض والقاعدة في معادلة تأين حمض الهيبوكلوروز في الماء.

يكون الحمض الملازم لقاعدة قوية، حمضاً ضعيفاً، وتكون القاعدة الملازمة لحمض قوي، قاعدة ضعيفة.

مثال (6): أيهما أقوى كقاعدة الأيون CH_3COO^- أم الأيون ClO^-؟

الحل: بما أن الأيون CH_3COO^- ملازماً للحمض CH_3COOH، والأيون ClO^- ملازماً للحمض $HClO$، ومن قيم ثابت التأين للحموض تلاحظ أن الحمض CH_3COOH أقوى من الحمض $HClO$، فتكون القاعدة الملازمة CH_3COO^- أضعف من القاعدة ClO^-.

وتنحاز حالة الاتزان في التفاعلات الكيميائية بين الحموض والقواعد، نحو الطرف الذي تكون فيه الحموض والقواعد الضعيفة.

مثال (7): حدّد الاتجاه الذي ينحاز إليه الاتزان في التفاعل الآتي:

$$HNO_{2(aq)} + ClO^-_{(aq)} \rightleftharpoons HClO_{(aq)} + NO_2^-{}_{(aq)}$$

الحل: عند مقارنة قوة الحمضين ($HClO$ ، HNO_2) تجد أن الحمض HNO_2 أقوى من الحمض $HClO$، وهذا يشجع انحياز حالة الاتزان نحو المواد الناتجة (أي نحو الحمض الأضعف)، وإذا قارنت قوة القواعد الملازمة للحموض، ستجد أن ClO^- أقوى من NO_2^-، وهذا يشجع انحياز التفاعل نحو المواد الناتجة أيضاً.

تمرين (10):

قرّر أي الاتجاهات ينحاز إليها الاتزان في التفاعلات الآتية اعتماداً على قيم K_a في الجدول (4-2).

$$HCOOH_{(aq)} + ClO^-_{(aq)} \rightleftharpoons HClO_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)}$$

$$HCN_{(aq)} + F^-_{(aq)} \rightleftharpoons HF_{(aq)} + CN^-_{(aq)}$$

● الحسابات المتعلقة بثابت التأين للحموض الضعيفة K_a

يوضّح المثالان الآتيان الحسابات المتعلقة بثابت التأين للحموض الضعيفة:

مثال (8):

احسب الرقم الهيدروجيني pH في محلول حمض الهيدروفلوريك HF تركيزه (0.3 مول/لتر) إذا علمت أن K_a للحمض = 6.8×10^{-4}، ثم احسب النسبة المئوية لتأين الحمض.

الحل: يتأين حمض الهيدروفلويك حسب المعادلة الآتية:

$$HF_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$$

التركيز الابتدائي	صفر	صفر	0.3 مول/لتر
التغير في التركيز	+س	+س	-س
التركيز عند الاتزان	س	س	0.3 – س

من المعادلة $K_a = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]}$

$$6.8 \times 10^{-4} = \frac{\text{س} \times \text{س}}{0.3 - \text{س}}$$

يمكن تجاهل قيمة س في المقام؛ لأنها قيمة صغيرة بسبب ضعف الحمض

أي أن $6.8 \times 10^{-4} = \frac{\text{س}^2}{0.3}$

وعندها $\text{س}^2 = 6.8 \times 10^{-4} \times 0.3 = 2.04 \times 10^{-4}$ ومنها

$\text{س} = 1.43 \times 10^{-2}$ مول/لتر

$[F^-] = [H_3O^+] = \text{س} = 1.43 \times 10^{-2}$ مول/لتر

$pH = -\text{لو}[H_3O^+] = -\text{لو}\ 1.43 \times 10^{-2}$

$pH = 2 - \text{لو}\ 1.43 = 2 - 0.15 = 1.85$ (لو 1.43 = 0.15)

النسبة المئوية للتأين = $\frac{\text{الكمّية المتأينة (س)}}{\text{الكمّية الأصلية}} \times 100\ \%$

$$= \frac{1.43 \times 10^{-2}}{0.3} \times 100\ \% = 4.76\ \%$$

يتم تجاهل قيمة س في المقام عندما يكون:

$$\frac{\text{التركيز الابتدائي للحمض}}{K_a} > 400$$

مثال (9): احسب قيمة K_a لمحلول الحمض الضعيف الإفتراضي HX، تركيزه يساوي 0.01 مول/ لتر، والرقم الهيدروجيني pH = 4.

الحل: pH = 4 أي أن $[H_3O^+] = 1\times10^{-4}$ مول/ لتر.

$$HX_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + X^-_{(aq)}$$

التركيز الابتدائي	صفر	صفر	0.01 مول/لتر
التغير في التركيز	+س	+س	-س
التركيز عند الاتزان	س	س	0.01 - س (س قيمة صغيرة يمكن تجاهلها)
	1×10^{-4} مول/لتر	1×10^{-4} مول/لتر	0.01 مول/لتر

$$K_a = \frac{[H_3O^+][X^-]}{[HX]} = \frac{(1\times10^{-4})^2}{0.01} = 1\times10^{-6}$$

تمرين (11):

محلول مائي لحمض إفتراضي HB تركيزه (0.2 مول/ لتر)، ودرجة تأينه في الماء تساوي 4 %، احسب قيمة الرقم الهيدروجيني pH له، ثم احسب قيمة K_a لهذا الحمض.

ثانياً: الاتزان في محاليل القواعد الضعيفة:

تتأين القواعد الضعيفة في الماء جزئياً، ويمكن تمثيل التفاعل العام لتأينها بالمعادلة الآتية:

$$B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons BH^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

قاعدة (1) حمض (2) حمض (1) قاعدة (2)

ويكون ثابت التأين للقاعدة K_b على النحو الآتي:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

ويضم جدول (3-3) عدداً من القواعد الضعيفة، وثابت التأين لكل منها.

القاعدة	الصيغة	معادلة التأين	K_b
ميثيل أمين	CH_3NH_2	$CH_3NH_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3NH_3^+{}_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$	5×10^{-4}
الأمونيا	NH_3	$NH_{3(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_4^+{}_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$	1.8×10^{-5}
هيدرازين	N_2H_4	$N_2H_{4(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons N_2H_5^+{}_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$	1.3×10^{-6}
هيدروكسيل أمين	NH_2OH	$NH_2OH_{(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_3OH^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$	8.7×10^{-9}
بيريدين	C_5H_5N	$C_5H_5N_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons C_5H_5NH^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$	1.4×10^{-9}
أنيلين	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5NH_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+{}_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$	3.8×10^{-10}

جدول (3-3): قيم ثابت التأين لبعض القواعد الضعيفة K_b عند درجة حرارة 25 °س (قيم K_b ليست للحفظ)

● الحسابات المتعلقة بثابت الاتزان للقواعد الضعيفة K_b

لتتعرف الحسابات المتعلقة بثابت الاتزان للقواعد الضعيفة، ادرس المثال الآتي:

مثال (10) احسب قيمة pH في محلول البيريدين C_5H_5N، تركيزه يساوي 0.01 مول/ لتر علماً أن ثابت التأين للبيريدين يساوي 1.4×10^{-9}.

الحل:

$$C_5H_5N_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons C_5H_5NH^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

	C_5H_5N	$C_5H_5NH^+$	OH^-
التركيز الابتدائي	0.01 مول/لتر	صفر	صفر
التغير في التركيز	-س	+س	+س
التركيز عند الاتزان	0.01 - س	س	س

س قيمة صغيرة يمكن تجاهلها

$$\frac{[C_5H_5NH^+][OH^-]}{[C_5H_5N]} = K_b$$

$$1.4 \times 10^{-9} = \frac{\text{س} \times \text{س}}{0.01 - \text{س}} = \frac{\text{س}^2}{0.01}$$

$$\text{س}^2 = 1.4 \times 10^{-9} \times 0.01 = 14 \times 10^{-12}$$

$$\text{س} = \sqrt{14 \times 10^{-12}} = 3.74 \times 10^{-6} \text{ مول/لتر.}$$

$[OH^-] = [C_5H_5NH^+] = 3.74 \times 10^{-6}$ مول/لتر.

$[H_3O^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{3.74 \times 10^{-6}} = 2.67 \times 10^{-9}$ مول/لتر

pH = - لو 2.67×10^{-9} = 9 – لو 2.67 = 9 - 0.43 = 8.57 (لو 2.67 = 0.43)

تمرين (12): احسب قيمة ثابت التأين للقاعدة الضعيفة B عندما يكون تركيزها يساوي 0.04 مول/ لتر، وقيمة الرقم الهيدروجيني pH = 10.

5-3 الخواص الحمضية والقاعدية لمحاليل الأملاح

● تميّه الأملاح (hydrolysis)

تنتج الأملاح من تفاعلات تتم بين الحموض والقواعد، كما في التفاعلات الآتية:

$$KOH_{(aq)} + HCl_{(aq)} \longrightarrow KCl_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

$$NaOH_{(aq)} + HCN_{(aq)} \longrightarrow NaCN_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

$$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \longrightarrow NH_4Cl_{(s)}$$

ولتتعرف سلوك الأملاح الحمضي والقاعدي قم بتنفيذ نشاط (3-4).

نشاط (3-4) السلوك الحمضي والقاعدي للأملاح



المواد والأدوات: نترات الصوديوم $NaNO_3$، وإيثانوات الصوديوم CH_3COONa، وكلوريد الأمونيوم NH_4Cl، ومقياس الرقم الهيدروجيني pH، وكؤوس سعة 50 مل، وماء مقطر.



خطوات العمل:

1. أذب 2 غم من كل من الأملاح السابقة في 20 مل من الماء المقطر.
2. استخدم مقياس الرقم الهيدروجيني pH لتحديد الرقم الهيدروجيني لكل محلول.
3. أكمل الجدول الآتي:

الملح	المصدر الحمضي	المصدر القاعدي	pH	طبيعة المحلول
$NaNO_3$	HNO_3			
CH_3COONa		NaOH	أكبر من 7	
NH_4Cl				حمضي

وعليه تصنف الأملاح حسب سلوكها الحمضي والقاعدي إلى أملاح متعادلة، أو حمضية، أو قاعدية. فملح سيانيد الصوديوم NaCN يُعدّ ملحاً قاعدياً؛ لأنه يتأين في الماء، وينتج أيونات $Na^+_{(aq)}$، وأيونات $CN^-_{(aq)}$، فأيون $Na^+_{(aq)}$ (لا يتميّه)؛ لأنه ملازم للقاعدة القوية NaOH، وبذلك يكون حمضاً ضعيفاً. أما أيون $CN^-_{(aq)}$، فيتفاعل مع الماء (يتميّه)؛ لأنه ملازم للحمض الضعيف HCN.

$$NaCN_{(s)} \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + CN^-_{(aq)}$$

$$Na^+_{(aq)} + H_2O \longrightarrow \text{لا تفاعل}$$

$$CN^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HCN_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

تبيّن لك من المعادلات السابقة تكوّن أيونات OH^- فيزداد تركيزها في المحلول، ويكون تأثير الملح في الماء قاعدياً ($pH > 7$). وتستنتج أن: الملح NaCN المشتق من قاعدة قوية ومن حمض ضعيف له تأثير قاعدي في المحاليل المائية.

تميّه الأملاح: قدرة بعض أيونات الأملاح على التفاعل مع الماء وإنتاج أيونات H_3O^+ أو OH^- أو كليهما.

تمرين (13):

1. فسّر السلوك الحمضي لمحلول ملح NH_4NO_3، وضّح ذلك بالمعادلات.
2. رتّب المحاليل المائية للمواد الآتية المتساوية في التركيز حسب تزايد رقمها الهيدروجيني pH

$$KCN \text{ ، } NaCl \text{ ، } HNO_3 \text{ ، } NH_4Cl \text{ ، } NaOH$$

6-3 الأيون المشترك والمحلول المنظّم

● الأيون المشترك (Common Ion)

تعلّمت سابقاً أن الحمض الضعيف يتأين جزئياً في الماء، وتحدث حالة اتزان كما في المعادلة الآتية:

$$HNO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + NO_2^-{}_{(aq)}$$

فإذا أذيب في محلول الحمض السابق أحد أملاحه مثل $NaNO_2$، ماذا يحدث لحالة الاتزان؟ هل تتغير قيمة pH في المحلول؟

عند إذابة ملح $NaNO_2$ في محلول الحمض السابق، فإنه يتأين تأيناً تاماً إلى أيونات Na^+ وأيونات NO_2^-.

$$NaNO_{2(s)} \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + NO_2^-{}_{(aq)}$$

إذا تمعنت معادلة تأين كل من الحمض والملح، ستجد أن أيون NO_2^- قد نتج من مصدرين أحدهما الملح والآخر هو الحمض، فهو مشترك بينهما وسمّي الأيون المشترك.

وحسب قاعدة لوتشاتيلييه، فإن إذابة الملح $NaNO_2$ في محلول الحمض الضعيف HNO_2 تزيد من تركيز الأيون المشترك NO_2^- ؛ ما يؤدي إلى انحياز التفاعل نحو المواد المتفاعلة، وبذلك يقل تركيز أيونات الهيدرونيوم H_3O^+، فتزداد قيمة pH في المحلول الناتج.

قاعدة لوتشاتيلييه: إذا تعرض نظام متزن إلى مؤثر خارجي أحدث فيه اضطراباً، فإن النظام يعدّل من حالته إلى أن يصل إلى حالة اتزان جديدة للتخفيف من أثر ذلك المؤثر.

تمرين (14): ما أثر إذابة ملح كلوريد الأمونيوم NH_4Cl في محلول القاعدة الضعيفة NH_3 على قيمة الرقم الهيدروجيني pH للمحلول؟ فسّر إجابتك.

الآن كيف يمكنك حساب قيمة pH رياضياً لمحلول حمضي أو قاعدي بعد إضافة الملح؟

بما أن الحمض HNO_2 يتأين جزئياً والملح $NaNO_2$ يتأين كلياً، فإن تركيز أيون NO_2^- القادم من الحمض يكون ضئيلاً يمكن تجاهله ويمكن اعتبار الملح المصدر الرئيس لأيونات NO_2^-.

وعليه فإن $K_a = \frac{[NO_2^-][H_3O^+]}{[HNO_2]}$ ، ومنه :

$$[H_3O^+] = \frac{[HNO_2]K_a}{[NO_2^-]} \quad \text{أي أن} \quad [H_3O^+] = \frac{[\text{الحمض}]K_a}{[\text{الأيون المشترك}]}$$

تأمل المثالين الآتيين:

مثال (11): لديك محلول حمض HF تركيزه (0.4 مول/لتر)، إذا علمت أن K_a له تساوي 6.8×10^{-4}، جد:

1- الرقم الهيدروجيني pH للمحلول.

2- التغير الحاصل في قيمة pH إذا أذيب في 1 لتر من محلول الحمض السابق 0.2 مول من ملح KF.

الحل:

$$HF_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$$

التركيز الابتدائي	صفر	صفر	0.4 مول/لتر
التغير في التركيز	+س	+س	-س
التركيز عند الاتزان	س	س	0.4 – س

س قيمة صغيرة يمكن تجاهلها

$$\frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]} = K_a$$

$$\frac{\text{س} \times \text{س}}{0.4 - \text{س}} = 6.8\times10^{-4}$$

$$\text{س}^2 = 2.72\times10^{-4}$$

$$[H_3O^+] = \text{س} = 1.65\times10^{-2}$$

$$PH = 2 - \text{لو } 1.65 = 2 - 0.22 = 1.78 \quad (\text{لو } 1.65 = 0.22)$$

تركيز الملح المضاف = $\frac{\text{عدد مولات الملح}}{\text{الحجم (اللتر)}} = \frac{0.2}{1} = 0.2$ مول/ لتر.

بعد إضافة الملح إلى المحلول الحمضي نستخدم المعادلة العامة التي اشتقت سابقاً:

$$[H_3O^+] = \frac{[HF]\,K_a}{[F^-]} = \frac{(0.4)\times 6.8\times 10^{-4}}{(0.2)} = 1.36\times 10^{-3}$$ مول/ لتر

pH = 3 – لو 1.36

= 3 – 0.13 = 2.87 (لو 1.36 = 0.13)

التغير في قيمة pH = pH بعد إضافة الملح – pH قبل إضافة الملح

= 2.87 – 1.78 = 1.09

تستنتج أن قيمة الرقم الهيدروجيني قد ازدادت بسبب إضافة الملح (الأيون المشترك) إلى محلول الحمض.

مثال (12): احسب الرقم الهيدروجيني pH لمحلول مكون من الحمض الضعيف HA (0.2 مول/لتر) والملح NaA (0.1 مول/ لتر) علماً أن (Ka للحمض= 4×10^{-4})

الحل:

$$HA_{(aq)} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$$
(0.2 مول/ لتر)

$$NaA_{(S)} \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$$
(0.1 مول/ لتر)

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$ ومنه:

$$[H_3O^+] = \frac{[HA]\,K_a}{[A^-]}$$

$$[H_3O^+] = \frac{(0.2)\times 4\times 10^{-4}}{(0.1)} = 8\times 10^{-4}$$ مول/ لتر

pH = - لو 8×10^{-4} = 4 - لو 8 (لو 8 = 0.9)

pH = 4 - 0.9 = 3.1

تمرين (15): محلول مكون من القاعدة الضعيفة CH_3NH_2 ($K_b = 5\times 10^{-4}$) بتركيز 0.4 مول/لتر، أضيف إلى 1 لتر من المحلول 0.4 مول من الملح CH_3NH_3Br، أجب عن الأسئلة الآتية:

1. ما الأيون المشترك؟
2. احسب قيمة pH قبل إضافة الملح.
3. احسب قيمة pH بعد إضافة الملح.
4. فسر اختلاف القيمتين.

● المحلول المنظّم Buffer solution

تتراوح قيمة الرقم الهيدروجيني في الدم بين (7.35 – 7.45)، ويقوم عدد من الأنظمة بضبط pH في الدم، أهمها حمض الكربونيك مع أيون الكربونات الهيدروجينية التي تسلك كقاعدة (H_2CO_3 / HCO_3^-)، وبقاء الرقم الهيدروجيني في الدم في الحدود السليمة يسمح للخلايا والأعضاء بالقيام بوظائفها على أكمل وجه، ويؤدي نقصانه عن 7 أو زيادته عن 7.8 إلى حدوث اضطرابات قد تؤدي إلى الوفاة.

كما يؤدي ثبات قيمة pH في التربة إلى توفير الأملاح المناسبة لنمو النباتات، كذلك يتطلب إتمام عملية الطلاء الكهربائي بقاء الرقم الهيدروجيني ثابتاً خلال العملية.

وتسمى المحاليل التي تقاوم التغير الكبير في الرقم الهيدروجيني عند إضافة كميات قليلة من الحمض القوي أو القاعدة القوية إليها بالمحاليل المنظّمة.

يتكون المحلول المنظّم من حمض ضعيف وأحد أملاحه، مثل (HF، NaF) أو من قاعدة ضعيفة وأحد أملاحها، مثل (NH_3، NH_4Cl)، ويفضل أن تكون بتراكيز متقاربة أو متساوية.

تمرين (16): أي الأزواج الآتية من المحاليل تصلح كمحلول منظم؟

N_2H_5Cl /N_2H_4 ، $NaHCO_3$ / H_2CO_3 ، NaCl / HCl ، KCN / HCN

ولفهم الدور الذي يلعبه المحلول المنظم في إبقاء الرقم الهيدروجيني ثابتاً تقريباً، تأمل المثال الآتي:

مثال (13): محلول منظم يتكون من 0.1 مول/لتر من حمض الميثانويك HCOOH ($K_a = 1.8\times10^{-4}$) و 0.1 مول /لتر من ملح ميثانوات الصوديوم HCOONa ، جد pH للمحلول المنظّم .

الحل:

$$HCOOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)}$$

$$HCOONa_{(s)} \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)}$$

$$[H_3O^+] = \frac{[HCOOH]\ K_a}{[HCOO^-]}$$

$$[H_3O^+] = \frac{(0.1)\times 1.8\times10^{-4}}{(0.1)} = 1.8\times10^{-4}$$ مول/لتر

ومنها pH = 4 – لو 1.8 = 3.74.

والآن ماذا يحصل لقيمة الرقم الهيدروجيني للمحلول المنظّم في الحالات الآتية؟

1. إضافة 0.01 مول من حمض قوي (HCl) إلى 1 لتر من المحلول المنظّم السابق (أهمل الزيادة في الحجم).
2. إضافة 0.01 مول من قاعدة قوية (KOH) إلى 1 لتر من المحلول المنظّم السابق (أهمل الزيادة في الحجم).

1. عند إضافة الحمض القوي HCl إلى المحلول المنظّم السابق، يزداد تركيز أيونات H_3O^+ في المحلول، وحسب قاعدة لوتشاتيلييه ينحاز التفاعل نحو المواد المتفاعلة، بتنشيط التفاعل العكسي في النظام المتزن، وعليه:

$$HCOOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)}$$

$$HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

فإن تركيز [HCOOH] يزداد بمقدار 0.01 ليصبح 0.1 + 0.01 = 0.11 مول/ لتر.

أما تركيز [$HCOO^-$] فيقل بمقدار 0.01 ليصبح 0.1 - 0.01 = 0.09 مول/ لتر.

ويحسب [H_3O^+] كالآتي:

$$[H_3O^+] = \frac{[HCOOH]\ K_a}{[HCOO^-]}$$

$$= \frac{0.11 \times 10^{-4} \times 1.8}{0.09} = 2.2 \times 10^{-4}$$ مول/لتر.

pH = 4 - لو 2.2 = 3.65

التغير في pH بعد إضافة حمض HCl القوي = 3.65 - 3.74 = - 0.09

أي أن المحلول المنظّم قاوم التغير في الرقم الهيدروجيني بعد إضافة الحمض القوي، وقيمة الرقم الهيدروجيني قلت بمقدار 0.09 فقط (مقدار طفيف).

2. عند إضافة القاعدة القوية KOH إلى المحلول المنظّم السابق فإن تركيز أيونات OH^- في المحلول يزداد؛ ما يؤدي إلى استهلاك أيونات H_3O^+ ، و حسب قاعدة لوتشاتلييه ينحاز التفاعل نحو المواد الناتجة لتعويض النقص الحاصل في أيونات الهيدرونيوم، وعليه يقل تركيز HCOOH بمقدار 0.01 ، فيصبح 0.09 مول/ لتر، أما تركيز $HCOO^-$ فيزداد بمقدار 0.01 ، ويصبح 0.11 مول/ لتر.

ويحسب [H_3O^+] كالآتي:

$$[H_3O^+] = \frac{[HCOOH]\ K_a}{[HCOO^-]} = \frac{0.09 \times 10^{-4} \times 1.8}{0.11}$$ $= 1.47 \times 10^{-4}$ مول/لتر.

ويكون pH = 4 - لو 1.47 = 3.83

التغير في pH بعد إضافة القاعدة القوية = 3.83 - 3.74 = 0.09

يلاحظ أن قيمة الرقم الهيدروجيني قد ازدادت بمقدار 0.09 وهذا مقدار طفيف أيضاً.

تمرين (17): محلول منظم حجمه 1 لتر يتكون من الأمونيا NH_3 بتركيز 0.2 مول/ لتر وملح NH_4Cl بتركيز 0.3 مول/ لتر، إذا علمت أن $K_b(NH_3) = 1.8 \times 10^{-5}$ أجب عما يأتي:

1. ما الأيون المشترك؟
2. احسب الرقم الهيدروجيني للمحلول المنظّم.
3. احسب الرقم الهيدروجيني للمحلول المنظّم عند إضافة 2 غم من هيدروكسيد الصوديوم NaOH للمحلول المنظّم مع إهمال التغير في الحجم.

فكر: كيف يكون التغير في الرقم الهيدروجيني عند إضافة حمض قوي أو قاعدة قوية للماء المقطر؟

7-3 المعايرة بين الحموض والقواعد (Titration)

تعدّ المعايرة من أهم الطرق المستخدمة في التحليل الكيميائي، ويقصد بمعيارة الحموض والقواعد **الإضافة التدريجية لمحلول قاعدة إلى محلول حمضي أو العكس، بهدف تحديد تركيز أحدهما بمعلومية حجم المحلول الآخر وتركيزه.**

وللتعرف إلى عملية المعايرة وكيفية إجرائها بين حمض قوي وقاعدة قوية، قم بتنفيذ نشاط (3-5).

نشاط (3-5): معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية



المواد والأدوات: حمض الهيدروكلوريك HCl (تركيزه 0.1 مول/لتر)، ومحلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH، وسحاحة، ودورق مخروطي حجمه 50مل، وكاشف فينولفثالين، ومخبار مدرج، وحامل سحاحة.

خطوات العمل:

1. املأ السحاحة بمحلول القاعدة NaOH (0.1 مول/لتر).
2. استخدم الماصة لسحب 25 مل من محلول HCl وانقلها إلى الدورق المخروطي.
3. أضف قطرات من كاشف فينولفثالين إلى الدورق.
4. ابدأ بإضافة القاعدة من السحاحة إلى الدورق بفتح صمام التحكم تدريجياً مع التحريك المستمر، حتى يظهر اللون بأقل حجم من محلول القاعدة المضافة.
5. سجّل حجم القاعدة المستخدمة في عملية المعايرة لتستخدمه في حساب تركيز الحمض.
6. كرّر العملية السابقة مرتين للتثبت من الحجم المطلوب.



شكل (3-5): معايرة حمض قوي بقاعدة قوية

والآن أجب عن الأسئلة الآتية:

1. ما اسم النقطة التي يتغير عندها لون الكاشف في الدورق؟
2. ما الرقم الهيدروجيني عند تلك النقطة؟
3. اكتب معادلة كيميائية تمثل التفاعل.

عند إجراء عملية المعايرة بين حمض قوي مثل HCl وقاعدة قوية مثل NaOH فإن أيونات H_3O^+ تتعادل مع أيونات OH^-، ويتكون الماء، ويصبح المحلول متعادلاً عند نقطة التكافؤ، كما في المعادلة الآتية:

$$NaOH_{(aq)} + HCl_{(aq)} \longrightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

نقطة التكافؤ (Equivalent point): النقطة التي يتساوى فيها عدد مولات H_3O^+ من الحمض مع عدد مولات OH^- من القاعدة، ويصحبها قفزة ملحوظة في قيمة الرقم الهيدروجيني، ليصبح pH = 7

نقطة النهاية (End point): النقطة التي يتغير عندها لون الكاشف بشكل دائم، ويقاس عندها حجم المحلول المضاف في عملية المعايرة، وهي تختلف قليلاً عن نقطة التكافؤ.

مثال (14) احسب تركيز حمض HCl إذا لزم منه 40 مل ليتعادل تماماً مع 60 مل من محلول NaOH تركيزه (0.1 مول / لتر).

الحل:

$$HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$[HCl] = [H_3O^+]$$

$$NaOH_{(s)} \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$[NaOH] = [OH^-] = 0.1 \text{ مول /لتر}$$

عند نقطة التكافؤ:

عدد مولات H_3O^+ = عدد مولات OH^-

حجم محلول الحمض باللتر× $[H_3O^+]$ = حجم محلول القاعدة باللتر × $[OH^-]$

$$(0.1) \times (10^{-3} \times 60) = [H_3O^+] \times (10^{-3} \times 40)$$

$$[H_3O^+] = \frac{(0.1) \times (60)}{(40)} = 0.15 \text{ مول/لتر}$$

$$[HCl] = [H_3O^+] = 0.15 \text{ مول/لتر}$$

تمرين (18): احسب تركيز هيدروكسيد السترونشيوم $Sr(OH)_2$، إذا لزم منه 250 مل لمعايرة 400 مل من محلول حمض HNO_3 تركيزه (0.18 مول/لتر).

ولكن كيف تتغير قيمة pH لمحلول حمض HCl إذا أضيف له محلول قاعدي من NaOH تدريجياً؟

للإجابة عن السؤال انظر الشكل (3-5) السابق الذي يمثل دورقاً مخروطياً يحتوي على 25 مل من حمض HCl (تركيزه 0.1 مول/ لتر)، والمطلوب متابعة التغير في قيمة pH في الحالات الآتية:

قبل إضافة القاعدة، بعد إضافة 5 مل، 10 مل، 15 مل، 24مل، 24.95 مل، 25 مل،25.05مل، 30 مل من القاعدة NaOH بتركيز (0.1) مول/لتر.

- قبل إضافة القاعدة يكون المحلول داخل الدورق حمضياً وفيه:

$[H_3O^+] = [HCl] = 0.1$ مول / لتر

ومنها pH = - لو $[H_3O^+]$ = - لو 0.1 = 1

- بعد إضافة 5 مل من القاعدة:

عدد مولات $H_3O^+ = (0.1)(10^{-3}\times 25) = 10^{-3}\times 2.5$ مول

عدد مولات OH^- المضافة = $(0.1)(10^{-3}\times 5) = 10^{-3}\times 0.5$ مول

عدد مولات H_3O^+ المتبقي دون تفاعل = $10^{-3}\times 2.5 - 10^{-3}\times 0.5 = 10^{-3}\times 2$ مول

الحجم الكلي بعد الإضافة = 25+5 = 30 مل = $10^{-3}\times 30$ لتر.

تركيز $H_3O^+ = \frac{10^{-3}\times 2 \text{ مول}}{10^{-3}\times 30 \text{ لتر}} = 0.066$ مول/لتر، ومنها تكون pH = 1.18

وبنفس الطريقة نحسب التغير في قيمة pH، أكمل الجدول (3-4) بالقيم المناسبة:

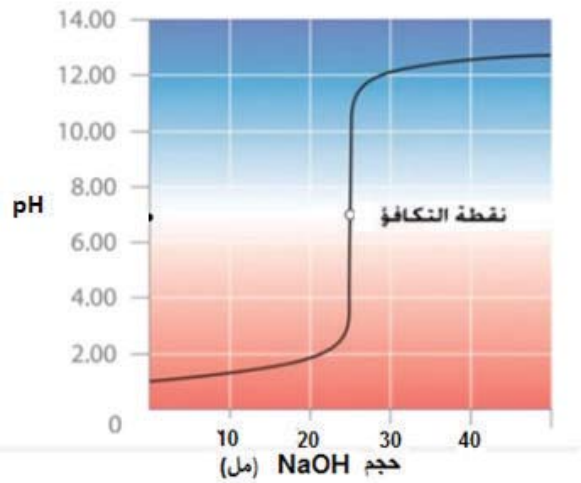
حجم محلول القاعدة المضاف	0	5	10	15	24	24.95	25	25.05	30
pH	1	1.18	1.37	؟؟؟	؟؟؟	4	7	؟؟؟	12

جدول(3-4): تغير قيم pH مع التغير في حجم القاعدة المضافة

والآن لنحاول وضع القيم التي حصلنا عليها من الجدول في رسم بياني يربط الرقم الهيدروجيني pH مع حجم محلول القاعدة المضافة.

