سلطنة عمان
وزارة التربية والتعليم

رؤية عمان 2040
نتقدم بثقة
Moving Forward with Confidence

الكيمياء

الصف الحادي عشر

كتاب الطالب

الفصل الدراسي الثاني



CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS

الطبعة التجريبية
1445هـ -2023م



سلطنة عمان
وزارة التربية والتعليم

الكيمياء

الصف الحادي عشر

كتاب الطالب

الفصل الدراسي الثاني

CAMBRIDGE
UNIVERSITY PRESS

الطبعة التجريبية 1445 هـ - 2023 م

CAMBRIDGE
UNIVERSITY PRESS

مطبعة جامعة كامبريدج، الرمز البريدي CB2 8BS، المملكة المتحدة.

تشكل مطبعة جامعة كامبريدج جزءًا من الجامعة.
وللمطبعة دور في تعزيز رسالة الجامعة من خلال نشر المعرفة، سعيًا وراء
تحقيق التعليم والتعلم وتوفير أدوات البحث على أعلى مستويات التميز العالمية.

© مطبعة جامعة كامبريدج ووزارة التربية والتعليم في سلطنة عُمان.

يخضع هذا الكتاب لقانون حقوق الطباعة والنشر، ويخضع للاستثناء التشريعي
المسموح به قانونًا ولأحكام التراخيص ذات الصلة.
لا يجوز نسخ أي جزء من هذا الكتاب من دون الحصول على الإذن المكتوب من
مطبعة جامعة كامبريدج ومن وزارة التربية والتعليم في سلطنة عُمان.

الطبعة التجريبية ٢٠٢٣ م، طُبعت في سلطنة عُمان

هذه نسخة تمَّت مواءمتها من كتاب الطالب – الكيمياء للصف الحادي عشر – من سلسلة كامبريدج للكيمياء
لمستوى الدبلوم العام والمستوى المتقدم AS & A Level للمؤلفين لوري ريان، وروجر نوريس

تمت مواءمة هذا الكتاب بناءً على العقد الموقع بين وزارة التربية والتعليم ومطبعة
جامعة كامبريدج.
لا تتحمل مطبعة جامعة كامبريدج المسؤولية تجاه المواقع الإلكترونية
المستخدمة في هذا الكتاب أو دقّتها، ولا تؤكد أن المحتوى الوارد على تلك المواقع دقيق
وملائم، أو أنه سيبقى كذلك.

تمت مواءمة الكتاب

بموجب القرار الوزاري رقم ٢٠٢٢/١٢١ واللجان المنبثقة عنه



جميع حقوق الطبع والتأليف والنشر محفوظة لوزارة التربية والتعليم
ولا يجوز طبع الكتاب أو تصويره أو إعادة نسخه كاملًا أو مجزأً أو ترجمته
أو تخزينه في نطاق استعادة المعلومات بهدف تجاري بأي شكل من الأشكال
إلّا بإذن كتابي مسبق من الوزارة، وفي حال الاقتباس القصير يجب ذكر المصدر.



المغفور لـه

السلطان قابوس بن سعيد

-طيّب اللّه ثراه-



حضرة صاحب الجلالـة

السلطان هيثم بن طارق المعظم

-حفظه اللّه ورعاه-

سلطنـــــة عُمـــــان

(المحافظات والولايات)





النَّشيدُ الْوَطَنِيُّ

يا رَبَّنا احْفَظْ لنا جَلالَةَ السُّلْطان
وَالشَّعْبَ في الأَوْطان بِالْعِزِّ والأَمان
وَلْيَدُمْ مُؤَيَّدًا عاهِلاً مُمَجَّدًا
بِالنُّفوسِ يُفْتَدى

يا عُمانُ نَحْنُ مِنْ عَهْدِ النَّبي أَوْفِياءُ مِنْ كِرامِ الْعَرَبِ
فارْتَقي هامَ السَّماء وَامْلَئي الْكَوْنَ ضياء
وَاسْعَدي وَانْعَمي بِالرَّخاء

تقديم

الحمد لله رب العالمين، والصلاة والسلام على خير المرسلين، سيّدنا مُحمَّد، وعلى آله وصحبه أجمعين. وبعد:

فقد حرصت وزارة التربية والتعليم على تطوير المنظومة التعليمية في جوانبها ومجالاتها المختلفة كافة؛ لتُلبّي مُتطلّبات المجتمع الحالية، وتطلُّعاته المستقبلية، ولتتواكب مع المُستجدّات العالمية في اقتصاد المعرفة، والعلوم الحياتية المختلفة؛ بما يؤدّي إلى تمكين المخرجات التعليمية من المشاركة في مجالات التنمية الشاملة للسلطنة.

وقد حظيت المناهج الدراسية، باعتبارها مكوِّنًا أساسيًا من مكوِّنات المنظومة التعليمية، بمراجعة مستمرة وتطوير شامل في نواحيها المختلفة؛ بدءًا من المقرّرات الدراسية، وطرائق التدريس، وأساليب التقويم وغيرها؛ وذلك لتتناسب مع الرؤية المستقبلية للتعليم في السلطنة، ولتتوافق مع فلسفته وأهدافه.

وقد أولت الوزارة مجال تدريس العلوم والرياضيات اهتمامًا كبيرًا يتلاءم مع مستجدات التطور العلمي والتكنولوجي والمعرفي. ومن هذا المنطلق اتَّجهت إلى الاستفادة من الخبرات الدولية؛ اتساقًا مع التطوُّر المتسارع في هذا المجال، من خلال تبنّي مشروع السلاسل العالمية في تدريس هاتَين المادّتَين وفق المعايير الدولية؛ من أجل تنمية مهارات البحث والتقصّي والاستنتاج لدى الطلبة، وتعميق فهمهم للظواهر العلمية المختلفة، وتطوير قدراتهم التنافُسية في المسابقات العلمية والمعرفية، وتحقيق نتائج أفضل في الدراسات الدولية.

إن هذا الكتاب، بما يحويه من معارف ومهارات وقيَم واتجاهات، جاء مُحقِّقًا لأهداف التعليم في السلطنة، وموائمًا للبيئة العمانية، والخصوصية الثقافية للبلد، بما يتضمَّنه من أنشطة وصور ورسوم. وهو أحد مصادر المعرفة الداعمة لتعلُّم الطالب، بالإضافة إلى غيره من المصادر المختلفة.

نتمنّى لأبنائنا الطلبة النجاح، ولزملائنا المعلّمين التوفيق فيما يبذلونه من جهود مُخلِصة، لتحقيق أهداف الرسالة التربوية السامية؛ خدمة لهذا الوطن العزيز، تحت ظل القيادة الحكيمة لمولانا حضرة صاحب الجلالة السلطان هيثم بن طارق المعظّم، حفظه الله ورعاه.

والله ولي التوفيق

د. مديحة بنت أحمد الشيبانية

وزيرة التربية والتعليم

المحتويات

كيف تستخدم هذه السلسلة xii
كيف تستخدم هذا الكتاب xiv
المقدمة xvi

الوحدة السادسة: الدورية في خصائص العناصر

٦–١ دورية الخصائص الفيزيائية ٢١
٦–٢ دورية الخصائص الكيميائية ٢٧
٦–٣ أكاسيد عناصر الدورة الثالثة ٣٠
٦–٤ كلوريدات عناصر الدورة الثالثة ٣٥
٦–٥ التنبؤ بخصائص العناصر واستنتاج موقع عنصر ما في الجدول الدوري.. ٣٧

الوحدة السابعة: التغيرات في المحتوى الحراري

٧–١ التغير في المحتوى الحراري (ΔH) ٤٧
٧–٢ التغيرات في المحتوى الحراري القياسية ٥٠
٧–٣ قياس التغيرات في المحتوى الحراري ٥٣
٧–٤ قانون هسّ ٥٦
٧–٥ طاقات الروابط والتغيرات في المحتوى الحراريّ ٦٣

الوحدة الثامنة: مبادئ الكيمياء العضوية

٨-١ تمثيل الجزيئات العضوية ٧٨
٨-٢ تسمية المركبات العضوية ٨١
٨-٣ الترابط في الجزيئات العضوية ٩٠
٨-٤ التشاكل في المركبات العضوية ٩٣
٨-٥ أنواع تفاعلات المركبات العضوية وآلية حدوثها ١٠٢

الوحدة التاسعة: الهيدروكربونات والهالوجينوألكانات

٩-١ الألكانات وتفاعلاتها ١١٩
٩-٢ الألكينات وتفاعلاتها ١٢٦
٩-٣ الهالوجينوألكانات ١٣٦
المصطلحات العلمية ١٥٢
الجدول الدوري للعناصر ١٥٥

كيف تستخدم هذه السلسلة

تقدّم هذه المكوّنات (أو المصادر) الدعم للطلبة في الصف الحادي عشر في سلطنة عمان لتعلم مادة الكيمياء واستيعابها، حيث تعمل كتب هذه السلسلة جميعها معًا لمساعدة الطلبة على تطوير المعرفة والمهارات العلمية اللازمة لهذه المادة. كما تقدّم الدعم للمعلمين لإيصال هذه المعارف للطلبة وتمكينهم من مهارات الاستقصاء العلمي.



يقدّم «كتاب الطالب» دعمًا شاملًا لمنهج الكيمياء للصف الحادي عشر في سلطنة عمان، ويقدّم شرحًا للحقائق والمفاهيم والتقنيات العلمية بوضوح، كما يستخدم أمثلة من العالم الواقعي للمبادئ العلمية. والأسئلة التي تتضمنها كل وحدة تساعد على تطوير فهم الطلبة للمحتوى، في حين أن الأسئلة الموجودة في نهاية كل وحدة تحقق لهم مزيدًا من التطبيقات العلمية الأساسية.



يحتوي «كتاب التجارب العملية والأنشطة» على أنشطة وأسئلة نهاية الوحدة، والتي تمّ اختيارها بعناية، بهدف مساعدة الطلبة على تطوير المهارات المختلفة التي يحتاجون إليها أثناء تقدمهم في دراسة كتاب الكيمياء. كما تساعد هذه الأسئلة الطلبة على تطوير فهمهم لمعنى الأفعال الإجرائية المستخدمة في الأسئلة، إضافة إلى دعمهم في الإجابة عن الأسئلة بشكل مناسب.

كما يحقّق هذا الكتاب للطلبة الدعم الكامل الذي سوف يساعدهم على تطوير مهارات الاستقصاء العملية الأساسية جميعها. وتشمل هذا المهارات تخطيط الاستقصاءات، واختيار الجهاز وكيفية التعامل معه، وطرح الفرضيات، وتدوين النتائج وعرضها، وتحليل البيانات وتقييمها.

يدعم دليل المعلم «كتاب الطالب» و«كتاب التجارب العملية والأنشطة»، ويعزز الأسئلة والمهارات العملية الموجودة فيهما. ويتضمّن هذا الدليل أفكارًا تفصيلية للتدريس وإجابات عن كل سؤال ونشاط وارد في «كتاب الطالب» وفي «كتاب التجارب العملية والأنشطة»، فضلًا عن الإرشادات التعليمية لكل موضوع، بما في ذلك خطة التدريس المقترحة، وأفكار للتعلم النشط والتقويم التكويني، والمصادر المرتبطة بالموضوع، والأنشطة التمهيدية، والتعليم المتمايز (تفريد التعليم) والمفاهيم الخاطئة وسوء الفهم. كما يتضمن أيضًا دعمًا مفصلًا لإجراء الاستقصاءات العملية وتنفيذها في «كتاب التجارب العملية والأنشطة»، بما في ذلك فقرات «مهم» لجعل الأمور تسير بشكل جيد، إضافة إلى مجموعة من عينات النتائج التي يمكن استخدامها إذا لم يتمكن الطلبة من إجراء التجربة، أو أخفقوا في جمع النتائج النموذجية.



كيف تستخدم هذا الكتاب

خلال دراستك هذا الكتاب، ستلاحظ الكثير من الميزات المختلفة التي ستساعدك في التعلم. هذه الميزات موضحة على النحو الآتي:

أهداف التعلّم

تُمثّل هذه الأهداف مضمون كل وحدة دراسية، وتساعد على إرشاد الطلبة خلال دراسة «كتاب الطالب»، كما تشير إلى المفاهيم المهمة المطروحة في كل موضوع، ويتم التركيز عليها عند تقويم الطالب.

قبل أن تبدأ بدراسة الوَحدة

تحتوي هذه الميزة على أسئلة وأنشطة تتمحور حول المعرفة القبلية للموضوعات التي ستحتاج إليها قبل البدء بدراسة الوحدة.

العلوم ضمن سياقها

تُقدّم هذه الميزة أمثلة وتطبيقات واقعية للمحتوى الموجود في كل وحدة دراسية، ما يعني أنها تشجع الطلبة على إجراء المزيد من البحث في الموضوعات المختلفة.

مهارات عملية

لا يحتوي هذا الجزء من الكتاب على تعليمات مفصلة لإجراء تجارب معيّنة، لكنك ستجد، في مربّعات النص هذه، توجيهات أساسية حول المهارات المخبرية التي تحتاج إلى تطبيقها.

أسئلة

يتخلّل النص أسئلة تمنحك فرصة للتحقق من أنك قد فهمت الموضوع الذي قرأت عنه.

أمثلة

تحتوي على أمثلة محلولة توضّح كيفية استخدام صيغة رياضية معيّنة لإجراء عملية حسابية.

مصطلحات علمية

يتم تمييز المصطلحات الأساسية في النص عند تقديمها لأول مرة. ثم يتم تقديم تعريفات لها في الهامش تشرح معاني هذه المصطلحات.

أفعال إجرائية

لقد تمّ إبراز الأفعال الإجرائية الواردة في المنهج الدراسي بلون غامق في أسئلة نهاية الوحدة، ويمكن استخدامها في الاختبارات، خصوصًا عندما يتم تقديمها للمرة الأولى. وستجد في الهامش تعريفًا لها.

مهمّ

يتم في مربّعات النص هذه إدراج حقائق وإرشادات مهمّة للطلبة.

ملخّص

تحتوي مربّعات النص هذه على ملخّص للنقاط الرئيسية في نهاية كل وحدة.

أسئلة نهاية الوحدة

تقيس هذه الأسئلة مدى تحقّق الأهداف التعليمية في الوحدة، وقد يتطلب بعضها استخدام معارف علمية من وحدات سابقة. تتوافر إجابات هذه الأسئلة في دليل المعلم.

قائمة تقييم ذاتي

تلي الملخّص عبارات تتضمّن عناوين منها: «أستطيع أن» التي تتطابق مع أهداف التعلم الموجودة في بداية الوحدة؛ و «أحتاج إلى بذل المزيد من الجهد»، أو «متمكّن إلى حدٍّ ما» اللتَين تشيران إلى وجوب مراجعة ما تراه ضروريًا في هذا المجال. وقد تجد أنه من المفيد تقييم مدى ثقتك بكل من هذه العبارات أثناء عملية المراجعة.

أستطيع أن	أراجع الموضوع	أحتاج إلى بذل المزيد من الجهد	متمكّن إلى حدٍّ ما	مستعدّ للمضي قدمًا

المقدمة

يغطي هذا الكتاب الفصل الدراسي الثاني من منهج سلطنة عمان للكيمياء للصف الحادي عشر.

تتمثل الأهداف الرئيسية لأي كتاب مدرسي، كهذا الكتاب، في شرح المفاهيم المختلفة للكيمياء التي تحتاج إلى فهمها، وفي تزويدك بالأسئلة التي ستساعدك على اختبار فهمك، وفي تطوير المهارات الأساسية اللازمة للنجاح في هذا الصف الدراسي. كما توضح صفحات «كيف تستخدم هذا الكتاب» بنية كل وحدة وميزات هذا الكتاب.

خلال دراستك مادة الكيمياء، ستجد أن بعض المفاهيم الأساسية قد تتكرر، وأن هذه المفاهيم تشكل «موضوعات» مترابطة لكافة مجالات الكيمياء المختلفة. وسوف تمضي قدمًا في دراستها بتعمّق أكثر، بذلك ستكتسب المزيد من الثقة في فهم مادة الكيمياء إذا تعمّقت في هذه الموضوعات. ويشمل هذا الكتاب المفاهيم الأساسية الآتية:

- الذرات والقوى
- التجارب والأدلة والبراهين
- أنماط التدرج الكيميائي والتفاعلات
- الروابط الكيميائية
- التغيرات في مستويات الطاقة

تُعدّ دراسة الكيمياء تجربة محفّزة وجديرة بالاهتمام؛ فالكيمياء شأن عام، ولا يمكن لدولة أن تتفرّد فيه أو أن تحتكر التطوّر وتحصره في موضوعاتها. كما تُعدّ دراسة الكيمياء تدريبًا مفيدًا لاكتشاف كيف أسهم مختلف العلماء في تطوير معرفتنا ورفاهيتنا، وذلك من خلال أبحاثهم التي أجروها في مفاهيم الكيمياء وتطبيقها.

نأمل ألّا يساعدك هذا الكتاب على النجاح في دراساتك ومهنتك المستقبلية فحسب، بل أن يحفّز فضولك وخيالك العلمي أيضًا؛ فقد يصبح طلبة اليوم من العلماء والمهندسين المبدعين غدًا. كما نأمل أن تكون التجارب التي أجراها الكيميائيون في الماضي درجة من درجات سلّم التطوّر، فنمضي بالكيمياء قدمًا نحو مستويات أعلى وأرقى.

الوحدة السادسة

الدورية في خصائص العناصر

Periodicity



أهداف التعلم

٦-١ يصف دورية الخصائص في كل من نصف القطر الذري، ونصف القطر الأيوني، ودرجة الانصهار، والتوصيل الكهربائي للعناصر الموجودة في الدورة الثالثة في الجدول الدوري، ويشرحها.

٦-٢ يشرح التغير في درجة الانصهار، والتوصيل الكهربائي في ضوء البنى (التراكيب) والروابط الكيميائية للعناصر الموجودة في الدورة الثالثة.

٦-٣ يصف تفاعلات بعض العناصر مع الأكسجين لتكوين: Na_2O، MgO، Al_2O_3، P_4O_{10}، SO_2، ومع الكلور لتكوين: $NaCl$، $MgCl_2$، $AlCl_3$، $SiCl_4$، PCl_5، ومع الماء لتكوين: $NaOH$، $Mg(OH)_2$، ويكتب معادلاتها.

٦-٤ يذكر التغيرات في أعداد التأكسد لكل من العناصر المكونة للأكاسيد الآتية: Na_2O، MgO، Al_2O_3، P_4O_{10}، SO_2، SO_3، والكلوريدات $NaCl$، $MgCl_2$، $AlCl_3$، $SiCl_4$، PCl_5 من حيث إلكترونات المستوى الخارجي لها (مستوى إلكترونات التكافؤ) ويشرحها.

٦-٥ يصف تفاعلات الأكاسيد: Na_2O، MgO، Al_2O_3، SiO_2، P_4O_{10}، SO_2، SO_3 مع الماء، إن وُجدت، ويكتب معادلاتها متضمنة قيم pH التقريبية للمحاليل التي يتم الحصول عليها.

٦-٦ يصف السلوك الحمضي أو القاعدي للأكاسيد: Na_2O، MgO، Al_2O_3، P_4O_{10}، SO_2، SO_3، والهيدروكسيدات: $NaOH$، $Mg(OH)_2$، $Al(OH)_3$، موضحا السلوك المتذبذب (المتردد) في تفاعلاتها مع الأحماض والقواعد (هيدروكسيد الصوديوم فقط) ويشرحه ويكتب معادلاته.

٦-٧ يصف تفاعلات الكلوريدات: $NaCl$، $MgCl_2$، $AlCl_3$، $SiCl_4$، PCl_5 مع الماء، متضمنة قيم pH التقريبية للمحاليل التي يتم الحصول عليها ويكتب معادلاتها.

٦-٨ يشرح التغيرات وأنماط التدرج في كل من ٦-٥ و ٦-٦ و ٦-٧ في ضوء التركيب، والروابط الكيميائية والسالبية الكهربائية.

٦-٩ يقترح أنواع الروابط الكيميائية الموجودة في الكلوريدات والأكاسيد، من خلال ملاحظة خصائصها الكيميائية والفيزيائية.

٦-١٠ يتنبأ بالخصائص الكيميائية والفيزيائية لعنصر ما بمعلومية موقعه في الجدول الدوري وبناءً على معرفته بدورية خصائص العناصر.

٦-١١ يتنبأ بطبيعة عناصر غير معروفة وموقعها المحتمل في الجدول الدوري وهويتها بناءً على الخصائص الكيميائية والفيزيائية المعطاة.

قبل أن تبدأ بدراسة الوَحدة

١. ناقش السؤالَين الآتيَين مع أحد زملائك:

أ. لا توصّل المادة X الكهرباء في الحالة الصلبة، ولكنها توصل الكهرباء عندما تكون مصهورةً. ما نوع الرابطة الكيميائية الموجودة في بنية (تركيب) المادة X؟
اقترح خاصيّتَين فيزيائيّتَين أخريَين للمادة X تبرران إجابتك.

ب. تمتلك المادة Y درجة انصهار مرتفعة جدًا، وهي لا توصل الكهرباء عندما تكون مصهورةً. ما نوع بنية (تركيب) المادة Y؟
اقترح خاصية فيزيائية أخرى للمادة Y تبرر إجابتك.

٢. درست في الوحدة الأولى، طاقة التأين الأولى. ناقش مع أحد زملائك كيف تتغير طاقة التأين الأولى عبر الدورة الثانية، مبررًا ذلك.

٣. درست في الوحدة الأولى كيف يتغير نصف القطر الذري ونصف القطر الأيوني عبر الدورة من اليسار إلى اليمين، وفي المجموعة من الأعلى إلى الأسفل، ناقش مع زملائك هذا التدرج في الأنماط.

٤. درست في الوحدة الرابعة أعداد التأكسد. صف لأحد زملائك التغير في أعداد التأكسد لأكاسيد العناصر الموجودة في المجموعات 1، 2، 13 إلى 17 (المجموعات I إلى VII) واشرحه. وفي المقابل، دع هذا الزميل يصف التغير في أعداد التأكسد لكلوريدات العناصر الموجودة في المجموعات من 13 إلى 17 (المجموعات III إلى VII) ويشرحه.

٥. تبادل الأدوار مع أحد زملائك لشرح المصطلحات الكيميائية الآتية:

أ. حمض برونستد – لوري

ب. قاعدة برونستد – لوري

ج. السالبية الكهربائية

د. الأكاسيد المتذبذبة (المترددة)

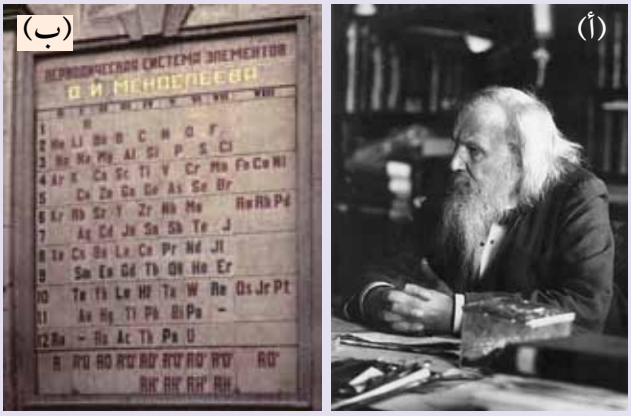
٦. قم بإعداد قائمة بأحماض وقواعد وأكاسيد متذبذبة (مترددة). قارنها بالقوائم التي أعدها زملاؤك في الصف.

العلوم ضمن سياقها

اكتشاف وترتيب العناصر

استغرق اكتشاف العناصر الكيميائية التي نعرفها اليوم آلاف السنين. فالعناصر الفلزية الأولى التي استخدمها البشر الأوائل، مثل النحاس والذهب، كانت موجودة بشكل طبيعي. وتشير بعض الأدلة في منطقة الشرق الأوسط وقارة أفريقيا إلى أن النحاس تم استخراجه عن طريق التسخين بالفحم منذ أكثر من 7000 عام. وتم استخراج الرصاص في أفريقيا منذ أكثر من 6000 عام. أما الحديد فقد تم استخراجه في مصر قبل أكثر من 5000 عام. لكنّ استخراج العناصر الأخرى جاء متأخرًا ولم يحدث إلّا منذ نحو 220 إلى 260 عامًا مضت، ثم حدثت قفزة كبيرة في عمليات اكتشاف عناصر جديدة؛ فقد تم اكتشاف العديد من العناصر مثل الهيدروجين والكلور والمنجنيز في هذه الفترة. وفي عام 1807 م، تم استخلاص الصوديوم والبوتاسيوم عن طريق التحليل الكهربائي.

وبعد أن أصبحت الكثير من العناصر معروفة، بدأ الكيميائيون في تصنيفها وربطها بـ «أوزانها الذرية». فبنى يوهان دوبرينر (Johann Döbereiner) وجون نيولاندز (John Newlands) جداول أظهرت وجود علاقة بين خصائص بعض العناصر ووزنها الذري. واستمر الحال حتى عام 1869م، عندما قام الكيميائي الروسي ديمتري مندليف (Dmitri Mendeleev) بترتيب العناصر في الجدول الدوري للعناصر كما نعرفه اليوم (الصورة ٦-١). حيث رتّب مندليف العناصر المعروفة في ذلك الوقت وفقًا لكتلها الذرية، واضعًا العناصر ذات الخصائص المتشابهة في أعمدة رأسية. وقد ترك فراغات في جدوله عند انقطاع التدرج في الخصائص، مقتنعًا بأن هذه الفراغات سيتم ملؤها في النهاية بعناصر غير مكتشفة بعد. فعلى سبيل المثال، ترك فراغًا أسفل عنصر السيليكون، ووضع توقعاته حول سلوك هذا العنصر المجهول.



الصورة ٦-١ (أ) ديمتري مندليف (Dmitri Mendeleev) (1907 – 1834 م). (ب) نسخة من الجدول الدوري لمندليف موجودة على جدار أحد أبنية جامعة سانت بطرسبرغ التي كان يعمل فيها.

كذلك أعاد ترتيب بعض العناصر في الأعمدة الرأسية بحسب الوزن الذرّي، بحيث تتوافق مع خصائصها فلا تبدو متناقضة. وقد دفعت هذه التناقضات الشكلية بعض زملائه الكيميائيين إلى التشكيك في أهمية جدوله، لكنهم ما لبثوا أن اقتنعوا بعد اكتشاف عنصر الجيرمانيوم عام 1886 م. فقد تطابق الجيرمانيوم بشكل وثيق مع الخصائص التي توقعها مندليف للعنصر المجهول الموجود أسفل عنصر السيليكون، باستخدام جدوله الدوري.

وفي القرنَين العشرين والحادي والعشرين، تمّت إضافة مزيد من العناصر إلى الجدول الدوري، والكثير منها يتحلل (يضمحل) في غضون ثوانٍ لكونها عناصر مشعّة غير مستقرة. وقد اكتشف بعض هذه العناصر عالمات مثل ماري كوري (Marie Curie) (الراديوم Ra والبولونيوم Po) وليز مايتنر (Lise Meitner) (البروتاكتينيوم Pa) ومارجريت بيري (Marguerite Perey) (الفرانسيوم Fr). وأحد أحدث العناصر التي اكتُشفت هو التينسين Ts، الذي يمتلك العدد الذري 117. ما المجموعة التي يوجد فيها هذا العنصر؟

٦-١ دورية الخصائص الفيزيائية

مصطلحات علمية

الدورية Periodicity: هي تكرّر تدرّج الأنماط في الخصائص الفيزيائية والكيميائية للعناصر عبر الدورات في الجدول الدوري.

أصبح الآن معروفًا أن العناصر الكيميائية مرتبة في الجدول الدوري وفقًا لأعدادها الذرية، وليس وفقًا لكتلها الذرية كما كان يُعتقد في البداية. وهذا ما يفسر السبب الذي جعل مندليف يعيد ترتيب بعض العناصر في جدوله الذي تمّ تطويره قبل أن يتوصل العلماء إلى تركيب الذرة. يظهر الجدول الدوري الحديث في الشكل (٦-١). ويحتوي هذا الجدول على 18 عمودًا رأسيًا تسمى مجموعات و7 صفوف أفقية تسمى دورات. سندرس في هذه الوحدة تدرّج أنماط الخصائص عبر الدورة الثالثة، من الصوديوم (Na) إلى الأرغون (Ar). علمًا أن هذا التدرج الذي تمّت ملاحظته عبر الدورة الثالثة تمّت ملاحظته أيضًا عبر دورات أخرى. ويسمى تكرار النمط نفسه **الدورية Periodicity**.

المجموعة

الدورة	1	2											13	14	15	16	17	18
1								1 H هيدروجين 1.0										2 He هيليوم 4.0
2	3 Li ليثيوم 6.9	4 Be بريليوم 9.0											5 B بورون 10.8	6 C كربون 12.0	7 N نيتروجين 14.0	8 O أكسجين 16.0	9 F فلور 19.0	10 Ne نيون 20.2
3	11 Na صوديوم 23.0	12 Mg ماغنيسيوم 24.3	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al ألومنيوم 27.0	14 Si سيليكون 28.1	15 P فوسفور 31.0	16 S كبريت 32.1	17 Cl كلور 35.5	18 Ar أرغون 39.9
4	19 K بوتاسيوم 39.1	20 Ca كالسيوم 40.1	21 Sc سكانديوم 45.0	22 Ti تيتانيوم 47.9	23 V فناديوم 50.9	24 Cr كروم 52.0	25 Mn منجنيز 54.9	26 Fe حديد 55.8	27 Co كوبالت 58.9	28 Ni نيكل 58.7	29 Cu نحاس 63.5	30 Zn خارصين 65.4	31 Ga غاليوم 69.7	32 Ge جيرمانيوم 72.6	33 As زرنيخ 74.9	34 Se سيلينيوم 79.0	35 Br بروم 79.9	36 Kr كريبتون 83.8
5	37 Rb روبيديوم 85.5	38 Sr سترونشيوم 87.6	39 Y إيتريوم 88.9	40 Zr زيركونيوم 91.2	41 Nb نيوبيوم 92.9	42 Mo موليبدنوم 95.9	43 Tc تكنيشيوم –	44 Ru روثينيوم 101.1	45 Rh روديوم 102.9	46 Pd بالاديوم 106.4	47 Ag فضة 107.9	48 Cd كادميوم 112.4	49 In إنديوم 114.8	50 Sn قصدير 118.7	51 Sb أنتيمون 121.8	52 Te تيلوريوم 127.6	53 I يود 126.9	54 Xe زينون 131.3
6	55 Cs سيزيوم 132.9	56 Ba باريوم 137.3	57-71 * لانثانوم	72 Hf هافنيوم 178.5	73 Ta تانتالوم 180.9	74 W تنغستن 183.8	75 Re رينيوم 186.2	76 Os أوزميوم 190.2	77 Ir إريديوم 192.2	78 Pt بلاتين 195.1	79 Au ذهب 197.0	80 Hg زئبق 200.6	81 Tl ثاليوم 204.4	82 Pb رصاص 207.2	83 Bi بيزموث 209.0	84 Po بولونيوم –	85 At أستاتين –	86 Rn رادون –
7	87 Fr فرانسيوم –	88 Ra راديوم –	89-103 ** أكتينيوم	104 Rf رذرفورديوم –	105 Db دوبنيوم –	106 Sg سيبورجيوم –	107 Bh بوريوم –	108 Hs هاسيوم –	109 Mt متنيريوم –	110 Ds دارمستاديوم –	111 Rg رونتجينيوم –	112 Cn كوبرنيسيوم –	113 Nh نيهونيوم –	114 Fl فليروفيوم –	115 Mc موسكوفيوم –	116 Lv ليفرموريوم –	117 Ts تينيسين –	118 Og أوغانيسون –

المفتاح

العدد الذري
الرمز
الاسم
الكتلة الذريّة النسبية

* اللانثنيدات	57 La لانثانوم 138.9	58 Ce سيريوم 140.1	59 Pr برازيوديميوم 140.9	60 Nd نيوديميوم 144.4	61 Pm بروميثيوم –	62 Sm ساماريوم 150.4	63 Eu أوروبيوم 152.0	64 Gd غادولينيوم 157.3	65 Tb تيربيوم 158.9	66 Dy ديسبروسيوم 162.5	67 Ho هولميوم 164.9	68 Er إربيوم 167.3	69 Tm ثوليوم 168.9	70 Yb إيتربيوم 173.1	71 Lu لوتيشيوم 175.0
** الأكتنيدات	89 Ac أكتينيوم –	90 Th ثوريوم 232.0	91 Pa بروتاكتينيوم 231.0	92 U يورانيوم 238.0	93 Np نبتونيوم –	94 Pu بلوتونيوم –	95 Am أميريسيوم –	96 Cm كوريوم –	97 Bk بيركيليوم –	98 Cf كاليفورنيوم –	99 Es إينشتاينيوم –	100 Fm فيرميوم –	101 Md مانديليفيوم –	102 No نوبيليوم –	103 Lr لورنسيوم –

الشكل ٦-١ الجدول الدوري للعناصر.

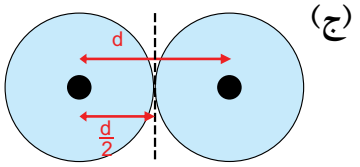
مهمّ

يتضمن أحدث نموذج للجدول الدوري على مجموعات (أعمدة) مرقّمة من 1 إلى 18. وقد تمّ إعطاء أرقام لمجموعات العناصر الانتقالية معها. وهكذا يصبح سهلًا تغيير أرقام المجموعات القديمة والتي كانت تحمل الأرقام من (III) إلى (VIII) وفقًا للشكل الحديث، وذلك بإضافة العدد 10 إلى الرقم القديم؛ بالتالي، فإن المجموعة (III) تصبح المجموعة 13، والمجموعة (VII) تصبح المجموعة 17، وهكذا.

الأنماط الدورية لأنصاف الأقطار الذرية

يمكن مقارنة حجوم ذرات مختلفة باستخدام أنصاف أقطارها الذرية. ويمكن الحصول على البيانات الخاصة بهذه القياسات من نصف القطر التساهمي لعنصر ما والذي يتم قياسه من خلال تحديد المسافة الفاصلة بين نواتَي ذرتَين من النوع نفسه مرتبطتَين تساهميًّا فيما بينهما، ومن ثم قسمتها على 2. (الشكل ٦-٢(أ)).

كما توجد مقاييس أخرى لأنصاف الأقطار الذرية، مثل نصف القطر الفلزي (الشكل ٦-٢(ب))، ونصف قطر فان دير فال. حيث إن ذرات الغازات النبيلة الموجودة في المجموعة 18 (VIII) مثل الأرغون الموجود في الدورة الثالثة، لا تمتلك نصف قطر تساهميًّا، لأنها لا تكوّن روابط فيما بينها. وفي هذه الحالة، يمكن تحديد أنصاف أقطارها الذرية عن طريق نصف قطر فان دير فال لكل منها. ويمكن الحصول عليه عن طريق قياس المسافة الفاصلة بين نواتَي ذرتَين متجاورتَين ومتلامستَين ولكن غير مرتبطتَين كيميائيًّا فيما بينهما. ثم تُقسم هذه المسافة على 2 للحصول على نصف قطر فان دير فال (الشكل ٦-٢(ج)). وستكون قيمة هذا المقدار أكبر من قيمة نصف القطر التساهمي لأي عنصر آخر، لعدم وجود تداخل بين السحب الإلكترونية في نصف قطر فان دير فال. ومع ذلك، فإن الحصول على أنصاف الأقطار التساهمية يوفر أفضل البيانات لإجراء عمليات المقارنة عبر دورة ما.



الشكل ٦-٢
(أ) نصف القطر الذري (التساهمي). (ب) نصف القطر الفلزي، (ج) نصف القطر الذري (فان دير فال).

(أ) d: المسافة بين نواتي ذرتين مرتبطتين تساهميًا
$\frac{d}{2}$: نصف القطر الذري (التساهمي)

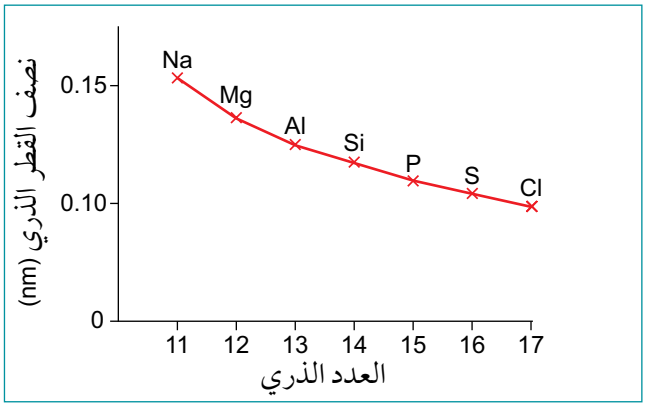
(ب) d: المسافة بين نواتي ذرتي فلز متلامستين (أو مرتبطتين برابطة فلزية)
$\frac{d}{2}$: نصف القطر الذري (الفلزي)

(ج) d: المسافة بين نواتي ذرتين متلامستين غير مرتبطتين
$\frac{d}{2}$: نصف القطر الذري (فان دير فال)

ويوضح الجدول (٦-١) أنصاف الأقطار الذرية لعناصر الدورة الثالثة. ويمكن ملاحظة تدرج نصف القطر الذري عبر الدورة من خلال التمثيل البياني في الشكل (٦-٣)؛ حيث تقلّ قيمة نصف القطر الذري عبر الدورة الثالثة من اليسار إلى اليمين. ويتكرر هذا النمط نفسه في دورات أخرى؛ إذ إنه عبر دورة ما يزداد عدد البروتونات وبالتالي تزداد الشحنة النووية، ويزداد عدد إلكترونات التكافؤ بمقدار واحد لكل عنصر تالٍ بالمقارنة مع العنصر الذي يأتي قبله.

عناصر الدورة الثالثة	نصف القطر الذري (nm)
Na	0.157
Mg	0.136
Al	0.125
Si	0.117
P	0.110
S	0.104
Cl	0.099
Ar	--

الجدول ٦-١ قيم أنصاف الأقطار الذرية لعناصر الدورة الثالثة ($1\ nm = 10^{-9}\ m$)



الشكل ٦-٣ تمثيل بياني لأنصاف الأقطار الذرية لعناصر الدورة الثالثة.

ويشغل الإلكترون الإضافي في ذرات كل عنصر في الدورة نفسها، مستوى الطاقة الرئيسي نفسه للعنصر الذي يأتي قبله، الأمر الذي يعني أن تأثير الحجب يبقى ثابتًا تقريبًا، وبالتالي، فإن قوة الجذب التي تمارسها الشحنة النووية الموجبة المتزايدة على إلكترونات مستوى الطاقة الخارجي (إلكترونات التكافؤ) تجذب هذه الإلكترونات أكثر لتصبح أقرب إلى النواة. لهذا السبب تقلّ قيمة نصف القطر الذري عبر الدورة من اليسار إلى اليمين.

مهمّ

- تقلّ قيمة نصف القطر الذري عبر دورة ما من اليسار إلى اليمين مع ازدياد الشحنة النووية الموجبة التي تجذب الإلكترونات الموجودة في مستوى الطاقة الخارجي لتصبح أقرب إلى النواة.
- عند وصف أنماط التدرج، لا يكفي كتابة يزداد أو ينقص، بل تحتاج إلى إعطاء إجابات أكثر دقة، على سبيل المثال: يزداد عند الانتقال عبر الدورة من اليسار إلى اليمين.

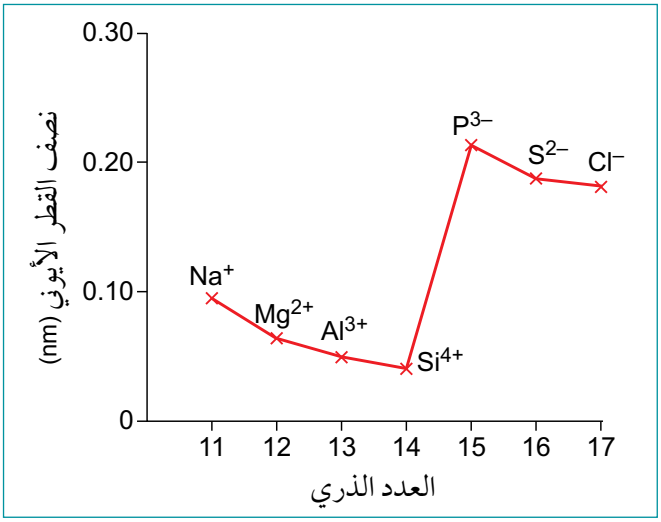
الأنماط الدورية لأنصاف الأقطار الأيونية

درست في الوحدة الثالثة أن ذرات العناصر الفلزية تُنتج أيونات تحمل شحنة موجبة تسمى كاتيونات مثل (Na^+). وفي المقابل، تكوّن ذرات العناصر اللافلزية أيونات تحمل شحنة سالبة تسمى أنيونات مثل (Cl^-). تمّ إدراج قيم أنصاف أقطار أيونات عناصر الدورة الثالثة في الجدول (٦-٢)، وتمّ تمثيلها بيانيًا في الشكل (٦-٤).

ما التدرج الذي نلاحظه في أنصاف الأقطار الأيونية عبر الدورة الثالثة؟

أيونات عناصر الدورة الثالثة	نصف القطر الأيوني (nm)
Na^+	0.095
Mg^{2+}	0.065
Al^{3+}	0.050
Si^{4+}	0.041
P^{3-}	0.212
S^{2-}	0.184
Cl^-	0.181

الجدول ٦-٢ قيم أنصاف الأقطار الأيونية لعناصر الدورة الثالثة.



الشكل ٦-٤ تمثيل بياني لأنصاف الأقطار الأيونية لعناصر الدورة الثالثة.

تفقد الأيونات التي تحمل شحنة موجبة مستوى طاقتها الإلكتروني الخارجي (مستوى الطاقة الرئيسي الثالث) الموجود في ذراتها الأصلية، مكونة كاتيونات أصغر من ذراتها. إضافة إلى ذلك، يقل الحجب للإلكترونات الخارجية في هذه الكاتيونات مقارنة بذراتها الأصلية (الشكل ٦-٥ (أ)).

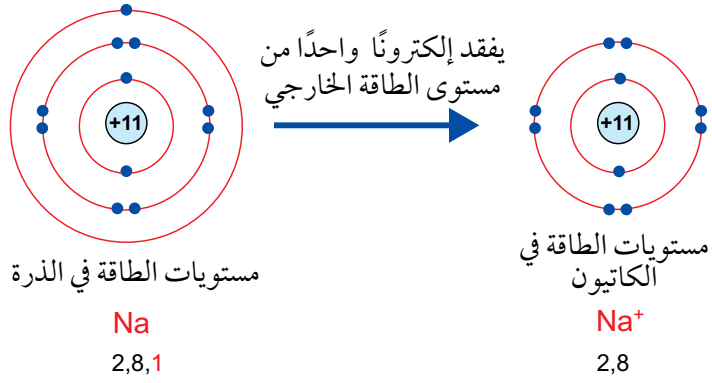
وعبر الدورة الواحدة، من (Na^+) إلى (Si^{4+})، تصبح الأيونات أصغر لأسباب مشابهة لتلك المتعلقة بتناقص نصف القطر الذري عبر دورة ما. فتجذب الشحنة النووية المتزايدة الإلكترونات الخارجية (إلكترونات التكافؤ) الموجودة في مستوى الطاقة الرئيسي الثاني نحو النواة لتصبح أقرب إليها مع ازدياد العدد الذري. ويضاف إلى تأثير ازدياد الشحنة الموجبة على الأيون، ونقصان تأثير الحجب.

بالمقابل يزداد حجم الأيونات السالبة عن حجم ذراتها الأصلية . وذلك لأن كل ذرة ستكون قد اكتسبت إلكترونًا واحدًا أو أكثر يُضاف إلى مستوى الطاقة الرئيسي الثالث لهذه الذرة. الأمر الذي يزيد من التنافر بين إلكتروناتها، في حين تبقى الشحنة النووية ثابتة. وهذا يؤدي إلى زيادة حجم الأنيون مقارنة بذرته الأصلية (الشكل ٦-٥ (ب)).

وعبر الدورة الواحدة، من (P^{3-}) إلى (Cl^-)، يقل حجم الأيونات مع نقصان الشحنة السالبة للأيون من جهة، ومع ازدياد الشحنة النووية عبر الدورة من اليسار إلى اليمين من جهة أخرى.

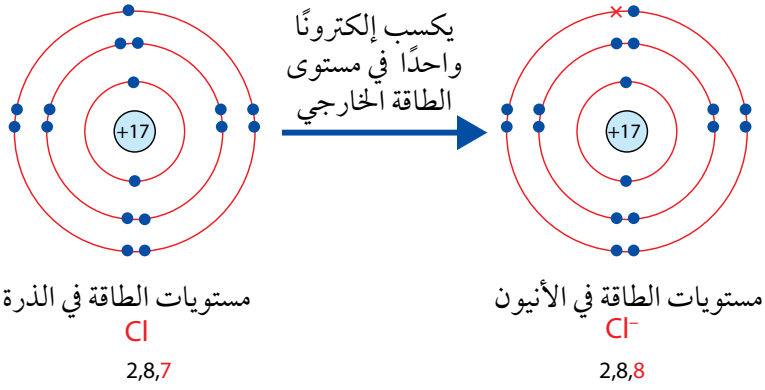
(أ) **تكوّن أيون ذي شحنة موجبة (كاتيون).**

يمتلك كاتيون الصوديوم (Na^+) 10 إلكترونات فقط مقابل 11 بروتونا، لذلك فإن مستويات الطاقة المشغولة تنجذب بقوة أكبر نحو النواة. وهذا ما يجعل حجم الكاتيون أصغر من حجم ذرته الأصلية.



(ب) **تكوّن أيون ذي شحنة سالبة (أنيون).**

يمتلك أنيون الكلور (Cl^-) 18 إلكترونًا مقابل 17 بروتونًا فقط، لذلك فإن التجاذب بين مستويات الطاقة المشغولة والنواة يكون أضعف ويكون هناك تنافر أكبر بين الإلكترونات. هذا ما يجعل حجم الأنيون أكبر من حجم ذرته الأصلية.



الشكل ٦-٥ (أ) مقارنة حجم الكاتيون بذرته الأصلية. (ب) مقارنة حجم الأنيون بذرته الأصلية.

مهمّ

تقلّ قيمة نصف القطر الأيوني عبر الدورة مع ازدياد الشحنة الموجبة على الأيون الموجب (الكاتيون) أو تناقص الشحنة السالبة على الأيون السالب (الأنيون). وذلك لأن ازدياد الشحنة النووية الموجبة يؤدي إلى جذب الإلكترونات الموجودة في مستوى الطاقة الخارجي لتصبح أقرب إلى النواة. وفي الدورة نفسها تمتلك الأيونات السالبة أنصاف أقطار أيونية أكبر من تلك التي تمتلكها الأيونات الموجبة، لأنها تمتلك مستوى طاقة إلكتروني إضافيًا، وبالتالي تكون الإلكترونات الخارجية أبعد عن النواة، ويكون الحجب أكبر.

سؤال

١ انظر إلى العناصر الموجودة في الدورة الثانية في الجدول الدوري الموضح في الشكل (٦-١). باستخدام معلوماتك عن عناصر الدورة الثالثة، قارن كل زوج من الجسيمات الآتية واشرح إجابتك.

أ. نصف القطر الذري لكل من الليثيوم (Li) والفلور (F).

ب. حجم كل من ذرة الليثيوم (Li) وأيونها الموجب (Li^+).

ج. حجم كل من ذرة الأكسجين (O) وأيونها السالب (O^{2-}).

د. حجم كل من أيون النيتريد (N^{3-}) وأيون الفلوريد (F^-).

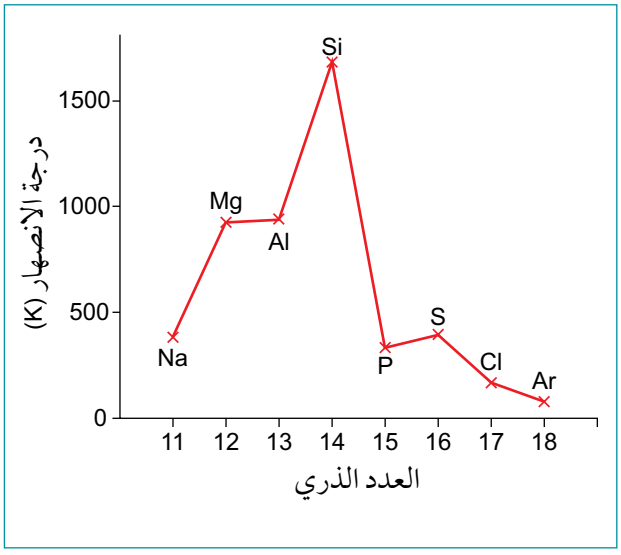
الأنماط الدورية لدرجات الانصهار والتوصيل الكهربائي

تُظهر الخصائص الفيزيائية، مثل درجة الانصهار والتوصيل الكهربائي للعناصر، تدرجًا في الأنماط أيضًا عبر دورة ما. يوضح الجدول (٦-٣) قيم درجات انصهار عناصر الدورة الثالثة والتي تم تمثيلها بيانيًا في الشكل (٦-٦). نلاحظ أن هناك ارتفاعًا في درجة الانصهار وصولًا إلى السيليكون، وبعدها يحدث انخفاض كبير عند الفوسفور والعناصر اللافلزية الأخرى.

عناصر الدورة الثالثة	الصوديوم (Na)	الماغنيسيوم (Mg)	الألومنيوم (Al)	السيليكون (Si)	الفوسفور (P)	الكبريت (S)	الكلور (Cl)	الأرغون (Ar)
درجة الانصهار (K)	371	923	932	1683	317	392	172	84

الجدول ٦-٣ قيم درجات الانصهار لعناصر الدورة الثالثة (بوحدة الكلفن K).

يشرح نوع التركيب والترابط بين الذرات نمط التغير في درجات الانصهار، فعند الانتقال عبر دورة ما من اليسار إلى اليمين تزداد قوة الرابطة الفلزية في الفلزات، وبالتالي تزداد درجات انصهارها. وتكون درجات انصهار عناصر المجموعة 14 مرتفعة جدًا لكونها تمتلك تراكيب تساهمية ضخمة، أما في المجموعات من 15 (V) إلى 17 (VII)، فتمتلك معظم العناصر تراكيب جزيئية بسيطة، وبالتالي تكون درجات انصهارها منخفضة نسبيًا. وتمتلك عناصر المجموعة 18 (VIII) درجات الانصهار الأصغر في كل دورة لأنها مكونة من ذرات منفردة.



الشكل ٦-٦ تمثيل بياني لدرجات انصهار عناصر الدورة الثالثة.

ويوضح الجدول (٦-٤) قيم التوصيل الكهربائي لعناصر الدورة الثالثة حيث يزداد التوصيل الكهربائي عبر الفلزات في الدورة الثالثة، من الصوديوم (المجموعة 1 (I)) إلى الألومنيوم (المجموعة 13 (III)). ثم ينخفض التوصيل الكهربائي بشكل حاد عند الوصول إلى عنصر السيليكون، والذي يوصف بأنه شبه فلز (شبه موصل)، ثم ينخفض التوصيل الكهربائي بشكل حاد أكثر عند الوصول إلى المواد اللافلزية العازلة مثل الفوسفور والكبريت.

عناصر الدورة الثالثة	الصوديوم (Na)	الماغنيسيوم (Mg)	الألومنيوم (Al)	السيليكون (Si)	الفوسفور (P)	الكبريت (S)	الكلور (Cl)	الأرغون (Ar)
التوصيل الكهربائي (S/m)	0.218	0.224	0.382	2×10^{-10}	10^{-17}	10^{-23}	--	--

الجدول ٦-٤ قيم التوصيل الكهربائي لعناصر الدورة الثالثة (بوحدة السيمنز لكل متر، S/m).

ولشرح التدرج في درجات الانصهار والتوصيل الكهربائي عبر دروة ما، يجب دراسة ترابط ذرات العناصر وتركيبها (الجدول ٦-٥).

عناصر الدورة الثالثة	الصوديوم (Na)	الماغنيسيوم (Mg)	الألومنيوم (Al)	السيليكون (Si)	الفوسفور (P)	الكبريت (S)	الكلور (Cl)	الأرغون (Ar)
نوع الروابط	فلزية	فلزية	فلزية	تساهمية	تساهمية	تساهمية	تساهمية	--
التركيب	فلزي ضخم	فلزي ضخم	فلزي ضخم	جزيئي ضخم	جزيئي بسيط	جزيئي بسيط	جزيئي بسيط	ذرات منفردة

الجدول ٦-٥ نوع الروابط والتركيب لعناصر الدورة الثالثة.

يُعدّ الصوديوم والماغنيسيوم والألومنيوم، الموجودة في بداية الدورة الثالثة، عناصر فلزية. ويمكن وصف ترابطها الفلزي بأنه عبارة عن أيونات موجبة مرتبة في شبكة ضخمة مرتبطة فيما بينها بوساطة بحر من الإلكترونات غير المتمركزة. وهذه الإلكترونات غير المتمركزة تأتي من مستوى الطاقة الخارجي (إلكترونات التكافؤ) للفلز.

وتكون هذه الإلكترونات حرة الحركة داخل بنية الفلز. وعند تطبيق فرق جهد كهربائي على فلز ما، تتحرك الإلكترونات غير المتمركزة عبر الفلز نحو الطرف الموجب. وهكذا تزداد درجة الانصهار والتوصيل الكهربائي عند الانتقال من الصوديوم إلى الألومنيوم. ويمكن تفسير ذلك من خلال عدد الإلكترونات التي يمنحها كل فلز إلى بحر الإلكترونات غير المتمركزة، وازدياد الشحنة على أيونات الفلزات في الشبكة الفلزية الضخمة. تمنح كل ذرة صوديوم إلكترونًا واحدًا فقط، مكونة أيونات (Na^+) في الشبكة، في حين تمنح كل ذرة ألومنيوم ثلاثة إلكترونات، مكونة أيونات (Al^{3+}) في الشبكة. وهذا ما يجعل الرابطة الفلزية في الألومنيوم أقوى، حيث إن قوى الجذب الكهروستاتيكية بين أيوناته التي تحمل الشحنة 3+ والعدد الكبير من الإلكترونات غير المتمركزة التي تحمل شحنة سالبة والمرتبطة بالبنية الضخمة تكون أقوى. كما يوجد أيضًا عدد أكبر من الإلكترونات غير المتمركزة المتاحة للتحرك عبر البنية الفلزية، وذلك ما يجعل الألومنيوم موصلًا كهربائيًا أفضل من الصوديوم.

يمتلك عنصر السيليكون (Si) الموجود في وسط الدورة الثالثة، أعلى درجة انصهار؛ وذلك بسبب بنيته التساهمية الضخمة. حيث ترتبط كل ذرة سيليكون بذرات السيلكون المجاورة لها بوساطة روابط تساهمية قوية. ومع ذلك، فإن التوصيل الكهربائي لذرات السيليكون يكون أقل بكثير من الفلزات الموجودة في بداية الدورة، وذلك لعدم وجود إلكترونات غير متمركزة حرة الحركة تتنقل داخل بنيتها. ويُصنّف السيليكون بأنه شبه فلز.

تُعدّ العناصر الموجودة إلى يمين عنصرالسيليكون جميعها عناصر لافلزية. وهي تكون في شكل جزيئات صغيرة نسبيًا. يوجد الكبريت مثلًا في هيئة جزيئات (S_8)، والفوسفور في هيئة جزيئات (P_4)، والكلور في هيئة جزيئات (Cl_2). وعلى الرغم من أن الروابط التساهمية داخل كل جزيء تكون قوية، إلّا أنه لا يوجد سوى قوى ثنائي قطب لحظي-ثنائي قطب مستحث ضعيفة بين جزيئاتها. لذلك، لا يلزم الكثير من الطاقة لكسر هذه القوى بين-الجزيئات الضعيفة وصهر العناصر. فعند درجة حرارة الغرفة، يكون الفوسفور والكبريت في هيئة مواد صلبة ذات درجات انصهار منخفضة، ويكون الكلور في هيئة غاز.

ويوجد غاز الأرغون في هيئة ذرات منفردة تمتلك قوى ثنائي قطب لحظي- ثنائي قطب مستحث ضعيفة جدًا بين هذه الذرات.

سؤال

(٢) فسر ما يلي:

أ. يمتلك الكبريت درجة انصهار أقل من السيليكون.

ب. يمتلك الكبريت درجة انصهار أكبر من الكلور.

ج. يُعدّ الماغنيسيوم موصلاً كهربائيًا أفضل من الفوسفور والصوديوم.

٦-٢ دورية الخصائص الكيميائية

ستدرس الخصائص الكيميائية لبعض عناصر الدورة الثالثة ومركباتها، مع التركيز على الأكاسيد والكلوريدات.

تفاعلات عناصر الدورة الثالثة مع الأكسجين

مهارات عمليّة ٦-١

تفاعلات عناصر الدورة الثالثة مع الأكسجين

قد يقوم معلمك بإجراء بعض هذه التجارب؛ لذا راقب بعناية لتشاهد ما يحدث ودوّن ملاحظاتك.

١. يتفاعل الصوديوم (Na)، بشدة عند تسخينه في وعاء يحتوي على كمية محدودة من غاز الأكسجين (O_2). فيحترق منتجًا لهبًا أصفر ساطعًا (الصورة ٦-٢)، ومكونًا مادة صلبة بيضاء من أكسيد الصوديوم (Na_2O) وفقًا للمعادلة الآتية:

$$4Na(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Na_2O(s)$$

٢. يتفاعل الماغنيسيوم (Mg)، بشدة عند تسخينه بوجود الأكسجين، ويحترق منتجًا لهبًا أبيض ساطعًا، ومكونًا مادة صلبة بيضاء من أكسيد الماغنيسيوم (MgO) وفقًا للمعادلة الآتية:

$$2Mg(s) + O2(g) \longrightarrow 2MgO(s)$$

٣. وقد درست في الصف العاشر (الوحدة الثانية) أن فلز الألومنيوم (Al)، يكون محميًا بطبقة من أكسيد الألومنيوم التي تمنع تفاعله المباشر مع الأكسجين. ولكن مسحوق



الصورة ٦-٢ تفاعل الصوديوم بشدة مع غاز الأكسجين.

تابع

الألومنيوم يتفاعل بشكل جيّد مع الأكسجين، ويحترق منتجًا لهبًا أبيض ساطعًا، ومكونًا مادة صلبة بيضاء من أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) وفقًا للمعادلة الآتية:

$$4Al(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Al_2O_3(s)$$

٤. يتفاعل السيليكون (Si)، ببطء مع الأكسجين لتكوين أكسيد السيليكون (IV) (SiO_2) (ثنائي أكسيد السيليكون)، وفقًا للمعادلة الآتية:

$$Si(s) + O_2(g) \longrightarrow SiO_2(s)$$

٥. يتفاعل الفوسفور (P)، بشدة مع الأكسجين. وينتج من ذلك لهب أصفر وسُحب بيضاء من أكسيد الفوسفور (V) (P_4O_{10})، وفقًا للمعادلة الآتية:

$$4P(s) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$$

٦. بمجرد إشعال مسحوق الكبريت (S)، فإنه يحترق بلطف مع لهب أزرق عند وضعه في وعاء يحتوي على غاز الأكسجين. وينتج من ذلك أبخرة سامة من غاز ثنائي أكسيد الكبريت (SO_2)، (الصورة ٦-٣) وفقًا للمعادلة الآتية:

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

وإذا استمرت عملية أكسدة ثنائي أكسيد الكبريت (بوجود عامل حفاز (V_2O_5))، يتكوّن ثلاثي أكسيد الكبريت (SO_3)، وفقًا للمعادلة الآتية:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \overset{V_2O_5}{\rightleftharpoons} 2SO_3(g)$$

٧. لا يتفاعل كلّ من الكلور (Cl_2) والأرغون (Ar)، مع الأكسجين.



الصورة ٦-٣ احتراق الكبريت بلطف بوجود غاز الأكسجين.

تفاعلات عناصر الدورة الثالثة مع الكلور

عند تسخين فلز الصوديوم، في وعاء يحتوي على غاز الكلور، يحدث تفاعل شديد ينتج منه كلوريد الصوديوم (NaCl)، وفقًا للمعادلة الآتية:

$$2Na(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2NaCl(s)$$

ويتفاعل الماغنيسيوم والألومنيوم بشدة أيضًا مع غاز الكلور، وفقًا للمعادلتَين الآتيتَين:

$$Mg(s) + Cl_2(g) \longrightarrow MgCl_2(s)$$

$$2Al(s) + 3Cl_2(g) \longrightarrow Al_2Cl_6(s)$$

ويتفاعل السيليكون ببطء مع غاز الكلور، فينتج من ذلك كلوريد السيليكون (IV) ($SiCl_4$)، وفقًا للمعادلة الآتية:

$$Si(s) + 2Cl_2(g) \longrightarrow SiCl_4(l)$$

كما يتفاعل الفوسفور ببطء أيضًا مع فائض من غاز الكلور، وفقًا للمعادلة الآتية:

$$2P(s) + 5Cl_2(g) \longrightarrow 2PCl_5(s)$$

ويكوّن الكبريت كلوريدات، مثل (SCl_2) و(S_2Cl_2)، أما غاز الأرغون فلا يتفاعل مع غاز الكلور.