لعلك لاحظت من الشكل (3-6) ومن الحسابات أن هناك قفزة مفاجئة في الرقم الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ أي ما بين 3-11 تقريباً.

وفي هذا المدى تتغير ألوان كثير من الكواشف المستخدمة في المعايرة.



شكل (3-6): منحنى المعايرة، حمض قوي مع قاعدة قوية

ولمعرفة الرقم الهيدروجيني في المحاليل الناتجة من إضافة الحموض للقواعد ادرس المثال الآتي:

مثال (15) احسب الرقم الهيدروجيني في المحلول الناتج من إضافة 300 مل من حمض HCl (0.1 مول/ لتر) إلى 200 مل من محلول $Ba(OH)_2$ (0.1 مول / لتر)

الحل:

يتأين حمض HCl كلياً؛ ولأنه أحادي البروتون فإن $[H_3O^+]$ = 0.1 مول/لتر

عند تأين هيدروكسيد الباريوم يتكوّن 2 مول من OH^- لكل مول واحد من $Ba(OH)_2$

$$Ba(OH)_{2(s)} \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

وعليه فإن $[OH^-]$ = 0.1× 2 = 0.2 مول/لتر.

عدد مولات H_3O^+ = التركيز × الحجم

= 0.1×(300×10^{-3}) = 30×10^{-3} مول.

عدد مولات OH^- = 0.2 × (200×10^{-3}) = 40×10^{-3} مول.

نلاحظ أن عدد مولات الهيدروكسيد أكبر منها لأيون الهيدرونيوم؛ وهذا يؤدي إلى تعادل الحمض مع جزء من القاعدة، ويتبقى فائض من أيونات الهيدروكسيد.

عدد مولات (OH^-) الفائض = 40×10^{-3} - 30×10^{-3} = 10 × 10^{-3} = 1 ×10^{-2} مول.

الحجم الكلي = 200 مل + 300 مل = 500 مل = 500 × 10^{-3} = 5×10^{-1} لتر.

$$[OH^-] = \frac{1 \times 10^{-2}}{5 \times 10^{-1}} = 0.02 \text{ مول/لتر}$$

$$[H_3O^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{0.02} = 5 \times 10^{-13} \text{ مول/لتر. ومنها pH} = 13 - \text{لو}5 = 13 - 0.7 = 12.3$$

● الكواشف Indicators

الكواشف: هي حموض أو قواعد عضوية ضعيفة يختلف لونها في الحالة الجزيئية عنه في الحالة المتأينة.

يشار إلى الكاشف الحمضي بالرمز HIn، الذي يتأين في المحاليل المائية كما في التفاعل الآتي:

$$\underset{\text{الحالة الجزيئية}}{HIn_{(aq)}} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + \underset{\text{الحالة المتأينة}}{In^-_{(aq)}}$$

لون (1) لون (2)

ومن الأمثلة على الكواشف فينولفثالين، ويكون لون كاشف فينولفثالين في الحالة غير المتأينة، عديم اللون (لون 1)، ولكنه يظهر باللون الوردي (الزهري)، في الحالة المتأينة (لون 2) كما في شكل (3-7).



شكل (3-7): كاشف فينولفثالين في الحمض والقاعدة

ما مبدأ عمل الكواشف في التمييز بين الحموض والقواعد؟

عند إضافة الكاشف إلى المحلول الحمضي فإن تركيز أيونات H_3O^+ يزداد، وحسب قاعدة لوتشاتلييه ينحاز التفاعل نحو اليسار، وبذلك يظهر اللون (1).

أما عند إضافة الكاشف إلى محلول قاعدي، فيزداد تركيز أيونات الهيدروكسيد OH^- التي تستهلك أيونات H_3O^+ وينحاز التفاعل نحو اليمين، وبذلك يظهر اللون (2).

يوضح الجدول (3-5) أهم الكواشف المستخدمة، ولون كل منها في الوسطين الحمضي والقاعدي.

اسم الكاشف	اللون في الحمض	اللون في القاعدة
فينولفثالين	عديم اللون	زهري
دوار الشمس	أحمر	أزرق
بروموثايمول الأزرق	أصفر	أزرق
الميثيل البرتقالي	أحمر	أصفر

جدول (3-5): أهم الكواشف العضوية وألوانها (للإطلاع)

الكيمياء والتكنولوجيا والمجتمع (للاطلاع)

مضادات الحموضة

ينتج الشخص البالغ يوميا ما يقرب من 2-3 لترات من العصارة المعوية، وهي عصارة حمضية هاضمة، يتم إفرازها من الغشاء المخاطي المبطن للمعدة. تحوي العصارة على تركيز عال من حمض HCl، يصل الرقم الهيدروجيني فيه إلى 1.5، أو بتركيز يقرب من 0.03 مول/ لتر. وهذا التركيز كاف لإذابة قطعة صغيرة من الخارصين Zn.



عند زيادة تركيز أيونات الهيدروجين H^+ في المعدة فإن عضلة المعدة تنكمش، ويحدث ألم أو تورم، يتبعه التهاب ونزف في جدار المعدة.

وأفضل الطرق المستخدمة في تخفيف تركيز أيونات H^+ في المعدة هو إضافة مضادات الحموضة، وهي عبارة عن قواعد ضعيفة لها قابلية للتفاعل مع حمض HCl وتكوين ملح وماء؛ ما يقلل من الإحساس بالحموضة الزائدة، ومن أشهر مضادات الحموضة المستخدمة: هيدروكسيد الألمنيوم، وهيدروكسيد وكربونات الكالسيوم، وهيدروكسيد المغنيسيوم، وكربونات المغنيسيوم، وكربونات الصوديوم الهيدروجينية، التي تفيد في تخفيف حموضة المعدة، والمحافظة على قيمة مناسبة من pH.

وأهم التفاعلات التي تحدث في المعدة بعد إضافة كربونات الصوديوم الهيدروجينية التفاعل الآتي.

$$NaHCO_{3(s)} + HCl_{(aq)} \longrightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}$$

أسئلة الوحدة

السؤال الأول

ضع دائرة حول رمز الإجابة الصحيحة في كل مما يأتي:

1. أي المحاليل المائية للمواد الآتية لا يعد من حموض أو قواعد أرهينيوس؟

أ. HNO_3 ب. HF ج. NH_3 د. LiOH

2. أي المواد الآتية يسلك كحمض وكقاعدة حسب مفهوم برونستد - لوري؟

أ. H_2SO_4 ب. HCO_3^- ج. CO_3^{2-} د. H_2S

3. أي المواد الآتية يسلك كحمض فقط؟

أ. NH_4^+ ب. NH_3 ج. HSO_4^- د. H_2O

4. محلول مكون من القاعدة الضعيفة B (0.4 مول/ لتر) والملح BHCl (0.2 مول/ لتر)، إذا كان الرقم الهيدروجيني للمحلول pH = 9، ما قيمة K_b للقاعدة؟

أ. 5×10^{-6} ب. 1×10^{-5} ج. 4×10^{-9} د. 2×10^{-5}

5. أي المحاليل الآتية المتساوية في التركيز له أقل قيمةpH ؟

أ. NH_4Cl ب. NH_3 ج. HCl د. NaCN

6. ما القاعدة الملازمة للحمض $HC_2O_4^-$؟

أ. $HC_2O_4^{2-}$ ب. $H_2C_2O_4$ ج. $C_2O_4^{2-}$ د. $H_2C_2O_4^-$

7. أي الأملاح الآتية يكوّن محلولاً تأثيره حمضي عند إذابته في الماء؟

أ. KNO_3 ب. NaCN ج. CH_3COOK د. NH_4NO_3

8. ما تركيز أيونات الهيدرونيوم في محلول 0.05 مول/ لتر من $Ba(OH)_2$، علماً بأنه يتفكك كلياً؟

أ. 0.05 ب. 0.01 ج. 1×10^{-1} د. 1×10^{-13}

9. إذا علمت أن $[OH^-] = 1\times10^{-4}$ مول/لتر، ما قيمة pH للمحلول المائي؟

أ. 10 ب. 4 ج. 10^{-4} د. 10^{-10}

السؤال الثاني ما المقصود بكل من المصطلحات الآتية:

حمض أرهينيوس، قاعدة لويس، المحلول المنظّم، تميه الأملاح، المعايرة، نقطة التكافؤ، الكاشف.

السؤال الثالث علّل ما يأتي:

1. ترتفع قيمة الرقم الهيدروجيني عند إذابة ملح KNO_2 في محلول حمض HNO_2.
2. تستخدم الكواشف في التمييز بين الحموض والقواعد.

السؤال الرابع أضيف 100 سم^3 من محلول حمض الكبريتيك H_2SO_4 تركيزه 0.25 مول / لتر، إلى 200 سم^3 من محلول القاعدة القوية هيدروكسيد البوتاسيوم KOH تركيزها 0.25 مول/ لتر، احسب الرقم الهيدروجيني للمحلول الناتج.

السؤال الخامس ما عدد مولات KOH اللازم إذابتها للحصول على محلول حجمه 250 مل، والرقم الهيدروجيني له يساوي 11.5؟

السؤال السادس ما عدد مولات HCOONa اللّازم إضافتها إلى 250 مل من محلول 1 مول/ لتر من حمض HCOOH، ثابت التأين للحمض = 1.8×10^{-4} للحصول على محلول الرقم الهيدروجيني له يساوي 4.

السؤال السابع محلول من حمض HNO_2 تركيزه 0.8 مول/ لتر .ثابت التأين للحمض = 5.6×10^{-4}

1. احسب pH لهذا المحلول.
2. إذا أضيف 0.25 مول من ملح $Ca(NO_2)_2$ إلى 1 لتر من المحلول السابق مع اهمال الزيادة في الحجم، جد pH للمحلول المنظّم الناتج.

السؤال الثامن محلول منظم حجمه 1 لتر يتكون من القاعدة الضعيفة NH_3 بتركيز 0.4 مول/لتر، وملح NH_4Cl مجهول التركيز، فإذا كان pH للمحلول = 9 ، أجب عما يأتي:(K_b لـ NH_3 1.8×10^{-5}).

1. ما صيغة الأيون المشترك؟
2. جد تركيز الملح.
3. ما التغير الحاصل في الرقم الهيدروجيني للمحلول المنظّم لدى إضافة 0.2 مول من حمض HCl؟

السؤال التاسع اعتماداً على الجدول المجاور الذي يبين قيم ثابت التأين لمجموعة من الحموض الافتراضية الضعيفة المتساوية في التركيز.

الحمض	ثابت التأين K_a
HA	8.6×10^{-4}
HB	6×10^{-4}
HC	4×10^{-6}
HD	6×10^{-5}

1. أي من محاليل هذه الحموض له أقل قيمة (pH)؟
2. حدّد الزوجين المتلازمين من الحمض والقاعدة عند تفاعل حمض HD مع الماء.
3. قرّر الجهة التي ينحاز لها الاتزان في التفاعل الآتي:

$$HA_{(aq)} + D^-_{(aq)} \rightleftharpoons HD_{(aq)} + A^-_{(aq)}$$

4. أي من محاليل الحموض السابقة له قاعدة ملازمة أقوى؟

السؤال العاشر أقيّم ذاتي:

أقرأ كل عبارة من العبارات الآتية، ثم أضع إشارة (✓) في المكان المناسب:

الرقم	العبارة	دائماً	أحياناً	نادراً
1.	أستطيع أن أقارن بين قوة الحموض والقواعد.			
2.	أستطيع أن أحسب الرقم الهيدروجيني لمحاليل مائية مختلفة.			
3.	أستطيع أن أجري حسابات متعلقة بالمحلول المنظم.			
4.	أستطيع أن أقوم بعملية المعايرة بين حمض قوي وقاعدة قوية في المختبر			



الديناميكا الحرارية وسرعة التفاعلات الكيميائية

Thermodynamics & Chemical Reaction Rate



يسبب صدأ الحديد خسائر سنوية هائلة في الدول الصناعية. فما العوامل التي تتحكم في حدوث التغيرات الفيزيائية والكيميائية؟ وما العوامل التي تؤثر على سرعتها؟

يتوقع من الطلبة بعد دراسة هذه الوحدة، والتفاعل مع أنشطتها أن يكونوا قادرين على توظيف دراسة علم الديناميكا الحرارية في التنبؤ بإمكانية حدوث التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية، ودراسة سرعة التفاعلات الكيميائية، ورتبها والعوامل المؤثرة فيها من خلال تحقيق الآتي:

- استنتاج المقصود بالعشوائية (S) عملياً.
- إجراء حسابات تتعلق بالتغير في العشوائية.
- إجراء حسابات تتعلق بالطاقة الحرة (ΔG)، للتنبؤ بإمكانية حدوث التفاعلات.
- توظيف كل من نظرية التصادم ونظرية الحالة الانتقالية لتفسير بعض العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل الكيميائي.
- تحديد رتبة التفاعل وكتابة قانون سرعة التفاعل من خلال بيانات تجريبية.
- تمثيل العلاقة بين التركيز والزمن لتفاعلات ذات رتب مختلفة، بيانياً.
- اختبار صحة آلية تفاعل مقترحة لتفاعلات كيميائية اعتماداً على معطيات تجريبية.

1-4 الديناميكا الحرارية Thermodynamics

الديناميكا الحرارية هي إحدى فروع علم الكيمياء الفيزيائية، وتعنى بدراسة التغيرات في الطاقة الحرارية المرافقة للتغيّرات الكيميائية والفيزيائية المتنوعة. ويقوم هذا العلم على مجموعة من القوانين، تصف العلاقة بين الطاقة الحرارية والأشكال الأخرى من الطاقة، التي أكدت أن مقدار الطاقة الكلي في الكون ثابت. ولها تطبيقات في مجالات صناعية عديدة، وتهتم بقياس طاقة الأنظمة التي تحوي على عدد كبير من الذرات والجزيئات، حيث تتفاعل بعضها مع بعض بطرق معقدة.

4:1:1 العمليات التلقائية والعمليات غير التلقائية:

Spontaneous and non-spontaneous processes

عند إضافة بلورات السكر إلى الماء الساخن أثناء تحضير مشروب الشاي، يذوب السكر في الماء بشكل تلقائي، ومن الممكن استعادة السكر في صورته الأولية باستخدام مؤثر خارجي، كذلك يحترق البنزين بوجود وفرة من الأكسجين ليعطي غاز ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء، ويصاحب العملية انطلاق كمية كبيرة من الحرارة، ولكن لا يمكن لبخار الماء أن يتحد مع غاز ثاني أكسيد الكربون لتكوين البنزين مرة أخرى بشكل تلقائي. لتتعرف العمليات التلقائية والعمليات غير التلقائية نفّذ الأنشطة الآتية:

نشاط (4-1-1) العمليات التلقائية والعمليات غير التلقائية (أ)



المواد والأدوات: كأس زجاجي سعة 100 مل، وماء، وحبر، وقطارة.



خطوات العمل:

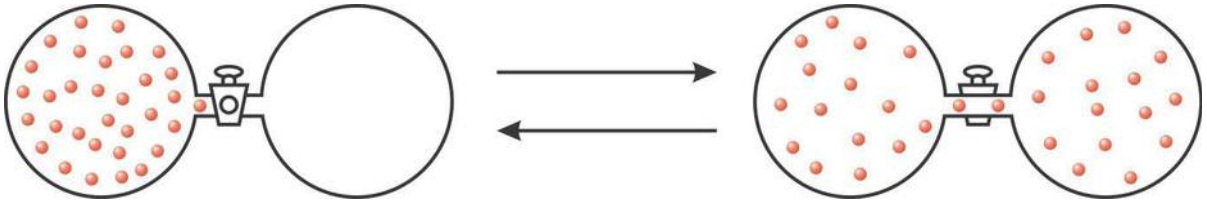
1. ضع كمية مناسبة من الماء في الكأس الزجاجي.
2. أضف قطرة من الحبر في الماء باستخدام القطارة كما في شكل (4-1)، ماذا تلاحظ؟
3. ماذا حدث لجزيئات الحبر؟
4. هل يمكن استعادة قطرة الحبر من دون مؤثر خارجي؟



شكل (4-1): انتشار الحبر في الماء

نشاط (2:1:4) العمليات التلقائية والعمليات غير التلقائية (ب)

اعتماداً على الشكل (4-2) أجب عن الأسئلة التي تليه:



شكل (4-2): تسّرب الغاز في وعاء فارغ

1. ماذا يحدث عند اتصال وعاء مملوء بالغاز مع وعاء آخر مفرغ من الغازات؟
2. ماذا تسمى تلك العملية؟
3. هل يمكن أن تحدث العملية المعاكسة دون مؤثر خارجي؟

لعلك لاحظت أن التغيرات الفيزيائية في النشاطين السابقين تتم من تلقاء نفسها دون مؤثر خارجي، وأن التغير المعاكس لا يتم بشكل تلقائي، فهل ينطبق ذلك على التغيرات الكيميائية؟

تصدأ المعدات المصنوعة من الحديد التي تتواجد في الهواء الرطب مكونة أكسيد الحديد (III) ببطء، ولكن بشكل مستمر، وتكون هذه العملية تلقائية، أما التفاعل المعاكس فهو غير تلقائي في الظروف العادية، حيث يمكن الحصول على الحديد من أكسيد الحديد (III) تحت ظروف خاصة.

يمكنك الاستنتاج أن **بعض التغيرات الفيزيائية والكيميائية تتم دون مؤثر خارجي**، وتسمى **عمليات تلقائية**، بينما بعضها الآخر لا يتم إلا بتأثير خارجي، وتسمى **عمليات غير تلقائية**.

توصلت من الأنشطة السابقة إلى الحقائق الآتية:

1. إذا كانت العملية تلقائية، فإن العملية المعاكسة لها تكون غير تلقائية في الظروف العادية دون مؤثر خارجي.
2. قد تحدث العملية التلقائية بسرعة، وقد تحدث ببطء شديد.
3. تستمر العملية تلقائياً في النظام غير المتزن للوصول إلى الاتزان.

تمرين (1): حدّد أي العمليات الآتية تلقائية وأيها غير تلقائية.

1. تفاعل محلول حمض HCl مع محلول القاعدة NaOH.
2. انصهار مكعب ثلج عند درجة حرارة (- 10 °س).

كيف يمكن تحديد أي التغيرات تلقائية وأيها غير تلقائية؟ وهل هناك معايير يمكن من خلالها تحديد ذلك؟

تتدحرج الكرة من أعلى التل لأسفله تلقائياً، ويجري الماء من المناطق المرتفعة إلى المناطق المنخفضة تلقائياً أيضاً، ويتم ذلك بسبب النقصان في طاقة الوضع، فما الطاقة المقابلة في التغيرات الكيميائية؟

إنها الطاقة الداخلية E (مجموع طاقة الوضع وطاقة الحركة في الجزيئات)، ويتم التعبير عنها بشكل مقبول بالمحتوى الحراري H (الإنثالبي، Enthalpy).

افترض تومسون و بيرثلوت (Thomson و Berthelot) عام 1870م أن اتجاه التغير التلقائي هو اتجاه الانخفاض في الإنثالبي ($\Delta H < 0$)، وفي هذه الحالة يكون التغير طارداً للحرارة. وفي الحقيقة يوجد تغيرات طاردة للحرارة تلقائية الحدوث، ويوجد تغيرات طاردة غير تلقائية، كذلك يوجد تغيرات ماصة للحرارة تلقائية الحدوث، وللتأكد من ذلك تأمل المثاليين الآتيين:

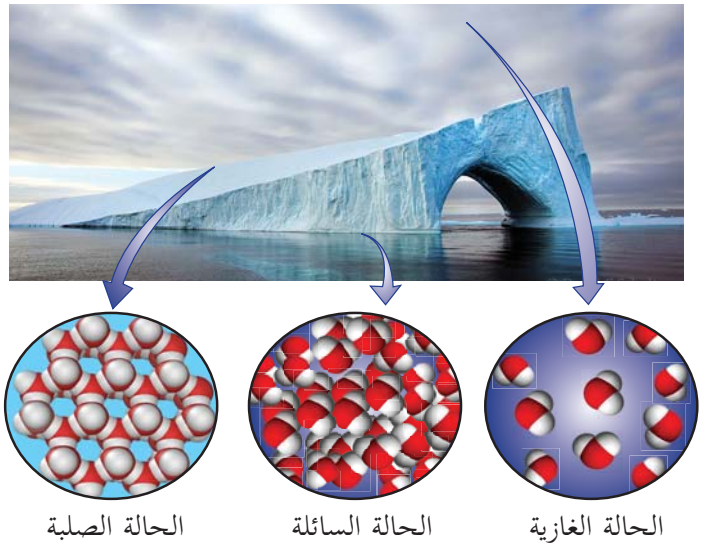
1. انصهار الجليد على درجة حرارة الغرفة.
2. تبخر السوائل من كأس مفتوح.

أدت التجارب والدراسات للتوصل إلى دالة جديدة في الديناميكا الحرارية تسمى العشوائية، فما العشوائية؟

4:1:2 العشوائية Entropy (S)

يوضح الشكل (4-3) حالات المادة الثلاث (الصلبة والسائلة والغازية)، حيث يتحول الجليد إلى الحالة السائلة بالتسخين، ويتحول الماء السائل إلى بخار الماء بالتسخين أيضاً.

تكون جزيئات الماء في الحالة الصلبة مرتبة بنظام بلوري، وتتحرك حركة اهتزازية بسيطة، وعندما ينصهر الجليد، تصبح جزيئات الماء أقل ترتيباً وتتحرك بحرية أكبر، أما عندما يتحول الماء إلى بخار فإن جزيئاته تنتشر فتملأ الحيز وتتحرك بحرية أكبر بكثير.

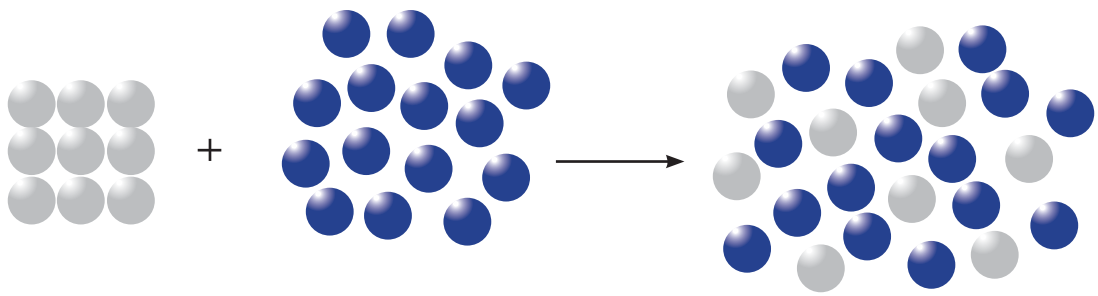


شكل (4-3): حالات المادة الثلاث

والدالة التي تقيس حالة عدم الترتيب وعدم الانتظام للجزيئات داخل أي نظام، تسمى العشوائية.

تمرين (2): رتّب حالات المادة الثلاث حسب تزايد العشوائية؟

أما الشكل (4-4) فيوضح ذوبان أحد الأملاح في الماء.



شكل (4-4): ترتيب دقائق المذاب والمذيب والمحلول

لعلك لاحظت أن أيونات المذاب وجزيئات المذيب منفردة تكون أقل عشوائية، وعند امتزاجها معاً تتجه نحو عدم الانتظام (العشوائية)، أي أن:

عشوائية المحلول > (عشوائية المذاب + عشوائية المذيب)

وتساعدنا قدرتنا على التنبؤ بزيادة أو نقصان العشوائية، في فهم إمكانية حدوث العملية بشكل تلقائي، ويمكن القول إن الحالات الآتية تزيد من العشوائية (تجعل $\Delta S >$ صفر):

1. انصهار المواد الصلبة، وتكوين المحاليل.
2. إنتاج الغازات من المواد الصلبة أو السوائل.
3. زيادة العدد الكلي لمولات الغاز من التفاعلات الكيميائية.
4. ارتفاع درجة حرارة المادة ما يزيد من حركة المكّونات.

مثال (1):

أي العمليات الآتية تزداد فيها العشوائية، وأيها تقل فيها، وفي أي العمليات لا نستطيع الحكم مع التفسير؟

1. تفكك نترات الأمونيوم التي تستخدم مخصباً زراعياً. $2NH_4NO_{3(s)} \longrightarrow 2\,N_{2(g)} + 4\,H_2O_{(g)} + O_{2(g)}$

2. تأكسد غاز ثاني أكسيد الكبريت تمهيداً لتحضير حمض الكبريتيك. $2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2SO_{3(g)}$

3. استخلاص السكر من محلول عصير قصب السكر. $C_{12}H_{22}O_{11(aq)} \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11(s)}$

4. تفاعل أول أكسيد الكربون مع بخار الماء. $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}$

الحل:

التفاعل الأول: تم إنتاج كمية كبيرة من الغازات من مادة صلبة، وبالتالي تزداد العشوائية.

التفاعل الثاني: تفاعلت ثلاثة مولات من الغازات لإنتاج مولين من الغاز، وبالتالي تقل العشوائية.

العملية الثالثة: جزيئات السكر أصبحت مقيدة الحركة، وتم ترتيبها في بلورات السكر الصلب، وبالتالي تقل العشوائية.

التفاعل الرابع: عدد مولات الغاز في طرفي التفاعل متساو، وعشوائية الغازات الأربعة بالتأكيد مختلفة بسبب اختلاف التركيب الجزيئي للغازات، وبالتالي سوف يحدث تغير بسيط في العشوائية، ولكن لا نستطيع الحكم بالزيادة أو النقصان.

تمرين (3):

أي العمليات الآتية تزداد العشوائية فيها وأيها تقل فيها؟ وفي أي العمليات لا نستطيع الحكم مع التفسير؟

1. عملية استخلاص الكبريت (بطريقة كلاوس). $2H_2S_{(g)} + SO_{2(g)} \longrightarrow 3S_{(s)} + 2H_2O_{(g)}$

2. تفكك أكسيد الزئبق(II). $2HgO_{(s)} \longrightarrow 2Hg_{(l)} + O_{2(g)}$

3. تفاعل الخارصين مع أكسيد الفضة. $Zn_{(s)} + Ag_2O_{(s)} \longrightarrow ZnO_{(s)} + 2Ag_{(s)}$

وتسمى **عشوائية مول واحد من المواد النقية المقاسة عند درجة حرارة 298 كلفن وضغط 1 جوي بالعشوائية القياسية المولية** (S°) Standard Molar Entropy ووحدة قياسها تكون (جول/مول. كلفن)، أما **العشوائية المقاسة في ظروف غير القياسية** فتسمى **بالعشوائية المطلقة** (Absolute Entropy). وتكون قيم عشوائية جميع المواد عند درجات حرارة أعلى من صفر كلفن، موجبة دائماً، ويوضح الجدول (4-1) قيم العشوائية القياسية المولية (S°) لعدد من المواد.

المادة	S^o (جول/مول.كلفن)	المادة	S^o (جول/مول.كلفن)
$H_{2(g)}$	130.6	$Ag_{(s)}$	42.55
$H_2O_{(g)}$	188.7	$AgCl_{(s)}$	96.2
$H_2O_{(l)}$	69.9	$Al_{(s)}$	28.3
$HCl_{(g)}$	186.7	$Al_2O_{3(s)}$	51.0
$HNO_{3(l)}$	155.6	$C_{(s,\ \text{جرافيت})}$	5.7
$H_2SO_{4(l)}$	157.0	$CO_{(g)}$	197.9
$Hg_{(l)}$	76.1	$CO_{2(g)}$	213.6
$K_{(s)}$	64.18	$CH_{4(g)}$	186.2
$KCl_{(s)}$	82.6	$CH_3OH_{(l)}$	126.8
$K_2SO_{4(s)}$	176.0	$CO(NH_2)_{2(s)}$	104.6
$N_{2(g)}$	191.5	$C_2H_{2(g)}$	200.8
$NH_{3(g)}$	192.5	$C_2H_{6(g)}$	229.5
$Na_{(s)}$	51.46	$Ca_{(s)}$	41.4
$NaCl_{(s)}$	72.88	$CaCO_{3(s)}$	92.9
$O_{2(g)}$	205.0	$Cl_{2(g)}$	223.0
$S_{(s)}$	31.9	$Fe_{(s)}$	27.3
$SO_{2(g)}$	248.5	$Fe_2O_{3(s)}$	87.4

جدول (4-1): قيم العشوائية القياسية المولية لبعض المواد

وتعدّ العشوائية (S°) دالة حالة تعتمد على الحالة الابتدائية للنظام (عشوائية المواد المتفاعلة $S^\circ_{(\text{متفاعلات})}$) والحالة النهائية للنظام (عشوائية المواد الناتجة $S^\circ_{(\text{نواتج})}$).