تفاعلات الصوديوم والماغنيسيوم مع الماء

مهارات عمليّة ٦-٢

تفاعلات الصوديوم والماغنيسيوم مع الماء

قد يقوم معلمك بإجراء بعض هذه التجارب؛ لذا راقب بعناية لتشاهد ما يحدث ودوّن ملاحظاتك.

١. يتفاعل الصوديوم بشدة مع الماء البارد، فينصهر ويتحول إلى كرة من الفلز المصهور (الصورة ٦-٤). ويتحرك عبر سطح الماء مطلقًا غاز الهيدروجين (H_2). وسرعان ما يقل حجم فلز الصوديوم تدريجيًّا حتى يختفي، مكونًا محلولًا قلويًا قويًا من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)، (يكون رقمه الهيدروجيني pH، يساوي نحو 12 إلى 14). ويتم التفاعل وفقًا للمعادلة الآتية:

$$2Na(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(aq) + H_2(g)$$



الصورة ٦-٤ تفاعل الصوديوم بشدة مع الماء.

٢. يتفاعل الماغنيسيوم ببطء شديد مع الماء البارد، ويستغرق عدة أيام لإنتاج كمية بسيطة من غاز الهيدروجين. ويكون المحلول المتكوّن قلويًا ضعيفًا (حيث إن رقمه الهيدروجيني pH يساوي نحو 10 إلى 11). وسبب ذلك أن هيدروكسيد الماغنيسيوم المتكوّن يمتلك ذوبانية منخفضة جدًا في الماء، الأمر الذي يعني وجود تركيز أقل من أيونات (OH^-) في المحلول مقارنة بما نحصل عليه عند إضافة الصوديوم إلى الماء. وذلك لأن ذوبانية هيدروكسيد الصوديوم في الماء تكون أكبر من ذوبانية هيدروكسيد الماغنيسيوم. ويتم تفاعل الماغنيسيوم مع الماء وفقًا للمعادلة الآتية:

$$Mg(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Mg(OH)_2(s) + H_2(g)$$

أمّا عند التسخين، فيتفاعل الماغنيسيوم بقوة مع بخار الماء لتكوين أكسيد الماغنيسيوم وغاز الهيدروجين وفقًا للمعادلة الآتية:

$$Mg(s) + H_2O(g) \longrightarrow MgO(s) + H_2(g)$$

سؤال

(٣) **أ.** يتفاعل الليثيوم (Li) الموجود في المجموعة (I) بالطريقة نفسها التي يتفاعل بها عنصر الصوديوم، اكتب المعادلات الكيميائية الرمزية الموزونة للتفاعلين الآتيين:

١. تفاعل الليثيوم (Li) مع الأكسجين (O_2)

٢. تفاعل الليثيوم (Li) مع الكلور (Cl_2)

ب. ١. يتفاعل فلز الكالسيوم الموجود في المجموعة 2 (II) مع الماء البارد بشدة أكثر من تفاعل الماغنيسيوم، مكونًا محلولًا قلويًا. اكتب المعادلة الكيميائية الرمزية الموزونة لهذا التفاعل، متضمنة رموز الحالة الفيزيائية.

٢. تفاعلت كميات متساوية من الكالسيوم والماغنيسيوم مع الماء، وقيس الرقم الهيدروجيني pH للمحلولين الناتجين. بالنسبة إلى التفاعل مع الكالسيوم، كانت قيمة pH للمحلول تساوي 13، أمّا بالنسبة إلى التفاعل مع الماغنيسيوم، فكانت قيمة pH للمحلول تساوي 11. فسر سبب اختلاف الرقم الهيدروجيني بين المحلولين.

٦-٣ أكاسيد عناصر الدورة الثالثة

أعداد التأكسد

تكون عناصر الدورة الثالثة جميعها في حالات تأكسد موجبة لأن الأكسجين يمتلك كهروسالبية أكبر من أي من هذه العناصر، ويكون عدد تأكسده دائمًا يساوي 2– في مركباته الشائعة. فعلى سبيل المثال، في SO_3، يكون عدد تأكسد S يساوي (6+). يوضح الجدول (٦–٦) صيغ بعض الأكاسيد الشائعة لعناصر الدورة الثالثة.

عناصر الدورة الثالثة	Na	Mg	Al	Si	P	S		*Cl	Ar
الصيغة الكيميائية للأكسيد	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_2	SO_3	Cl_2O_7	––
عدد التأكسد	+1	+2	+3	+4	+5	+4	+6	+7	––

*توجد أكاسيد آخرى للكلور، مثل Cl_2O حيث يكون عدد التأكسد له يساوي 1+، و Cl_2O_5 حيث يكون عدد التأكسد له يساوي 5+.

الجدول ٦–٦ أعداد التأكسد لعناصر الدورة الثالثة الموجودة في بعض الأكاسيد الشائعة.

تتوافق أعداد تأكسد الصوديوم والماغنيسيوم والألومنيوم مع الشحنة المتوقعة على الأيونات التي تتكوّن عند فقدان الإلكترونات جميعها الموجودة في مستوى الطاقة الخارجي (مستوى التكافؤ) لذرات هذه الفلزات. وهذه الأيونات هي: (Na^+) و(Mg^{2+}) و(Al^{3+}). أما العناصر التي تأتي بعد عنصر الألومنيوم، فتكوّن جزيئات، يتوافق عدد تأكسدها مع شحنة الأيونات التي تكونها. على سبيل المثال، يكون عدد تأكسد السيليكون 4+ إذا فقد إلكترونات التكافؤ الأربعة جميعها لتكوين أيون موجب.

وعند الانتقال عبر الدورة الواحدة من اليسار إلى اليمين، يزداد الحد الأقصى لعدد التأكسد الممكن لكل عنصر، حيث إن أعلى حالة تأكسد للفوسفور تساوي (+5) وللكبريت تساوي (+6) وللكلور تساوي (+7). ويحدث هذا لأن العناصر اللافلزية في الدورة الثالثة يمكنها مشاركة الإلكترونات جميعها الموجودة في مستويات التكافؤ الخاصة بها ويمكنها أن تتجاوز حد امتلاك 8 إلكترونات، فمستوى الطاقة الرئيسي الثالث يمكنه استيعاب ما يصل إلى 18 إلكترونًا. وبالإضافة إلى ذلك، تنتج حالات تأكسد منخفضة مع الأكسجين أيضًا للعناصر (P) و (S) و (Cl).

تأثير الماء على أكاسيد وهيدروكسيدات عناصر الدورة الثالثة

درست في الوحدة السادسة من الصف التاسع بعض الأكاسيد الفلزية واللافلزية وخصائصها الكيميائية. وفي هذا الجزء، ستدرس كيف تتغير الخصائص الكيميائية لأكاسيد عناصر الدورة الثالثة عند الانتقال من اليسار إلى اليمين في هذه الدورة.

تتفاعل أكاسيد الصوديوم والماغنيسيوم مع الماء لتكوين أيونات الهيدروكسيد $OH^-(aq)$، وتحدد كمية هذه الأيونات الناتجة درجة قلوية المحاليل كما هو موضح في المعادلتَين الآتيتَين:

$$Na_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(aq)$$

محلول قلوي قوي، رقمه الهيدروجيني يساوي نحو 12 إلى 14

$$MgO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Mg(OH)_2(s)$$

محلول قلوي ضعيف، رقمه الهيدروجيني يساوي نحو 10 إلى 11

يسلك أكسيد الصوديوم كقاعدة قوية، ويعد أمرًا شائعًا استخدام هيدروكسيد الصوديوم كمادة قلوية في معايرة حمض مع قاعدة كما هو موضّح في المعادلتين الآتيتين:

$$Na_2O(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow 2NaCl(aq) + H_2O(l)$$

$$NaOH(aq) + HCl(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

ويُستخدم كل من أكسيد الماغنيسيوم وهيدروكسيد الماغنيسيوم في أدوية علاج عسر الهضم (الصورة ٦-٥). وتعمل هذه المركبات القاعدية الصلبة على معادلة الحمض الفائض في المعدة، وبالتالي على تخفيف الألم الناتج من حموضة المعدة، ويتم ذلك وفق المعادلتَين الآتيتَين:

$$MgO(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2O(l)$$

$$Mg(OH)_2(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + 2H_2O(l)$$



الصورة ٦-٥ تفاعل أكسيد أو هيدروكسيد الماغنيسيوم القاعدي مع الحمض الموجود في المعدة.

أما أكسيد الألومنيوم فلا يتفاعل مع الماء ولا يذوب فيه، ولهذا السبب تعمل طبقة الأكسيد على حماية فلز الألومنيوم من التآكل. إلّا أنه يتفاعل مع محاليل حمضية أو قلوية وفقًا للآتي:

- تفاعل أكسيد الألومنيوم مع حمض:

$$Al_2O_3(s) + 3H_2SO_4(aq) \longrightarrow Al_2(SO_4)_3(aq) + 3H_2O(l)$$

- تفاعل أكسيد الألومنيوم مع مادة قلوية ساخنة ومركزة:

$$Al_2O_3(s) + 2NaOH(aq) + 3H_2O(l) \longrightarrow 2NaAl(OH)_4(aq)$$

فعندما يتفاعل أكسيد الألومنيوم مع حمض ما، فإنه يسلك كقاعدة، ويكوّن ملحًا (كبريتات الألومنيوم) وماء. وعندما يتفاعل مع مادة قلوية فإنه يسلك كحمض، ويكوّن ملحًا فقط (رباعي هيدروكسي ألومينات الصوديوم).

وبالمثل، يُظهر هيدروكسيد الألومنيوم $Al(OH)_3$، سلوكًا حمضيًا وقاعديًا:

- كحمض: $Al(OH)_3(s) + NaOH(aq) \longrightarrow NaAl(OH)_4(aq)$
- كقاعدة: $Al(OH)_3(s) + 3HCl(aq) \longrightarrow AlCl_3(aq) + 3H_2O(l)$

وقد درست في الوحدة السادسة من الصف التاسع أن المواد التي تستطيع أن تسلك كأحماض وقواعد، مثل أكسيد الألومنيوم وهيدروكسيد الألومنيوم، تسمى **مواد متذبذبة (مترددة)** **Amphoteric**.

كذلك لا يذوب ثنائي أكسيد السيليكون في الماء. فلا يستطيع الماء تكسير بنيته الجزيئية الضخمة. ومع ذلك، فإنه يتفاعل مع مادة قلوية ساخنة ومركزة، ويذوب فيها وفق المعادلة الآتية:

$$SiO_2(s) + 2NaOH(aq) \longrightarrow Na_2SiO_3(aq) + H_2O(l)$$

ويسلك ثنائي أكسيد السيليكون كحمض عندما يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم، مكونًا ملحًا (سيليكات الصوديوم) وماء. ولكنه لا يتفاعل مع الأحماض. ولأن ثنائي أكسيد السيليكون يتفاعل مع المواد القلوية فقط، فهو يُصنف كأكسيد حمضي.

مصطلحات علمية

مادة متذبذبة (مترددة)
Amphoteric: مادة يمكن أن تسلك كحمض وقاعدة.

يتفاعل أكسيد الفوسفور (V) (P_4O_{10}) بشدة مع الماء، ويذوب فيه مكونًا محلولًا حمضيًا من حمض الفوسفوريك (V) (قيمة pH له تقريبًا تساوي 2)، وفق المعادلة الآتية:

$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 4H_3PO_4(aq)$$

حمض الفوسفوريك (V)

وكذلك يسلك كحمض حيث إنه يقوم بمعادلة القواعد (المواد القلوية) وفق المعادلة الآتية:

$$P_4O_{10}(s) + 12NaOH(aq) \longrightarrow 4Na_3PO_4(aq) + 6H_2O(l)$$

فوسفات (V) الصوديوم

يتفاعل أكسيدا الكبريت، (SO_2) و (SO_3)، مع الماء ويذوبان فيه، فينتج من ذلك محاليل حمضية (قيمة pH لها نحو 1 إلى 2)، ويتم ذلك وفق المعادلتَين الآتيتَين:

$$SO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_3(aq)$$

حمض الكبريتوز

(الذي يعرف بحمض الكبريتيك (IV))

$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(aq)$$

حمض الكبريتيك (VI)

وتسلك أكاسيد الكبريت كأحماض كما توضح المعادلتان الآتيتان:

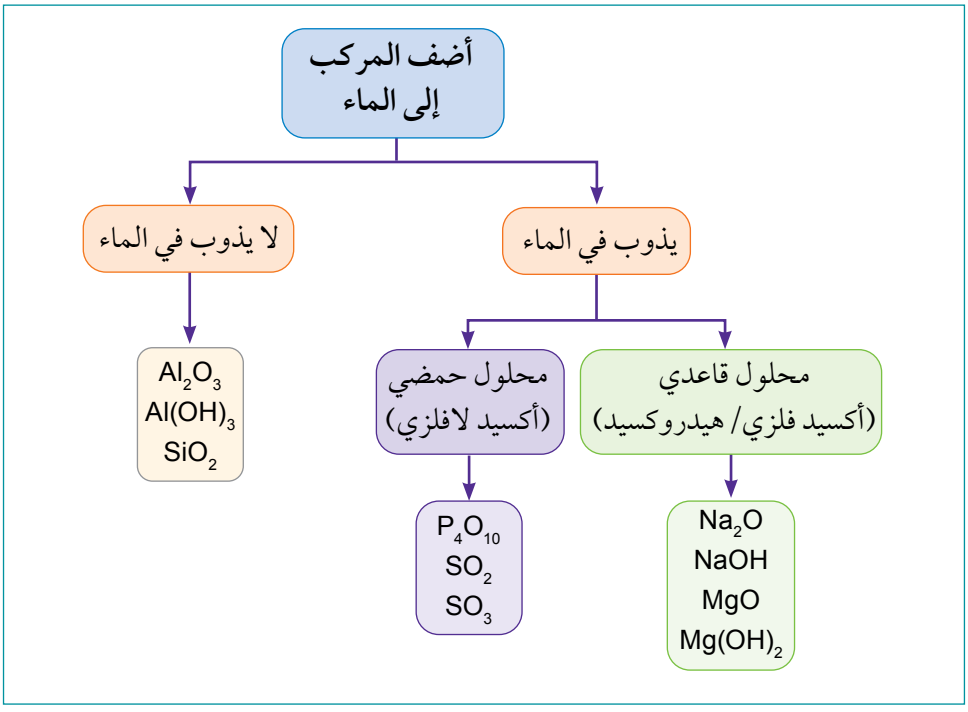
$$SO_2(g) + 2NaOH(aq) \longrightarrow Na_2SO_3(aq) + H_2O(l)$$

كبريتيت الصوديوم

أو كبريتات (IV) الصوديوم

$$SO_3(g) + 2NaOH(aq) \longrightarrow Na_2SO_4(aq) + H_2O(l)$$

كبريتات (VI) الصوديوم



الشكل ٦-٧ ملخص تأثير الماء على أكاسيد وهيدروكسيدات عناصر الدورة الثالثة.

تأثير السالبية الكهربائية على الترابط والسلوك الحمضي أو القاعدي لأكاسيد عناصر الدورة الثالثة

يوضح الجدول (٦-٧) قيم السالبية الكهربائية لعناصر الدورة الثالثة.

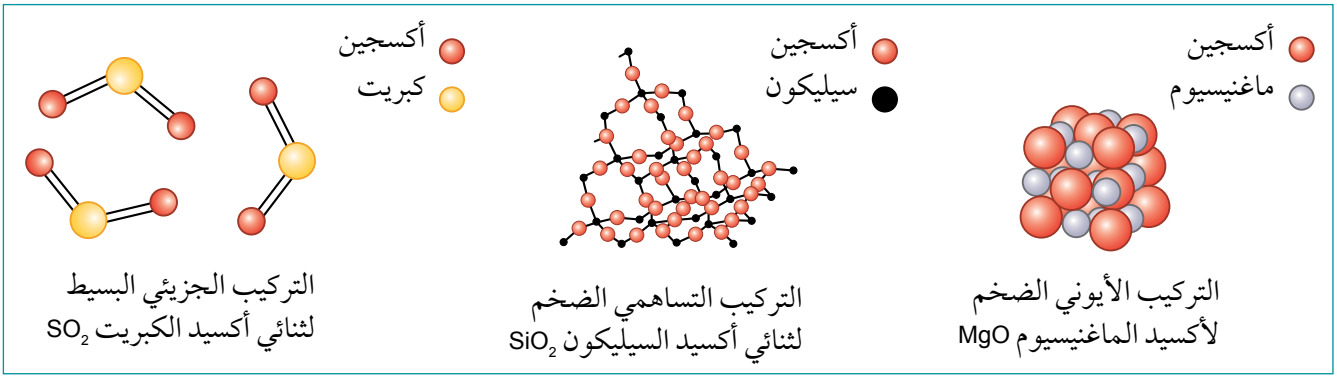
عناصر الدورة الثالثة	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
السالبية الكهربائية	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0	--

الجدول ٦-٧ قيم السالبية الكهربائية لبعض عناصر الدورة الثالثة (لا تتوافر بيانات لعنصر الأرغون).

عند الانتقال عبر دورة ما، من اليسار إلى اليمين، تكون العناصر أكثر سالبية كهربائية لقدرتها على جذب إلكترونات الرابطة نحوها بسبب ازدياد الشحنة النووية.

كما درست سابقًا أن قيمة السالبية الكهربائية للأكسجين تساوي 3.5، وكلما ازداد الفرق في السالبية الكهربائية بين عنصر من الدورة الثالثة والأكسجين، ازداد احتمال أن تكون الرابطة في الأكسيد أيونية. فتنتقل الإلكترونات من ذرات الصوديوم والماغنيسيوم والألومنيوم مكونة أيونات تحمل شحنة موجبة إلى ذرات الأكسجين (مكونة أيونات O^{2-} أو OH^-) عند تكوّن أكاسيدها أو هيدروكسيداتها. وتكوّن عناصر الدورة الثالثة الأخرى أكاسيد تساهمية.

فعند الانتقال عبر الدورة من اليسار إلى اليمين، يتغير تركيب أكاسيد عناصرها من أكاسيد فلزية أيونية والتي تسلك كأكاسيد قاعدية، إلى أكاسيد تساهمية ضخمة، ثم إلى أكاسيد جزيئية بسيطة والتي تسلك كأكاسيد حمضية كما يوضحه الشكل (٦-٨).



الشكل ٦-٨ تركيب أكاسيد بعض عناصر الدورة الثالثة.

ويوضح الجدول (٦-٨) ملخصًا للسلوك الحمضي أو القاعدي لأكاسيد عناصر الدورة الثالثة. تُنتج أكاسيد فلزات الصوديوم والماغنيسيوم، التي تمتلك روابط أيونية نقية، محاليل قلوية مع الماء. وتسلك أيونات الأكسيد كقواعد عن طريق استقبال أيونات H^+ من جزيئات الماء، وفق المعادلة الآتية:

$$O^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2OH^-(aq)$$

أكاسيد عناصر الدورة الثالثة	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_3 و SO_2
السلوك (الحمضي/القاعدي)	قاعدي	قاعدي	متردد	حمضي	حمضي	حمضي

الجدول ٦-٨ السلوك الحمضي أو القاعدي لبعض أكاسيد عناصر الدورة الثالثة.

في المقابل، تذوب أكاسيد الفوسفور والكبريت اللافلزية المرتبطة تساهميًا في الماء وتتفاعل معه لتكوين محاليل حمضية، حيث تمنح جزيئات الحمض المتكونة أيونات H^+ لجزيئات الماء، وتسلك كأحماض. على سبيل المثال حمض الكبريتيك (VI)، الذي يتفاعل مع الماء وفق المعادلة الآتية:

$$H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$$

تُظهر أكاسيد الألومنيوم والسيليكون غير القابلة للذوبان في الماء طبيعتها الحمضية عن طريق تفاعلها وذوبانها في محلول قلوي، مثل محلول هيدروكسيد الصوديوم الساخن والمركز، مكونة ملحًا قابلًا للذوبان في الماء. ومع ذلك، يتفاعل أكسيد الألومنيوم ويذوب أيضًا في المحاليل الحمضية، مكونًا ملحًا قابلًا للذوبان: يُعدّ هذا السلوك متوقعًا بالنسبة إلى أكسيد فلز قاعدي. ولأن أكسيد الألومنيوم يسلك السلوك الحمضي والقاعدي، فإن هذا يوفر دليلًا على أن الرابطة الكيميائية الموجودة في أكسيد الألومنيوم ليست أيونية نقية، ولا تساهمية نقية. أي أنه يكون متذبذبًا (مترددًا) في تفاعلاته. ويمكن شرح سلوك الأكاسيد عن طريق تفحص بنيتها وروابطها (الجدول (٦-٩) والشكل (٦-٨)).

ويعكس الترابط الأيوني والتساهمي لأكاسيد عناصر الدورة الثالثة خصائصها الفيزيائية والكيميائية الجدول (٦-٩). حيث تؤدي درجات الانصهار المرتفعة لكل من التركيب الأيوني والتساهمي الضخمة إلى استخدام:

- أكسيد الماغنيسيوم في تبطين الأفران من الداخل.
- أكسيد الألومنيوم، وثنائي أكسيد السيليكون في صناعة السيراميك، الذي يتميز ببنى تساهمية ضخمة تجعله يتحمل درجات الحرارة المرتفعة وتوفير العزل الكهربائي.

أكاسيد عناصر الدورة الثالثة	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_3 و SO_2
الرابطة الكيميائية	أيونية	أيونية	أيونية (مع بعض الطابع التساهمي)	تساهمية	تساهمية	تساهمية
التركيب	أيوني ضخم	أيوني ضخم	أيوني ضخم	تساهمي ضخم	جزيئي بسيط	جزيئي بسيط
درجة الانصهار النسبية	مرتفعة	مرتفعة	مرتفعة	مرتفعة	منخفضة	منخفضة
التوصيل الكهربائي في الحالة السائلة	جيد	جيد	جيد	لا يوصّل	لا يوصّل	لا يوصّل

الجدول ٦-٩ الخصائص الفيزيائية والكيميائية لبعض أكاسيد عناصر الدورة الثالثة.

مهمّ

تذكّر أن السالبية الكهربائية تحدد قدرة ذرة ما مرتبطة تساهميًا، على جذب إلكترونات الرابطة نحوها. تزداد السالبية الكهربائية في الدورة من اليسار إلى اليمين، وتقل في المجموعة من أعلى إلى أسفل (تجاهل عناصر المجموعة 18 (VIII)).

سؤال

٤ أ. يقع عنصر الجيرمانيوم (Ge) في المجموعة 14 (IV)، والدورة الرابعة. ويُصنّف كشبه فلز، كالسيليكون الموجود في الدورة الثالثة.

١. تنبأ بنوع الرابطة الكيميائية في عنصر الجيرمانيوم (Ge) وبنيته.

٢. يمتلك أكسيد الجيرمانيوم (IV) خصائص مشابهة لثنائي أكسيد السيليكون (SiO_2). فهو أكسيد حمضي. اكتب المعادلة الكيميائية الرمزية، متضمنة رموز الحالة الفيزيائية، لتوضيح تفاعل أكسيد الجيرمانيوم (IV) (GeO_2) مع محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) الساخن والمركز.

٣. ماذا تتوقع أن يحدث إذا أضيف أكسيد الجيرمانيوم (IV) إلى حمض الهيدروكلوريك تركيزه 2.0 mol/L؟

ب. يُعدّ أكسيد البوتاسيوم (K_2O) أكسيدًا قاعديًا. فهو يتفاعل مع الماء ويذوب فيه، مكونًا محلولًا قلويًا.

١. اكتب المعادلة الكيميائية الرمزية الموزونة، متضمنة رموز الحالة الفيزيائية، لتوضيح تفاعل أكسيد البوتاسيوم مع الماء.

٢. اكتب المعادلة الكيميائية الرمزية الموزونة، متضمنة رموز الحالة الفيزيائية، لتوضيح تفاعل أكسيد البوتاسيوم مع حمض النيتريك المخفف.

٣. تنبأ بنوع الرابطة الكيميائية في أكسيد البوتاسيوم وبنيته.

٦-٤ كلوريدات عناصر الدورة الثالثة

أعداد التأكسد

يوضح الجدول (٦-١٠) صيغ بعض الكلوريدات الشائعة لعناصر الدورة الثالثة.

عناصر الدورة الثالثة	Na	Mg	Al	Si	*P	*S	Cl	Ar
الصيغة الكيميائية للكلوريد	NaCl	$MgCl_2$	Al_2Cl_6	$SiCl_4$	PCl_5	SCl_6	--	--
عدد التأكسد لعنصر الدورة الثالثة	+1	+2	+3	+4	+5	+6	--	--

* يكوّن الفوسفور أيضًا كلوريدًا آخرًا صيغته الكيميائية PCl_3، حيث إن قيمة عدد التأكسد له تساوي 3+. ويكوّن الكبريت كلوريدات متنوعة: S_2Cl_2 (عدد التأكسد = 1+)، و SCl_2 (عدد التأكسد = 2+)، و SCl_4 (عدد التأكسد = 4+)

الجدول ٦-١٠ أعداد التأكسد لعناصر الدورة الثالثة في كلوريداتها.

كما لوحظ بالنسبة إلى صيغ الأكاسيد، فإن أعداد تأكسد فلزات المجموعات من 1 إلى 3 يتوافق مع الشحنة المتوقعة على الأيون الموجب الذي سيتكوّن عند فقدان إلكترونات مستوى طاقة التكافؤ. ثم تزداد أعداد التأكسد مع الانتقال عبر الدورة الثالثة، وصولًا إلى الكبريت في المجموعة 16.

وكذلك الحال مع الأكاسيد، إذ توجد توجد عناصر الدورة الثالثة جميعها في حالات تأكسد موجبة في الكلوريدات، لأن الكلور يمتلك سالبية كهربائية أكبر من أي عنصر آخر في الدورة الثالثة.

تأثير الماء على كلوريدات عناصر الدورة الثالثة

تُظهر كلوريدات عناصر الدورة الثالثة سلوكًا مميزًا عند إضافتها إلى الماء، والذي يتعلق بتركيبها وروابطها (الجدول ٦-١١).

الصيغة الكيميائية للكلوريد	NaCl	$MgCl_2$	Al_2Cl_6	$SiCl_4$	PCl_5	SCl_2
نوع الرابطة الكيميائية	أيونية	أيونية	تساهمية	تساهمية	تساهمية	تساهمية
التركيب	أيوني ضخم	أيوني ضخم	جزيئي بسيط	جزيئي بسيط	جزيئي بسيط	جزيئي بسيط
ملاحظات عند إضافتها إلى الماء	تذوب المواد الصلبة البيضاء مكوّنة محاليل عديمة اللون		تتفاعل الكلوريدات مع الماء، مطلقة أبخرة بيضاء من غاز كلوريد الهيدروجين			
pH للمحلول المتكوّن مع الماء	7.0	6.5	3.0	2.0	2.0	2.0

الجدول ٦-١١ خصائص بعض كلوريدات عناصر الدورة الثالثة.

في بداية الدورة الثالثة، لا تتفاعل الكلوريدات الأيونية للصوديوم (NaCl) والماغنيسيوم ($MgCl_2$) مع الماء. بل تنجذب جزيئات الماء القطبية إلى الأيونات، الأمر الذي يؤدي إلى إذابة الكلوريدات عن طريق تكسير التركيب الأيوني الضخم. وتحتوي المحاليل المتكونة على أيونات الفلزات الموجبة وأيونات الكلوريد السالبة محاطة بجزيئات الماء. وتسمى أيونات الفلزات وأيونات الكلوريد بالأيونات المائية (المميّهة):

$$NaCl(s) \xrightarrow{\text{ماء}} Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$MgCl_2(s) \xrightarrow{\text{ماء}} Mg^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$$

يتم تمثيل كلوريد الألومنيوم في بعض الأحيان بالصيغة ($AlCl_3$)، التي توحي باحتمال أن تكون روابطه الكيميائية أيونية: مع أيونات (Al^{3+}) وأيونات (Cl^-) في شبكة ضخمة. كما هو الحال في بلورات كلوريد الألومنيوم الصلبة المائية (المميّهة). ولكن، في غياب الماء تكون صيغة كلوريد الألومنيوم هي (Al_2Cl_6). والذي يمكن اعتباره كجزي ثنائي (dimer) من ($AlCl_3$)، (جزيئان مرتبطان معًا). إن المركب (Al_2Cl_6) هو جزيء مرتبط تساهميًا (راجع الوحدة الثالثة الموضوع ٣-١).

عند الانتقال عبر الدورة الثالثة من اليسار إلى اليمين، يتغير تركيب الكلوريدات من أيوني ضخم (يذوب في الماء ويكوّن محاليل متعادلة) إلى كلوريدات ذات طابع أيوني-تساهمي (تتحلل جزئيًا في الماء لتكوّن محاليل حمضية) ومن ثم إلى كلوريدات جزيئية بسيطة (تتحلل عند إضافتها إلى الماء لتكوّن محاليل حمضية.)

بمجرد إضافة الماء، تنحل الجزيئات الثنائية (dimer) لكلوريد الألومنيوم مائيًا وتنتشر أيونات الألومنيوم وأيونات الكلوريد على النحو الآتي:

$$Al_2Cl_6(s) + 12H_2O(l) \longrightarrow 2[Al(H_2O)_6]^{3+}(aq) + 6Cl^-(aq)$$

أو

$$AlCl_3(s) + 6H_2O(l) \rightarrow [Al(H_2O)_6]^{3+}(aq) + 3Cl^-(aq)$$

يتكوّن الأيون المائي (المميّه) **Hydrated** $Al^{3+}(aq)$ في شكل أيون معقد $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ حيث تكوّن جزيئات الماء روابط تساهمية تناسقية مع الأيون (Al^{3+}) (راجع الوحدة ٣، الموضوع ٣-١). فيتميّه كل أيون (Al^{3+})، صغير الحجم نسبيًا وذي شحنة كبيرة، الأمر الذي يؤدي إلى فقدان أيون (H^+) من أحد جزيئات الماء المرتبطة بأيون الألومنيوم، ما يجعل المحلول حمضيًا.

مصطلحات علمية

التميّه Hydration:
عملية تحدث عند إحاطة الأيونات بجزيئات الماء.

ويمكننا توضيح ذلك في المعادلة الآتية:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+}(aq) \longrightarrow [Al(H_2O)_5OH]^{2+}(aq) + H^+(aq)$$

ولأن أيون الماغنيسيوم أكبر حجمًا وأقل شحنة مقارنة بالأيون (Al^{3+})، لذا تتفكك أيونات الهيدرات ($[Mg(H_2O)_6]^{2+}$) جزئيًا، مطلقة كمية محدودة من أيونات (H^+)، كما هو موضح في المعادلة أدناه.

$$[Mg(H_2O)_6]^{2+}(aq) \rightleftharpoons [Mg(H_2O)_5OH]^{+}(aq) + H^+(aq)$$

وهذا ما يفسر أن محاليل كلوريد الماغنيسيوم قليلة الحمضية.

وتتحلل كلوريدات اللافلزات ($SiCl_4$) و(PCl_5) في الماء مطلقة أبخرة بيضاء من غاز كلوريد الهيدروجين في تفاعل سريع (الصورة ٦-٦). حيث يتفاعل ($SiCl_4$) مع الماء وفق المعادلة الآتية:

$$SiCl_4(l) + 2H_2O(l) \longrightarrow SiO_2(s) + 4HCl(g)$$

يظهر (SiO_2) على هيئة راسب أبيض مصفر. ويذوب جزء من غاز كلوريد الهيدروجين الناتج في الماء، مكوّنًا محلولًا حمضيًا (حمض الهيدروكلوريك).



الصورة ٦-٦ تحلل كلوريد الفوسفور (V) الصلب في الماء.

ويتحلل كلوريد الفوسفور (V) أيضًا عند إضافته إلى الماء وفق المعادلة الآتية:

$$PCl_5(s) + 4H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_4(aq) + 5HCl(g)$$

وتذوب كلا المادتَين الناتجتَين (حمض الهيدروكلوريك وحمض الفوسفوريك) في الماء، فيتكوّن محلول حمضي.

سؤال

٥ أيّ من العبارات الآتية صحيحة تمامًا؟

أ. يتفاعل أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) مع الماء لتكوين محلول قيمة pH له تساوي 13 إلى 14.

ب. يذوب كلوريد الصوديوم (NaCl) في الماء لتكوين محلول قيمة pH له تساوي 2.

ج. يتفاعل خماسي كلوريد الفوسفور (PCl_5) مع الماء لتكوين محلول قيمة pH له تساوي 1 إلى 2.

د. يتفاعل الماغنيسيوم مع الماء البارد لتكوين محلول قيمة pH له تساوي 13 إلى 14.

٦-٥ التنبؤ بخصائص العناصر واستنتاج موقع عنصر ما في الجدول الدوري

يلخص الجدول (٦-١٢) ما تم تقديمه في المواضيع السابقة بحيث يمكن مقارنة بعض الخصائص النموذجية لبعض عناصر المجموعات الرئيسية. وكما عرفت أن هذه الخصائص، تتغير بشكل تدريجي، عند الانتقال من اليسار إلى اليمين (أي من الفلزات إلى اللافلزات). ويعد عنصر الألومنيوم مثالًا جيدًا على عنصر يظهر بشكل أساسي خصائص فلزية، إلا أن مركباته لا تسلك السلوك المتوقع للفلزات. ويمكن استنتاج الموقع المحتمل لعنصر ما في الجدول الدوري من خلال تفحّص خصائصه الفيزيائية والكيميائية ودراستها. في الأمثلة العملية المعطاة، لاحظ وجود عدة طرائق للوصول إلى الاستنتاج نفسه.

نوع العنصر	فلز	شبه فلز	لافلز
المجموعات	المجموعتان (I) 1 و (II) 2	المجموعة (IV) (14)	المجموعات (V) (15)، (VI) (16)، و (VII) (17)
الروابط الكيميائية للعناصر	فلزية	غالبًا تساهمية	تساهمية
التراكيب في العناصر	فلزية ضخمة	تساهمية ضخمة	جزيئية بسيطة
الخصائص الفيزيائية النموذجية للعناصر	• موصّلة جيدة للكهرباء • تمتلك غالبًا درجات انصهار مرتفعة (تكون منخفضة في المجموعة 1) • لا تذوب في الماء ولكنها تتفاعل معه	• غير موصّلة للكهرباء (إلّا أن بعضها موصّل كالجرافيت والسيليكون) • درجات انصهار مرتفعة • لا تذوب في الماء	• غير موصّلة للكهرباء • درجات انصهار منخفضة (وكذلك درجات الغليان) • في غالب الأحيان لا تذوب في الماء، يمكن أن تكون شحيحة الذوبان في الماء
الروابط الكيميائية النموذجية في المركّبات	عمومًا أيونية	ما بين التساهمية والأيونية	غالبًا تساهمية
التراكيب النموذجية في المركّبات	أيونية ضخمة	غالبًا ما تكون تراكيب ضخمة ولكن تراكيب بعضها تكون جزيئية بسيطة (على سبيل المثال CO_2)	جزيئية بسيطة
الخصائص النموذجية للأكاسيد	• تمتلك درجات انصهار مرتفعة • تذوب في الماء وتتفاعل معه • تكوّن محاليل قلوية، تمتلك خصائص قاعدية	• تمتلك درجات انصهار مرتفعة، بعضها لا يمتلك هذه الدرجات (على سبيل المثال CO_2) • لا تذوب في الماء (بعضها يذوب، CO_2 مثلًا) • تكون إما متعادلة، أو حمضية ضعيفة/قلوية ضعيفة، أو متذبذبة (مترددة)	• تمتلك درجات انصهار منخفضة (وكذلك أيضًا درجات الغليان) • تذوب في الماء وتتفاعل معه • تكوّن محاليل حمضية، تمتلك خصائص حمضية
الخصائص النموذجية للكلوريدات	• تمتلك درجات انصهار مرتفعة • تذوب في الماء • تكوّن محاليل متعادلة (أو شبه متعادلة)	• تمتلك بشكل عام درجات انصهار منخفضة • تتفاعل مع الماء • تكوّن محاليل حمضية	• تمتلك درجات انصهار وغليان منخفضة • تتفاعل مع الماء (غالبًا بشدّة) • تكوّن محاليل حمضية قوية

الخاصية بالأحمر = تعد الخاصية مؤشرًا جيدًا للتنبؤ بنوع العنصر والمجموعة.

الخاصية بالأزرق = لا تعد الخاصية مؤشرًا وحيدًا ومحددًا للتنبؤ بنوع العنصر والمجموعة.

الجدول ٦-١٢ ملخص للروابط الكيميائية والتراكيب والخصائص النموذجية لأنواع عناصر المجموعات الرئيسية ومركباتها.

أمثلة

١. يكوّن العنصر الافتراضي X كلوريدًا، يتفاعل مع الماء مكونًا محلولًا قيمة pH له تساوي 1، كما يكوّن أكسيدًا يمتلك درجة انصهار قيمتها 1610 °C. وهذا الأكسيد لا يذوب ولا يتفاعل مع محلول هيدروكسيد الصوديوم البارد. استنتج الموقع المحتمل للعنصر X في الجدول الدوري.

الحلّ:

الخطوة ١: استخدم بيانات pH لاستنتاج ما إذا كان العنصر X فلزًا أو لافلزًا.

تشير قيمة pH المنخفضة إلى أن هذا العنصر لافلز أو شبه فلز يتحلل كلوريده في الماء، لذا من المحتمل أن يكون في إحدى المجموعات بين 13 (III) و 17 (VII).

الخطوة ٢: استخدم البيانات عن الذوبانية لاستنتاج الارتباط والتركيب لأكسيد X.

بما أن الأكسيد لا يذوب في هيدروكسيد الصوديوم، فهذا يعني استبعاد أكسيد الألومنيوم لأنه يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم البارد. وبالتالي، من المحتمل أن يمتلك أكسيد العنصر X تركيبًا تساهميًا ضخمًا أو تركيبًا جزيئيًا بسيطًا.

الخطوة ٣: استخدم بيانات درجات الانصهار لاستنتاج التركيب والترابط الكيميائي لأكسيد X.

بما أن درجة انصهار أكسيده مرتفعة، فهو ذو تركيب تساهمي ضخم ويقع في المجموعة 14 (IV).

الخطوة ٤: (الاستنتاج) لا يمكن أن يكون العنصر X هو الكربون لكون أكاسيده غازية ولا تمتلك تركيبًا تساهميًا ضخمًا، لذا من المحتمل أن يكون موقع العنصر X في الدورة الثالثة أو أسفلها.

٢. يقع عنصر السيلينيوم (Se) في المجموعة 16 (VI) والدورة الرابعة في الجدول الدوري. تنبأ ببعض خصائصه الفيزيائية والكيميائية.

الحلّ:

الخطوة ١: حدد التركيب المحتمل لعنصر السيلينيوم تبعًا لموقعه في الجدول الدوري بالمقارنة مع عناصر المجموعة 16 (VI) الأخرى.

يُعدّ السيلينيوم عنصرًا لافلزيًا يقع في المجموعة 16 (VI)، لذا، بالمقارنة مع الكبريت، يجب أن يمتلك تركيب جزيئي بسيط.

الخطوة ٢: حدد الخصائص الفيزيائية المرتبطة بتركيبه.

يمتلك التركيب الجزيئي البسيط درجات انصهار منخفضة نسبيًا، فلا توصل الكهرباء ولا تذوب في الماء.

الخطوة ٣: حدد الخصائص الكيميائية المرتبطة بتفاعله مع الماء، وتفاعله مع الكلور، وتفاعله مع الأكسجين.

لا تتفاعل الجزيئات البسيطة مع الماء.

يتفاعل السيلينيوم مع الكلور لتكوين جزيء ($SeCl_2$) البسيط.

يتفاعل السيلينيوم مع الأكسجين لتكوين أكسيد تكون صيغته المحتملة (SeO_2). (مقارنة بالكبريت (S)) الذي يقع في المجموعة نفسها.

سؤال

٦ **أ.** يكون كلوريد العنصر الافتراضي X، سائلًا عند درجة الحرارة 20 °C ويتفاعل هذا الكلوريد مع الماء، مطلقًا أبخرة بيضاء، ومكوّنًا محلولًا حمضيًا.

١. هل ينتمي العنصر X إلى المجموعة 1 أم المجموعة 2 أم المجموعة 15 (V) في الجدول الدوري؟

٢. سم نوع الأبخرة البيضاء الناتجة من تفاعل العنصر X مع الماء.

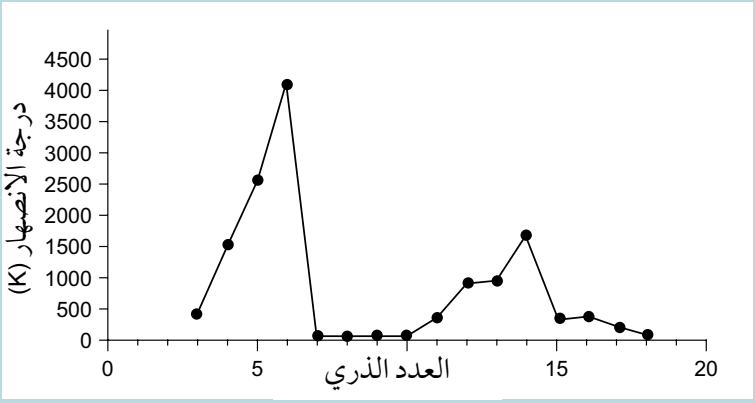
ب. يكون كلوريد العنصر الافتراضي Y، صلبًا عند درجة الحرارة 20 °C. لا يتفاعل هذا الكلوريد مع الماء، ولكنه يذوب فيه ليكوّن محلولًا متعادلًا. هل ينتمي العنصر Y إلى المجموعة 1 أم المجموعة 14 (IV) أم المجموعة 16 (VI) في الجدول الدوري؟

ملخّص

عند الانتقال عبر دورة ما، من اليسار إلى اليمين، في الجدول الدوري، يكون هنالك تغيّرات في الخصائص الفيزيائية مثل أنصاف الأقطار الذرية، وأنصاف الأقطار الأيونية، ودرجات الانصهار، والتوصيل الكهربائي.
تقلّ قيم أنصاف الأقطار الذرية عبر دورة ما، من اليسار إلى اليمين، بسبب ازدياد الشحنة النووية. يقل نصف القطر الأيوني للأيونات الموجبة من الصوديوم إلى السيليكون. وبدءًا من الفوسفور، ثمّة زيادة كبيرة في نصف القطر الأيوني حيث إن الأيونات تصبح سالبة ويكتمل مستوى الطاقة الثالث بالإلكترونات. ثم يعود نصف القطر الأيوني إلى التناقص بعد الفوسفور وصولًا إلى الكلور مترافقًا مع انخفاض الشحنة السالبة على الأيون.
عبر الدورة، تتغير تركيب العناصر من فلزي ضخم، مرورًا بجزيئي ضخم، وصولًا إلى جزيئي بسيط؛ أما عناصر المجموعة 18 (VIII) فتتكون من ذرات منفردة.
عبر الدورة، من اليسار إلى اليمين، تتغير أكاسيد وهيدروكسيدات عناصر الدورة الثالثة من مركبات قاعدية ذات روابط أيونية، مرورًا بروابط جزيئية ضخمة في منتصف الدورة (المجموعة 14 (IV)) مع السيليكون، وصولًا إلى جزيئات بسيطة حمضية مرتبطة تساهميًا للأكاسيد اللافلزية. ويسلك كل من أكسيد الألومنيوم وهيدروكسيد الألومنيوم (III) سلوكًا متذبذبًا (مترددًا)، حيث إنه يُظهر كلا السلوكَين الحمضي والقاعدي.
عبر الدورة، من اليسار إلى اليمين، تتغير كلوريدات عناصر الدورة الثالثة من مركبات أيونية تذوب في الماء إلى مركبات تساهمية تتحلل في الماء، مطلقة أبخرة من غاز كلوريد الهيدروجين ومكوِّنة محلولًا حمضيًا.

أسئلة نهاية الوحدة

١ يُوضح الرسم البياني أدناه التغير في درجات الانصهار مقابل العدد الذري لعناصر الدورتَين الثانية والثالثة.



أ. اشرح المقصود بأن درجة الانصهار هي خاصية دورية.

ب. فسر ما يأتي:

١. درجة انصهار السيليكون أكبر بكثير من درجة انصهار الفوسفور.

٢. درجة انصهار الألومنيوم أكبر من درجة انصهار الصوديوم.

٢ **أ.** ١. صف كيف يتغير نصف القطر الذري عبر الدورتَين الثانية والثالثة، من اليسار إلى اليمين.

٢. اشرح هذا التدرج في النمط.

ب. صف كيف يتغير التوصيل الكهربائي من اليسار إلى اليمين في الدورة الثالثة في الجدول الدوري.

٣ **أ.** صف السلوك الحمضي أو القاعدي للمحاليل التي تمّ الحصول عليها عند إضافة المركبات الآتية إلى الماء. استخدم المعادلات لتوضيح إجاباتك.

١. كلوريد الصوديوم (NaCl).

٢. ثلاثي أكسيد الكبريت (SO_3).

٣. أكسيد الصوديوم (Na_2O).

٤. كلوريد الفوسفور (V) (PCl_5).

ب. ١. اكتب معادلة تفاعل الماغنيسيوم مع الماء البارد.

٢. تنبّأ بقيمة pH للمحلول الناتج واشرحها.

ج. كلوريد الفوسفور (III) سائل يتفاعل بشدة مع الماء. وإحدى المواد الناتجة من هذا التفاعل هو حمض الفوسفوريك (III) (H_3PO_3)، الذي يذوب في المحلول.

١. اكتب معادلة تُوضّح تفاعل كلوريد الفوسفور (III) مع الماء، وضمّنها رموز الحالة الفيزيائية.

٢. تنبّأ بقيمة pH للمحلول الناتج.

٣. اذكر دليلًا واحدًا على حدوث التفاعل.

قائمة تقييم ذاتي

بعد دراسة هذه الوَحدة، أكمل الجدول كالآتي.

أستطيع أن	أراجع الموضوع	أحتاج إلى بذل المزيد من الجهد	متمكّن إلى حدّ ما	مستعدّ للمضي قدمًا
أصف الدورية في تغيّر نصف القطر الذري، ونصف القطر الأيوني، ودرجات الانصهار، والتوصيل الكهربائي للعناصر وأشرحها.	٦-٢			
أصف تفاعلات العناصر مع الأكسجين لتكوين (Na_2O)، (MgO)، (Al_2O_3)، (P_4O_{10})، (SO_2)، وأكتب معادلات هذه التفاعلات.	٦-٣			
أصف تفاعلات العناصر مع الكلور لإنتاج ($NaCl$) ($MgCl_2$)، ($SiCl_4$)، (PCl_5)، وأكتب معادلات هذه التفاعلات.	٦-٣			
أصف تفاعلات الصوديوم (Na) والماغنيسيوم (Mg) مع الماء، وأكتب معادلات هذه التفاعلات.	٦-٣			
أصف التغير في أعداد التأكسد للأكاسيد (Na_2O)، (MgO)، (Al_2O_3)، (P_4O_{10})، (SO_2)، (SO_3)، والكلوريدات ($NaCl$)، ($MgCl_2$)، ($AlCl_3$)، ($SiCl_4$)، (PCl_5) من حيث إلكترونات مستوى طاقتها الخارجي، وأشرح هذا التغيّر.	٦-٤			
أصف تفاعلات كل من (Na_2O)، (MgO)، (Al_2O_3)، (SiO_2)، (P_4O_{10})، (SO_2)، (SO_3) مع الماء، إذا وجدت، وأكتب معادلات هذه التفاعلات وأضمّنها قيم pH المحتملة للمحاليل التي يتم الحصول عليها.	٦-٤			
أصف السلوك الحمضي أو القاعدي لكل من (Na_2O)، (MgO)، (Al_2O_3)، (P_4O_{10})، (SO_2)، (SO_3)، ($NaOH$)، ($Mg(OH)_2$)، ($Al(OH)_3$)، وأشرحه، ثم أكتب المعادلات.	٦-٤			
أصف السلوك المتذبذب (المتردد) لكل من (Al_2O_3) و($Al(OH)_3$).	٦-٤			
أصف تفاعلات كل من ($NaCl$)، ($MgCl_2$)، ($SiCl_4$)، (PCl_5) مع الماء، إذا وجدت، وأكتب معادلات هذه التفاعلات وأضمنها قيم pH المحتملة للمحاليل التي يتم الحصول عليها.	٦-٤			
أشرح التغيرات في أنماط النشاط الكيميائي مع الماء للأكاسيد والكلوريدات المذكورة أعلاه من حيث الروابط الكيميائية والسالبية الكهربائية.	٦-٤			

تابع

أستطيع أن	أراجع الموضوع	أحتاج إلى بذل المزيد من الجهد	متمكّن إلى حدّ ما	مستعدّ للمضي قدمًا
أستنتج أنواع الروابط الكيميائية الموجودة في أكاسيد وكلوريدات عناصر الدورة الثالثة من خصائصها الكيميائية والفيزيائية.	٦–٥			
أستنتج طبيعة العناصر وموقعها في الجدول الدوري، وأتعرّف على عناصر غير معروفة من معلومات معطاة.	٦–٦			
أتنبّأ بالخصائص المميزة لعنصر ما يقع في مجموعة معيّنة باستخدام معارفي حول مفهوم الدورية.	٦–٦			

الوحدة السابعة

التغيرات في المحتوى الحراري

Enthalpy Changes



أهداف التعلم

٧-١ يُعرّف مصطلح التغير في المحتوى الحراري (ΔH) ويطبقه على التفاعلات الكيميائية الطاردة للحرارة (ΔH سالبة)، والتفاعلات الكيميائية الماصة للحرارة (ΔH موجبة).

٧-٢ يرسم مخططات لمسار التفاعل، ويفسرها من حيث التغيرات في المحتوى الحراري وطاقة التنشيط.

٧-٣ يُعرّف مصطلح الظروف القياسية الموضحة بالرمز ($^{\ominus}$)، ويستخدمها.
(الظروف القياسية هي 298 K و100 kPa).

٧-٤ يُعرّف مصطلح التغير في المحتوى الحراري للتفاعل (ΔH_{rxn})، وللتكوين (ΔH_f)، وللاحتراق (ΔH_c)، وللتعادل (ΔH_{neut}).

٧-٥ يحسب التغيرات في المحتوى الحراري من البيانات ونتائج التجارب، بما في ذلك استخدام المعادلتَين:

$$q = mc\Delta T$$

$$\Delta H = \frac{-mc\Delta T}{n}$$

٧-٦ يستخدم قانون هسّ لرسم دورات الطاقة البسيطة، ويحدد التغيرات في المحتوى الحراري التي لا يمكن إيجادها بالتجربة المباشرة.

٧-٧ يجري عمليات حسابية باستخدام بيانات متوسط طاقات الروابط.

قبل أن تبدأ بدراسة الوَحدة

١. قم بإعداد قائمة لتفاعلات طاردة للحرارة، وقائمة أخرى لتفاعلات تعرف أنها ماصة للحرارة. اشرح لزملائك كيف تعرف أن هذه التفاعلات طاردة أو ماصة للحرارة.

٢. ارسم بالتعاون مع أحد زملائك مخطط مسار تفاعل كامل ومعنون (مخطط طاقة) لتفاعل ماص للحرارة. اشرح لزملائك كيف يُوضّح هذا المخطط أن التفاعل ماص للحرارة.

٣. قم بتبادل الأدوار مع زملائك لشرح المصطلحات الآتية: طاقة الرابطة، والتغير في المحتوى الحراري، وطاقة التنشيط، والظروف القياسية.

٤. اكتب الصيغ البنائية (تراكيب تُوضح الذرات والروابط جميعها) لكل من: (CO_2) و(H_2O) و(C_2H_6) و(NH_3) و(C_2H_5OH).

٥. اشترك مع أحد زملائك في وصف كيفية حساب قيمة التغير في الطاقة للتفاعل الآتي: $C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$، باستخدام قيم طاقات الروابط. يمكنك القيام بذلك في شكل جدول (راجع الوحدة الثالثة ٣-٤).

العلوم ضمن سياقها

الطاقة في عالمنا (وقود المستقبل)

تؤدي عملية انتقال الطاقة من المواد وإليها دورًا كبيرًا في الصناعة وفي الحياة اليومية. ففي الوقت الحاضر، تعتمد معظم المرْكبات والطائرات ومحطات توليد الطاقة على احتراق الوقود الأحفوري، مثل: البترول أو الكيروسين أو الغاز الطبيعي. أما الجانب السلبي لذلك، فهو عند حرق الوقود الأحفوري، ينتج غاز ثاني أكسيد الكربون، الذي يُعدّ أحد الغازات الدفيئة (الغازات المسببة للاحتباس الحراري)، وهذا الغاز مسؤول مع الغازات الدفيئة الأخرى، عن ازدياد الاحتباس الحراري في الغلاف الجوي للأرض.

ففي البرازيل، يُخلط البنزين بالإيثانول أو يُستبدل تمامًا بالإيثانول. ويتم إنتاج الإيثانول من النباتات التي تُزرع لإنتاج الكربوهيدرات اللازمة لعملية التخمير. ومن الناحية النظرية، يمكن إعادة امتصاص ثاني أكسيد الكربون الناتج من احتراق الإيثانول بوساطة النباتات أثناء عملية التمثيل الضوئي، الأمر الذي يجعل من الإيثانول وقودًا يحقق توازن الكربون في الطبيعة نظريًا، على الرغم من صعوبة التحقق من ذلك.

ويُعدّ غاز الهيدروجين مادة بديلة عن حرق الوقود الأحفوري. فعند احتراقه يُطلق نحو ثلاثة أضعاف كمية الطاقة لكل كيلوغرام واحد منه مقارنة بالهيدروكربونات البسيطة. وعلى الرغم من كمية الطاقة الهائلة التي تنتج من غاز الهيدروجين، إلا أن استخدامه يطرح بعض التحديات، مثل: صعوبة تخزينه ونقله بشكل آمن لكونه غازًا. وطريقة تصنيع غاز الهيدروجين تنتج مادة ثانوية هي غاز ثاني أكسيد الكربون.



الصورة ٧-١ سيارة كهربائية، يتم تزويدها بالطاقة بوساطة بطارية ليثيوم-أيون.

وفي السنوات الأخيرة، ابتعدت عمليات البحث والتطوير عن الأنظمة التي تعتمد على احتراق المواد لإنتاج الطاقة. وأخذت البطاريات التي تتضمن انتقال الإلكترونات بين المواد تحل بشكل متزايد محل حرق الوقود الأحفوري لتوفير الطاقة للمركَبات والمنازل. وقد بدأت كثافة مردود إنتاج الطاقة لكل كيلوغرام من بطاريات الليثيوم-أيون بالاقتراب من كثافة مردود إنتاج الطاقة من البترول.

مع ذلك، يتعرّض فلز الليثيوم لخطر نقص العرض بسبب ازدياد الطلب العالمي عليه، إضافة إلى وجود حالات موثقة لهواتف ذكية تعمل ببطاريات ليثيوم-أيون اشتعلت فيها النيران.

٧-١ التغير في المحتوى الحراري (ΔH)

التفاعلات الطاردة والتفاعلات الماصة للحرارة

درست سابقًا التفاعلات الكيميائية التي تطلق طاقة حرارية نحو محيطها بأنها طاردة للحرارة. ففي **التفاعل الطارد للحرارة Exothermic reaction**، ترتفع درجة حرارة محيط التفاعل. على سبيل المثال، عندما يتفاعل الماغنيسيوم مع حمض الكبريتيك في أنبوبة اختبار، تنتقل الطاقة المنطلقة إلى محيط التفاعل، وترتفع درجة حرارة مخلوط التفاعل في الأنبوبة، كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$Mg(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow MgSO_4(aq) + H_2(g) + \text{طاقة حرارية}$$

ويتضمن محيط التفاعل ما يلي:

- المذيب.
- الهواء المحيط بأنبوبة الاختبار.
- أنبوبة الاختبار.
- أي أداة تغمس في أنبوبة الاختبار (مثل ميزان الحرارة – ساق التقليب).

ومن الأمثلة الأخرى على تفاعلات طاردة للحرارة:

- احتراق الوقود.
- أكسدة الكربوهيدرات الموجودة في أجسام الكائنات الحية (عملية التنفس).
- تفاعل الماء مع الجير الحي (أكسيد الكالسيوم CaO).

مصطلحات علمية

التفاعل الطارد للحرارة Exothermic reaction: تفاعل تنطلق منه طاقة حرارية أثناء حدوثه. وتكون قيمة ΔH سالبة.

التفاعل الماص للحرارة Endothermic reaction: تفاعل يتم فيه امتصاص طاقة حرارية أثناء حدوثه. وتكون قيمة ΔH موجبة.

وتوصف التفاعلات الكيميائية التي تمتص طاقة حرارية من محيطها بأنها ماصة للحرارة. ففي **التفاعل الماص للحرارة Endothermic reaction**، تنخفض درجة حرارة محيط التفاعل. فعلى سبيل المثال، عندما تتفاعل كربونات الصوديوم الهيدروجينية مع محلول مائي لحمض الستريك في أنبوبة اختبار، تنخفض درجة حرارة مخلوط التفاعل في الأنبوبة؛ لأن حمض الستريك وكربونات الصوديوم الهيدروجينية يمتصان الطاقة الحرارية من المذيب وأنبوبة الاختبار والهواء (أي من محيط التفاعل)، وفقًا للمعادلة الآتية:

$$NaHCO_3(s) + C_6H_8O_7(aq) + \text{طاقة حرارية} \longrightarrow C_6H_7O_7Na(aq) + 3H_2O(l) + 3CO_2(g)$$

ومن الأمثلة الأخرى على تفاعلات ماصة للحرارة:

- تفكك الحجر الجيري عن طريق التسخين (تفاعلات التفكك الحراري).
- التمثيل الضوئي.
- ذوبان بلورات كلوريد الأمونيوم في الماء (أكياس التبريد المستخدمة لمعالجة الإصابات الرياضية (الشكل ٧-٢))، وفقًا للمعادلة الآتية:

$$\underset{\text{كلوريد الأمونيوم}}{NH_4Cl(s)} + \text{طاقة حرارية} \xrightarrow{H_2O(l)} \underset{\text{أيونات الأمونيوم}}{NH_4^+(aq)} + \underset{\text{أيونات الكلوريد}}{Cl^-(aq)}$$



الصورة ٧-٢ كيس يحتوي على الماء وبلورات كلوريد الأمونيوم عند الضغط عليه تختلط البلورات مع الماء وتذوب فيه، الأمر الذي يؤدي الى انخفاض درجة الحرارة، وهذا الكيس يستخدم لتبريد الإصابات.

سؤال

١ صنف التفاعلات الآتية إلى تفاعلات طاردة للحرارة أو ماصة للحرارة:

أ. احتراق الماغنيسيوم في الهواء.

ب. تبلور كبريتات النحاس (II) من محلول مشبع بها.

ج. التفكك الحراري لنترات الماغنيسيوم.

د. تخمّر الجلوكوز بوساطة الخميرة.

هـ. تبخر مياه البحر.

مصطلحات علمية

التغير في المحتوى الحراري Enthalpy change, ΔH: الطاقة الحرارية المتبادلة مع المحيط أثناء حدوث تفاعل كيميائي عند ضغط ثابت.

مخططات مسار التفاعل Reaction pathway diagrams: مخططات بيانية تُوضح المحتويات الحرارية النسبية للمواد المتفاعلة وللمواد الناتجة والتغير في المحتوى الحراري للتفاعل في هيئة سهم، ويمكن أن تتضمن أيضًا طاقة التنشيط.

التغيرات في المحتوى الحراري ومخططات مسار التفاعل

المحتوى الحراري لنظام ما (فيزيائي أو كيميائي) هو إجمالي الطاقة لهذا النظام عند ضغط ثابت. ويُمثَّل عادة بالرمز H، وإن عملية تبادل الطاقة بين تفاعل كيميائي ومحيطه عند ضغط ثابت تسمى **التغير في المحتوى الحراري Enthalpy change**. ولا يمكن قياس المحتوى الحراري للتفاعل الكيميائي، ولكن يمكن قياس تغيره عندما يحدث تبادل للطاقة الحرارية بين التفاعل ومحيطه، ويكتب على النحو الآتي:

التغير في المحتوى الحراري	=	المحتوى الحراري للمواد الناتجة	−	المحتوى الحراري للمواد المتفاعلة
ΔH	=	H[مواد ناتجة]	−	H[مواد متفاعلة]

ويقاس التغير في المحتوى الحراري بوحدة الكيلوجول لكل مول (kJ/mol).

ولتوضيح التغيرات في المحتوى الحراري يتم استخدام **مخططات مسار التفاعل Reaction pathway diagrams** والتي تُعرف أيضًا بمخططات التغير في المحتوى الحراري. يتم تمثيل المحتوى الحراري للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة على المحور الصادي، بينما يُوضح المحور السيني مسار حدوث التفاعل، بحيث تكون

مصطلحات علمية

طاقة التنشيط
Activation energy, E_a: الحد الأدنى من الطاقة التي يجب أن تمتلكها الجُسيمات المتصادمة لكسر الروابط وبدء حدوث التفاعل الكيميائي.