التغير في العشوائية للتفاعل = عشوائية المواد الناتجة – عشوائية المواد المتفاعلة

$$\Delta S^\circ_{\text{للتفاعل}} = \Sigma S^\circ_{\text{نواتج}} - \Sigma S^\circ_{\text{متفاعلات}}$$

مثال (2):

احسب التغير في العشوائية القياسية ΔS° لتفاعل الهيدرازين (N_2H_4) وفوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2)، (يتم التفاعل لدفع الصواريخ) حسب المعادلة الآتية:

$$N_2H_{4(l)} + 2H_2O_{2(l)} \longrightarrow N_{2(g)} + 4H_2O_{(g)} + Energy$$

علماً بأن:

S° لـ $N_2H_{4(l)} = 121.2$، $H_2O_{2(l)} = 109.6$، $N_{2(g)} = 191.5$، $H_2O_{(g)} = 188.7$ جول/مول.كلفن

الحل:

$$\Delta S^\circ = \Sigma S^\circ_{\text{نواتج}} - \Sigma S^\circ_{\text{متفاعلات}}$$

$$\Delta S^\circ = \{(H_2O_{(g)}\ S^\circ)4 + N_{2(g)}S^\circ\} - \{(H_2O_{2(l)}S^\circ)2 + N_2H_{4(l)}S^\circ\}$$

= {4 مول(188.7جول/مول.كلفن) + 1 مول (191.5 جول/مول.كلفن)} − {2مول(109.6 جول/مول.كلفن) +1مول(121.2 جول/مول.كلفن)}

= 605.9 جول/كلفن

تمرين (4): بالاعتماد على الجدول (3-1) احسب التغيّر في العشوائية القياسية لتكوّن غاز الأمونيا من عناصره الأولية حسب المعادلة الآتية:

$$N_{2(g)} + 3\ H_{2(g)} \rightarrow 2\ NH_{3(g)}$$

4:1:3 القانون الثاني للديناميكا الحرارية:

تعلمت سابقاً القانون الأول للديناميكا الحرارية (قانون حفظ الطاقة)، اذكر نص هذا القانون.

أما القانون الثاني في الديناميكا الحرارية فينص على **«أن العمليات في الكون تحدث تلقائياً، وفي اتجاه واحد، أي أن العشوائية (S) تميل في الكون إلى الزيادة المستمرة»**.

والصيغة الرياضية لهذا القانون: ΔS_{Univ} > صفر (موجب دائماً) (Univ تعني الكون)

ويمكن الحكم على تلقائية أي عملية فيزيائية أو كيميائية في نظام معزول، بحساب التغير في العشوائية على النحو الآتي:

1. تكون العملية تلقائية إذا كان ΔS > صفر (موجب).
2. تكون العملية غير تلقائية إذا كان ΔS > صفر (سالب).

تبين مما تقدم أن زيادة عشوائية النظام (ΔS > صفر) وانبعاث الطاقة الحرارية (ΔH > صفر) تصاحب التغيرات التلقائية غالباً، إلا أن هناك عدداً من التغيرات التلقائية يرافقها إما تناقص في العشوائية (ΔS > صفر) أو امتصاص طاقة حرارية (ΔH > صفر)، لذلك فإن تحديد إمكانية حدوث التغير بشكل تلقائي أو عكس ذلك وبشكل دقيق بحاجة إلى دالة أخرى، فما هذه الدالة؟

4:1:4 طاقة جبس الحرة (Gibbs Free Energy):

تمكن جبس (J. Willard Gibbs)، خلال القرن التاسع عشر من صياغة علاقة تجمع بين المحتوى الحراري والعشوائية لعملية ما عند درجة حرارة وضغط ثابتين، تسمى هذه العلاقة بطاقة جبس الحرة، ويرمز لها بالرمز (G).

الطاقة الحرة = المحتوى الحراري – درجة الحرارة (كلفن) × العشوائية

$$(S \times T) - H = G$$

تمرين (5): ما وحدة قياس طاقة جبس الحرة؟

تعتمد الطاقة الحرة على دالتي حالة (H ، S)، وبالتالي فإنها تعدّ دالة حالة أيضاً، لا تعتمد على المسار، ولأن التغير في الطاقة الحرة مرتبط بالتغير في المحتوى الحراري، فإننا لا نستخدم الطاقة الحرة (G) بل التغير في الطاقة الحرة (ΔG)، الذي يساوي عند درجة حرارة ثابتة (T):

$$(\Delta S \times T) - \Delta H = \Delta G$$

وفي الظروف القياسية يكون: $(\Delta S^o \times T) - \Delta H^o = \Delta G^o$

ويمكن تلخيص العلاقة بين إشارة (ΔG) ونوع التغير الفيزيائي أو الكيميائي على النحو الآتي:

1. تكون العملية تلقائية إذا كانت ΔG < صفر (سالبة).
2. تكون العملية غير تلقائية إذا كانت ΔG > صفر (موجبة).
3. إذا كانت ΔG = صفراً، فإن العملية في حالة اتزان.

مثال (3): احسب (ΔG^o) لغاز ثاني أكسيد الكربون والذي يتم تحضيره عند درجة حرارة 298 كلفن

حسب المعادلة الآتية: $\Delta H^o = -394$ KJ $\quad C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$

مع العلم أن قيم العشوائية القياسية لغاز الأكسجين = 205، وللكربون الصلب = 5.7،

ولغاز ثاني أكسيد الكربون= 213.6 جول / مول. كلفن.

الحل: $\{ (C_{(s)}\ S^o + O_{2(g)}\ S^o) - CO_{2(g)}\ S^o \} = \Delta S^o$

={1مول × 213.6 جول/مول.كلفن} – {1مول × 205 جول/مول.كلفن + 1 مول × 5.7 جول/مول.كلفن}

= 2.9 جول/ كلفن = 0.0029 كيلو جول/ كلفن.

$$(\Delta S^o \times T) - \Delta H^o = \Delta G^o$$

= -394 – (298 × 0.0029) = -394.86 كيلو جول.

ويمكن التنبؤ بتلقائية حدوث التغيرات اعتماداً على الجدول (4-2) الآتي:

الحالة	ΔH	ΔS	ΔG	النتيجة	مثال
1	−	+	−	تلقائي عند جميع درجات الحرارة.	$2N_2O_{(g)} \longrightarrow 2N_{2(g)} + O_{2(g)}$
2	+	−	+	غير تلقائي عند جميع درجات الحرارة.	$3O_{2(g)} \longrightarrow 2O_{3(g)}$
3	−	−	−	تلقائي عند درجات الحرارة المنخفضة.	$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(s)}$
			+	غير تلقائي عند درجات الحرارة المرتفعة.	
4	+	+	+	غير تلقائي عند درجات الحرارة المنخفضة.	$2NH_{3(g)} \longrightarrow N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$
			−	تلقائي عند درجات الحرارة المرتفعة.	

جدول (4-2): الحالات التلقائية وغير التلقائية لحدوث التغيرات الكيميائية

مثال (4): حدّد درجة الحرارة المناسبة لجعل التفاعلين الآتيين تلقائيين:

1. $2NH_4NO_{3(s)} \longrightarrow 2N_{2(g)} + 4H_2O_{(g)} + O_{2(g)} \qquad \Delta H^o = -236\ KJ$
2. $I_{2(g)} \longrightarrow 2I_{(g)}$

الحل:

في التفاعل الأول: التفاعل طارد للحرارة (ΔH سالب)، ونتج عن التفاعل نواتج غازية (ΔS موجب)، لذلك يكون التفاعل تلقائياً عند جميع درجات الحرارة.

وفي التفاعل الثاني: التفاعل تم فيه كسر رابطة تساهميّة، ولم يتم تكوين أي رابطة، فالتفاعل ماص للحرارة (ΔH موجب)، ومول واحد من الغاز نتج عنه مولين غاز(ΔS موجب)، فعند درجات الحرارة المنخفضة يكون ΔH أكبر من $T.\Delta S$ ، فيكون التفاعل غير تلقائي ، بينما عند درجات الحرارة المرتفعة يكون $T.\Delta S$ أكبر من ΔH، فيكون التفاعل تلقائياً.

تمرين (6): حدّد درجات الحرارة المناسبة لجعل التفاعل الآتي تلقائياً:

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow 2NH_{3(g)} \qquad \Delta H^o = -92.22\ KJ$$

أسئلة الفصل

السؤال الأول

ضع دائرة حول رمز الإجابة الصحيحة في كل مما يأتي:

1- ماذا يحدث للعشوائية عندما يتجمد الماء؟

أ. تزداد ب. تقل ج. تبقى ثابتة د. تصبح صفراً

2- أي التغيُّر في الآتية يكون سالباً دائماً عند حدوث التفاعل التلقائي؟

أ. العشوائية ب. المحتوى الحراري ج. الطاقة الحرة د. الطاقة الداخلية

3- ما الوحدة الصحيحة لقياس العشوائية القياسية؟

أ. كيلو جول/ مول ب. جول/ مول ج. جول. كلفن/مول د. جول/ مول.كلفن

4- أي الشروط الآتية تجعل العملية تلقائية على جميع درجات الحرارة؟

أ. $(\Delta H = 0، \Delta S > 0)$ ب. $(\Delta H = 0، \Delta S = 0)$

ج. $(\Delta H < 0، \Delta S < 0)$ د. $(\Delta H < 0، \Delta S > 0)$

5- في عملية ما (ΔH = 100 كيلو جول) و (ΔS = 100 جول/كلفن) عند 400 كلفن.

ما قيمة ΔG؟

أ. صفر ب. 100 كيلو جول ج. 50 كيلو جول د. 60 كيلو جول

6- أي التغيرات الآتية يصاحبه زيادة في العشوائية؟

أ. $H_{2(g)} + I_{2(g)} \longrightarrow 2HI_{(g)}$

ب. $CaCO_{3(s)} \longrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$

ج. $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow 2NH_{3(g)}$

د. $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)}$

7- أي العبارات الآتية صحيحة فيما يخص التفاعل الآتي؟

$$2Cl_2O_{(g)} \longrightarrow 2\,Cl_{2(g)} + O_{2(g)} \qquad \Delta H^o = -161\ KJ/mol$$

أ. تلقائي عند جميع درجات الحرارة.

ب. غير تلقائي عند جميع درجات الحرارة.

ج. تلقائي عند درجات الحرارة المرتفعة، وغير تلقائي عند درجات الحرارة المنخفضة.

د. غير تلقائي عند درجات الحرارة المرتفعة، وتلقائي عند درجات الحرارة المنخفضة.

السؤال الثاني احسب التغير في العشوائية القياسية المصاحبة لتحويل غاز أول أكسيد النيتروجين إلى ثاني أكسيد النيتروجين حسب المعادلة الآتية:

$$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2NO_{2(g)}$$

علماً أن: (S^o لـ NO = 210.8، S^o لـ NO_2 = 240.1، S^o لـ O_2 = 205 جول/ مول. كلفن)

السؤال الثالث إذا علمت أن التغير في العشوائية القياسية ΔS^o المصاحب لتفكك غاز N_2O_3 يساوي 138.5 جول/كلفن حسب المعادلة:

$$N_2O_{3(g)} \longrightarrow NO_{(g)} + NO_{2(g)}$$

احسب S^o لغاز N_2O_3 ؟

السؤال الرابع احسب ΔG^o عند 298 كلفن للتفاعل الآتي:

$$4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2\ Fe_2O_{3(s)}$$

علماً بأن: ΔH^o للتفاعل = - 1648 كيلو جول، و ΔS^o للتفاعل = - 549.3 جول / كلفن

2-4 سرعة التفاعل الكيميائي وميكانيكيته

Chemical Reaction Rate and its Mechanism

تتفاوت التفاعلات الكيميائية في سرعتها، فبعضها يحدث بسرعة كبيرة مثل تفاعل الحموض مع القواعد، وبعضها يحدث ببطء مثل تفاعل صدأ الحديد، ومن التفاعلات ما يحدث ببطء شديد، حيث يحتاج إلى سنين عديدة. وبسبب هذا التفاوت تكمن أهمية دراسة سرعة التفاعلات الكيميائية وآليتها (ميكانيكيتها)؛ حتى يتسنى لنا العمل على زيادة سرعة بعضها، وتقليل سرعة بعضها الآخر.

4:2:1 قانون سرعة التفاعل الكيميائي:

تعلمت سابقاً سرعة (معدل) التفاعلات الكيميائية والعوامل المؤثرة فيها، وتعدّ نظرية التصادم من أوائل النظريات التي فسرت سرعة التفاعل الكيميائي وأكثرها نجاحاً، وتفترض أن التفاعل الكيميائي ينتج عن تصادم بين دقائق المواد المتفاعلة، وتتناسب سرعة التفاعل تناسباً طردياً مع عدد التصادمات الكلية التي تحدث في وحدة الحجوم في الثانية الواحدة.

وبالرغم من أن عدد التصادمات كبير جداً إلا أن عدداً قليلاً من مجموع التصادمات الكلية يعدّ تصادماً منتجاً ومثمراً، وهو ما يعرف بالتصادمات الفعالة، وحتى يكون التصادم فعالاً يشترط فيه:

1- أن تملك الجزيئات المتصادمة حداً أدنى من الطاقة يسمى طاقة التنشيط.

2- أن تكون الجزيئات المتصادمة ذات اتجاه مناسب لتكوين النواتج.

تعلمت سابقاً أن سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع عدد التصادمات، التي تزداد بزيادة تركيز المواد المتفاعلة، وعليه فإن سرعة معظم التفاعلات تتناسب طردياً مع تركيز المواد المتفاعلة.

في التفاعل الافتراضي الآتي: $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

يُكتب قانون سرعة التفاعل بالصيغة العامة على النحو الآتي:

سرعة التفاعل $= k [A]^{س} [B]^{ص}$

حيث k ثابت سرعة التفاعل، وهو يعتمد على درجة الحرارة، وتختلف وحدته باختلاف رتبة التفاعل. (س) رتبة التفاعل بالنسبة للمادة A، (ص) رتبة التفاعل بالنسبة للمادة B. ويتم تحديد رتبة التفاعل فقط عملياً (تجريبياً)، وهذا يعني أنه لا يمكن تحديد قيم س و ص من المعاملات في المعادلة الكيميائية الموزونة، إلا في التفاعلات الأولية التي تتم في خطوة واحدة.

ويمكن إيجاد رتبة التفاعل وقانون سرعة التفاعل تجريبياً بطريقتين:

- **الطريقة الأولى:** عن طريق قياس سرعة التفاعل الابتدائية لإحدى المواد المتفاعلة عند تراكيز مختلفة للمواد المتفاعلة.

مثال (5): يتفاعل غاز NO مع الهيدروجين عند درجة حرارة 1280 °س، حسب المعادلة الآتية:

$$2NO_{(g)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow N_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$$

من البيانات في الجدول أدناه، اكتب قانون سرعة التفاعل.

رقم التجربة	$[NO]_o$ مول/ لتر	$[H_2]_o$ مول/ لتر	سرعة التفاعل الابتدائية (مول/ لتر.ث)
1	0.01	0.01	0.006
2	0.02	0.03	0.144
3	0.01	0.02	0.012

الحل: سرعة التفاعل $= k\,[NO]^{س}[H_2]^{ص}$

من التجربتين 1، 3 حيث تركيز NO ثابت، فإنه:

من التجربة 1 (سرعة التفاعل)$_1$ $= k\,(0.01)^{س}\,(0.01)^{ص}$ ..... (1)

من التجربة 3 (سرعة التفاعل)$_3$ $= k\,(0.01)^{س}\,(0.02)^{ص}$ ..... (2)

بقسمة المعادلة رقم (2) على المعادلة رقم(1) نحصل على:

$$\frac{k\,(0.01)^{س}\,(0.02)^{ص}}{k\,(0.01)^{س}\,(0.01)^{ص}} = \frac{0.012}{0.006}$$

$(2)^{ص} = 2$ ومنها ص=1 أي أن رتبة التفاعل بالنسبة للمادة H_2 = 1

وبنفس الطريقة من التجربتين 1 ، 2 فإنه:

من التجربة 1 (سرعة التفاعل)$_1$ $= k\,(0.01)^{س}\,(0.01)^{ص}$ ..... (1)

من التجربة 2 (سرعة التفاعل)$_2$ $= k\,(0.02)^{س}\,(0.03)^{ص}$ ..... (3)

بقسمة المعادلة رقم (3) على المعادلة رقم (1) نحصل على:

$$\frac{k\,(0.02)^{س}\,(0.03)^{ص}}{k\,(0.01)^{س}\,(0.01)^{ص}} = \frac{0.144}{0.006}$$

$24 = (2)^{س}\,(3)^1$ ومنها $(2)^{س} = 8 = (2)^3$ وعليه فإن س = 3

أي أن رتبة التفاعل بالنسبة للمادة NO = 3

وعليه فإن سرعة التفاعل = k [NO] $[H_2]^3$

رتبة التفاعل الكلية = س + ص = 3 + 1 = 4

قيم س ، ص قد تساوي صفراً أو عدداً صحيحاً أو كسراً.

ورتبة التفاعل الكلية = س + ص

سؤال: في المثال السابق أجب عن الأسئلة الآتية:

1. جد قيمة ثابت سرعة التفاعل k وبيّن وحدته.
2. احسب قيمة سرعة التفاعل إذا كان تركيز H_2 = 0.05 مول/ لتر وتركيز NO = 0.03 مول/ لتر.
3. هل يتم التفاعل في خطوة واحدة أم أكثر؟ فسّر إجابتك.

تمرين (7): تم الحصول على البيانات المبينة في الجدول الآتي للتفاعل: $A_{(g)} + B_{(g)} \rightarrow C_{(g)}$

التجربة	$[A]_o$ (مول/ لتر)	$[B]_o$ (مول/لتر)	السرعة الابتدائية (مول/ لتر.ث)
1	0.50	0.20	3.00×10^{-3}
2	0.25	0.40	1.50×10^{-3}
3	0.25	0.80	3.00×10^{-3}

1. ما رتبة التفاعل بالنسبة لكل من A وB؟
2. اكتب قانون سرعة التفاعل.
3. ما قيمة ثابت سرعة التفاعل k ؟ وما وحدته؟

- **الطريقة الثانية:** استخدام علاقة تركيز إحدى المواد المتفاعلة بالزمن خلال سير التفاعل، وتعتمد هذه العلاقة على رتبة التفاعل للمادة المتفاعلة.

1. الرتبة الصفرية:

إذا كان التفاعل من الرتبة الصفرية بالنسبة لمتفاعل ما، فإن سرعة التفاعل لا تعتمد على تركيز ذلك المتفاعل، ويكون قانون السرعة للتفاعل العام الآتي: $a\ A \rightarrow P$

سرعة التفاعل = k $[A]^{صفر}$ = k

سرعة التفاعل = k

ومن تعريف سرعة التفاعل: سرعة التفاعل = $-\frac{\text{د}[A]}{\text{دز}}$

ومنها $-\frac{\text{د}[A]}{\text{دز}}$ = k أو د [A] = - k دز

وبإجراء التكامل لطرفي المعادلة نحصل على:

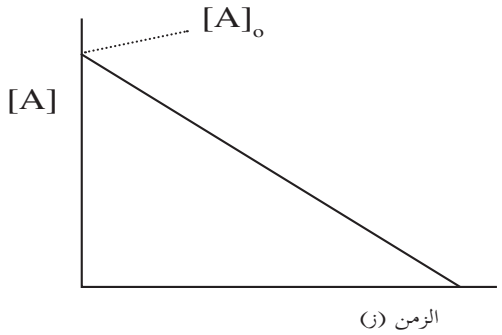
$[A] - [A]_o$ = - k ز

$[A] = [A]_o - k$ ز (معادلة خطية بين التركيز والزمن لتفاعلات الرتبة الصفرية)

تمثل العلاقة $\frac{\text{د}[A]}{\text{دز}}$ المشتقة الأولى للعلاقة بين [A] والزمن.

حيث [A]: التركيز عند الزمن ز، $[A]_o$: التركيز الابتدائي، ز: الزمن، k: ثابت سرعة التفاعل.

وعليه يكون التفاعل من الرتبة الصفرية إذا حصلنا على خط مستقيم عند رسم [A] مع الزمن، وميل الخط المستقيم يساوي –k وتقاطعه مع المحور الصادي يساوي $[A]_o$ كما في الشكل (4-5).



الشكل (4-5): العلاقة الخطية بين التركيز والزمن للرتبة الصفرية

مثال (6): يتفكك غاز أكسيد النيتروجين (I) بالحرارة حسب المعادلة الآتية:

$$N_2O_{(g)} \rightarrow N_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$$

اعتماداً على البيانات الواردة في الجدول الآتي، أجب عن الأسئلة التي تليه:

تركيز N_2O (مول/ لتر)	0.100	0.090	0.075	0.060	0.030	0
الزمن (دقيقة)	0	10	25	40	70	100

1. بيّن بالرسم أن التفاعل من الرتبة الصفرية.
2. اكتب قانون سرعة التفاعل.
3. احسب قيمة k وما وحدته؟

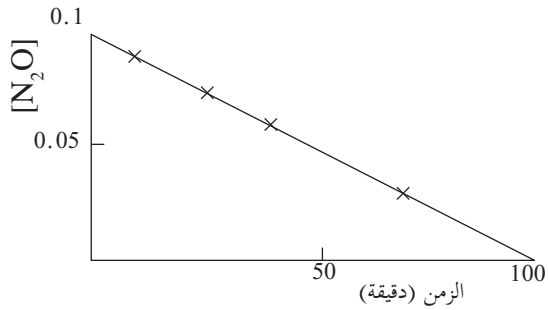
الحل: نرسم العلاقة بين تركيز N_2O والزمن.

1. من الشكل (4-6) يتضح أن العلاقة بين تركيز N_2O والزمن هي خطية، لذا فإن رتبة التفاعل تساوي صفراً.
2. سرعة التفاعل $= k[N_2O]^{صفر} = k$
3. ميل الخط المستقيم $= \frac{\Delta [N_2O]}{\Delta \text{ الزمن}}$

$$= \frac{0.1-0}{(0-100)} = -0.001$$

$k = -$ الميل $= -(-0.001) = 0.001$

وحدة k = وحدة سرعة التفاعل = مول/لتر. دقيقة



الشكل (4-6): العلاقة الخطية بين تركيز N_2O والزمن.

مثال (7): إذا كان ثابت سرعة تفاعل المادة A يساوي 0.005 مول/ لتر.ث، وتركيز A الابتدائي يساوي 0.1 مول/ لتر، احسب كلاً من:

1. تركيز A بعد 4 ثوانٍ. 2. مقدار الزمن اللازم لتفاعل نصف كمية A.

الحل: بما أنَّ التفاعل من الرتبة الصفرية فإنَّ:

1. $[A] = [A]_o - k$ ز $= 0.1 - (0.005 \times 4) = 0.080$ مول/ لتر.

2. عندما يتفاعل نصف كمية A، فإن $[A] = \frac{[A]_o}{2} = 0.05$ وعليه فإن:

$0.05 = 0.1 - (0.005) \times$ ز ، ومنها ز = 10 ثوانٍ.

ويطلق على **الزمن اللازم لتفاعل نصف كمية المادة المتفاعلة الأصلية بعمر النصف ($ز_{1/2}$).**

ويمكن التوصل أن عمر النصف لتفاعلات الرتبة الصفرية $ز_{1/2} = \frac{[A]_o}{2k}$.

تمرين (8):

1. اشتق العلاقة $ز_{1/2} = \frac{[A]_o}{2k}$ لتفاعلات الرتبة الصفرية.

2. احسب قيمة عمر النصف $ز_{1/2}$ لتفكك N_2O في المثال (7) السابق.

2. الرتبة الأولى:

إذا كان التفاعل من الرتبة الأولى تكون سرعة التفاعل للتفاعل بالصورة العامة: $a\ A \longrightarrow P$

سرعة التفاعل = $k\ [A]$

ومن تعريف سرعة التفاعل: سرعة التفاعل = $- \frac{د\ [A]}{دز}$

ومنها $- \frac{د\ [A]}{دز} = k\ [A]$ ويمكن كتابتها على شكل:

$\frac{د\ [A]}{[A]} = -k$ د ز ، وبأخذ التكامل لطرفي المعادلة والتحويل إلى لوغاريتم الأساس 10 نحصل على:

لو $[A] =$ لو $[A]_o - \frac{jk}{2.3}$ (معادلة خطية بين لوغاريتم الأساس 10 للتركيز والزمن لتفاعلات الرتبة الأولى).

حيث لو: اللوغاريتم للأساس 10، [A]: التركيز عند الزمن ز، $[A]_o$: التركيز الابتدائي، ز: الزمن، k: ثابت سرعة التفاعل.

وعليه يكون التفاعل من الرتبة الأولى إذا حصلنا على خط مستقيم عند رسم لو[A] مع الزمن، ويكون ميله يساوي $\frac{k-}{2.3}$، وتقاطعه مع المحور الصادي يساوي لو $[A]_o$.

مثال (8): يتفكك غاز N_2O_5 إلى غاز أكسيد النيتروجين (I) وغاز الأكسجين، كما في المعادلة الآتية:

$$2N_2O_{5(g)} \longrightarrow 4O_{2(g)} + 2N_2O_{(g)}$$

اعتماداً على البيانات الواردة في الجدول الآتي، أجب عن الأسئلة التي تليه:

الزمن (دقيقة)	0	1	2	3	4	5
$[N_2O_5]$ مول/ لتر	1.00	0.705	0.497	0.349	0.246	0.173

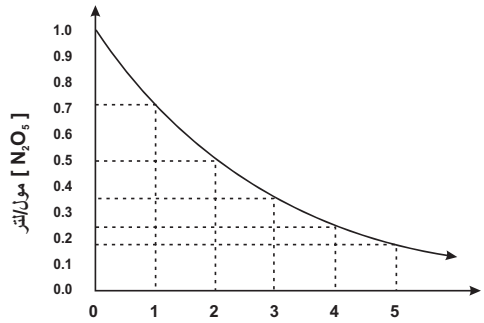
1. ما رتبة التفاعل؟ 2. جد قيمة k، وما وحدته؟

الحل:

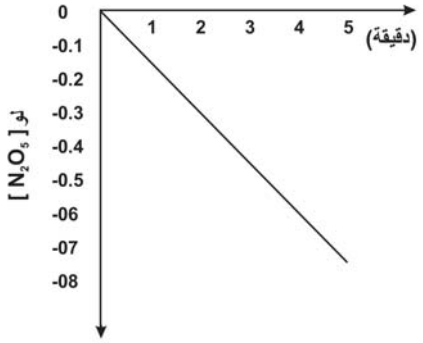
1. نحسب مقدار لو$[N_2O_5]$ عند كل قيمة لتركيز N_2O_5، فنحصل على الجدول الآتي:

الزمن (دقيقة)	0	1	2	3	4	5
$[N_2O_5]$ مول/ لتر	1.00	0.705	0.497	0.349	0.246	0.173
لو$[N_2O_5]$	0.00	0.152-	0.304-	0.457-	0.609-	0.762-

عند رسم $[N_2O_5]$ مع الزمن نحصل على منحنى كما في الشكل (4-7 أ)، بينما عند رسم لو$[N_2O_5]$ مع الزمن، فإننا نحصل على خط مستقيم الشكل (4-7 ب)، وعليه فإن التفاعل من الرتبة الأولى.



الشكل (4-7): أ: تمثيل $[N_2O_5]$ مع الزمن



الشكل (4-7):ب: العلاقة الخطية بين لو $[N_2O_5]$ والزمن

2. ميل الخط المستقيم $= \frac{\Delta \text{لو}[N_2O_5]}{\Delta \text{ الزمن}}$

$$= \frac{0.762-}{5} = 0.152-$$

الميل $= \frac{k-}{2.3}$ ومنه $k = -$ الميل $\times 2.3 = -(0.152-) \times 2.3 = 0.3496$

وحدة k = (مول/لتر. دقيقة) / (مول/لتر) = (دقيقة)$^{-1}$

تمرين (9): جد رتبة التفاعل وقيمة ثابت السرعة k للتفاعل $A_{(g)} \longrightarrow P$ من البيانات الآتية:

الزمن (ثانية)	0	20	40	60
تركيز A مول/ لتر	0.600	0.400	0.267	0.178

- **عمر النصف ($ز_{1/2}$) لتفاعلات الرتبة الأولى:**

من العلاقة لو $\frac{[A]}{[A]_o} = \frac{-k\ ز}{2.3}$ يمكن التوصل إلى أن $ز_{1/2} = \frac{0.693}{k}$

سؤال: اشتق العلاقة السابقة لعمر النصف لتفاعلات الرتبة الأولى.

مثال (9): إذا كان عمر النصف لتفاعل من الدرجة الأولى يساوي 1200ثانية، احسب ما يأتي:

1. قيمة k للتفاعل ، ووحدته.
2. مقدار الزمن اللازم لتفاعل 75 % من المادة المتفاعلة.

الحل: 1. $k = \frac{0.693}{ز_{1/2}}$

$$k = \frac{0.693}{1200} = 5.775 \times 10^{-4}\ ث^{-1}$$

2. تفاعل 75 % من المادة المتفاعلة يعني أن $[A] = 0.25\ [A]_o$

لو $\frac{[A]_o\ 0.25}{[A]_o} = \frac{-k\ ز}{2.3}$ ومنها لو $\frac{-k\ ز}{2.3} = 0.25$

ز = 2400 ث تقريباً.

تمرين (10): قيمة ثابت السرعة k لتفكك فوق أكسيد الهيدروجين إلى الماء والأكسجين يساوي 0.014 دقيقة$^{-1}$

$$2H_2O_{2(l)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$$

إذا كان تركيز H_2O_2 الابتدائي يساوي 0.5 مول/ لتر.

أ. احسب تركيز H_2O_2 بعد 10 دقائق.

ب. ما مقدار الزمن اللازم حتى يصبح تركيز $H_2O_2 = 0.1$ مول/ لتر؟

ج. ما مقدار الزمن اللازم حتى يتفكك نصف كمية H_2O_2؟

4:2:2 أثر درجة الحرارة على سرعة التفاعل:

يبين الجدول التالي قيم ثابت سرعة التفاعل عند درجات حرارة مختلفة للتفاعل الآتي:

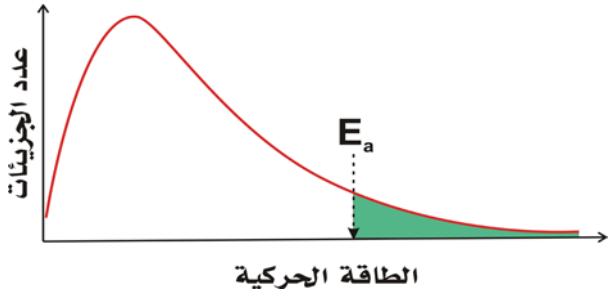
$$CO_{(g)} + NO_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + NO_{(g)}$$

درجة الحرارة (كلفن)	600	650	700	750	800
قيمة k (مول/لتر.ث)	0.028	0.22	1.3	6.0	23

يتضح من الجدول، أن ثابت سرعة التفاعل يزداد بارتفاع درجة الحرارة، وهذا يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل. لكن كيف يمكن تفسير هذه الزيادة؟

يكون متوسط الطاقة الحركية لجزيئات المواد المختلفة عند درجة حرارة ثابتة متماثل تماماً حسب نظرية الحركة الجزيئية، وهي تخضع لتوزيع ماكسويل- بولتزمان للطاقة الحركية، كما في الشكل (4-8) الذي يمثل توزيع الطاقة الحركية على الجزيئات، انظر الشكل وأجب عن الأسئلة الآتية:

1. ماذا تمثل المساحة المظللة تحت المنحنى؟
2. ماذا تمثل المساحة غير المظللة تحت المنحنى؟
3. ما نسبة عدد الجزيئات التي طاقتها الحركية مرتفعة بالنسبة لمجموع الجزيئات؟



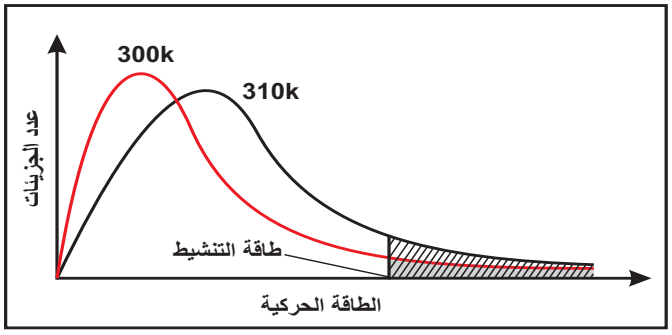
الشكل (4-8): توزيع الطاقة الحركية على الجزيئات.