المواد المتفاعلة في الطرف الأيسر من المخطط، وتكون المواد الناتجة في الطرف الأيمن منه. وعادة ما تُوضح مخططات مسار التفاعل أيضًا **طاقة التنشيط Activation energy, E_a**، في صورة منحنى (سنام) يقع بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة. وتمثل طاقة التنشيط الحد الأدنى من الطاقة التي يجب أن تمتلكها الجسيمات المتصادمة لكي يحدث التفاعل. وتمتلك طاقة التنشيط دائمًا قيمة موجبة؛ لأنه يجب امتصاص طاقة كافية لزيادة الطاقة الحركية لجُسيمات المادة المتفاعلة، بحيث تتصادم بقوة تؤدّي إلى كسر الروابط الكيميائية فيها.

في التفاعلات الطاردة للحرارة، تنطلق الطاقة نحو محيط التفاعل. لذلك يكون المحتوى الحراري للمواد المتفاعلة أكبر من المحتوى الحراري للمواد الناتجة. ومن مخطط مسار تفاعل احتراق الميثان (الشكل ٧-١) يمكننا ملاحظة أن قيمة ΔH تكون سالبة.

ويمكن تضمين هذه المعلومة في معادلة التفاعل الآتية:

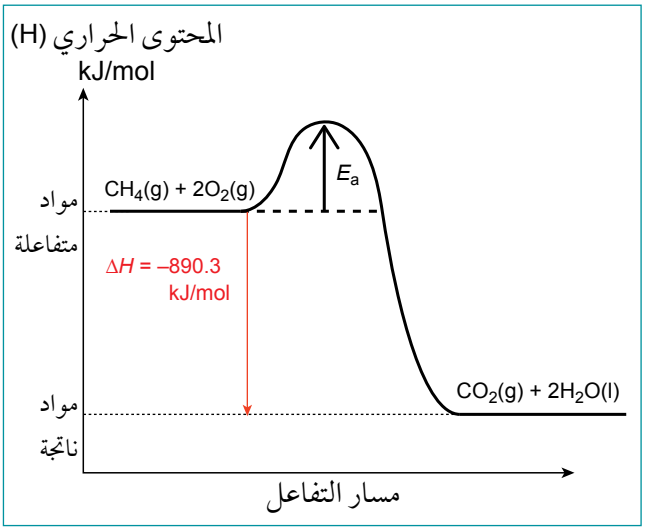
$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H = -890.3\ kJ/mol$$

حيث تُوضح الإشارة السالبة أن التفاعل طارد للحرارة.

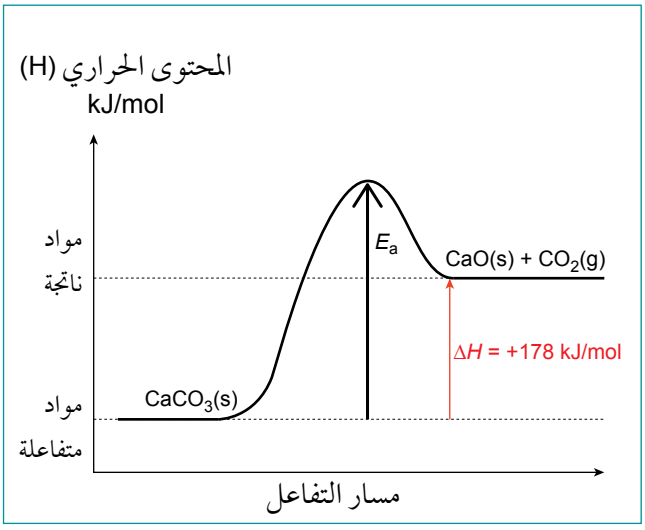
أما بالنسبة إلى التفاعلات الماصة للحرارة، فيتم امتصاص الطاقة من محيط التفاعل من قبل المواد الموجودة في التفاعل. لذلك يكون المحتوى الحراري للمواد الناتجة أكبر من المحتوى الحراري للمواد المتفاعلة. ومن مخطط مسار تفاعل التفكك الحراري لكربونات الكالسيوم (الشكل ٧-٢) يمكن ملاحظة أن قيمة ΔH تكون موجبة. ويمكن تضمين هذه المعلومة في معادلة التفاعل الآتية:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g) \qquad \Delta H = +178\ kJ/mol$$

حيث تُوضح الإشارة الموجبة أن التفاعل ماص للحرارة.



الشكل ٧-١ مخطط مسار التفاعل لاحتراق الميثان.



الشكل ٧-٢ مخطط مسار التفاعل لتفكك كربونات الكالسيوم.

مهمّ

١. في التفاعل الطارد للحرارة، تنطلق الطاقة نحو محيط التفاعل، وتكون قيمة ΔH سالبة.
٢. في التفاعل الماص للحرارة، تمتص الطاقة من محيط التفاعل، وتكون قيمة ΔH موجبة.
٣. عند رسم مخططات مسار التفاعل، تذكّر أن السهم الذي يمثل طاقة التنشيط يجب أن يبدأ عند مستوى المواد المتفاعلة وينتهي عند أعلى نقطة على منحنى (سنام) الطاقة.
٤. عند رسم السهم الذي يمثل ΔH، تأكد من أن السهم يتجه نحو الأسفل في التفاعل الطارد للحرارة، ويتجه نحو الأعلى في التفاعل الماص للحرارة.

سؤال

(٢) ارسم مخططات مسار التفاعل الكاملة، متضمنة طاقة التنشيط لكل مما يلي:

أ. احتراق الكبريت لتكوين ثنائي أكسيد الكبريت.

ب. التفاعل الماص للحرارة الذي يتم وفق المعادلة الآتية:

$$H_2O(g) + C(s) \longrightarrow H_2(g) + CO(g)$$

٢-٧ التغيرات في المحتوى الحراري القياسية

مصطلحات علمية

الظروف القياسية
Standard conditions: ضغط يساوي 100 kPa، ودرجة حرارة تساوي 298 K، وموضحة بالرمز $^{\ominus}$.

الظروف القياسية

عند إجراء أي مقارنة صحيحة بين التغيرات في المحتوى الحراري، يجب استخدام الظروف نفسها، والتي تسمى **الظروف القياسية** **Standard conditions**، وهي على النحو الآتي:

- ضغط قيمته 100 kPa (يساوي الضغط الجوي تقريبًا).
- درجة حرارة مقدارها 298 K (25 °C).
- كل مادة داخلة في التفاعل يجب أن تكون في حالتها الفيزيائية الطبيعية (صلبة أو سائلة أو غازية) عند 100 kPa و 298 K.

ويُستخدم الرمز ($^{\ominus}$) للإشارة إلى أن التغير في المحتوى الحراري يكون لتفاعل يتم إجراؤه في الظروف القياسية. فعلى سبيل المثال، المعلومات الواردة في المعادلة الكيميائية الآتية:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta H^{\ominus} = -890.3 \text{ kJ/mol}$$

توضّح أنه عند احتراق مول واحد من غاز الميثان مع مولَين من غاز الأكسجين لتكوين مول واحد من غاز ثاني أكسيد الكربون ومولين من الماء السائل، تكون قيمة التغير في المحتوى الحراري القياسي تساوي −890.3 kJ/mol.

التغيرات في المحتوى الحراري لأنواع التفاعلات الكيميائية

يمكن وصف التغيرات في المحتوى الحراري لأي تفاعل كيميائي بالرمز ΔH_{rxn}، إلا أنه يتم التعبير عن نوع التفاعل الكيميائي الذي يحدث بالآتي:

- التغير في المحتوى الحراري القياسي للتكوين $\Delta H_f^\ominus$.
- التغير في المحتوى الحراري القياسي للاحتراق $\Delta H_c^\ominus$.
- التغير في المحتوى الحراري القياسي للتعادل $\Delta H_{neut}^\ominus$.

التغير في المحتوى الحراري القياسي للتفاعل، Standard enthalpy change of reaction ($\Delta H_{rxn}^\ominus$) هو التغير في المحتوى الحراري عندما تتفاعل كميات المواد المتفاعلة وفقًا للتناسب الكيميائي الموضح في المعادلة الكيميائية لتكوين المواد الناتجة في الظروف القياسية.

ويمكن أن تكون قيم التغيرات في المحتوى الحراري للتفاعل سالبة أو موجبة، وذلك وفقًا لطبيعة التفاعل إذا ما كان طاردًا أو ماصًا للحرارة.

وتختلف قيمة التغير في المحتوى الحراري للتفاعل بإختلاف عدد مولات المواد المتفاعلة والتي توضحها المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل. فعلى سبيل المثال، المعادلة الآتية:

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \quad \Delta H_{rxn}^\ominus = -285.8 \text{ kJ/mol}$$

تُوضح لنا التغير في المحتوى الحراري عندما يتفاعل مول واحد من الهيدروجين مع نصف مول من الأكسجين في الظروف القياسية. ففي هذه الحالة، تنطلق طاقة مقدارها 285.8 kJ.

ولكن إذا كتبنا المعادلة على النحو الآتي:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) \quad \Delta H_{rxn}^\ominus = -571.6 \text{ kJ}$$

يتفاعل مولان من الهيدروجين مع مول واحد من الأكسجين فتنطلق طاقة مقدارها 571.6 kJ.

التغير في المحتوى الحراري القياسي للتكوين، Standard enthalpy change of formation ($\Delta H_f^\ominus$) هو التغير في المحتوى الحراري عندما يتكوّن مول واحد من مركب ما من عناصره الأولية في الظروف القياسية.

ويمكن أن تكون التغيرات في المحتوى الحراري للتكوين طاردة أو ماصة للحرارة. ونكتب صيغة المركب بين قوسَين مربّعَين بعد الرمز $\Delta H_f^\ominus$ لمساعدتنا عند إجراء الحسابات التي تتضمن تغيرات في المحتوى الحراري.

من الأمثلة على هذا:

$$2Fe(s) + \frac{3}{2} O_2(g) \longrightarrow Fe_2O_3(s) \qquad \Delta H_f^\ominus [Fe_2O_3(s)] = -824.2 \text{ kJ/mol}$$

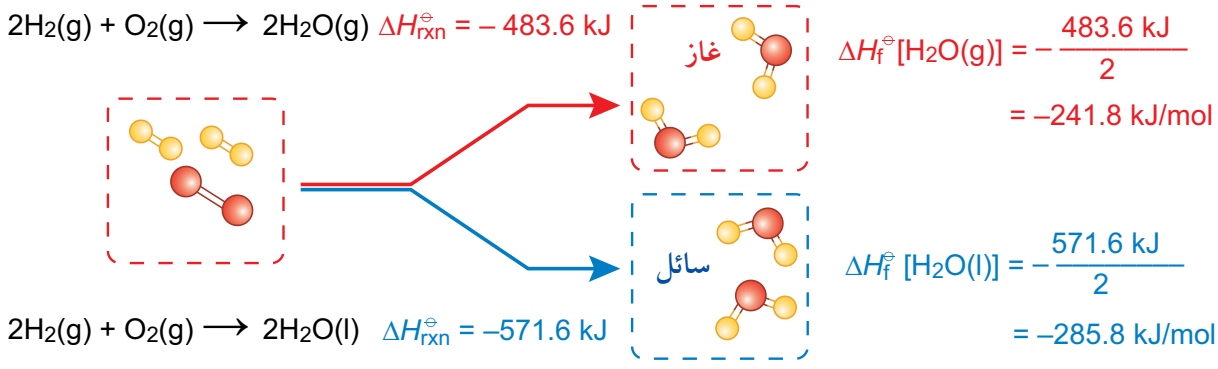
$$C(\text{graphite}) + 2S(s) \longrightarrow CS_2(l) \qquad \Delta H_f^\ominus [CS_2(l)] = +98.7 \text{ kJ/mol}$$

لاحظ أن رمز الحالة الفيزيائية القياسية للكربون يظهر على شكل «جرافيت»، وذلك بسبب وجود أشكال عديدة للكربون، لكن أكثرها استقرارًا هو الجرافيت. وهكذا، في الظروف القياسية، يتم اختيار الشكل الأكثر استقرارًا لكل مادة عند كتابة المعادلات.

مهمّ

- في المعادلات الحرارية يجب ذكر الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والناتجة في التفاعل وذلك لاختلاف المحتوى الحراري لهذه المواد باختلاف حالاتها الفيزيائية.
- التغير في المحتوى الحراري للتكوين لأي عنصر موجود في حالته القياسية يساوي صفرًا.

إن التغير في المحتوى الحراري القياسي للتكوين يختلف باختلاف الحالة الفيزيائية للمادة الناتجة كما يوضحه الشكل الآتي:



التغير في المحتوى الحراري القياسي للاحتراق، Standard enthalpy change of combustion ($\Delta H^{\ominus}_c$) كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق مول واحد من مادة ما بوجود فائض من الأكسجين في الظروف القياسية.

ويُمثل التغير في المحتوى الحراري القياسي لتفاعل الاحتراق بالرمز $\Delta H^{\ominus}_c$، وتكون التغيرات في المحتوى الحراري لتفاعلات الاحتراق طاردة للحرارة دائمًا. ويمكن أن تكون المواد المحترقة عناصر أو مركبات. مثلًا

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta H^{\ominus}_c [S(s)] = -296.8 \text{ kJ/mol}$$

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l) \qquad \Delta H^{\ominus}_c [C_3H_8(g)] = -2219 \text{ kJ/mol}$$

لاحظ أن المعادلة الأولى يمكن اعتبارها إما تغيرًا في المحتوى الحراري القياسي لاحتراق الكبريت، أو تغيرًا في المحتوى الحراري القياسي لتكوين ثنائي أكسيد الكبريت.

التغير في المحتوى الحراري القياسي للتعادل، Standard enthalpy change of neutalisation ($\Delta H^{\ominus}_{neut}$) كمية الحرارة المنطلقة عند إنتاج مول واحد من الماء من تفاعل حمض مع مادة قاعدية في الظروف القياسية.

مثلًا:

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l) \qquad \Delta H^{\ominus}_{neut} = -57.1 \text{ kJ/mol}$$

وتكتب المعادلة الأيونية النهائية (الصافية) لأي تفاعل حمض - قاعدة على النحو الآتي:

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^{\ominus}_{neut} = -57.1 \text{ kJ/mol}$$

حيث إن الأيونات الأخرى الموجودة في المحلول (Cl^- وNa^+) تُعدّ أيونات متفرّجة لا تشارك في التفاعل.

مصطلحات علمية

التغير في المحتوى الحراري القياسي للتفاعل، Standard enthalpy change of reaction ($\Delta H^{\ominus}_{rxn}$): هو التغير في المحتوى الحراري عندما تتفاعل كميات المواد المتفاعلة وفقًا للتناسب الكيميائي الموضح في المعادلة الكيميائية لتكوين المواد الناتجة في الظروف القياسية.

التغير في المحتوى الحراري القياسي للتكوين، Standard enthalpy change of formation ($\Delta H^{\ominus}_{f}$): هو التغير في المحتوى الحراري عندما يتكوّن مول واحد من مركب من عناصره الأولية في الظروف القياسية.

التغير في المحتوى الحراري القياسي للاحتراق، Standard enthalpy change of combustion ($\Delta H^{\ominus}_{c}$): كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق مول واحد من مادة ما في الظروف القياسية.

التغير في المحتوى الحراري القياسي للتعادل، Standard enthalpy change of neutalisation ($\Delta H^{\ominus}_{neut}$): كمية الحرارة المنطلقة عند إنتاج مول واحد من الماء من تفاعل حمض مع مادة قلوية في الظروف القياسية.

سؤال

(٣) حدد لكل من التفاعلات الآتية الرمز الذي يمثله، $\Delta H^{\ominus}_{rxn}$ أو $\Delta H^{\ominus}_{f}$ أو $\Delta H^{\ominus}_{c}$ أو $\Delta H^{\ominus}_{neut}$ (يمكن أن يمثل التفاعل بأكثر من رمز):

أ. $MgCO_3(s) \longrightarrow MgO(s) + CO_2(g)$

ب. $C(graphite) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$

ج. $HCl(g) + NH_3(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$

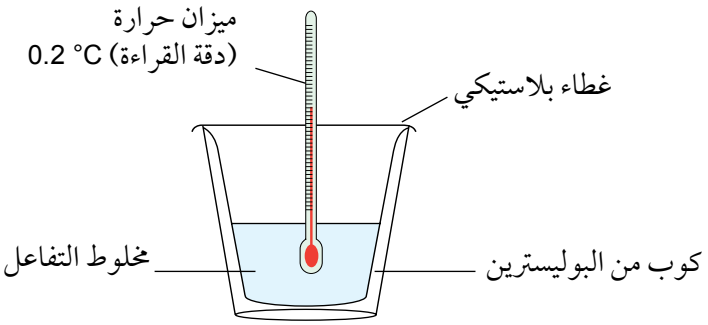
د. $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$

هـ. $KOH(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow K_2SO_4(aq) + H_2O(l)$

٣-٧ قياس التغيرات في المحتوى الحراري

يمكن قياس التغير في المحتوى الحراري لبعض التفاعلات باستخدام تقنيات مختلفة. منها تقنية تسمى المسعرية calorimetry. ويسمى الجهاز المستخدم فيها المسعر calorimeter. وهناك أنواع مختلفة من المسعرات تختلف بحسب استخداماتها، ومنها المسعر البسيط الذي يتكون من كوب من البولستيرين مع غطاء، توضع فيه المواد المتفاعلة (الشكل ٧-٣).

عند إجراء تجارب في المسعرات، نستخدم كميات معلومة من المواد المتفاعلة، وحجومًا محددة من المواد السائلة. ونقيس التغير في درجة حرارة المادة السائلة الموجودة داخل المسعر أثناء حدوث التفاعل. وينبغي أن يكون ميزان الحرارة دقيقًا ويقرأ حتى 0.1 °C أو 0.2.



الشكل ٧-٣ مسعر بسيط.

مصطلحات علمية

السعة الحرارية النوعية، Specific heat capacity (c): هي كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة 1 g من مادة ما بمقدار 1 °C.

وتعتمد حسابات المسعرية على مبدأ حساب الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد من مادة ما بمقدار 1 °C وتسمى **السعة الحرارية النوعية، Specific heat capacity**. وتكون السعة الحرارية النوعية للماء تساوي 4.18 J/g.°C.

ويُعبّر عن الطاقة المتبادلة في شكل حرارة، بين التفاعل ومحيطه، بالمعادلة الرياضية الآتية:

$$q = mc\Delta T$$

حيث إن:

q: كمية الحرارة المتبادلة، وتقاس بوحدة J أو kJ

m: كتلة الماء أو كتلة المحلول وتقاس بوحدة الـ g أو kg

c: السعة الحرارية النوعية لمادة ما، وتقاس بوحدة J/g.°C أو kJ/kg.°C

ΔT: التغير في درجة الحرارة، ويقاس بوحدة °C أو K.

وبما أن كثافة الماء تساوي 1 g/mL فإن كل 1 mL من الماء له كتلة مقدارها 1 g، ويمكن تعويض قيمة حجم الماء بوحدة (mL) بدل قيمة كتلته بوحدة (g) في المعادلة. ويُفترض أن المحاليل المائية للأحماض والمواد القلوية والأملاح تتكوّن بشكل أساسي من الماء. لذا، عندما نتعامل مع المحاليل المائية نفترض ما يلي:

- يمتلك كل 1 mL من المحلول كتلة مقدارها 1 g.
- يمتلك المحلول السعة الحرارية النوعية نفسها للماء.

يعبر عن كمية الحرارة المتبادلة لكمية من المواد المتفاعلة الموجودة في المسعر بالمعادلة الآتية:

$$q = mc\Delta T$$

وعند ضغط ثابت يمكن التوسع في ذلك للحصول على قيمة التغير في المحتوى الحراري ΔH لمول واحد من مادة متفاعلة أو ناتجة محدّدة. فتصبح المعادلة الرياضية على النحو الآتي:

$$\Delta H = \frac{-mc\Delta T}{n}$$ حيث تمثل n عدد المولات

ملاحظة: يُعطى الارتفاع في درجة الحرارة إشارة موجبة، لهذا، تكون قيمة ΔH سالبة للتفاعل الطارد للحرارة. ويعطى الانخفاض في درجة الحرارة إشارة سالبة، لهذا تكون قيمة ΔH موجبة للتفاعل الماص للحرارة.

مهمّ

تحسب الطاقة في تجارب المسعرية بالمعادلة الآتية:

$$q = mc\Delta T$$

عند قسمة هذه المعادلة ب n، عدد مولات مادة متفاعلة أو ناتجة محددة، تصبح المعادلة الرياضية التي نستخدمها على النحو الآتي:

$$\Delta H = \frac{-mc\Delta T}{n}$$

مثال

١. تمت إضافة 20.0 mL من محلول نترات الماغنيسيوم ($Mg(NO_3)_2$) المائي تركيزه 1.0 mol/L إلى 20.0 mL من محلول كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) المائي تركيزه 1.0 mol/L في كأس زجاجية.
وكان متوسط درجة حرارة المحلولين قبل خلطهما 18.9°C. وبعد خلط المحلولين وصلت أقصى درجة حرارة إلى 23.2°C.
السعة الحرارية النوعية للمحلول المائي = 4.18 J/g. °C
معادلة التفاعل الكيميائي هي:

$$Mg(NO_3)_2(aq) + Na_2CO_3(aq) \longrightarrow MgCO_3(s) + 2NaNO_3(aq)$$

احسب التغير في المحتوى الحراري لتفاعل مول واحد من نترات الماغنيسيوم.

الحلّ لحل هذه المسألة يمكن استخدام المعادلة الآتية:

$$\Delta H = \frac{-mc\Delta T}{n}$$

الخطوة ١: احسب الكتلة الكلية (m) للمحلول.
تم استخدام 20.0 mL من كل محلول وبالتالي فإن الحجم الكلي للمحلول =
$2 \times 20.0 = 40.0$ mL
بما أن المحلول الناتج يتكون بشكل أساسي من الماء، يمكن اعتبار أن الكتلة تساوي 40.0 g إذ إن كتلة كل 1 mL من الماء تساوي 1 g.

الخطوة ٢: احسب التغير في درجة الحرارة (ΔT) للتفاعل.
درجة حرارة كلا المحلولين قبل خلطهما هي 18.9°C، لذا يمكن استخدام معدل درجة حرارة ابتدائية يساوي 18.9°C.
بعد خلط المحلولين بلغت درجة الحرارة القصوى 23.2°C.
وبالتالي فإن التغير في درجة الحرارة هو:

$$\Delta T = T_2 - T_1$$
$$\Delta T = 23.2 - 18.9 = \mathbf{4.3^\circ C}$$

الخطوة ٣: لاحظ أيضًا إن الحجم والتركيز للمحلولين متساوٍ، وبالتالي عدد مولاتهما متساو أيضًا، ولذلك نختار أحدهما.
احسب عدد مولات نترات الماغنيسيوم (n)
عدد المولات = التركيز (mol/L) × الحجم (L)

$$1.0 \times \frac{20}{1000} = 0.02 \text{ mol}$$

لاحظ أن حجم نترات الماغنيسيوم هو الذي يجب أن يستخدم هنا وليس الحجم الكلي للمحلول الذي حصلنا عليه بعد الخلط. وكذلك يجب تحويل الحجم المستخدم من mL إلى L.

الخطوة ٤: عوّض القيم في المعادلة $\Delta H = \frac{-mc\Delta T}{n}$ لحساب التغير في المحتوى الحراري.

$$\Delta H = \frac{-(40.0 \times 4.18 \times 4.3)}{0.02} = -35948 \text{ J/mol}$$
$$= -35.9 \text{ kJ/mol}$$

أسئلة

٤ **أ.** احسب مقدار الطاقة الحرارية التي يمتصها الماء بحجم يساوي 75 mL عند تسخينه من 23 °C إلى 54 °C.

ب. عند إذابة 8 g من كلوريد الصوديوم في 40 mL من الماء، تنخفض درجة حرارة المحلول من 22 °C إلى 20.5 °C. احسب الطاقة الممتصة عند ذوبان كلوريد الصوديوم.

ج. أضاف أحد الطلبة 50 mL من هيدروكسيد الصوديوم إلى 50 mL من حمض الهيدروكلوريك. وكانت درجة حرارة كل من المحلولَين تساوي 18 °C عند بدء التفاعل وعندما خُلط المحلولان معًا ارتفعت درجة الحرارة إلى 33 °C. ما مقدار الطاقة المنطلقة في هذا التفاعل؟

٥ لماذا لا يُعدّ التغير في المحتوى الحراري لتعادل مول واحد من حمض الكبريتيك (H_2SO_4)، تغيرًا في المحتوى الحراري القياسي للتعادل بوحدة kJ/mol؟ اشرح إجابتك.

٦ أضاف أحد الطلبة 10 g من هيدروكسيد الصوديوم إلى 40 mL من الماء لتحضير محلول مركز. ذابت كمية هيدروكسيد الصوديوم تمامًا، ثم قاس الطالب التغير في درجة الحرارة، واقترح أن هذه النتائج ستعطي قيمة دقيقة للتغير في المحتوى الحراري القياسي لهذه العملية. أعطِ مبرّرَين توضح من خلالهما أن اقتراح الطالب غير صحيح.

٧ حسب أحد الطلبة التغير في المحتوى الحراري القياسي لاحتراق الإيثانول، $[C_2H_5OH]$ $\Delta H_c^{\ominus}$ باستخدام المسعر الحراري فوجد أنها تساوي 870- kJ/mol، في حين أن بيانات الكتب المرجعية تعطي 1367- kJ/mol. اشرح سبب وجود اختلاف بين هاتَين القيمتَين.

٤-٧ قانون هسّ

حفظ الطاقة

درست سابقًا قانون حفظ الطاقة والذي ينص على أن «الطاقة لا تفنى ولا تُستحدث». ويسمى هذا بالقانون الأول للديناميكا الحرارية.

ويطبق هذا القانون على التفاعلات الكيميائية أيضًا، حيث يجب أن تبقى الطاقة الكلية للمواد الكيميائية في التفاعل (المتفاعلة والناتجة) ومحيطها ثابتة. ففي العام 1840م، طبق العالم جيرمان هسّ Germain Hess قانون حفظ الطاقة على التغيرات في المحتوى الحراري.

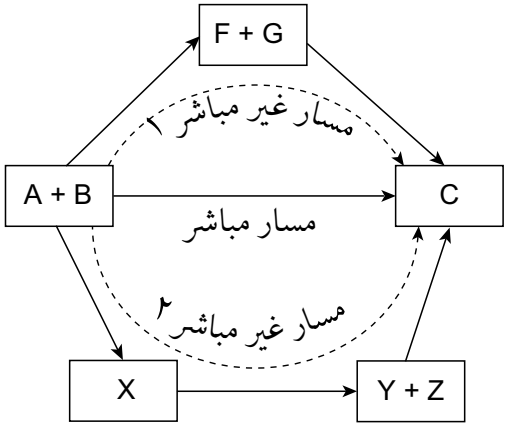
ينص **قانون هسّ Hess's law** على أن التغيُّر الكلّي في المُحتوى الحراري لأي تفاعل كيميائي تحت ضغط ثابت يساوي كمية ثابتة سواء تم التفاعل في خطوة واحدة أو أكثر.

مصطلحات علمية

قانون هسّ Hess's law: التغيُّر الكلّي في المُحتوى الحراري لأي تفاعل كيميائي تحت ضغط ثابت يساوي كمية ثابتة سواء تم التفاعل في خطوة واحدة أو أكثر.

حلقات المحتوى الحراري (حلقات الطاقة)

يمكن توضيح قانون هسّ عن طريق رسم حلقات المحتوى الحراري، والتي تسمى في الغالب حلقات الطاقة أو حلقات هسّ Hess cycles. ففي الشكل (٧-٤)، تندمج المادتان المتفاعلتان A وB معًا بشكل مباشر لتكوين المادة الناتجة C. وهذا هو المسار المباشر.



الشكل ٧-٤ التغير في المحتوى الحراري يكون هو نفسه بغض النظر عن مسار التفاعل.

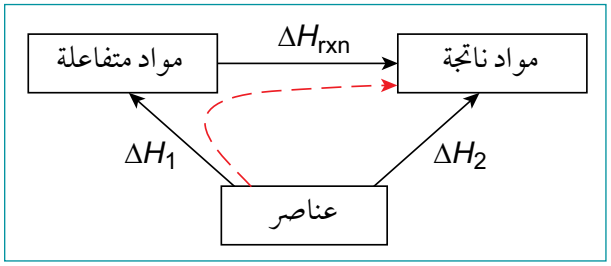
ويوضح الشكل (٧-٤)، أيضًا مسارَين آخرَين غير مباشرَين. ففي أحد هذَين المسارَين لتغيير A + B إلى C، يتم تحويل A + B إلى مادتَين مختلفتَين F + G (مادتان وسيطتان)، تندمجان معًا بعد ذلك لتكوين المادة الناتجة C. وفي المسار الآخر لتغيير A + B إلى C، يتم تحويل A + B إلى مادة مختلفة X (مادة وسيطة أولى)، والتي تتحول بدورها إلى مادتين مختلفتين Y + Z (مادتان وسيطتان أيضًا)، تندمجان معًا بعد ذلك لتكوين المادة الناتجة C.

ينصّ قانون هسّ على أن التغير في المحتوى الحراري للتفاعل الذي يتم وفق المسار المباشر يكون هو نفسه للمسار غير المباشر، وذلك بغض النظر عن عدد المراحل في المسار غير المباشر.

ويمكن أيضًا استخدام قانون هسّ لحساب التغيرات في المحتوى الحراري للتفاعلات التي لا يمكن إيجادها (قياسها) بوساطة تجارب المسعرية. فعلى سبيل المثال، لا يمكن إيجاد التغير في المحتوى الحراري لتكوين البروبان عن طريق إجراء تجربة مباشرة، لأن الهيدروجين لا يتفاعل مع الكربون في الظروف القياسية.

حساب التغير في المحتوى الحراري لتفاعل ما باستخدام التغيرات في المحتوى الحراري للتكوين

يمكن حساب التغير في المحتوى الحراري لتفاعل ما عن طريق استخدام حلقة المحتوى الحراري (حلقة الطاقة أو حلقة هس) الموضحة في الشكل (٧-٥).



الشكل ٧-٥ حلقة هس لحساب التغير في المحتوى الحراري.

إذ نستخدم التغيرات في المحتوى الحراري لتكوين المواد المتفاعلة والناتجة لحساب التغير في المحتوى الحراري للتفاعل. ثم ندوّن ملاحظة حول اتجاه الأسهم لإيجاد مسار يتكوّن من مرحلة واحدة (مسار مباشر) ومسار يتكوّن من مرحلتَين (مسار غير مباشر). وعندما نستخدم قانون هسّ سنلاحظ أن:

$$\underset{\text{مسار مباشر}}{\Delta H_2} = \underset{\text{مسار غير مباشر}}{\Delta H_1 + \Delta H_{rxn}}$$

أي أن: $\Delta H_{rxn} = \Delta H_2 - \Delta H_1$

ولحساب التغير في المحتوى الحراري لتفاعل ما باستخدام هذا النوع من حلقات المحتوى الحراري، نتبع الخطوات الآتية:

- نكتب المعادلة الموزونة في أعلى الحلقة.
- نرسم الحلقة بحيث تكون العناصر (المكوّنة للمواد المتفاعلة والناتجة) في الأسفل.
- نرسم الأسهم جميعها، ونتأكد من أنها مرسومة في الاتجاهات الصحيحة.
- نطبّق قانون هسّ، آخذين في الحسبان عدد مولات كل مادة متفاعلة وكل مادة ناتجة.

مهمّ

عند استخدام حلقة هس لحساب التغير في المحتوى الحراري للتفاعل، تذكّر ما يلي:

١. أن قيمة التغير في المحتوى الحراري لتكوين العناصر في حالتها الفيزيائية الطبيعية في الظروف القياسية تساوي صفرًا.

٢. يجب عليك أن تأخذ في الحسبان عدد مولات المواد المتفاعلة والناتجة في كل جزء من أجزاء حلقة الطاقة.

٣. عند ضرب أو قسمة المعادلة في أي معامل يتم ضرب أو قسمة قيمة التغير في المحتوى الحراري في المعامل نفسه.

٤. عند عكس اتجاه المعادلة يتم عكس إشارة قيمة التغير في المحتوى الحراري.

٥. تذكّر عند إنشاء أو رسم حلقات المحتوى الحراري (حلقات الطاقة) لحساب ΔH_f أو ΔH_c أو ΔH_{neut} يوضع التفاعل المطلوب أعلى مثلث حلقة الطاقة.

مثال

٢. ارسم حلقة الطاقة (حلقة هس) للتفاعل الذي يتم وفق المعادلة الآتية:

$$6CO_2(g) + 6H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g)$$

حيث إن التغير في المحتوى الحراري للتفاعل هو ΔH_{rxn}.

الحلّ:

الخطوة ١: اكتب المعادلة الكيميائية مضيفًا إليها رمز التغير في المحتوى الحراري ΔH_{rxn} فوق السهم:

$$6CO_2(g) + 6H_2O(l) \xrightarrow{\Delta H_{rxn}} C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g)$$

الخطوة ٢: اكتب العناصر المكوّنة للمواد المتفاعلة (والناتجة) تحت المعادلة باستخدام الصيغة الكيميائية والحالة الفيزيائية لكل منها في الظروف القياسية.

العناصر هي الكربون والأكسجين والهيدروجين التي ستكتب كالآتي: C(s) و $O_2(g)$ و $H_2(g)$.

بما أن الكربون يوجد بعدة أشكال في الحالة الصلبة (على سبيل المثال الماس والجرافيت)، نستبدل رمز الحالة الفيزيائية (s) بـ (الجرافيت) لأنه الشكل الأكثر استقرارًا للكربون.

بعد ذلك، زن العناصر لتطابق أعداد الذرات في المواد المتفاعلة (أو المواد الناتجة)؛ يوجد هنالك 6 ذرات كربون و 18 ذرة أكسجين و 12 ذرة هيدروجين.

$$6CO_2(g) + 6H_2O(l) \xrightarrow{\Delta H_{rxn}} C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g)$$

$$6C(graphite) + 9O_2(g) + 6H_2(g)$$

الخطوة ٣: ارسم سهمًا من العناصر نحو المواد المتفاعلة ومن العناصر نحو المواد الناتجة لإكمال حلقة الطاقة. أضف رموز التغيرات في المحتوى الحراري بجانب كل سهم.

$$6CO_2(g) + 6H_2O(l) \xrightarrow{\Delta H_{rxn}} C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g)$$

$$\Delta H_1 \quad \Delta H_2$$

$$6C(graphite) + 9O_2(g) + 6H_2(g)$$

(لاحظ في هذه الحالة أن ΔH_1 استخدمت لـ (العناصر ⟵ المواد المتفاعلة) و ΔH_2 استخدمت لـ (العناصر ⟵ المواد الناتجة)، لكن في حال توافر رموز التغيرات في المحتوى الحراري القياسي أو قيمها يجب استخدامها بدلًا من هذين الرمزين).

مثال

٣. احسب التغير في المحتوى الحراري القياسي $\Delta H^{\ominus}_{rxn}$ باستخدام حلقة طاقة للتفاعل الذي يتم وفق المعادلة الآتية:

$$Fe_2O_3(s) + 3Mg(s) \longrightarrow 2Fe(s) + 3MgO(s)$$

قيم التغيرات في المحتوى الحراري للتكوين ذات الصلة هي:

$$\Delta H^{\ominus}_f[Fe_2O_3(s)] = -824\ kJ/mol$$

$$\Delta H^{\ominus}_f[MgO(s)] = -602\ kJ/mol$$

الحلّ:

الخطوة ١: ابدأ برسم حلقة طاقة.

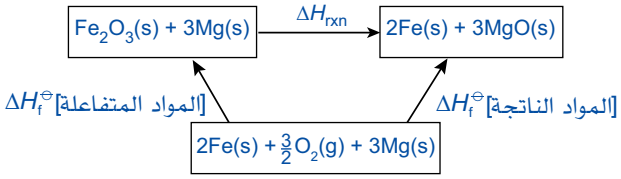
- اكتب المعادلة الكيميائية للتفاعل مع كتابة الرمز ΔH_{rxn} فوق السهم.
- اكتب العناصر المكوّنة للمواد المتفاعلة (والناتجة) تحت المعادلة باستخدام الصيغة الكيميائية والحالة الفيزيائية لكل منها في الظروف القياسية.
- زن العناصر وهي: ذرتا حديد و ثلاث ذرات أكسيجين وثلاث ذرات ماغنيسيوم.

$$Fe_2O_3(s) + 3Mg(s) \xrightarrow{\Delta H_{rxn}} 2Fe(s) + 3MgO(s)$$

$$2Fe(s) + \tfrac{3}{2}O_2(g) + 3Mg(s)$$

الخطوة ٢: ارسم سهمًا من العناصر نحو المواد المتفاعلة ومن العناصر نحو المواد الناتجة لإكمال حلقة الطاقة. أضف رموز التغيرات في المحتوى الحراري بجانب كل سهم.

تابع



الخطوة ٣: حدد قيمة $\Delta H_f^\ominus$ [المواد المتفاعلة]. توضح حلقة الطاقة أن $\Delta H_f^\ominus$ [المواد المتفاعلة] هي التغير في المحتوى الحراري لتكوين المواد المتفاعلة، Fe_2O_3 و Mg.

توضح البيانات أن

$\Delta H_f^\ominus[Fe_2O_3(s)] = -824$ kJ/mol وبما أن الماغنيسيوم هو عنصر في حالته الفيزيائية الطبيعية، لذلك تكون: $\Delta H_f^\ominus[Mg(s)] = 0$.

وبالتالي:

$\Delta H_f^\ominus$ [المواد المتفاعلة] $= -824 + 0 = -824$ kJ/mol.

الخطوة ٤: حدد قيمة $\Delta H_f^\ominus$ [المواد الناتجة].

توضح حلقة الطاقة أن $\Delta H_f^\ominus$ [المواد الناتجة] هي التغير في المحتوى الحراري لتكوين المواد الناتجة، Fe و MgO.

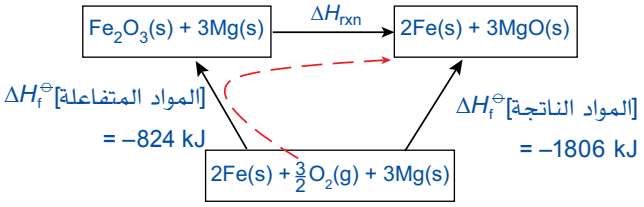
وبما أن الحديد هو عنصر في حالته الفيزيائية الطبيعية، لذلك تكون: $\Delta H_f^\ominus[Fe(s)] = 0$.

توضح البيانات أن $\Delta H_f^\ominus[MgO(s)] = -602$ kJ/mol، لكن بما أن هنالك 3 مولات من MgO في المعادلة

$\Delta H_f^\ominus$ [المواد الناتجة] $= 3 \times \Delta H_f^\ominus[MgO(s)] = 3 \times -602$

$= -1806$ kJ

الخطوة ٥: أدخل هذه القيم في حلقة الطاقة وارسم منحنى لتوضيح المسار غير المباشر من العناصر نحو المواد الناتجة.



الخطوة ٦: اكتب معادلة للمسار غير المباشر ورتب البيانات لحساب ΔH_{rxn}.

$\Delta H_{rxn}^\ominus + \Delta H_f^\ominus$ [المواد المتفاعلة] $= \Delta H_f^\ominus$ [المواد الناتجة]

$-824 + \Delta H_{rxn}^\ominus = -1806$

$\Delta H_{rxn}^\ominus = -1806 - (-824) = -982$ kJ

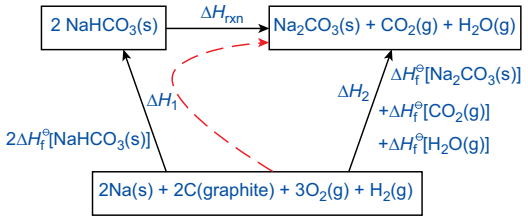
مثال

٤. احسب التغير في المحتوى الحراري القياسي للتفاعل الآتي:

$$2NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

قيم التغيرات في المحتوى الحراري القياسي للتكوين ذات الصلة هي:

المادة	$\Delta H_f^\ominus$ (kJ/mol)
$NaHCO_3(s)$	−950.8
$Na_2CO_3(s)$	−1130.7
$CO_2(g)$	−393.5
$H_2O(g)$	−241.8



الشكل ٧-٦ حلقة هس لتفكك كربونات الصوديوم الهيدروجينية.

الحلّ:

الخطوة ١: طبّق قانون هسّ.

$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_{rxn}$

$\Delta H_f^\ominus [Na_2CO_3(s)] + \Delta H_f^\ominus [CO_2(g)] + \Delta H_f^\ominus [H_2O(g)] = 2\Delta H_f^\ominus [NaHCO_3(s)] + \Delta H_{rxn}^\ominus$

الخطوة ٢: عوض بقيم ΔH، مع مراعاة إجراء عملية الضرب في عدد المولات الصحيح.

$(-1130.7) + (-393.5) + (-241.8) = 2(-950.8) + \Delta H_{rxn}^\ominus$

$-1766 = -1901.6 + \Delta H_{rxn}$

$\Delta H_{rxr}^\ominus = (-1766) - (-1901.6)$

$\Delta H_{rxr}^\ominus = +135.6$ kJ

ملاحظة:

- تمّ ضرب قيمة $\Delta H_f^\ominus[NaHCO_3(s)]$ في 2؛ لوجود مولَين من $NaHCO_3$ في المعادلة.
- تمّ جمع قيم كل من $\Delta H_f^\ominus[Na_2CO_3(s)]$ و$\Delta H_f^\ominus[CO_2(g)]$ و$\Delta H_f^\ominus[H_2O(g)]$ معًا للحصول على قيمة ΔH_2، مع الأخذ في الاعتبار أن بعض القيم من المحتمل أن تكون موجبة وبعضها الآخر تكون سالبة.

مع أن الأمثلة تفترض استخدام قانون هس، إلّا أن هنالك طرائق أخرى لحساب التغير في المحتوى الحراري القياسي للتفاعل $\Delta H^{\ominus}$. ستلاحظ في المثالين السابقين أن هنالك معادلة رياضية يمكن استنتاجها من حلقات الطاقة التي تم إنشاؤها. فعندما تُستخدم التغيرات في المحتوى الحراري للتكوين لحساب التغير في المحتوى الحراري للتفاعل، يمكن استخدام المعادلة الرياضية العامة الآتية:

$$\Delta H^{\ominus}_{rxn} = \sum n \Delta H^{\ominus}_{f\,[\text{المواد الناتجة}]} - \sum n \Delta H^{\ominus}_{f\,[\text{المواد المتفاعلة}]}$$

$\sum$ = تمثل عملية جمع التغيرات في المحتوى الحراري للمواد الناتجة أو المتفاعلة

فعلى سبيل المثال: $\sum \Delta H^{\ominus}_{f\,[\text{المواد الناتجة}]}$، تعني مجموع التغيرات في المحتوى الحراري لتكوين المواد الناتجة جميعها. فقيمة التغير في المحتوى الحراري للتفاعل الآتي:

$$S_2Cl_2(l) + Cl_2(g) \longrightarrow 2SCl_2(g)$$

حيث إن:

$\Delta H^{\ominus}_f[S_2Cl_2(l)] = -59.4$ kJ/ mol

$\Delta H^{\ominus}_f[SCl_2(g)] = -19.7$ kJ/ mol

$\Delta H^{\ominus}_{rxn} = 2\Delta H^{\ominus}_f[SCl_2(g)] - \Delta H^{\ominus}_f[S_2Cl_2(l)]$

$\Delta H^{\ominus}_f[Cl_2(g)] = 0$

بعد تعويض هذه القيم في المعادلة نحصل على:

$\Delta H^{\ominus}_{rxn} = (2 \times -19.7) - (-59.4 + 0) = +20.0$ kJ

سؤال

(٨) باستخدام معادلة التفاعل الآتي و قيم $\Delta H^{\ominus}_f$ أدناه:

$$2Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow 2Fe(s) + Al_2O_3(s)$$

$\Delta H^{\ominus}_f\ [Fe_2O_3(s)] = -824.2$ kJ/mol

$\Delta H^{\ominus}_f\ [Al_2O_3(s)] = -1675.7$ kJ/mol

أ. ارسم حلقة التغير في المحتوى الحراري للتفاعل.

ب. احسب قيمة $\Delta H^{\ominus}_{rxn}$ للتفاعل.

حساب التغير في المحتوى الحراري للتكوين باستخدام التغيرات في المحتوى الحراري للاحتراق

يمكن حساب التغير في المحتوى الحراري لتكوين كثير من المركبات عن طريق استخدام نوع آخر من حلقات المحتوى الحراري (حلقات الطاقة) كما هو موضّح في الشكل (٧-٧)، وعند استخدام قانون هسّ نلاحظ أن:

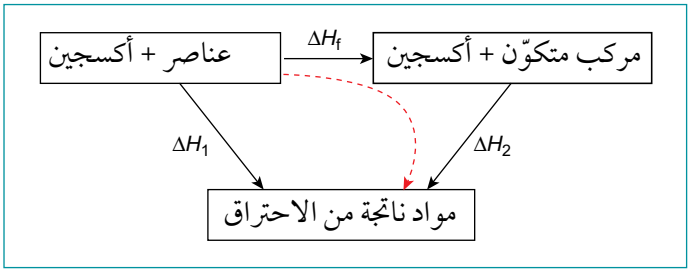
$$\underset{\text{مسار مباشر}}{\Delta H_1} = \underset{\text{مسار غير مباشر}}{\Delta H_f + \Delta H_2}$$

أي أن: $\Delta H_f = \Delta H_1 - \Delta H_2$

ولحساب التغير في المحتوى الحراري للتكوين باستخدام نوع الحلقة هذا، نتبع الخطوات الآتية:

- اكتب معادلة التغير في المحتوى الحراري للتكوين في الأعلى؛ وأضف الأكسجين إلى كلا طرفَي المعادلة لوزن تفاعلات الاحتراق.

- ارسم الحلقة بحيث تكون المواد الناتجة من الاحتراق في الأسفل.
- ارسم الأسهم جميعها، وتأكد من أنها مرسومة في الاتجاهات الصحيحة (المباشرة وغير المباشرة).
- طبّق قانون هسّ، آخذًا في الحسبان عدد مولات كل مادة متفاعلة وناتجة.



الشكل ٧-٧ حلقة محتوى حراري لحساب التغير في المحتوى الحراري للتكوين.

مثال

٥. يتم تفاعل تكوين البنتان (C_5H_{12}) وفق المعادلة الكيميائية الآتية:

$$5C(graphite) + 6H_2(g) \longrightarrow C_5H_{12}(l)$$

حيث إن رمز التغير في المحتوى الحراري للتفاعل هو $\Delta H_f^{\ominus}[C_5H_{12}(l)]$

ارسم حلقة طاقة (حلقة هس) للتفاعل باستخدام التغيرات في المحتوى الحراري القياسي للاحتراق الآتية:

$C(graphite) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$; $\Delta H_c^{\ominus}[C(graphite)]$

$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$; $\Delta H_c^{\ominus}[H_2(g)]$

$C_5H_{12}(g) + 8O_2(g) \longrightarrow 5CO_2(g) + 6H_2O(l)$; $\Delta H_c^{\ominus}[C_5H_{12}(l)]$

الحلّ:

الخطوة ١: اكتب المعادلة الكيميائية للتفاعل مضيفًا رمز التغير في المحتوى الحراري $\Delta H_f^{\ominus}[C_5H_{12}(l)]$ فوق السهم:

$$5C(graphite) + 6H_2(g) \xrightarrow{\Delta H_f^{\ominus}[C_5H_{12}(l)]} C_5H_{12}(l)$$

الخطوة ٢: اكتب المواد الناتجة من احتراق المواد المتفاعلة/الناتجة تحت المعادلة باستخدام الصيغ الكيميائية والحالة الفيزيائية لكل منها في الظروف القياسية.

للجرافيت C(graphite) سيكون $CO_2(g)$ ولـ $H_2(g)$ سيكون $H_2O(l)$.

لاحظ أن $CO_2(g)$ و $H_2O(l)$ هما أيضًا المواد الناتجة من احتراق $C_5H_{12}(l)$.

$$5C(graphite) + 6H_2(g) \xrightarrow{\Delta H_f^{\ominus}[C_5H_{12}(l)]} C_5H_{12}(l)$$

$$CO_2(g) + H_2O(l)$$

الخطوة ٣: زن $CO_2(g)$ و $H_2O(l)$ لتطابق أعداد الذرات في المواد المتفاعلة والناتجة؛ حيث يتم إنتاج 5 جزيئات من ثاني أكسيد الكربون و 6 جزيئات ماء.

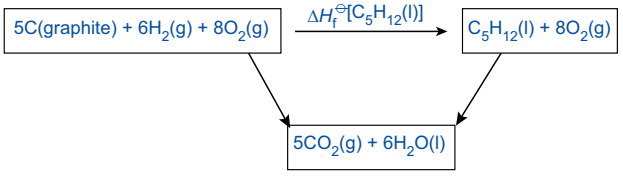
(لاحظ أن هذا موضح في معادلة التغير في المحتوى الحراري القياسي لاحتراق البنتان أعلاه.)

$$5C(graphite) + 6H_2(g) \xrightarrow{\Delta H_f^{\ominus}[C_5H_{12}(l)]} C_5H_{12}(l)$$

$$5CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

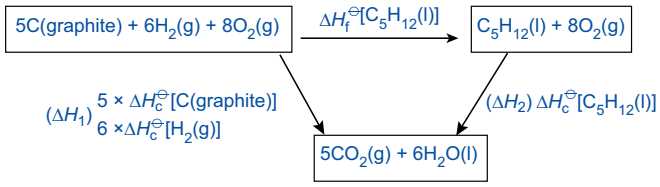
الخطوة ٤: ارسم سهمًا من العناصر نحو $CO_2(g)$ و$H_2O(l)$. كرر هذا للبنتان. يجب إضافة جزيئات الأكسجين إلى طرفي المعادلة لوزن كل طرف من حلقة الطاقة. في هذه المسألة ثمّة حاجة إلى $8O_2(g)$ لكل طرف من المعادلة.

(لاحظ مجددًا أن هذا موضح في معادلة التغير في المحتوى الحراري القياسي لاحتراق البنتان أعلاه.)



تابع

الخطوة ٥: أكمل حلقة الطاقة عبر إضافة رموز التغير في المحتوى الحراري القياسي للاحتراق إلى جانب كل سهم.



ملاحظة: لحلقة الطاقة هذه:

$$\Delta H_1 = \Delta H_f^{\ominus} + \Delta H_2$$

بتعويض الرموز $\Delta H_c^{\ominus}$ المعطاة نحصل على المعادلة الآتية:

$$5\,\Delta H_c^{\ominus}[\text{C(graphite)}] + 6\,\Delta H_c^{\ominus}[H_2(g)] = \Delta H_f^{\ominus}[C_5H_{12}(l)] + \Delta H_c^{\ominus}[C_5H_{12}(l)]$$

وبإعادة ترتيب المعادلة نحصل على التغير في المحتوى الحراري القياسي لتكوين البنتان:

$$\Delta H_f^{\ominus}[C_5H_{12}(l)] = (5\,\Delta H_c^{\ominus}[\text{C(graphite)}] + 6\,\Delta H_c^{\ominus}[H_2(g)]) - \Delta H_c^{\ominus}[C_5H_{12}(l)]$$

مثال

٦. ارسم حلقة الطاقة للتفاعل واحسب التغير في المحتوى الحراري القياسي لتكوين الإيثان (C_2H_6) باستخدام قيم التغيرات في المحتوى الحراري القياسي للاحتراق الموضحة في المعادلات الآتية:

$$C(\text{graphite}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$
$$\Delta H_c^{\ominus}[\text{C(graphite)}] = -393.5\ \text{kJ/mol}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$$
$$\Delta H_c^{\ominus}[H_2(g)] = -285.8\ \text{kJ/mol}$$

$$C_2H_6(g) + \frac{7}{2}O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$$
$$\Delta H_c^{\ominus}[C_2H_6(g)] = -1559.7\ \text{J/mol}$$

الحلّ:

الخطوة ١: اكتب قيمة التغير في المحتوى الحراري للتكوين في الأعلى، ثم ارسم حلقة الطاقة مع المواد الناتجة من الاحتراق في الأسفل. وتأكّد من أن الأسهم مرسومة في الاتجاهات الصحيحة.

الخطوة ٢: طبّق قانون هسّ.

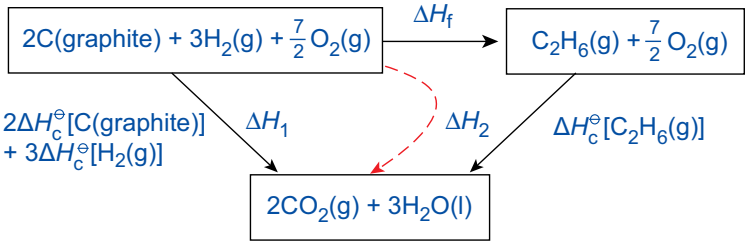
$$\Delta H_1 = \Delta H_f^{\ominus} + \Delta H_2$$

الخطوة ٣: عوض بقيم ΔH، مع مراعاة إجراء عملية الضرب في عدد المولات الصحيح.

$$\Delta H_1 = \Delta H_f^{\ominus} + \Delta H_2$$
$$2(-393.5) + 3(-285.8) = \Delta H_f^{\ominus} + (-1559.7)$$
$$-1644.4 = \Delta H_f^{\ominus} + (-1559.7)$$

الخطوة ٤: أعد ترتيب الأعداد لحساب قيمة $\Delta H_f^{\ominus}$ كما هو موضح أدناه:

$$\Delta H_f^{\ominus} = -1644.4 - (-1559.7) = -84.7\ \text{kJ/mol}$$



أسئلة

(٩) باستخدام قيم التغير في المحتوى الحراري القياسي للاحتراق المدرجة أدناه:

$\Delta H_c^\ominus$ [C(graphite)] = −393.5 kJ/mol

$\Delta H_c^\ominus [H_2(g)]$ = −285.8 kJ/mol

$\Delta H_c^\ominus [C_2H_5OH(l)]$ = −1367.3 kJ/mol

أ. ارسم حلقة المحتوى الحراري لتفاعل تكوين الإيثانول C_2H_5OH.

ب. احسب قيمة التغير في المحتوى الحراري القياسي لتكوين الإيثانول، $\Delta H_f^\ominus [C_2H_5OH(l)]$

(١٠) من المعادلة الكيميائية الآتية:

$3Mg(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow 2Fe(s) + 3MgO(s)$

أيّ المعادلات الرياضية الآتية تعطي القيمة الصحيحة للتغير في المحتوى الحراري لهذا التفاعل؟

أ. $\Delta H_{rxn} = \Delta H_f [Fe_2O_3(s)] - 3\Delta H_f [MgO(s)]$

ب. $\Delta H_{rxn} = \Delta H_f [MgO(s)] - \Delta H_f [Fe_2O_3(s)]$

ج. $\Delta H_{rxn} = 2\Delta H_f [Fe(g)] + 3\Delta H_f [MgO(g)] - 3\Delta H_f [Mg(g)] + \Delta H_f [Fe_2O_3(g)]$

د. $\Delta H_{rxn} = 3\Delta H_f [MgO(s)] - \Delta H_f [Fe_2O_3(s)]$

مهمّ

تذكّر أن كسر الروابط عملية ماصة للحرارة وأن تكوين الروابط عملية طاردة للحرارة.

٧-٥ طاقات الروابط والتغيرات في المحتوى الحراريّ

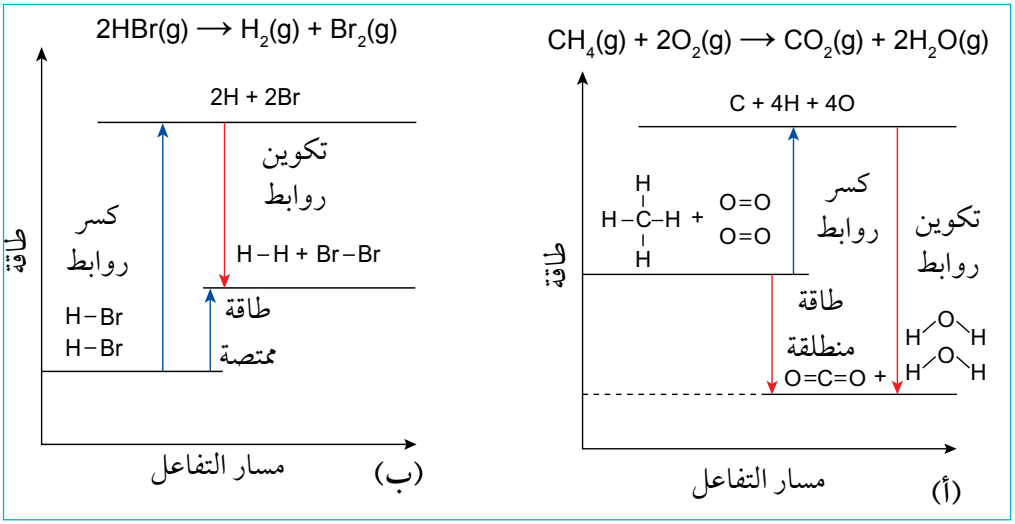
كسر الروابط وتكوينها

تنتج التغيرات في المحتوى الحراري للتفاعلات الكيميائية من كسر الروابط وتكوينها. إذ تحتاج عملية كسر الروابط إلى طاقة. وهذه الطاقة لازمة للتغلب على قوى التجاذب التي تربط الذرات فيما بينها. وتنطلق طاقة عند تكوّن روابط جديدة، الأمر الذي يعني أن كسر الروابط عملية ماصة للحرارة وتكوين الروابط عملية طاردة للحرارة.

لذا ففي أي تفاعل كيميائي:

- عندما تكون الطاقة اللازمة لكسر الروابط أقل من الطاقة المنطلقة عند تكوّن روابط جديدة، سيطلق التفاعل طاقة ويكون طاردًا للحرارة.
- عندما تكون الطاقة اللازمة لكسر الروابط أكبر من الطاقة المنطلقة عند تكوّن روابط جديدة، سيمتص التفاعل طاقة ويكون ماصًا للحرارة.

يمكن رسم مخططات مسار التفاعل لتوضيح هذه التغيرات (الشكل ٧-٨). وفي الواقع، لا يشترط كسر الروابط جميعها الموجودة في مركب ما ليعاد تكوين روابط جديدة أثناء حدوث التفاعل. ففي معظم التفاعلات يتم كسر بعض الروابط فقط في المواد المتفاعلة، ثم يعاد تكوين روابط جديدة ضمن تسلسل محدد.



الشكل ٧-٨ (أ) مخطط مستوى طاقة يُوضح كسر روابط وتكوينها أثناء تفاعل احتراق الميثان (طارد للحرارة). (ب) مخطط مستوى طاقة يُوضح كسر روابط وتكوينها أثناء تفكك بروميد الهيدروجين (ماص للحرارة).

مهمّ

تذكر أنه خلال تفاعل كيميائي:

- إذا كانت الطاقة اللازمة لكسر الروابط أقل من الطاقة المنطلقة عند تكوين الروابط الجديدة، سيطلق التفاعل الطاقة وسيكون طاردًا للحرارة.
- إذا كانت الطاقة اللازمة لكسر الروابط أكبر من الطاقة المنطلقة عند تكوين الروابط الجديدة، سيمتص التفاعل الطاقة وسيكون ماصًا للحرارة.

مصطلحات علمية

طاقة الرابطة Bond energy: هي الطاقة اللازمة لكسر رابطة تساهمية معيّنة موجودة في جزيء ما في حالته الغازية، وتسمى أيضًا طاقة تفكك الرابطة أو المحتوى الحراري للرابطة.

طاقة الرابطة

تسمى كمية الطاقة اللازمة لكسر رابطة تساهمية معيّنة طاقة تفكك الرابطة (dissociation bond energy). ويُطلق عليها أحيانًا **طاقة الرابطة Bond energy**، أو المحتوى الحراري للرابطة (bond enthalpy). تُمثل طاقة الرابطة بالرمز *E*. ويوضع نوع الرابطة بين قوسَين بعد رمز الطاقة.

وهكذا فإن *E*(C—H) تشير إلى طاقة الرابطة لمول واحد من الروابط الأحادية الموجودة بين ذرات الكربون والهيدروجين.

وتشير طاقة الرابطة للروابط الثنائية أو الثلاثية إلى مول واحد من الرابطة الثنائية أو الثلاثية. وفي ما يلي مثالان على معادلتَين تتعلقان بقيم طاقات الروابط:

$Br_2(g) \longrightarrow 2Br(g)$ $\qquad$ $E(Br—Br) = +193\ kJ/mol$

$O{=}O(g) \longrightarrow 2O(g)$ $\qquad$ $E(O{=}O) = +496\ kJ/mol$

وتكون قيم طاقات الروابط موجبة دائمًا (ماصة للحرارة)؛ لأنها تشير إلى روابط يتم كسرها.