لعلك توصلت إلى أنه توجد نسبة قليلة من الجزيئات طاقتها الحركية مرتفعة عند درجة حرارة معينة، وهذا يعني أن عدداً قليلاً من الجزيئات طاقتها الحركية تساوي طاقة التنشيط أو أكبر منها (المنطقة المظللة في الشكل (4-8).

ماذا يحدث عند ارتفاع درجة الحرارة؟

انظر الشكل (4-9) الذي يبين توزيع الطاقة الحركية على الجزيئات عند درجتي الحرارة 300 كلفن و 310 كلفن، وأجب عن الأسئلة الآتية:

1. ما أثر زيادة درجة الحرارة على متوسط الطاقة الحركية للجزيئات؟



الشكل (4-9): توزيع الطاقة الحركية على الجزيئات عند درجتي 300 كلفن و310 كلفن

2. هل تتأثر طاقة التنشيط لنفس التفاعل بزيادة درجة الحرارة؟

3. قارن بين عدد الجزيئات التي تملك طاقة التنشيط عند درجتي الحرارة 300 كلفن و 310 كلفن.

4. كيف يمكن تفسير زيادة سرعة التفاعل بارتفاع درجة الحرارة؟

يتضح من الشكل (4-9)، أن طاقة حركة الجزيئات تزداد بارتفاع درجة الحرارة، وبالتالي يزداد عدد الجزيئات التي تملك طاقة التنشيط؛ ما يؤدي إلى زيادة عدد التصادمات الفعالة، وزيادة سرعة التفاعل الكيميائي.

4:2:3 نظرية الحالة الانتقالية:

ماذا يحدث للجزيئات التي تملك طاقة التنشيط أثناء تصادمها؟ وكيف تتغير الطاقة؟ وما أثر اتجاه الجزيئات المتصادمة؟ للإجابة عن مثل هذه الأسئلة قدم العلماء نظرية الحالة الانتقالية.

وتفترض هذه النظرية أنه عند اقتراب دقائق المواد المتفاعلة بعضها من بعض، يتكون بناء جديد كحالة انتقالية بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة يدعى بالمعقّد المنشّط. ويمثل الشكل (4-10) تَكوُّن المعقّد المنشّط في تفاعل H_2 مع I_2 وتكوين HI.



شكل (4-10): تكوّن المعقّد المنشّط

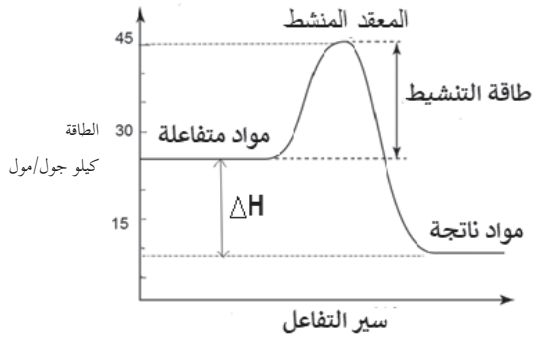
ما الفرق بين بناء المعقّد المنشّط وبين كل من المواد المتفاعلة والناتجة؟ وما التغير في الطاقة المصاحبة لتكون المعقّد المنشّط؟

يتضح أنه عند حدوث تصادم فعال بين جزيئات H—H وجزيئات I—I تبدأ الروابط بين ذراتهما بالتفكك، وتبدأ رابطة H—I بالتكون، ويتكوّن المعقّد المنشّط، وتكون عندها طاقة الحركة منخفضة وطاقة الوضع عالية؛ ما يجعله غير مستقر، سرعان ما يتفكك ليعطي المواد الناتجة أو يعود ليعطي المواد المتفاعلة. ولكي تتحول المواد المتفاعلة إلى المعقّد المنشّط؛ يجب أن تكتسب المتفاعلات طاقة التنشيط، وعليه فإن:

طاقة التنشيط حسب نظرية الحالة الانتقالية هي الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لتكوين المعقّد المنشّط من المواد المتفاعلة.

يبين الشكل (4-11) الطاقة أثناء سير التفاعل لتفاعل طارد للطاقة. حيث يتضح أن المعقّد المنشّط يملك أعلى طاقة وضع. انظر الشكل وحدّد قيمة طاقة كل من:

- طاقة التنشيط للتفاعل E_a .
- طاقة المعقّد المنشّط.
- طاقة التفاعل ΔH.



الشكل (4-11): الطاقة خلال سير التفاعل.

4:2:4 آلية التفاعل Reaction Mechanism

يصاحب حدوث التفاعل الكيميائي عدد من التغيرات، ومن أبرزها عملية تكسير الروابط وتكوين روابط أخرى، ومن الصعب غالباً حدوث هذه التغيرات في خطوة واحدة، وإنما تتم في مجموعة من الخطوات التي تصف كيفية حدوث التفاعل، ويطلق على مجموع هذه الخطوات (آلية التفاعل)، وتسمى كل خطوة فيها بالخطوة الأولية.

ولتوضيح ذلك دعنا نأخذ التفاعل الآتي: $NO_{2(g)} + CO_{(g)} \longrightarrow NO_{(g)} + CO_{2(g)}$

حيث وجد تجريبياً أن سرعة التفاعل = $k\,[NO_2]^2$، وقد تم افتراض الآلية الآتية للتفاعل:

الخطوة الأولى: $NO_{2(g)} + NO_{2(g)} \longrightarrow NO_{3(g)}^{*} + NO_{(g)}$ خطوة بطيئة

الخطوة الثانية: $NO_{3(g)}^{*} + CO_{(g)} \longrightarrow NO_{2(g)} + CO_{2(g)}$ خطوة سريعة

اعتماداً على آلية التفاعل السابقة، أجب عن الأسئلة الآتية:

1- ما العلاقة بين مجموع خطوتي التفاعل السابقتين ومعادلة التفاعل الكيميائي الموزونة؟

2- ما المادة التي ظهرت في الخطوات الأولية ولم تظهر في معادلة التفاعل الكيميائي الموزونة ؟

3- هل سرعة الخطوة الأولى تساوي سرعة الخطوة الثانية؟

لعلك توصلت إلى أن الخطوات الأولية في آلية التفاعل يجب أن تعبر عن التفاعل الكلي، وتسمى المادة $NO_{3(g)}^{*}$ التي لم تظهر في المواد المتفاعلة أو الناتجة، بل ظهرت في الخطوة الأولى، وتم استهلاكها في الخطوة الثانية، بالمادة الوسيطة (Intermediate)، وغالباً ما تكون غير مستقرة، ويستدل عليها عن طريق قياس إحدى خواصها الفيزيائية. ولعلك لاحظت أن الخطوات الأولية متفاوتة في سرعتها، والخطوة الأبطأ في آلية التفاعل هي التي تحدد سرعة التفاعل؛ لذلك يطلق عليها الخطوة المحدّدة لسرعة التفاعل (Rate-determining Step).

ويعبر عن سرعة الخطوة الأولية باستخدام تراكيز الجزيئات المتفاعلة مباشرة من المعادلة الموزونة اعتماداً على المعاملات. فمثلاً في المثال السابق، سرعة الخطوة الأولى في آلية التفاعل تساوي $k_1\,[NO_2]^2$ حيث k_1 ثابت السرعة للخطوة الأولى.

ولأن الخطوة الأولى هي الخطوة البطيئة والمحددة لسرعة التفاعل؛ فإن سرعة التفاعل تساوي سرعة الخطوة البطيئة = $k_1 [NO_2]^2$ وهذا ما يجعل الآلية السابقة تتفق مع الجانب التجريبي.

تمرين (11): وجد عملياً أن التفاعل بين المادتين A وB من الرتبة الأولى لكل من المتفاعلين، أي الآليتين الآتيتين هي الممكنة؟

	الآلية أ	الآلية ب
الخطوة الأولى: (بطيئة)	$A \longrightarrow C + D$	$A + B \longrightarrow D + E$
الخطوة الثانية: (سريعة)	$C + B \longrightarrow E$	

السؤال الأول ما المقصود بكل من الآتية: رتبة التفاعل، آلية التفاعل، التصادم الفعال، طاقة التنشيط.

السؤال الثاني تم جمع البيانات المدرجة في الجدول أدناه للتفاعل الذي يتم وفق المعادلة الآتية:

$$NH_4^+{}_{(aq)} + NO_2^-{}_{(aq)} \longrightarrow N_{2(g)} + 2H_2O$$

ادرس البيانات في الجدول، وأجب عن الأسئلة التي تليه.

رقم التجربة	$[NH_4^+]_o$ مول/ لتر	$[NO_2^-]_o$ مول/ لتر	السرعة الابتدائية مول/ لتر. ث
1	0.1	0.005	1.35×10^{-7}
2	0.1	0.010	2.70×10^{-7}
3	0.2	0.010	5.40×10^{-7}

1. اكتب قانون سرعة التفاعل.
2. احسب قيمة k ، وما وحدته.

السؤال الثالث سرعة التفاعل $C_{(g)} \longrightarrow B_{(g)}$ ، تساوي 0.005 مول/لتر.ث عندما يكون تركيز B يساوي 0.2 مول/لتر. ما مقدار قيمة ثابت سرعة التفاعل k إذا كانت رتبة التفاعل بالنسبة لـ B من الدرجة:

1. الصفرية 2. الأولى

السؤال الرابع يتفاعل غاز HBr مع غاز O_2 وفق خطوات الآلية الآتية:

بطيئة $HBr_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow HO_2Br_{(g)}$

سريعة $HO_2Br_{(g)} + HBr_{(g)} \longrightarrow 2HOBr_{(g)}$

سريعة $2HOBr_{(g)} \longrightarrow H_2O_{2(g)} + Br_{2(g)}$

أ. اكتب معادلة التفاعل الموزونة.

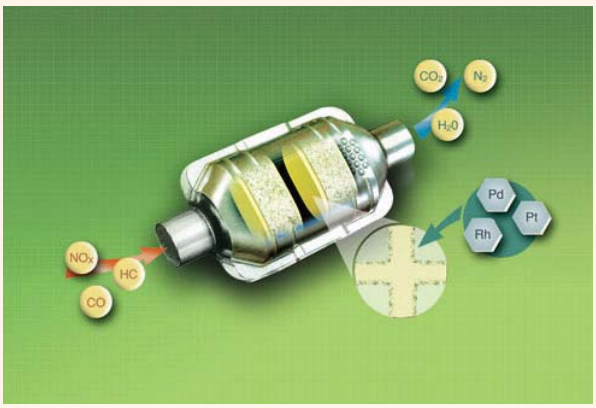
ب. ما المادة (المواد) الوسيطة في خطوات التفاعل؟

ج. اكتب قانون سرعة التفاعل.

الكيمياء والتكنولوجيا والمجتمع (للاطلاع)

المحول الحفزي Catalytic Converter

إن الاحتراق غير المثالي للوقود في محركات السيارات يؤدي إلى انبعاث كميات من الغازات الضارة، من أهمها أول أكسيد الكربون (CO)، وهو غاز سام عديم اللون والرائحة، وعند استنشاقه بكميات كبيرة يسبب الموت السريع، والهيدروكربونات غير المحترقة التي تتبخر بفعل الحرارة العالية، وبتأثير ضوء الشمس تتحول إلى مواد شديدة الضرر بالبيئة والهواء، وأكاسيد النيتروجين (NO_X) التي تشكل ضباباً خفيفاً، يؤدي إلى تهيج الأغشية المخاطية للإنسان، وتذوب في مياه الأمطار مكونة المطر الحمضي.



ولتقليل نسبة التلوث بعوادم السيارات أصبحت معظم السيارات الحديثة مزودة بعلبة معدنية متصلة بأنبوب طرد الغازات العادمة، تسمى المحول الحفزي، حيث يحتوي على خلايا خزفية، تشبه خلايا النحل الشمعية مطلية بطبقة رقيقة من عناصر البلاتين (Pt)، والبلاديوم (Pd)، والروديوم (Rh)؛ وذلك لتعريض أكبر سطح من المادة المحفزة لتيارات الغازات المنبعثة من المحرك، وتوفير أكبر كمية من تلك العناصر الثمينة.

ويقوم البلاتين والبلاديوم كمواد حفّازة بأكسدة الهيدروكربونات وأول اكسيد الكربون، ويقوم الروديوم باختزال أكاسيد النيتروجين إلى غاز النيتروجين، ويستطيع المحول الحفزي تقليل الغازات الملوثة بنسبة تتراوح من (65 إلى 85 %).

وتفضل شركات السيارات وضع المحول الحفزي أسفل المقعد الأمامي على مسافة مناسبة، حتى يكون بعده عن المحرك مناسباً، والإسراع في عملية معالجة الغازات، لأن فاعليته تزداد وعمره الافتراضي يطول في درجات حرارة معينة.

أسئلة الوحدة

السؤال الأول ضع دائرة حول رمز الإجابة الصحيحة في كل مما يأتي:

1 أي العمليات الآتية غير تلقائية؟

أ. انتشار رائحة العطر في الغرفة.
ب. ذوبان ملح الطعام في الماء.
ج. فصل الهيليوم عن النيون في مزيج غازي.
د. انصهار الجليد على درجة حرارة الغرفة.

2 إذا كانت قيمة ثابت سرعة التفاعل k، للتفاعل $CO_{(g)} + NO_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + NO_{(g)}$ عند درجة حرارة 400 ْس تساوي 0.5 لتر/ مول.ث، ورتبة التفاعل بالنسبة لكل من CO و NO_2 هي الأولى. ما قيمة سرعة التفاعل عندما يكون تركيز CO = 0.025 مول/لتر وتركيز NO_2 = 0.040 مول/لتر؟

أ. 2.5×10^{-4}

ب. 5×10^{-4}

ج. 1×10^{-4}

د. 2×10^{-3}

3 ما رتبة التفاعل $a\ A \longrightarrow P$ إذا كانت قيمة $ز_{1/2}$ للتفاعل لا تعتمد على التركيز الابتدائي للمادة A؟

أ. الصفرية

ب. الأولى

ج. الثانية

د. الثالثة

4 إذا كان التفاعل $2A + B \longrightarrow C$ يتم في خطوة واحدة. أي الآتية صحيحة بالنسبة لسرعة التفاعل؟

أ. سرعة التفاعل = $k[A][B]^2$

ب. سرعة التفاعل = $k[A]^2[B]$

ج. سرعة التفاعل = $k[A][B]$

د. سرعة التفاعل = $k[C]$

السؤال الثاني تم الحصول على البيانات الواردة في الجدول أدناه للتفاعل $A_{(g)} \rightarrow B_{(g)}$

تركيز A (مول/لتر)	0.08	0.06	0.04	0.02
سرعة التفاعل (مول/لتر.ث)	0.004	0.003	0.002	0.001

1. ما رتبة التفاعل؟
2. احسب قيمة k.
3. ما مقدار سرعة التفاعل عندما يكون تركيز A = 0.24 مول/لتر؟

السؤال الثالث في التفاعل الآتي: $HCOOH_{(l)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$

إذا كانت قيمة ΔH^o للتفاعل = -257 كيلو جول، وقيمة ΔS^o للتفاعل = 52 جول / كلفن.

هل التفاعل تلقائي عند الظروف القياسية أم لا؟ مع التفسير.

السؤال الرابع إذا وجد أن قانون السرعة للتفاعل $F_2 + 2NO_2 \rightarrow 2NO_2F$:

سرعة التفاعل = $k[F_2][NO_2]$، هل من الممكن أن تكون الآلية الآتية صحيحة لهذا التفاعل؟

$NO_2 + F_2 \longrightarrow NO_2F + F$ بطيئة

$F + NO_2 \longrightarrow NO_2F$ سريعة

السؤال الخامس يتفكك H_2O_2 إلى H_2O و O_2 بخطوتين كما يأتي:

$H_2O_2 + I^- \longrightarrow H_2O + IO^-$

$H_2O_2 + IO^- \longrightarrow H_2O + I^- + O_2$

1. اكتب معادلة التفاعل الكلية.
2. ما المادة (المواد) الوسيطة في خطوات التفاعل؟

السؤال السادس قام طالب برسم العلاقة بين لو [A] مع الزمن بوحدة الدقيقة، فحصل على خط مستقيم، ميله يساوي – 0.105 وتقاطعه مع المحور الصادي يساوي 0.1 عند بدء التفاعل، اكتب قانون سرعة التفاعل، ثم احسب كلاً مما يأتي:

أ. مقدار التركيز الابتدائي للمادة A. ب. قيمة ثابت سرعة التفاعل. ج.قيمة عمر النصف للتفاعل.

السؤال السابع فسّر لماذا لا يتحلل الماء إلى عناصره الأولية في الظروف العادية.

السؤال الثامن علّل كلاً من الآتية:

أ. تؤدي عملية الانصهار إلى زيادة في العشوائية.

ب. تعد طاقة جبس الحرة مؤشراً حقيقياً لتلقائية التفاعلات من عدمها.

ج. تتناقص سرعة التفاعل الكيميائي مع مرور الزمن.

د. تزداد سرعة التفاعل عند رفع درجة الحرارة.

السؤال التاسع أقيّم ذاتي:

أعبر عن المفاهيم التي تعلمتها خلال دراستي للوحدة بما لا يزيد عن ثلاثة أسطر.

الكيمياء العضوية
Organic Chemistry





توجد الملايين من المركبات العضوية المختلفة، ويعتبر عنصر الكربون أساسياً في تركيبها. ما أهم المركبات العضوية؟ وما خصائصها واستخداماتها؟ وكيف يتم تحضيرها والكشف عنها؟

يتوقع من الطلبة بعد دراسة هذه الوحدة، والتفاعل مع أنشطتها أن يكونوا قادرين على توظيف دراسة التفاعلات الكيميائية في الكيمياء العضوية في تحضير بعض المركبات العضوية والتمييز بينها، من خلال تحقيق الآتي:

- كتابة معادلات كيميائية تمثل تفاعلات المركبات العضوية.
- استنتاج نواتج تفاعلات بعض المركبات العضوية عملياً.
- التمييز مخبرياً بين مركبات المجموعات الوظيفية المختلفة.

1-5 المركبات العضوية (Organic Compounds):

اعتقد الكيميائيون حتى بدايات القرن التاسع عشر أن المركبات العضوية تؤخذ من الأجسام الحية فقط، وفي عام 1829م تمكن فريدريك فوهلر من تحضير اليوريا في المختبر، ومنذ ذلك الحين قام الكيميائيون بتحضير ملايين المركبات العضوية، ودراسة خصائصها الكيميائية والفيزيائية، ولقد تعلمت سابقاً بعض المركبات العضوية التي تحوي المجموعات الوظيفية (Functional Groups)، **والمجموعة الوظيفية ذرة أو مجموعة من الذرات مرتبطة بطريقة معينة بذرة كربون في المركب العضوي، وتؤثر في كل من الخصائص الفيزيائية والكيميائية لذلك المركب**. ولتذكر بعض أنواع هذه المركبات العضوية، نفّذ النشاط (5-1).

نشاط (5-1) بعض أنواع المركبات العضوية:

لديك المركبات العضوية الآتية:

CH_3Br ،CH_3OH ،CH_3COOH

أجب عن الأسئلة الآتية:

1. ما المجموعة الوظيفية في كل منها؟ وما نوع هذه المركبات؟
2. سمّ المركبات حسب النظام العالمي (IUPAC).

وتصنّف أنواع التفاعلات الكيميائية في الكيمياء العضوية إلى الأنواع الآتية:

الإضافة، والحذف، والاستبدال، والتأكسد والاختزال، وستتعرف عليها لاحقاً خلال دراستك الخواص الكيميائية لبعض المركبات العضوية.

2-5 هاليدات الألكيل (Alkyl Halides)

مركبات عضوية تحوي على ذرة هالوجين أو أكثر، مرتبطة بذرة (ذرات) كربون ، وصيغتها العامة R–X، وتصنف حسب عدد مجموعات الألكيل (R) المتصلة بذرة الكربون المرتبطة بشكل مباشر مع ذرة الهالوجين (X) إلى: هاليد ميثيل وهاليدات ألكيل أولية، أو ثانوية، أو ثالثية:



1. طرق تحضير هاليدات الألكيل:

يمكن تحضير هاليدات الألكيل بعدة طرق منها:

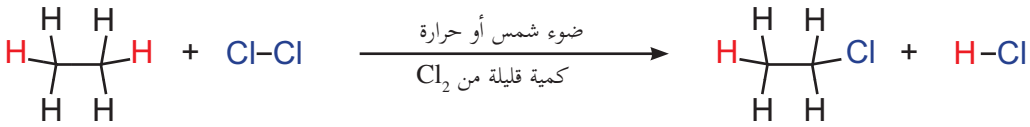
أ. هلجنة الألكانات: يتفاعل الألكان مع الهالوجينات في وجود الضوء، فيتم استبدال ذرة هالوجين بذرة هيدروجين، وينتج هاليد ألكيل.

$$R\text{–}H + X\text{–}X \xrightarrow[\text{كمية قليلة من الهالوجين}]{\text{ضوء شمس أو حرارة}} R\text{–}X + H\text{–}X$$

حيث X : (Cl أو Br أو I)

مثال (1): كيف يمكن تحضير كلورو إيثان من الإيثان؟

الحل:

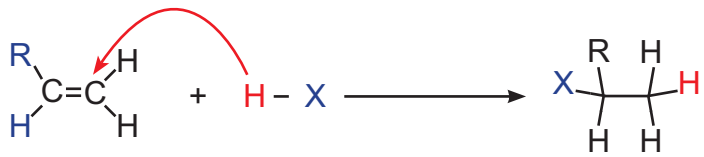


إيثان — كلوروإيثان

وهذه الطريقة غير ملائمة لتحضير هاليدات الألكيل؛ لأنها تعطي مزيجاً من هاليدات الألكيل.

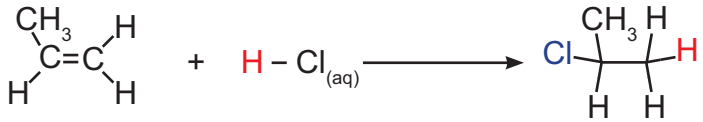
ب. إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الألكينات:

تتفاعل الألكينات مع هاليدات الهيدروجين، وينتج عن ذلك هاليدات الألكيل، وتتم هذه التفاعلات وفق قاعدة ماركوفنيكوف (Markovnikov) التي تنص على: **عند إضافة هاليدات الهيدروجين إلى ألكين غير متماثل، فإن ذرة الهيدروجين ترتبط بذرة الكربون المشاركة في الرابطة الثنائية، والمرتبطة بأكبر عدد من ذرات الهيدروجين.**



مثال (2): اكتب معادلة كيميائية تمثل تفاعل بروبين مع حمض الهيدروكلوريك HCl.

الحل:



بروبين — 2-كلورو بروبان

ج. تفاعل هاليدات الهيدروجين مع الكحولات:

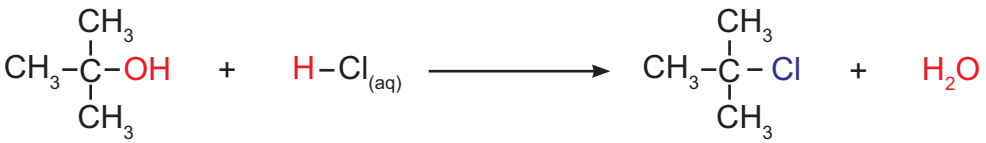
تفاعل يتم فيه استبدال ذرة هالوجين بمجموعة هيدروكسيل.



حيث X : (Cl أو Br أو I)

مثال (3): اكتب معادلة كيميائية تمثل تفاعل 2-ميثيل-2-بروبانول مع حمض الهيدروكلوريك HCl.

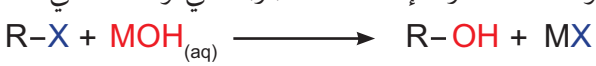
الحل:



2-ميثيل-2-بروبانول — 2-كلورو-2-ميثيل بروبان

2. الخواص الكيميائية لهاليدات الألكيل:

تعتبر تفاعلات هاليدات الألكيل الأوليّة وهاليد ميثيل مع هيدروكسيدات الفلزات القلوية من أهم خواصها الكيميائية، وينتج عنها الكحولات المناظرة، إذا تمت التجربة في وسط مائي.



حيث X:(Cl، Br، I) M: (Li، Na، K،....)

مثال (4): اكتب تفاعل كلورو ميثان مع هيدروكسيد الصوديوم المائي.

الحل:

$$CH_3Cl + NaOH_{(aq)} \xrightarrow{H_2O} CH_3OH + NaCl$$

كلورو ميثان — ميثانول

أما إذا كان وسط التفاعل كحولياً، فإن هاليدات الألكيل الأوليّة تُنتج الألكين المناظر.

$$CH_3CH_2CH_2Br + NaOH \xrightarrow[\Delta]{\text{مذيب كحولي}} CH_3CH{=}CH_2 + NaBr + H_2O$$

1-برومو بروبان — بروبين

تمرين (1): أ. أكمل معادلة تفاعل 1-برومو بروبان مع هيدروكسيد البوتاسيوم المائي.

$$CH_3CH_2CH_2Br + KOH_{(aq)} \xrightarrow{H_2O}$$

ب. كيف يمكن تحضير 1-بنتين من 1-برومو بنتان؟

واقتصرنا في هذا البند على دراسة الخصائص الكيميائية لهاليدات الألكيل الأوليّة وهاليد ميثيل فقط.

تستخدم هاليدات الألكيل في صناعة المبيدات الحشرية، وفي صناعة بعض أواني الطبخ التي لا يلصق بها الطعام (مادة التفلون)، وفي مجال الطب في عمليات التخدير، كما تستخدم كغازات في أنابيب التبريد، وفي صناعة المواد البلاستيكية.

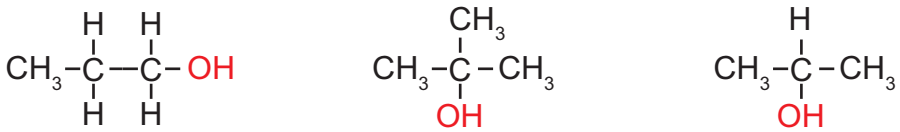
3-5 الكحولات (Alcohols)

الكحولات مركبات عضوية تحوي على مجموعة هيدروكسيل واحدة أو أكثر، وصيغتها العامة R-OH، وتصنف حسب عدد مجموعات الألكيل (R) المتصلة بذرة الكربون المرتبطة بشكل مباشر مع مجموعة الهيدروكسيل إلى: كحول ميثيل، وكحولات أولية، أو ثانوية، أو ثالثية.



كحول ميثيل — كحول أولي (1°) — كحول ثانوي (2°) — كحول ثالثي (3°)

تمرين (2): صنّف الكحولات الآتية الى كحولات أولية، أو ثانوية أو ثالثية.

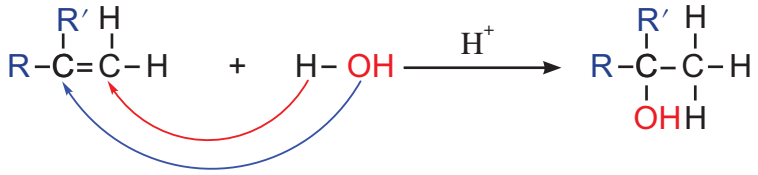


2-بروبانول — 2-ميثيل-2-بروبانول — 1-بروبانول

1. طرق تحضير الكحولات:

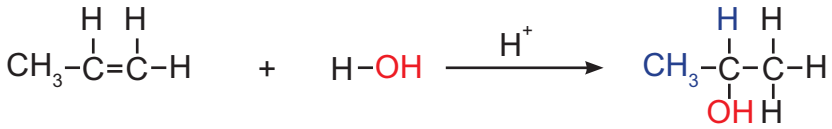
يمكن تحضير الكحولات بعدة طرق منها:

أ. إضافة الماء إلى الألكينات(Hydration) بوجود الحموض المعدنية مثل H_2SO_4 كعوامل مساعدة: وتتم آلية الإضافة وفقاً لقاعدة ماركوفنيكوف:



مثال (5): اكتب معادلة كيميائية تمثل تفاعل البروبين مع الماء.

الحل:

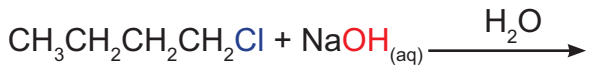


بروبين — 2-بروبانول

تمرين (3): اكتب معادلة تحضير كحول ثالثي يتكون من أربع ذرات كربون بإضافة الماء إلى الألكين المناسب واستخدام العامل المساعد الملائم.

ب. إضافة هيدروكسيدات الفلزات القلوية إلى هاليدات الألكيل الأوليّة وهاليد ميثيل في وسط مائي كما مرّ معك سابقاً.

تمرين (4): اكتب نواتج تفاعل 1-كلورو بيوتان مع هيدروكسيد الصوديوم المائي.