عندما تتكوّن روابط جديدة، تكون كمية الطاقة المنطلقة هي نفسها كمية الطاقة الممتصة عندما ينكسر النوع نفسه من الروابط. لذا، تُمثّل طاقة تكوين جزيئات الأكسجين من ذرات الأكسجين على النحو الآتي:

$2O(g) \longrightarrow O_2(g)$ $\qquad$ $E(O{=}O) = -496\ kJ/mol$

متوسط طاقة الرابطة

تتأثر طاقة الرابطة بالذرات الأخرى الموجودة في الجزيء. فعلى سبيل المثال، الرابطة O—H في جزيء الماء تمتلك قيمة طاقة رابطة مختلفة بشكل ضئيل عن قيمة طاقة الرابطة O—H في جزيء الإيثانول حيث تكون الرابطة O—H موجودة في محيط مختلف (بيئة مختلفة different environment). ففي الإيثانول، تكون ذرة الأكسجين مرتبطة بذرة كربون بدلًا من ذرة هيدروجين أخرى كما هو الحال في الماء. وكذلك الروابط المتماثلة الموجودة في جزيئات تحتوي على نوعَين أو أكثر من الذرات، فتمتلك قيم طاقات روابط تكون مختلفة قليلًا أيضًا فيما بينها. فمثلًا يلزم طاقة أكبر لكسر الرابطة O—H الأولى الموجودة في جزيء الماء من تلك اللازمة لكسر الرابطة الثانية (يحتوي جزيء الماء على رابطتي O—H). ولهذه الأسباب، نستخدم متوسط قيم طاقات الروابط التي نحصل عليها من عدد من الروابط من النوع نفسه ولكنها توجد مركبات مختلفة.

مصطلحات علمية

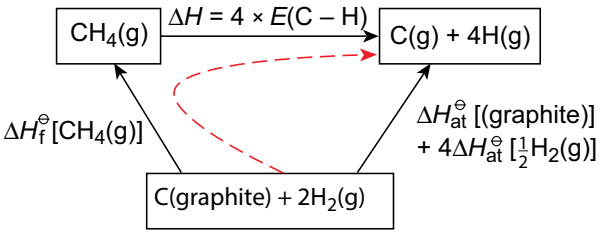
متوسط طاقة الرابطة
Average bond energy: هو متوسط قيم الطاقات اللازمة لكسر رابطة تساهمية معيّنة موجودة في مجموعة متنوعة من الجزيئات في الحالة الغازية.

ولا يمكننا عادة أن نجد قيم طاقات الروابط بشكل مباشر؛ لهذا، يجب استخدام حلقات المحتوى الحراري. فمثلًا لإيجاد **متوسط طاقة الرابطة** **Average bond energy** للرابطة C—H في جزيء الميثان نستخدم التغيرات في المحتوى الحراري لتفكيك الروابط الأمر الذي يؤدي إلى تحرير الذرات (التذرير atomisation)، والتغير في المحتوى الحراري لاحتراق الميثان أو لتكوينه. إن التغير في المحتوى الحراري للتذرير (ΔH_{at}) هو التغير في المحتوى الحراري عندما يتكوّن مول واحد من الذرات في الحالة الغازية من عناصرها في الظروف القياسية. لذا، فإن معادلتي التغير في المحتوى الحراري القياسي لتذرير الكربون والهيدروجين هما:

$$C(graphite) \longrightarrow C(g)$$

$$\frac{1}{2}H_2(g) \longrightarrow H(g)$$

يوضح الشكل (٧–٩) حلقة المحتوى الحراري المستخدمة لحساب متوسط طاقة الرابطة لـ C—H. فباستخدام هذه الحلقة يمكن إيجاد متوسط طاقة الرابطة C—H عن طريق قسمة قيمة ΔH الموجودة في المخطط على 4 (لوجود أربع روابط C—H في جزيء الميثان).



الشكل ٧–٩ حلقة محتوى حراري لإيجاد متوسط طاقة الرابطة لـ C—H.

سؤال

(١١) استخدم المعلومات الموجودة في الشكل (٧–٩) والمعلومات المبيّنة أدناه كي تبرهن أن قيمة متوسط طاقة الرابطة لـ C—H يساوي 415.9 kJ/mol.

$\Delta H_f^{\ominus}[CH_4] = -74.8$ kJ/mol

$\Delta H_{at}^{\ominus}[\frac{1}{2}H_2] = +218$ kJ/mol

$\Delta H_{at}^{\ominus}[C(graphite)] = +716.7$ kJ/mol

حساب التغير في المحتوى الحراري باستخدام طاقات الروابط

يمكن استخدام قيم طاقات الروابط لحساب التغير في المحتوى الحراري لتفاعل لا يمكن قياسه بشكل مباشر. فعلى سبيل المثال، التفاعل الذي يحدث في عملية هابر يتم وفق المعادلة الآتية:

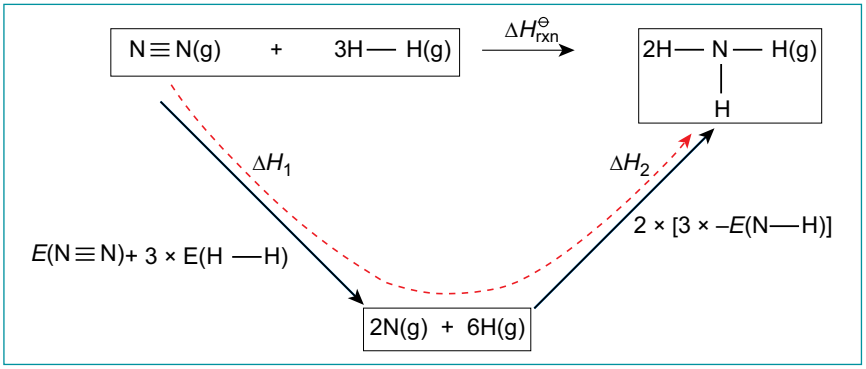
$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

يوضح الشكل (٧–١٠) حلقة المحتوى الحراري لهذا التفاعل. وقيم طاقات الروابط ذات الصلة هي:

$E(N{\equiv}N) = 945$ kJ/mol

$E(H{-}H) = 436$ kJ/mol

$E(N{-}H) = 391$ kJ/mol



الشكل ٧-١٠ حلقة المحتوى الحراري لتحضير الأمونيا.

ويكون من السهل في كثير من الأحيان عرض الحسابات على شكل جدول، كما هو موضح في ما يلي:

الروابط المتكسرة (ΔH_1) (kJ)	الروابط المتكوّنة (ΔH_2) (kJ)
$1 \times E(N\equiv N) = 1 \times 945 = 945$ $3 \times E(H—H) = 3 \times 436 = 1308$	$6 \times E(N—H) = 6 \times 391$
المجموع = +2253	المجموع = –2346

لاحظ في هذه الحسابات أن:

- رابطة ثلاثية واحدة في جزيء النيتروجين قد انكسرت.
- ثلاث روابط أحادية في الهيدروجين قد انكسرت.
- ست روابط N—H أحادية في الأمونيا قد تكوّنت (لأن كل جزيء من جزيئَي الأمونيا يمتلك ثلاث روابط N—H).
- قيم طاقات كسر الروابط موجبة، لأنها ماصة للحرارة، وقيم طاقات تكوين الروابط سالبة، لأنها طاردة للحرارة.

ومن حلقة المحتوى الحراري الموضحة في الشكل (٧-١٠) يتضح أن:

التغير في المحتوى الحراري للروابط التي تكونت + التغير في المحتوى الحراري للروابط التي انكسرت = ΔH_{rxn}

$$\Delta H^{\ominus}_{rxn} = \Delta H^{\ominus}_{1} + \Delta H^{\ominus}_{2}$$

$$\Delta H^{\ominus}_{rxn} = E(N\equiv N) + 3E(H—H) - 6E(N—H)$$

$$\Delta H^{\ominus}_{rxn} = 2253 + (-2346) = -93 \text{ kJ}$$

أمثلة

٧. توضح المعادلة الآتية تفاعل تكوين غاز بروميد الهيدروجين (HBr) من عناصره في حالتها الغازية:

$$H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2HBr(g)$$

احسب التغير في المحتوى الحراري ($\Delta H^{\ominus}_{rxn}$) للتفاعل باستخدام متوسط طاقات الروابط الموضحة في الجدول المقابل:

نوع الرابطة	متوسط طاقة الرابطة (kJ/mol)
H–H	436
Br–Br	193
H–Br	366

الحلّ:

الخطوة ١: أعد كتابة المعادلة بحيث يتم إظهار الروابط جميعها.

H—H + Br—Br ⟶ H—Br
H—Br

تابع

الخطوة ٢: حدّد عدد كل نوع من الروابط في **المواد المتفاعلة** واحسب كمية الطاقة اللازمة لكسر هذه الروابط.
كمية الطاقة اللازمة **لكسر** الروابط جميعها في المواد المتفاعلة هي ΔH_1. يمكن إنشاء جدول لتحقيق ذلك.

نوع الرابطة في المواد المتفاعلة	عدد الروابط	الطاقة اللازمة لكسر الروابط (kJ)
H–H	1	436 × 1 = 436
Br–Br	1	193 × 1 = 193
مجموع كمية الطاقة لكسر الروابط جميعها ΔH_1		436 + 193 = **629**

لاحظ ان كسر الروابط هو عملية ماصة للحرارة لذلك تكون قيمة ΔH_1 موجبة.

الخطوة ٣: حدد عدد كل نوع من الروابط في **المواد الناتجة** واحسب كمية الطاقة المنطلقة عند **تكوين** هذه الروابط.
كمية الطاقة المنطلقة لتكوين الروابط جميعها في المواد الناتجة هي ΔH_2. يمكن إنشاء جدول لتحقيق ذلك.

نوع الرابطة في المواد الناتجة	عدد الروابط	الطاقة المنطلقة عند تكوين الروابط (kJ)
H–Br	2	–366 × 2 = –732
مجموع كمية الطاقة لتكوين الروابط ΔH_2		**–732**

لاحظ أن تكوين الروابط هو عملية طاردة للحرارة لذلك تكون قيمة سالبة.

الخطوة ٤: احسب $\Delta H^{\ominus}_{rxn}$ للتفاعل من قيم الطاقة في الخطوتين ٢ و ٣ باستخدام المعادلة الآتية:

$$\Delta H^{\ominus}_{rxn} = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\Delta H^{\ominus}_{rxn} = 629 + (-732) = \mathbf{-103\ kJ/mol}$$

٨. يحترق البروبان وفق المعادلة الآتية:

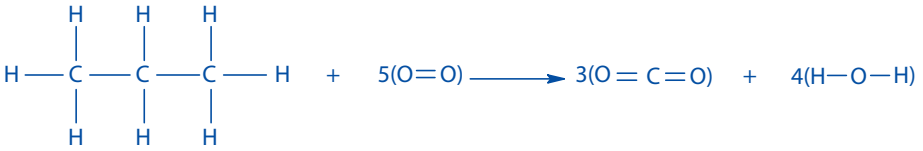
$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(g)$$

احسب التغير في المحتوى الحراري $\Delta H^{\ominus}_c$ للتفاعل باستخدام متوسط طاقات الروابط الموضحة في الجدول أدناه:

نوع الرابطة	متوسط طاقة الرابطة (kJ/mol)
C–C	347
C–H	413
O=O	496
C=O	805
O–H	463

الحلّ:

الخطوة ١: أعد كتابة معادلة احتراق البروبان باستخدام الصيغ البنائية لإظهار الروابط جميعها.



تابع

الخطوة ٢: حدد عدد كل نوع من الروابط في **المواد المتفاعلة** واحسب كمية الطاقة اللازمة **لكسر** هذه الروابط.
كمية الطاقة اللازمة لكسر الروابط جميعها في المواد المتفاعلة هي ΔH_1. يمكن إنشاء جدول لتحقيق ذلك.

نوع الروابط في المواد المتفاعلة	عدد الروابط	الطاقة اللازمة لكسر الروابط(kJ)
C–C	2	$347 \times 2 = 694$
C–H	8	$413 \times 8 = 3304$
O=O	5	$496 \times 5 = 2480$
مجموع كمية الطاقة لكسر الروابط ΔH_1		$694 + 3304 + 2480 = 6478$

الخطوة ٣: حدد عدد كل نوع من الروابط في **المواد الناتجة** واحسب كمية الطاقة المنطلقة عند **تكوين** هذه الروابط.
كمية الطاقة المنطلقة لتكوين الروابط جميعها في المواد الناتجة هي ΔH_2. يمكن إنشاء جدول لتحقيق ذلك.

نوع الروابط في المواد الناتجة	عدد الروابط	الطاقة المنطلقة عند تكوين الروابط(kJ)
C=O	6	$-805 \times 6 = -4830$
O–H	8	$-463 \times 8 = -3704$
مجموع كمية الطاقة لتكوين الروابط ΔH_2		$-4830 + (-3704) = -8534$

(تذكر أنك تحسب عدد الروابط **وليس** عدد الجزيئات مع هذه الروابط).

الخطوة ٤: احسب $\Delta H_c^{\ominus}$ لتفاعل الاحتراق من قيم الطاقة في الخطوتين ٢ و ٣ باستخدام المعادلة الآتية:

$$\Delta H_c^{\ominus} = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\Delta H_c^{\ominus} = 6478 + (-8534) = \mathbf{-2056\ kJ/mol}$$

أسئلة

(١٢) معادلة احتراق الإيثانول هي:

$$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

أ. أعد كتابة المعادلة لإظهار الروابط جميعها الموجودة في المواد المتفاعلة والناتجة.

ب. استخدم قيم طاقات الروابط الآتية (بوحدة kJ/mol) لحساب قيمة التغير في المحتوى الحراري القياسي لهذا التفاعل:

E(C–C) = 347
E(C–H) = 413
E(C–O) = 336
E(O=O) = 496
E(C=O) = 805
E(O–H) = 465

ج. قيمة التغير في المحتوى الحراري القياسي لاحتراق الإيثانول تساوي -1367 kJ/mol. اقترح مبررًا يوضح سبب اختلاف هذه القيمة عن تلك التي تم الحصول عليها باستخدام قيم طاقات الروابط.

(١٣) ادرس المعادلة الآتية:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

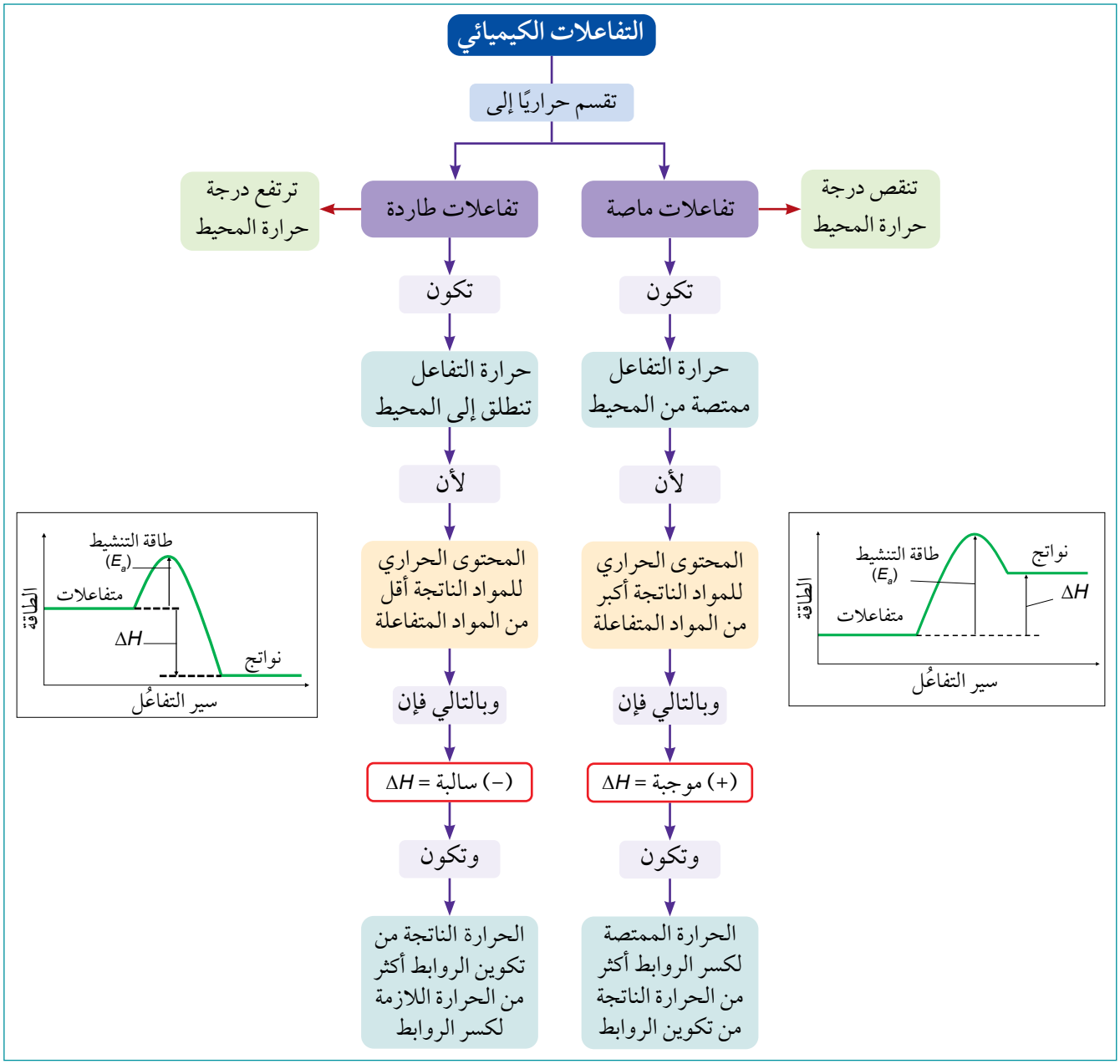
أي من العبارات الآتية صحيحة؟

أ. أربع روابط C—H ورابطتان O=O قد انكسرت (تفاعل طارد للحرارة)، ورابطتان C=O وأربع روابط O—H قد تكوّنت (تفاعل ماص للحرارة)

ب. أربع روابط C—H ورابطتان O=O قد انكسرت (تفاعل ماص للحرارة)، ورابطتان C=O وأربع روابط O—H قد تكوّنت (تفاعل طارد للحرارة).

ج. أربع روابط C—H ورابطتان O—O قد انكسرت (تفاعل ماص للحرارة)، ورابطتان C—O وأربع روابط O—H قد تكوّنت (تفاعل طارد للحرارة)

د. أربع روابط C—H ورابطتان O=O قد انكسرت (تفاعل ماص للحرارة)، ورابطتان C=O ورابطتان O—H قد تكوّنت (تفاعل طارد للحرارة).



ملخّص

تمتلك التغيرات في المحتوى الحراري (ΔH) للتفاعلات الطاردة للحرارة قيم ΔH سالبة. وتمتلك التغيرات في المحتوى الحراري (ΔH) للتفاعلات الماصة للحرارة قيم ΔH موجبة.
تُحسب التغيرات في المحتوى الحراري من البيانات ونتائج التجارب، بما في ذلك استخدام المعادلتَين: $\Delta H = \frac{-mc\Delta T}{n}$ و $q = mc\Delta T$ حيث m = كتلة الماء و c = السعة الحرارية النوعية للماء و ΔT = التغير في درجة الحرارة و n = عدد المولات
تقاس التغيرات في المحتوى الحراري القياسي في الظروف القياسية، وهي درجة حرارة مقدارها 298 K، وضغط مقداره 100 kPa
يرتبط التغير في المحتوى الحراري القياسي للتكوين بتغير المحتوى الحراري عند تكوّن مول واحد من مركب ما من عناصره الأولية في الظروف القياسية.
يرتبط التغير في المحتوى الحراري القياسي للاحتراق بكمية الحرارة المنطلقة عند احتراق مول واحد من مادة ما بوجود فائض من الأكسجين في الظروف القياسية.
يرتبط التغير في المحتوى الحراري القياسي للتعادل بكمية الحرارة المنطلقة عند إنتاج مول واحد من الماء من طريق تفاعل حمض مع مادة قاعدية في الظروف القياسية.
يمكن استخدام قانون هسّ لحساب التغيرات في المحتوى الحراري للتفاعلات التي لا تحدث بشكل مباشر أو لا يمكن إيجاد قيمتها عن طريق التجربة. وتُعدّ حلقة الطاقة طريقة مفيدة لتحديد التغير في المحتوى الحراري للتفاعل الذي لا يمكن قياسه بشكل مباشر.
يُعدّ كسر الروابط عملية ماصة للحرارة وتكوين الروابط عملية طاردة للحرارة.
طاقات تذرير (تفكك) الروابط هي كمية الطاقة اللازمة لكسر رابطة تساهمية معيّنة. وغالبًا ما يُستخدم متوسط طاقات الروابط، لأن قوة الرابطة التي توجد بين نوعَين محدّدَين من الذرات تكون مختلفة بشكل ضئيل في مركبات مختلفة.

أسئلة نهاية الوحدة

أفعال إجرائية

ارسم: أنشئ رسمًا بسيطًا يوضح الميزات الرئيسية.

١ يتفكك نترات النحاس (II) بالتسخين. ويُعدّ هذا التفاعل ماصًا للحرارة، ويتم وفقًا للمعادلة الآتية:

$$2Cu(NO_3)_2(s) \longrightarrow 2CuO(s) + 4NO_2(g) + O_2(g)$$

أ. **ارسم** مخطط مسار هذا التفاعل مضمنًا فيه طاقة التنشيط.

ب. ارسم حلقة طاقة توضح التغير في المحتوى الحراري القياسي لهذا التفاعل، باستخدام التغيرات في المحتوى الحراري للتكوين.

ج. احسب التغير في المحتوى الحراري لهذا التفاعل باستخدام قيم التغير في المحتوى الحراري للتكوين الآتية:

$$\Delta H_f^\ominus [Cu(NO_3)_2(s)] = -302.9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\ominus [CuO(s)] = -157.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\ominus [NO_2(g)] = +33.2 \text{ kJ/mol}$$

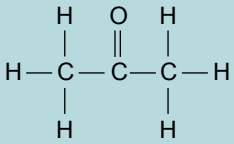
د. أذاب أحد الطلبة 25.0 g من كبريتات النحاس (II) المائية في 100 mL من الماء في كأس من البوليسترين مع تحريكها طوال الوقت. انخفضت درجة حرارة المحلول بمقدار 2.9 °C.

١. احسب التغير في المحتوى الحراري لذوبان كبريتات النحاس (II) المائية. علمًا أن السعة الحرارية النوعية لمحلول كبريتات النحاس (II) = 4.18 J/g.°C

الكتلة المولية لكبريتات النحاس (II) المميّه = 249.6 g/mol.

٢. اقترح مصدر خطأ واحد في هذه التجربة، ثم اشرح كيف يؤثر هذا الخطأ على النتائج.

٢ يمتلك البروبانون الصيغة البنائية الموسعة الموضحة أدناه.



معادلة الاحتراق الكامل للبروبانون هي:

$$CH_3COCH_3(g) + 4O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 3H_2O(g)$$

أ. استخدم متوسط قيم طاقات الروابط الآتية (بوحدة kJ/mol) لحساب قيمة التغير في المحتوى الحراري القياسي لهذا التفاعل:

$$E(C{-}C) = 347$$

$$E(C{-}H) = 413$$

$$E(O{=}O) = 496$$

$$E(C{=}O) = 805$$

$$E(O{-}H) = 463$$

ب. فسر استخدام قيم طاقات الروابط بدلًا من استخدام متوسط طاقات الروابط في هذه الحسابات يكون أكثر دقة.

تابع

ج. التغير في المحتوى الحراري القياسي لتكوين البروبانون يساوي -248 kJ/mol.

١. عرّف المصطلح التغير في المحتوى الحراري القياسي للتكوين.

٢. اكتب المعادلة التي تصف التغير في المحتوى الحراري القياسي لتكوين البروبانون.

٣. اشرح سبب عدم إمكانية إيجاد التغير في المحتوى الحراري لتكوين البروبانون عن طريق إجراء تجربة عملية.

٣ تمّ حرق 240 mL من غاز الإيثان (C_2H_6) بطريقة محكمة (controlled)، ووُجد أنها ترفع درجة حرارة 100 mL من الماء بمقدار 33.5 °C. (السعة الحرارية النوعية للماء = 4.18 J/g.°C، يشغل المول الواحد من جزيئات الغاز حجمًا مقداره 24.0 L عند درجة حرارة وضغط الغرفة r.t.p)

أ. احسب عدد مولات الإيثان التي تمّ حرقها.

ب. احسب كمية الحرارة (q) لهذه التجربة.

ج. احسب التغير في المحتوى الحراري المولاري لاحتراق الإيثان، كما تم قياسه عن طريق هذه التجربة.

د. استخدم القيم أدناه لحساب التغير في المحتوى الحراري القياسي للاحتراق الكامل للإيثان.

$$\Delta H_f^{\ominus}\ [CO_2(g)] = -394\ kJ/mol$$

$$\Delta H_f^{\ominus}\ [H_2O(l)] = -286\ kJ/mol$$

$$\Delta H_f^{\ominus}\ [C_2H_6(g)] = -85\ kJ/mol$$

هـ. أعط أسبابًا محتملة للفرق بين النتيجتَين في الجزئيتين ج و د.

٤ **أ.** عرّف التغير في المحتوى الحراري القياسي للتفاعل.

ب. ١. عندما يحترق الفوسفور الأحمر بوجود الأكسجين تكون قيمة التغير في المحتوى الحراري تساوي -2967 kJ/mol. وعندما يحترق الفوسفور الأبيض، تكون قيمة التغير في المحتوى الحراري تساوي -2984 kJ/mol. وبالنسبة إلى كلا النوعَين من الفوسفور، فإن التفاعل يحدث وفق المعادلة الآتية:

$$P_4(s) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$$

ارسم حلقة هس واستخدم هذه المعلومات لحساب التغير في المحتوى الحراري لتحول الفوسفور وفقًا للمعادلة الآتية:

$$P_4\ (\text{أبيض}) \longrightarrow P_4\ (\text{أحمر})$$

٢. وضّح هذه التغيرات في حلقة هس على مخطط طاقة.

٥ **أ.** عرّف التغير في المحتوى الحراري القياسي للاحتراق.

ب. احسب التغير في المحتوى الحراري القياسي لتكوين الميثان من قيم - المحتوى الحراري القياسية للاحتراق الآتية:

$$\Delta H_c(\text{graphite}) = -394\ kJ/mol$$

$$\Delta H_c(H_2) = -286\ kJ/mol$$

$$\Delta H_c(CH_4) = -891\ kJ/mol$$

تابع

ج. احسب التغير في المحتوى الحراري القياسي لاحتراق الميثان باستخدام قيم طاقات الروابط الآتية:

E(C–H) = 413 kJ/mol

E(O=O) = 496 kJ/mol

E(C=O) = 805 kJ/mol

E(O–H) = 463 kJ/mol

٦ **أ.** استخدم قيم طاقات الروابط المبيّنة أدناه لحساب قيمة التغير في المحتوى الحراري للتفاعل الذي يحدث وفقًا للمعادلة الآتية:

$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$

E(H–H) = 436 kJ/mol

E(I–I) = 151 kJ/mol

E(H–I) = 299 kJ/mol

ب. وضّح هذه التغيرات على مخطط مستوى طاقة تقوم بإنشائه.

٧ استخدم قيمتَي ΔH_1 و ΔH_2 المبيّنتَين أدناه لبناء حلقة هسّ، التي ستمكنك من إيجاد قيمة التغير في المحتوى الحراري ΔH_{rxn} للتفاعل الآتي:

$MgCO_3(s) \longrightarrow MgO(s) + CO_2(g)$ $\quad \Delta H_{rxn}$

$MgCO_3(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$ $\quad \Delta H_1$

$MgO(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2O(l)$ $\quad \Delta H_2$

٨ في إحدى التجارب، تم استخدام موقد كحولي لتسخين 250 mL من الماء عن طريق حرق الميثانول (CH_3OH). (قيم A_r: C = 12.0، H = 1.0، O = 16، السعة الحرارية النوعية للماء = 4.18 J/g.°C).

النتائج:

درجة الحرارة الابتدائية للماء = 20.0 °C

كتلة (الموقد + الميثانول) الابتدائية = 248.8 g

درجة الحرارة النهائية للماء = 43.0 °C

كتلة (الموقد + الميثانول) النهائية = 245.9 g

أ. احسب الطاقة الحرارية التي استُخدمت لتسخين الماء (بوحدة الجول J).

ب. احسب عدد مولات الميثانول المحترقة.

ج. احسب القيمة التجريبية للتغير في المحتوى الحراري لاحتراق الميثانول من النتائج التي تمّ الحصول عليها.

د. اقترح ثلاثة أسباب أدّت إلى أن تكون القيمة التي ضمّنتها في إجابتك أقل بكثير من قيمة المحتوى الحراري القياسي المقبولة لاحتراق الميثانول.

قائمة تقييم ذاتي

بعد دراسة هذه الوَحدة، أكمل الجدول كالآتي.

أستطيع أن	أراجع الموضوع	أحتاج إلى بذل المزيد من الجهد	متمكّن إلى حدّ ما	مستعدّ للمضي قدمًا
أشرح مصطلح التغير في المحتوى الحراري (ΔH) وأستخدمه، ثم أطبقه على التفاعلات الكيميائية الطاردة للحرارة (ΔH سالبة)، والتفاعلات الكيميائية الماصة للحرارة (ΔH موجبة).	٧–١			
ارسم مخطط مسار لتفاعل ما، وأفسره في ضوء التغيرات في المحتوى الحراري وطاقة التنشيط.	٧–١			
أعرّف مصطلح الظروف القياسية وأستخدمه.	٧–٢			
أعرّف مصطلح التغير في المحتوى الحراري للتفاعل وأستخدمه.	٧–٢			
أعرّف مصطلح التغير في المحتوى الحراري للتكوين وأستخدمه.	٧–٢			
أعرّف مصطلح التغير في المحتوى الحراري للاحتراق وأستخدمه.	٧–٢			
أعرّف مصطلح التغير في المحتوى الحراري للتعادل وأستخدمه.	٧–٢			
أحسب التغيرات في المحتوى الحراري من نتائج التجارب باستخدام المعادلتَين الآتيتَين: $q = mc\Delta T$ $\Delta H = \frac{-mc\Delta T}{n}$	٧–٣			
أستخدم قانون هسّ لرسم حلقات طاقة بسيطة.	٧–٤			
أجري حسابات باستخدام حلقات الطاقة لتحديد التغيرات في المحتوى الحراري التي لا يمكن إيجادها عن طريق التجربة المباشرة.	٧–٤			
أشرح عمليات تبادل (انتقال) الطاقة مع محيط التفاعل أثناء حدوث التفاعلات الكيميائية من حيث كسر الروابط (ماصة للحرارة) وتكوّن الروابط (طاردة للحرارة).	٧–٥			
أستخدم قيم طاقات الروابط لحساب التغير في المحتوى الحراري للتفاعل.	٧–٥			
أجري حسابات باستخدام بيانات متوسط طاقة الرابطة.	٧–٥			



الوحدة الثامنة

مبادئ الكيمياء العضوية

Principles of Organic Chemistry



أهداف التعلم

٨-١ يستنتج الصيغة الجزيئية والصيغة الأولية للمركب، استنادًا إلى صيغته البنائية والبنائية الموسّعة أو الهيكلية والتي تقتصر على السلاسل المتجانسة الموضحة في الجدول ٨-١.

٨-٢ يفهم تمثيل المركبات العضوية ويستخدمه، بما في ذلك التمثيل ثنائي الأبعاد 2D، وثلاثي الأبعاد 3D، ودمج التمثيلين معًا للسلاسل المتجانسة الموضحة في الجدول ٨-١.

٨-٣ يستخدم الصيغة الكيميائية العامة للسلاسل المتجانسة المدرجة في الجدول ٨-١.

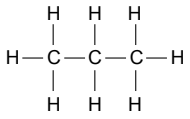
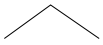
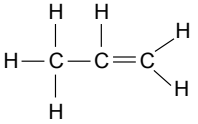
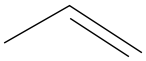
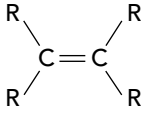
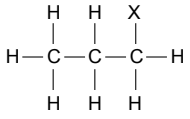
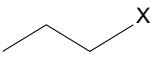
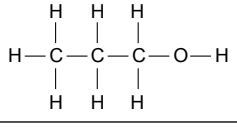
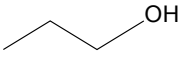
٨-٤ يفهم طريقة التسمية النظامية الايوباك (IUPAC) للمركبات العضوية الأليفاتية البسيطة ذات المجموعات الوظيفية الموضحة في الجدول ٨-١ حتى عشر ذرات كربون في السلسلة، ويستخدمها.

٨-٥ يصف زوايا الروابط وأشكال الجزيئات العضوية من حيث أفلاكها الذرية المهجنة sp، و sp^2، و sp^3 وروابط سيجما (σ) وروابط باي (π) التي توجد بين ذراتها ويشرحها.

٨-٦ يصف التشاكل (التصاوغ) البنائي وتقسيماته إلى
- تشاكل موقع المجموعة الوظيفية
- تشاكل نوع المجموعة الوظيفية
- تشاكل السلسلة الكربونية

٨-٧ يصف التشاكل (التصاوغ) الفراغي stereoisomerism وتقسيماته إلى:
- تشاكل هندسي: (سيس cis) و(ترانس trans)، (E) و (Z) للمركّبات غير المشبعة.
- التشاكل الضوئي (البصري) enantiomers للمركّبات التي تحتوي على مركز كيرالي (chiral) (غير متناظر).

٨-٨ يعرّف المصطلحات الآتية المرتبطة في التفاعلات العضوية وآلياتها ويستخدمها:
- الانشطار (التكسر أو التفكك) المتجانس وغير المتجانس.
- الجذور الحرة، الابتداء، الانتشار، الإيقاف.
- النيوكليوفيل (محبّ النواة أو الشحنات الموجبة)، والإلكتروفيل (محبّ الإلكترونات أو الشحنات السالبة)
- الإضافة، الاستبدال (الإحلال)، الإزالة (الحذف) التحلل المائي، الأكسدة، الاختزال.

الاسم	الصيغة البنائية (الموسّعة)	الصيغة الهيكلية	الصيغة البنائية للمجموعة الوظيفية	اسم المجموعة الوظيفية	السلاسل المتجانسة
بروبان			لا يوجد	لا يوجد	ألكان
بروبين				رابطة C=C	ألكين
1-كلوروبروبان (تمثل X الكلور) 1-بروموبروبان (تمثل X البروم)			R—X	هالوجين	هالوجينوألكان (أولي، ثانوي، ثالثي)
1-بروبانول			R—OH	هيدروكسيل	كحول (أولي، ثانوي، ثالثي)

الجدول ٨-١ الصيغ الكيميائية العامة لبعض المركبات العضوية.

تشير الرموز في صيغ المركبات العضوية إلى:

X لتمثيل ذرة هالوجين، R و R' لتمثيل مجموعات ألكيل (أو ذرة هيدروجين في بعض الحالات)، ويمكن أن تكون R و R' متماثلتَين أو مختلفتَين وفقًا للجزيء.

قبل أن تبدأ بدراسة الوَحدة

١. ناقش مع زملائك أنواع الذرات التي تكوّن روابط تساهمية (الفلزات أو اللافلزات)، ثم ارسم مخطط التمثيل النقطي لجزيء ثاني أكسيد الكربون (CO_2).

٢. ارسم شكل جزيء الميثان (CH_4)، واكتب قيم زوايا الروابط H—C—H في الجزيء.

٣. فكّر مع زملائك في إيجاد رسم كاريكاتير يوضح معنى السالبية الكهربائية.

٤. حدد الجملتين الصحيحتين اللتين تتعلقان بجزيء الإيثين (C_2H_4):

أ. يحتوي على رابطة سيجما (σ) واحدة وخمس روابط باي (π).

ب. يحتوي على خمس روابط سيجما (σ) ورابطة باي (π) واحدة.

ج. يكون تهجين ثلاثة من الأفلاك الذرية لكل ذرة كربون من نوع sp^2.

د. يكون تهجين الأفلاك الذرية الأربعة لكل ذرة كربون من نوع sp^3.

العلوم ضمن سياقها

جزيئات الحياة

تتكوّن الكائنات الحية من ذرات مرتبطة فيما بينها بروابط تساهمية لتكوين جزيئات المركبات العضوية. وتعد مركبات الكربون أساس المخلوقات الحية جميعها، إذ تشكل ذرات الكربون العمود الفقري للمركبات العضوية في الكائنات الحية من البروتينات الموجودة في العضلات والإنزيمات وصولًا إلى الـ DNA (الصورة ٨-١) الذي يحدد الصفات المميزة للكائنات جميعها.

وتستطيع ذرة الكربون تكوين مجموعة ضخمة ومتنوعة من المركبات المختلفة، ذلك لأن كل ذرة كربون تستطيع أن تكوّن أربع روابط تساهمية وترتبط بذرات كربون أخرى لتكوين سلاسل وحلقات. وغالبًا ما تكون هذه السلاسل والحلقات مرتبطة بذرات عناصر أخرى، مثل الهيدروجين والأكسجين والنيتروجين. وهذا ما يفسر وجود ملايين المركبات العضوية.

ويوجد العديد من المركبات التي تحتوي على ذرة الكربون، ولكن لا تصنّف جميعها كمركبات عضوية. فقد صنّف العلماء أكاسيد الكربون والمركبات التي تحتوي على أيونات الكربونات والكربونات الهيدروجينية كمركبات غير عضوية.



الصورة ٨-١ الحمض النووي DNA.

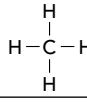
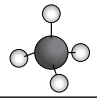
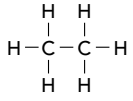
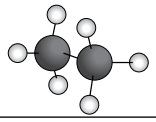
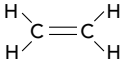
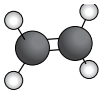
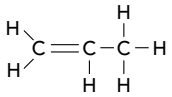
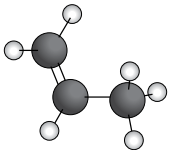
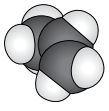
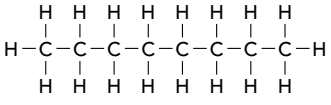
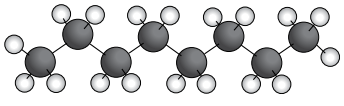
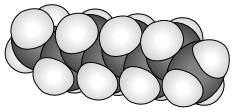
٨-١ تمثيل الجزيئات العضوية

درست أن المركبات العضوية تتكوّن أساسًا من عنصري الكربون والهيدروجين. حيث يرتبط الكربون دائمًا بأربع روابط تساهمية، في حين يرتبط الهيدورجين برابطة تساهمية واحدة فقط. وتكوّن العناصر الأخرى الموجودة في هذه المركبات أيضًا روابط تساهمية، يمكن توقّع عددها من رقم مجموعتها في الجدول الدوري فمثلًا: يكوّن الأكسجين رابطتَين، ويكوّن الكلور رابطة واحدة. وقد تمّ إدراج العناصر الشائعة التي نجدها في الكيمياء العضوية وعدد الروابط التي تكوّنها وألوان الكرات المستخدمة لتمثيلها في النماذج الجزيئية في الجدول (٨-٢).

اسم ذرة العنصر	عدد الروابط التساهمية المتكونة	لون الكرة المستخدمة في النماذج
الهيدروجين	1	أبيض
الكربون	4	أسود أو رمادي غامق
الأكسجين	2	أحمر
النيتروجين	3	أزرق
الفلور	1	أصفر مخضر
الكلور	1	أخضر
البروم	1	برتقالي مائل إلى البنّي
اليود	1	أرجواني

الجدول ٨-٢ عدد الروابط التي تكوّنها بعض العناصر الشائعة في المركبات العضوية، وألوان الكرات المستخدمة لتمثيلها في النماذج الجزيئية.

ويوضح الجدول (٨-٣) نوعين من النماذج للتمثيل ثلاثي الأبعاد 3D للجزيئات. النوع الأول هو الكرات والعصي، والنوع الثاني هو النموذج الفراغي الممتلئ. وتسمى المركبات الموضحة في الجدول بهيدروكربونات، وهي مركبات تتكوّن من الكربون والهيدروجين فقط.

الاسم والصيغة الجزيئية للمركب	الصيغة البنائية الموسعة	التمثيل ثلاثي الأبعاد	
		نموذج الكرات والعصي	النموذج الفراغي الممتلئ
ميثان (CH_4)			
إيثان (C_2H_6)			
إيثين (C_2H_4)			
بروبين (C_3H_6)			
أوكتان (C_8H_{18})			

الجدول ٨-٣ أمثلة عن أنواع مختلفة من تمثيلات الهيدروكربونات.

ويمكن تمثيل الجزيئات العضوية باستخدام أنوع مختلفة من الصيغ، كما هو موضح فيما يلي:

١. **الصيغة الأولية:** توضح أبسط نسبة عددية صحيحة لأنواع الذرات المختلفة الموجودة في الجزيء. فعلى سبيل المثال، يمتلك البروبين الصيغة الأولية (CH_2). وهي تفيد أن هذا المركب يحتوي على عدد ذرات هيدروجين يعادل ضعفي عدد ذرات الكربون في جزيئاته.

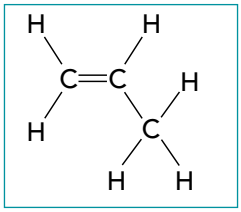
٢. **الصيغة الجزيئية:** توضح العدد الفعلي لكل نوع من الذرات الموجودة في الجزيء. ولإيجاد هذه الصيغة يجب معرفة الكتلة الجزيئية النسبية للمركب، فعلى سبيل المثال، الكتلة الجزيئية للبروبين تساوي 42 g/mol. ونحن نعرف أن صيغته الأولية هي (CH_2)، تمتلك كتلة نسبية تساوي 14 g/mol، وبقسمة الكتلة الجزيئية النسبية للمركب على الكتلة النسبية للصيغة الأولية سنلاحظ أنه يجب أن يكون هناك (3 × CH_2) من الذرات في جزيء البروبين. لذا، فإن صيغته الجزيئية هي (C_3H_6). (راجع الوحدة الثانية، الموضوع ٢-١).

٣. **الصيغة البنائية Structural formula** هي صيغة تبيّن نوع الذرات وعددها وطريقة ارتباطها مع بعضها في الجزيء. فمثلًا، الصيغة البنائية للبروبين يمكن كتابتها بالصورة $CH_3HC= CH_2$ أو الصورة $CH_3CH = CH_2$.

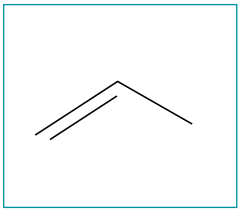
كما توضح أيضًا أن اثنتَين من ذرات الكربون الموجودة في الجزيء مرتبطتان فيما بينهما برابطة ثنائية.

٤. **الصيغة الموسعة Displayed formula** هي الصيغة التي توضح جميع الروابط الموجودة في الجزيء، ويكون هذا التمثيل في هيئة ثنائية الأبعاد (2D)، ويوضح الشكل (٨-١) الصيغة الموسعة للبروبين.

٥. **الصيغة الهيكلية Skeletal formula** هي الصيغة التي تتم فيها إزالة رموز ذرات الكربون والهيدروجين جميعها، بالإضافة إلى إزالة الروابط بين ذرات الكربون والهيدوجين. وقد تُركت الروابط بين ذرات الكربون كما هي. ويوضح الشكل (٨-٢) الصيغة الهيكلية للبروبين.



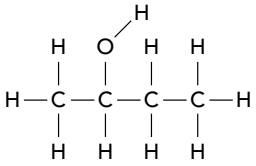
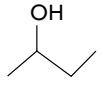
الشكل ٨-١ الصيغة الموسعة للبروبين.



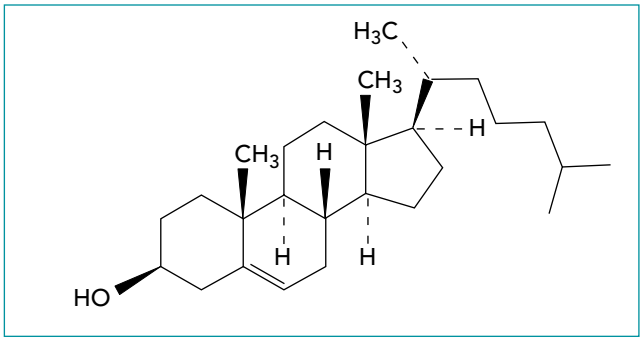
الشكل ٨-٢ الصيغة الهيكلية للبروبين.

أمّا الذرات الأخرى جميعها، غير الكربون والهيدروجين وروابطها، فتبقى مدرجة في الصيغة الهيكلية للجزيء العضوي. يوضح الجدول (٨-٤) صيغًا متنوّعة لتمثيل الكحول المسمى 2-بيوتانول. لاحظ أن الصيغة الهيكلية تتضمّن ذرة H الموجودة في المجموعة OH-.

ويمكن تمثيل الجزيئات المعقدة بدمج التمثيلات 2D و 3D. كما هو موضح في الشكل (٨-٣) لجزيء الكوليسترول.

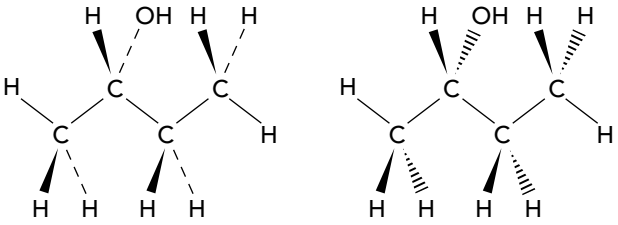
الاسم	2-بيوتانول
الصيغة الجزيئية	$C_4H_{10}O$
الصيغة البنائية	$CH_3CH(OH)CH_2CH_3$
الصيغة الموسعة	
الصيغة الهيكلية	

الجدول ٨-٤ الصيغة الجزيئية والبنائية والموسعة والهيكلية لـ2 - بيوتانول.



الشكل ٨-٣ يوضح دمج الصيغ البنائية والهيكلية ثلاثية الأبعاد لتمثيل جزيء الكوليسترول.

مهمّ



تذكر أنه في التمثيل ثلاثي الأبعاد (3D) تمثّل الخطوط المتصلة الروابط الموجودة في مستوى الورقة، وتمثّل الخطوط المتقطعة الروابط التي تقع أسفل مستوى الورقة؛ أمّا الخطوط ذات الحواف فتمثّل الروابط التي تقع فوق مستوى الورقة.

مصطلحات علمية

الصيغة البنائية Structural formula: الصيغة التي تبيّن عدد الذرات ورموزها، وطريقة ارتباطها مع بعض في جزيء عضوي.

الصيغة الموسعة Displayed formula: تمثيل ثنائي الأبعاد (2D) لجزيء عضوي، يوضح جميع الذرات (بوساطة الرموز) والروابط (بوساطة خطوط قصيرة أحادية، أو ثنائية، أو ثلاثية بين الرموز).

الصيغة الهيكلية Skeletal formula: صيغة موسعة تمّت فيها إزالة رموز ذرات الكربون (C) والهيدروجين (H) والروابط (C–H) جميعها.

سؤال

١ **أ.** مركب هيدروكربوني يحتوي على 0.72 g من الكربون، و 0.18 g من الهيدروجين، ووجد أن كتلته المولية تساوي 30 g/mol . استنتج ما يلي:

١. صيغته الأولية.

٢. صيغته الجزيئية.

ب. ارسم الصيغة الموسعة لكل من:

١. الإيثين (صيغته الجزيئية (C_2H_4)).

٢. البروبان (صيغته الجزيئية (C_3H_8)).

ج. استنتج الصيغة الأولية من الصيغتَين الموسّعتَين للمركبَين الواردَين في الجزئية **ب**.

د. إذا علمت أن الصيغة الجزيئية للبنتان هي (C_5H_{12}):

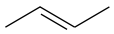
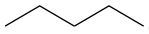
١. ارسم صيغته الهيكلية.

٢. استنتج صيغته الأولية.

٨-٢ تسمية المركبات العضوية

السلاسل المتجانسة

درست في الصف العاشر أن **السلسلة المتجانسة Homologous series** هي مجموعة من المركبات العضوية التي تمتلك **الصيغة العامة General formula** نفسها فضلًا عن خصائص كيميائية متماثلة، الجدول (٨-٥).

السلسلة المتجانسة	اسم المثال، وصيغته البنائية	الصيغة الهيكلية
الألكينات	$CH_3CH{=}CHCH_3$ 2-بيوتين	
الهالوجينوألكانات	$CH_3CHClCH_3$ 2-كلورو بروبان	
الكحولات	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ 1-بيوتانول	

الجدول ٨-٥ الصيغ البنائية والهيكلية لسلاسل متجانسة شائعة.

وباستثناء **الألكانات Alkanes**، تتميّز كل سلسلة متجانسة بأن مركباتها جميعها تتكوّن من جزيئات تمتلك ذرة معيّنة أو مجموعة من الذرات تسمى **مجموعة وظيفية Functional group**. وتحدد المجموعة الوظيفية الخصائص الكيميائية المميزة للمركبات التي تحتوي عليها. ونجد المجموعات الوظيفية في سلاسل متجانسة مثل **الألكينات Alkenes** و**الكحولات Alcohols** و**الهالوجينوألكانات Halogenoalkanes** المبينة في الجدول (٨-٦).

فعلى سبيل المثال، المجموعة الوظيفية في الألكين هي الرابطة الثنائية C=C، والمجموعة الوظيفية في الكحولات هي مجموعة OH-. وقد تمّ إدراج الصيغة العامة لبعض السلاسل المتجانسة للمركبات في الجدول (٨-٦).

السلسلة المتجانسة وبنية مجموعتها الوظيفية	الصيغة العامة للسلسلة المتجانسة	مثال على السلسلة المتجانسة	الصيغة البنائية للمثال
الألكينات $R_2C{=}CR_2$ حيث إن R تمثل: H أو مجموعة الألكيل	C_nH_{2n}	الإيثين	$CH_2{=}CH_2$
الهالوجينوألكانات R-X حيث إن X تمثل: F، Cl، Br، I	$C_nH_{2n+1}X$	الكلوروميثان	CH_3Cl
الكحولات R—OH	$C_nH_{2n+1}OH$	الميثانول	CH_3OH

الجدول ٨-٦ بعض السلاسل المتجانسة لمركبات عضوية، ومجموعاتها الوظيفية.

مهمّ

عند التعويض عن قيمة n في الصيغة العامة لسلسلة متجانسة، تحصل على الصيغة الجزيئية لمركب معيّن يحتوي على تلك المجموعة الوظيفية المميزة لهذه السلسلة. تذكر أن كل جزيء في السلسلة المتجانسة الواحدة يحتوي على مجموعة وظيفية واحدة فقط.

مصطلحات علمية

السلاسل المتجانسة Homologous series: هي مجموعة من المركبات العضوية التي تمتلك المجموعة الوظيفية والصيغة العامة نفسَيهما، وتمتلك خصائص كيميائية متشابهة.

المجموعة الوظيفية Functional group: هي ذرة أو مجموعة من الذرات توجد في جزيء عضوي وتحدد الخصائص الكيميائية المميزة له.

الصيغة العامة General furmula: هي صيغة كيميائية تنطبق على جميع مركبات السلسلة المتجانسة ويمكن استخدامها للتنبؤ بالصيغة الجزيئية للمركب.

الألكانات Alkanes: هيدروكربونات مشبعة تمتلك الصيغة العامة C_nH_{2n+2}.

الألكينات Alkenes: هيدروكربونات غير مشبعة تمتلك الرابطة الثنائية C=C والصيغة العامة C_nH_{2n}.

الكحولات Alcohols: مركبات تمتلك سلسلة هيدروكربونية مرتبطة بالمجموعة الوظيفية OH-.

هالوجينوألكانات Halogenoalkanes: سلسلة متجانسة حيث تم استبدال ذرة هيدروجين واحدة أو أكثر في ألكان بذرة هالوجين واحدة أو أكثر. وتمتلك الهالوجينوألكانات الأبسط الصيغة العامة $C_nH_{2n+1}X$، والمجموعة الوظيفية C–X (حيث إن X تمثل F أو Cl أو Br أو I).

التسمية (تسمية المركبات العضوية)

تمتلك المركبات العضوية سلاسل خطية، أو متفرعة، أو تراكيب حلقية تُعرف **بالمركبات الأليفاتية Aliphatic compounds** وتعتمد تسمية هذه المركبات على عدد ذرات الكربون في المركب. ويوضح الجدول (٨–٧) أسماء الألكانات العشرة الأولى، والبادئات المستخدمة في تسميتها.

مصطلحات علمية

المركبات الأليفاتية Aliphatic compounds: مركبات عضوية ذات سلاسل خطية أو متفرعة أو تراكيب حلقية.

عدد ذرات الكربون	البادئة المستخدمة في التسمية	الصيغة الجزيئية للألكان ذي السلسلة الخطية	اسم الألكان
1	ميث	CH_4	ميثان
2	إيث	C_2H_6	إيثان
3	بروب	C_3H_8	بروبان
4	بيوت	C_4H_{10}	بيوتان
5	بنت	C_5H_{12}	بنتان
6	هكس	C_6H_{14}	هكسان
7	هبت	C_7H_{16}	هبتان
8	أوكت	C_8H_{18}	أوكتان
9	نون	C_9H_{20}	نونان
10	ديك	$C_{10}H_{22}$	ديكان

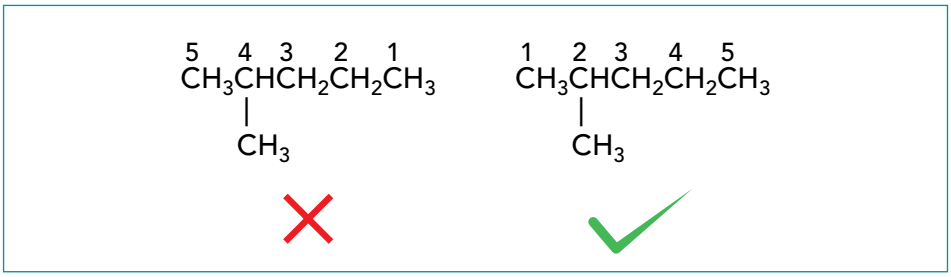
الجدول ٨–٧ البادئات المستخدمة في تسمية المركبات العضوية الأليفاتية البسيطة.

خطوات تسمية المركبات العضوية وفق نظام IUPAC

ولتسمية المركبات العضوية يتم اتباع نظام مطبق بشكل منهجي والذي أنشأه الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية IUPAC وذلك وفق الخطوات الآتية:

١. اختر أطول سلسلة كربونية متصلة في الجزيء.

٢. رقّم ذرات الكربون في السلسلة الأطول مع البدء من الطرف الأقرب للتفرع (**مجموعة ألكيل Alkyl group**) أو المجموعة الوظيفية (مثال الرابطة الثنائية في الألكينات) أو مجموعة (OH–) في الكحولات (انظر الشكل ٨–٤).



الشكل ٨–٤ الطريقة الصحيحة لترقيم السلسلة الكربونية.

مصطلحات علمية

مجموعة الألكيل Alkyl group:
هيدروكربون متفرع يأتي مع السلسلة الرئيسية لمركب عضوي وتنقصه ذرة هيدروجين مقارنة بالألكان المطابق له.

٣. اكتب اسم المركب كما يلي:

أ. اسم السلسلة (البادئة): أعط اسمًا للسلسلة وفق عدد ذرات الكربون في السلسلة الأطول (انظر الجدول (٨–٧)).

ب. الجزء الأخير من الاسم (اللاحقة أو suffix): تحدد اللاحقة وفق نوع السلسلة المتجانسة التي ينتمي إليها المركب المسمى؛

- إذا كان في السلسلة رابطة ثنائية فاستبدل الجزء الأخير من الاسم (اللاحقة أو suffix) والتي هي «آن» بـ «ين».
- إذا كان في السلسة المجموعة الوظيفية OH- فاستبدل الجزء الأخير من الاسم (اللاحقة أو suffix) والتي هي «آن» بـ «آنول».
- ابدأ الترقيم من الطرف الأقرب للمجموعة الوظيفية لكي تحصل على أصغر رقم.
- يكتب الرقم المعطى للمجموعة الوظيفية في بداية اسم الجزيء مع وضع شرطة بينه وبين الاسم.

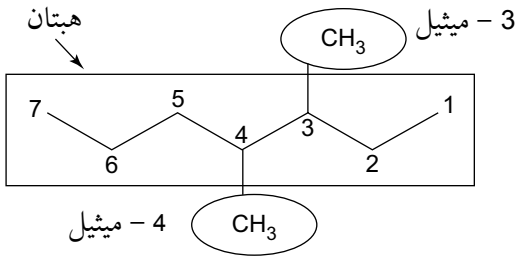
ج. السلاسل المتفرعة: ابدأ التسمية باسم الألكيل المتفرع (مثال: ميثيل، إيثيل...) أو الهالوجين المتفرع (مثال: كلورو، بروموـ...) مسبوقًا برقم ذرة الكربون التي يرتبط بها المتفرع.

مهمّ

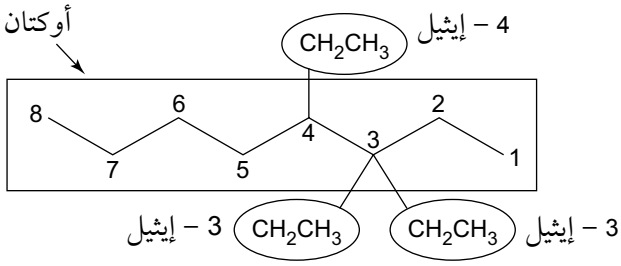
الصيغة لمجموعة الألكيل يمكن تحديدها من الصيغة العامة C_nH_{2n+1} (مثال: ألكان مع فقد ذرة هيدروجين). المجموعة CH_3- تسمى **ميثيل**، و CH_3-CH_2- يسمى **إيثيل**، و $CH_3CH_2CH_2$- **بروبيل**، وهكذا. في بعض الأحيان تمثل مجموعات الألكيل بالرمز R– في الصيغة البنائية.

تسمية التفرع بنظام IUPAC

١. إذا كانت المجموعة المتفرعة متكررة في المركب نستخدم البادئة وفق العدد الموجود (مثال: مجموعتان = ثنائي، 3 مجموعات = ثلاثي، 4 مجموعات = رباعي وهكذا...) ونكتبها أمام (قبل) اسم الجزيء، مسبوقة بأرقام ذرات الكربون التي ترتبط بها المتفرعات. ونفصل الأرقام بوساطة الفواصل (،) ونفصل بوساطة شرطة (-) بين الأعداد والكلمات المكوّنة لاسم المركب، كما هو موضح في المثالين الآتيين:



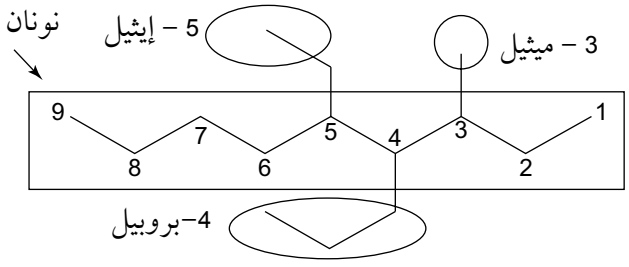
4،3 – ثنائي ميثيل هبتان



4،3،3 – ثلاثي إيثيل أوكتان

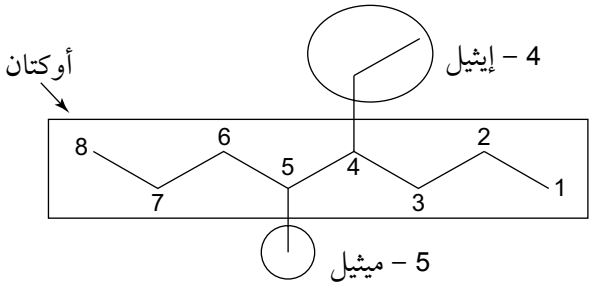
٢. إذا كانت مجموعات الألكيل مختلفة فاتبع الترتيب الأبجدي باللغة الإنجليزية. مثال إيثيل (ethyl) يسمى قبل الميثيل (methyl) وميثيل قبل بروبيل (propyl) وهكذا الحرف e يأتي قبل m وال m قبل p في الأبجدية الإنجليزية.

ونبقي على ترقيم السلسلة بحيث تحصل التفرعات على الأرقام الأصغر/ كما هو موضح في المثال الآتي:



5 – إيثيل – 3– ميثيل– 4 –بروبيل نونان

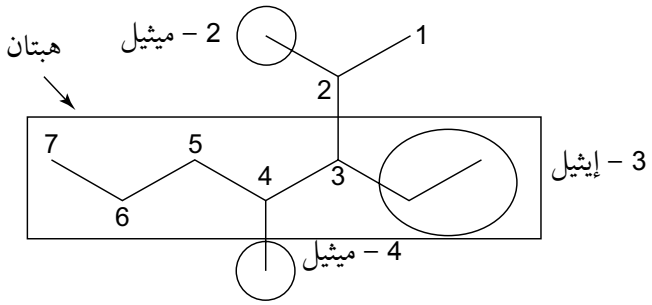
٣. إذا كانت هناك مجموعتا ألكيل ولا فرق في الترقيم، وبدأنا من أحد طرفَي السلسلة، فإننا نبدأ الترقيم بحيث نعطي الرقم الأصغر للمجموعة التي يبدأ اسمها أولًا وفق التسلسل الأبجدي الإنكليزي كما هو موضح في المثال الآتي:



✔ **4 – إيثيل – 5 – ميثيل أوكتان**

✘ **5 – إيثيل – 4 – ميثيل أوكتان**

٤. إذا كان هناك أكثر من سلسلة كربونية واحدة طويلة لديها العدد نفسه من ذرات الكربون نختار السلسلة التي لديها العدد الأكبر من المتفرعات (ذات أرقام مختلفة)، كما هو موضح في المثال الآتي:

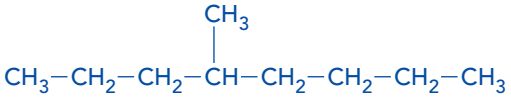


✔ **3 – إيثيل – 4،2 – ثنائي ميثيل هبتان**

✘ **3 – (ميثيل إيثيل) – 4 – ميثيل هبتان**

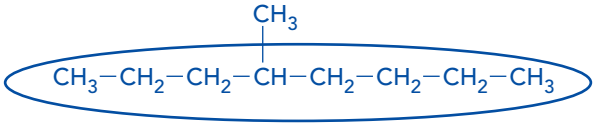
مثال

١. سمِّ المركب العضوي الذي يمتلك الصيغة البنائية الآتية:



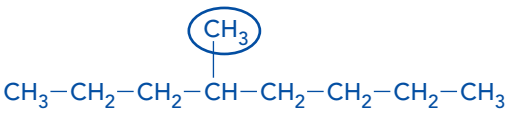
الحلّ:

الخطوة ١: حدد عدد ذرات الكربون في السلسلة الأطول.



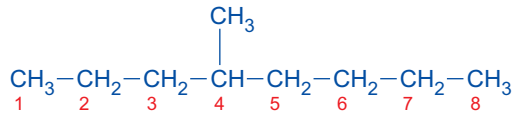
السلسلة الأطول فيها 8 ذرات كربون وبالتالي فإن الاسم هو **أوكتان**.

الخطوة ٢: حدد اسم مجموعة الألكيل المتفرع.



الألكيل لديه كربون واحد في سلسلته وبالتالي فهو **ميثيل**.

الخطوة ٣: حدد موقع الميثيل المتفرع في السلسلة الرئيسية، قم بذلك عبر ترقيم السلسلة من الطرف الأقرب للتفرع لإعطاء الرقم الأصغر لموقع الألكيل.



الميثيل موجود على الكربون الرابع من السلسلة.

(لاحظ أنه إذا بدأت العد من الجهة الثانية فإن الألكيل سيكون متصلًا بالكربون الخامس).

الخطوة ٤: اكتب اسم المركب:

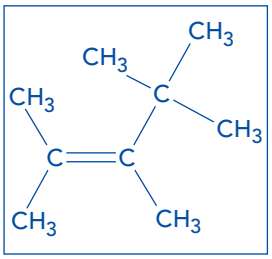
بداية اكتب اسم المجموعة المتفرعة (**ميثيل**) مسبوقًا بالرقم المعطى له بعد وضع شرطة ما بين الاسم والرقم (4–)

أخيرًا، اكتب اسم الألكان بحسب عدد ذرات الكربون في السلسلة الرئيسية (**أوكتان**)

الاسم هو: **4 – ميثيل أوكتان**.

مثال

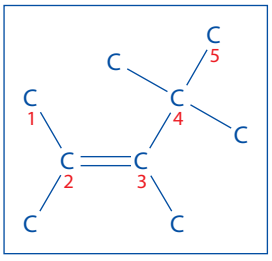
٢. سمِّ المركب العضوي الذي يمتلك الصيغة البنائية الآتية:



الحلّ:

الخطوة ١: حدد السلسلة الأطول وعدد ذرات الكربون الموجودة فيها، مع الأخذ بعين الاعتبار أن السلسلة الأطول تحتوي على المجموعة الوظيفية إن وجدت.

تحتوي السلسلة الأطول في هذا الجزيء على 5 ذرات كربون، لذا تكون البادئة في اسمه **بنت**.



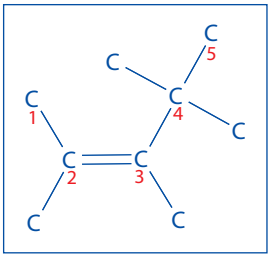
الخطوة ٢: ابحث عن أيّة مجموعات وظيفية في السلسلة الكربونية.

تحتوي السلسلة على مجموعة C=C (ألكين)، أي أن اسم الجزيء ينتهي باللاحقة **ين** فيكون اسمه بنتين.

الخطوة ٣: حدد موقع هذه المجموعة الوظيفية على السلسلة الكربونية.

بالترقيم ابتداء من يسار السلسلة الأطول، تكون المجموعة C=C هي الرابطة الثانية في السلسلة.

(لاحظ أن هذا الترقيم يعطي الرابطة الثنائية الرقم الأصغر. في حين أن الترقيم من الطرف الآخر، يجعلها الرابطة الثالثة في السلسلة).



لذا يكون اسم السلسلة الأطول هو **2 – بنتين**.

الخطوة ٤: ابحث عن أيّة مجموعات (سلاسل) ألكيل فرعية على السلسلة الكربونية الأطول، ثم حدد مواقعها.

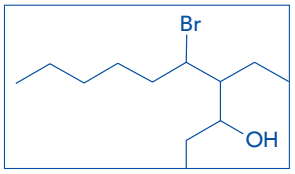
لدينا أربع مجموعات ميثيل، أي أنه سيكون **رباعي ميثيل**. ومجموعات الميثيل هذه موجودة على ذرات الكربون **2** و **3** و **4**. وهذا يعني أن الاسم سيبدأ بـ **4،4،3،2 – رباعي ميثيل**.

الخطوة ٥: سمّ الجزيء العضوي:

4،4،3،2 – رباعي ميثيل - 2 – بنتين.

مثال

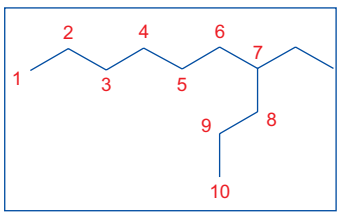
٣. سمّ المركب العضوي الذي يمتلك الصيغة الهيكلية الآتية:



الحلّ:

الخطوة ١: حدد السلسلة الأطول وحدد عدد ذرات الكربون الموجودة فيها.

تحتوي السلسلة الأطول في هذا المركب على 10 ذرات كربون، لذا تكون البادئة في اسمه **ديك**. وبما أنه يحتوي على روابط أحادية فقط، لذا يكون اسم السلسلة **ديكان**.



تابع

الخطوة ٢: ابحث عن أيّة مجموعات وظيفية على السلسلة الكربونية.

لدينا مجموعة Br– (تعطي اسم بروموألكان)، أي أن الاسم سيبدأ بـ **برومو**.

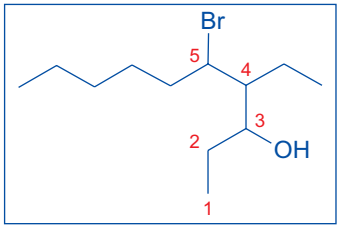
ولدينا كذلك مجموعة OH– (كحولات)، أي أن الاسم سينتهي باللاحقة **–آنول**.

الخطوة ٣: حدد موقع هاتَين المجموعتَين الوظيفيّتَين على السلسلة الكربونية.

إذا بدأنا الترقيم من الطرف الأيسر للسلسلة الأطول، فسيكون موقع مجموعة Br– على ذرة الكربون 6، وموقع مجموعة OH– على الذرة 8.

أمّا إذا بدأنا الترقيم من الطرف الأيمن للسلسلة الأطول، فسيكون موقع مجموعة Br– على ذرة الكربون 5، وموقع مجموعة OH– على الذرة 3. حيث يُعدّ هو الترقيم الصحيح وهذا يجعل أسماء هاتَين المجموعتَين:

5 – برومو، و 3 – ول.



الخطوة ٤: ابحث عن أيّة مجموعات (سلاسل) ألكيل فرعية على السلسلة الكربونية الأطول، ثم حدد مواقعها.

لدينا مجموعة ألكيل فرعية واحدة على السلسلة، تتكون من ذرّتَي كربون، ما يجعل منها مجموعة إيثيل، وهي موجودة على ذرة الكربون الرابعة. وهذا ما يعطي 4 – إيثيل.

الخطوة ٥: ضع أجزاء الاسم معًا، فيكون اسم الجزيء:

5 – برومو – 4 – إيثيل – 3 – ديكانول

(تذكر أن تضيف المقطع "ـول" إلى نهاية اسم الألكان للحصول على اسم الكحول المرتبط بوجود المجموعة OH–، كما يجب، في بداية الاسم، كتابة أسماء المجموعات والسلاسل الفرعية وفق الترتيب الأبجدي الإنجليزي وليس وفق الترتيب العددي، الأمر الذي يعني أن الاسم: 4–إيثيل–5–برومو–3–ديكانول، ليس صحيحًا).

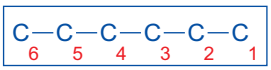
مثال

٤. اكتب الصيغتَين الموسعة والبنائية للمركب:

5،5،2 – ثلاثي ميثيل – 1 – هكسانول

الحلّ:

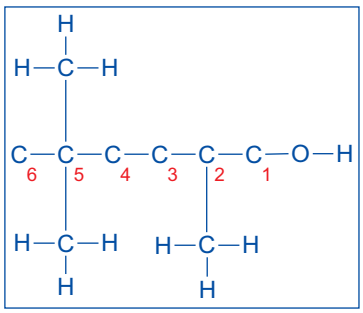
الخطوة ١: ارسم السلسلة الكربونية بالاستناد إلى اسم البادئة (هكس–) الأمر الذي يعني وجود 6 ذرات كربون.



(لاحظ أنه بإمكانك ترقيم ذرات الكربون من أي من طرفَي السلسلة)

الخطوة ٢: أضف المجموعة الوظيفية والسلاسل الجانبية إلى السلسلة الأطول (الرئيسية) وفق الترتيب الآتي:

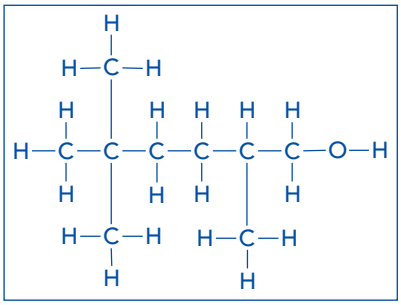
- مجموعة OH– (التي تشير إليها اللاحقة –نول) إلى ذرة الكربون الأولى.
- ثلاث مجموعات CH_3 (التي يشير إليها الاسم ثلاثي ميثيل)؛ واحدة إلى ذرة الكربون 2، واثنتان إلى ذرة الكربون 5.



تابع

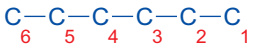
(لاحظ أن الصيغة الموسعة يجب أن تُوضح الروابط جميعها في الجزيء، بما فيها تلك الموجودة في مجموعة OH ومجموعات CH_3).

الخطوة ٣: أكمل رسم الصيغة الموسعة بإضافة ذرات الهيدروجين إلى السلسلة الكربونية.



الخطوة ٤: اكتب الصيغة البنائية بالاستناد إلى الصيغة الموسعة.

اكتب ذرات الكربون الستّ على خط مستقيم تاركًا بينها فراغات مناسبة، ومن دون إظهار الروابط.



بعد كل ذرة كربون، اكتب رموز الذرات والمجموعات المرتبطة بها وأعدادها.

$CH_3\ C(CH_3)_2\ CH_2\ CH_2\ CH(CH_3)\ CH_2OH$

تذكّر أن تضيف قوسَين حول كل مجموعة تمتلك أكثر من ذرة واحدة (مثل CH_3)، وهكذا سيكون واضحًا أنها سلسلة جانبية وليست جزءًا من السلسلة الرئيسية.

مثال

٥. ارسم الصيغة الهيكلية للمركب:

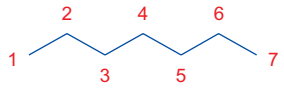
1، 1-ثنائي برومو - 5 - كلورو -6 - ميثيل - 2 - هبتين

الحلّ:

الخطوة ١: ارسم السلسلة الهيكلية بالاستناد إلى اسم البادئة.

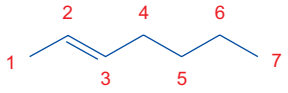
إن اسم البادئة هو هبت-، الأمر الذي يعني وجود 7 ذرات كربون.

تذكّر أنه بالنسبة إلى الصيغة الهيكلية، توضح مواقع ذرات الكربون فقط، وليس رموزها.

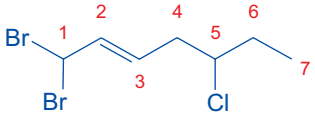


الخطوة ٢: أضف المجموعات الوظيفية إلى الصيغة الهيكلية وفق الترتيب الآتي:

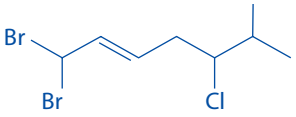
- رابطة ثنائية (التي تشير إليها اللاحقة -ين) بين ذرّتَي الكربون 2 و 3 (أي أنها تكون الرابطة الثانية في السلسلة).



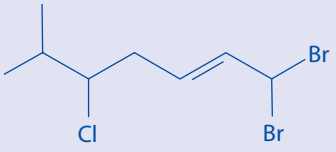
- ذرة كلور في ذرة الكربون 5.
- ذرّتَي بروم في ذرة الكربون 1.



الخطوة ٣: أضف السلسلة الجانبية إلى الصيغة الهيكلية؛ وهي مجموعة الميثيل (CH_3) في ذرة الكربون 6. وبما أن ذرات الكربون والهيدروجين غير موضحة في الصيغة الهيكلية، يتم رسم خط مستقيم يمثل طرفُه الحر ذرةَ الكربون الإضافية.



تذكّر أنه بإمكانك بدء ترقيم ذرات الكربون من أي من طرفَي السلسلة، ويمكن توضيح التركيب على النحو الآتي:

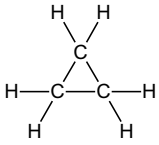
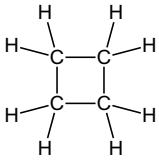
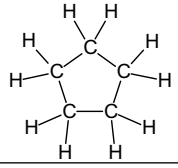
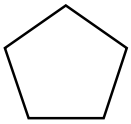
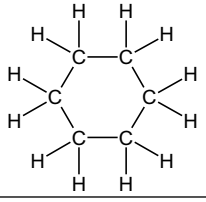
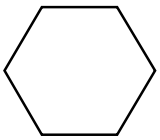
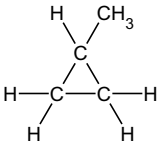
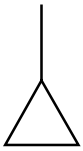
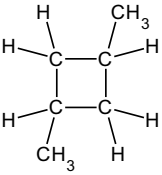
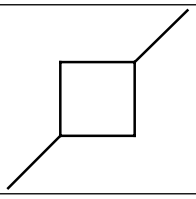


الألكانات الحلقية

يمكن للألكانات أن تكون في شكل حلقات تعرف باسم الألكانات الحلقية Cycloalkanes. فبدلًا من ربط ذرات الكربون في شكل سلسلة خطية تمتلك طرفين حرين، ترتبط كل ذرة كربون بذرتي كربون أخريين، الأمر الذي يؤدي إلى تكوين حلقة. والعلاقة بين الألكان الحلقي والألكان الخطي تكمن في أن لهما عدد ذرات الكربون نفسه إلا أن الألكان الحلقي ينقصه ذرّتا هيدروجين عن الألكان الخطي. وتمتلك الألكانات الحلقية الصيغة العامة C_nH_{2n}؛ وستلاحظ أن هذه الصيغة هي نفسها الصيغة العامة للألكينات.

البروبان الحلقي (cyclopropane) هو أبسط ألكان حلقي. لتسمية الألكان الحلقي باستخدام نظام IUPAC، تتم إضافة اللاحقة حلقي إلى اسم الألكان الذي يمتلك العدد نفسه من ذرات الكربون.

يوضح الجدول (٨-٨) الألكانات الحلقية الأولى وبعض الأمثلة على ألكانات حلقية متفرعة، مع صيغها الموسعة والهيكلية.

اسم الألكان الحلقي وصيغته الجزيئية	الصيغة الموسعة	الصيغة الهيكلية
بروبان حلقي (سايكلوبروبان) C_3H_6		
بيوتان حلقي (سايكلوبيوتان) C_4H_8		
بنتان حلقي (سايكلوبنتان) C_5H_{10}		
هكسان حلقي (سايكلوهكسان) C_6H_{12}		
ميثيل بروبان حلقي (ميثيل سايكلوبروبان) C_4H_8		
3،1 – ثنائي ميثيل بيوتان حلقي (1،3 – ثنائي ميثيل سايكلوبيوتان) C_6H_{12}		

الجدول ٨-٨ أمثلة على ألكانات حلقية وألكانات حلقية متفرعة.

سؤال

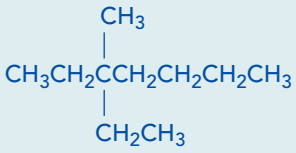
(٢) أ. ارسم الصيغة البنائية الموسعة لكل ممّا يلي:

١. 2 – ميثيل بيوتان

٢. 5،3 – ثنائي إيثيل هبتان

٣. 6،4،2 – ثلاثي ميثيل أوكتان

ب. ١. سمّ الهيدروكربون الذي يمتلك الصيغة الآتية:



٢. ارسم الصيغة الهيكلية لجزيء هذا الهيدركربون.

ج. ارسم الصيغة الموسعة لـ 2 – برومو – 3، 3– ثنائي كلوروهكسان.

د. سمِّ المركب الذي يمتلك الصيغة البنائية الآتية:

$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2C(CH_3)=CHCH_3$

هـ. الاسم الصحيح للمركب الذي يمتلك الصيغة $CH_2ClCHClCHBrCBr_2CH_3$ هو:

أ. 3،2،2 – ثلاثي برومو – 5،4 – ثنائي كلوروبنتان

ب. 5،5،4 – ثلاثي برومو – 3،2 – ثنائي كلوروبنتان

ج. 4،4،3 – ثلاثي برومو – 2،1 – ثنائي كلوربنتان

د. 5،4 – ثنائي كلورو – 3،2،2 – ثلاثي برومو‌بنتان

و. الصيغة البنائية التي تمثل 5،3 – ثنائي ميثيل – 2 – هكسانول هي:

أ. $CH_2(OH)CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$

ب. $CH_3CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH(OH)CH_3$

ج. $CH_3CH(OH)CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3$

د. $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH(OH)CH_2CH_3$

٣-٨ الترابط في الجزيئات العضوية

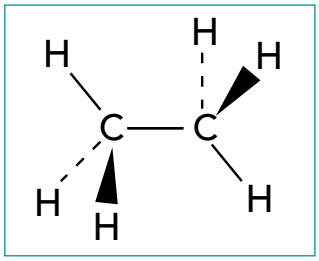
يمكن معرفة قابلية ذرة الكربون للارتباط بذرات كربون أخرى، وأشكال الجزيئات المتكوّنة بدراسة الروابط المتكونة في هذه الجزيئات (انظر الجدول ٨–٩).

روابط سيجما (σ)

تمتلك كل ذرة كربون ستة إلكترونات، وفق التوزيع الإلكتروني: $1s^2 2s^2 2p^2$. ما يعني أن ذرة الكربون تمتلك أربعة إلكترونات في مستوى طاقتها الخارجي. ويمكن لذرة الكربون أن تكمل مستوى الطاقة الأخير (المستوى الثاني) عن طريق تكوين روابط تساهمية أحادية Single covalent bonds مع أربع ذرات أخرى. وتُعرف هذه الروابط التساهمية الأحادية بـ روابط سيجما (σ) Sigma bonds.

وقد درست في الوحدة الثالثة الموضوع (٣–٣) أن أزواج إلكترونات روابط سيجما المحيطة بكل ذرة كربون تتنافر بعضها عن بعض؛ الأمر الذي يؤدي إلى ترتيبها في شكل رباعي الأوجه، بحيث تكون أزواج الروابط أبعد ما يمكن بعضها

عن بعض. وتكون قيمة زوايا الروابط في الجزيء الذي يمتلك شكلًا رباعي الأوجه تساوي 109.5°. يوضح الشكل (٨-٧) الصيغة ثلاثية الأبعاد (3D) لجزيء الإيثان. حيث يكون تهجين أفلاك كل ذرة كربون من النوع sp^3.

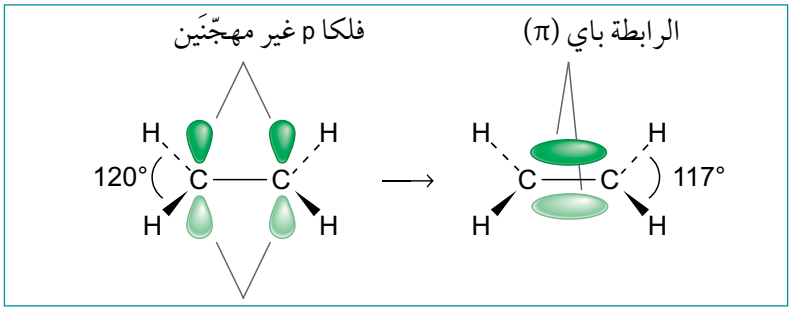


الشكل ٨-٧ الصيغة ثلاثية الأبعاد لجزي الإيثان.

روابط باي (π)

وتستطيع ذرات الكربون أن تكوّن أيضًا روابط ثنائية وثلاثية في الجزيئات العضوية. فرابطة C=C، كتلك التي توجد في الألكينات مثل الإيثين، مكوّنة من رابطة سيجما (σ) ورابطة باي (π) Pi bond، وذرات الكربون المكوّنة للرابطة الثنائية تكوّن أيضًا كلّ منها ثلاث روابط سيجما (σ)، ويُعدّ هذا مثالًا على التهجين من نوع sp^2، هذا النوع من التهجين يوفر لكل ذرة كربون إلكترونًا خارجيًا إضافيًا واحدًا في الفلك الذري غير المهجن p، وعندما يتداخل فلكا p معًا (تداخلًا جانبيًا) فإنهما يكوّنان رابطة باي (π). يوضح الشكل (٨-٨) تكوُّن الرابطة باي (π) في جزيء الإيثين.

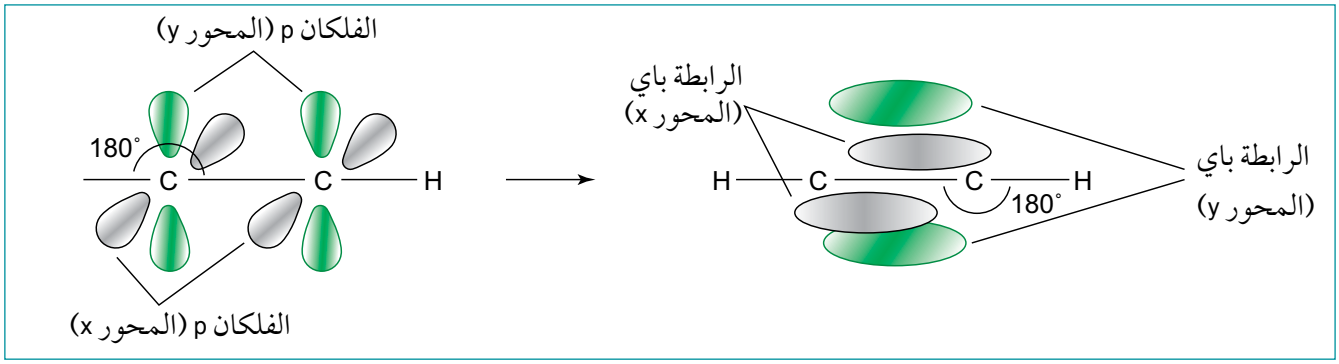
أما كل ذرة كربون مشاركة في رابطة ثلاثية C≡C فتكوّن رابطتي سيجما فقط. وهذا مثال على التهجين sp، الذي يترك لكل ذرة كربون إلكترونين خارجيين احتياطيين يشغل كل منهما الفلك p^2 الخاص به. يشكل كل فلك p^2 في ذرة



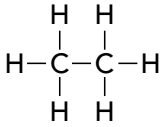
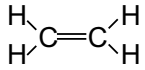
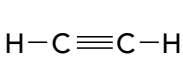
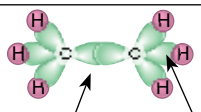
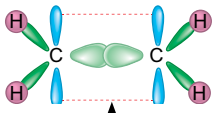
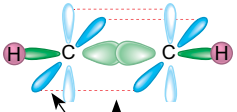
الشكل ٨-٨ تكوّن الرابطة باي (π) من التداخل الجانبي لفلكَين من نوع p.

الكربون زاوية قائمة مع الفلك p^2 الآخر (في الذرة نفسها). على سبيل المثال، يكون الفلك p^2 على المحور (y) عموديًا على فلك p^2 على المحور (z). عندما تتداخل (جانبيًا) الأفلاك p^2 المتوازية في ذرتي كربون مختلفتين، تتكوّن رابطة باي، لذلك تتكوّن رابطتا باي عندما يكون تهجين ذرات الكربون من نوع sp.

يوضح الشكل (٨-٩) كيف تتكوّن رابطتا باي في الإيثاين. ولأنه توجد فعليًا رابطتان حول كل ذرة كربون (الرابطة الأحادية C–H والرابطة الثلاثية C≡C) تكون زوايا الروابط تساوي 180° ويكون الجزيء خطيًا.



الشكل ٨-٩ تكوّن رابطتي باي بين ذرتي الكربون في الإيثاين.

اسم السلسلة		ألكان	ألكين	ألكاين
مثال		إيثان (CH_3CH_3)	إيثين (CH_2CH_2)	إيثاين (CHCH)
الصيغة الموسعة				
عدد كل نوع من الروابط لكل ذرة كربون	سيجما	4	3	2
	باي	0	1	2
نوع التهجين		sp^3	sp^2	sp
قيم الزوايا بين الروابط		109.5°	120°	180°
تمثيل ثلاثي الأبعاد للمثال				

الجدول ٨-٩ أنواع تهجين الأفلاك الذرية والروابط في الألكانات والألكينات والألكاينات.

سؤال

(٣) أ. ارسم الصيغة الموسعة لكل من المركبات الآتية:

١. البروبان (C_3H_8)

٢. البروبين (C_3H_6)

٣. الإيثاين (C_2H_2)

ب. صنف المركبات العضوية الآتية وفق نوع التهجين (sp^3، sp^2، sp).

١. C_2H_2

٢. C_2H_4

٣. C_2H_6

٤. C_3H_6

٨-٤ التشاكل في المركبات العضوية

أ. التشاكل البنائي

مصطلحات علمية

المتشاكلات البنائية Strutural isomers: مركبات تمتلك الصيغة الجزيئية نفسها وتختلف في صيغها البنائية.

لقد درست سابقًا أن الصيغة الجزيئية لمركب ما تزودنا بعدد ونوع كل ذرة موجودة في جزيء واحد من هذا المركب. فعلى سبيل المثال، يحتوي جزيء البروبين (C_3H_6)، على ثلاث ذرات كربون وست ذرات هيدروجين.

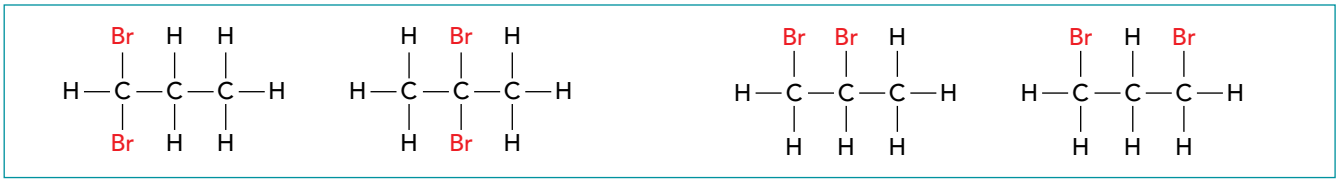
وتوجد طرائق مختلفة لترتيب هذه الذرات وفق صيغة جزيئية معيّنة. وهذا يعني أنه يمكن تكوين جزيئات مختلفة ذات تراكيب مختلفة، فينتج عنها مركبات مختلفة. وتسمى هذه المركبات التي لها الصيغة الجزيئية نفسها ولكنها تختلف في صيغها البنائية **المتشاكلات البنائية Strutural isomers**.

يوجد ثلاثة أنواع من التشاكل البنائي، هي:

١. تشاكل موقع المجموعة الوظيفية
٢. تشاكل نوع المجموعة الوظيفية
٣. تشاكل السلسلة الكربونية

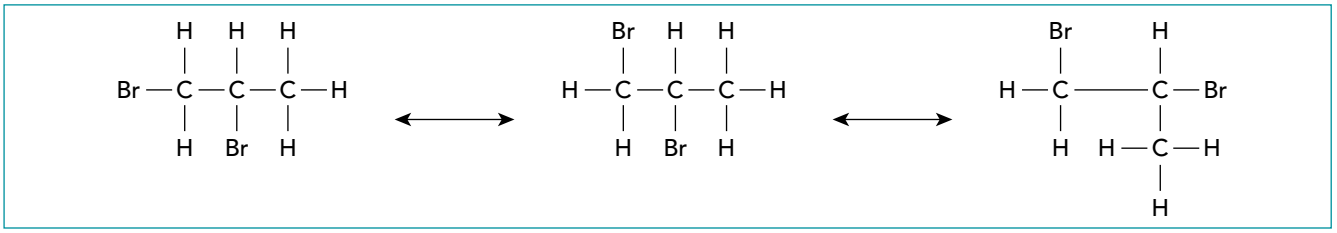
تشاكل موقع المجموعة الوظيفية

في تشاكل الموقع، يتغير موقع المجموعة الوظيفية في كل متشاكل، وتوفر الصيغة الجزيئية ($C_3H_6Br_2$) مثالًا يمكن من خلاله توضيح الأمر، يوضح الشكل (٨-١٠) المتشاكلات الأربعة المحتملة لهذه الصيغة.



الشكل ٨-١٠ تشاكل الموقع.

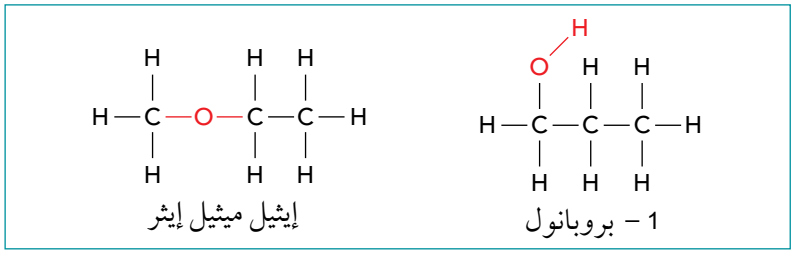
ذرة الكربون في الرابطة الأحادية C–C تمتلك حرية الدوران حول محور الرابطة، ما يعني أن الذرات المرتبطة بها غير ثابتة في مكان واحد. لذا عليك الانتباه عند رسم الصيغة الموسعة للمتشاكلات المختلفة حتى لا يتكرر التركيب نفسه، وكمثال على ذلك الجزيئات الثلاث الموضحة في الشكل (٨-١١) تمثل جميعها المركب 2،1 – ثنائي بروميو بروبان، أي أنها متشاكلات متشابهة للمركب الذي صيغته ($C_3H_6Br_2$).



الشكل ٨-١١ صيغ مختلفة لتمثيل الجزيء نفسه؛ بسبب إمكانية الدوران الحر حول الروابط الأحادية C–C.

تشاكل نوع المجموعة الوظيفية

في تشاكل المجموعة الوظيفية، يتغير نوع المجموعة الوظيفية في كل متشاكل. فعلى سبيل المثال، إذا أخذنا الصيغة الجزيئية (C_3H_8O)، يمكننا رسم مركبين هما كحول (R-OH) وإيثر (R-O-R) (الشكل ٨-١٢).

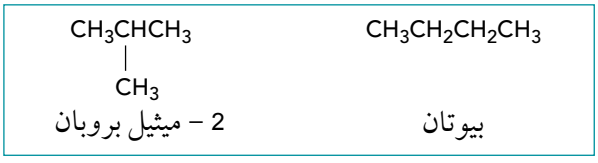


الشكل ٨-١٢ تشاكل المجموعة الوظيفية.

يمتلك هذان المتشاكلان مجموعتَين وظيفيتَين مختلفتَين، وبالتالي يمتلكان خصائص كيميائية مختلفة بعضها عن بعض.

تشاكل السلسلة الكربونية

تختلف متشاكلات السلسلة في التركيب البنائي للسلسلة الكربونية. فعلى سبيل المثال، يُعدّ البيوتان وميثيل البروبان متشاكلَي سلسلة، فكلاهما يمتلك الصيغة الجزيئية (C_4H_{10}) نفسها (الشكل ٨-١٣).



الشكل ٨-١٣ مثال على تشاكل السلسلة.

مثال

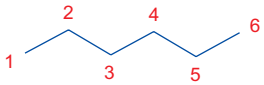
٦. اكتب الصيغ البنائية المحتملة للمتشاكلات جميعها للسلسلة التي تمتلك الصيغة الجزيئية (C_6H_{14}).

الحلّ:

تستخدم الصيغة الهيكلية لتسهيل الحل.

الخطوة ١: حدد في البداية، المتشاكل الذي يمتلك السلسلة الأطول.

ارسم ذرات الكربون الستّ جميعها لتمثيل الصيغة الهيكلية.



هذا المتشاكل هو الهكسان

الخطوة ٢: بعد ذلك، ارسم خمس ذرات كربون في شكل سلسلة (سلسلة بنتان).

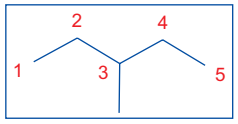


ويبقى لدينا ذرة كربون (مجموعة ميثيل) يجب وضعها على السلسلة.

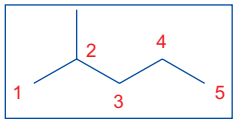
تمثل ذرتا الكربون 1 و 5 طرفَي السلسلة، وبالتالي فإن إضافة أي ذرة كربون إلى أحدهما سينتج منه متشاكل السلسلة الهكسان مرة أخرى.

تابع

لذا تكون ذرتا الكربون 2 و 3 مناسبتَين لإضافة ذرة الكربون السادسة.



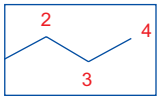
3 – ميثيل بنتان



2 – ميثيل بنتان

ذرة الكربون 4 مشابهة لذرة الكربون 2، لذا لا وجود للمركب 4 – ميثيل بنتان.

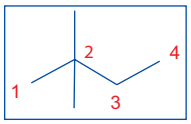
الخطوة ٣: بعد ذلك، ارسم أربع ذرات كربون في شكل سلسلة (سلسلة بيوتان).



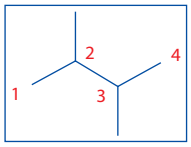
ويبقى هناك ذرتا كربون يجب وضعهما على السلسلة، يمكن أن تكوّنا مجموعتَي ميثيل، أو مجموعة إيثيل واحدة.

تمثل ذرتا الكربون 1 و 4 طرفَي السلسلة، لهذا فإن إضافة أي ذرات كربون إلى أحدهما سينتج منه متشاكلات سلسلة الهكسان أو البنتان.

لذا ستكون ذرتا الكربون 2، و3 مناسبتَين لإضافة مجموعتَي الميثيل.



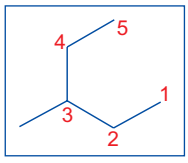
2،2 – ثنائي ميثيل بيوتان



3،2 – ثنائي ميثيل بيوتان

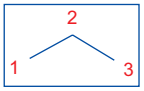
(لا وجود للمركب 3،3 – ثنائي ميثيل بيوتان، لأنه هو نفسه المركب 2،2 – ثنائي ميثيل بيوتان).

إذا وضعنا مجموعة إيثيل على إحدى ذرّتَي الكربون 2 أو 3 في سلسلة البيوتان، نحصل على الصيغة الهيكلية الموضحة أدناه والتي هي نفسها 3 – ميثيل بنتان التي رأيناها سابقًا.

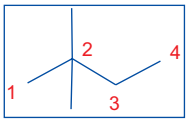


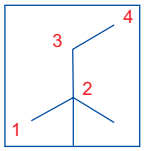
أي أنه لا وجود للمركب 2 – إيثيل بيوتان أو 3 – إيثيل بيوتان.

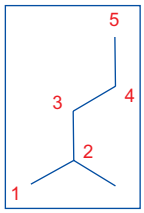
الخطوة ٤: تحقق من وجود أي متشاكلات سلسلة تحتوي فيها السلسلة الأطول على 3 ذرات كربون (سلسلة بروبان).



يبقى هناك ثلاث ذرات كربون يجب وضعها على السلسلة. وعلى الرغم من إمكانية وضع مجموعتَي ميثيل على ذرة الكربون 2، غير أنه ينبغي وضع مجموعة الميثيل الثالثة على ذرة الكربون 1 أو 3، وهو ما يعطينا سلسلة بيوتان وليس بروبان. وبشكل مشابه، فإن إضافة مجموعة إيثيل أو ميثيل أو بروبيل إلى ذرة الكربون 2 سيعطينا سلسلة بيوتان أو بنتان.

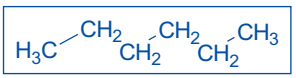




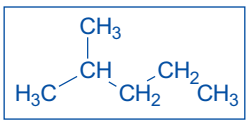


(تُوضح الصيغتان الأولى والثانية (من اليسار) المركب 2،2 – ثنائي ميثيل بيوتان، وتُوضح الصيغة الثالثة (اليمنى) المركب 2 – ميثيل بنتان، وهي صيغ رأيناها سابقًا).

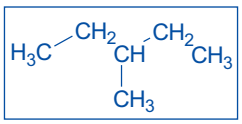
الخطوة ٥: إذا أردت أن ترسم الصيغ البنائية أو تلك الموسّعة للمتشاكلات، يمكنك الآن إضافة ذرات الهيدروجين إلى كل ذرة كربون في المتشاكلات الخمسة.



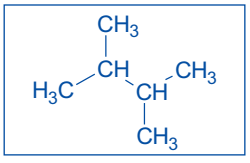
هكسان



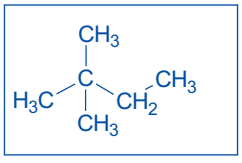
2 – ميثيل بنتان



3 – ميثيل بنتان



3،2 – ثنائي ميثيل بيوتان



2،2 – ثنائي ميثيل بيوتان

سؤال

(٤) أ. سمِّ المتشاكلات الأربعة الموجودة في الشكل (٨-١٠).

ب. ارسم الصيغ الموسّعة للمتشاكلات البنائية التي تمتلك الصيغة (C_3H_7Cl)، وسمّها.

ج. ارسم الصيغ الموسّعة لمتشاكلات تمتلك الصيغة (C_4H_8) وسمّها:

١. ألكينات

٢. ألكانات حلقية

د. ارسم الصيغة الموسّعة لمتشاكل صيغته (C_3H_8O)، وسمّه.

هـ. ارسم الصيغ الموسّعة للمتشاكلات التي تمتلك الصيغة (C_5H_{12})، وسمّها.

ب. التشاكل الفراغي

المتشاكلات الفراغية Stereoisomers مركبات تمتلك جزيئاتها الذرات نفسها المرتبطة بعضها ببعض، لكنها تختلف في الترتيب الفراغي لذراتها.

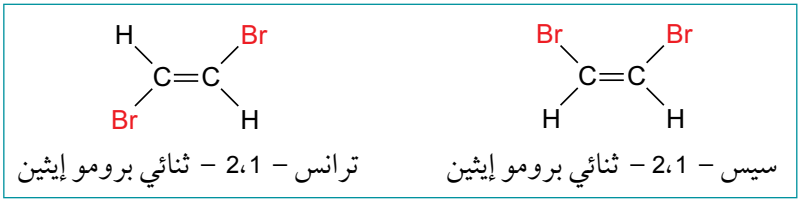
يوجد نوعان من التشاكل الفراغي، هما:

١. التشاكل الهندسي (سيس *cis*/ترانس *trans*)

٢. التشاكل الضوئي (البصري *enantiomers*).

التشاكل الهندسي (سيس *cis* / ترانس *trans*)

ينشأ هذا النوع من التشاكل بسبب عدم إمكانية الدوران الحر حول الرابطة الثنائية C=C على عكس الرابطة الأحادية C–C، وذلك لأن الرابطة باي (π) الموجودة بين ذرّتَي الكربون تمنع الرابطة سيجما من الدوران بحريّة كما قد تنشأ بسبب البنية الحلقية للمركب العضوي. فينتج من ذلك نوع مختلف من التشاكل في المركبات العضوية غير المشبعة يسمى **التشاكل الهندسي (سيس- ترانس) *Cis/trans* (geometric) isomerism**. ويعطي الشكل (٨-١٤) مثالًا على ذلك.



الشكل ٨-١٤ التشاكل الهندسي.

ففي سيس – 2،1 – ثنائي برومو إيثين، تبقى ذرّتا البروم (Br) ثابتتين على الجهة نفسها من الرابطة الثنائية C=C لعدم وجود حريّة دوران حول هذه الرابطة بسبب وجود رابطة باي (π).

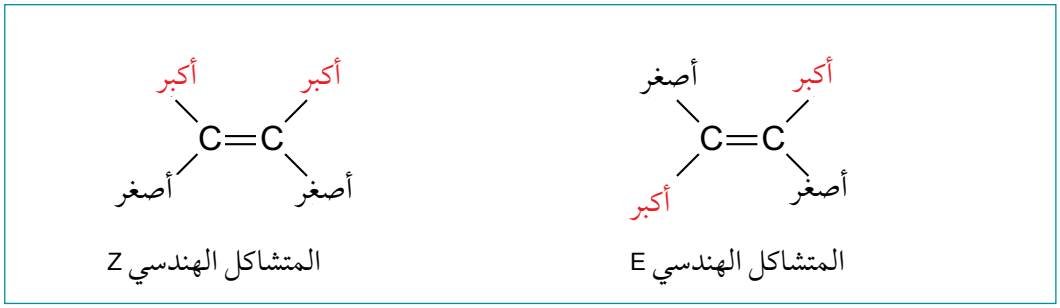
وبالمقابل تكون ذرتا البروم (Br) في ترانس – 2،1 – ثنائي برومو إيثين، على الجهتَين المتعاكستَين للرابطة الثنائية.

يمتلك هذان المتشاكلان الفراغيان ترتيبات مختلفة للذرات في الفراغ، وبالتالي فهما مركبان مختلفان ويمتلكان خصائص فيزيائية مختلفة. ويمكن أيضًا أن يكون للمتشاكلات الفراغية بعض الخصائص الكيميائية المختلفة، كأن تتفاعل بمعدلات سرعة مختلفة للتفاعل نفسه.

التشاكل الهندسي (سيس/ترانس) E/Z

عندما تختلف الذرات (أو مجموعات الذرات) الموجودة على ذرتي الكربون اللتين تشكلان الرابطة الثنائية بعضها عن بعض، فإننا نستخدم الفرق في الكتل الذرية/الجزيئية لهذه الذرات (أو مجموعات الذرات) لتحديد نوع المتشاكل الفراغي.

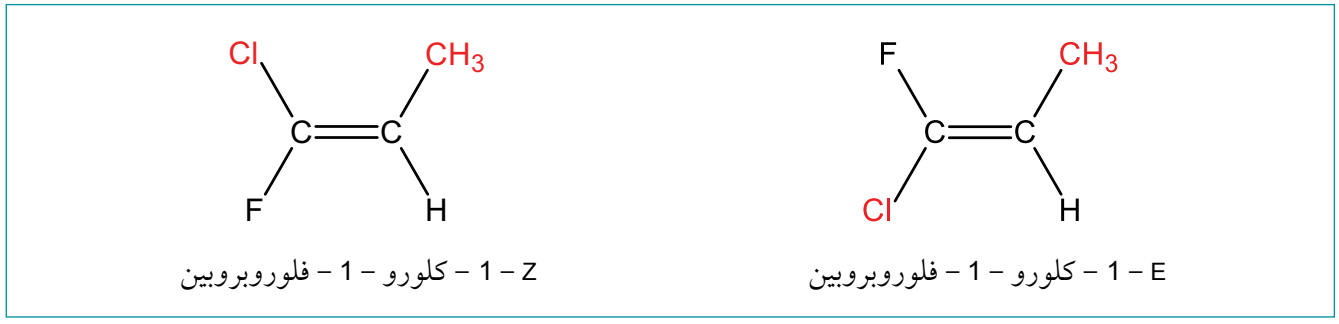
يتم استخدام البادئة Z حيث تكون المجموعات أو الذرات ذات الكتل الذرية/الجزيئية الأكبر في ترتيب cis، بينما تستخدم البادئة E حيث تكون المجموعات أو الذرات في ترتيب ترانس (انظر الشكل (٨-١٥)).



الشكل ٨-١٥ موقع الكتلة الذرية / الجزيئية الأكبر للذرات أو مجموعات الذرات يحدد بادئة المتشاكل الفراغي.

يمكن توضيح كيفية تحديد ما إذا كان المركب هو Z أو E وفقًا للكتلة الذرية/الجزيئية عبر مثال باستخدام المتشاكلين الفراغيين لـ 1 - كلورو - 1 - فلوروبروبين.

يحتوي هذا الجزيء على ذرة Cl وذرة F على إحدى ذرتي الكربون في الرابطة الثنائية ويحتوي على ذرة H ومجموعة CH_3 على ذرة الكربون الأخرى (انظر الشكل (٨-١٦)).



الشكل ٨-١٦ المتشاكلان الفراغيان Z و E للمركب 1-كلورو - 1 - فلوروبروبين.

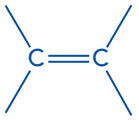
ذرتا الكلور والفلور مرتبطتان بذرة الكربون نفسها على ذرة الكربون نفسه، ولكن بما أن الكلور يمتلك كتلة ذرية أكبر، فإن له الأولوية في تحديد المتشاكل E أو Z. وعلى ذرة الكربون الأخرى، توجد مجموعة CH_3 وذرة هيدروجين، ولكن مجموعة الميثيل لديها الكتلة الجزيئية الأكبر. لذلك، يعتمد تحديد كل من المتشاكلين الفراغيين على المواقع النسبية لـ Cl و CH_3 على الرابطة الثنائية. فعندما يكون Cl و CH_3 على جانبي الرابطة الثنائية (المتقابلين)، يكون المتشاكل هو E، وحيث يكون Cl و CH_3 على الجانب نفسه من الرابطة الثنائية، يكون المتشاكل هو Z. وهكذا يتم استخدام البادئتين Z و E بدلًا من سيس وترانس لأنهما تشيران إلى أن الكتل الذرية أو الجزيئية قد استخدمت لتحديد المتشاكل.

مثال

٧. **ارسم الصيغة البنائية لأي متشاكلين هندسيين سيس وترانس ل 1 – بيوتين ول 2 – بيوتين.**

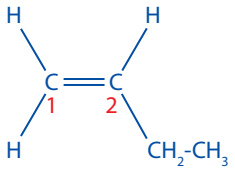
الحلّ:

الخطوة ١: ارسم الشكل الأساسي للصيغة الموسعة للألكين الذي يوضح زوايا الروابط التي تساوي نحو 120°.



استخدم هذا الشكل لكل الإجابات.

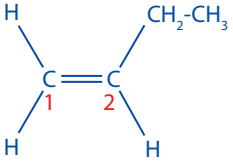
الخطوة ٢: ارسم صيغة بنائية ل 1 – بيوتين



فكر الآن فيما إذا كانت هناك إمكانية لإيجاد صيغة بنائية مختلفة إذا تم تبديل الذرات أو المجموعات الموجودة على كل ذرة كربون في الرابطة الثنائية:

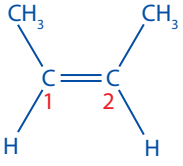
- الكربون رقم 1– مرتبط بذرتي هيدروجين H
- الكربون رقم 2– مرتبط بمجموعة $-CH_2CH_3$ وذرة هيدروجين H

بما أن الذرتين الموجودتين على ذرة الكربون رقم 1 هما نفساهما، فحتى لو تم رسم المجموعة $-CH_2CH_3$ على الكربون رقم 2 على الجهة المقابلة من الرابطة الثنائية، فلن يكون هناك فرق في الصيغة البنائية.



وبالتالي لا يمتلك 1 – بيوتين متشاكلات هندسية سيس وترانس.

الخطوة ٣: ارسم صيغة بنائية لـ 2 – بيوتين

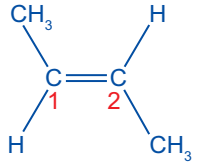


مجددًا، فكر فيما إذا كانت هناك إمكانية لإيجاد صيغة بنائية مختلفة إذا تم تبديل الذرات أو المجموعات الموجودة على كل ذرة كربون في الرابطة الثنائية:

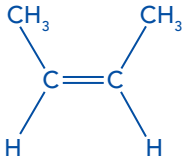
- الكربون رقم 1– مرتبط بمجموعة $-CH_3$ وذرة هيدروجين H
- الكربون رقم 2– مرتبط بمجموعة $-CH_3$ وذرة هيدروجين H

إن كل من ذرتي الكربون في الرابطة الثنائية متصلة بمجموعة ميثيل وذرة هيدروجين ما يسمح لـ 2 – بيوتين بالتشاكل الهندسي سيس/ترانس.

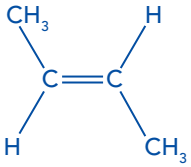
يمكن رسم صيغة بنائية أخرى عبر تبديل موقع مجموعة ميثيل وذرة هيدروجين على إحدى ذرتي الكربون في الرابطة الثنائية.



الخطوة ٤: سم المتشاكلَين الهندسيَين ل 2 – بيوتين وفق ترتيب مجموعتي الميثيل (أو ذرتي الهيدروجين) على الجهة نفسها أو على الجهتين المتقابلتين للرابطة الثنائية.



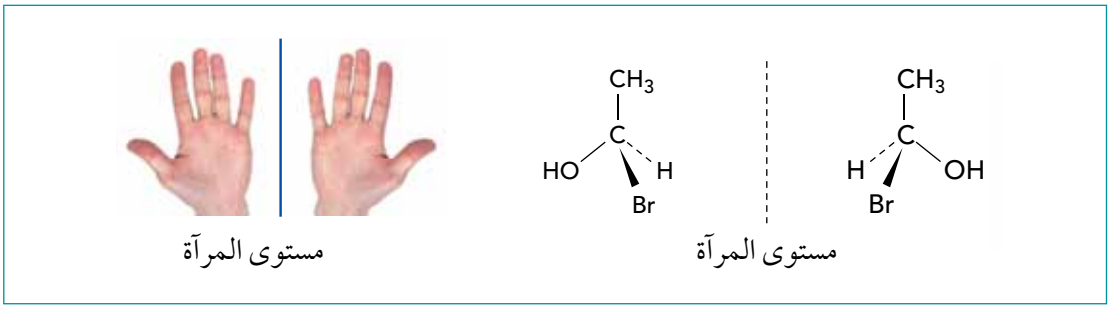
مجموعتا الميثيل موجودتان على الجهة نفسها للرابطة الثنائية وبالتالي فهذا: سيس 2 – بيوتين



مجموعتا الميثيل موجودتان على الجهتين المتقابلتين للرابطة الثنائية وبالتالي فهذا: ترانس 2 – بيوتين

التشاكل الضوئي (المتشاكلات الضوئية *enantiomers*)

إذا كان الجزيء يحتوي على ذرة كربون مرتبطة بأربع ذرات أو مجموعات ذرية مختلفة، يمكن لهذا الجزيء أن يكوّن متشاكلين فراغيَّين. ويمكن وصف ذرة الكربون هذه بأنها غير متماثلة وذلك لعدم وجود مستوى تماثل في الجزيء الذي يحتويها. ويسمى هذان المتشاكلان الفراغيان المختلفان **متشاكلين ضوئيَّين Enantiomers**، ويكون كل منهما صورة منعكسة للآخر في مرآة، ولا يمكن تركيب أحدهما فوق الآخر (الشكل ٨-١٧). وتسمى ذرة الكربون المرتبطة بأربع مجموعات مختلفة **المركز الكيرالي (غير متناظر) Chiral center** للجزيء.



الشكل ٨-١٧ هذا الزوج من الجزيئات يضم متشاكلين فراغيَّين، ويشار إليهما كمتشاكلين ضوئيَّين. وتُعدّ محاولة تركيب هذَين المتشاكلين أحدهما فوق الآخر مشابهة لعملية تركيب باطن كف اليد اليسرى فوق ظهر كف اليد اليمنى، بحيث يكون باطن الكفَّين نحو الأسفل. وهو أمر لا يمكن القيام به.

مصطلحات علمية

المتشاكلات الفراغية Stereoisomers: مركبات تمتلك جزيئاتها الذرات نفسها المرتبطة بعضها ببعض، لكنها تختلف في الترتيب الفراغي لذراتها، بحيث لا يمكن تركيب الجزيئات بعضها فوق بعض.

التشاكل الهندسي (سيس- ترانس) *Cis/trans* (geometric) isomerism: نجده في مركبات غير مشبعة أو حلقية تمتلك الصيغة الجزيئية نفسها والترتيب نفسه للذرات، ولكن أشكالها الهندسية تكون مختلفة.

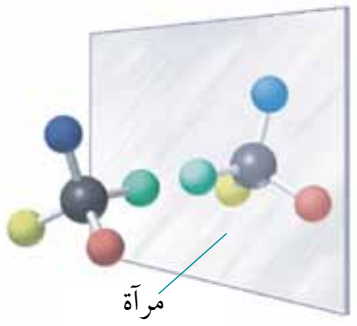
المتشاكلات الضوئية Enantiomers: زوج من الجزيئات النشطة ضوئيًا وكل منهما صورة معكوسة للآخر في مرآة، ولا يمكن تركيب أحدهما فوق الآخر.

المركز الكيرالي (غير متناظر) Chiral center: ذرة كربون مرتبطة بأربع ذرات أو مجموعات ذرية مختلفة. وهذا يسمح بوجود المتشاكلات الضوئية.

مهارات عمليّة ٨-١

نمذجة المتشاكلات الضوئية

باستخدام مجموعة نماذج جزيئية، خذ كرة سوداء تمثل ذرة كربون، واربطها بأربع كرات (تمثل أربع ذرات) مختلفة في ألوانها. ثم اجعل نموذجًا لجزيء آخر يكون صورة للجزيء الأول في مرآة، باستخدام كرات لها الألوان نفسها. حاول الآن تركيب النموذجَين أحدهما فوق الآخر بحيث تتطابق كل ذرة مع مثيلتها. هل يمكن القيام بذلك؟

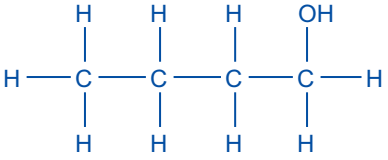


مثال

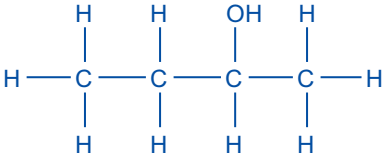
٨. ارسم التمثيل ثلاثي الأبعاد للمتشاكلات الضوئية ل 1 – بيوتانول ول 2 – بيوتانول إن وجدت.

الحلّ:

الخطوة ١: ارسم الصيغة البنائية لكل من 1 – بيوتانول و2 – بيوتانول.

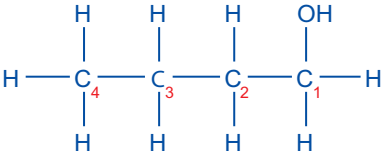


1 – بيوتانول



2 – بيوتانول

الخطوة ٢: ابحث عن ذرة كربون مرتبطة بأربع مجموعات أو ذرات مختلفة في 1 – بيوتانول.

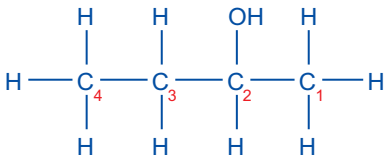


بالنسبة إلى 1 – بيوتانول:

- الكربون رقم 1 مرتبط بمجموعة $-CH_3CH_2CH_2$ ومجموعة $-OH$ لكنه مرتبط أيضًا بذرتي H
- الكربون رقم 2 مرتبط بمجموعة $-CH_2OH$ ومجموعة $-CH_3CH_2$ لكنه مرتبط أيضًا بذرتي H
- الكربون رقم 3 مرتبط بمجموعة $-CH_2CH_2OH$ ومجموعة $-CH_3$ لكنه مرتبط أيضًا بذرتي H
- الكربون رقم 4 مرتبط بمجموعة $-CH_2CH_2CH_2OH$ لكنه مرتبط أيضًا بثلاث ذرات H

لا يمتلك 1 – بيوتانول أي ذرة كربون مرتبطة بأربع مجموعات أو ذرات مختلفة وبالتالي لا يمتلك 1 – بيوتانول أي متشاكلات ضوئية

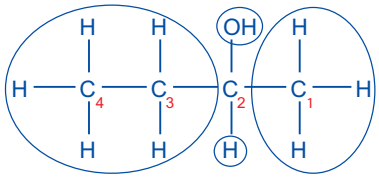
الخطوة ٣: ابحث عن ذرة كربون مرتبطة بأربع مجموعات أو ذرات مختلفة في 2 – بيوتانول.



بالنسبة إلى 2 – بيوتانول:

- الكربون رقم 1 مرتبط بمجموعة $-CH_3CH_2CH(OH)$ لكنه مرتبط أيضًا بثلاث ذرات H
- الكربون رقم 2 مرتبط بمجموعة $-OH$ و مجموعة $-CH_3$ وذرة H ومجموعة $-CH_3CH_2$.
- الكربون رقم 3 مرتبط بمجموعة $-CH_3CH(OH)$ ومجموعة $-CH_3$ لكنه مرتبط أيضًا بذرتي H
- الكربون رقم 4 مرتبط بمجموعة $-CH_2CH(OH)CH_3$ لكنه مرتبط أيضًا بثلاث ذرات H

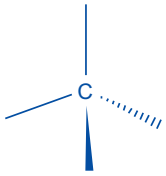
الكربون رقم 2 مرتبط بأربع مجموعات/ذرات مختلفة وبالتالي فهو مركز كيرالي.



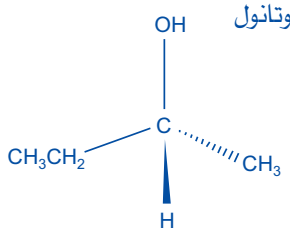
يمتلك 2 – بيوتانول متشاكلين ضوئيين.

الخطوة ٤: متشاكلا 2 – بيوتانول:

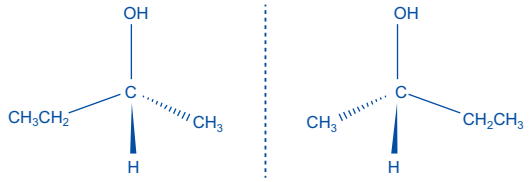
في البداية ارسم شكلًا هندسيًا رباعي الأوجه باستخدام التمثيل ثلاثي الأبعاد للروابط:

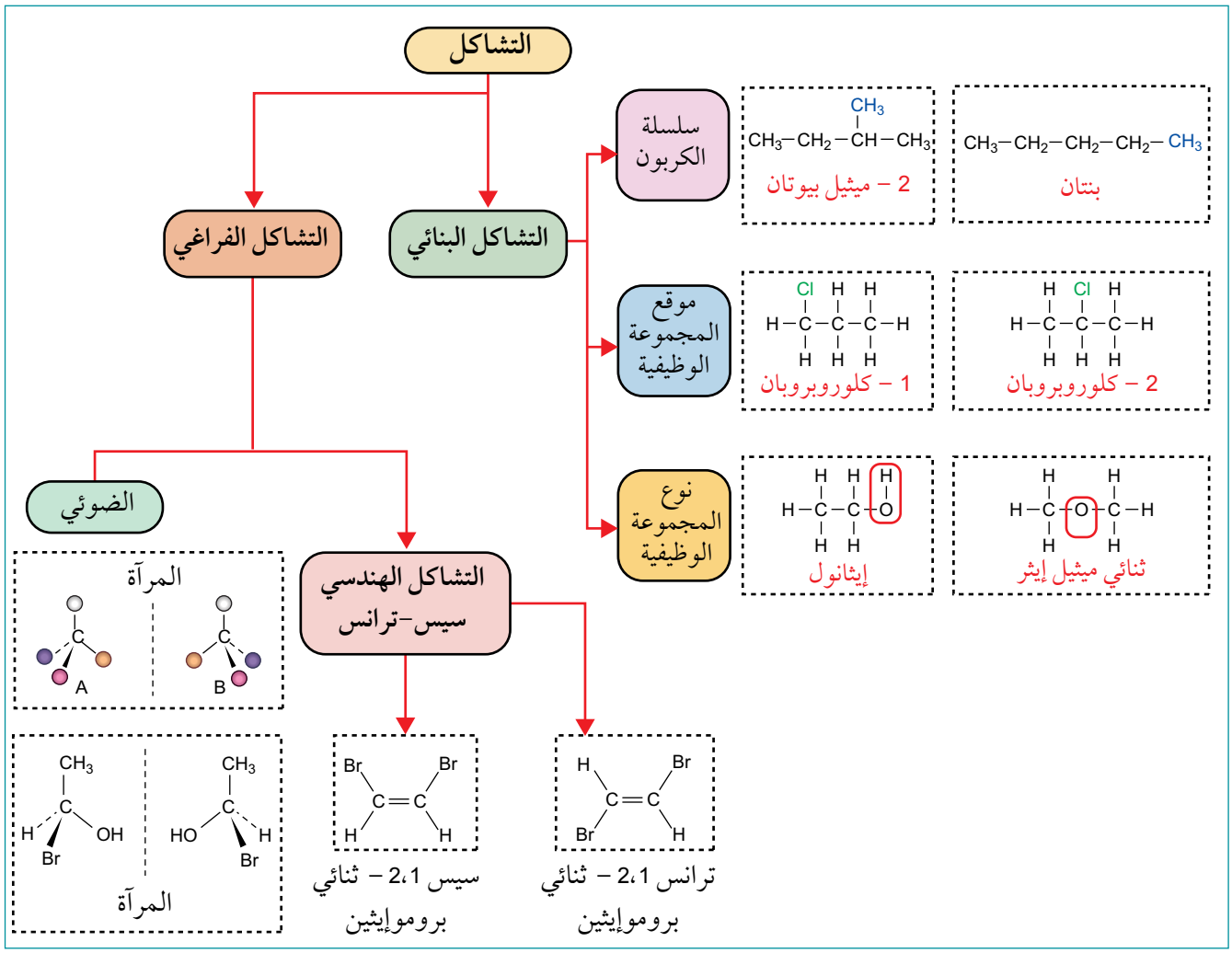


والآن أكمل كل رابطة بمجموعة أو ذرة موجودة على الكربون رقم 2 في 2 – بيوتانول



وأخيرًا ارسم خطًا متقطعًا يمثّل مرآة أمام المتشاكل، وارسم صورته في المرآة.