1-كلورو بيوتان

2. الخواص الكيميائية للكحولات:

تمتاز الكحولات بالصفات الأمفوتيرية، لأنها تحوي مجموعة الهيدروكسيل، فتسلك كحموض في الوسط القاعدي ؛ نظراً لوجود ذرة هيدروجين حمضية متصلة بالأكسجين، وتسلك كقواعد في الوسط الحمضي؛ نظراً لاحتواء ذرة الأكسجين على زوجين من الإلكترونات غير الرابطة قادرة على استقبال بروتون من الحمض.

أ. تفاعل الكحولات كحموض:

تتميز الكحولات بخواص حمضية ضعيفة، ويعزى سلوكها الحمضي إلى ارتباط ذرة الهيدروجين بذرة الأكسجين برابطة قطبية تجعل زوج الإلكترونات المشترك ينحاز قليلاً نحو الأكسجين ؛ ولذلك تتفاعل مع الفلزات النشطة، مثل عنصري الصوديوم والبوتاسيوم: Na و K حيث ينتج ألكوكسيد الفلز ويتصاعد غاز الهيدروجين كما في التفاعل العام الآتي:

$$2\ R-OH + 2\ Na \longrightarrow 2\ R-ONa + H_{2(g)}$$

مثال (6): اكتب معادلة كيميائية تمثل تفاعل الإيثانول مع عنصر الصوديوم.

الحل:

$$\underset{\text{إيثانول}}{2\ CH_3CH_2OH} + 2Na \longrightarrow \underset{\text{إيثوكسيد الصوديوم}}{2\ CH_3CH_2ONa} + H_{2(g)}$$

ويمكن استخدام هذا التفاعل للتمييز بين الكحولات والألكانات كما سيتبين لك عند تنفيذ نشاط (2-5).

نشاط (2-5): التمييز مخبرياً بين الإيثانول والهكسان.



المواد والأدوات: قطعة صغيرة من الصوديوم، والإيثانول، وهكسان وأنابيب اختبار، وسداد فلّين.

احتياطات السلامة العامة:
يتفاعل الصوديوم مع الماء بشدة؛ ولذلك يجب أخذ الحيطة والحذر عند التعامل مع الصوديوم وأثناء التسخين.



خطوات العمل:

1. ضع في أنبوب اختبار 2 مل من الإيثانول.
2. أضف إليه قطعة صغيرة جداً من الصوديوم.
3. أغلق الأنبوب بسداد فلين، ماذا تلاحظ؟
4. افتح الأنبوب وقرب من فوهته عود ثقاب مشتعلاً، ماذا تلاحظ؟
5. اكتب معادلة التفاعل الحاصل. ما اسم المادة الناتجة من التفاعل؟

- أعد خطوات النشاط باستخدام الهكسان بدل الإيثانول، ماذا تلاحظ؟

تمرين (5): كيف يتم التمييز بين الهكسان و1- هكسانول في المختبر مع كتابة المعادلات؟

ب. تفاعل الكحولات كقواعد:

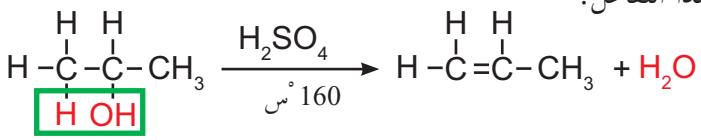
1. تتفاعل الكحولات مع الحموض الهالوجينية (HX) وينتج عن ذلك هاليدات الألكيل كما مر معك سابقاً.

تمرين (6): أكمل معادلة تفاعل الإيثانول مع حمض الهيدروكلوريك HCl.

$$CH_3CH_2OH + HCl \longrightarrow$$

2. تفاعل الكحولات مع حمض الكبريتيك المركز (حذف الماء، Dehydration).

وتمثل المعادلة الآتية هذا التفاعل:

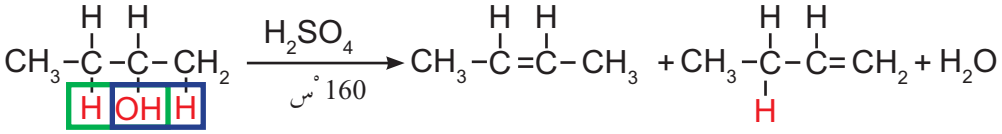


2-بروبانول — بروبين

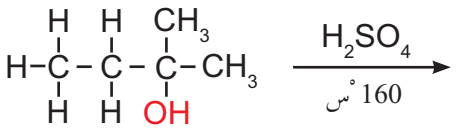
ويتم هذا التفاعل وفق قاعدة زايتسف (Zaitsev's rule)، التي تنص على: ينتج الألكين بكمية كبيرة (الناتج الرئيس) من حذف الماء من الكحول بخروج هيدروجين الماء من ذرة الكربون المجاورة لذرة الكربون التي ترتبط بالهيدروكسيل، وتحوي عدداً أقل من ذرات الهيدروجين.

مثال (7): اكتب معادلة كيميائية تمثل معالجة 2-بيوتانول مع حمض الكبريتيك المركّز عند درجة حرارة 160 °س.

الحل:



تمرين (7): أكمل التفاعل الآتي، وبيّن الناتج الرئيس:

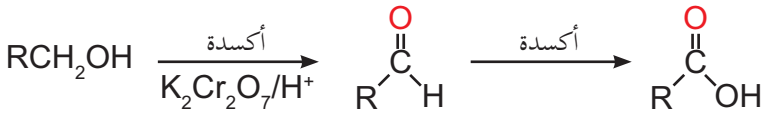


2-ميثيل -2-بيوتانول

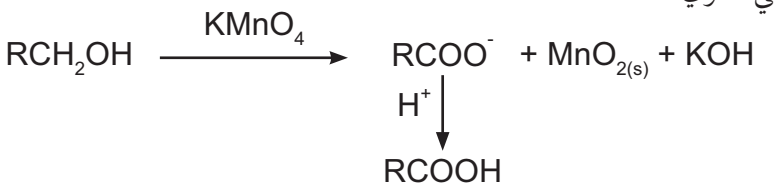
ج. أكسدة الكحولات:

1. أكسدة الكحولات باستخدام دايكرومات البوتاسيوم أو بيرمنغنات البوتاسيوم في وسط حمضي:

تتأكسد الكحولات الأولية إلى الألدهيدات المناظرة باستخدام العامل المؤكسد القوي دايكرومات البوتاسيوم في وسط حمضي، وفي حالة بقاء الألدهيد في المحلول فإنه يتأكسد بدوره إلى حمض كربوكسيلي. ولا يمكن إيقاف التفاعل عند مرحلة تشكل الألدهيد، بل يستمر ليعطي الحمض الكربوكسيلي؛ ولذلك لا يمكن تحضير الألدهيدات بهذه الطريقة باستثناء الألدهيدات المتطايرة (يكون عدد ذرات الكربون فيها من 1-4) حيث تتبخر قبل تأكسدها.

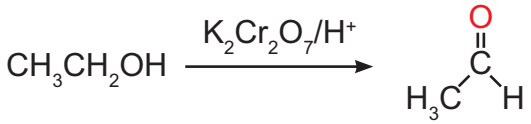


وفي حالة استخدام محلول بيرمنغنات البوتاسيوم المائي، ثم إضافة حمض معدني قوي فإن الكحول الأولي يتأكسد إلى الحمض الكربوكسيلي المناظر، حيث يختفي لون محلول بيرمنغنات البوتاسيوم البنفسجي ويظهر راسب من MnO_2 البني؛ لأن الكحول يختزل أيون البيرمنغنات إلى MnO_2، ويتم فصل ثاني أكسيد المنغنيز من المحلول بالترشيح قبل إضافة الحمض المعدني القوي.



مثال (8): اكتب معادلة كيميائية تمثل أكسدة الإيثانول باستخدام دايكرومات البوتاسيوم في وسط حمضي.

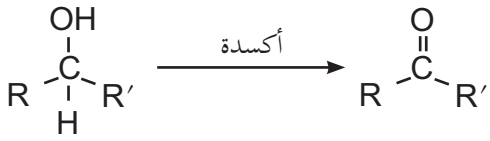
الحل:



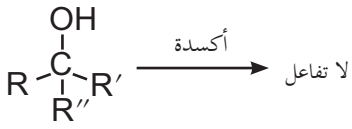
إيثانول　　إيثانال

تمرين (8): اكتب معادلة كيميائية تمثل أكسدة 1-بيوتانول باستخدام محلول بيرمنغنات البوتاسيوم، ثم إضافة حمض معدني قوي.

أما الكحولات الثانوية فتتأكسد إلى كيتونات حسب المعادلة العامة الآتية:



وأما الكحولات الثالثية فتقاوم تفاعلات الأكسدة المذكورة في الظروف العادية.



نشاط (3-5): **صمّم نشاطاً للتمييز عملياً بين الكحول الأولي والكحول الثالثي؟**

2.الأكسدة بنزع الهيدروجين من الكحولات عند تمرير أبخرة الكحولات على مسحوق النحاس عند درجة حرارة (200-400°س)، وينتج عن ذلك الألدهيدات إذا كانت الكحولات أولية، بينما تنتج الكيتونات عن طريق أكسدة الكحولات الثانوية.

مثال (9): اكتب معادلة كيميائية تمثل أكسدة الإيثانول بتمرير بخاره على مسحوق النحاس عند درجة 300 °س.

الحل:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[300\ ^\circ س]{Cu} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H_{2(g)}$$

إيثانول — إيثانال

تمرين (9): ما صيغة المادة المتفاعلة في التفاعل الآتي؟

$$\boxed{\quad} \xrightarrow[300\ ^\circ س]{Cu} C_2H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + H_{2(g)}$$

2-بيوتانون

4-5 الألدهيدات والكيتونات (Aldehydes and Ketones)

تتميز الألدهيدات والكيتونات بوجود مجموعة الكربونيل الوظيفية $(-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-)$

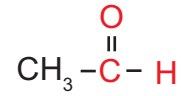
والصيغة العامة للألدهيدات $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

ويتم استبدال ذرة هيدروجين بمجموعة ألكيل R في الميثانال، لتصبح HCOH وتكون مجموعة (C=O) في طرف السلسلة.

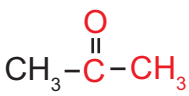
أما الصيغة العامة للكيتونات فهي $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'$ حيث ترتبط مجموعة الكربونيل في الكيتونات بمجموعتي ألكيل متماثلتين أو غير متماثلتين (R و 'R). وتكون الرابطة الثنائية في مجموعة الكربونيل في كل من الألدهيدات والكيتونات مستقطبة جزئياً، بسبب الفرق في الكهروسالبية بين ذرتي الأكسجين والكربون.

مثال (10) اكتب الصيغة البنائية لكل من الإيثانال والبروبانون.

الحل:



إيثانال



بروبانون

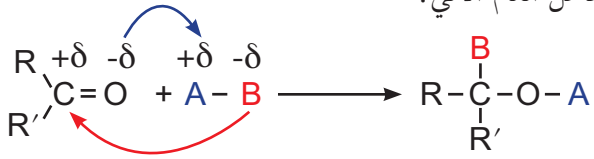
1. طرق تحضير الألدهيدات والكيتونات:

يمكن تحضير الألدهيدات بأكسدة الكحولات الأولية، بينما يمكن تحضير الكيتونات بأكسدة الكحولات الثانوية كما مر معك سابقاً.

2. الخواص الكيميائية للألدهيدات والكيتونات:

أ. تفاعلات الإضافة:

تعود تفاعلات الإضافة في الألدهيدات والكيتونات إلى بنية مجموعة الكربونيل غير المشبعة، الحاوية على رابطة تساهمية ثنائية (σ وπ)، فهي تستجيب لتفاعلات الإضافة بكسر الرابطة الأضعف (π)، ويتم ذلك بارتباط الجزء السالب من المادة المتفاعلة بذرة كربون مجموعة الكربونيل، كما يرتبط الجزء الموجب من المادة المتفاعلة بذرة أكسجين مجموعة الكربونيل كما في التفاعل العام الآتي:



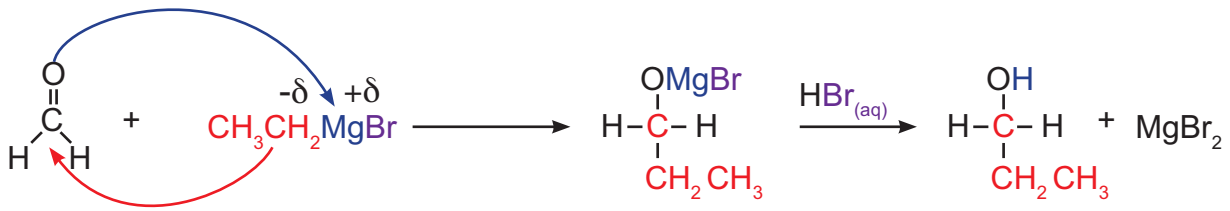
ومن أهم تفاعلات الإضافة، تفاعل غرينيارد الذي ينتج عنه كحولات، ويعتمد ناتج هذا التفاعل على نوع المركب الكربونيلي المستخدم.

يحضر مركب (كاشف) غرينيارد من تفاعل هاليد الألكيل (R–X) مع معدن المغنيسيوم (Mg) في الإيثر الجاف ليعطي هاليد ألكيل المغنيسيوم R–Mg X:

$$R\text{–}X + Mg \xrightarrow{\text{إيثر جاف}} RMgX$$

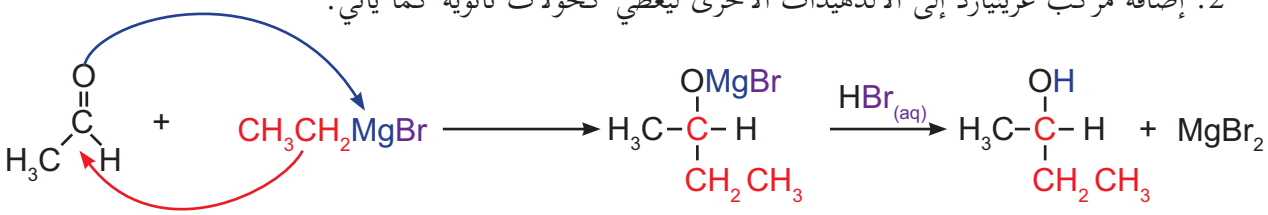
ويتم التفاعل على مرحلتين، تعطي الأولى ناتج إضافة وسطي يتحول في وسط حمضي في المرحلة الثانية إلى كحول، تأمل الأمثلة الآتية:

1. إضافة مركب غرينيارد إلى الميثانال ليعطي كحولاً أولياً كما يأتي:



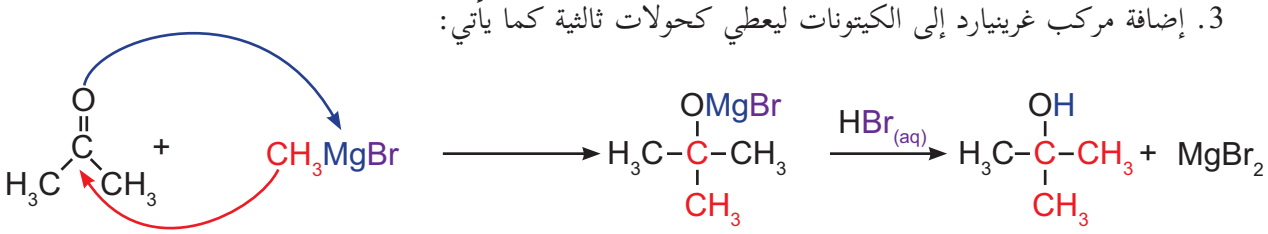
ميثانال 1-بروبانول

2. إضافة مركب غرينيارد إلى الألدهيدات الأخرى ليعطي كحولات ثانوية كما يأتي:



إيثانال 2-بيوتانول

3. إضافة مركب غرينيارد إلى الكيتونات ليعطي كحولات ثالثية كما يأتي:



بروبانون 2-ميثيل-2-بروبانول

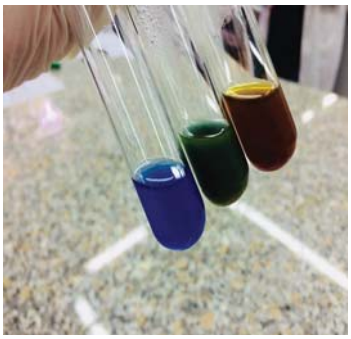
ويكون عدد ذرات الكربون في الكحولات الناتجة مساوياً لمجموع عدد ذرات الكربون في الألدهيدات أو الكيتونات وعدد ذرات الكربون في مركب غرينيارد.

ب. تفاعلات الأكسدة:

تتأكسد الألدهيدات بسهولة إلى حموض كربوكسيلية في الظروف العادية بمعظم العوامل المؤكسدة، حتى الضعيفة منها، في حين تقاوم الكيتونات بصورة عامة الأكسدة بالظروف العادية ؛لأنها **لا** تحوي ذرة هيدروجين مرتبطة بمجموعة الكربونيل. ومن تفاعلات الأكسدة:

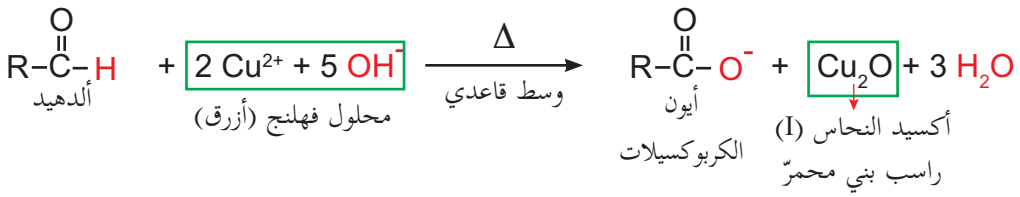
1. الأكسدة بواسطة محلول فهلنج (Fehling's solution):

يتكون محلول فهلنج A من (كبريتات النحاس المائية $CuSO_4.5H_2O$)،ومحلول فهلنج B من (محلول ملح روشل «ترترات الصوديوم والبوتاسيوم المائية» وهيدروكسيد الصوديوم).



محلول فهلنج

العامل المؤكسد الفعال في هذا المحلول هو أيون النحاس (II) الأزرق Cu^{2+} الذي يختزل إلى أيون Cu^{+} ، ويترسب على شكل مسحوق بني محمر(أكسيد النحاس (I) Cu_2O)، في حين يتأكسد الألدهيد إلى أيون الكربوكسيلات.



يُستخدم هذا التفاعل في المختبرات الطبية للكشف عن الجلوكوز، وتقدير كميته في البول؛ لأن جزيء الجلوكوز يحوي على مجموعة ألدهيدية تتأكسد، ويستخدم محلول فهلنج للكشف عن السكريات الأحادية، والنشاط (5-4) يوضح ذلك.

نشاط (5-4): الكشف عن وجود مجموعة الألدهيد في سكر الجلوكوز بواسطة محلول فهلنج



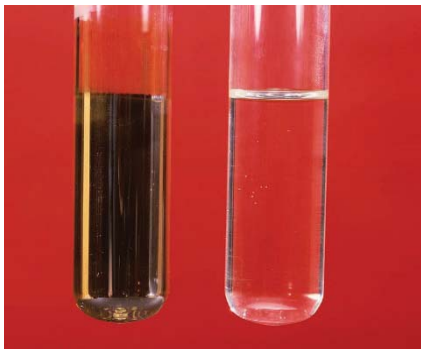
المواد والأدوات: أنابيب اختبار، وحامل أنابيب اختبار، وحمام مائي أو لهب بنسن، وقطارات متوسطة، وجلوكوز، ومحلول فهلنج A، ومحلول فهلنج B.



خطوات العمل:

1. أضف إلى أنبوب اختبار كمية قليلة من محلول السكر الأحادي «جلوكوز».
2. أضف بواسطة القطارة (قطارة لكل محلول من المحلولين) حجوماً متساوية من محلولي فهلنج ، ثم ضع أنبوب الاختبار في حمام مائي ساخن، ماذا تلاحظ؟

2. الأكسدة بواسطة محلول تولِن (Tollen's Solution):



يتألف محلول تولِن من محلول نترات الفضة النشادرية، وهو معقَّد لأيون الفضة، والعامل المؤكسد في هذا المحلول أيون الفضة، الذي يُختزل إلى معدن الفضة، عند تسخين مزيج منه مع ألدهيد، حيث يترسب على جدران وعاء التفاعل مكوناً مرآة فضية، في حين يتأكسد الألدهيد إلى الحمض الكربوكسيلي المناظر:



يستخدم هذا التفاعل في صناعة المرايا، حيث يستخدم الميثانال لترسيب طبقة الفضة على الزجاج، ويمكن التمييز بين الألدهيدات والكيتونات باستخدام محلول تولِن أو محلول فهلنج؛ لأن الكيتونات لا تتفاعل معهما (لا تستجيب للعوامل المؤكسدة العادية).

ومن أشهر الألدهيدات، الميثانال الذي يُستخدم محلوله المائي (40%) «الفورمالين» في حفظ الأنسجة الحية من التحلل، وذلك بسبب قدرته على منع نمو البكتيريا وتكاثرها. ويستخدم في صناعات كثيرة أهمها الميلامين حيث يُكوِّن مبلمراً مع الفينول، كما يعدّ مادة أولية في صناعة بعض المواد البلاستيكية.

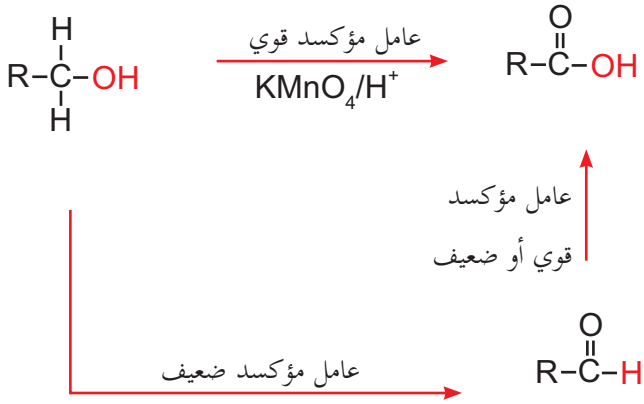
ومن أشهر الكيتونات، البروبانون (الأسيتون) وهو سائل عديم اللون يمتاز بطعم لاذع ورائحة مميزة، ويذوب في الماء بجميع النسب، ويستخدم في إزالة طلاء الأظافر؛ وذلك بسبب قدرته على إذابة الأصباغ الكيميائية المستخدمة في صناعة الطلاء إضافة إلى سرعة تطايره؛ ما يسهل التخلص منه. ويعد المادة الأولية في صناعة المبلمرات البلاستيكية وصناعة الورنيش.

5-5 الحموض الكربوكسيلية (Carboxylic Acids)

تتميز الحموض الكربوكسيلية بوجود مجموعة الكربوكسيل-COOH، التي تتكون من مجموعتي الهيدروكسيل (-OH) والكربونيل (C=O) والصيغة العامة لها هي: RCOOH.

1. طرق تحضير الحموض الكربوكسيلية:

تحضر الحموض الكربوكسيلية بعدة طرق منها أكسدة الكحولات الأولية والألدهيدات كما مر معك سابقاً، كما هو موضَّح في المخطط الآتي:



وللحموض الكربوكسيلية قابلية للذوبان في الماء نظراً للخاصية القطبية لها، ولتكوُّن روابط هيدروجينية بينها وبين جزيئات الماء، ويقل ذوبانها في الماء بازدياد الكتلة المولية ويعود ذلك إلى تناقص تأثير الجزء القطبي (-COOH) وزيادة فعالية الجزء غير القطبي (-R) في جزيء الحمض حين زيادة طول السلسلة R.

2. الخواص الكيميائية للحموض الكربوكسيلية:

أ- تفاعل الحموض الكربوكسيلية مع القواعد:

تتفاعل الحموض الكربوكسيلية (جميعها حموض ضعيفة) مع القواعد القوية والضعيفة مكونة أملاحها كما في الأمثلة الآتية:

1. تفاعلها مع القواعد القوية:



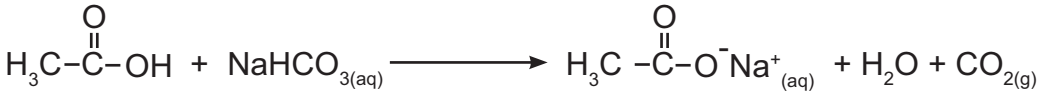
2. تفاعلها مع الفلزات النشطة.

تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع الفلزات النشطة مثل الصوديوم، ويعزى ذلك إلى وجود H الحمضية في مجموعة الكربوكسيل، حيث يتصاعد غاز الهيدروجين كدلالة على حدوث التفاعل.



حمض الإيثانويك — إيثانوات الصوديوم

3. تفاعلها مع الأملاح القاعدية مثل كربونات الصوديوم الهيدروجينية



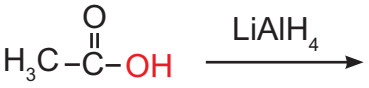
حمض الإيثانويك — إيثانوات الصوديوم

ب. اختزال الحموض الكربوكسيلية:

تُختزل الحموض الكربوكسيلية بسهولة إلى الكحولات الأولية المناظرة مباشرة باستخدام هيدريد ليثيوم ألمنيوم ($LiAlH_4$) الذي يعدُّ عاملاً مختزلاً قوياً:



تمرين (10): اكتب الناتج العضوي في التفاعل الآتي:



ومن أشهر الحموض الكربوكسيلية حمض الميثانويك، وهو أبسط الحموض العضوية، فهو يحتوي على ذرة كربون واحدة، ويسمى حمض النمليك؛ لأنه يوجد في إفرازات غدد بعض أنواع النمل، ويسبب التهيجات التي تحدثها لسعات النمل في الجلد. وهو سائل عديم اللون، له رائحة نفّاذة، وطعم لاذع، ويستخدم في صناعة النسيج. وحمض الإيثانويك وهو سائل عديم اللون، رائحته نفاذة، ويُحضر من أكسدة الإيثانول الناتج من عملية التخمر (أو المُصنَّع بطرق أخرى). ويُستعمل في المأكولات وفي حفظ اللحوم والأسماك المعلبة، وفي صناعة دباغة الجلود وصناعة النسيج، وبعض المستحضرات الصيدلانية.

6-5 الإسترات (Esters)

الصيغة العامة للاسترات هي: RCOOR´ وتعّد الإسترات من مشتقات الحموض الكربوكسيلية، حيث يتم استبدال مجموعة ألكوكسي (RO-) بمجموعة الهيدروكسيل في الحمض.

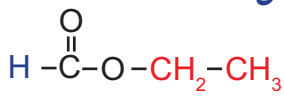
1. تسمية الإسترات:

تسمى الإسترات حسب النظام الدولي (IUPAC) كالآتي.

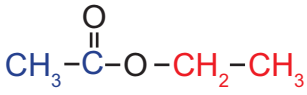
- نرقّم أطول سلسلة كربونية بدءاً من ذرة الكربون الإسترية.
- نسمي التفرعات مسبوقة بأرقامها إن وجدت.
- نضع اسم الألكان المناظر لأطول سلسلة كربونية، ونتبعه باللاحقة (وات)، ثم نتبعه باسم مجموعة ألكيل R´ (الجزء الكحولي)، وسيتم توضيح ذلك في المثال الآتي:

مثال (11) سمّ الاسترات في الأمثلة الآتية بالطريقة النظامية.

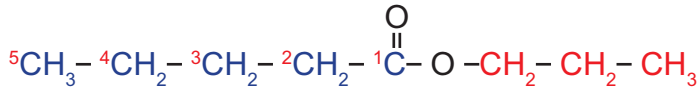
الحل:



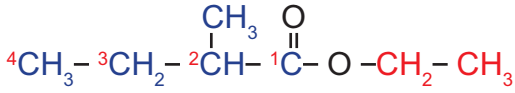
ميثانوات الإيثيل



إيثانوات الإيثيل



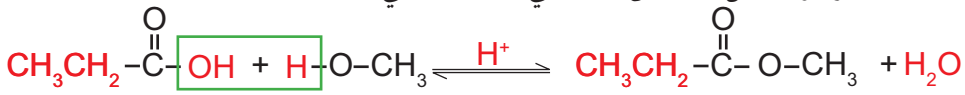
بنتانوات عـ- بروبيل



2-ميثيل بيوتانوات الإيثيل

2. طرق تحضير الإسترات:

- **تفاعل الأسترة:** يحدث هذا التفاعل بين الحمض الكربوكسيلي والكحول بوجود الحموض المعدنية كمواد محفزة ، وهو تفاعل منعكس كما في المثال الآتي:



ويُنتج هذا التفاعل إستراً، ولكنه يكون تفاعلاً منعكساً؛ ما يعني تحول الإستر مرة أخرى إلى كحول وحمض

كربوكسيلي، ولكي يسير التفاعل في الاتجاه الأمامي لا بد من امتصاص الماء من وسط التفاعل ، ويتم ذلك باستخدام مادة تعشق الماء ، أو بفصل الإستر الناتج باستمرار طوال سير التفاعل .ولتحضير أحد الإسترات بهذه الطريقة نفّذ النشاط (5-5).

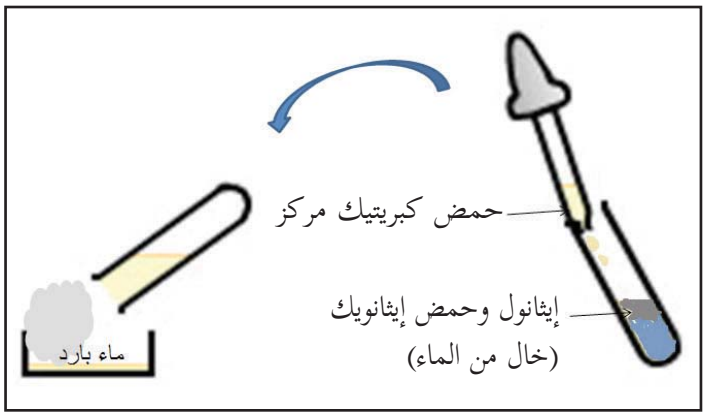
نشاط (5-5): تحضير إيثانوات الإيثيل



المواد والأدوات: إيثانول، وحمض الإيثانويك النقي، وماء بارد، وكأس كبيرة، وأنابيب اختبار، وحمض كبريتيك مركز، ولهب بنسن، وقطارات متوسطة.



خطوات العمل:



1. ضع 1 مل من الإيثانول، و1 مل من حمض الإيثانويك النقي (خال من الماء) في أنبوب اختبار.
2. أضف بحرص 2-3 نقط من حمض الكبريتيك المركز.
3. سخّن أنبوبة الاختبار قليلاً على لهب بنسن صغير.
4. صب محتويات الأنبوبة في كأس كبيرة، مملوءة بالماء البارد، وشمّ البخار الناتج بحذر عن بعد.



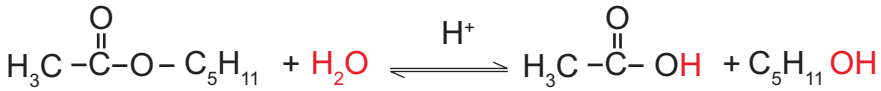
ما الهدف من اضافة حمض الكبريتيك المركز؟

3. الخواص الفيزيائية للإسترات:

الإسترات الأولى (إسترات الميثيل والإيثيل) سوائل رائحتها نفاذة، بينما كثير من الإسترات الأخرى لها رائحة زكية تشبه رائحة الفواكه، وكثير منها يوجد في الفاكهة والزهور، وبعضها يُستخدم في صناعة العطور. وترتفع درجات غليانها بارتفاع كتلها المولية، إلا أنها أقل من درجات غليان الحموض المناظرة، فسّر ذلك.

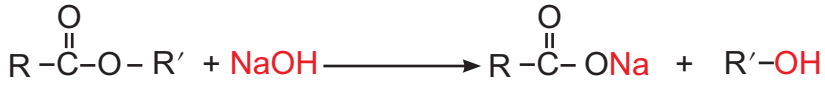
4. الخواص الكيميائية للإسترات:

1. تتفاعل الإسترات مع الماء لتعطي الحموض الكربوكسيلية والكحولات المناظرة، ويتم التفاعل في الوسط المتعادل ببطء، ولكن سرعته تزداد كثيراً بوجود الحموض المعدنية كحفازات، ويجري بآلية معاكسة تماماً لآلية الأسترة:



2. تفاعل الإسترات مع هيدروكسيدات الفلزات القلوية:

يتفاعل الإستر مع هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم منتجاً الكحول وملح الحمض الكربوكسيلي وهو تفاعل غير منعكس:





ويُعد هذا التفاعل أساس صناعة الصابون عندما تكون R سلسلة كربونية طويلة، ولذلك عُرِف هذا التفاعل بتفاعل التصبّن.

التصبّن: تفاعل هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم مع الإسترات الثلاثية (الزيوت أو الدهون)، منتجاً أملاح الكربوكسيلات الفلزية المناظرة والمتأينة في الماء، حيث يُنتج هيدروكسيد الصوديوم صابوناً صلباً، أما هيدروكسيد البوتاسيوم فيُنتج صابونا رخواً (على شكل معجون).

7-5 الأمينات (Amines)

تتكون الأمينات من مجموعة ألكيل أو أكثر، تحل محل ذرة هيدروجين أو أكثر في الأمونيا، وتصنف الأمينات إلى أمينات أولية، أو ثانوية، أو ثالثية، وذلك حسب عدد مجموعات (R-) المرتبطة مباشرة بذرة النيتروجين، وقد تكون مجموعات (R-) متماثلة أو غير متماثلة.



تمرين (11): اكتب مثالاً على كل صنف من أصناف الأمينات.

1.تسمية الأمينات الأوليّة:

أ. حسب النظام الدولي (IUPAC).

تسمى الأمينات الأولية باعتبارها مشتقات من الهيدروكربونات ذات السلسلة الأطول، ويشار للمجموعة $-NH_2$ باسم أمينو.

ب. التسمية الشائعة: ويتم ذلك بإضافة كلمة أمين إلى أسماء الجذور الألكيلية المتصلة بالمجموعة الوظيفية، وقد وُضِعت الأسماء الشائعة ضمن أقواس.

مثال (12) سم المركبات الآتية:

CH_3-NH_2
أمينو ميثان (ميثيل أمين)

$CH_3CH_2-NH_2$
أمينو إيثان (إيثيل أمين)

2.تحضير الأمينات الأولية:

يمكن تحضير الأمينات الأوليّة من تفاعل الأمونيا مع هاليدات الألكيل في مرحلتين، يتم في المرحلة الأولى تكوين ملح ألكيل الأمونيوم، بينما يُحرّر الأمين في المرحلة الثانية، بإضافة قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم:

$$NH_3 + CH_3CH_2-I \longrightarrow CH_3CH_2NH_3^+I^-$$

$$CH_3CH_2NH_3^+I^- + NaOH \longrightarrow CH_3CH_2NH_2 + NaI + H_2O$$

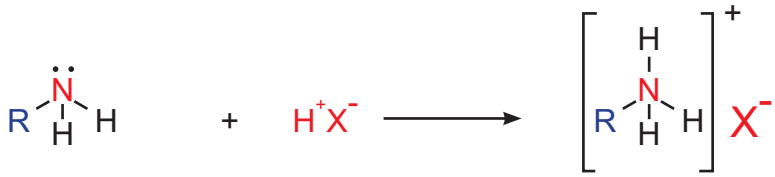
أمينو إيثان

3. الخواص الفيزيائية للأمينات:

- الأمينات الدنيا غازات أو سوائل تمتاز بروائح نشادرية نفاذة وأبخرة مميزة.
- تذوب الأمينات في معظم المذيبات العضوية، وتقل قابليتها للذوبان في الماء بازدياد الكتلة المولية للأمين.
- الأمينات الأولية والثانوية مركبات قطبية، تكوّن روابط هدروجينية بين جزيئاتها بسبب وجود ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة النيتروجين، ما يجعل درجة غليانها أعلى من درجة غليان الألكانات المناظرة.
- روائح الأمينات العليا كريهة جداً.

4. الخواص الكيميائية للأمينات الأوليّة:

الخواص القاعدية وتشكيل الأملاح: تمتاز الأمينات الأولية بخاصية قاعدية ضعيفة كما هو الحال في الأمونيا، لوجود زوج إلكترونات حر على ذرة النيتروجين، ولذلك فهي قادرة على تشكيل الأملاح مع هاليدات الهيدروجين HX.



مثال (13) اكتب معادلة تفاعل ميثل أمين مع حمض HBr .

الحل:

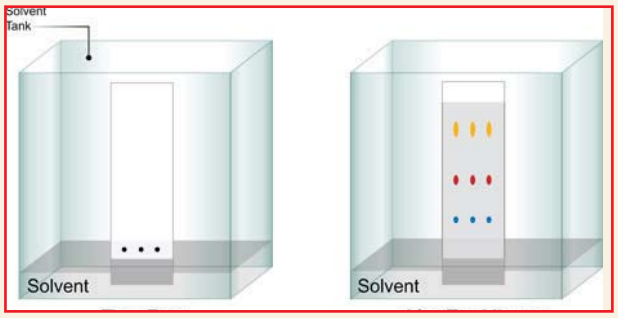
$$CH_3-NH_2 + HBr \longrightarrow CH_3NH_3^+Br^-$$

تمرين (12): أكمل الفراغ في معادلة التفاعل الآتية:

$$CH_3CH_2-NH_2 + \cdots\cdots\cdots\cdots \longrightarrow CH_3CH_2NH_3^+Cl^-$$

الكيمياء والتكنولوجيا والمجتمع
الكروماتوغرافيا (للاطلاع)

توجد عدة طرق لفصل المركبات العضوية والتعرف عليها من أهمها الكروماتوغرافيا: وهي طريقة لفصل وتنقية وتكميم المواد الكيميائية المختلطة، تعتمد على توزيع مكونات الخليط بنسب مختلفة بين مكوني نظام ثنائي أحدهما متحرك والآخر ثابت حسب قوى الروابط الجزيئية بين مكونات الخليط والنظامين المتحرك والثابت، ويمكن تصنيف طرق (الكروماتوغرافيا) المختلفة على أساس مكونات النظام الثنائي إلى عدة أنواع:



كروماتوغرافياالطبقة الرقيقة (TLC)

1. كروماتوغرافيا سائل-صلب: تستخدم مكوناً صلباً كالسيليكا أو الألومينا والكلس، ومكوناً سائلاً متحركاً كأي مذيب كالماء أو المذيبات العضوية المعروفة.
2. كروماتوغرافيا صلب-غاز: تستخدم سائلاً مدمصاً على صلب كمكون ثابت، وأحد الغازات كمكون متحرك مثل غاز الهيليوم والأرجون.
3. كروماتوغرافيا سائل-سائل: حيث يكون النظام الثابت سائلاً والمتحرك سائلاً وهذا النوع يعرف بكروماتوغرافيا الطرد المركزي.

كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC): تتكون من شريحة زجاجية أو معدنية أو بلاستيكية رقيقة نسبياً ومغطاة بطبقة رقيقة من مادة صلبة متماسكة بعضها مع بعض ومع الشريحة. يتم وضع نقطة صغيرة من الخليط في أسفل شريحة، ومن ثم يتم وضع الشريحة في وعاء فيه منسوب مناسب من السائل، وعن طريق خاصية الانتشار تبدأ المادة الصلبة بامتصاص السائل الذي ينتشر بالاتجاه العلوي ساحباً معه المواد المكونة للخليط، فتنفصل المواد المكونة للخليط بعضها عن بعض حسب قوى الترابط بين السائل وهذه المواد، وبين الصلب الثابت والمركبات العضوية التي تعتمد على الصفات القطبية لمكونات النظام.

الكروماتوغرافيا العمودية: يتم فيها وضع المادة الصلبة التي تستخدم لفصل المواد بعضها عن بعض مثل السيليكا جل أو الألومينا مشربة في سائل أو خليط من السوائل، ثم يوضع الخليط المراد فصله داخل الأنبوب على السطح العلوي الصلب، ثم يتم تمرير سوائل معينة، وتبدأ السوائل في دفع المواد للأسفل، ويتم تجميع المواد الخارجة من الأنبوب في أوعية مرقمة حسب خروجها، ومن ثم يتم تحليلها.

أسئلة الوحدة

السؤال الأول

ضع دائرة حول رمز الإجابة الصحيحة في كل مما يأتي:

1. ماذا ينتج عن أكسدة الميثانال في ظروف مناسبة؟

أ. ميثانول ب. إيثان ج. أسيتون د. حمض الميثانويك

2. ماذا ينتج عن أكسدة الكحولات الأولية باستخدام بيرمنغنات البوتاسيوم، وإضافة حمض معدني قوي؟

أ. ألدهيد ب. حمض كربوكسيلي ج. كيتون د. هاليد ألكيل

3. ما المركب الذي يختزل كاشف تولن؟

أ. البروبانون ب. الإيثانال ج. الإيثانول د. حمض الإيثانويك

4. ماذا ينتج عن اختزال الكيتونات؟

أ. الكحولات الأولية ب. الكحولات الثانوية ج. الكحولات الثالثية د. الألدهيدات

5. ما المجموعة التي تميز الألدهيد والكيتون؟

أ. $\diagdown C=O\diagup$ ب. $-NH_2$ ج. $-COOH$ د. $-OH$

6. ما المجموعة الوظيفية في الحموض الكربوكسيلية؟

أ. $-OH$ ب. $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ ج. $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ د. $-COOH$

7. ما المادة التي تختزل الحموض الكربوكسيلية إلى الكحولات الأولية مباشرة ؟

أ. O_2 ب. $LiAlH_4$ ج. MnO_4^- د. P_2O_5

8. ما نوع المركب العضوي CH_3COOH ؟

أ. حمض كربوكسيلي ب. كحول ج. إستر د. كيتون

9. ماذا يسمى تفاعل الإستر مع هيدروكسيد الصوديوم؟

أ. أكسدة ب. تصبّن ج. حذف د. أسترة

السؤال الثاني عبّر بالمعادلات الكيميائية عن كلّ من التفاعلات الآتية، وسمّ المركبات العضوية الناتجة:

1. أكسدة 1- بروبانول باستخدام دايكرومات البوتاسيوم في وسط حمضي.
2. اختزال حمض الإيثانويك باستخدام هيدريد ليثيوم ألمنيوم ($LiAlH_4$).
3. تفاعل كلورو إيثان مع NaOH في وسط كحولي.

السؤال الثالث يتفاعل حمض الإيثانويك مع الإيثانول في حمام مائي بوجود حمض الكبريتيك المركز وفق المعادلة الآتية:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons^{H_2SO_4} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

1. سمّ المركب العضوي الناتج بحسب النظام العالمي (IUPAC).
2. ما دور حمض الكبريتيك المركز في هذا التفاعل؟

السؤال الرابع أكمل المعادلات الآتية بكتابة الناتج العضوي المناسب:

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + (2Ag^+ + 3OH^-) \xrightarrow{\Delta}$$

$$CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + (2Cu^{2+} + 5OH^-) \xrightarrow{\Delta}$$

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[\text{س}^\circ 400\text{-}200]{Cu}$$

$$H_3C-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-H \xrightarrow[\text{س}^\circ 160]{H_2SO_4}$$

$$H_3C\diagdown C=C\diagup H \quad (H \text{ below } C=C) + H-Cl \longrightarrow$$

السؤال الخامس صنّف الأمينات الآتية إلى: أولية - ثانوية - ثالثية.

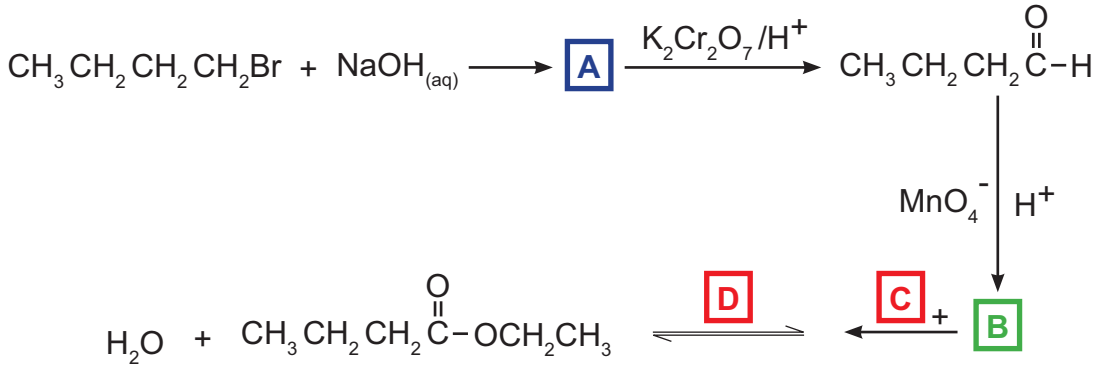
1. $CH_3CH_2NH_2$ 2. $(CH_3)_3N$ 3. $(C_2H_5)NHCH_3$

السؤال السادس اكتب نواتج تفاعل يودو إيثان مع الأمونيا وهيدروكسيد الصوديوم.

السؤال السابع مركب عضوي A له الصيغة العامة $C_5H_{10}O_2$ ينتج من تفاعل حمض كربوكسيلي RCOOH مع كحول أولي مشبع $R'CH_2OH$. وإذا تفاعل هيدروكسيد البوتاسيوم مع المركب العضوي A أعطى ملحاً كتلته $\frac{49}{51}$ من كتلة المركب A، علماً أن الكتلة المولية للبوتاسيوم تساوي 39 غم/مول.

1. اكتب المعادلات الكيميائية المعبرة عن جميع التفاعلات الحاصلة.
2. استنتج صيغة كلٍّ من الحمض والكحول.

السؤال الثامن ادرس المخطط الآتي، واكتب صيغ وأسماء المواد المتفاعلة والمواد العضوية الناتجة (والعوامل المساعدة) المشار إليها بالحروف (A،B،C،D) الواردة في المخطط.



السؤال التاسع أقيّم ذاتي:

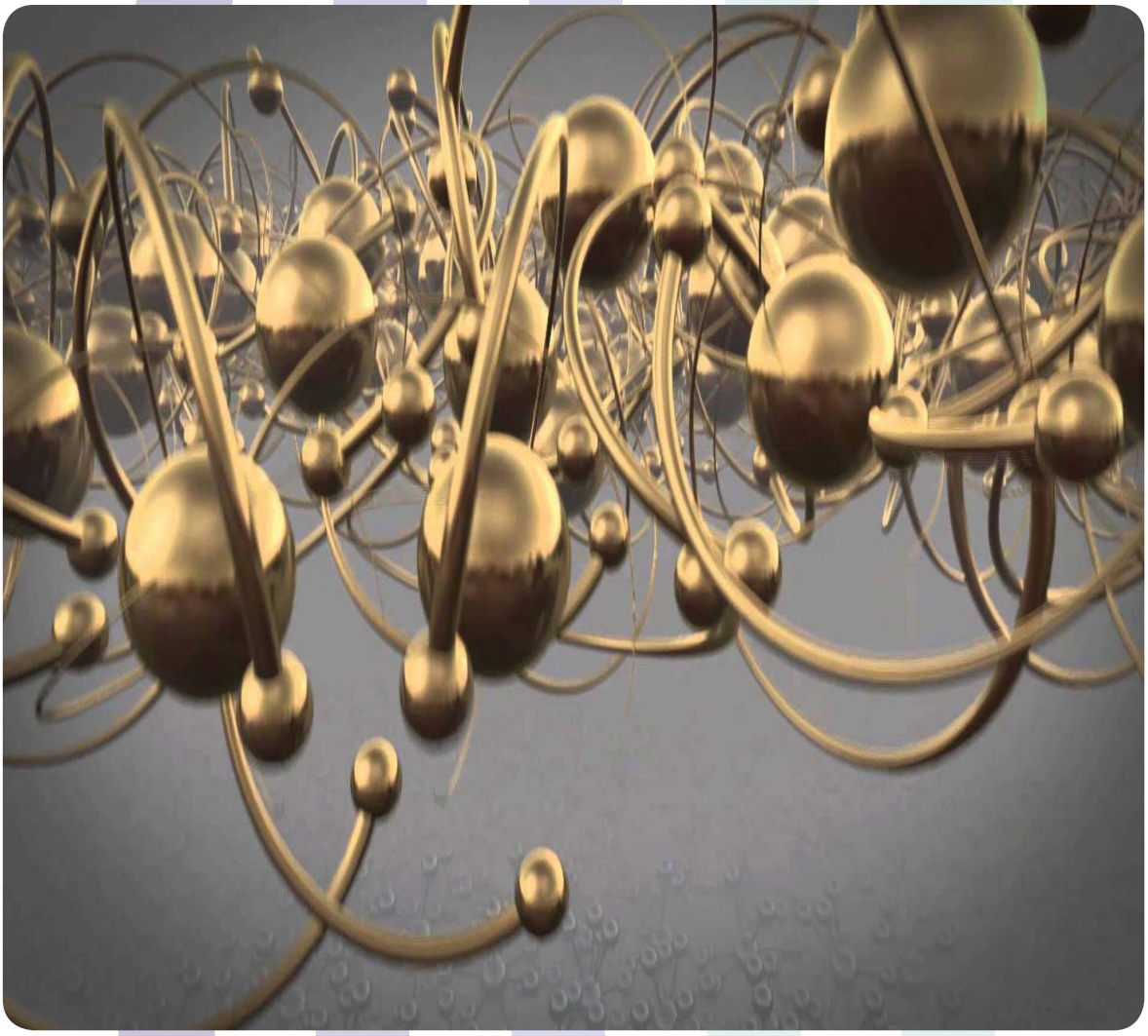
أقرأ كل عبارة من العبارات الآتية، ثم أضع إشارة (✓) في المكان المناسب:

الرقم	العبارة	دائماً	أحياناً	نادراً
.1	أستطيع الربط بين الخواص الكيميائية للمركب العضوي ومجموعته الوظيفية.			
.2	أستطيع أن أتنبأ بنواتج تفاعلات المركبات العضوية.			
.3	أستطيع أن أميز بين المركبات العضوية المختلفة.			



الخلايا الكهروكيميائية

Electrochemical Cells



يحافظ الطلاء الكهربائي على الأجهزة والأدوات المنزلية والصناعية. ماذا ينتج عن تفاعلات التأكسد والاختزال التلقائية؟ وما العمل عندما تكون هذه التفاعلات غير تلقائية؟

يتوقع من الطلبة بعد دراسة هذه الوحدة، والتفاعل مع أنشطتها أن يكونوا قادرين على توظيف دراسة تفاعلات التأكسد والاختزال في تصميم الخلايا الجلفانية وخلايا التحليل الكهربائي، من خلال تحقيق الآتي:

- تصميم خلايا جلفانية بطريقة آمنة، وحساب جهدها.
- توظيف السلسلة الكهروكيميائية للتنبؤ بنواتج التحليل الكهربائي لمحاليل المواد الأيونية ومصاهيرها.
- تصميم خلية تحليل كهربائي لإجراء عملية طلاء كهربائي.
- حساب كمية المواد الناتجة في خلايا التحليل الكهربائي.

1-6 الخلايا الجلفانية (Galvanic cells)

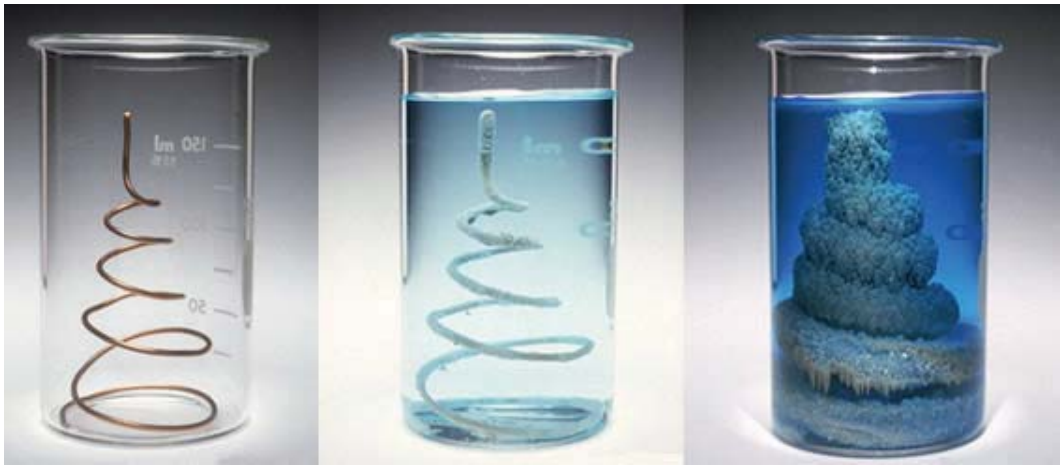
يقوم مبدأ عمل الخلايا الجلفانية على تفاعلات التأكسد والاختزال، وتنتقل الإلكترونات في هذه التفاعلات من العوامل المختزلة إلى العوامل المؤكسدة، ويتم هذا الانتقال إذا اختلطت المواد المتفاعلة في وعاء واحد. نفذ النشاط (6-1)، لتتعرف أحد هذه التفاعلات.

نشاط (6-1): تفاعل النحاس مع محلول نترات الفضة

يمثل الشكل (6-1) تفاعل التأكسد والاختزال الذي يتم بين سلك من النحاس ومحلول نترات الفضة، ويمكن التعبير عنه بالمعادلة الكيميائية الآتية:

$$Cu_{(s)} + 2AgNO_{3(aq)} \longrightarrow Cu(NO_3)_{2(aq)} + 2Ag_{(s)}$$

تأمل الشكل جيداً، وأجب عن الأسئلة التي تليه:



الشكل (6-1): التفاعل التلقائي بين سلك من النحاس ومحلول نترات الفضة

1. اكتب المعادلة الأيونية الصافية التي تمثل التفاعل السابق.
2. ما العامل المختزل؟ وما العامل المؤكسد في التفاعل؟
3. اكتب معادلة نصف تفاعل التأكسد.
4. اكتب معادلة نصف تفاعل الاختزال.
5. اكتب المعادلة الكلية التي تمثل هذا التفاعل.

تبين لك أن كل ذرة من ذرات النحاس فقدت إلكترونين (تأكسدت)، وتسمى عاملاً مختزلاً، وأن أيونات الفضة اكتسب كل منها إلكتروناً واحداً، وترسبت على شكل ذرات من الفضة (اختزلت)، وتسمى نترات الفضة عاملاً مؤكسداً.

2-6 تركيب الخلايا الجلفانية وعملها

يمكن الحصول على تيار كهربائي من تفاعلات التأكسد والاختزال المشابهة للتفاعل في النشاط (6-1) إذا توفر نظام ملائم، وأمكن فصل نصف تفاعل التأكسد عن نصف تفاعل الاختزال باستخدام وعاءين منفصلين، دون السماح باختلاط المواد المتفاعلة، كما هو مبيّن في النشاط (6-2).

نشاط (6-2): تركيب الخلايا الجلفانية وعملها:

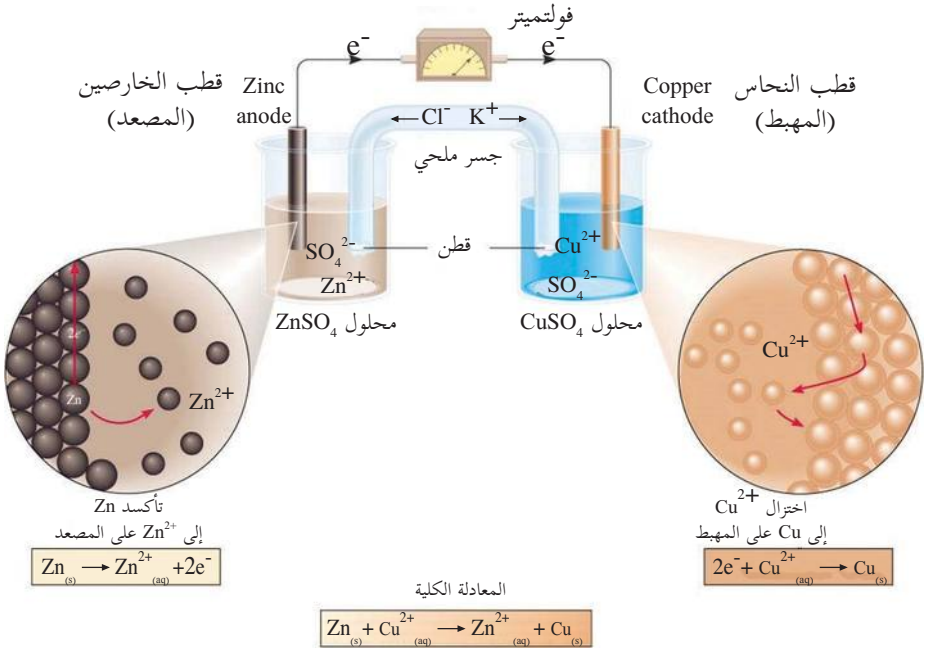


المواد والأدوات اللازمة: كأس زجاجي سعة 200 مل عدد (2)، ومحلول كبريتات النحاس (II) تركيزه (1 مول/ لتر)، ومحلول كبريتات الخارصين تركيزه (1 مول / لتر)، وصفيحة من النحاس، وصفيحة من الخارصين، وأنبوب على شكل U، ومحلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم، وفولتميتر، وأسلاك توصيل، وقطن، ومخبار مدرج.



خطوات العمل:

1. ضع 100 مل من محلول كبريتات النحاس (II) في الكأس الأولى، واغمس بها صفيحة النحاس.
2. ضع 100 مل من محلول كبريتات الخارصين في الكأس الثانية، واغمس بها صفيحة الخارصين.
3. املأ الأنبوب على شكل U بمحلول كلوريد البوتاسيوم وسدّ طرفيه بقطن (تأكد من عدم وجود فقاعات هوائية في الأنبوب).
4. ركّب الجهاز كما في الشكل (6-2).



شكل (6-2): تركيب الخلية الجلفانية

5. أغلق الدارة الكهربائية، ثم راقب مؤشر الفولتميتر وسجّل قراءته.

والآن أجب عن الأسئلة الآتية:

1. ما دلالة انحراف مؤشر الفولتميتر؟
2. ما مقدار القوة الدافعة الكهربائية (الفولتية) التي قاسها الفولتميتر؟
3. قم بإزالة الجسر الملحي، ماذا تلاحظ؟ فسّر إجابتك.

يدلّ انحراف مؤشر الفولتميتر على سريان التيار الكهربائي من صفيحة الخارصين نحو صفيحة النحاس عبر أسلاك التوصيل، ويستدل من ذلك أن تفاعل التأكسد الآتي قد حدث على صفيحة الخارصين:

$$Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$$

إذ فقدت ذرات الخارصين إلكترونات، وتحولت إلى أيونات موجبة تنتشر في المحلول، وتسمى صفيحة الخارصين (المصعد)، وتكون شحنته سالبة (القطب السالب)، أما على صفيحة النحاس فيتوقع أن يحدث تفاعل الاختزال الآتي:

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)}$$

المصعد: هو القطب الذي تحدث عليه عملية التأكسد.
المهبط: هو القطب الذي تحدث عليه عملية الاختزال .

وتسمى صفيحة النحاس (المهبط)، وتكون شحنته موجبة (القطب الموجب).

ويقوم الجسر الملحي (القنطرة الملحية) بإغلاق الدارة الكهربائية عبر السماح بانتقال أيونات الكلور السالبة نحو نصف خلية الخارصين لمعادلة أيونات الخارصين الزائدة هناك، أما أيونات البوتاسيوم فتنتقل من الجسر الملحي نحو نصف خلية النحاس لمعادلة أيونات الكبريتات الزائدة، وبذلك يتم الحفاظ على اتزان الخلية الكهربائي، وتكون المعادلة الكليّة للتفاعل الذي تم في تلك الخلية الكهروكيميائية:

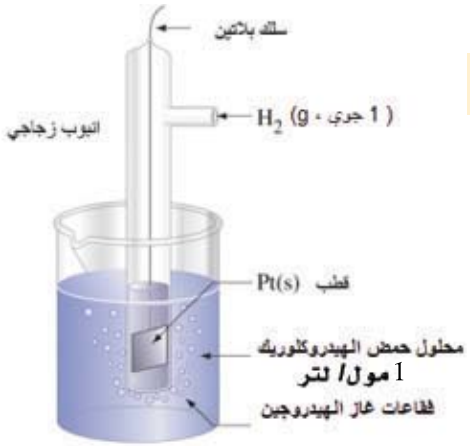
$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

يسمى هذا النوع من الخلايا الكهروكيميائية الذي تتحول فيه الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية الخلايا الجلفانية أو الخلايا الفولتية. وتمثل قراءة الفولتميتر التي سجلتها جهد الخلية الجلفانية، وهي القوة الدافعة الكهربائية (الفولتية) التي تسبب انتقال الإلكترونات في سلك التوصيل.