الشكل ٨–١٨ خريطة مفاهيم أنواع التشاكل.

سؤال

٥ أ. ١. ارسم الصيغة الموسعة لكل من المتشاكلين الفراغيين لـ 2 – بنتين.

٢. حدد أي المتشاكلين هو Z وأيهما E.

ب. ارسم المتشاكلين سيس/ترانس لـ 1 – برومو – 2 – كلوروإيثين.

ج. يمتلك الجزيء CHBrClF متشاكلين ضوئيين.

١. اكتب اسم الجزيء CHBrClF.

٢. ارسم الصيغة الموسّعة ثلاثية الأبعاد (3D) لكل من المتشاكلين الضوئيين.

د. ١. أي من الجزيئات الآتية يمتلك متشاكلات ضوئية؟

أ. $H_2C{=}CHCH_3$

ب. $(CH_3)_2C{=}CHCHClCH_3$

ج. $(CH_3)_3CBr$

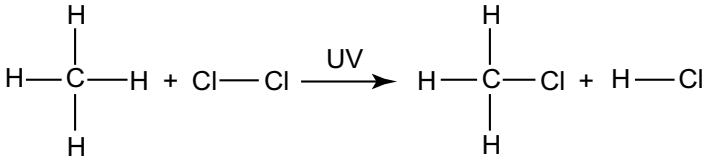
د. $CH_3CH_2CH_2CHCl_2$

٢. اشرح سبب عدم امتلاك الجزيء $CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$ أي متشاكل ضوئي.

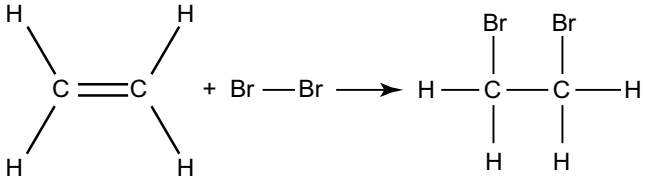
٨-٥ أنواع تفاعلات المركبات العضوية وآلية حدوثها

أنواع التفاعلات العضوية

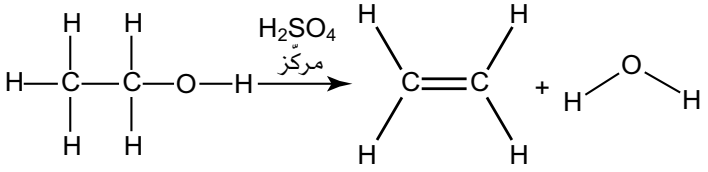
١. **تفاعلات الاستبدال (الإحلال) Substitution reactions** تتضمن استبدال ذرة واحدة أو مجموعة ذرات في جزيء ما بأخرى تحل محلها. على سبيل المثال، يتمّ استبدال ذرة هيدروجين (H) في جزيء (CH_4) بذرة كلور (Cl). بوساطة الأشعة فوق البنفسجية وفق المعادلة الآتية:



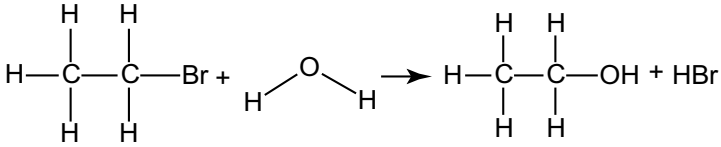
٢. **تفاعلات الإضافة Addition reactions** تكوين مادة ناتجة واحدة من تفاعل جزيئات مادتَين متفاعلتَين أو أكثر. تحدث تفاعلات الإضافة في المركبات غير المشبعة حيث تتم إضافة ذرات إلى رابطة ثنائية أو ثلاثية.
ومثال على ذلك هو تفاعل الإضافة الذي يحدث بين ألكين ما والبروم وفق المعادلة الآتية:



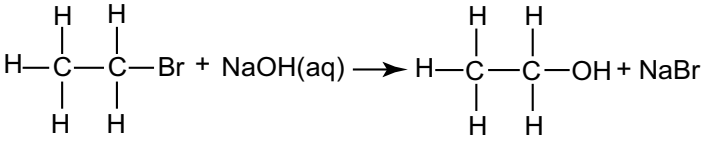
٣. **تفاعلات الحذف Elimination reactions** ينتج من إزالة (نزع) جزيء صغير من جزيء أكبر لمادة متفاعلة. ومثال على ذلك هو إزالة الماء من كحول ما بوساطة حمض الكبريتيك المركز وفق المعادلة الآتية:



٤. **التحلل المائي Hydrolysis** هو تفاعل جزيء عضوي مع الماء. ويمكن زيادة سرعة هذا النوع من التفاعلات بإضافة حمض أو مادة قلوية. على سبيل المثال، التحلل المائي لهالوجينوألكان بوساطة الماء لإنتاج كحول وفق المعادلة الآتية:

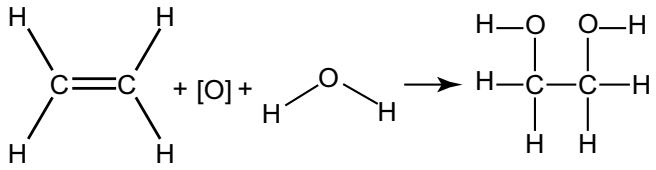


وتكون عملية التحلل المائي أسرع بوجود مادة قلوية، وهي تعطي مواد ناتجة مختلفة قليلًا كما توضح المعادلة الآتية:



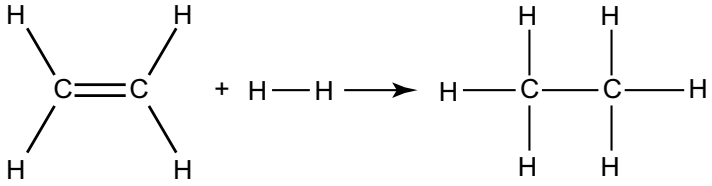
٥. **تفاعلات الأكسدة Oxidation reactions** تفاعل يتم خلاله إضافة أكسجين أو إزالة إلكترونات أو ازدياد عدد التأكسد لمادة ما؛ ويشير هذا في الكيمياء العضوية إلى تفاعل تتم فيه إضافة ذرات أكسجين إلى جزيء ما أو إزالة ذرات هيدروجين من جزيء ما.

ومثال على ذلك هو أكسدة الإيثين إلى 2،1 – إيثان ثنائي الكحول ويسمى (2،1 – إيثان دايول) باستخدام محلول حمضي من منجنات (VII) البوتاسيوم وفق المعادلة الآتية:



لاحظ أن الرمز [O] يستخدم لتبسيط المعادلة الكيميائية التي تصف تفاعلات الأكسدة. حيث إن [O] يمثل ذرة أكسجين من العامل المؤكسد. ويُستخدم هذا بشكل شائع، ولكن يجب أن تبقى المعادلة موزونة، تمامًا كأيّة معادلة كيميائية عادية.

٦. **تفاعلات الاختزال Reduction reactions** هي عكس تفاعلات الأكسدة، يتم خلال تفاعل الاختزال إزالة أكسجين أو إضافة إلكترونات أو نقصان عدد التأكسد لمادة ما؛ ويشير هذا في الكيمياء العضوية إلى تفاعل تتم فيه إزالة ذرات أكسجين من جزيء ما، أو إضافة ذرات هيدروجين (الهدرجة) إلى جزيء ما. على سبيل المثال تفاعل الإيثين مع الهيدروجين وفق المعادلة الآتية:



في العديد من الحالات، يمكن تصنيف التفاعلات العضوية في أكثر من نوع واحد من التفاعلات. فعلى سبيل المثال، يُصنف تفاعل الإيثين مع الهيدروجين بأنه تفاعل اختزال، ولكنه يُعدّ أيضًا تفاعل إضافة. كما يمكن اعتبار التحلل المائي للبروموإيثان (مع الماء) تفاعل استبدال أيضًا.

مصطلحات علمية

تفاعل الاستبدال (الإحلال) Substitution reaction: تفاعل يتضمن استبدال ذرة أو مجموعة ذرات بأخرى تحل محلها في جزيء ما.

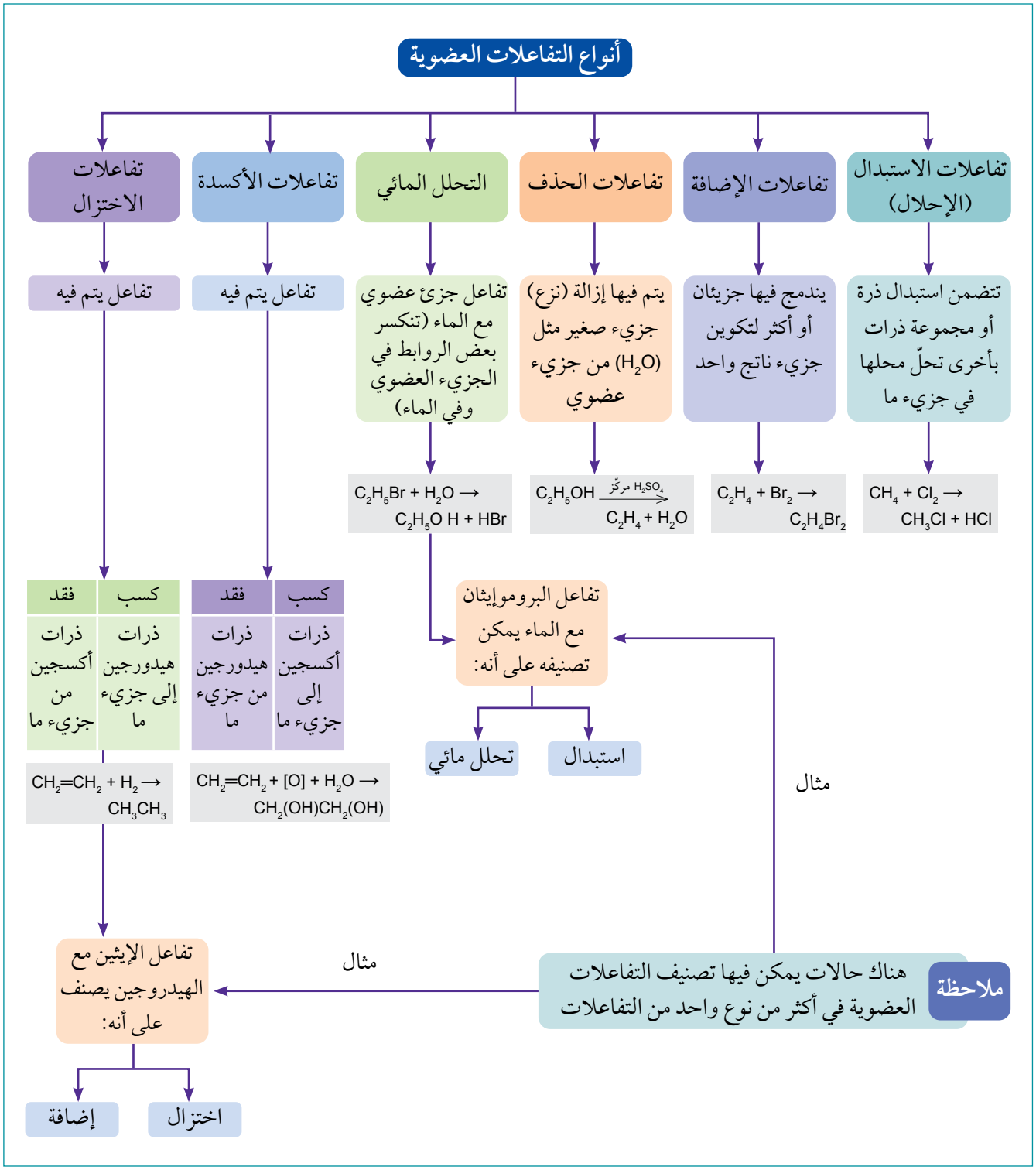
تفاعل الإضافة Addition reaction: تفاعل عضوي يندمج فيه جزيئان أو أكثر لتكوين جزيء ناتج واحد.

تفاعل الحذف Elimination reaction: تفاعل تتم فيه إزالة (نزع) جزيء صغير، مثل (H_2O) أو (HX)، من جزيء عضوي (حيث إن X تمثل ذرة هالوجين).

التحلل المائي Hydrolysis: هو تفاعل جزيء عضوي مع الماء، ويؤدي عادة إلى حدوث استبدال أو حذف.

تفاعل الأكسدة Oxidation reaction: تفاعل يتم خلاله إضافة أكسجين أو إزالة إلكترونات أو ازدياد عدد التأكسد لمادة ما.

تفاعل الاختزال Reduction reaction: تفاعل يتم خلاله إزالة أكسجين أو إضافة إلكترونات أو نقصان عدد التأكسد لمادة ما.



الشكل ٨-١٩ خريطة مفاهيم للأنواع المختلفة من التفاعلات العضوية.

سؤال

٦ حدّد أنواع التفاعلات الآتية: استبدال، إضافة، حذف، تحلل مائي، أكسدة أو اختزال:

أ. $C_3H_7I + H_2O \longrightarrow C_3H_7OH + HI$

ب. $C_3H_6 + H_2 \longrightarrow C_3H_8$

ج. $C_2H_5Br \longrightarrow C_2H_4 + HBr$

د. $C_2H_4 + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH$

هـ. $C_2H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_5Cl + HCl$

و. $C_3H_6 + [O] + H_2O \longrightarrow C_3H_8O_2$

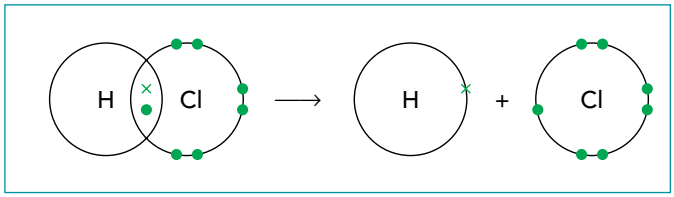
آليات حدوث التفاعلات العضوية

عند شرح التفاعلات العضوية يوضح التفاعل الكلي سلسلة من الخطوات تسمى **آلية حدوث التفاعل Reaction mechanism**. حيث إن التفاعلات العضوية تتضمن كسر روابط كيميائية وتكوينها. وتوجد طريقتان يمكن من خلالهما كسر الروابط التساهمية، هما:

- الانشطار (التفكك) المتجانس
- الانشطار (التفكك) غير المتجانس

الانشطار المتجانس

في هذا النوع من كسر الروابط، تنفصل الذرتان الموجودتان على طرفَي الرابطة، ومع كل منهما إلكترون واحد من زوج الإلكترونات المشترك الذي يكوّن الرابطة التساهمية. وهذا ما يوضحه الشكل (٨-٢٠) وذلك باستخدام جزيء كلوريد الهيدروجين كمثال بسيط.



الشكل ٨-٢٠ الانشطار المتجانس لرابطة تساهمية.

وتسمى الجسيمات الناتجة عند حدوث تفكك متجانس للرابطة **جذورًا حرة Free radicals**. ويمكننا توضيح تكوّن الجذور الحرة باستخدام المعادلة الآتية:

$$HCl \longrightarrow H^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

حيث إن $H^{\bullet}$ و $Cl^{\bullet}$ يمثلان جذرَين حرَّين. ويمتلك كل جذر حر إلكترونًا واحدًا غير مرتبط (يتم تمثيله بوساطة نقطة)، ويكون الجذر الحر ذا نشاط كيميائي عالٍ جدًا.

ويمكن توضيح تفاعل غازَي الميثان والكلور وفق الخطوات الآتية:

- خطوة **الابتداء Initiation**، وهي تحتاج إلى طاقة لكسر الرابطة التساهمية، الأمر الذي يؤدي إلى تكوين جذرَين حرَّين، كما توضح المعادلة الآتية:

$$Cl_2(g) \longrightarrow Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

مصطلحات علمية

آلية حدوث التفاعل Reaction mechanism: سلسلة من الخطوات التي تصف ما يحدث في سياق التفاعل الكلي.

الجذر الحرّ Free radical: جسيم يحتوي على إلكترون واحد غير مرتبط.

خطوة الابتداء Initiation step: تكوين الجذور الحرة من خلال الانشطار المتجانس.

مصطلحات علمية

خطوة الانتشار Propagation step: إنتاج مزيد من الجذور الحرة من خلال تفاعل الجذور الحرة مع جزيئات أخرى.

خطوة الإيقاف (الانتهاء) Termination step: تفاعل الجذور الحرة واندماجها فيما بينها لتكوين جزيء.

- خطوات **الانتشار Propagation** تهاجم الجذور المتكوّنة جزيئات المادة المتفاعلة، مولّدة بذلك المزيد من الجذورة الحرة. ويمكن النظر إلى هذه الخطوات كسلسلة تفاعل، تتوقف فقط عندما تتفاعل الجذور الحرة فيما بينها. توضح المعادلتان أدناه سلسلة انتشار لتفاعل الجذور الحرة:

$$Cl\bullet + CH_4 \longrightarrow HCl + CH_3\bullet$$

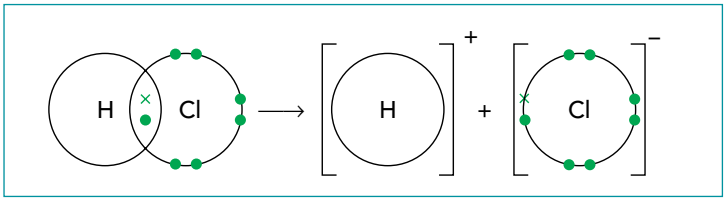
$$CH_3\bullet + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\bullet$$

- خطوة **الإيقاف (الانتهاء) Termination** يتفاعل جذران حرّان معًا ليكوّنا جزيئًا، من دون إنتاج جذور حرة جديدة. وتوضح المعادلة الآتية هذه الخطوة:

$$CH_3\bullet + Cl\bullet \longrightarrow CH_3Cl$$

الانشطار غير المتجانس

يتضمن النوع الثاني من كسر الروابط كسرًا غير متماثل للرابطة التساهمية. ففي الانشطار غير المتجانس، تحصل الذرة ذات السالبية الكهربائية الأكبر على كلا إلكترونَي الرابطة التساهمية. ويمكننا استخدام كلوريد الهيدروجين مرة أخرى لتوضيح ذلك (الشكل ٨-٢١).



الشكل ٨-٢١ الانشطار غير المتجانس لرابطة تساهمية.

ويمكننا توضيح هذا النوع من كسر الرابطة في صورة معادلة، حيث يساعد **سهم صغير منحن Curly arrow** على توضيح حركة زوج إلكترونات الرابطة على النحو الآتي:

$$H^{\delta+}\!-\!Cl^{\delta-} \longrightarrow H^+ + :Cl^-$$

وتكون حركة زوج الإلكترونات دائمًا في اتجاه الذرة الأكثر سالبية كهربائية، الأمر الذي يعني أنها تبتعد عن ذرة الهيدروجين (H) وتتجه نحو ذرة الكلور (Cl). ويمكن توضيح الذرة الأكثر سالبية كهربائية بوضع الرمز (δ-) بجانبها ووضع الرمز (δ+) بجانب الذرة الأقل سالبية كهربائية.

ويمكن أن يتضمن الانشطار غير المتجانس الرابطة C–X، حيث تكون X ذرة ذات سالبية كهربائية أكبر من الكربون. على سبيل المثال:

$$H_3C^{\delta+}\!-\!Br^{\delta-} \longrightarrow CH_3^+ + :Br^-$$

وفي هذه الحالة، عندما تنكسر الرابطة، سوف تأخذ ذرة (Br) إلكترونَي الرابطة المشتركَين، مكوّنة أنيون البروميد (وهو أيون يمتلك شحنة سالبة). الأمر الذي يعني أن مجموعة الميثيل ينقصها إلكترون واحد، فينتج من ذلك تكوّن أيون يمتلك شحنة موجبة. ويسمى هذا النوع من أيونات الألكيل **أيون كربوني موجب** **Carbocation** أو كاتيون كربوني.

وتُعدّ الأيونات الكربونية الموجبة مثالًا على جسيمات تسمى **الإلكتروفيل (المحب للإلكترونات)** **Electrophile**. وعندما يكسب الإلكتروفيل زوجًا من الإلكترونات، ينتج من ذلك تكوّن رابطة تساهمية جديدة.

سوف تتعرف أيضًا على **النيوكليوفيلات (المحب للنواة)** **Nucleophiles** عند دراسة التفاعلات العضوية وآليات حدوثها. والنيوكليوفيلات جسيمات غنية بالإلكترونات؛ فهي تحمل شحنة سالبة (−)، أو شحنة سالبة جزئية (δ^-). وعندما يمنح النيوكليوفيل زوجًا من الإلكترونات، فسيؤدي ذلك إلى تكوّن رابطة تساهمية جديدة مع ذرة لديها **نقص في الإلكترونات** **Electron deficient** وتتعرض للهجوم من النيوكليوفيل.

مصطلحات علمية

الأيون الكربوني الموجب **Carbocation**: مجموعة ألكيل تحمل شحنة موجبة واحدة على إحدى ذرات الكربون فيها، مثل CH_3^+.

الإلكتروفيل (المحب للإلكترونات) **Electrophile**: جسيم (ذرة أو جزيء أو أيون) يمكنه أن يسلك كمستقبِل لزوج من الإلكترونات.

النيوكليوفيل (المحب للنواة) **Nucleophile**: جسيم (ذرة أو جزيء أو أيون) يمكنه أن يسلك كمانح لزوج من الإلكترونات.

نقص في الإلكترونات **Electron deficient**: الحالة التي يكون فيها مستوى الطاقة الخارجي لجسيم ما (ذرة أو جزيء أو أيون) غير مكتمل بالإلكترونات.

سهم منحنٍ **Curly arrow**: يمثل حركة انتقال زوج من الإلكترونات في آلية حدوث التفاعل؛ وهو ينطلق من النيوكليوفيل نحو الإلكتروفيل.

سؤال

(٧) **أ.** اكتب معادلة توضح الانشطار المتجانس لرابطة Br–Br في جزيء البرومين (Br_2).

ب. اكتب معادلة توضح الانشطار غير المتجانس لرابطة C–Cl الموجودة في جزيء الكلوروميثان. ضمّن إجابتك السهم المنحني لإظهار انتقال زوج إلكترونات الرابطة.

ج. أي جسيم من الجسيمات الآتية يمكن أن يسلك كنيوكليوفيل؟ اشرح إجابتك.

أ. H_2

ب. H^+

ج. OH^-

د. أي جسيم من الجسيمات الآتية يمكن أن يسلك كإلكتروفيل؟ اشرح إجابتك.

أ. H_2

ب. H^+

ج. OH^-

ملخّص

يمكن تمثيل أيّ جزيء عضوي باستخدام:

- الصيغة الأولية
- الصيغة الجزيئية
- الصيغة البنائية
- الصيغة الموسّعة
- الصيغة الهيكلية
- الصيغة الموسعة ثلاثية الأبعاد (3D)

تتضمن السلاسل المتجانسة المهمة: الألكانات، والألكينات، والكحولات، والهالوجينوألكانات.

يستخدم الكيميائيون نظامًا لتسمية المركبات العضوية يعتمد على عدد ذرات الكربون الموجودة في السلسة الكربونية الأطول والسلاسل المتجانسة.

يمكن شرح أشكال وزوايا الروابط في الجزيئات العضوية بوساطة الروابط سيجما (σ) و باي (π) التي توجد بين ذرات الكربون، وتهجين الأفلاك الذرية لذرات الكربون.

يوجد نوعان من المتشاكلات: المتشاكلات البنائية والمتشاكلات الفراغية.

تمتلك المتشاكلات البنائية الصيغة الجزيئية نفسها ولكنها تختلف في صيغها البنائية. ويمكن تصنيف أنواع التشاكل وفق الآتي:

- تشاكل موقع المجموعة الوظيفية.
- تشاكل نوع المجموعة الوظيفية.
- تشاكل السلسلة الكربونية.

تمتلك المتشاكلات الفراغية الصيغة الجزيئية نفسها، ولكنها تختلف في ترتيب ذراتها في الفراغ.

- تنتج المتشاكلات الهندسية سيس/ترانس من الدوران المقيّد (الممنوع) حول الرابطة الثنائية C=C.
- تحتوي المتشاكلات الضوئية على مركز كيرالي (ذرة كربون مرتبطة بأربع ذرات أو مجموعات من الذرات المختلفة) فينتج من ذلك جزيئان، يكون أحدهما صورة للآخر في مرآة ولا يمكن تركيب أحدهما فوق الآخر.

تتضمن التفاعلات العضوية المهمة: الإضافة، والحذف، والاستبدال (الإحلال)، والتحليل المائي، والأكسدة، والاختزال.

تحدث التفاعلات العضوية ضمن سلسلة من الخطوات تعرف بآلية حدوث التفاعل، حيث تنكسر بعض الروابط وتتكوّن روابط أخرى. ويمكن أن تنكسر الروابط بشكل متجانس (فتتوزع الإلكترونات المشتركة بشكل متساو بين الذرات) أو بشكل غير متجانس (فتكسب إحدى الذرات الإلكترونات المشتركة وتفقدها الذرة الأخرى).

في آلية حدوث التفاعل تتضمن الجسيمات النشطة كيميائيًا الإلكتروفيلات (جسيمات مستقبلة لزوج من الإلكترونات)، والنيوكليوفيلات (جسيمات مانحة لزوج من الإلكترونات)، والجذور الحرة (جسيمات تمتلك إلكترونًا غير مرتبط).

تتم آليات حدوث التفاعلات التي تتضمن جذورًا حرة وفق ثلاث خطوات:

- الابتداء: تكوين الجذور الحرة من خلال الانشطار المتجانس.
- الانتشار: إنتاج مزيد من الجذور الحرة من خلال تفاعل الجذور الحرة مع جزيئات أخرى.
- الإيقاف: تفاعل الجذور الحرة واندماجها فيما بينها لتكوين جزيء.

أسئلة نهاية الوحدة

١ **أ.** ما المركبات التي لا يلزم ترقيمها عند التسمية؟

أ. $CH_3CH_2CH_2OH$

ب. $CH_3CH{=}CH_2$

ج. $CH_3CHBrCH_2CH_3$

د. $CH_3CHClCH_2CH_2Cl$

ب. الاسم الصحيح للصيغة البنائية الآتية هو:

$CH_3CH_2CHBrCH_2CHBrCH_2CH(OH)CH_3$

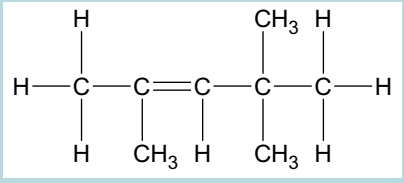
أ. 5,3 – ثنائي برومو – 1 – أوكتانول

ب. 5,3 – ثنائي برومو – 6 – أوكتانول

ج. 6,4 – ثنائي برومو – 2 – أوكتانول

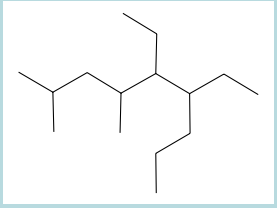
د. 6,4 – ثنائي برومو – 7 – أوكتانول

ج. سمِّ الصيغة البنائية الآتية:



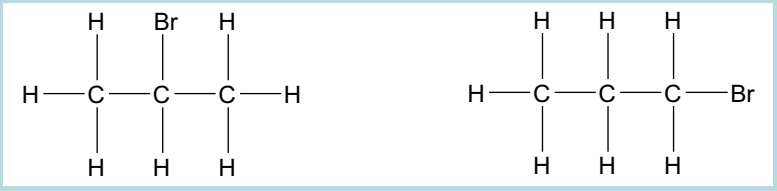
د. ارسم الصيغتَين البنائية والموسعة للمركب 7 – إيثيل – 6,6,2 – ثلاثي ميثيل – 3 – ديكانول.

هـ. سمّ الصيغة الهيكلية الآتية:



و. ارسم الصيغة الهيكلية للمركب 7,7,5,3,2,1 – سداسي كلورو – 3 – بروبيل – 1 – هبتين حلقي (سايكلوهبتين)

٢ **أ.** إلى أيّ نوع من المتشاكلات ينتمي الجزيئان الآتيان:



تابع

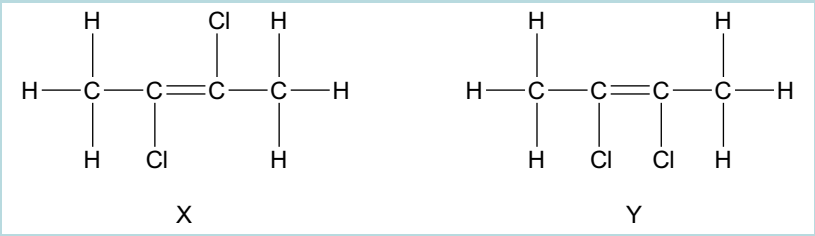
أ. متشاكلات السلسلة

ب. متشاكلات ضوئية

ج. متشاكلات المجموعة الوظيفية

د. متشاكلات الموقع.

ب. الجزيئان X و Y هما متشاكلان سيس/ترانس.



١. سمِّ الجزيئَين X و Y.

٢. ما الذي يسمح لتركيبَي X و Y بأن يكونا متشاكلين هندسيَّين سيس/ترانس؟

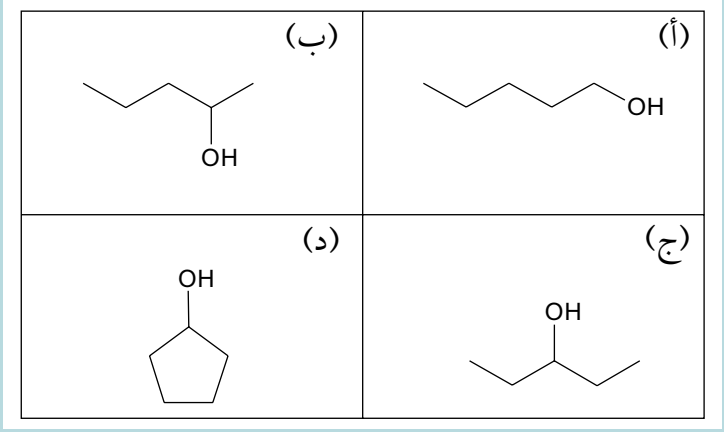
أ. كلّ من الجزيئَين صورة في المرآة للآخر ولا يمكن تركيب أحدهما فوق الآخر.

ب. تقيّد الرابطة الثنائية حريّة دوران ذرات الكربون.

ج. المجموعات الوظيفية موجودة في مواقع مختلفة على السلسلة.

د. يمتلك الجزيئان مجموعات وظيفية مختلفة.

ج. ١. أيّ جزيء من الجزيئات الآتية يحتوي مركزًا كيراليًا؟



٢. ارسم الجزيء الذي اخترته في الجزئية ج ١ ومتشاكله الضوئي في شكل صيغة ثلاثية الأبعاد (3D).

د. ارسم الصيغ الموسعة للألكينات جميعها التي تمتلك الصيغة الجزيئية ($C_3H_4Cl_2$).

هـ. ارسم الصيغ الموسعة للمتشاكلات جميعها التي تمتلك الصيغة الجزيئية ($C_4H_{10}O$).

تابع

٣ يُستخدم المركب ميثيل بروبان، $CH_3CH(CH_3)CH_3$، بشكل شائع في الصناعات البتروكيميائية.

أ. ١. سمِّ السلسلة المتجانسة التي ينتمي إليها الميثيل بروبان.

٢. اكتب الصيغة الأولية للميثيل بروبان.

٣. اكتب الصيغة الجزيئية للميثيل بروبان.

٤. ارسم الصيغة الموسعة للميثيل بروبان.

٥. ارسم الصيغة الهيكلية للميثيل بروبان.

ب. تمتلك كل ذرة كربون في المركب ميثيل بروبان أفلاكًا ذرية مهجّنة.

١. ما نوع التهجين الموجود في جزيء الميثيل بروبان؟

أ. تهجين من نوع sp.

ب. تهجين من نوع sp^2.

ج. تهجين من نوع sp^3.

٢. ما قيم زوايا الروابط الموجودة في جزيء الميثيل بروبان؟

ج. عند تمرير الميثيل بروبان فوق حفاز ساخن من أكسيد الألومنيوم، يمكن أن يتحوّل إلى ميثيل بروبين.

١. إلى أيّ سلسلة متجانسة من المركبات العضوية ينتمي الميثيل بروبين؟

٢. صف نوعي الرابطة اللتَين تكوّنان الرابطة C=C الموجودة في الميثيل بروبين.

٣. يمكن إعادة تحويل الميثيل بروبين مرة أخرى إلى ميثيل بروبان؛ وذلك بتسخينه مع غاز الهيدروجين بوجود عامل حفاز من البلاتين/النيكل وفق المعادلة الآتية:

$$H_2C{=}C(CH_3)CH_3 + H_2 \xrightarrow{Pt\,/\,Ni} CH_3CH(CH_3)CH_3$$

حدد نوعَي التفاعل اللذَين يمكن أن يصنف ضمنهما هذا التفاعل.

أ. أكسدة

ب. حذف

ج. تحلل مائي

د. إضافة

هـ. اختزال

د. ١. ارسم الصيغة الموسعة للمتشاكل البنائي للميثيل بروبين.

٢. اكتب الصيغة الأولية لكلا المتشاكلين.

٤ يمتلك المركب الكربوني P النسب المئوية الآتية: كربون = 85.7%، وهيدروجين = 14.3%، وكتلته الجزيئية النسبية تساوي 56.

أ. ١. احسب صيغته الأولية

٢. احسب صيغته الجزيئية.

تابع

ب. اكتب أسماء المتشاكلات غير الحلقية للمركب P، وصيغها الموسعة والتي تمتلك الصفات المميزة الآتية:

١. سلسلة خطية.

٢. سلسلة جانبية (فرعية).

٥ **أ.** ينتج من تفاعل الميثان مع البروم كل من البروموميثان وبروميد الهيدروجين.
ويمكن توضيح آلية حدوث التفاعل وفق الخطوات الآتية:

الخطوة ١: $Br_2 \longrightarrow Br\bullet + Br\bullet$

الخطوة ٢: $Br\bullet + CH_4 \longrightarrow HBr + CH_3\bullet$

الخطوة ٣: $CH_3\bullet + Br_2 \longrightarrow CH_3Br + Br\bullet$

الخطوة ٤: $CH_3\bullet + Br\bullet \longrightarrow CH_3Br$

١. أيّ من خطوات آلية حدوث التفاعل هي خطوة الابتداء؟

أ. الخطوة ١

ب. الخطوة ٢

ج. الخطوة ٣

د. الخطوة ٤

٢. ما الخطوتان اللتان تُوضحان أن آلية حدوث التفاعل هي سلسلة تفاعل؟

أ. الخطوتان ١ و ٢

ب. الخطوتان ٢ و ٣

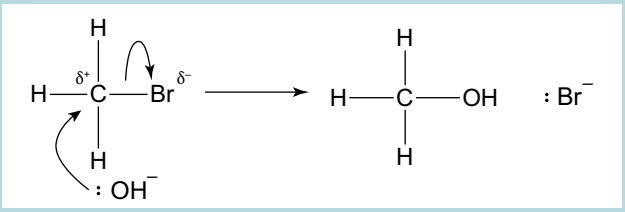
ج. الخطوتان ٣ و ٤

د. الخطوتان ٤ و ١

٣. حدد نوع الجسيمات النشطة كيميائيًا $Br\bullet$، و $CH_3\bullet$. اشرح إجابتك.

٤. تتضمن آلية حدوث التفاعل انشطارًا متجانسًا للرابطة. اشرح معنى ذلك، مستخدمًا الخطوة ١ كمثال.

ب. يمكن أن يتفاعل البروموميثان مع أيونات الهيدروكسيد لإنتاج الميثانول وأيونات البروميد.
ويمكن توضيح آلية حدوث هذا التفاعل باستخدام الأسهم المنحنية وفق الآتي:



تابع

١. ما نوع التفاعل الموضح في آلية التفاعل هذه؟

أ. إضافة

ب. حذف

ج. تحلل مائي

د. استبدال (إحلال)

٢. ما نوع الجسيم النشط كيميائيًا OH^-.

أ. أيون كربوني موجب

ب. إلكتروفيل

ج. جذر حر

د. نيوكليوفيل

٣. ماذا تمثل الأسهم المنحنية في آلية حدوث التفاعل أعلاه؟

٤. حدد أي نوع من نوعَي انشطار الرابطة تمّ توضيحه عندما انكسرت الرابطة C–Br.

قائمة تقييم ذاتي

بعد دراسة هذه الوَحدة، أكمل الجدول كالآتي.

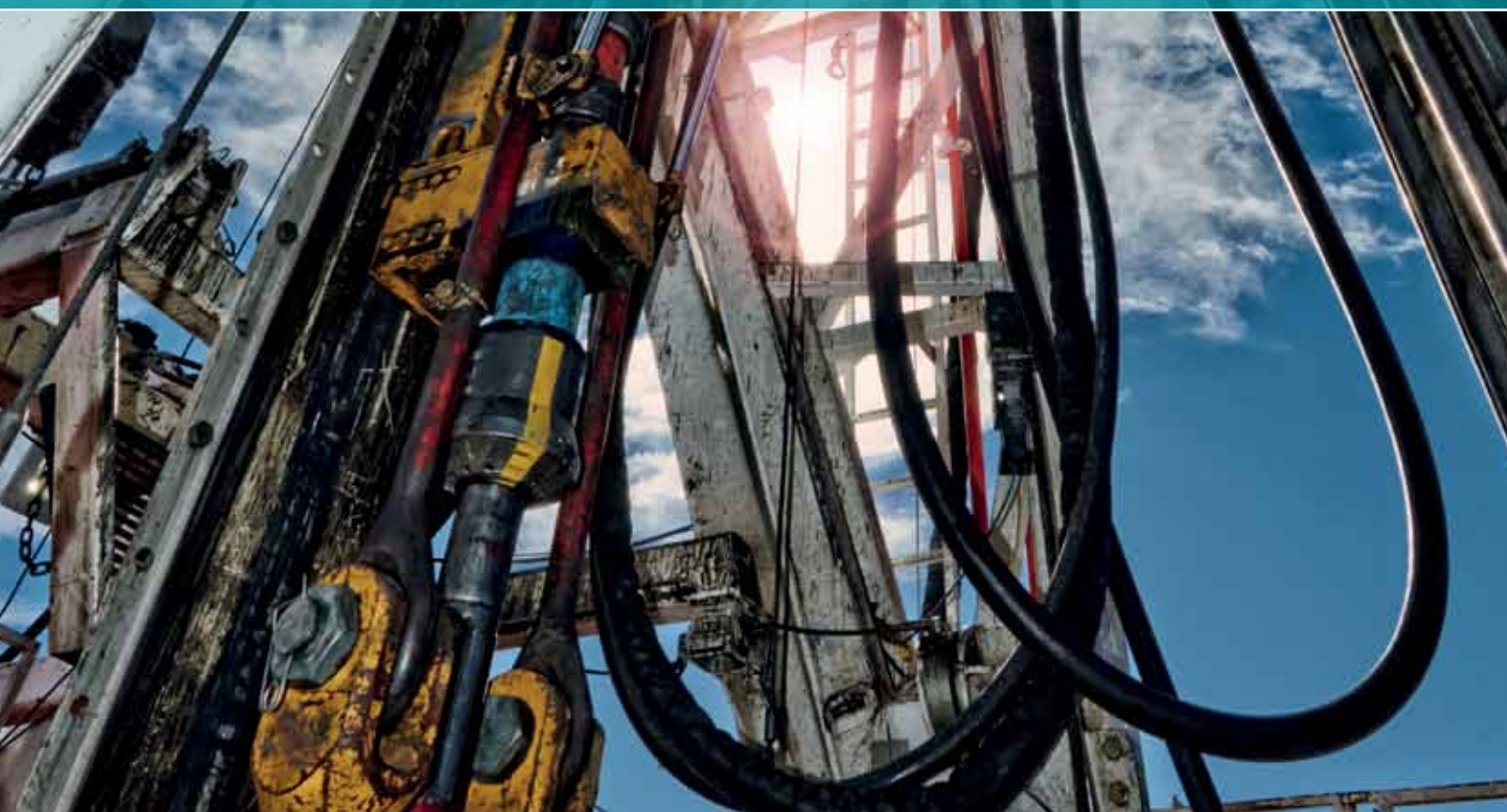
أستطيع أن	أراجع الموضوع	أحتاج إلى بذل المزيد من الجهد	متمكّن إلى حدّ ما	مستعدّ للمضي قدمًا
أفسّر الصيغ العامة، والبنائية والموسعة والهيكلية للسلاسل المتجانسة جميعها التي تمّ تقديمها في هذه الوحدة، وأسمّيها وأستخدمها.	٨–١، ٨–٢			
أستنتج الصيغة الجزيئية أو الأولية لمركب ما، إذا ما تمّ إعطاء صيغته البنائية أو الموسعة، أو الهيكلية.	٨–١			
أصف أشكال الجزيئات العضوية وزوايا الروابط الموجودة فيها، وأشرحها في ضوء أفلاكها الذرية المهجنة sp و sp^2 وsp^3، وفي ضوء الروابط سيجما (σ) وباي (π). الموجودة بين ذراتها.	٨–٣			
أصف الأنواع المختلفة للتشاكل البنائي (موقع ونوع المجموعة الوظيفية والسلسلة الهيدروكربونية) وأشرحها.	٨–٤			
أشرح التشاكل الفراغي وأحدده، بما في ذلك التشاكل الهندسي سيس/ترانس، والمتشاكلات الضوئية التي تحتوي على مراكز كيرالية.	٨–٤			
أستنتج المتشاكلات المحتملة من صيغة جزيئية معطاة.	٨–٤			
أشرح المقصود بالمصطلحات الآتية: **أ.** الإضافة **ب.** الحذف **ج.** الاستبدال (الإحلال) **د.** التحلل المائي **هـ.** الأكسدة **و.** الاختزال **ز.** الانشطار المتجانس والانشطار غير المتجانس **ح.** الجذر الحر **ط.** الابتداء **ي.** الانتشار **ك.** الإيقاف (الإنهاء) **ل.** النيوكليوفيل **م.** الإلكتروفيل	٨–٥			



الوحدة التاسعة

الهيدروكربونات والهالوجينوألكانات

Hydrocarbons and Halogenoalkanes



أهداف التعلم

٩-١ يشرح ضعف النشاط الكيميائي للألكانات، من حيث قطبيتها، ويصف احتراقها الكامل وغير الكامل.

٩-٢ يصف الآثار البيئية لأحادي أكسيد الكربون، وأكاسيد النيتروجين، والهيدروكربونات غير المحترقة الناتجة من احتراق الألكانات في محركات المركبات، وكيفية تحويل هذه الملوّثات بوساطة محولات مجهزة بعوامل حفّازة.

٩-٣ يشرح تفاعل الاستبدال (الإحلال) بوساطة الجذور الحرة في الألكانات مع الكلور (Cl_2) والبروم (Br_2) بوجود أشعة فوق بنفسجية، موضحا آلية التفاعل في خطواته الثلاث (استخدام الأسهم المنحنية غير مطلوب).

٩-٤ يصف تفاعلات الإضافة للألكينات مع كل من:
(أ) الهيدروجين $H_2(g)$ في تفاعل الهدرجة، بوجود العامل الحفّاز Pt/Ni، والحرارة.
(ب) الهالوجين X_2 عند درجة حرارة الغرفة.
(ج) هاليد الهيدروجين HX(g) عند درجة حرارة الغرفة.
(د) بخار الماء $H_2O(g)$ بوجود العامل الحفّاز H_3PO_4.

٩-٥ يشرح آلية تفاعلات الإضافة الإلكتروفيلية التي تحدث للألكينات مع الهالوجينات وهاليدات الهيدروجين، متضمنة التأثيرات الحثية لمجموعات الألكيل على استقرار الكاتيونات الكربونية المتكونة.

٩-٦ يصف عملية أكسدة الألكينات باستخدام محلول حمضي مخفف وبارد من $KMnO_4$ لتكوين الدايول (مركب عضوي يحتوي على مجموعتَي OH).

٩-٧ يتذكّر المواد الكيميائية والظروف التي يمكن عن طريقها إنتاج الهالوجينوألكانات (هاليدات الألكيل) من التفاعلات الآتية:
(أ) تفاعل الاستبدال في الألكانات بوساطة الجذور الحرة باستخدام Cl_2 أو Br_2.
(ب) تفاعل الإضافة الإلكتروفيلية لألكين ما مع هالوجين X_2 أو هاليد الهيدروجين HX(g).
(ج) تفاعل الاستبدال للكحولات مع:
(١) HX
(٢) KBr و H_2SO_4
(٣) PCl_5 أو $SOCl_2$

٩-٨ يصنّف الهالوجينوألكانات (هاليدات الألكيل) إلى أولية وثانوية وثالثية.

٩-٩ يصف تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي للهالوجينوألكانات (هاليدات الألكيل) مع:
(أ) محلول NaOH(aq) بالتسخين لإنتاج كحول.
(ب) محلول نترات الفضة المائي في الإيثانول كطريقة لتحديد نوع الهالوجين الموجود.

٩-١٠ يصف تفاعل الإزالة للهالوجينوألكانات مع NaOH في الإيثانول بالتسخين لإنتاج الألكين كما هو موضّح مع البروموإيثان.

٩-١١ يشرح آلية الاستبدال النيوكليوفيلي للهالوجينوألكانات (هاليدات الألكيل) الأولية مع كل من محلول NaOH المائي، والماء.

٩-١٢ يصف النشاط الكيميائي للهالوجينوألكانات (هاليدات الألكيل) ويشرحها.

قبل أن تبدأ بدراسة الوَحدة

١. لديك أربعة احتمالات من الأفلاك الذرية المهجنة للكربون، هي:

sp فقط　　sp^2 فقط　　sp^3 فقط　　sp^2 و sp^3

حدد نوع التهجين في كل من:

أ. الإيثان

ب. الإيثين

ج. البروبين

٢. أ. سمّ كلًا من المركبات الآتية:

١. $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_3$

٢. $CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$

٣. $CH_3CH(CH_3)CH_2CHBrCH_3$

ب. اكتب الصيغة البنائية لكل من المركبات الآتية:

١. 3،2–ثنائي ميثيل هكسان

٢. 2–بنتين

٣. 4،4–ثنائي برومو–5،3،2–ثلاثي كلورو هبتان

٣. ناقش مع أحد زملائك أوجه الاختلاف بين تفاعلات الإضافة والاستبدال (الإحلال) والإزالة (الحذف). ثم وضّح إجابتك من خلال كتابة ثلاث معادلات كيميائية بالرجوع إلى الوحدة الثامنة.

٤. بالتعاون مع أحد زملائك، ناقش الفرق بين مفهومَي الإلكتروفيل والنيوكليوفيل، باستخدام آلية حدوث التفاعل.

٥. في ما يلي أربع عبارات تحدّد كيفية كسر الرابطة التساهمية:

أ. تأخذ إحدى الذرتَين كلا الإلكترونَين الموجودَين في الرابطة، وتصبح أيونًا يحمل شحنة سالبة.

ب. تأخذ إحدى الذرتَين كلا الإلكترونَين الموجودَين في الرابطة، وتصبح أيونًا يحمل شحنة موجبة.

ج. تأخذ كل ذرة إلكترونًا واحدًا من الرابطة، مكوّنة جذرَين حرَّين.

د. تأخذ كل ذرة إلكترونًا واحدًا من الرابطة، بحيث تصبح إحداهما أيونًا يحمل شحنة سالبة، وتصبح الأخرى أيونًا يحمل شحنة موجبة.

أي العبارات أعلاه تُعدّ صحيحة في الحالات الآتية:

١. عندما تنكسر رابطة تساهمية بشكل غير متجانس.

٢. عندما تنكسر رابطة تساهمية بشكل متجانس.

٦. صف اختبارًا يحدد وجود أيون البروميد، راجع الوحدة الخامسة من الصف العاشر.

العلوم ضمن سياقها

الهيدروكربونات والهالوجينوألكانات المستخدمة

يُعدّ النفط الخام المصدر الرئيسي للوقود الأحفوري، كما هو المصدر الرئيسي لوقود محركات المركبات والسفن والنقل الجوي. يُستخرج النفط الخام من طبقات الصخور المسامية الموجودة أسفل طبقة غير نفاذة من الصخور داخل القشرة الأرضية (الصورة ٩-١). والنفط الخام هو مخلوط معقد من الهيدروكربونات التي تحتوي على ألكانات خطية ومتفرعة وألكانات حلقية. والهيدروكربونات مركبات تحتوي على الكربون والهيدروجين فقط، فهي تزودنا بأنواع مختلفة من الوقود مثل البنزين والديزل والكيروسين. كما يتم اعتمادها كمواد أولية تُستعمل في صناعة الكثير من المواد، مثل معظم المواد البلاستيكية التي نستخدمها في حياتنا اليومية.



الصورة ٩-١ النفط الخام.

يتم ضخّ النفط الخام إلى السطح من آبار النفط، ثم يُنقل إلى المصافي لتكريره. ويختلف التركيب الفعلي للنفط الخام باختلاف حقول النفط الموجودة حول العالم.

وتتم معالجة النفط الخام في المصافي لتحويله إلى أنواع مفيدة من الوقود. فالمرحلة الأولى هي عملية التقطير التجزيئي للنفط، حيث يتم فصل المجموعة الواسعة من الهيدروكربونات المختلفة إلى مشتقات؛ إذ تمتلك الهيدروكربونات الموجودة في كل مشتق درجات غليان متقاربة. تحدث هذه العملية في أبراج التجزئة.

ومن المشتقات المستخرجة من النفط والأكثر طلبًا هو الجازولين، الذي يوفر البنزين للسيارات، إضافة إلى النفثا الذي يوفر المواد الأولية اللازمة لإنتاج العديد من المواد الكيميائية الأخرى في الصناعة.

وتُعدّ سلطنة عمان إحدى الدول المنتجة للنفط الخام في العالم، حيث إنها تُنتج ما يقارب المليون برميل يوميًا.

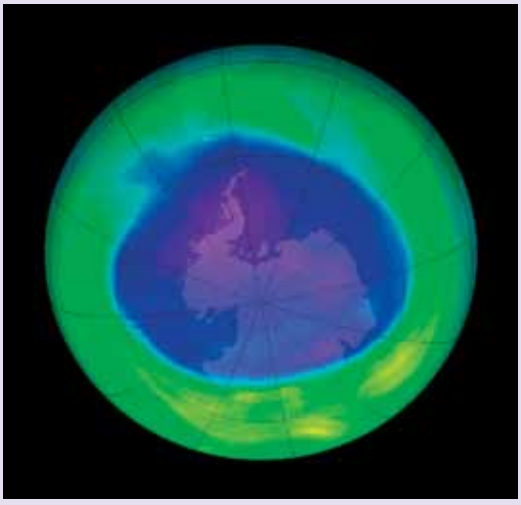
تُستخدم الهالوجينوألكانات في العديد من العمليات الكيميائية الصناعية. وهي تنتج من تفاعل ألكانات ومركبات عضوية أخرى مع الهالوجينات، مثل الفلور والكلور. فالكثير من الهالوجينوألكانات غير نشطة نسبيًا في الظروف العادية، ولهذا تستخدم كمواد مثبّطة للهب، ومواد مخدرة، مثل الهالوثان (2 - بروموـ 2 - كلورو - 1،1،1 - ثلاثي فلوروإيثان).

وتُعرف الكلوروفلوروألكانات بشكل شائع باسم الكلوروفلوروكربونات، (CFCs chlorofluorocarbons). هذه المركبات الكيميائية تكون جميعها خاملة، وهي غير قابلة للاشتعال وغير سامة. وهذه الخصائص جعلت مركبات الكلورفلوروكربونات المتطايرة مفيدة كمواد دافعة للهباء الجوي التي تستخدم في البخّاخات وعبوات الرذاذ المعطر، وكمذيبات، وكمواد تبريد في الثلاجات. كما تم استخدامها كعوامل توسيع للبوليمرات كما في البوليسترين الموسّع.

وعلى الرغم من الاستخدامات العديدة لهذه المركبات إلّا أنها تسببت في حدوث مشكلة بيئية خطرة، تمثّلت في تدمير طبقة الأوزون الموجودة في الغلاف الجوي.

تابع

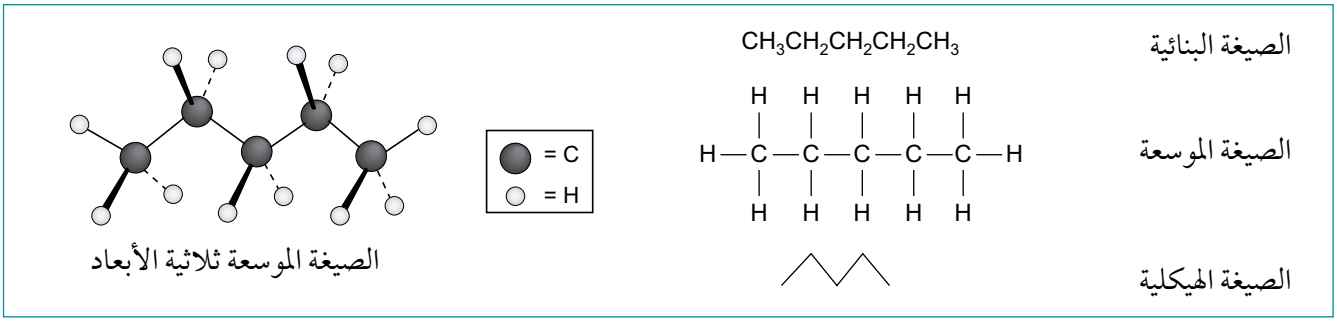
حيث يمكن لمركبات الكلوروفلوركربونات أن تبقى في الغلاف الجوي لنحو مئة عام تقريبًا، فتعمل الأشعة فوق البنفسجية المنبعثة من الشمس على كسر روابط C–Cl الموجودة في جزيئات الكلوروفلوركربونات، الأمر الذي يؤدي إلى إطلاق جذور الكلور الحرة وهي جسيمات شديدة النشاط، تتفاعل مع جزيئات الأوزون. ويقدر الكيميائيون أن كل جذر حر للكلور يدخل في سلسلة من التفاعلات المتتابعة يمكن أن يدمر مليونًا من جزيئات الأوزون. لذا تم حظر استخدام هذه المركبات والذي نتج عنه تضاؤل ثقب طبقة الأوزون فوق القارة القطبية الجنوبية. ويتشكل الأوزون في هيئة طبقة رقيقة من الغاز تحمي الكرة الأرضية، إذ إنها تمتص الأشعة فوق البنفسجية (UV) الضارة والمنبعثة من الشمس.



الصورة ٩–٢ ثقب طبقة الأوزون فوق القارة القطبية الجنوبية.

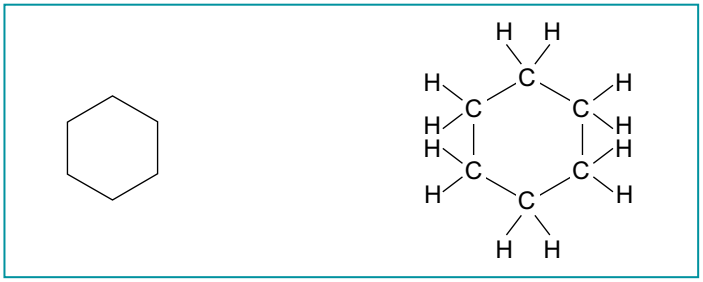
٩-١ الألكانات وتفاعلاتها

تعد الألكانات أبسط الهيدروكربونات وأكثرها شيوعًا وهي تمتلك الصيغة العامة C_nH_{2n+2} (الشكل ٩–١).



الشكل ٩–١ صيغ تمثيل جزيء البنتان (C_5H_{12}).

ولا تتبع الألكانات الحلقية الصيغة العامة للألكانات، C_nH_{2n+2}، الشكل (٩–٢) وإنما تتبع الصيغة العامة للألكينات وهي C_nH_{2n}، وبالتالي، فإن الألكانات الحلقية والألكينات التي تمتلك العدد نفسه من ذرات الكربون هي متشاكلات.



الشكل ٩–٢ الصيغتان الموسعة والهيكلية للهكسان الحلقي (C_6H_{12}).

وتمتلك الألكانات روابط تساهمية أحادية، ويكون تهجين ذرات الكربون جميعها من النوع sp^3. وهذا يعني أن الألكانات تمتلك أكبر عدد من ذرات الهيدروجين في جزيئاتها، وبالتالي هي تسمى **هيدروكربونات مشبعة** **Saturated hydrocarbons**.

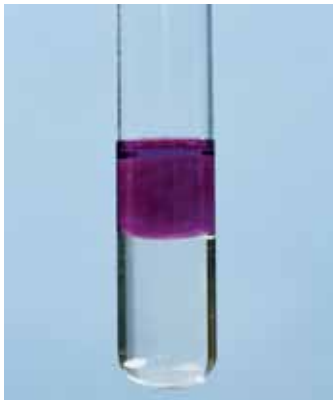
مصطلحات علمية

الهيدروكربون المشبع **Saturated hydrocarbon**: هو مركب يتكوّن من الكربون والهيدروجين فقط، وتكون فيه الروابط كربون–كربون جميعها روابط تساهمية أحادية.

سؤال

(١) أ. الديكان هو ألكان تمتلك جزيئاته سلسلة خطية تحتوي على 10 ذرات كربون.
١. ما الصيغة الجزيئية للديكان؟
٢. ارسم الصيغة الهيكلية للديكان.
ب. ارسم الصيغتَين الموسعة والهيكلية للبنتان الحلقي.
ج. اذكر نوعَين من الفوارق بين جزيء البنتان الحلقي وجزيء البنتان.

النشاط الكيميائي للألكانات



الصورة ٩–٣ توضح عدم امتزاج الماء مع الهكسان (تم تلوين الهكسان باللون البنفسجي لتتمكن من رؤيته).

الألكانات مركبات غير نشطة كيميائيًا بشكل عام ويعود ذلك إلى الفرق البسيط في السالبية الكهربائية بين الكربون والهيدروجين (انظر الموضوع ٨–٣)، لذا فهي لا تتعرض للهجوم من قبل النيوكليوفيلات أو الإلكتروفيلات. فالألكانات غير القطبية لا تتفاعل مع المركبات القطبية مثل الماء، بل تشكل مع الماء طبقتين منفصلتين في المخلوط (الصورة ٩–٣)؛ ذلك لأن الألكانات لا تحمل شحنة جزئية موجبة (δ^+) على أي من ذرات الكربون الخاصة بها لجذب النيوكليوفيلات، كما أنها لا تمتلك مناطق ذات كثافة إلكترونية مرتفعة لجذب الإلكتروفيلات (انظر الموضوع ٨–٦).

ومع ذلك، تتفاعل الألكانات مع الأكسجين في تفاعلات الاحتراق، وتتعرض لتفاعلات استبدال (إحلال) مع الهالوجينات بتأثير أشعة الشمس.

احتراق الألكانات

تُستخدم الألكانات غالبًا كوقود في عدة مجالات مثل:

- توليد الكهرباء في محطات توليد الطاقة.
- تدفئة المنازل وطهي الطعام.
- إمداد الطاقة اللازمة في العمليات الصناعية.
- تزويد الوقود المناسب لوسائل النقل المختلفة.

يحترق الألكان احتراقًا كاملًا بوجود فائض من الأكسجين، فتتأكسد ذرات الكربون جميعها بشكل تام لتكوين ثاني أكسيد الكربون، وفق المعادلة اللفظية الآتية:

ماء + ثاني أكسيد الكربون $\xleftarrow{\text{احتراق كامل}}$ أكسجين + ألكان



الصورة ٩–٤ استخدام الألكانات كوقود للسيارات.

فمثلًا، يُعدّ الأوكتان أحد الألكانات الموجودة في البترول الذي يحترق في محركات الاحتراق الداخلي للمركبات، إذ يتعرض بعض من الأوكتان إلى الاحتراق الكامل داخل محرك السيارة، وفق المعادلة الآتية:

أوكتان + أكسجين $\xrightarrow{\text{احتراق كامل}}$ ثاني أكسيد الكربون + ماء

$$2C_8H_{18}(l) + 25O_2(g) \xrightarrow{\text{احتراق كامل}} 16CO_2(g) + 18H_2O(l)$$

ويمكن كتابة معادلة الاحتراق الكامل لمول واحد من الأوكتان على النحو الآتي:

$$C_8H_{18}(l) + \frac{25}{2}O_2(g) \longrightarrow 8CO_2(g) + 9H_2O(l)$$

أما عندما يختلط البترول أو الديزل مع الهواء داخل محرك السيارة، فتكون كمية الأكسجين محدودة. وتحت هذه الظروف، لن يتأكسد كل الكربون الموجود في الوقود الهيدروكربوني بشكل تام لتكوين ثاني أكسيد الكربون، بل يتأكسد بعض منه جزئيًا لتكوين غاز أحادي أكسيد الكربون (CO). وتسمى هذه العملية احتراق غير كامل وفق المعادلة اللفظية الآتية:

ألكان + أكسجين $\xrightarrow{\text{احتراق غير كامل}}$ أحادي أكسيد الكربون + ماء

فعلى سبيل المثال، يتم الاحتراق غير الكامل للأوكتان وفق المعادلة الآتية:

$$2C_8H_{18}(l) + 17O_2(g) \xrightarrow{\text{احتراق غير كامل}} 16CO(g) + 18H_2O(l)$$

ويمكن كتابة معادلة الاحتراق غير الكامل لمول واحد من الأوكتان على النحو الآتي:

$$C_8H_{18}(l) + \frac{17}{2}O_2(g) \longrightarrow 8CO(g) + 9H_2O(l)$$

الآثار البيئية لاحتراق الوقود الهيدروكربوني

الاحتراق غير الكامل للألكان ينتج عنه غازات ضارة مثل: أحادي أكسيد الكربون وأكاسيد النيتروجين و الهيدروكربونات غير المحترقة. وهذه الغازات تسبب العديد من الآثار البيئية، منها على سبيل المثال:

١. أحادي أكسيد الكربون: يعد غازًا سامًا يرتبط مع الهيموجلوبين الموجود في الدم. وفي هذه الحالة، لن تتمكّن جزيئات الهيموجلوبين من الارتباط بالأكسجين، الأمر الذي يمنع وصول الأكسجين إلى أنحاء الجسم. لذا، سيشعر ضحايا التسمم بغاز أحادي أكسيد الكربون بالدوار، ثم فقدان الوعي. وإذا استمر تعرض الضحية لهذا الغاز السام فسوف يفارق الحياة.

وما يزيد من خطورة أحادي أكسيد الكربون أنه غاز عديم الرائحة، إذ تحدث كثير من حالات الاختناق بسبب الاحتراق غير الكامل في غرف سيئة التهوئة.

٢. أكاسيد النيتروجين: إضافة إلى انبعاث غاز أحادي أكسيد الكربون، تُطلق المركبات أكاسيد النيتروجين الحمضية أيضًا، خصوصًا (NO) و (NO_2). ففي عملية الاحتراق العادية، لا يتأكسد غاز النيتروجين في الهواء. ولكن عند درجات الحرارة المرتفعة جدًا في محركات المركبات، يتأكسد النيتروجين فتتكوّن مجموعة متنوعة من أكاسيد النيتروجين وتنبعث في الهواء ضمن أبخرة عوادم المركبات. وتوضح المعادلتان أدناه بعض تفاعلات تكوين أكاسيد النيتروجين:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$



الصورة ٩-٥ الآثار البيئية الناتجة من الأمطار الحمضية.



الصورة ٩-٦ التلوث الناتج من انبعاثات المركبات.

وتسهم هذه الأكاسيد في تكوين المطر الحمضي؛ فالأمطار الحمضية يمكن أن تقتل الأشجار والأحياء المائية (الصورة ٩-٥). ويسبّب المطر الحمضي أيضًا تآكل المباني والمجسمات المصنوعة من الحجر الجيري، كما يؤدي إلى تآكل الفلزات، مثل الحديد.

٣. الهيدروكربونات غير المحترقة: إضافة إلى أحادي أكسيد الكربون السام وأكاسيد النيتروجين الحمضية، تُطلق المركبات أيضًا هيدركربونات غير محترقة، ويشار إليها غالبًا باسم المركبات العضوية المتطايرة (VOCs Volatile Organic Compounds). وتُعدّ بعض هذه المواد مسرطنة، كما يمكن أن تكوّن نترات البيروكسي أسيتيل (Peroxy Acetyl Nitrate، PAN)، والذي يُسهم مع أكاسيد النيتروجين في تكوّن الضباب الدخاني (الصورة ٩-٦).

تقليل انبعاثات عوادم المركبات

أصبح بالإمكان تزويد المركبات بمحولات محفّزة يتم تركيبها في الأنظمة الخاصة بالعوادم، والتي يتم طلاؤها بفلزات ثمينة (الصورة ٩-٧). وتعمل هذه المحولات المحفزة على تحويل الأكاسيد الضارة والهيدروكربونات غير المحترقة إلى غازات أقل ضررًا من خلال التفاعلات الآتية:

- أكسدة أحادي أكسيد الكربون لتكوين ثاني أكسيد الكربون الأقل ضررًا.
- اختزال أكاسيد النيتروجين لتكوين غاز النيتروجين غير الضار.
- أكسدة الهيدروكربونات غير المحترقة لتكوين ثاني أكسيد الكربون والماء.

ولكن هذه المحولات المحفّزة غير قادرة على تقليل كمية ثاني أكسيد الكربون (أحد الغازات الدفيئة المسببة للاحتباس الحراري) المنبعثة في غازات عوادم المركبات.



الصورة ٩-٧ تقلل المحولات المحفّزة من الملوثات المنبعثة من عوادم المركبات.

تصف المعادلة الآتية التفاعل الذي يحدث بين أحادي أكسيد الكربون وأحادي أكسيد النيتروجين. يحدث هذا التفاعل على سطح العامل الحفاز المكوّن من فلز ثمين مثل البلاتين والموجود في المحول المحفّز:

$$2CO(g) + 2NO(g) \xrightarrow[\text{تسخين}]{Pt} 2CO_2(g) + N_2(g)$$

ويمكن أن يتأكسد جزء من غاز أحادي أكسيد الكربون داخل المحول المحفَّز الساخن وفق المعادلة الآتية:

$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$$

لاحظ أنه يتم إطلاق المزيد من ثاني أكسيد الكربون في أثناء عملية إزالة أحادي أكسيد الكربون، وعلى الرغم من أن غاز ثاني أكسيد الكربون غير سام، إلّا أنه يُعدّ ملوثًا بسبب إسهامه في زيادة الاحتباس الحراري الذي يؤدي إلى ظاهرة التغير المناخي.

سؤال

(٢) أ. تنبّأ بما يمكن أن يحدث إذا أضيف الأوكتان إلى الماء.

ب. اشرح إجابتك على الجزئية أ.

ج. اكتب المعادلة الكيميائية الرمزية الموزونة للتفاعلات الآتية:

١. الاحتراق الكامل للهبتان (C_7H_{16}) والذي ينتج ثاني أكسيد الكربون والماء.

٢. الاحتراق غير الكامل للميثان (CH_4) والذي ينتج أحادي أكسيد الكربون والماء.

٣. الاحتراق غير الكامل للنونان (C_9H_{20}) والذي ينتج أحادي أكسيد الكربون والماء.

د. ١. اذكر اثنَين من الملوثات المنبعثة من محرك السيارة يمكن أكسدتهما في المحوّل المحفّز.

٢. سمِّ ملوّثًا يمكن اختزاله في المحول المحفّز.

٣. ما المادة الملوّثة المنبعثة من محرك السيارة والتي لا يتم اختزالها باستخدام المحول المحفّز؟ وما المشكلة البيئية التي تسهم فيها هذه المادة الملوثة؟

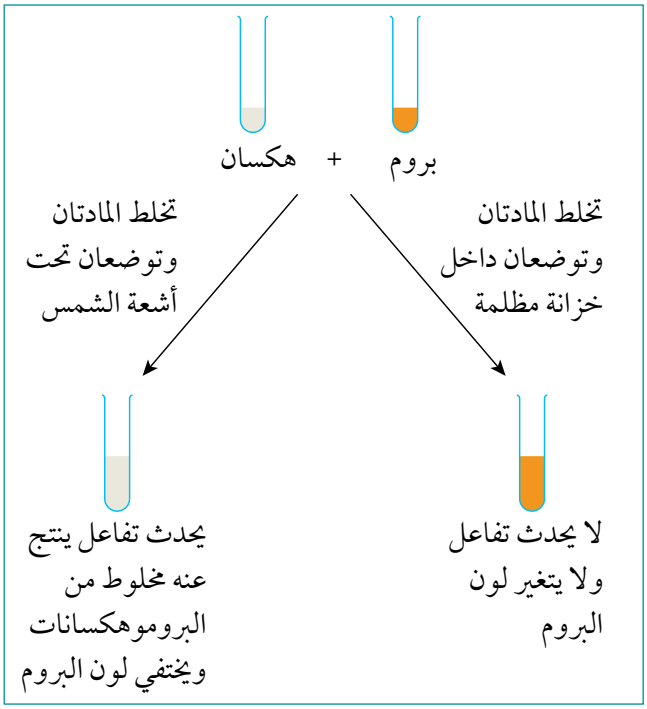
تفاعلات الاستبدال (الإحلال) في الألكانات

تخضع الألكانات لتفاعلات الاستبدال مع الهالوجينات بوجود أشعة الشمس وليس في الظلام. مثال على ذلك تفاعل الهكسان مع البروم (انظر الشكل ٩-٣).

مثال آخر هو تفاعل الإيثان مع الكلور بوجود الأشعة فوق البنفسجية (UV) في ضوء الشمس على وجه التحديد المطلوبة للتفاعل.

$$\underset{\text{إيثان}}{C_2H_6} + Cl_2 \xrightarrow{UV} \underset{\text{كلوروإيثان}}{CH_3CH_2Cl} + HCl$$

في هذا التفاعل، يتم استبدال ذرة هيدروجين في جزيء الإيثان بذرة الكلور. فما الدور الذي تؤديه أشعة الشمس في آلية حدوث تفاعلات الاستبدال هذه؟ وما هي خطوات آلية حدوثها؟



الشكل ٩-٣ يتفاعل الهكسان والبروم بوجود أشعة الشمس وليس في الظلام.

خطوة الابتداء Initiation step

الخطوة الأولى في آلية حدوث هذا التفاعل هي كسر الرابطة Cl–Cl بفعل طاقة الأشعة فوق البنفسجية (UV) الموجودة في أشعة الشمس. وهي تسمى خطوة الابتداء وتتم وفق المعادلة الآتية:

$$Cl_2 \xrightarrow{UV} 2Cl\bullet$$

عندما تتكسر الرابطة Cl–Cl، تأخذ كل ذرة كلور إلكترونًا واحدًا من زوج إلكترونات الرابطة Cl–Cl، حيث يُعدّ هذا مثالًا على انشطار متجانس للرابطة التساهمية (راجع الموضوع ٨–٦)، إذ تكوّنت ذرتا (Cl•) تمثلان جذورًا حرة، وتمتلك كل واحدة منها إلكترونًا واحدًا غير مشترك.

خطوة الانتشار Propagation step

تكون الجذور الحرة نشطة كيميائيًا، وعادة ما تهاجم الألكانات غير النشطة. فيهاجم الجذر الحر Cl• جزيء الإيثان كما توضح المعادلة الآتية:

$$CH_3CH_3 + Cl\bullet \longrightarrow CH_3CH_2\bullet + HCl$$

ففي خطوة الانتشار الأولى هذه، تتكسر الرابطة C–H في جزيء (CH_3CH_3) بشكل متجانس، فيتكوّن جذر حر إيثيل $CH_3CH_2\bullet$. يمكن لهذا الجذر الحر أن يهاجم جزيء كلور، في خطوة انتشار ثانية، مكوّنًا الكلورو إيثان ومنتجًا لجذر حر للكلور من جديد كما توضح المعادلة الآتية:

$$CH_3CH_2\bullet + Cl_2 \longrightarrow CH_3CH_2Cl + Cl\bullet$$

ثم يمكن لخطوة الانتشار الأولى أن تتكرر، طالما يمكن لجذر الكلور الحر أن يهاجم جزيء إيثان آخر، فيتكوّن جذر حر (إيثيل) يُنتج بدوره جذرًا حرًّا (كلور) آخر.

لا يُعدّ هذا التفاعل مناسبًا لتحضير عينة نقية من الهالوجينوألكان لأن التفاعل ينتج مخلوطًا من مواد الاستبدال. ففي التفاعل الذي يحدث بين الإيثان والكلور، يمكن أن تتضمن المواد الناتجة العديد من الكلورو ألكانات المختلفة، كأن تتضمن الكلوروإيثان، و1،1 – ثنائي كلوروإيثان، و1،1،1 – ثلاثي كلوروإيثان، و 2،1 – ثنائي كلوروإيثان، و2،1،1 – ثلاثي كلوروإيثان، و2،2،1،1 – رباعي كلوروإيثان. وإذا كان هناك ما يكفي من الكلور، فإننا سوف نحصل في النهاية على سداسي كلورو إيثان (C_2Cl_6). ويحصل هذا التنوع في المواد الناتجة من الكلوروألكانات بفعل خطوات الانتشار.
فعلى سبيل المثال، قد يحدث تفاعل وفق المعادلة الآتية:

$$Cl\bullet + CH_3CH_2Cl \longrightarrow HCl + \bullet CH_2CH_2Cl$$

ويتبعه تفاعل يحدث وفق المعادلة الآتية:

$$Cl_2 + \bullet CH_2CH_2Cl \longrightarrow Cl\bullet + ClCH_2CH_2Cl$$

2،1 – ثنائي كلورو إيثان

وكلما ازدادت كمية غاز الكلور في مخلوط التفاعل الابتدائي، ازدادت نسب ذرات الكلور في جزيئات الكلورو ألكان المتكوّنة.

خطوة الإيقاف Termination steps

عندما يلتقي جذران حرّان سوف يتفاعلان. وسيتكوّن جزيء واحد يكون هو المادة الناتجة الوحيدة في هذه الحالة. وباختفاء الجذور الحرة سوف تتوقف سلسلة التفاعل. وفي ما يلي بعض الأمثلة على خطوات الإيقاف:

$$CH_3CH_2\bullet + Cl\bullet \longrightarrow CH_3CH_2Cl$$

$$CH_3CH_2\bullet + \bullet CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$$

بيوتان

وبشكل عام، فإن التفاعل الذي يحدث بين الألكانات والهالوجينات، والذي يتضمن خطوات الابتداء، والانتشار، والإيقاف، يسمى تفاعل **استبدال بالجذر الحر Free-radical substitution**.

مصطلحات علمية

استبدال بالجذر الحر Free-radical substitution: هو التفاعل الذي تحل فيه ذرات هالوجين محل ذرات هيدروجين في جزيئات هيدروكربونية.

مهمّ

- في خطوة الابتداء، نبدأ بجزيء واحد ويتكوّن جذران حرّان.
- في كل خطوة انتشار، نبدأ بجزيء واحد وجذر حرّ واحد، ويتكوّن جزيء واحد مختلف، وجذر حرّ واحد مختلف.
- في خطوة الإيقاف، نبدأ بجذرَين حرَّين، وننتهي بجزيء واحد فقط، وعدم وجود جذور حرّة.

مثال

١. اكتب آلية حدوث تفاعل استبدال بالجذر الحر للبروبان مع البروم عند تعريضهما للأشعة فوق البنفسجية (UV)، والذي يتم وفق المعادلة الآتية:

$$C_3H_8 + Br_2 \xrightarrow{\text{أشعة uv}} C_3H_7Br + HBr$$

الحلّ:

الخطوة ١: اكتب خطوة الابتداء للتفاعل، والتي سوف تبدأ بجزيء واحد وتنتهي بجذرَين حرَّين.

لذا ينبغي للمعادلة:

- أن تبدأ بجزيء الهالوجين (Br_2) كمادة متفاعلة.
- وأن تنتهي بجذرَين حرَّين لذرّتَي بروم كمادتَين ناتجتَين.

$$Br_2 \longrightarrow 2Br\bullet$$

الخطوة ٢: اكتب خطوة الانتشار الأولى.

ستبدأ هذه المعادلة بجذر حرّ واحد وتنتهي بجذر حرّ واحد مختلف.

لذا، يجب أن تتضمن بداية المعادلة ما يلي:

- جذر حر Br• من البروم من الخطوة السابقة.
- والجزيء الآخر الموضح في معادلة التفاعل (C_3H_8).

$$Br\bullet + C_3H_8 \longrightarrow$$

ويجب أن تنتهي المعادلة بما يلي:

- HBr
- الجذر الحر $C_3H_7\bullet$

حيث إن الجذر الحر Br• يأخذ ذرة (H) من الجزيء (C_3H_8) كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$Br\bullet + C_3H_8 \longrightarrow HBr + C_3H_7\bullet$$

الخطوة ٣: اكتب خطوة الانتشار الثانية، والتي سوف تبدأ بجذر حر وتنتهي بجذر حر مختلف.

لذا، يجب أن تتضمن بداية المعادلة ما يلي:

- الجذر الحر $C_3H_7\bullet$ من البروبان من الخطوة السابقة.
- والجزيء الآخر الموضح في معادلة التفاعل (Br_2).

$$C_3H_7\bullet + Br_2 \longrightarrow$$

ويجب أن تنتهي المعادلة بما يلي:

- C_3H_7Br
- الجذر الحر Br•

تابع

حيث إن الجذر الحر $C_3H_7\cdot$ يأخذ ذرة (Br) من الجزيء (Br_2) كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$C_3H_7\cdot + Br_2 \longrightarrow C_3H_7Br + Br\cdot$$

الخطوة ٤: اكتب خطوات الإيقاف الثلاث المحتملة، والتي ستبدأ جميعها بجذرَين حرَّين، وتنتهي بجزيء واحد. ثمّة جذران حرّان هما $Br\cdot$ و $C_3H_7\cdot$، لذا، يجب أن تبدأ كل معادلة بدمج جذرَين حرَّين وتنتهي بصيغة جزيئية تحتوي على الذرات جميعها وفقًا لما يلي:

$$Br\cdot + Br\cdot \longrightarrow Br_2$$

$$C_3H_7\cdot + Br\cdot \longrightarrow C_3H_7Br$$

$$C_3H_7\cdot + C_3H_7\cdot \longrightarrow C_6H_{14}$$

سؤال

(٣) يمكن أن يتفاعل البروم مع البيوتان لتكوين 1 – بروموبيوتان.

أ. ماذا نسمي هذا النوع من التفاعلات؟

ب. ما الظروف اللازمة لكي يحدث التفاعل بين البروم والبيوتان؟

ج. اكتب معادلة تفاعل البيوتان (C_4H_{10}) مع البروم لتكوين 1 – بروموبيوتان (C_4H_9Br).

د. لماذا لا يُعدّ هذا التفاعل طريقة جيدة لتحضير عيّنة نقية من 1 – بروموبيوتان؟

هـ. ١. سمِّ الخطوات الثلاث المتضمنة في آلية حدوث هذا التفاعل.

٢. اكتب معادلة الخطوة الأولى في آلية حدوث هذا التفاعل.

٣. ما نوع كسر الرابطة الذي تتضمنه الخطوة الأولى؟

٤. اكتب معادلتي الخطوة الثانية في آلية حدوث هذا التفاعل.

٥. اشرح كيف توضح المعادلتان في الجزئية (٤) أن الخطوة الثانية هي سلسلة تفاعل.

٦. اكتب ثلاث معادلات تُوضح الخطوة الثالثة (خطوة الإيقاف) في آلية حدوث التفاعل.

٢-٩ الألكينات وتفاعلاتها

درست سابقًا في الوحدة الثامنة أن الألكينات ذات الصيغة العامة C_nH_{2n} تحتوي على روابط ثنائية، لذلك توصف بأنها **هيدروكربونات غير مشبعة** **Unsaturated hydrocarbons**.

ويتم إنتاج الألكينات من الألكانات ذات السلاسل الطويلة الموجودة في النفط الخام. وقد درست في الصف العاشر، طريقة فصل مكوّنات النفط الخام في مصافي تكرير النفط إلى مشتقات هيدروكربونية مختلفة في كتلها الجزيئية، فالمشتقات التي تحتوي على كتل جزيئية كبيرة أقل فائدة، لذا يتم تكسيرها إلى جزيئات أصغر وأكثر فائدة. وتسمى هذه العملية **التكسير** **craking**. والمعادلة الآتية مثال على تفاعل تكسير.

$$C_{10}H_{22} \xrightarrow[\text{تسخين}]{Al_2O_3} C_6H_{14} + C_4H_8$$

$$CH_3(CH_2)_8CH_3 \xrightarrow[\text{تسخين}]{Al_2O_3} CH_3(CH_2)_4CH_3 + CH_2{=}CHCH_2CH_3$$

مصطلحات علمية

الهيدروكربونات غير المشبعة Unsaturated hydrocarbons: مركبات تتكوّن من الهيدروجين والكربون فقط، وتحتوي جزيئاتها على روابط كربون–كربون ثنائية أو ثلاثية.

التكسير Cracking: عملية يتم فيها تكسير جزيئات الهيدروكربونات الكبيرة الأقل فائدة إلى جزيئات أصغر ذات فائدة أكبر في مصفاة تكرير النفط.

تُعدّ الألكانات ذات الكتل المنخفضة مثل (C_6H_{14}) أنواع وقود ذات فائدة كبيرة، ويكون الطلب عليها كبيرًا جدًا. وتُعدّ الألكينات الناتجة مثل (C_4H_8) مفيدة جدًا أيضًا. فهي أكثر نشاطًا كيميائيًا من الألكانات بسبب وجود الروابط الثنائية فيها، ما يجعلها مفيدة في الصناعات الكيميائية بوصفها مواد أولية تدخل في صناعة الكثير من المواد.

إضافة إلى عملية تكسير الألكانات، يمكن تصنيع الألكينات وتحضيرها وفق ما يلي:

- حذف (نزع) هاليد الهيدروجين مثل (HCl) من هالوجينوألكان عن طريق تسخينه بوجود هيدروكسيد الصوديوم في الإيثانول (الموضوع ٩-٣).
- **إزالة الماء Dehydration** من الكحولات عن طريق استخدام عامل حفّاز ساخن (مثل أكسيد الألومنيوم، (Al_2O_3)) أو حمض مركز. (الاستقصاء العملي ٩-١)

مصطلحات علمية

إزالة الماء Dehydration: هي عملية إزالة (نزع) جزيء ماء من جزيء مادة متفاعلة.

سؤال

٤ **أ.** سمّ الألكين الأول في السلسلة المتجانسة للألكينات.

ب. اكتب الصيغة الجزيئية للألكين الذي يحتوي على 9 ذرات كربون، ورابطة C=C واحدة.

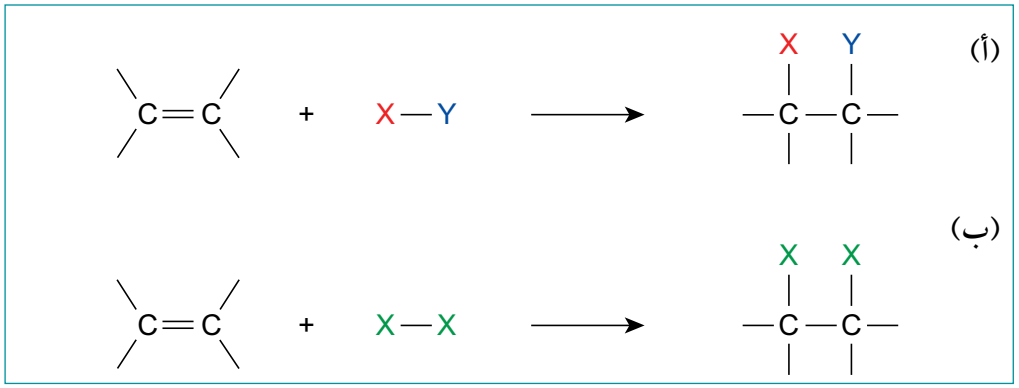
ج. راجع معادلة التكسير الواردة في النص أعلاه، ثم اكتب المعادلة اللفظية لهذا التفاعل.

د. ارسم الصيغتَين الموسّعة والهيكلية للألكين: $CH_2{=}CHCH_2CH_3$.

هـ. فسر ما يلي: تعد الألكينات أكثر نشاطًا كيميائيًا من الألكانات.

تفاعلات الإضافة في الألكينات

تُعدّ غالبية تفاعلات الألكينات أمثلة على تفاعلات الإضافة. ففي هذه التفاعلات، تتكسر الرابطة باي (π) في الرابطة الثنائية الموجودة بين ذرتَي الكربون (C=C) وتتكوّن رابطة أحادية (رابطة سيجما) جديدة على كل ذرة من ذرتَي الكربون. ويوضح الشكل (٩-٤) معادلتَين عامتَين لتفاعلات الإضافة.



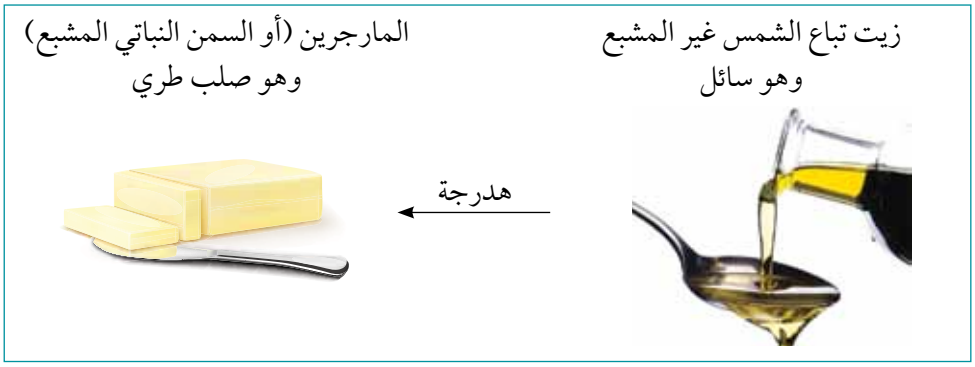
الشكل ٩-٤ معادلتان عامتان لتفاعلات الإضافة إلى الألكينات: (أ) مع جزيء XY –، مثل بروميد الهيدروجين (HBr) أو كلوريد الهيدروجين (HCl) و(ب) مع جزيء X_2، مثل الكلور (Cl_2) أو الهيدروجين (H_2).

إضافة الهيدروجين $H_2(g)$

عند تسخين مخلوط من غاز الهيدروجين وألكين ما (عادة عند درجة حرارة 150°C) وتمريرهما فوق عامل حفاز من مسحوق البلاتين/النيكل (Pt/Ni)، ينتج ألكان وفق المعادلة الآتية:

$$\underset{\text{إيثين}}{CH_2=CH_2} + H_2 \xrightarrow[\text{تسخين}]{\text{عامل حفّاز } Pt/Ni} \underset{\text{إيثان}}{CH_3CH_3}$$

يعرف تفاعل إضافة الهيدروجين إلى المركبات غير المشبعة مثل الألكينات **بالهدرجة** **Hyrogenation** وهو تفاعل اختزال. ويستخدم هذا التفاعل في تحضير السمن النباتي صناعيًا من الزيوت غير المشبعة، مثل زيت تباع الشمس. وهذا التفاعل يؤدي إلى رفع درجات انصهار الزيوت وتحويلها من مواد سائلة إلى مواد صلبة لينة (الصورة ٩-٨).



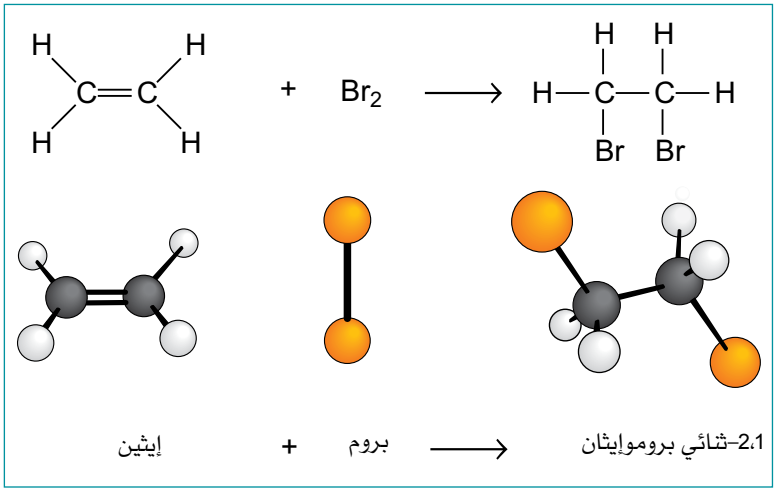
مصطلحات علمية

الهدرجة Hyrogenation: تفاعل إضافة الهيدروجين إلى المركبات غير المشبعة.

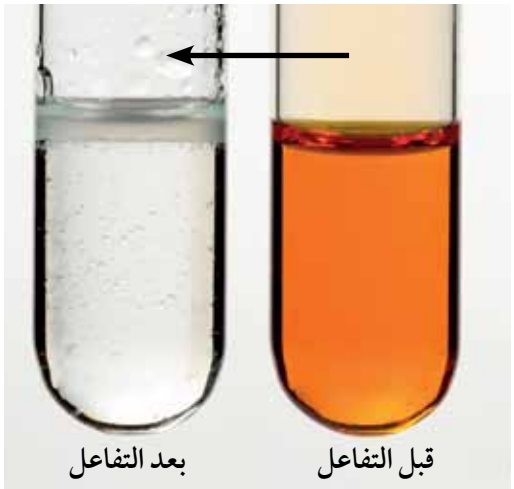
الصورة ٩-٨ هدرجة الزيوت غير المشبعة.

إضافة الهالوجين (X_2)

يحدث هذا التفاعل عند إضافة الألكين إلى محلول الكلور أو البروم عند درجة حرارة الغرفة. وإذا تمّ استخدام فائض من الألكين فسوف يتلاشى لون محلول الهالوجين تدريجيًا خلال حدوث التفاعل حتى يختفي تمامًا. فمثلًا يُستخدم ماء البروم لاختبار وجود الرابطة C=C في بعض المركبات، بحيث يُخلط المركب المراد اختباره بماء البروم ويرجّ جيدًا؛ فإذا كان المركب غير مشبع، فإن لون ماء البروم سيختفي (يصبح المحلول عديم اللون) (الصورة ٩-٩).



الشكل ٩-٥ تفاعل الإيثين مع البروم.



الصورة ٩-٩ تفاعل إضافة ماء البروم مع هيدروكربون غير مشبع.

إضافة هاليد الهيدروجين HX

عند تفاعل ألكين ما مع غاز هاليد الهيدروجين أو عند تمرير ألكين غازي في شكل فقاعات عبر محلول مركّز لهاليد الهيدروجين سواء (HF) أو (HCl) أو (HBr) أو(HI) عند درجة حرارة الغرفة، تكون المادة الناتجة هالوجينوألكان، كما في معادلة تفاعل الإيثين مع بروميد الهيدروجين:

$$CH_2=CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3CH_2Br$$

إيثين — بروموإيثان

الإيثين هو ألكين متماثل لذلك تضاف إليه ذرّتا H و Br، وبالتالي لن يكون مهمًا إضافة الذرتين H وBr إلى أي من ذرتي الكربون، حيث ستتكوّن المادة الناتجة نفسها، وهي البروموإيثان.

لكن عندما يكون الألكين غير متماثل، فهناك دائمًا مادتان ناتجتان محتملتان يمكن تكوينهما. فعلى سبيل المثال، يعد البروبين ألكينًا غير متماثل ويمكن إضافة HBr إلى الرابطة الثنائية بإحدى الطريقتين المحتملتين الموضحتين أدناه:

$$CH_3CH=CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3CH_2CH_2Br$$

بروبين — 1 – بروموبروبان

و

$$CH_3CH=CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3CHBrCH_3$$

بروبين — 2 – بروموبروبان

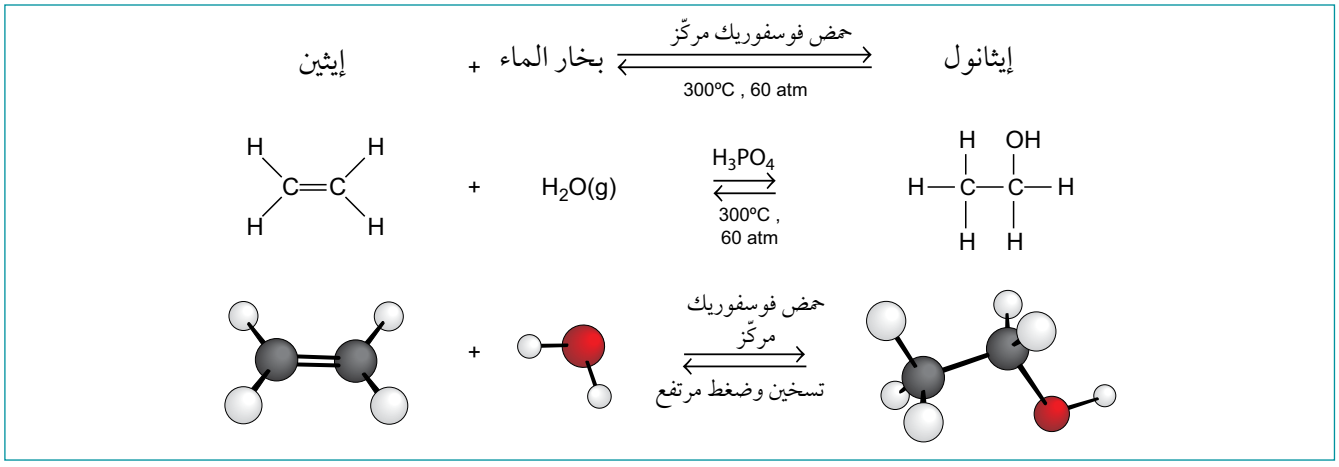
فعليًا سترتبط ذرة الهيدروجين من HBr بذرة الكربون في الرابطة الثنائية C=C التي تمتلك عددًا أكبر من ذرات الهيدروجين، وترتبط ذرة Br بذرة الكربون التي تحتوي على عدد أقل من ذرات الهيدروجين وفق قاعدة ماركوفنيكوف Marlovnikov's rule. لهذا، يكون المركب ($CH_3CHBrCH_3$) في المعادلة الثانية هو المادة الناتجة الرئيسية. سيتم توضيح ذلك من خلال دراسة آلية حدوث تفاعل الإضافة الإلكتروفيلية لاحقًا.

مهمّ

عندما تكون هناك مادتان ناتجتان محتملتان من تفاعل الإضافة كما في المثال السابق، فإن المادة الناتجة الرئيسية هي تلك التي ترتبط فيها ذرة الهالوجين في HX، بذرة الكربون في الرابطة C=C التي تمتلك العدد الأقل من ذرات الهيدروجين أو العدد الأكبر من مجموعات الألكيل. أو بصياغة أخرى، إن ذرة H في HX سترتبط دائمًا بذرة الكربون في الرابطة C=C التي ترتبط بالعدد الأكبر من ذرات H. ويُعرف هذا باسم قاعدة **ماركوفنيكوف Markovnikov's rule**.

إضافة بخار الماء $H_2O(g)$

يتفاعل بخار الماء مع الألكين الغازي عند درجة حرارة 300°C وضغط 60 atm، وبوجود حمض الفوسفوريك المركّز (H_3PO_4)، كعامل حفّاز وهذه طريقة تحضير الكحولات صناعيًا. فعندما يكون الألكين هو الإيثين، تكون المادة الناتجة هي الإيثانول (الشكل (٩-٦)).



الشكل ٩-٦ تفاعل إضافة بخار الماء إلى الإيثين.

سؤال

٥ **أ.** اذكر الظروف المناسبة للتفاعل الذي يحدث بين الألكينات والهيدروجين.

ب. سمِّ المادة الناتجة من تفاعل البروبين مع الكلور.

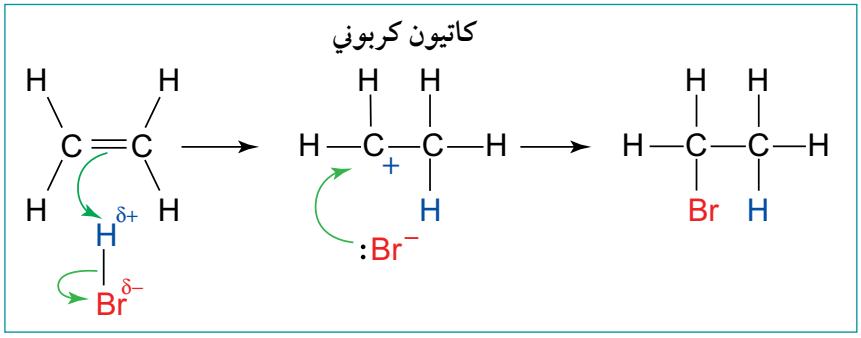
ج. ارسم الصيغة الموسّعة للمادتَين الناتجتَين المحتملتَين عندما يتفاعل 1 - بيوتين مع كلوريد الهيدروجين.

د. يُستخدم الإيثانول كمذيب عضوي، كيف يتم إنتاجه صناعيًا؟

آلية حدوث الإضافة الإلكتروفيلية إلى الألكينات

لقد درست في الموضوع ٨-٣ أن الرابطة الثنائية في الإيثين تتكوّن من رابطة (σ) ورابطة (π). وعلى الرغم من أن هذا الجزيء غير قطبي إلّا أنه يمتلك منطقة ذات كثافة إلكترونية مرتفعة حول الرابطة الثنائية C=C. وهذا يجعل الألكينات قابلة للهجوم من قبل الإلكتروفيلات كما هو موضح في الموضوع ٨-٥.

فالإلكتروفيل هو مستقبل لزوج من الإلكترونات. فمثلًا (HBr) جزيء قطبي حيث تحمل ذرة (Br) شحنة جزئية سالبة (δ-)، في حين تحمل ذرة (H) شحنة جزئية موجبة (δ+). وفي آلية حدوث تفاعل الإضافة الإلكتروفيلية، تستقبل ذرة الهيدروجين زوجًا من الإلكترونات من الرابطة C=C في الألكين. والشكل (٩-٧) يوضح آلية حدوث تفاعل **الإضافة الإلكتروفيلية** **Elecrtophilic addition**



الشكل ٩-٧ آلية حدوث تفاعل الإضافة الإلكتروفيلية لبروميد الهيدروجين إلى الإيثين.

مصطلحات علمية

الإضافة الإلكتروفيلية

Elecrtophilic addition: التفاعل الذي ينجذب خلاله إلكتروفيل إلى الرابطة الثنائية لألكين وتتم إضافته إلى هذه الرابطة، التي تتكسر بشكل غير متجانس ليتكوّن كاتيون كربوني يرتبط مع الأيون السالب.

ويمكن شرح تسلسل آلية حدوث التفاعل على النحو الآتي:

١. يكون طرف الجزيء بروميد الهيدروجين (HBr) الذي يحمل الشحنة الجزئية الموجبة (δ+) منجذبًا نحو الرابطة الثنائية ذات الكثافة الإلكترونية.

٢. تنكسر الرابطة باي (π) في C=C بشكل غير متجانس (الموضوع ٨-٥)، ويتم تمثيل ذلك باستخدام سهم منحنٍ.

٣. يتحرك زوج إلكترونات الرابطة باي (π) نحو ذرة الهيدروجين H (الإلكتروفيل) لتكوين رابطة تساهمية جديدة C–H. ويتكوّن كاتيون كربوني نتيجة فقدان زوج الإلكترونات من الرابطة الثنائية.

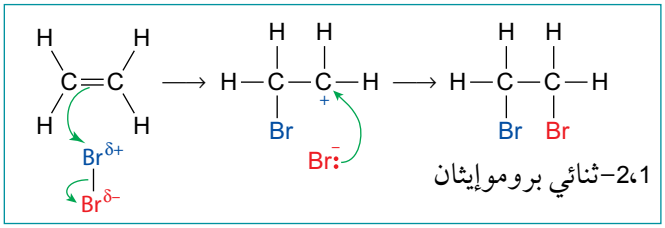
٤. في الوقت نفسه، تنكسر الرابطة الموجودة بين (H) و(Br) أيضًا بشكل غير متجانس، ويتم تمثيل ذلك مرة أخرى بسهم منحنٍ، فيتحرك زوج إلكترونات الرابطة نحو ذرة البروم التي تتحول إلى أيون بروميد (Br^-).

٥. ينجذب أيون البروميد الذي يحمل شحنة سالبة إلى الكاتيون الكربوني ذي الشحنة الموجبة.

٦. يقوم أيون البروميد (Br^-) بمنح زوج منفرد من الإلكترونات إلى الكاتيون الكربوني (يوضح ذلك بسهم منحنٍ) لتكوين رابطة جديدة C–Br. فيتكوّن جزيء البروموإيثان.

عرفت سابقًا كيف يسلك بروميد الهيدروجين (HBr)، كإلكتروفيل، ولكن كيف يمكن لجزيء غير قطبي مثل (Br_2) أن يتفاعل كإلكتروفيل أيضًا؟

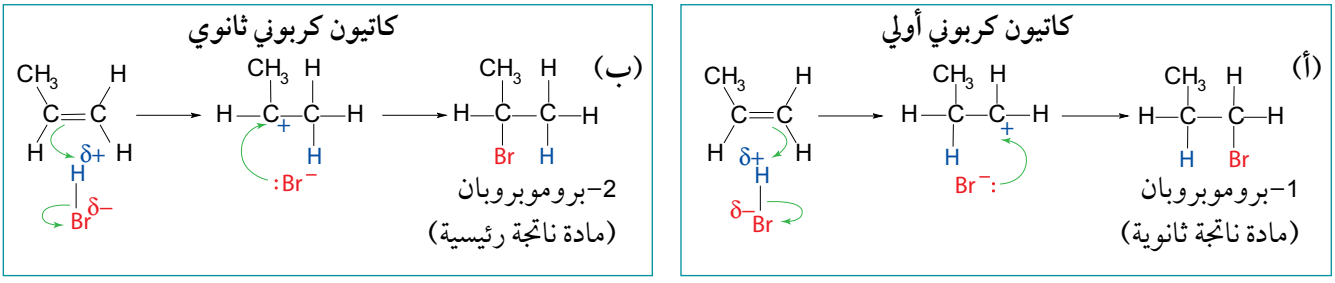
عندما يقترب جزيء البروم من جزيء الإيثين، تقوم منطقة الكثافة الإلكترونية المرتفعة حول الرابطة C=C بدفع زوج الإلكترونات في الرابطة Br–Br بعيدًا عن ذرة (Br) الأقرب إلى الرابطة C=C؛ وهذا ما يجعل ذرة (Br) الأقرب موجبة قليلًا وذرة (Br) الأبعد سالبة قليلًا. يوضح الشكل (٩-٨) آلية حدوث هذه الإضافة الإلكتروفيلية.



الشكل ٩-٨ آلية حدوث تفاعل الإضافة الإلكتروفيلية للبروم إلى الإيثين.

وأثناء تكوّن الرابطة الجديدة بين ذرتي الكربون والبروم تنكسر الرابطة Br–Br بشكل غير متجانس، فيتكوّن أيون البروميد (Br^-) الذي يهاجم الكاتيون الكربوني الوسيط النشط كيميائيًا، وينتج من ذلك المركب 2،1 – ثنائي بروموإيثان.

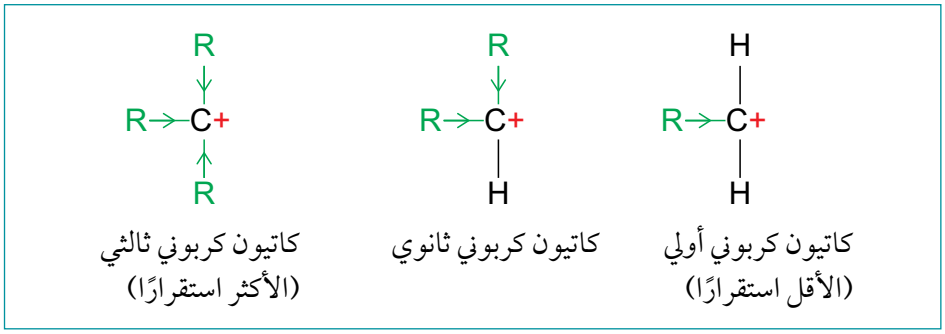
ويمكن شرح المواد الناتجة الرئيسية والثانوية التي تنتج من التفاعل الذي يحدث بين الألكينات غير المتماثلة، مثل تفاعل البروبين وهاليدات الهيدروجين بالرجوع إلى درجة استقرار الكاتيون الكربوني المتكوّن والموضّح في آلية حدوث تفاعل الإضافة الإلكتروفيلية (الشكل ٩-٩).



الشكل ٩-٩ آلية حدوث تفاعل الإضافة الإلكتروفيلية لبروميد الهيدروجين إلى البروبين (ألكين غير متماثل). (أ) تكوين كاتيون كربوني أولي، (ب) تكوين كاتيون كربوني ثانوي.

يوضح الشكل (٩-١٠) أن هناك كاتيونَين كربونيَّين محتملَين يمكن أن يتكوّنا عند إضافة ذرة (H) إلى الرابطة الثنائية: **كاتيون كربوني أولي** **Primary carbocation** عند إضافة ذرة (H) إلى ذرة الكربون الثانية الوسطى (المرتبطة بذرة H واحدة)، أو **كاتيون كربوني ثانوي** **Secondary carbocation** عند إضافة ذرة (H) إلى ذرة الكربون الطرفية (المرتبطة بذرتي H).

الكاتيون الكربوني الأولي هو جسيم يحتوي على مجموعة ألكيل واحدة مرتبطة بذرة الكربون (+C)، في حين أن الكاتيون الكربوني الثانوي يحتوي على مجموعتَي ألكيل مرتبطتَين بذرة الكربون (+C). أما إذا كان هناك ثلاث مجموعات ألكيل مرتبطة بذرة الكربون (+C) فيسمى **كاتيون كربوني ثالثي** **Tertiary carbocation**. وهذه الأنواع الثلاثة من الكاتيونات الكربونية الموضّحة في الشكل (٩-١٠)، تتكوّن غالبًا كمركبات وسيطة في آليات حدوث التفاعلات العضوية. فكلما كان الكاتيون الكربوني الوسيط أكثر استقرارًا، زاد احتمال تكوّنه وبالتالي تفاعله، لتكوين المادة الناتجة.



الشكل ٩-١٠ الكاتيونات الكربونية وحالات استقرارها.

ونظرًا لأن ذرة الكربون ذات الشحنة الموجبة تمتلك ثلاث روابط تساهمية فقط، وليس أربعًا كالمعتاد، فإن هذا يجعل منها ذرة لديها نقص في الإلكترونات. وتميل أيّة مجموعات ألكيل مثل (C_3H_7)، (C_2H_5)، (CH_3) مرتبطة بذرة الكربون ذات الشحنة الموجبة إلى أن تكون مانحة للإلكترونات. لذا تمتلك مجموعات الألكيل **تأثيرًا حثيًا** **Inductive effect** موجبًا. وتُستخدم رؤوس الأسهم الموجودة على الروابط في الشكل (٩-١٠) لتوضيح التأثير الحثي للذرات أو مجموعات الذرات، واتجاه هذا التأثير.

وتعمل مجموعات الألكيل على دفع إلكتروناتها بعيدًا عنها ونحو الكاتيون الكربوني، وبالتالي تقليل كثافة الشحنة الموجبة الموجودة على الكاتيون. وهذا ما يؤدي إلى انتشار الشحنة حول الكاتيون الكربوني، الأمر الذي يجعله أكثر استقرارًا من حيث الطاقة، وهذا يعني أن الكاتيون الكربوني الثالثي، المرتبط بثلاث مجموعات ألكيل مانحة للإلكترونات هو الأكثر استقرارًا من حيث الطاقة من بين الأنواع الثلاثة من الكاتيونات الكربونية. ونتيجة لذلك، سيكون تكوّن الكاتيونات الكربونية الثالثية في آليات حدوث التفاعلات أكثر احتمالًا من تكوّن الكاتيونات الكربونية الثانوية، ويكون تكوّن الكاتيونات الكربونية الأولية الأقل احتمالًا.

مهمّ

كلما ازداد عدد مجموعات الألكيل (R) المرتبطة بذرة الكربون ذات الشحنة الموجبة، كان الكاتيون الكربوني أكثر استقرارًا.

مصطلحات علمية

كاتيون كربوني أولي Primary carbocation: وسيط هيدروكربوني يحمل شحنة موجبة ويحتوي على مجموعة ألكيل واحدة مرتبطة بذرة الكربون (+C)، وهو أقل أنواع الكاتيونات الكربونية استقرارًا.

كاتيون كربوني ثانوي secondary carbocation: وسيط هيدروكربوني يحمل شحنة موجبة ويحتوي على مجموعتَي ألكيل مرتبطتَين بذرة الكربون (+C).

كاتيون كربوني ثالثي Tertiary carbocation: وسيط هيدروكربوني يحمل شحنة موجبة ويحتوي على ثلاث مجموعات ألكيل مرتبطة بذرة الكربون (+C)، وهو أكثر أنواع الكاتيونات الكربونية استقرارًا.

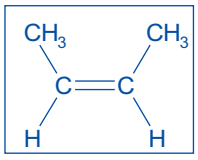
التأثير الحثي Inductive effect: التشارك غير المتكافئ للإلكترونات على طول رابطة تساهمية ما. فيقال إن الجسيمات المانحة للإلكترونات، كمجموعة ألكيل مثلًا، تمتلك تأثيرًا حثيًا موجبًا، في حين أن الجسيمات الجاذبة للإلكترونات، كذرة الأكسجين أو الكلور مثلًا، تمتلك تأثيرًا حثيًا سالبًا.

مثال

٢. ارسم آلية حدوث تفاعل الإضافة الإلكتروفيلية لبروميد الهيدروجين إلى سيس – 2 – بيوتين.

الحلّ:

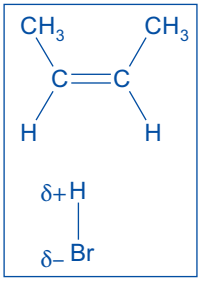
الخطوة ١: ارسم الصيغة الموسعة لسيس – 2 – بيوتين. اجعل الروابط طويلة بما يكفي لرسمها بشكل واضح في وقت لاحق.



الخطوة ٢: ارسم H–Br بالقرب من سيس– 2 – بيوتين، ولكن بعيدًا بما يكفي لتتمكن من رسم سهم منحنٍ بسهولة بين الجزيئَين.

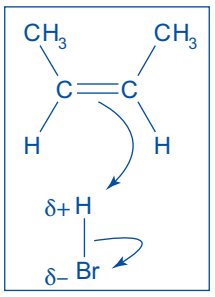
ولأن الرابطة الثنائية غنية بالإلكترونات، يجب أن تكون مواجهة للذرة الأقل سالبية كهربائية في (HBr)، أي ذرة الهيدروجين.

أضف القطبية إلى الرابطة H–Br بحيث تحمل (H) الشحنة الجزئية الموجبة (δ+)، وتحمل (Br) الشحنة الجزئية السالبة (δ–).



الخطوة ٣: أضف الأسهم المنحنية إلى المخطط كما يأتي:

- من منتصف الرابطة الثنائية C=C نحو ذرة (H) التي تحمل الشحنة الجزئية الموجبة (δ+).
- من منتصف الرابطة H–Br نحو ذرة (Br) التي تحمل الشحنة الجزئية السالبة (δ–).



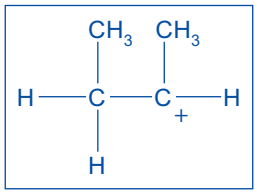
تذكّر أن اتجاه السهم المنحني يكون دائمًا من زوج الإلكترونات نحو ذرة. ويمكن أن يكون زوج الإلكترونات إما زوجًا منفردًا على الذرة أو ضمن رابطة.

الخطوة ٤: ابدأ المرحلة التالية لآلية حدوث التفاعل برسم الكاتيون الكربوني المتكوّن.

يمكن القيام بذلك كما يلي:

- رسم الألكين مرة أخرى، ولكن باستبدال الرابطة الثنائية برابطة أحادية.
- إضافة ذرة (H) إلى إحدى ذرتَي الكربون التي كانت جزءًا من الرابطة الثنائية.
- إضافة شحنة موجبة إلى ذرة الكربون الأخرى التي كانت تمثل الجزء الثاني من الرابطة الثنائية.

تابع

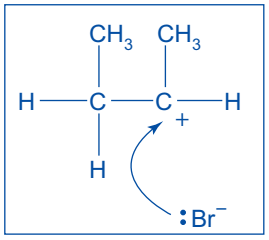


لاحظ أن ذرة الكربون التي تحمل الشحنة الموجبة تمتلك ثلاث روابط فقط، في حين أن ذرات الكربون الأخرى جميعها تمتلك أربع روابط.

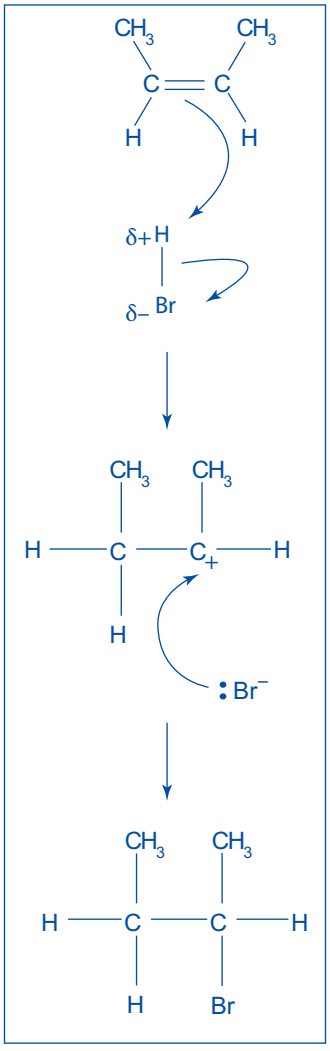
الخطوة ٥: أضف أيون (Br^-) إلى المخطط، بالقرب من ذرة (C^+).

أضف إلى الأيون (Br^-) الزوج المنفرد من الإلكترونات الذي تمّ الحصول عليه من الرابطة H–Br.

بعد ذلك ارسم سهمًا منحنيًا يتجه من زوج الإلكترونات المنفرد الموجود على الأيون (Br^-) نحو ذرة الكربون (C^+) في الكاتيون الكربوني.



الخطوة ٦: أكمل آلية حدوث التفاعل برسم المادة الناتجة، 2 – برومو بيوتان.



سؤال

٦ **أ.** عرّف مصطلح الإلكتروفيل.

ب. ما الذي يمثله السهم المنحني في آلية حدوث تفاعل الإضافة الإلكتروفيلية؟

ج. اشرح كيف يمكن أن يسلك جزيء الكلور كإلكتروفيل في تفاعله مع ألكين.

د. ارسم آلية التفاعل الذي يحدث بين الإيثين والكلور وناقشها.

هـ. تفاعل الإضافة الإلكتروفيلية لبروميد الهيدروجين إلى ميثيل البروبين يمكن أن ينتج 1 – برومو –2 – ميثيل بروبان، و2 – برومو – 2 – ميثيل بروبان.

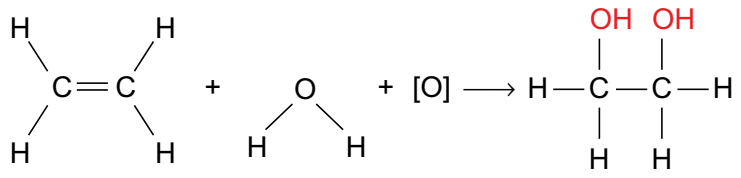
١. ما سبب تكوّن مادتين ناتجتين؟

٢. أيهما تعد المادة الناتجة الرئيسية؟

٣. اشرح سبب تكوّن كميّة أكبر من المادة الناتجة الرئيسية في ضوء استقرار الكاتيون الكربوني.

أكسدة الألكينات

يمكن أكسدة الألكينات بوساطة محلول مخفّف وبارد أو عند درجة حرارة الغرفة من منجنات (VII) البوتاسيوم (برمنجنات البوتاسيوم) ($KMnO_4$) في وسط حمضي، والذي يُعدّ عاملًا مؤكسدًا قويًا. فإذا تمّ خلط الألكين مع محلول مخفّف من منجنات (VII) البوتاسيوم في وسط حمضي ورجّهما معًا، فسيتحوّل الألكين إلى دايول (ثنائي الكحول)، أي إلى مركب يحتوي على مجموعتي هيدروكسيل (O–H)، كما هو موضح في المعادلة الآتية:



إيثين

إيثان–2،1–دايول (إيثيلين جليكول)

ويمكن استخدام هذا التفاعل كاختبارٍ لمعرفة ما إذا كان المركب غير مشبع (ألكين أو ألكاين)، وذلك لأن لون محلول منجنات (VII) البوتاسيوم بنفسجي، ويصبح عديم اللون عندما يؤكسد الألكين، بينما لا تتفاعل الهيدروكربونات المشبعة على الإطلاق مع محلول مخفّف من منجنات (VII) البوتاسيوم في وسط حمضي. إلّا أن اختبار المركبات غير المشبعة باستخدام ماء البروم يعد الأكثر استخدامًا (الصورة ٩–٩).

سؤال

(٧) **أ.** ارسم الصيغة الموسعة للمادة العضوية المتكوّنة عند أكسدة البروبين بوساطة محلول مخفّف وبارد من منجنات (VII) البوتاسيوم في وسط حمضي. ثم سمِّ هذا المركب.

ب. ارسم الصيغة الموسعة للمادة العضوية المتكوّنة عند أكسدة 2 – بيوتين بوساطة محلول مخفّف وبارد من منجنات (VII) البوتاسيوم في وسط حمضي. ثم سمِّ هذا المركب.

ج. ١. ما التغير في اللون الذي تتم ملاحظته عندما يتفاعل ألكين ما مع محلول مخفّف وبارد من منجنات (VII) البوتاسيوم في وسط حمضي؟

٢. اقترح مادة متفاعلة أخرى يمكن استخدامها لاختبار الألكينات. حدد التغير في اللون الذي تتم ملاحظته في هذا الاختبار.

٣-٩ الهالوجينوألكانات

تصنيف الهالوجينوألكانات

عند إحلال ذرة هالوجين واحدة أو أكثر محل ذرة هيدروجين واحدة أو أكثر في الألكانات ينتج عنها مركبات تسمى **الهالوجينوألكانات Halogenoalkanes**. والهالوجينات هي العناصر الموجودة في المجموعة 17 (VII) من الجدول الدوري، وهي الفلور (F) والكلور (Cl) والبروم (Br) واليود (I).

والهالوجينوألكانات الأبسط هي تلك التي تحتوي جزيئاتها على ذرة هالوجين واحدة فقط، وتمتلك الصيغة العامة ($C_nH_{2n+1}X$)، حيث إن X تمثل: (F) أو (Cl) أو (Br) أو (I). وتسمى مركبات هذه السلسلة: الفلوروألكانات، والكلوروألكانات، والبروموألكانات، واليودو ألكانات على التوالي.

مصطلحات علمية

الهالوجينوألكان Halogenoalkane: سلسلة متجانسة تم فيها استبدال ذرة هيدروجين واحدة أو أكثر في الألكان بذرة هالوجين واحدة أو أكثر.

هالوجينوألكان أولي Primary halogenoalkane: جزيء يحتوي على ذرة كربون مرتبطة بذرة هالوجين واحدة وبمجموعة ألكيل واحدة فقط (أو بذرة كربون أخرى واحدة فقط).

هالوجينوألكان ثانوي Secondary halogenoalkane: جزيء يحتوي على ذرة كربون مرتبطة بذرة هالوجين واحدة وبمجموعتي ألكيل (أو بذرتي كربون أخريين).

هالوجينوألكان ثالثي Tertiary halogenoalkane: جزيء يحتوي على ذرة كربون مرتبطة بذرة هالوجين واحدة وبثلاث مجموعات ألكيل (أو بثلاث ذرات كربون أخرى).

تمتلك ذرة الهالوجين تأثيرًا كبيرًا على الخصائص الفيزيائية للهالوجينوألكانات مقارنة بالألكانات. وذلك لأن ذرة الهالوجين تمتلك كتلة أكبر وعدد إلكترونات أكثر من ذرتي الكربون والهيدروجين، كما أنها تجعل الجزيئات أكثر قطبية. وبالتالي، تكون القوى بين-الجزيئات أقوى (انظر الوحدة ٣). كما أن وجود ذرة الهالوجين يجعل الهالوجينوألكانات أكثر نشاطًا كيميائيًا من الألكانات بسبب الطبيعة القطبية للرابطة التساهمية بين ذرة الكربون و ذرة الهالوجين، مقارنة بالروابط غير القطبية الموجودة في جزيئات الألكان. ويحمل الكربون المرتبط بالهالوجين شحنة جزئية موجبة، في حين يحمل الهالوجين شحنة جزئية سالبة، وذلك لأن الهالوجينات أكثر كهروسالبية من الكربون.