: ماذا يحدث لكل من: كتلة صفيحة الخارصين، وكتلة صفيحة النحاس؟ فسّر إجابتك.

3-6 جهد القطب القياسي (E^o)

يقيس جهاز الفولتميتر جهد الخلية الكلي بين قطبي الخلية الجلفانية في النشاط (6-2)، ولا توجد أداة تستطيع قياس جهد الأقطاب مفردة، لذلك لجأ العلماء لاستخدام قطب الهيدروجين القياسي. تمعّن الشكل (6-3) ولاحظ أجزاء القطب القياسي.



شكل (6-3): قطب الهيدروجين القياسي

واتفق العلماء أن جهد الاختزال وجهد التأكسد القياسي لهذا القطب (ويرمز لهذا الجهد بالرمز E^o) يساوي صفراً في الظروف المعيارية (تركيز 1 مول/لتر للأيونات، و 1 ضغط جوي للغازات ودرجة حرارة 25 ^{o}س) ، انظر للمعادلتين الآتيتين:

$$2H^+_{(aq)} + 2\,e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} \qquad E^o = 0\ v$$

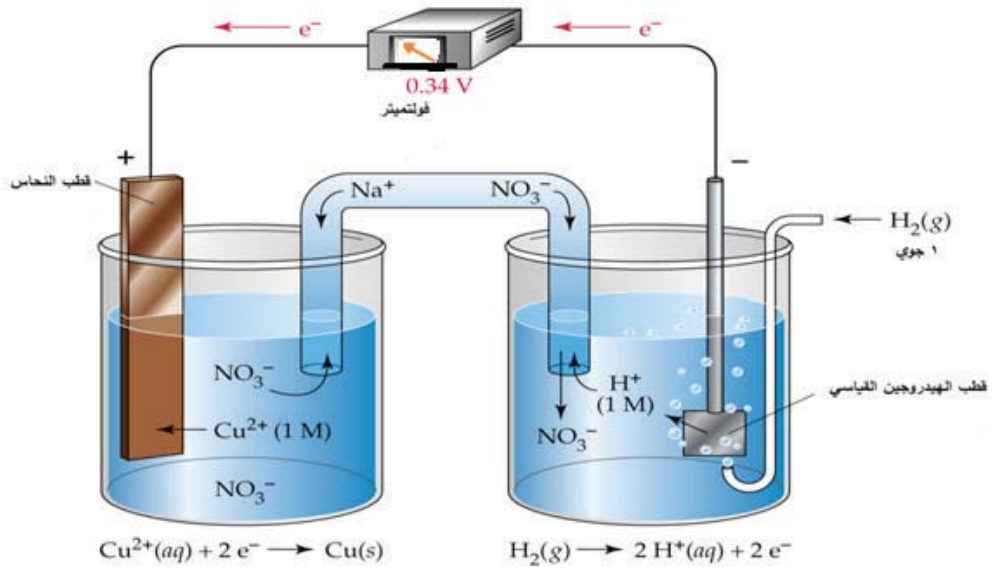
$$H_{2(g)} \rightleftharpoons 2H^+_{(aq)} + 2e^- \qquad E^o = 0\ v$$

ماذا يحدث عند اقتران قطب الهيدروجين القياسي بنصف خلية نحاس في الظروف القياسية؟

للتعرف على ذلك قم بتنفيذ نشاط (3-6).

نشاط (3-6): قياس جهد اختزال النحاس

انظر الشكل (4-6) وأجب عن الأسئلة التي تليه:



شكل (4-6): خلية جلفانية (هيدروجين-نحاس)

1. أي القطبين يمثل المهبط؟ وأيهما يمثل المصعد؟
2. ما اتجاه انتقال الإلكترونات في السلك الخارجي؟ وما اتجاه انتقال الأيونات عبر الجسر الملحي؟

تبيّن لك من الشكل (4-6) أن الإلكترونات انتقلت من قطب الهيدروجين نحو قطب النحاس، وهذا يعني أن جزيئات الهيدروجين قد تأكسدت (فقدت إلكترونات) على القطب القياسي (المصعد)، بينما اختزلت أيونات النحاس (اكتسبت إلكترونات) على صفيحة النحاس (المهبط).

ويُستدل من ذلك أن ميل أيونات النحاس Cu^{2+} للاختزال كان أكبر من ميل أيونات الهيدروجين H^+ للاختزال، وبذلك سيكون جهد اختزال أيونات النحاس أعلى من جهد اختزال أيونات الهيدروجين.

ولأن الفولتية المقاسة تساوي 0.34 فولت في الظروف القياسية، وتمثل الفرق بين جهد اختزال أيونات الهيدروجين وجهد اختزال أيونات النحاس، فإن جهد اختزال أيونات النحاس سيكون + 0.34 فولت.

تمرين (1):

أ. قارن بين ميل كل من النحاس والهيدروجين للتأكسد ، واستنتج من ذلك جهد تأكسد النحاس.

ب. ما العلاقة بين جهد اختزال أيونات النحاس وجهد تأكسد النحاس؟

تمكن العلماء في تجارب مشابهة من حساب جهد الاختزال للعديد من أنصاف التفاعلات في الظروف القياسية، وتم ترتيب أنصاف التفاعلات وجهود اختزالها القياسية في جدول يعرف باسم (السلسلة الكهروكيميائية)، ويظهر جزء منها في جدول (6-1) .

يزداد الميل للاختزال

نصف تفاعل الاختزال	E^o(فولت)
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2.87
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.78
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	+1.46
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.23
$Br_2 + 2e \rightarrow 2Br^-$	+1.06
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0.80
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0.54
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0.40
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.34
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	- 0.13
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	- 0.14
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	- 0.25
$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	- 0.36
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	- 0.44
$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	- 0.74
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	- 0.76
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	- 0.83
$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	-1.03
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow AI$	-1.67
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.38
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.71
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2.84
$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	-2.90
$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2.92
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.05

جدول (6-1): جهود الاختزال القياسية عند درجة حرارة 25 ° س

تمرين (2):

1. ارسم خلية جلفانية يقترن فيها قطب الهيدروجين القياسي مع نصف خلية خارصين:
   - حدّد عليها : المصعد ، والمهبط، واتجاه سريان التيار الكهربائي في السلك الخارجي.
   - استخدم الجدول (6-1) للتنبؤ بقراءة الفولتميتر.
   - اكتب معادلة نصف تفاعل التأكسد، ومعادلة نصف تفاعل الاختزال.
   - اكتب المعادلة الكليّة للتفاعل في الخلية الجلفانية.
2. ارسم خلية جلفانية يكون قطباها من الخارصين والفضة، وحدّد على الرسم : المصعد ، والمهبط ، واتجاه سريان التيار الكهربائي فيها.

يستخدم مخطط الخلية الاصطلاحي الآتي للتعبير عن الخلية الجلفانية (خارصين- فضة) التي قمت برسمها :

$$Zn_{(s)} \mid Zn^{2+}_{(aq)} \parallel Ag^{+}_{(aq)} \mid Ag_{(s)}$$

المصعد — الجسر الملحي — المهبط

نصف خلية التأكسد — نصف خلية الاختزال

تمرين (3): عبّر عن الخلية الجلفانية (خارصين – هيدروجين) بمخطط اصطلاحي.

4-6 حساب جهد الخلايا الجلفانية E^{o}

يمكن حساب جهد الخلايا الجلفانية باستخدام جهود الاختزال القياسية، كما هو موضح في الأمثلة الآتية:

مثال (1): يجري حالياً تطوير خلية جلفانية لاستخدامها في السيارات الكهربائية بطارية (خارصين – كلور)، والتفاعل الكلّي في الخلية : $Zn_{(s)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow ZnCl_{2(aq)}$ ما جهد الخلية القياسي E^{o} ؟

الحل:

عرفت من المعادلة الكليّة للتفاعل أن الخارصين تأكسد والكلور اختزل ، ومن الجدول (6-1) نأخذ جهد الاختزال للكلور، ونستنتج جهد تأكسد الخارصين.

(تأكسد) $\quad Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \quad E^{o} = +0.76 \ v$

(اختزال) $\quad Cl_{2(g)} + 2e^{-} \longrightarrow 2Cl^{-}_{(aq)} \quad E^{o} = +1.36 \ v$

$$Zn_{(s)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow ZnCl_{2(aq)}$$

E^{o} للخلية = جهد اختزال الكلور + جهد تأكسد الخارصين

= 1.36 + 0.76 = 2.12 فولت

ويمكن إيجاد جهد الخلية بطرح جهد اختزال الخارصين من جهد اختزال الكلور كالآتي:

E^{o} للخلية = جهد اختزال الكلور - جهد اختزال الخارصين = 1.36 – (0.76-) =2.12 فولت

وأيضاً يمكن إيجاد جهد الخلية بطرح جهد تأكسد الكلور من جهد تأكسد الخارصين.

مثال (2): تمثل المعادلة الآتية التفاعل التلقائي الذي يحدث في إحدى الخلايا الجلفانية :

$$2Al_{(s)} + 3Zn^{2+}_{(aq)} \rightarrow 2Al^{3+}_{(aq)} + 3Zn_{(s)}$$

احسب جهد هذه الخلية بالإعتماد على البيانات الواردة في الجدول (6-1).

يتوقف جهد القطب على نوع العنصر فقط (صفة نوعية)، ولا يعتمد على كمية المادة (عدد المولات).

الحل:

يتأكسد الألمنيوم في الخلية الجلفانية حسب المعادلة الآتية:

$$2\times \{Al_{(s)} \longrightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3e^{-}\} \qquad E^{o} = +1.67$$

أما أيونات الخارصين فإنها تختزل حسب المعادلة الآتية:

$$3\times \{Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow Zn_{(s)}\} \qquad E^{o} = -0.76$$

المعادلة الكلية:

$$2Al_{(s)} + 3Zn^{2+}_{(aq)} \longrightarrow 2Al^{3+}_{(aq)} + 3Zn_{(s)}$$

E^{o} للخلية = جهد تأكسد الألمنيوم + جهد اختزال الخارصين

= 1.67 – 0.76 = 0.91 فولت.

تمرين (4):

احسب جهد الخلية الجلفانية في الحالتين الآتيتين:

- $Mn_{(s)} + Pb^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + Pb_{(s)}$
- $Zn_{(s)} \mid Zn^{2+}_{(aq)} \parallel Ag^{+}_{(aq)} \mid Ag_{(s)}$

لاحظت أن جهد الخلايا الجلفانية التي درستها موجب دائماً، ويدل ذلك على أن تفاعلات التأكسد والاختزال التي تتم في الخلايا الجلفانية تحدث دائماً بشكل تلقائي.

تمرين (5): اعتماداً على جدول (6-1) أي تفاعلات التأكسد والاختزال الآتية تتم بشكل تلقائي؟

1. تفاعل الخارصين مع كبريتات المغنيسيوم.
2. تفاعل القصدير مع كبريتات النحاس II.

فكّر : هل يمكن حفظ محلول كبريتات المغنيسيوم في وعاء من الخارصين؟

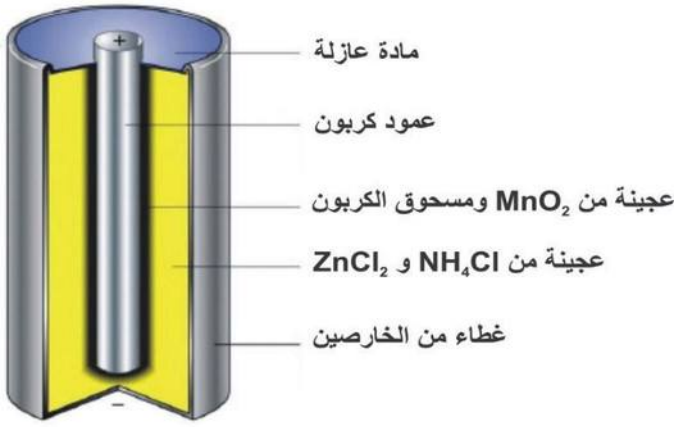
5-6 تطبيقات عملية على الخلايا الجلفانية

تسمى الأداة التي تتحول فيها الطاقة الكيميائية المخزنة إلى طاقة كهربائية بالبطارية، وتتكون بعض البطاريات من خلية جلفانية واحدة مثل العمود الجاف، وبعضها من عدد من الخلايا الجلفانية متصلة على التوالي مثل بطارية السيارة.

1. البطاريات (الخلايا) الجافة:

يكون التفاعل الكيميائي فيها غير منعكس فيتوقف سريان التيار الكهربائي عند تحول جميع المواد المتفاعلة إلى مواد ناتجة، ومن أشهر الأمثلة عليها العمود الجاف.

تمعّن الشكل (5-6) الذي يمثل العمود الجاف، ثم لاحظ أجزاءه.



شكل (5-6): العمود الجاف

وفي هذه البطارية يحدث تفاعل التأكسد على قطب الخارصين (المصعد):

$$Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$$

أما تفاعل الاختزال فيحدث على قطب الكربون (المهبط) كالآتي:

$$2NH_4^+{}_{(aq)} + 2MnO_{2(s)} + 2e^- \longrightarrow Mn_2O_{3(s)} + H_2O_{(l)} + 2NH_{3(aq)} \quad \text{(ليست للحفظ)}$$

يعطي العمود الجاف قوة دافعة كهربائية مقدارها 1.5 فولت، لكنها تتناقص تدريجياً عند استخدامها، وخاصة في الجو البارد، ويستخدم في مصابيح اليد، وألعاب الأطفال، وغيرها.

قضية بحث (ملف الإنجاز)

استخدم مصادر التعلم المختلفة بما فيها الشبكة العنكبوتية للبحث في تركيب الخلية القاعدية (Alkaline cell) وعملها، التي تم تطويرها للتغلب على عيوب العمود الجاف.

2. خلايا التخزين:

يمكن في هذا النوع من الخلايا، عكس التفاعلات الكيميائية التلقائية، بتمرير التيار الكهربائي خلال الخلايا (شحن الخلية)، وبذلك يمكن استخدامها مئات المرات عبر عمليتي (الشحن والتفريغ)، ومن أشهر خلايا التخزين بطارية السيارة (المركم الرصاصي) التي يمثلها الشكل (6-6).



شكل (6-6): بطارية السيارة « المِرْكَم الرصاصي»

تصنع الأقطاب في هذه البطارية من سبيكة من الرصاص والأنتيمون، ويغطى المصعد فيها بالرصاص، بينما يغطى المهبط بأكسيد الرصاص البني، وتغمس الأقطاب الموصولة على التوالي في محلول مخفف من حمض الكبريتيك كثافته 1.29 غم / سم^3 وتركيزه 30%. وتحدث التفاعلات الآتية عند تفريغ البطارية:

معادلة نصف تفاعل التأكسد $Pb_{(s)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \longrightarrow PbSO_{4(s)} + 2e^-$

معادلة نصف تفاعل الاختزال $PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$

المعادلة الكلية للتفاعل في بطارية السيارة $Pb_{(s)} + PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + 2SO_4^{2-}{}_{(aq)} \longrightarrow 2PbSO_{4(s)} + 2H_2O$

وجهد هذه الخلية E يساوي 2.0 فولت، فإذا تم وصل 6 خلايا على التوالي كما هي العادة، فإن هذه الخلية تعطي قوة دافعة كهربائية مقدارها 12 فولتاً تقريباً.

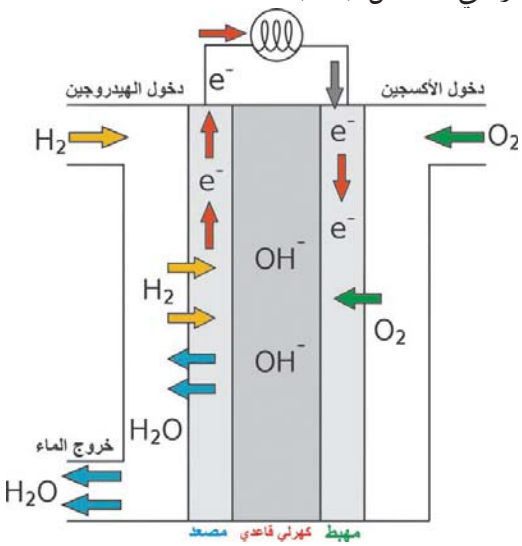
وعندما تكتسي الأقطاب جزئياً بكبريتات الرصاص، ويصبح الحمض مخففاً من الماء الناتج من التفاعل تصبح الخلية غير مشحونة (discharged)، ولإعادة شحنها توصل الخلية بمصدر فرق جهد خارجي أكبر من 12 فولتاً يُجبر التفاعل أن يتم عكس تفاعل عملية التفريغ.



استخدم مصادر التعلم المختلفة بما فيها الشبكة العنكبوتية للبحث في تركيب وعمل بطارية التخزين الصغيرة (فضة-خارصين).

3. خلايا الوقود:

خلية الوقود أداة يتم في أشهر أنواعها تفاعل بين الأكسجين والهيدروجين في وسط قاعدي (25 % KOH) لإنتاج الكهرباء والماء، كما يظهر في الشكل (6-7).



شكل(6-7): خلية الوقود

استخدمت هذه الخلايا في المركبات الفضائية لتوليد التيار الكهربائي، ويستخدم رواد الفضاء الماء الناتج للشرب، وتمتاز بعدم تلويثها للبيئة، وارتفاع مردود الطاقة الناتج نسبياً.

وتمثل المعادلتان الآتيتان التفاعلات الكيميائية التي تتم في هذه الخلايا:

$$2H_{2(g)} + 4OH^-_{(aq)} \longrightarrow 4H_2O_{(l)} + 4e^-$$

$$O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 4e^- \longrightarrow 4OH^-_{(aq)}$$

تمرين (6): اكتب المعادلة الكليّة للتفاعل الذي يتم في خلية الوقود.

قضية بحث (ملف الإنجاز)

استخدم مصادر التعلم بما فيها الشبكة العنكبوتية للبحث عن أنواع أخرى من خلايا الوقود.

مشروع (ملف الإنجاز):	« تأثير البطاريات على البيئة وإعادة تدويرها»

تعلمت تركيب الخلية الجلفانية وعملها في النشاط (6-2)، وكانت المعادلة الكليّة لها:

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

ماذا يحدث لو تم ربط الخلية السابقة بمصدر للقوة الدافعة الكهربائية (بطارية) أكبر من 1.1 فولت بقليل، ثم تمّ توصيل قطب النحاس بالقطب الموجب للبطارية وقطب الخارصين بالقطب السالب للبطارية؟ لتتعرف ذلك نفّذ النشاط (6-4).

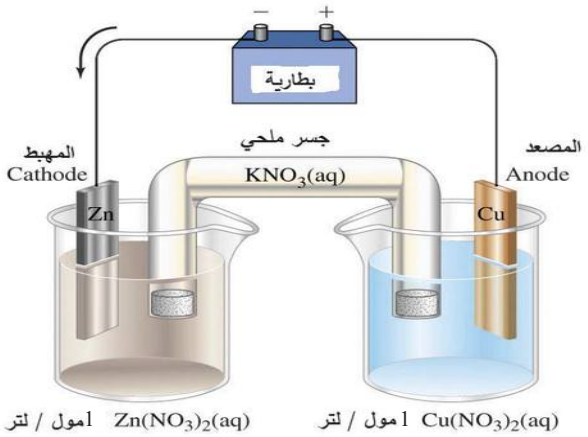
نشاط (6-4): تركيب خلية التحليل الكهربائي

تمعّن الشكل (6-8)، تلاحظ أن التيار الكهربائي قد انتقل من قطب النحاس نحو قطب الخارصين، ويعني ذلك أن ذرات النحاس قد تأكسدت على قطب النحاس حسب المعادلة الآتية:

$$Cu_{(s)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^-$$

أما على قطب الخارصين فإن أيونات الخارصين تختزل حسب المعادلة الآتية:

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Zn_{(s)}$$



شكل (6-8): خلية تحليل كهربائي

والآن أجب عن السؤالين الآتيين:

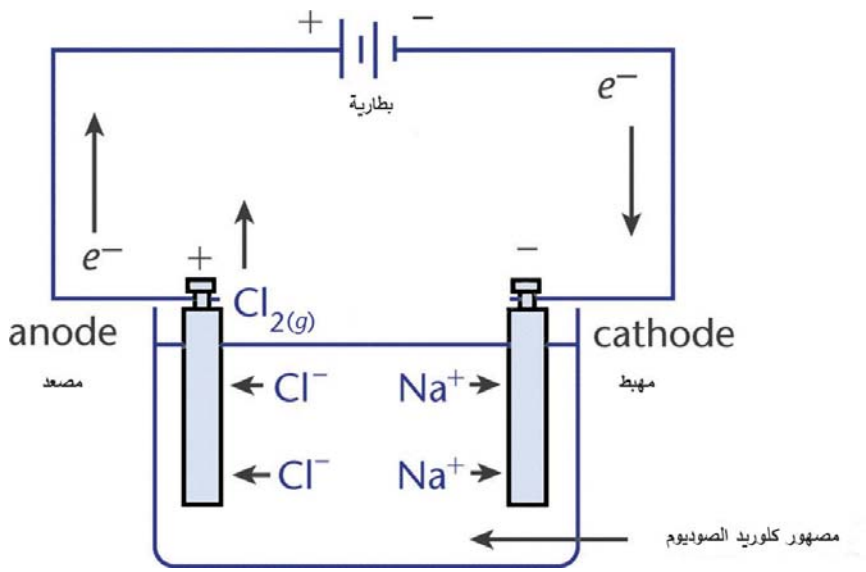
1. اكتب المعادلة الكليّة للتفاعل الذي يتم في الخلية.
2. احسب جهد الخلية E^o.

لقد وجدت أن جهد الخلية سالب، ويعني ذلك أن هذا التفاعل لا يتم بشكل تلقائي، وإنما بوجود مصدر للقوة الدافعة الكهربائية يساوي أو أكبر بقليل من جهد الخلية.

تسمى هذه الخلايا خلايا التحليل الكهربائي، ويستفاد منها في تحضير بعض العناصر وعملية الطلاء الكهربائي، وستتعرف على خلايا التحليل الكهربائي لمصاهير بعض الأملاح ثم لمحاليلها.

7-6 التحليل الكهربائي لمصاهير المواد الأيونية

تمعّن في الشكل (6-9) الذي يمثل خلية تحليل كهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم، والأقطاب في هذه الخلية غير نشطة كيميائياً وتصنع من البلاتين أو الكربون، لضمان عدم مشاركتها في التفاعلات، ثم أجب عن الأسئلة التي تليه:



شكل (6-9): التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم

1. حدّد اتجاه حركة الأيونات في المصهور.
2. اكتب معادلة نصف تفاعل التأكسد الذي يحدث على المصعد، ونصف تفاعل الاختزال الذي يحدث على المهبط.
3. اكتب المعادلة الكليّة للتفاعل، واحسب قيمة جهد الخلية E^{o}.
4. ما الحد الأدنى للقوة الدافعة الكهربائية اللازمة لإتمام هذه العملية؟

وتستخدم خلية التحليل الكهربائي، داونز (Downs) لتحضير عنصري الصوديوم والكلور، حيث يوضع كلوريد الصوديوم في الخلية، ويتم تسخينه، فينصهر كلوريد الصوديوم حسب المعادلة الآتية:

$$NaCl_{(s)} \xrightarrow{\triangle} Na^{+}_{(l)} + Cl^{-}_{(l)}$$

ويضاف كلوريد الكالسيوم في الخلية، فيُخفض درجة انصهار كلوريد الصوديوم من 800 ° س إلى 540 ° س.

تمرين (7): ما نواتج التحليل الكهربائي لمصهور بروميد المغنيسيوم ($MgBr_2$)؟

8-6 التحليل الكهربائي لمحاليل المواد الأيونية

لتتعرف على نواتج التحليل الكهربائي لمحلول مادة أيونية نفّذ النشاط (5-6):

نشاط (5-6) نواتج التحليل الكهربائي لمحلول يوديد البوتاسيوم

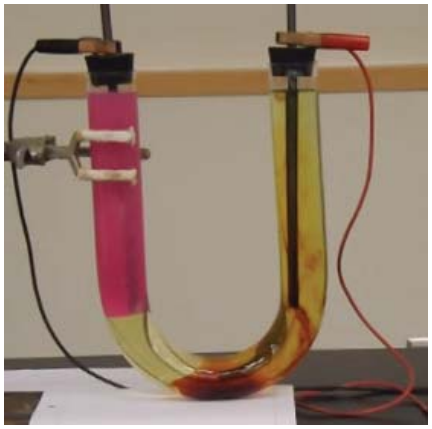


المواد والأدوات اللازمة:

محلول يوديد البوتاسيوم (KI) تركيزه 1 مول / لتر، وأنبوب كبير على شكل U، ومصدر فرق جهد، وأسلاك توصيل، وأقطاب غير نشطة كيميائياً (كربون أو بلاتين)، وفينولفثالين، وقطّارة.

خطوات العمل:

1. ضع 40 مل من محلول يوديد البوتاسيوم في أنبوب على شكل U.
2. ضع قطرتين من الفينولفثالين في المحلول.
3. ضع القطبين في المحلول كما في الشكل، ثم صل القطب الأول بالقطب الموجب لمصدر فرق الجهد، وصل القطب الثاني بالقطب السالب لمصدر فرق الجهد (6 فولت)كما في الشكل (6-10).
4. انتظر 5 دقائق، ثم ابدأ بتسجيل ملاحظاتك.
5. اكتب معادلة كيميائية تمثل تفكك يوديد البوتاسيوم في الماء.



شكل (6-10): التحليل الكهربائي لمحلول KI

يتأين يوديد البوتاسيوم في الماء حسب المعادلة الآتية:

$$KI_{(aq)} \longrightarrow K^{+}_{(aq)} + I^{-}_{(aq)}$$

لاحظت تلوّن المحلول حول المهبط باللون الزهري دلالة على وجود أيونات الهيدروكسيد OH^-، كيف تفسّر ذلك؟

اتجهت أيونات البوتاسيوم الموجبة نحو القطب السالب المغمور في الماء، وحدث تنافس على الاختزال بين أيونات البوتاسيوم الموجبة وجزيئات الماء، تمعّن في المعادلتين الآتيتين:

$$K^{+}_{(aq)} + e^{-} \longrightarrow K_{(s)} \qquad E^{o} = -2.92\ v$$

$$2H_2O_{(l)} + 2e^{-} \longrightarrow H_{2(g)} + 2OH^{-}_{(aq)} \qquad E^{o} = -0.83\ v$$

كما تلاحظ أنّ اختزال جزيئات الماء أكثر سهولة من اختزال أيونات البوتاسيوم في الظروف المعيارية فتم اختزالها ويتصاعد غاز الهيدروجين H_2، وينتج عن ذلك أيونات الهيدروكسيد، أما حول المصعد فيتلون المحلول بلون عنصر اليود البني.

تمرين (8):

استخدم الجدول (6-1) في مقارنة جهد تأكسد الماء وجهد تأكسد أيونات اليود للتأكد من ملاحظاتك.

ويبقى في المحلول أيونات البوتاسيوم وأيونات الهيدروكسيد، وتعدّ هذه طريقة لتحضير هيدروكسيد البوتاسيوم.

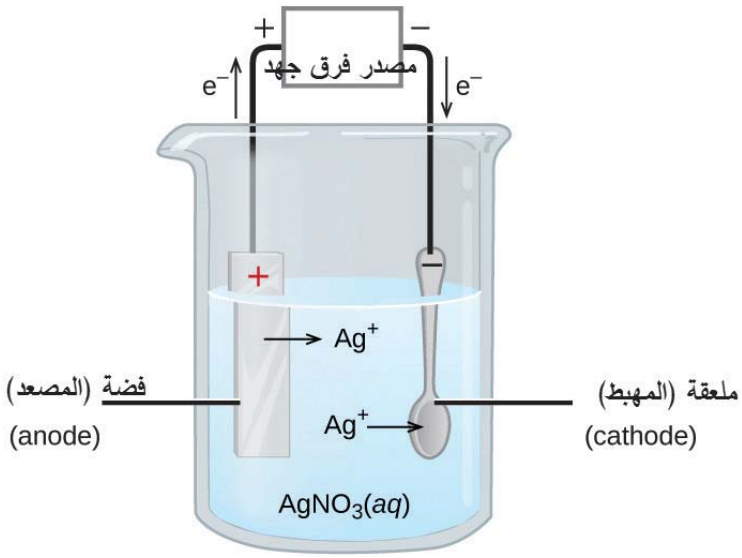
أما في التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد البوتاسيوم، فإن الماء يختزل على المهبط ويطلق غاز الهيدروجين ويتأكسد على المصعد مطلقاً غاز الأكسجين، إذا كان تركيز أيونات الكلور قليلاً، بينما تتأكسد أيونات الكلوريد، إذا كان تركيزها في المحلول عالياً وتطلق غاز الكلور، بسبب تقارب جهود تأكسد الماء والكلوريد.

تمرين (9):

1. اكتب أنصاف تفاعلات التأكسد المتوقع حدوثها على المصعد في خلية التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد البوتاسيوم.
2. قارن بين جهد تأكسد الماء وجهد تأكسد أيونات الكلور في الخلية السابقة.
3. ما الجهد الكهربائي المطلوب من أجل إجراء عملية التحليل الكهربائي للماء للحصول على غاز الأكسجين وغاز الهيدروجين في الخلية السابقة.

1. الطلاء الكهربائي:

تعلمت سابقاً أن العديد من الفلزات تتآكل بفعل الهواء الجوي والرطوبة، ولحماية الأدوات والأجهزة من التآكل يتم طلاؤها كهربائياً، ويوضح الشكل (6-11) طلاء ملعقة من الحديد بالفضة، تمعّن الشكل، وأجب عن الأسئلة الآتية:



شكل (6-11): عملية الطلاء الكهربائي

1. ما المحلول المستخدم؟
2. مع أي قطب توصل الملعقة؟
3. ما اسم المادة المكونة للمصعد؟
4. اكتب معادلات نصف تفاعل التأكسد ونصف تفاعل الاختزال التي تتم في هذه الخلية.

تمرين (10):

ارسم خلية تحليل كهربائي لطلاء خاتم من الحديد بالذهب، وحدّد على الرسم كلاً من:

المصعد ، والمهبط ، ونوع المحلول.

2. تنقية النحاس من الشوائب

يستخدم النحاس في الصناعات الكهربائية، وبعضها يتطلب أن يكون نقياً جداً، ومن الطرق المستخدمة في تنقية النحاس، التحليل الكهربائي، حيث يوضع النحاس غير النقي كمصعد في خلية تحليل كهربائي تحوي محلولاً من كبريتات النحاس (II)، $CuSO_4$، ويكون المهبط قضيباً من النحاس النقي، وخلال العملية تتأكسد ذرات النحاس في المصعد إلى أيونات النحاس Cu^{2+} التي يتم اختزالها، وتترسب على المهبط، وبعد فترة من استمرار هذه العملية يتضخم المهبط، فيتم وقف العملية، أما الشوائب الموجودة في المصعد والأقل نشاطاً منه، منها ما يبقى ذائباً في المحلول مثل الخارصين، ومنها مثل الذهب يتجمع في قعر الإناء ويتم فصلها والاستفادة منها.

تمرين (11):

ارسم خلية التحليل الكهربائي المستخدمة لتنقية النحاس، ثم اكتب معادلة نصف تفاعل التأكسد، ومعادلة نصف تفاعل الاختزال لهذه الخلية.

10-6 الحسابات الكميّة في عملية التحليل الكهربائي

درس العالم فارادي العلاقات الكميّة في خلايا التحليل الكهربائي، وتوصل في قانونه الأول إلى أن كمية الكهرباء المارة في خلايا التحليل الكهربائي تتناسب طردياً مع كميّة المادة المتكونة عند الأقطاب، وتعتمد كمية الكهرباء المارة في الخلايا على شدة التيار الكهربائي المقاس (بالأمبير)، وزمن مرور التيار مقاساً بالثانية.

كمية الكهرباء (الكولوم) = شدة التيار (الأمبير) × الزمن (الثانية)

دعنا ندرس خلية تحليل كهربائي لمحلول نترات الفضة، حيث تتواجد أيونات الفضة Ag^+، وتكتسب أيونات الفضة على المهبط إلكترونات حسب المعادلة الآتية:

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

نجد أن مولاً واحداً من أيونات الفضة اكتسب 1 مول من الإلكترونات لإنتاج مول واحد من ذرات الفضة، وبما أن الإلكترون يحمل شحنة كهربائية مقدارها 1.6×10^{-19} كولوم، فإن مولاً من الإلكترونات يحمل شحنة كهربائية مقدارها $1.6 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23}$، وتساوي 96500 كولوم تقريباً، وسميت هذه الكمّية بالفارادي تقديراً للعالم فارادي.

نستنتج من السابق أن الفارادي يرسب مولاً واحداً من الفضة (108 غرام).

أما في خلية تحليل كهربائي تحوي على كبريتات النحاس (II) فإن أيون النحاس يكتسب إلكترونين ليترسب على شكل ذرة نحاس حسب المعادلة الآتية : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)}$

وبالتالي فإن مولاً من النحاس يكتسب 2 مول من الإلكترونات، وهذا يكافئ 2 فارادي ليترسب .

مثال (3):

في خلية التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم الشكل (6-9) :

1. احسب كتلة الصوديوم بالغرام التي يمكن الحصول عليها عند تمرير تيار كهربائي شدته 1.5 أمبير لمدة ساعتين.
2. احسب حجم غاز الكلور الناتج في الخلية في الظروف المعيارية.

الحل:

أولا: حساب كتلة الصوديوم

كمية الكهرباء المارة في الخلية (كولوم) = شدة التيار (أمبير) × الزمن (ثانية)

= 1.5 أمبير × 2 × 60 د/ساعة × 60 ثانية/دقيقة

= 10800 كولوم

وبما أن مولاً من أيونات الصوديوم يكسب مولاً من الإلكترونات ليتحول إلى ذرات فإن :

96500 كولوم ← 1 مول من الصوديوم

10800 كولوم ← ؟ مول

عدد مولات الصوديوم الناتجة = $\frac{1 \times 10800}{96500}$ = 0.11 مول

كتلة الصوديوم التي يمكن الحصول عليها = 0.11 مول × 23 غم/مول = 2.53 غرام.

ثانياً : حساب حجم غاز الكلور الناتج:

تتأكسد أيونات الكلور في الخلية حسب المعادلة الآتية :

$$2Cl^-_{(l)} \longrightarrow Cl_{2(g)} + 2e^-$$

وبذلك فإن مولاً واحداً من غاز الكلور ينتج عن فقد أيونات الكلور 2 مول من الإلكترونات

2 × 96500 كولوم ← 1 مول من Cl_2

10800 كولوم ← ؟ مول

عدد مولات الكلور الناتجة = $\frac{1 \times 10800}{96500 \times 2}$ = 0.06 مول

حجم المول من الغاز في الظروف المعيارية (القياسية) يساوي 22.4 لتر

حجم الكلور الناتج في الظروف المعيارية = 0.06 مول × 22.4 لتر/مول = 1.3 لتر

تمرين (12): احسب كمية الفضة المترسبة في خلية الطلاء الكهربائي (الشكل6-11) إذا مرّ تيار كهربائي شدته 2 أمبير لمدة 10 ساعات.

مثال (4): يقوم مهني بطلاء صنبورٍ للماء بـ 0.86 غرام من الكروم من محلول يحتوي على كبريتات الكروم (III) ، $Cr_2(SO_4)_3$، ما شدة التيار الكهربائي اللازم لإتمام العملية في 12.5 دقيقة؟

الحل:

عدد مولات الكروم = $\frac{0.86}{52}$ = 0.0165 مول

وبما أن أيونات الكروم تختزل حسب المعادلة الآتية: $Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^- \longrightarrow Cr_{(s)}$

فإن : 3 × 96500 كولوم ترسب 1 مول من الكروم

؟ ترسب 0.0165 مول

كمية الكهرباء المارة في الخلية = 0.0165 × 3 × 96500 =4777 كولوم

كمية الكهرباء = شدة التيار × الزمن

4777 = شدة التيار × 12.5 د × 60 ث/د

شدة التيار الكهربائي المار في الخلية = 6.37 أمبير.

تمرين (13): ما شدة التيار اللازم تمريره في خلية تحليل كهربائي لترسيب 0.225 غرام من النيكل من محلول $NiSO_4$ خلال 10 دقائق؟

الكيمياء والتكنولوجيا والمجتمع (للاطلاع)

بطاريات (ليثيوم-أيون) (Lithium-ion battery)



نوع من البطاريات التي يمكن إعادة شحنها (الخلايا الثانوية)، وتستخدم في معظم الأجهزة التي نستخدمها كالهاتف النقال، والحواسيب المحمولة وغيرها.

تصنع بطاريات (ليثيوم-أيون) من واحدة أو أكثر من الخلايا، وتتكون كل خلية من ثلاثة مكونات: القطب الموجب، والقطب السالب، ومادة كيميائية كهرلية. يتكون القطب الموجب من مركب أكسيد الليثيوم والكوبالت (II) $LiCoO_2$، أو فوسفات الليثيوم والحديد (II) $LiFePO_4$. ويتكون القطب السالب من الكربون (الجرافيت)، ويختلف تركيبه من نوع إلى آخر في البطاريات. تعمل جميع بطاريات (ليثيوم-أيون) بنفس الطريقة، فأثناء شحن البطارية، تنتقل أيونات الليثيوم إلى القطب السالب خلال المادة الكهرلية، وتبقى هناك. وتقوم البطارية بتخزين الطاقة خلال هذه العملية.

وعند التفريغ، تنتقل أيونات الليثيوم إلى القطب الموجب، وفي كلتا الحالتين تتدفق الإلكترونات في الاتجاه المعاكس لحركة الأيونات في الدارات الخارجية. وعلى عكس البطاريات الأخرى بنيت داخل بطاريات (الليثيوم-أيون) وحدات تحكم إلكترونية تنظم عمليتي الشحن والتفريغ فيها، حيث تمنع الشحن الزائد وارتفاع درجة الحرارة التي يمكن أن تسبب انفجار البطارية.

تمتاز بطاريات (ليثيوم-أيون) بأنها خفيفة الوزن بالمقارنة مع البطاريات القابلة للشحن الأخرى، ويمكنها تخزين طاقة عالية جداً، فمثلاً تستطيع بطارية ليثيوم-أيون كتلتها 1 كيلو جرام الاحتفاظ بطاقة تصل إلى 1500 واط للساعة، بينما يختزن نوع من بطاريات التخزين، يستخدم فيها معدن النيكل 700 واط للساعة من الطاقة لنفس الكتلة. وبطارية السيارة تختزن 25 واط للساعة، غير أن تكلفة بطارية (ليثيوم-أيون) عالية بالمقارنة مع البطاريات الأخرى، وكذلك فإن فترة حياة البطارية لا يزيد عن 3 سنوات من تاريخ التصنيع والإنتاج، والبطارية حساسة جداً لارتفاع درجات الحرارة، وإذا عملت البطارية في درجات حرارة عالية فإن فترة حياتها تصبح أقل بكثير من الوضع الطبيعي، ولا يمكن الاستفادة من البطارية إذا تعرضت للتلف.

أسئلة الوحدة

السؤال الأول ضع دائرة حول رمز الإجابة الصحيحة في كل مما يأتي:

1 أي تفاعلات التأكسد والاختزال الآتية تتم بشكل تلقائي؟

أ. $Cu^{2+}_{(aq)} + 2Ag_{(s)} \longrightarrow Cu_{(s)} + 2Ag^{+}_{(aq)}$ ب. $Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)} \longrightarrow Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$

ج. $Mg^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)} \longrightarrow Mg_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$ د. $2Ag^{+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \longrightarrow 2Ag_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$

2 أي العبارات الآتية صحيحة فيما يخص المصعد في الخلية الجلفانية؟

أ. قطب سالب، ويحدث عنده تفاعل التأكسد. ب. قطب سالب، ويحدث عنده تفاعل الاختزال.

ج. قطب موجب، ويحدث عنده تفاعل التأكسد. د. قطب موجب، ويحدث عنده تفاعل الاختزال.

3 أي المواد الآتية تصلح للاستخدام كقطب في قطب الهيدروجين القياسي؟

أ. البلاتين ب. الألمنيوم ج. الخارصين د. المغنيسيوم

4 ما جهد الخلية الجلفانية التي تكون معادلة التفاعل الكليّة فيها: $Sn_{(s)} + 2Ag^{+}_{(aq)} \longrightarrow 2Ag_{(s)} + Sn^{2+}_{(aq)}$

أ. 0.66 فولت ب. 0.94 فولت ج. 1.46 فولت د. 1.74 فولت

5 أي العبارات الآتية صحيحة فيما يتعلق بخلايا التحليل الكهربائي؟

أ. جهد خلايا التحليل الكهربائي موجب. ب. يحدث التأكسد على المهبط.

ج. التفاعل الكيميائي فيها تلقائي. د. تعمل بفرق جهد خارجي.

6 أي العبارات الآتية المتعلقة بخلية التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد البوتاسيوم **غير صحيحة** ؟

أ. يتم تأكسد أيونات الكلور على المصعد. ب. يتم اختزال أيونات البوتاسيوم على المصعد.

ج. يتم اختزال أيونات البوتاسيوم على المهبط. د. جهد الخلية القياسي E^{o} سالب.

7 ماذا ينتج على المهبط من التحليل الكهربائي لمحلول بروميد الصوديوم؟

أ. الصوديوم ب. الأكسجين ج. الهيدروجين د. البروم

8 ما كمية الكهرباء اللازمة لترسيب 32.5 غم خارصين (الكتلة المولية للخارصين 65 غم/ مول) بالتحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الخارصين؟

أ. 2 فاراداي ب. 1 فارادي ج. 0.5 فاراداي د. 0.2 فاراداي

السؤال الثاني

أ. ما المقصود بكل من :

المصعد، والمهبط ، والقطب القياسي، والفارادي، والجسر الملحي.

ب. هل يمكن استبدال الجسر الملحي بموصل فلزي؟ فسّر إجابتك.

السؤال الثالث

ارسم الخلية الجلفانية التي تعتمد على المعادلة الكيميائية الكليّة الآتية :

$$Mn_{(s)} + Ni^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + Ni_{(s)}$$

1. حدّد على الرسم : المصعد، والمهبط، والجسر الملحي، واتجاه سريان التيار الكهربائي في الدارة الخارجية.
2. اكتب التعبير الاصطلاحي للخلية السابقة.
3. احسب قيمة جهد الخلية القياسي E^{o}.

السؤال الرابع

أ. اكتب معادلة التفاعل الكليّة للخلية الجلفانية الآتية:

$$Ni_{(s)} \mid Ni^{2+}_{(aq)} \parallel 2H^{+}_{(aq)} \mid H_{2(g)} \mid Pt_{(s)}$$

ب. احسب جهد الخلية الجلفانية السابقة.

السؤال الخامس

علّل العبارات الآتية:

1. عدم استخدام محلول كلوريد المغنيسيوم المائي في خلايا التحليل الكهربائي لتحضير عنصر المغنيسيوم.
2. استخدام الأقطاب غير النشطة كيميائياً في خلايا التحليل الكهربائي.
3. استخدام الجسر الملحي في الخلايا الجلفانية.

السؤال السادس

قارن بين الخلايا الجلفانية وخلايا التحليل الكهربائي، من حيث:

أ. تلقائية حدوث التفاعلات ذاتياً. ب. تحولات الطاقة في الخلايا.

ج. إشارة كل من المصعد والمهبط. د. إشارة جهد الخلية.

السؤال السابع

أ. ارسم خلية تحليل كهربائي لمصهور بروميد الصوديوم، واكتب أجزاءها على الرسم.

ب. اكتب معادلة نصف التأكسد، ومعادلة نصف الاختزال في خلية التحليل الكهربائي.

ج. اكتب المعادلة الكلية للتفاعل في الخلية.

السؤال الثامن

تم تحضير عنصر الليثيوم بالتحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الليثيوم LiCl، كم غراماً من الليثيوم يترسب عند تمرير كمية كهرباء مقدارها 5000 كولوم؟

السؤال التاسع

أ. احسب شدة التيار الكهربائي المار في خلية تحليل كهربائي تحوي على محلول نترات الفضة، علماً أن 365 ملغم من الفضة ترسبت خلال 216 ث.

ب. احسب جهد الخلية التي تعتمد على التفاعل الآتي:

$$Ni_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

وهل الخلية السابقة خلية تحليل كهربائي أم خلية جلفانية ؟ فسّر إجابتك.

السؤال العاشر

احسب الزمن (ثانية) اللازم لترسيب 65.5 غم من الخارصين على بوابة من الحديد، إذا كانت شدة التيار المار تساوي 21 أمبيراً خلال محلول كبريتات الخارصين $ZnSO_4$.

السؤال الحادي عشر

أقيّم ذاتي:

أقرأ كل عبارة من العبارات الآتية، ثم أضع إشارة (✓) في المكان المناسب:

الرقم	العبارة	دائماً	أحياناً	نادراً
.1	أستطيع أن أصمّم خلايا جلفانية بطريقة آمنة.			
.2	أستطيع أن أصمّم خلايا تحليل كهربائي لأغراض مختلفة.			
.3	أستطيع أن أحسب كمية المواد الناتجة في خلايا التحليل الكهربائي.			

المشروع

المشروع: شكل من أشكال منهج النشاط؛ يقوم الطلبة (أفراداً أو مجموعات) بسلسلة من ألوان النشاط التي يتمكنون خلالها من تحقيق أهداف ذات أهمية للقائمين بالمشروع.
ويمكن تعريفه على أنه: سلسلة من النشاط الذي يقوم به الفرد أو الجماعة لتحقيق أغراض واضحة ومحددة في محيط اجتماعي برغبة ودافعية.

ميزات المشروع:

1. قد يمتد زمن تنفيذ المشروع لمدة طويلة ولا يتم دفعة واحدة.
2. ينفّذه فرد أو جماعة.
3. يرمي إلى تحقيق أهداف ذات معنى للقائمين بالتنفيذ.
4. لا يقتصر على البيئة المدرسية وإنما يمتد إلى بيئة الطلبة لمنحهم فرصة التفاعل مع البيئة وفهمها.
5. يستجيب المشروع لميول الطلبة وحاجاتهم ويثير دافعيّتهم ورغبتهم بالعمل.

خطوات المشروع:

أولاً: اختيار المشروع: يشترط في اختيار المشروع ما يأتي:

1. أن يتماشى مع ميول الطلبة ويشبع حاجاتهم.
2. أن يوفّر فرصة للطلبة للمرور بخبرات متنوعة.
3. أن يرتبط بواقع حياة الطلبة ويكسر الفجوة بين المدرسة والمجتمع.
4. أن تكون المشروعات متنوعة ومترابطة وتكمل بعضها البعض ومتوازنة، لا تغلّب مجالاً على الآخر.
5. أن يتلاءم المشروع مع إمكانات المدرسة وقدرات الطلبة والفئة العمرية.
6. أن يُخطّط له مسبقاً.

ثانياً: وضع خطة المشروع:

يتم وضع الخطة تحت إشراف المعلم حيث يمكن له أن يتدخّل لتصويب أي خطأ يقع فيه الطلبة.

يقتضي وضع الخطة الآتية:

1. تحديد الأهداف بشكل واضح.
2. تحديد مستلزمات تنفيذ المشروع، وطرق الحصول عليها.
3. تحديد خطوات سير المشروع.
4. تحديد الأنشطة اللازمة لتنفيذ المشروع، (شريطة أن يشترك جميع أفراد المجموعة في المشروع من خلال المناقشة والحوار وإبداء الرأي، بإشراف وتوجيه المعلم).
5. تحديد دور كل فرد في المجموعة، ودور المجموعة بشكل كلّي.

ثالثاً: تنفيذ المشروع:

مرحلة تنفيذ المشروع فرصة لاكتساب الخبرات بالممارسة العملية، وتعدّ مرحلة ممتعة ومثيرة لما توفّره من الحرية، والتخلص من قيود الصف، وشعور الطالب بذاته وقدرته على الإنجاز حيث يكون إيجابياً متفاعلاً خلّاقاً مبدعاً، ليس المهم الوصول إلى النتائج بقدر ما يكتسبه الطلبة من خبرات ومعلومات ومهارات وعادات ذات فائدة تنعكس على حياتهم العامة.

دور المعلم:

1. متابعة الطلبة وتوجيههم دون تدخّل.
2. إتاحة الفرصة للطلبة للتعلّم بالأخطاء.
3. الابتعاد عن التوتّر مما يقع فيه الطلبة من أخطاء.
4. التدخّل الذكي كلما لزم الأمر.

دور الطلبة:

1. القيام بالعمل بأنفسهم.
2. تسجيل النتائج التي يتم التوصل إليها.
3. تدوين الملاحظات التي تحتاج إلى مناقشة عامة.
4. تدوين المشكلات الطارئة (غير المتوقعة سابقاً).

رابعاً: تقويم المشروع: يتضمن تقويم المشروع الآتي:

1. الأهداف التي وضع المشروع من أجلها، ما تم تحقيقه، المستوى الذي تحقّق لكل هدف، العوائق في تحقيق الأهداف إن وجدت وكيفية مواجهة تلك العوائق.
2. الخطة من حيث وقتها، التعديلات التي جرت على الخطة أثناء التنفيذ، التقيّد بالوقت المحّدد للتنفيذ، ومرونة الخطة.
3. الأنشطة التي قام بها الطلبة من حيث، تنوّعها، إقبال الطلبة عليها، توافر الإمكانات اللازمة، التقيد بالوقت المحدد.
4. تجاوب الطلبة مع المشروع من حيث، الإقبال على تنفيذه بدافعيّة، التعاون في عملية التنفيذ، الشعور بالارتياح، إسهام المشروع في تنمية اتجاهات جديدة لدى الطلبة.

يقوم المعلم بكتابة تقرير تقويمي شامل عن المشروع من حيث:

- أهداف المشروع وما تحقّق منها.
- الخطة وما طرأ عليها من تعديل.
- الأنشطة التي قام بها الطلبة.
- المشكلات التي واجهت الطلبة عند التنفيذ.
- المدة التى استغرقها تنفيذ المشروع.
- الاقتراحات اللازمة لتحسين المشروع.

المراجع

مراجع عربية مقترحة:

1- جيمس برادي، جيرارد هيومستون، **الكيمياء العامة- المبادئ والبنية**، الجزء الثاني، ترجمة سليمان سعسع، ومأمون الحلبي، مركز الكتب الاردني، عمان، (1992).

2- د. حسن أحمد شحاتة، ود. محمد فكري الهادي، **أساسيات الكيمياء الفيزيائية**، الطبعة الثالثة، مكتبة الدار العربية للكتاب، (2011).

مراجع أجنبية مقترحة:

1. Karen C. Timberlake, **Chemistry: An introduction to general, organic, and biological chemistry**, 12th edition, Timberlake, Karen C (2015).
2. Martin S. Silberberg, **Principles of General Chemsitry**, 2nd edition, McGraw-Hill, (2010).
3. Petrucci R., Harwood W., **General Chemistry**, 6th edition, Macmillan Company, (1989).
4. Rymond Chang, **General Chemistry: the essential concepts**, 5th edition, McGraw-Hill Companies, (2008).
5. Raymond Chang, Jason Overby, **General Chemsitry**, 6th edition, McGraw-Hill, (2010).
6. Smith, Janica, **Organic Chemistry**, 4th edition. McGraw-Hill, (2014).
7. Steven D. Gmmon, **General Chemistry**, 9th edition, Houghton Mifflin Company, (2009).
8. Theodore L. Brown, Eugene H. LeMay, Bruce E. Bursten, Catherine J. Murphy, Patrick M. Woodward, Mathew W. Stoltzfus, **Chemsity: The Central Science**, 13th edition. Pearson Education, Inc, (2015).
9. https://phet.colorado.edu/en/simulations
10. https://goo.gl/46L65i

أنشطة إثرائية

★ يمكنك تنزيل المختبر الافتراضي (تطبيق PHET) من الرابط الآتي:

https://phet.colorado.edu/en/simulations

أو رمز QR CODE المجاور على الهاتف الذكي

قم بتنزيل التطبيق وتابع المسار الآتي لتتعرف على أشكال بعض الجزيئات

★ يمكنك تنزيل PHET: Chemistry ← molecule shapes ← real molecules , model

المختبر الافتراضي Crocodile Chemistry من خلال الرابط الآتي:

https://goo.gl/46L65i

أو رمز QR code على الهاتف.

يمكنك الإفادة من المختبر التفاعلي في رسم منحنى المعايرة بين حمض قوي وقاعدة قوية وتتبع التغير في الرقم الهيدروجيني pH.

Crocodile chemistry ← acids, bases and salts ← Titration ← Titration curves

★ يمكنك الاستفادة من الرابط الآتي:

https:/ /goo.gl/8E8DgF

أو رمز QR code في التعرف على عملية المعايرة.

مقطع فيديو حول عملية معايرة الحمض مع القاعدة

★ يمكنك الاستفادة من مقطع الفيديو الذي يوضح طريقة استخدام المختبر الافتراضي CROCODILE CHEMISTRY

والتعرف على الخلية الكهروكيميائية على الرابط الآتي:

https://goo.gl/ro8S8Z

او رمز QR code

إجابات أسئلة مختارة من الوحدات

الوحدة الأولى:

السؤال التاسع: ل = 432.9 نانوميتر

السؤال العاشر : ن = 3

السؤال الحادي عشر : (10 خطوط)

ت = 6.93×10^{14} هيرتز

ت= 7.4×10^{13} هيرتز

الوحدة الثالثة:

السؤال الرابع: 7

السؤال السادس: 0.45 مول

السؤال الخامس: 7.9×10^{-4}

السؤال الثامن : 0.72 مول/ لتر ، 0.4

الوحدة الرابعة

الفصل الأول:

السؤال الثاني : - 146.4 جول/ كلفن

السؤال الرابع: - 1484.03 كيلو جول

السؤال الثالث: 312.4 جول/مول.كلفن

الفصل الثاني:

السؤال الثاني : 2.7×10^{-4}

السؤال الثالث : 0.005 ، 0.025

أسئلة الوحدة:

السؤال الثاني : الأولى ،0.05

الوحدة السادسة:

السؤال الثالث: 0.25 فولت

السؤال التاسع : 1.52 أمبير

السؤال الثامن : 0.36 غرام

السؤال العاشر : 2.5 ساعة

الجدول الدوري للعناصر
Periodic Table

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	1 H 1.008																	2 He 4.002
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.811	6 C 12.01	7 N 14.006	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.179
3	11 Na 22.989	12 Mg 24.305											13 Al 26.981	14 Si 28.085	15 P 30.973	16 S 32.066	17 Cl 35.452	18 Ar 39.948
4	19 K 39.098	20 Ca 40.08	21 Sc 44.959	22 Ti 47.88	23 V 50.941	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.921	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
5	37 Rb 85.467	38 Sr 87.62	39 Y 88.905	40 Zr 91.22	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98	44 Ru 101.07	45 Rh 102.905	46 Pd 106.42	47 Ag 107.868	48 Cd 112.411	49 In 114.818	50 Sn 118.710	51 Sb 121.76	52 Te 127.6	53 I 126.904	54 Xe 131.29
6	55 Cs 132.905	56 Ba 137.33	57 La 138.905	72 Hf 178.49	73 Ta 180.947	74 W 183.85	75 Re 186.207	76 Os 190.23	77 Ir 192.217	78 Pt 195.078	79 Au 196.966	80 Hg 200.59	81 Tl 204.383	82 Pb 207.2	83 Bi 208.980	84 Po 209	85 At 210	86 Rn 222
7	87 Fr 233	88 Ra 226.021	89 Ac 227.027	104 Rf 261	105 Db 262	106 Sg 263	107 Bh 264	108 Hs 265	109 Mt 268	110 Ds 271	111 Rg 280	112 Cn 285	113 Nh 286	114 Fl 289	115 Mc 289	116 Lv 293	117 Ts 294	118 Og 294

Lanthanides	58 Ce 140.116	59 Pr 140.907	60 Nd 144.24	61 Pm 145	62 Sm 150.36	63 Eu 151.954	64 Gd 157.25	65 Tb 158.925	66 Dy 162.50	67 Ho 164.930	68 Er 167.26	69 Tm 168.934	70 Yb 173.04	71 Lu 174.967
Actinides	90 Th 232.038	91 Pa 231.035	92 U 238.028	93 Np 273	94 Pu 244	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 262

عناصر المجموعات الرئيسية

- فلزات
  - الفلزات القلوية
  - الفلزات القلوية الترابية
  - فلزات أخرى
- لا فلزات
  - لا فلزات
  - هالوجينات
  - العناصر النبيلة
- أشباه فلزات
  - أشباه الفلزات

العناصر الإنتقالية (وجميعها فلزات)

- الفلزات الإنتقالية
- الفلزات الأرضية النادرة

عناصر أخرى

- عناصر صناعية

تصميم:
موفق طلال حماد

لجنة المناهج الوزارية:

د. صبري صيدم	أ. ثروت زيد	د. شهناز الفار
د. بصري صالح	أ. عزام أبو بكر	د. سمية النخّالة
م. فواز مجاهد	أ. عبد الحكيم أبو جاموس	م. جهاد دريدي

لجنة الخطوط العريضة لمبحث الكيمياء:

أ.د. عماد عودة	د. سعيد الكردي	أ. فراس ياسين	أ. مي أبو عصبة
أ. صالح الشلالفة	أ. حسن حمامرة	أ. إبراهيم رمضان	أ. فضيلة يوسف

المشاركون في ورشات عمل كتاب الكيمياء للصف الثاني عشر العلمي والزراعي:

د. حجازي أبو علي	صلاح حمودة	أحمد أبو دقة	بهاء الدين ضاهر	أحمد صالح
عماد كشكو	سها الجبور	فدوى أبو جربوع	فريال أبو لوحة	رأفت الصالحي
عدنان علي	طارق الحداد	طلحة أبو جهل	سهام أبوعياش	إبراهيم زيدات
خالد اخليل	بلال حنيحن	علان أبو عيشة	هديل أبو شقير	رولا جرار
بشار خالد	ناصر عودة الله	ياسر عمراني	شيرين حمارشة	نورة عمار
أسامة عباس	ديما ربايعة	إياد انعيرات	كفاية أبو شحادة	جيهان أبو نوة
حنان رشماوي	مشهور بطحة	ياسر أبو عليا	جمال مسالمة	صالح شلالفة
حسن حمامرة	حكم أبو شملة	ابتسام عرجان	ماهر أبو هلال	محمد هرشة
رهام هماش	فضيلة يوسف	د. رائد معالي	فراس ياسين	رانية صوافطة
نعيمة بني عودة	موسى صوافطة	إيناس مرجان	آمال شقير	ممتاز شبانة
عصام وزوز	نفين دوفش	سناء دبابسية	رنا الهدمي	سمر الريماوي
عمار القيمري	مي أبو عصبة	عمار أبو عصبة	أحمد العموري	غنى حناوي
محمد ربّاع	عهود عبد سليم	ناصر تيم	محمد الجدع	زينب دعاس
سناء داوود	ميساء حجازي	نسرين العسلي	صلاح الدين القريشي	شاهر بني عودة
بكر أحمد إسماعيل	عبد الحميد خضير	نائلة أبو شاهين	ياسر العواودة	حسين تلاحمة
أماني مصري	سعاد عمرو	نضال عودة	ميساء عتيق	وفاء عمرية
كايد أبو عرام	خالد علي	منى خالد نواجعة	سائدة جيوسي	شروق دريدي
إبراهيم عمار	محمد بدران	محمد عليان	ميساء الجمل	خالد أبو ناصر
جعفر أبو حجلة	محمود نمر	زهير قيسية	خلود حمدان	تهاني فريجات
إبراهيم رمضان	محمود المصري	إياد النبيه	سليم زين الدين	أحمد أبو جريبان
سهيل مسلم	علاء الفرا	رانية ضراغمة	وليد خرما	صفوت رصرص
رولا السمك	رندة حلس	بهاء عرفات	عصام سالم	

تم بحمد الله