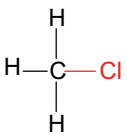
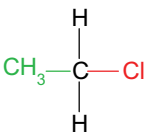
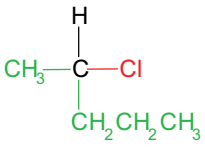
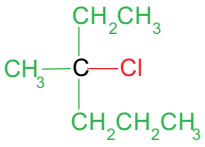
وتصنف الهالوجينوألكانات وفقًا لتراكيبها البنائية إلى:

١. **هالوجينوألكانات أولية Primary halogenoalkane**، تكون ذرة الكربون المرتبطة بالهالوجين مرتبطة أيضًا بمجموعة ألكيل واحدة فقط. ومثال على ذلك الكلوروميثان والكلوروإيثان.

٢. **هالوجينوألكانات ثانوية Secondary halogenoalkanes** تكون ذرة الكربون المجاورة لذرة الهالوجين مرتبطة بمجموعتَي ألكيل مثل 2-كلوروبنتان.

٣. **هالوجينوألكانات ثالثية Tertiary halogenoalkanes** تمتلك ثلاث مجموعات ألكيل مرتبطة بذرة الكربون المجاورة لذرة الهالوجين، مثل 3-كلورو-3-ميثيل هكسان.

ويمكن لنوع التركيب البنائي أيضًا أن يؤثر على الخصائص الفيزيائية والنشاط الكيميائي للهالوجينوألكانات. يوضح الجدول (٩-١) أمثلة على تراكيب بنائية مختلفة للهالوجينوألكانات.

هالوجينوألكان أولي		هالوجينوألكان ثانوي	هالوجينوألكان ثالثي
			
كلوروميثان	كلوروإيثان	2 – كلوروبتان	3 – كلورو – 3 – ميثيل هكسان

الجدول ٩–١ أمثلة على هالوجينوألكانات أولية وثانوية وثالثية.

سؤال

(٨) **أ.** المركب 6،2–ثنائي برومو – 3،2 – ثنائي كلورو– 4 – ميثيل هبتان هو هالوجينوألكان.

١. اكتب صيغته البنائية.

٢. ارسم صيغته الموسعة.

٣. ارسم صيغته الهيكلية.

ب. اشرح سبب امتلاك 1 – برومو بروبان درجة غليان أكبر من درجة غليان البروبان.

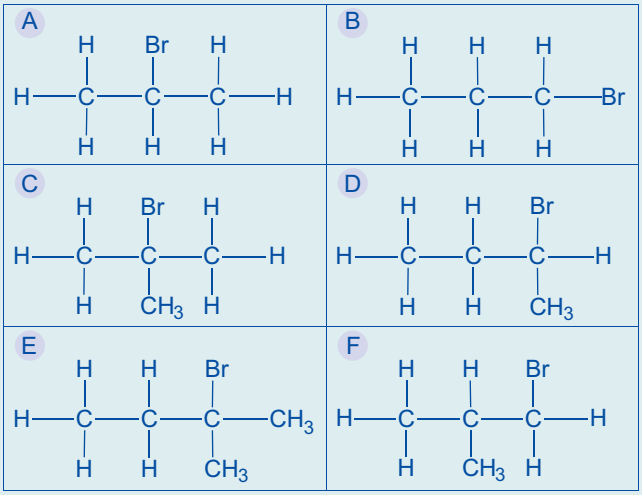
ج. تكون الرابطة C–I أقل قطبية من الرابطة C–F. اشرح إجابتك.

د. أيّ من البروموألكانات الآتية يمتلك:

١. تراكيب بنائية أولية

٢. تراكيب بنائية ثانوية

٣. تراكيب بنائية ثالثية



تحضير الهالوجينوألكانات

يوجد عدد قليل جدًا من الهالوجينوألكانات في الطبيعة. ويتم تحضير معظمها عن طريق التفاعلات الكيميائية بين المركبات العضوية وهالوجين أو هاليد.

والتفاعلات الرئيسية لتحضير الهالوجينوألكانات هي:

- تفاعل الاستبدال بالجذر الحر للألكانات بالكلور (Cl_2) أو البروم (Br_2)، بوجود الأشعة فوق البنفسجية (UV)، كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$CH_3CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{\text{أشعة UV}} CH_3CH_2Cl + HCl$$

- تفاعل الإضافة الإلكتروفيلية لألكين مع هالوجين X_2 أو هاليد الهيدروجين HX، عند درجة حرارة الغرفة، كما هو موضح في المعادلتَين الآتيتَين:

$$CH_2=CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2BrCH_2Br$$

$$CH_2=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3CH_2Cl$$

- تفاعل الاستبدال في الكحولات، على سبيل المثال:
  - عند تفاعل الكحولات مع HX، كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$CH_3CH_2OH + HBr \longrightarrow CH_3CH_2Br + H_2O$$

وتعد هاليدات الهيدروجين غازات ضارة ويصعب التعامل معها. بالنسبة إلى هذا التفاعل، يكون من الأسهل تحضير هاليدات الهيدروجين (مثل HBr) عن طريق تفاعل حمض الكبريتيك المركز مع هاليد البوتاسيوم المناسب (مثل KBr) في وعاء التفاعل نفسه الذي يحتوي على الكحولات. حيث يتم التفاعل وفق المعادلة الآتية:

$$H_2SO_4 + KBr \longrightarrow HBr + KHSO_4$$

  - عند تفاعله مع (PCl_5) عند درجة حرارة الغرفة، كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$C_2H_5OH + PCl_5 \longrightarrow C_2H_5Cl + HCl + POCl_3$$

  - عند تفاعله مع ($SOCl_2$)، كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$C_2H_5OH + SOCl_2 \longrightarrow C_2H_5Cl + HCl + SO_2$$

سؤال

(٩) أ. اذكر المواد المتفاعلة والظروف التي يمكنك استخدامها لإنتاج 1 – برومو بيوتان من البيوتان.

ب. اذكر المواد المتفاعلة التي يمكنك استخدامها لإنتاج 2،1 – ثنائي كلورو بروبان.

ج. يمكن تحضير الهالوجينوألكانات من الكحولات.

١. اذكر الكحول الذي يمكنك استخدامه لتحضير 2 – كلوروبنتان.

٢. اذكر المادة المتفاعلة التي يمكنك استخدامها لتحضير 2 – كلوروبنتان من الكحول المستخدم في الجزئية ١.

٣. اكتب المعادلة الكيميائية الرمزية الموزونة للتفاعل في الجزئية ٢.

مصطلحات علمية

استبدال نيوكليوفيلي Nucleophilic substitution: آلية حدوث تفاعل عضوي يهاجم فيه النيوكليوفيل ذرة الكربون التي تحمل شحنة جزئية موجبة (δ+). فينتج منه استبدال الذرة التي تحمل شحنة جزئية سالبة (δ–) بوساطة النيوكليوفيل.

تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي

تفاعل الاستبدال مع محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي، NaOH(aq)

عند تسخين محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم مع هالوجينوألكان، يحدث تفاعل **استبدال نيوكليوفيلي Nucleophilic substitution**. فيتم استبدال ذرة الهالوجين في الهالوجينوألكان بمجموعة هيدروكسيل OH–، وتكون المادة الناتجة كحول، وذلك وفق المعادلة الآتية:

$$CH_3CH_2Br + NaOH \longrightarrow CH_3CH_2OH + NaBr$$

برومواِيثان — إيثانول

ويمكننا توضيح ذلك بالمعادلة الآتية:

$$CH_3CH_2Br + OH^- \longrightarrow CH_3CH_2OH + Br^-$$

يسلك أيون الهيدروكسيد هنا كنيوكليوفيل؛ لأنه يمنح زوجًا من الإلكترونات إلى ذرة الكربون المرتبطة بالهالوجين في الهالوجينوألكان. لهذا السبب يسمى هذا النوع من التفاعلات بتفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي.

الاستبدال مع الماء

ويُعدّ الماء نيوكليوفيلَ آخر يتفاعل مع الهالوجينوألكانات. وهذا النوع من تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي يُعرف باسم التحلل المائي (التكسير بوساطة الماء)، كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$CH_3CH_2Br + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH + H^+ + Br^-$$

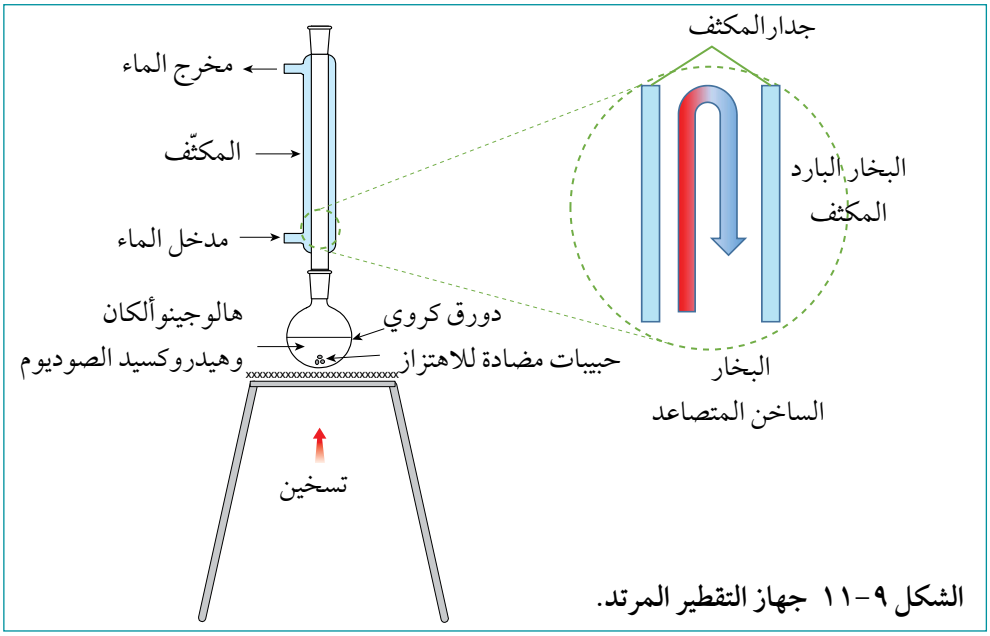
وهذا التفاعل مشابه بشكل كبير للتفاعل الذي يحدث مع المحلول القلوي المائي، ويكون الكحول هو المادة العضوية الناتجة مع أيون الهاليد.

ومع ذلك، يكون التحلل المائي أبطأ من التفاعل مع أيون الهيدروكسيد $OH^-(aq)$. وذلك لأن أيون الهيدروكسيد نيوكليوفيل أكثر نشاطًا كيميائيًّا من جزيء الماء المتعادل (H_2O). ويعود ذلك إلى أن ذرة الأكسجين الموجودة في جزيء الماء، تحمل فقط شحنة جزئية سالبة ($\delta-$)، في حين أن ذرة الأكسجين الموجودة في أيون الهيدروكسيد (OH^-)، تحمل شحنة سالبة كاملة، وتكون بالتالي أشدّ انجذابًا نحو ذرة الكربون التي لديها نقص في الإلكترونات.

مهارات عمليّة ٩-١

التسخين باستخدام جهاز التقطير المرتد (Reflux heating)

إن تفاعلات الهالوجينوألكانات التي تُجرى في المختبر وتحتاج إلى التسخين يجب أن تتم باستخدام جهاز التقطير المرتد (Reflux). يسمح جهاز التقطير المرتد بتسخين مخلوط التفاعل لمدة زمنية طويلة من دون فقدان المركبات العضوية المتطايرة من وعاء التفاعل. يوضح الشكل (٩-١١) الجهاز المستخدم وعملية الارتداد، بحيث يوضع مخلوط التفاعل (محلول الهالوجينوألكان وهيدروكسيد الصوديوم مثلًا) في دورق كروي. وتتم إضافة بعض الحبيبات المضادة للاهتزاز ليضمن تسخين السائل وغليانه بشكل متساوٍ (متجانس). يتم وضع مكثف في الجزء العلوي من الدورق الكروي، بحيث يدخل الماء البارد من أسفل غلاف المكثف ويخرج من الأعلى. والغرض من ذلك هو تبريد الأبخرة الساخنة للمركبات العضوية بحيث تتكثف وتعود مرة أخرى إلى مخلوط التفاعل في الدورق.



الشكل ٩-١١ جهاز التقطير المرتد.

مهارات عمليّة ٩-٢

تحديد الهالوجينوألكانات باستخدام محلول نترات الفضة المائي

يسمح التحلل المائي لهالوجينوألكان ما بالكشف عن الهالوجين الموجود باستخدام محلول نترات الفضة المائي. حيث يسلك الماء في هذا المحلول كنيوكليوفيل، ويمكن وصف اختبار بسيط لتحديد نوع الهالوجينوألكان كما يلي:

١. تتم إضافة بضع قطرات من الهالوجينوألكان إلى 2–3 mL من الإيثانول لإذابته. يسمح الإيثانول للهالوجينوألكان بالاختلاط مع المواد المتفاعلة.

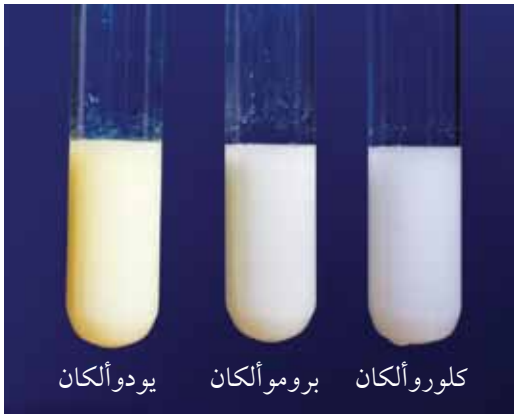
٢. تتم إضافة 2–3 mL من محلول نترات الفضة المائي إلى محلول الهالوجينوألكان ويتم تسخين المخلوط بلطف. الماء في المحلول المائي يحلل الهالوجينوألكان وينتج أيونات الهاليد.

٣. تتفاعل أيونات الهاليد مع أيونات الفضة وتنتج راسبًا من أنواع رواسب هاليد الفضة وفقًا للمعادلة الأيونية الآتية:

$$Ag^+(aq) + X^-(aq) \longrightarrow AgX(s)$$

توضح الصورة (٩–١٠) النتائج المتوقعة وهي تكون كما يلي:

- راسب أبيض (كلوريد الفضة) لتأكيد وجود الكلوروألكان.
- راسب قشدي (بروميد الفضة) لتأكيد وجود البروموألكان.
- راسب أصفر (يوديد الفضة) لتاكيد وجود اليودوألكان.



الصورة ٩–١٠ نتائج اختبار الهالوجينوألكانات.

ويمكن استقصاء سرعة التحلل المائي باستخدام محلول نترات الفضة المائي، حيث يسلك الماء في محلول نترات الفضة كنيوكليوفيل. وعندما يتكوّن أيون الهاليد، يتفاعل مع نترات الفضة لينتج راسبًا من هاليد الفضة، وفق المعادلة الآتية:

$$Ag^+(aq) + X^-(aq) \longrightarrow AgX(s)$$

وعند استقصاء النشاط الكيميائي للهالوجينوألكانات يجب أن تكون تراكيبها البنائية متماثلة؛ وتُعدّ المركبات 1 – كلوروبيوتان، و1 – بروموبيوتان، و 1 – يودوبيوتان مناسبة، لأنها هالوجينوألكانات أولية وتمتلك طول السلسلة نفسه. فتتم إذابة كل هالوجينوألكان في الإيثانول في أنبوبة اختبار منفصلة ثم يخلط المحلول الناتج مع محلول نترات الفضة.

ومن خلال مراقبة كل تفاعل، يمكن تحديد المدة الزمنية التي تستغرقها كل أنبوبة اختبار لتصبح معتمة مع تكوّن راسب هاليد الفضة.

ويتضمن تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي كسر الرابطة كربون–هالوجين. وتساعدنا قيم طاقة الرابطة الموضحة في الجدول (٩–٢) على دراسة معدلات سرعة تفاعلات الهالوجينوألكانات.

لاحظ أن الرابطة C–I هي الأضعف، لذا هي تنكسر بسهولة. وعندما تنكسر الرابطة C–I أثناء حدوث التفاعل، يتكوّن الأيون I^- حيث تنكسر الرابطة بشكل غير متجانس، فتأخذ ذرة اليود كلا إلكترونَي الرابطة C–I.

الرابطة	طاقة الرابطة (kJ/mol)
C–F	467 (الرابطة الأقوى)
C–Cl	346
C–Br	290
C–I	228 (الرابطة الأضعف)

الجدول ٩–٢ قيم طاقة الرابطة للروابط كربون – هالوجين.

ثم يرتبط أيون اليوديد بأيون الفضة Ag^+ ليكوّن راسب يوديد الفضة. ويظهر هذا بشكل واضح في المعادلتين الآتيتين:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2I + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH + H^+ + I^-$$

1 – يودوبيوتان　　1 – بيوتانول

$$Ag^+(aq) + I^-(aq) \longrightarrow AgI(s)$$

بالمقارنة مع 1 – كلوروبيوتان أو 1 – بروموبيوتان فإن الراسب في تفاعل 1 – يودوبيوتان سيتكوّن بسرعة أكبر.

مهمّ

نمط التدرج في النشاط الكيميائي للهالوجينوألكانات موضح أدناه:

الفلوروألكان	الأقل نشاطًا
الكلوروألكان	↓
البروموألكان	↓
اليودوألكان	الأكثر نشاطًا

مهارات عمليّة ٩-٣

استقصاء النشاط الكيميائي للهالوجينوألكانات باستخدام محلول نترات الفضة المائي

يمكن إظهار الفرق في النشاط الكيميائي بين الهالوجينوألكانات باستخدام محلول نترات الفضة المائي من خلال مراقبة كل تفاعل، وتحديد المدة الزمنية التي تستغرقها كل أنبوبة اختبار لتصبح معتمة مع تكوّن راسب هاليد الفضة.

احتياطات الأمان والسلامة

يتم تنفيذ هذا النشاط فقط بحضور المعلم بعد شرح احتياطات الأمان والسلامة.

- الإيثانول قابل للاشتعال ويجب إبعاده عن أي لهب.
- الهالوجينوألكانات قابلة للاشتعال وضارة.
- نترات الفضة مادة مهيجة وضارة ويمكن أن تسبب أيضًا تغيرًا في لون الجلد.

ستحتاج إلى

المواد والأدوات:

- كأس زجاجية سعة 250 mL
- ميزان حرارة (10– إلى 110°C)
- أنابيب اختبار عدد 6 وسدادات عدد 3
- ماصة قطارة عدد 3
- قلم حبر تحديد دائم
- ثلاث ساعات إيقاف (stopwatches)
- مخبار مدرج 10 mL عدد 2
- رف حامل لأنابيب الاختبار
- ساق تقليب (تحريك) زجاجية أو بلاستيكية
- إيثانول
- محلول نترات الفضة المائي تركيزه 0.100 mol/L
- 1 – كلوروبيوتان
- 1 – بروموبيوتان
- 1 – يودوبيوتان
- ماء مغلي (الأفضل إبريق لتسخين الماء)

الطريقة:

١. ضع ملصقًا على 3 أنابيب اختبار مع العناوين أ و ب و ج (أ يحتوي على 1 – كلوروبيوتان، و ب يحتوي على 1–بروموبيوتان وج يحتوي على 1 – يودوبيوتان).

٢. أضف 2 mL من الإيثانول في كل من أنابيب الاختبار الثلاث وأغلقها بالسدادات.

٣. باستخدام قلم حبر التحديد الدائم ارسم تقاطعًا على كل أنبوبة اختبار بحيث يمكن رؤيته بوضوح من خلال الإيثانول.

٤. أضف خمس قطرات من كل من الهالوجينوألكانات الثلاثة إلى أنابيب الاختبار التي تحتوي الإيثانول وفقًا للعناوين المحددة أعلاه وأعد إغلاقها بالسدادات.

تابع

٥. أضف 2 mL من محلول نترات الفضة المائي إلى الأنابيب الثلاثة الأخرى (تمهيدًا لإضافتها في الخطوة ٨).

٦. املأ الكأس الزجاجية سعة 250 mL بالماء المغلي، ثم أضف الماء البارد بحيث تكون درجة الحرارة نحو 50-55 °C.

٧. ضع أنابيب الاختبار الستة جميعها في الكأس الزجاجية واتركها لمدة خمس دقائق تقريبًا بحيث تكون جميعها عند درجة حرارة الماء نفسها الموجودة في الكأس.

٨. اسكب محلول نترات الفضة بسرعة في أنابيب الاختبار أ و ب و ج وشغّل ساعات الإيقاف.

٩. حدد المدة الزمنية التي يستغرقها اختفاء التقاطع في أنابيب الاختبار أ و ب و ج.

حدد الهالوجينوألكان الذي يتفاعل بشكل أسرع وذاك الذي يتفاعل بشكل أبطأ.

سؤال

(١٠) أ. ما المقصود بالنيوكليوفيل؟

ب. لماذا يكون تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي للهالوجينوألكان مع أيونات الهيدروكسيد أسرع من التفاعل مع جزيئات الماء؟

ج. ١. اكتب المعادلة الأيونية لتفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي لـ 1 – كلوروبروبان مع أيونات الهيدروكسيد.

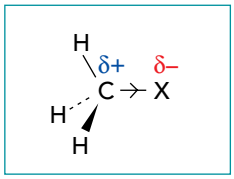
٢. يتفاعل كل من 1 – كلوروبروبان و 1 – بروموبروبان مع أيون الهيدروكسيد. أي منهما هو الأنشط كيميائيًا في هذا التفاعل؟ اشرح إجابتك.

د. اشرح كيف يمكن استخدام محلول نترات الفضة المائي لاستقصاء معدل سرعة التحلل المائي للهالوجينوألكانات. ضمن شرحك المعادلات الأيونية لتكوّن المواد المترسبة.

آلية حدوث تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي في الهالوجينوألكانات

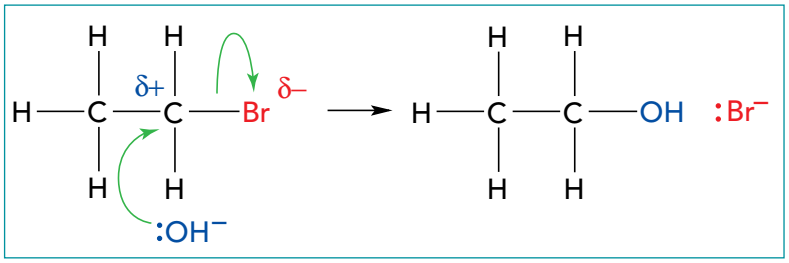
تُعدّ الهالوجينوألكانات أكثر نشاطًا كيميائيًا من الألكانات بسبب قطبية الرابطة التساهمية بين ذرتَي الكربون والهالوجين، بينما الروابط التي توجد في جزيئات الألكان غير قطبية. وكنتيجة لذلك، فإن الكثير من تفاعلات الهالوجينوألكانات هي تفاعلات استبدال نيوكليوفيلي. ففي هذه التفاعلات، يهاجم النيوكليوفيل ذرة الكربون المرتبطة بالهالوجين.

تُعدّ الرابطة كربون–هالوجين مستقطبة لأن ذرة الهالوجين أكثر سالبية كهربائية من ذرة الكربون. لذا، يجذب الهالوجين زوج إلكترونات الرابطة نحوه بعيدًا عن ذرة الكربون؛ فتحمل ذرة الكربون شحنة جزئية موجبة كما هو موضح في الشكل (٩–١٢).



الشكل ٩–١٢ الرابطة كربون–هالوجين قطبية (مستقطبة).

ويتم توضيح آلية حدوث تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي من خلال تفاعل البروموإيثان مع أيون الهيدروكسيد (الشكل ٩–١٣).

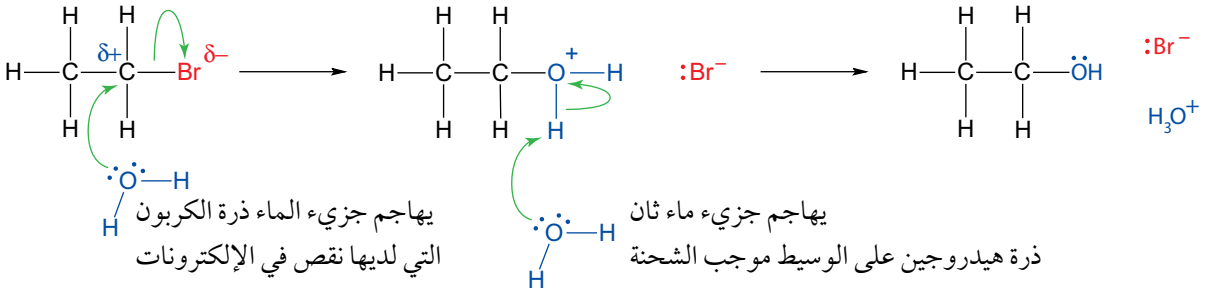


الشكل ٩-١٣ آلية حدوث تفاعل استبدال نيوكليوفيلي للبروموإيثان بأيون الهيدروكسيد.

ويمكن شرح تسلسل آلية حدوث التفاعل في الشكل (٩-١٤) على النحو الآتي:

١. يُعدّ البروم أكثر سالبية كهربائية من الكربون، وهذا ما يجعل الرابطة C–Br قطبية، ويكون لدى ذرة الكربون نقص في الإلكترونات (δ+).
٢. ينجذب أيون الهيدروكسيد السالب نحو ذرة الكربون التي لديها نقص في الإلكترونات.
٣. يسلك أيون الهيدروكسيد كنيوكليوفيل عن طريق منحه زوجًا منفردًا من الإلكترونات إلى ذرة الكربون، ويتم تمثيل ذلك باستخدام سهم منحنٍ.
٤. في الوقت نفسه، تنكسر الرابطة الموجودة بين (C) و (Br) بشكل غير متجانس، ويتم توضيح ذلك مرة أخرى بسهم منحنٍ. فيتحرك زوج إلكترونات الرابطة نحو ذرة البروم التي تتحول إلى أيون بروميد (Br^-).
٥. تتكوّن رابطة بين ذرة الكربون و(OH) فينتج جزيء الإيثانول.

وعندما يكون الماء هو النيوكليوفيل، تكون آلية حدوث التفاعل مشابهة لما سبق، ولكن بشكل مختلف قليلًا كما هو موضح في الشكل (٩-١٤).



الشكل ٩-١٤ آلية حدوث تفاعل استبدال نيوكليوفيلي للبروموإيثان بوساطة جزيء ماء.

مثل أيون الهيدروكسيد، ينجذب جزيء الماء إلى ذرة الكربون التي لديها نقص في الإلكترونات، ويمنحها زوجًا من الإلكترونات، في حين تنكسر الرابطة C–Br وتطلق أيون بروميد. وعلى عكس الآلية الموضحة في الشكل (٩-١٤)، يتكوّن جسيم وسيط يحمل شحنة موجبة. ولكي يصبح الوسيط مستقرًا ويكوّن الكحولات، يجب أن تفقد ذرة الأكسجين ذات الشحنة الموجبة إحدى ذرتَي الهيدروجين المرتبطَتين بها كأيون (H^+). ينجذب جزيء ماء آخر إلى الوسيط ويزيل الهيدروجين، مكونًا (H_3O^+) . فيؤدي ذلك إلى كسر رابطة O–H بشكل غير متجانس، ويتحرك زوج الإلكترونات نحو ذرة (O)، مكوّنًا جزيء إيثانول متعادلًا. ولأن الخطوة الإضافية هذه الموجودة في آلية حدوث التفاعل تتطلب كسر رابطة أخرى، فإنها تساعد أيضًا في شرح سبب كون تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي بالماء عملية أبطأ بكثير من تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي بأيونات الهيدروكسيد.

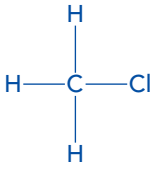
مثال

٣. ارسم آلية حدوث تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي للكلورو ميثان بأيون الهيدروكسيد.

الحلّ:

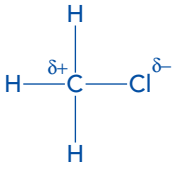
الخطوة ١: ارسم الصيغة الموسعة للكلورو ميثان.

اجعل الروابط طويلة بما يكفي لترسم عليها بشكل واضح لاحقًا.



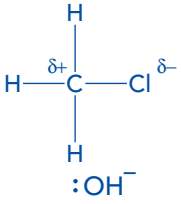
الخطوة ٢: أضف رموز ثنائي القطب إلى الرابطة C–Cl.

ولأن الكلور أكثر سالبية كهربائية من الكربون، يكون (C δ+) و (Cl δ–).



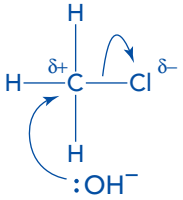
الخطوة ٣: أضف الأيون (OH^-) إلى المخطط، وتذكّر أن تُضمنه زوجًا منفردًا من الإلكترونات على ذرة (O).

ارسم الأيون (OH^-) بالقرب من الكلورو ميثان، ولكن بعيدًا بما يكفي لتكون قادرًا على رسم قوس السهم المنحني بسهولة في اتجاه الذرة (C δ+).



الخطوة ٤: أضف الأسهم المنحنية إلى المخطط كما يأتي:

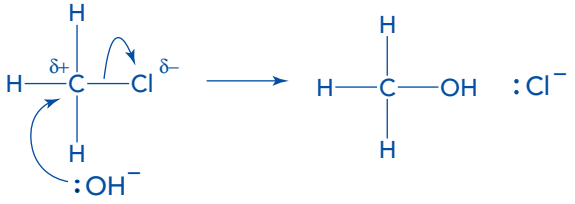
- من زوج الإلكترونات المنفرد الموجود على الأيون (OH^-) إلى ذرة (C δ+).
- من منتصف الرابطة C–Cl إلى ذرة (Cl).



تذكّر أن اتجاه السهم المنحني يكون دائمًا من زوج الإلكترونات نحو ذرة. ويمكن أن يكون زوج الإلكترونات إما زوجًا منفردًا موجودًا على ذرة أو ضمن رابطة.

الخطوة ٥: أكمل آلية حدوث التفاعل برسم المادتَين الناتجتَين: الميثانول، وأيون (Cl^-).

يجب أن يحتوي أيون الكلوريد زوجًا منفردًا من الإلكترونات وقد اكتسبه من كسر الرابطة C–Cl في الخطوة السابقة.



سؤال

(١١) **أ.** وضّح آلية حدوث تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي لـ 1 – كلوروبروبان، ($CH_3CH_2CH_2Cl$) بوساطة مادة قلوية وضمّنها الأسهم المنحنية المناسبة.

ب. وضّح آلية حدوث تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي لـ 1 – كلوروبروبان بوساطة الماء.

ج. استخدم آليتَي حدوث التفاعل من الجزئيتَين أ و ب، لشرح السبب الذي يجعل تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي لـ 1 – كلوروبروبان مع أيونات الهيدروكسيد أسرع من تفاعله مع جزيئات الماء.

تفاعلات الإزالة (الحذف)

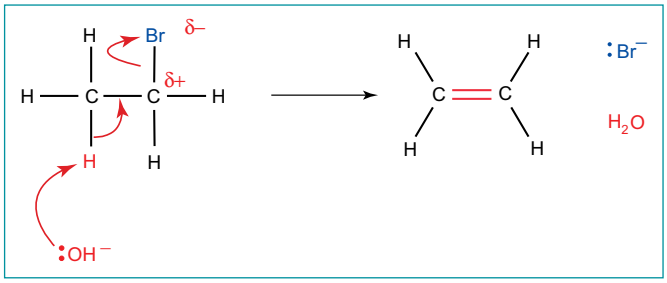
تخضع الهالوجينوألكانات إلى تفاعلات الإزالة. ويتضمن تفاعل الإزالة فقدان جزيء صغير من الجزيء العضوي الأصلي. ففي حالة الهالوجينوألكانات، يكون هذا الجزيء الصغير هو هاليد الهيدروجين مثل (HCl) أو (HBr).

والمادة المتفاعلة المستخدمة في تفاعلات الإزالة هي محلول هيدروكسيد الصوديوم الذائب في الإيثانول، والذي يتم تسخينه مع الهالوجينوألكان، فيحدث التفاعل وفق المعادلة الآتية:

$$\underset{\text{بروموإيثان}}{CH_3CH_2Br} + NaOH\ (ethanol) \xrightarrow{\text{تسخين}} \underset{\text{إيثين}}{CH_2{=}CH_2} + H_2O + NaBr$$

لقد فقد جزيء البروموإيثان ذرة (H) وذرة (Br). أي تمّت إزالة هاليد الهيدروجين (HBr) من الهالوجينوألكان. يوضح الشكل (٩– ١٥) آلية إزالة (HBr)، حيث هناك عمليتان رئيسيتان:

- يعمل أيون (OH^-) كقاعدة. يستقبل أيون الهيدروجين (H^+) من البروموإيثان ويكوّن (H_2O).
- تتكسر الرابطة القطبية C–Br بشكل غير متجانس لتكوين الأيون (Br^-) والإيثين.



الشكل ٩–١٥ آلية تفاعل الإزالة.

مهمّ

إذا استخدمنا (NaOH) (ethanol) (أي NaOH ذائبًا في الإيثانول)، يحدث تفاعل إزالة، ويكون الألكين إحدى المواد الناتجة من هذا التفاعل.

ولكن إذا استخدمنا (NaOH(aq)) (أي NaOH ذائبًا في الماء)، يحدث تفاعل استبدال نيوكليوفيلي، ويكون الكحول إحدى المواد الناتجة من هذا التفاعل.

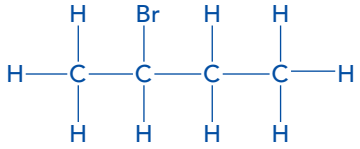
من المهم مراعاة الظروف المستخدمة في التفاعلات العضوية.

مثال

٤. عند تسخين 2 – بروموبيوتان مع هيدروكسيد الصوديوم الذائب في الإيثانول، تتم إزالة (HBr).
ارسم الصيغ الموسعة للمركبات العضوية جميعها التي يمكن أن تتكوّن من هذا التفاعل.

الحلّ:

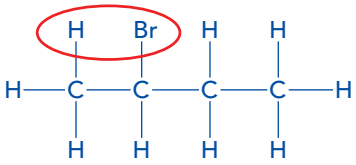
الخطوة ١: ارسم الصيغة الموسعة لـ 2 – بروموبيوتان باستخدام قلم رصاص.



تابع

الخطوة ٢: في تفاعل الإزالة، سيفقد البروموألكان الصيغة (HBr)، وينتج من ذلك تكوّن ألكين.

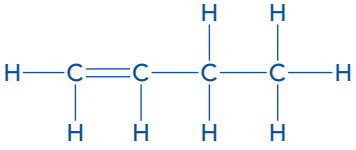
ارسم دائرة حول ذرة (Br) وذرة (H) مجاورة لها في الصيغة الموسعة التي رسمتها.



يُوضح هذا المخطط أنه قد تمّ اختيار ذرة (H) مرتبطة بذرة الكربون الأولى وذرة البروم (المرتبطة بذرة الكربون الثانية).

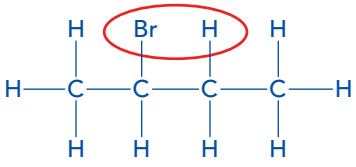
الخطوة ٣: أزل الذرتَين (H) و (Br) في شكل صيغة (HBr) واللتَين رسمت دائرة حولهما مع رابطتَيهما.

استبدلهما برابطة ثنائية بين ذرتَي الكربون كما هو موضح في الصيغة الموسعة الآتية:

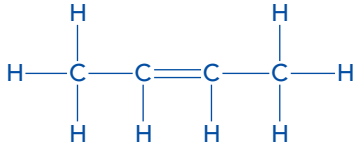


1–بيوتين

الخطوة ٤: كرر هذه العملية مع ذرة (Br) وذرة (H) مجاورة مرتبطة بذرة الكربون الأخرى كما هو موضح في الصيغة الموسعة الآتية:

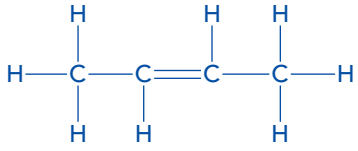


يُوضح هذا المخطط بأنه قد تمّ اختيار ذرة (H) مرتبطة بذرة الكربون الثالثة وذرة البروم المرتبطة بذرة الكربون الثانية.



سيس – 2 – بيوتين

الخطوة ٥: لا تنسَ أنه مع الألكينات، يكون التصاوغ الفراغي الهندسي (سيس/ترانس) ممكنًا. وفي هذه الحالة، فإن هذا ممكن مع 2 – بيوتين، وغير ممكن مع 1 – بيوتين.



ترانس – 2 – بيوتين

ملاحظة: لا توجد، في هذا المثال، ألكينات أخرى يمكن أن تتكوّن عن طريق إزالة (HBr) لأن:

- ذرات (H) على ذرة الكربون الرابعة ليست متجاورة مع ذرة (Br)، وبالتالي فإنه لا يمكن إزالتها لأن لا يمكن تشكيل رابطة ثنائية.
- لا يمكن إزالة ذرة (H) المرتبطة بذرة الكربون نفسها التي ترتبط بها ذرة (Br)؛ لأن الرابطة الثنائية يمكن أن تتكوّن فقط بين ذرتَي كربون متجاورتَين وتقع إحداهما بجانب الأخرى.

سؤال

(١٢) **أ.** اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة لتفاعل 2–برومو بروبان مع هيدروكسيد الصوديوم الذائب في الإيثانول.

ب. سمِّ المادة العضوية الناتجة من هذا التفاعل.

ج. ارسم الصيغة الموسعة للمواد العضوية الناتجة من تفاعل الإزالة في 2–كلوروبنتان.

ملخّص

الألكانات غير نشطة كيميائيًا نسبيًا لأنها غير قطبية.

تُستخدم الألكانات بشكل واسع كوقود. وعندما تحترق بشكل كامل فإنها تُنتج ثاني أكسيد الكربون والماء. ومع ذلك، تُنتج الألكانات غاز أحادي أكسيد الكربون السام عندما تحترق بوجود كمية محدودة من غاز الأكسجين، وأكاسيد النيتروجين التي تسبب المطر الحمضي، والهيدروكربونات غير المحترقة التي تتسبب في ظاهرة الضباب الدخاني.

يمكن استبدال ذرات الهيدروجين الموجودة في الألكانات بذرات كلور أو بروم بوجود الأشعة فوق البنفسجية (UV)، فينتج من ذلك هالوجينوألكانات. وهذه آلية تفاعل استبدال بالجذر الحر.

تُعدّ الألكينات أكثر نشاطًا من الألكانات لأنها تحتوي على رابطة باي (π). وتتميز الألكينات بتفاعلات الإضافة مع كل من:

أ. الهيدروجين في تفاعل الهدرجة.
ب. هاليد الهيدروجين عند درجة حرارة الغرفة.
ج. بخار الماء في وجود العامل الحفّاز H_3PO_4
د. الهالوجين X_2 عند درجة حرارة الغرفة.

تسمّى آلية حدوث تفاعل هذه الجزيئات مع الألكينات تفاعل إضافة إلكتروفيلي. حيث يكسب الإلكتروفيل زوجًا من الإلكترونات من جسيم غني بالإلكترونات، وهو الرابطة باي (π) في هذه الحالة، فيتكون كاتيون كربوني وسيط بعد إضافة ذرة الهيدروجين من هاليد الهيدوجين إلى الألكين. يتفاعل هذا الكاتيون الكربوني بسرعة مع أيون الهاليد لتكوين هالجينو ألكان.

ينتج من الأكسدة البسيطة للألكينات بوساطة محلول مخفف وبارد من منجنات (VII) البوتاسيوم في وسط حمضي تكوّن مركب يسمى دايول (ثنائي كحول). أما المحلول المركّز والساخن من منجنات (VII) البوتاسيوم في وسط حمضي فيكسر الرابطة C=C.

يمكن اختبار الألكين بإحدى الطريقتين الآتيتين:

- استخدام محلول منجنات (VII) البوتاسيوم، والذي سيتغير لونه من الأرجواني إلى عديم اللون.
- استخدام ماء البروم، والذي سيتغير لونه من البرتقالي إلى عديم اللون.

إذا تمّ استبدال ذرة هيدروجين واحدة أو أكثر في جزي الألكان بذرة هالوجين (X) أو أكثر، يسمى المركب الناتج هالوجينوألكان.

يمكن أن تمتلك الهالوجينوألكانات تراكيب بنائية أولية، حيث ترتبط مجموعة ألكيل واحدة بذرة الكربون في C–X، أو تراكيب بنائية ثانوية ترتبط فيها مجموعتا ألكيل بذرة الكربون في C–X، أو تراكيب ثالثية (ترتبط فيها ثلاث مجموعات ألكيل بذرة الكربون في C–X.

يمكن تحضير الهالوجينوألكانات باستخدام: الألكانات مع الهالوجينات عن طريق تفاعل الاستبدال بالجذر الحر؛ أو الألكينات مع الهالوجينات أو الألكينات مع هاليدات الهيدروجين عن طريق تفاعل الإضافة الإلكتروفيلية؛ كما يمكن تحضيرها عن طريق تفاعل الكحول مع كل من: HX أو مع KBr وH_2SO_4 أو PCl_5 أو $SOCl_2$.

تُعدّ اليودو ألكانات أكثر الهالوجينوألكانات نشاطًا كيميائيًا، في حين تُعدّ الفلوروألكانات أقلها نشاطًا. ويتم شرح ذلك باستخدام نمط التدرج في قوة الرابطة C–X. فالرابطة C–F هي الأقوى والرابطة C–I هي الأضعف. لذا، فإن كسر الرابطة C–I هو الأسهل أثناء حدوث تفاعلات اليودو ألكانات.

يمكن مقارنة نشاط الهالوجينوألكانات المختلفة عن طريق تفاعلاتها مع محلول نترات الفضة المائي، وتحديد الفترة الزمنية التي يستغرقها راسب هاليد الفضة لكي يتكوّن.

تتعرض الهالوجينوألكانات للهجوم من قبل النيوكليوفيلات. ويحدث هذا لأن ذرة الكربون المرتبطة بذرة الهالوجين تحمل شحنة جزئية موجبة (δ+)، وذلك بسبب السالبية الكهربائية المرتفعة للهالوجين. لذا يمكن أن تخضع الهالوجينوألكانات لتفاعل استبدال نيوكليوفيلي.

من الأمثلة على نيوكليوفيلات مناسبة: محاليل قلوية مائية $OH^-(aq)$، والماء (H_2O).

يسمى التفاعل مع أيونات OH^- المائية (أو مع الماء) التحلل المائي، وينتج منه كحول كمادة عضوية، وأيون هاليد.

تخضع الهالوجينوألكانات أيضًا لتفاعلات الحذف عند تسخينها مع هيدروكسيد الصوديوم الذائب في الإيثانول، فينتج من ذلك ألكينات كمادة عضوية.

أسئلة نهاية الوحدة

١ **أ.** الألكانات عبارة عن هيدروكربونات مشبعة. اشرح المقصود بـ: الهيدروكربونات المشبعة.

ب. تكون الألكانات غير نشطة بشكل عام. اشرح سبب ذلك.

ج. اكتب المعادلة الكيميائية الرمزية الموزونة للاحتراق غير الكامل لكل من:

١. البيوتان

٢. الهبتان

د. اكتب المعادلة الكيميائية الرمزية الموزونة للاحتراق الكامل لكل من:

١. البنتان

٢. النونان

هـ. ١. صف كيف تتكوّن أكاسيد النيتروجين في محركات المركبات، واذكر إحدى المشكلات البيئية الناجمة عنها.

٢. اشرح كيف تتم إزالة أكاسيد النيتروجين من الغازات المنبعثة في عوادم محركات المركبات، مع توضيح ذلك بمعادلة كيميائية.

٢ استخدم النص أدناه ومعارفك السابقة للإجابة عن الأسئلة التي تليه.

يتفاعل الميثان مع البروم لإنتاج البروموميثان وبروميد الهيدروجين. وتتضمن آلية حدوث هذا التفاعل انشطارًا متجانسًا لروابط كيميائية. ويتم التفاعل عبر خطوات الابتداء والانتشار والإيقاف.

أ. سمِّ آلية حدوث التفاعل التي تصف تفاعل البروم مع الميثان.

ب. اكتب المعادلة الكيميائية الرمزية الموزونة لهذا التفاعل.

ج. تنكسر بعض الروابط بشكل متجانس في هذا التفاعل. صف هذا النوع من الانشطار.

د. اشرح الظروف الأساسية اللازمة لحدوث هذا التفاعل.

هـ. بالنسبة إلى هذا التفاعل، اكتب معادلة كيميائية لـ:

١. خطوة ابتداء.

٢. خطوة انتشار.

٣. خطوة إيقاف.

٣ استخدم النص أدناه ومعارفك السابقة للإجابة عن الأسئلة التي تليه.

يتفاعل الإيثين مع البروم لتكوين 2،1 – ثنائي بروموإيثان كمادة ناتجة وحيدة. وتتضمن آلية حدوث هذا التفاعل انشطارًا غير متجانس لروابط كيميائية.

أ. سمِّ آلية حدوث التفاعل التي تصف تفاعل البروم مع الإيثين.

ب. اكتب المعادلة الكيميائية الرمزية الموزونة لهذا التفاعل.

ج. تنكسر الروابط بشكل غير متجانس في هذا التفاعل. صف هذا النوع من الانشطار.

د. وضح آلية حدوث هذا التفاعل مع تضمين الأسهم المنحنية.

هـ. أي مادة، الإيثين أو البروم، تسلك كإلكتروفيل في هذا التفاعل؟ اشرح إجابتك.

تابع

٤ **أ.** يخضع 1 – بنتين إلى تفاعلات إضافة إلكتروفيلية. ولأنه ألكين غير متماثل، فإنه يكوّن غالبًا مادتَين ناتجتَين في تفاعلاته.

١. ارسم الصيغتَين الموسعتَين المحتملتَين للمادتَين الناتجتَين من إضافة (HBr) إلى 1 – بنتين.

٢. اشرح سبب تكوّن إحدى المادتَين الناتجتَين بكمية أكبر من المادة الأخرى.

ب. اذكر المواد المتفاعلة والظروف المستخدمة لاختزال 1 – بنتين إلى بنتان.

ج. يتفاعل 1 – بنتين مع محلول مخفف وبارد من منجنات (VII) البوتاسيوم في وسط حمضي.

١. ارسم الصيغة الموسعة للمادة الناتجة وسمّها.

٢. اذكر المواد المتفاعلة والظروف المستخدمة لتحضير 2 – بنتانول من 1 – بنتين.

٥ **أ.** ما نوع التفاعل الذي يحدث عند تسخين الكلوروإيثان مع محلول هيدروكسيد الصوديوم الذائب في الإيثانول؟

أ. الإضافة ب. الإزالة (الحذف)

ج. التحلل المائي د. الاستبدال

ب. أي المركبات الآتية هو هالوجينوألكان ثالثي؟

أ. $CHBr_3$ ب. $CH_3CH_2CH_2Br$

ج. $(CH_3)_2CHCHBrCH_3$ د. $(CH_3)_2CBrCH_2CH_3$

ج. أيّ المواد الآتية تُعدّ مناسبة لإنتاج برومو ألكان من كحول؟

أ. (Br_2) بوجود أشعة UV ب. (KBr) و (H_2SO_4)

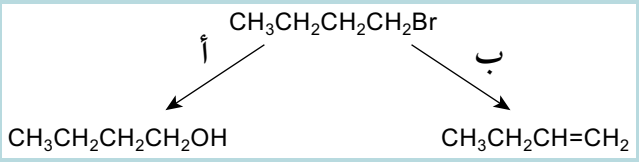
ج. (NaOH) المائي د. (NaOH) في الإيثانول

د. أيّ من الهالوجينوألكانات الآتية سيتفاعل بشكل أبطأ مع محلول نترات الفضة المائي؟

أ. البروموإيثان ب. الكلوروإيثان

ج. الفلوروإيثان د. اليودوإيثان

٦ يتعرض مركب 1 – بروموبيوتان إلى تفاعلات عند تسخينه، كما هو موضح في التفاعلَين أ و ب في المخطط الآتي:



تابع

أ. بالنسبة إلى التفاعلَين أ و ب، حدد المواد المتفاعلة المستخدمة في كل منهما.

ب. تمّ إجراء التفاعل أ باستخدام 1 – يودوبيوتان عوضًا عن 1 – بروموبيوتان. اشرح الاختلاف في معدل سرعة التفاعل.

ج. سمِّ نوع التفاعل العضوي الموضح في أ.

د. ارسم آلية حدوث التفاعل أ.

هـ. سمِّ نوع التفاعل الموضح في ب.

و. إذا تمّ إجراء التفاعل ب مع 2 – بروموبيوتان، فاستنتج المواد العضوية الأخرى التي يمكن أن تتكوّن إضافة إلى المادة الناتجة الموضحة أعلاه.

قائمة تقييم ذاتي

بعد دراسة هذه الوَحدة، أكمل الجدول كالآتي.

أستطيع أن	أراجع الموضوع	أحتاج إلى بذل المزيد من الجهد	متمكّن إلى حدّ ما	مستعدّ للمضي قدمًا
أشرح النشاط الكيميائي الضعيف للألكانات من حيث القطبية، وأصف عمليات احتراقها الكامل وغير الكامل.	٩–١			
أصف الآثار البيئية الناتجة عن حرق الوقود الهيدروكربوني في المركبات، وأشرح عملية إزالة الملوّثات بوساطة المحولات المحفّزة.	٩–١			
أشرح تفاعل الاستبدال بالجذر الحر (الاستبدال الجذري) في الألكانات مع الكلور والبروم، كما هو موضح في آلية حدوث التفاعل.	٩–١			
أصف تفاعلات الألكينات كما هو موضح في تفاعلات الإضافة، مع الهيدروجين و هاليدات الهيدوجين والماء (بخار الماء) والهالوجينات.	٩–٢			
أشرح آلية حدوث تفاعل الإضافة الإلكتروفيلية في الألكينات، وأشرح تأثير مجموعات الألكيل على استقرار الكاتيونات الوسيطة التي تتكوّن.	٩–٢			
أصف تفاعل أكسدة الألكينات مع محلول من برمنجنات البوتاسيوم المخفف في وسط حمضي لتكوين دايول (كحول ثنائي).	٩–٢			

قائمة تقييم ذاتي

بعد دراسة هذه الوَحدة، أكمل الجدول كالآتي.

أستطيع أن	أراجع الموضوع	أحتاج إلى بذل المزيد من الجهد	متمكّن إلى حدّ ما	مستعدّ للمضي قدمًا
أتعرف على الهالوجينوألكانات المختلفة من تراكيبها البنائية، وأصنّفها.	٩-٣			
أكتب معادلات للتفاعلات الرئيسية التي يمكن أن تنتج هالوجينوألكانات من الألكانات والألكينات والكحولات، وتضمينها المواد الكيميائية المتفاعلة والظروف المستخدمة.	٩-٣			
أكتب معادلات لتفاعلات الهالوجينوألكانات عندما تتعرض لتفاعل إزالة هاليد الهيدروجين بوساطة هيدروكسيد الصوديوم الذائب في الإيثانول.	٩-٣			
أصف استخدام محلول نترات الفضة المائي مع الإيثانول كطريقة لتحديد الهالوجين الموجود في الهالوجينوألكان.	٩-٣			
أصف معادلات تفاعلات الهالوجينوألكانات وأشرح آليات حدوثها، عندما تتعرض لتفاعل استبدال نيوكليوفيلي، مع محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي أو مع الماء.	٩-٣			
أفهم الملاحظات التي تُظهر اختلاف النشاط الكيميائي للهالوجينوألكانات مع اختلاف ذرة الهالوجين فيها، لتفسير نتائج التجارب المتعلقة باستخدام محلول نترات الفضة.	٩-٣			

مصطلحات علمية

أفعال إجرائية

ارسم: أنشئ رسمًا بسيطًا يوضح الميزات الرئيسية.

مصطلحات علمية

إزالة الماء Dehydration: هي عملية إزالة (نزع) جزيء ماء من جزيء مادة متفاعلة.

استبدال بالجذر الحر Free-radical substitution: هو التفاعل الذي تحل فيه ذرات هالوجين محل ذرات هيدروجين في جزيئات هيدروكربونية.

استبدال نيوكليوفيلي Nucleophilic substitution: آلية حدوث تفاعل عضوي يهاجم فيه النيوكليوفيل ذرة الكربون التي تحمل شحنة جزئية موجبة (δ+). فينتج منه استبدال الذرة التي تحمل شحنة جزئية سالبة (δ–) بوساطة النيوكليوفيل.

الإضافة الإلكتروفيلية Elecrtophilic addition: التفاعل الذي ينجذب خلاله إلكتروفيل إلى الرابطة الثنائية لألكين وتتم إضافته إلى هذه الرابطة، التي تتكسر بشكل غير متجانس ليتكوّن كاتيون كربوني يرتبط مع الأيون السالب.

الألكانات Alkanes: هيدروكربونات مشبعة تمتلك الصيغة العامة C_nH_{2n+2}.

الإلكتروفيل (المحب للإلكترونات) Electrophile: جسيم (ذرة أو جزيء أو أيون) يمكنه أن يسلك كمستقبِل لزوج من الإلكترونات.

الألكينات Alkenes: هيدروكربونات غير مشبعة تمتلك الرابطة الثنائية C=C والصيغة العامة C_nH_{2n}.

آلية حدوث التفاعل Reaction mechanism: سلسلة من الخطوات التي تصف ما يحدث في سياق التفاعل الكلي.

الأيون الكربوني الموجب Carbocation: مجموعة ألكيل تحمل شحنة موجبة واحدة على إحدى ذرات الكربون فيها، مثل CH_3^+.

التأثير الحثي Inductive effect: التشارك غير المتكافئ للإلكترونات على طول رابطة تساهمية ما. فيقال إن الجسيمات المانحة للإلكترونات، كمجموعة ألكيل مثلًا، تمتلك تأثيرًا حثيًا موجبًا، في حين أن الجسيمات الجاذبة للإلكترونات، كذرة الأكسجين أو الكلور مثلًا، تمتلك تأثيرًا حثيًا سالبًا.

التحلل المائي Hydrolysis: هو تفاعل جزيء عضوي مع الماء، ويؤدي عادة إلى حدوث استبدال أو حذف.

التشاكل الهندسي (سيس- ترانس) ***Cis/trans*** (geometric) isomerism: نجده في مركبات غير مشبعة أو حلقية تمتلك الصيغة الجزيئية نفسها والترتيب نفسه للذرات، ولكن أشكالها الهندسية تكون مختلفة.

التغير في المحتوى الحراري Enthalpy change, ΔH: الطاقة الحرارية المتبادلة مع المحيط أثناء حدوث تفاعل كيميائي عند ضغط ثابت.

التغير في المحتوى الحراري القياسي للاحتراق، ($\Delta H_c^\ominus$) Standard enthalpy change of combustion: كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق مول واحد من مادة ما في الظروف القياسية.

التغير في المحتوى الحراري القياسي للتعادل، ($\Delta H_{neut}^\ominus$) Standard enthalpy change of neutalisation: كمية الحرارة المنطلقة عند إنتاج مول واحد من الماء من تفاعل حمض مع مادة قلوية في الظروف القياسية.

التغير في المحتوى الحراري القياسي للتفاعل، ($\Delta H_{rxn}^\ominus$) Standard enthalpy change of reaction: هو التغير في المحتوى الحراري عندما تتفاعل كميات المواد المتفاعلة وفقًا للتناسب الكيميائي الموضح في المعادلة الكيميائية لتكوين المواد الناتجة في الظروف القياسية.

التغير في المحتوى الحراري القياسي للتكوين، ($\Delta H_f^\ominus$) Standard enthalpy change of formation: هو التغير في المحتوى الحراري عندما يتكوّن مول واحد من مركب من عناصره الأولية في الظروف القياسية.

تفاعل الاختزال Reduction reaction: تفاعل يتم خلاله إزالة أكسجين أو إضافة إلكترونات أو نقصان عدد التأكسد لمادة ما.

تفاعل الاستبدال (الإحلال) Substitution reaction: تفاعل يتضمن استبدال ذرة أو مجموعة ذرات بأخرى تحل محلها في جزيء ما.

تفاعل الإضافة Addition reaction: تفاعل عضوي يندمج فيه جزيئان أو أكثر لتكوين جزيء ناتج واحد.

تفاعل الأكسدة Oxidation reaction: تفاعل يتم خلاله إضافة أكسجين أو إزالة إلكترونات أو ازدياد عدد التأكسد لمادة ما.

تفاعل الحذف Elimination reaction: تفاعل تتم فيه إزالة (نزع) جزيء صغير، مثل (H_2O) أو (HX)، من جزيء عضوي (حيث إن X تمثل ذرة هالوجين).

التفاعل الطارد للحرارة Exothermic reaction: تفاعل تنطلق منه طاقة حرارية أثناء حدوثه. وتكون قيمة ΔH سالبة.

التفاعل الماص للحرارة Endothermic reaction: تفاعل يتم فيه امتصاص طاقة حرارية أثناء حدوثه. وتكون قيمة ΔH موجبة.

التكسير Cracking: عملية يتم فيها تكسير جزيئات الهيدروكربونات الكبيرة الأقل فائدة إلى جزيئات أصغر ذات فائدة أكبر في مصفاة تكرير النفط.

التميّه Hydration: عملية تحدث عند إحاطة الأيونات بجزيئات الماء.

الجذر الحرّ Free radical: جسيم يحتوي على إلكترون واحد غير مرتبط.

خطوة الابتداء Initiation step: تكوين الجذور الحرة من خلال الانشطار المتجانس.

خطوة الانتشار Propagation step: إنتاج مزيد من الجذور الحرة من خلال تفاعل الجذور الحرة مع جزيئات أخرى.

خطوة الإيقاف (الانتهاء) Termination step: تفاعل الجذور الحرة واندماجها فيما بينها لتكوين جزيء.

الدورية Periodicity: هي تكرّر تدرّج الأنماط في الخصائص الفيزيائية والكيميائية للعناصر عبر الدورات في الجدول الدوري.

السعة الحرارية النوعية، Specific heat capacity (c): هي كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة 1 g من مادة ما بمقدار 1 °C.

السلاسل المتجانسة Homologous series: هي مجموعة من المركبات العضوية التي تمتلك المجموعة الوظيفية والصيغة العامة نفسَيهما، وتمتلك خصائص كيميائية متشابهة.

سهم منحن Curly arrow: يمثل حركة انتقال زوج من الإلكترونات في آلية حدوث التفاعل؛ وهو ينطلق من النيوكليوفيل نحو الإلكتروفيل.

الصيغة البنائية Structural formula: الصيغة التي تبين عدد الذرات ورموزها، وطريقة إرتباطها مع بعض في جزيء عضوي.

الصيغة العامة General furmula: هي صيغة كيميائية تنطبق على جميع مركبات السلسلة المتجانسة ويمكن استخدامها للتنبؤ بالصيغة الجزيئية للمركب.

الصيغة الموسعة Displayed formula: تمثيل ثنائي الأبعاد (2D) لجزيء عضوي، يوضح جميع الذرات (بوساطة الرموز) والروابط (بوساطة خطوط قصيرة أحادية، أو ثنائية، أو ثلاثية بين الرموز).

الصيغة الهيكلية Skeletal formula: صيغة موسعة تمّ فيها إزالة رموز ذرات الكربون (C) والهيدروجين (H) والروابط (C–H) جميعها.

طاقة التنشيط Activation energy, E_a: الحد الأدنى من الطاقة التي يجب أن تمتلكها الجُسيمات المتصادمة لكسر الروابط وبدء حدوث التفاعل الكيميائي.

طاقة الرابطة Bond energy: هي الطاقة اللازمة لكسر رابطة تساهمية معيّنة موجودة في جزيء ما في حالته الغازية، وتسمى أيضًا طاقة تفكك الرابطة أو المحتوى الحراري للرابطة.

الظروف القياسية Standard conditions: ضغط يساوي 100 kPa، ودرجة حرارة تساوي 298 K، وموضحة بالرمز $^{\ominus}$.

قانون هسّ Hess's law: التغيُّر الكلّي في المُحتوى الحراري لأي تفاعل كيميائي تحت ضغط ثابت يساوي كمية ثابتة سواء تم التفاعل في خطوة واحدة أو أكثر.

كاتيون كربوني أولي Primary carbocation: وسيط هيدروكربوني يحمل شحنة موجبة ويحتوي على مجموعة ألكيل واحدة مرتبطة بذرة الكربون (C+)، وهو أقل أنواع الكاتيونات الكربونية استقرارًا.

كاتيون كربوني ثالثي Tertiary carbocation: وسيط هيدروكربوني يحمل شحنة موجبة ويحتوي على ثلاث مجموعات ألكيل مرتبطة بذرة الكربون (C+)، وهو أكثر أنواع الكاتيونات الكربونية استقرارًا.

كاتيون كربوني ثانوي secondary carbocation: وسيط هيدروكربوني يحمل شحنة موجبة ويحتوي على مجموعتَي ألكيل مرتبطتَين بذرة الكربون (C+).

الكحولات Alcohols: مركبات تمتلك سلسلة هيدروكربونية مرتبطة بالمجموعة الوظيفية OH-.

مادة متذبذبة (مترددة) Amphoteric: مادة يمكن أن تسلك كحمض وقاعدة.

المتشاكلات البنائية Strutural isomers: مركبات تمتلك الصيغة الجزيئية نفسها وتختلف في صيغها البنائية.

المتشاكلات الضوئية Enantiomers: زوج من الجزيئات النشطة ضوئيًا وكل منهما صورة معكوسة للآخر في مرآة، ولا يمكن تركيب أحدهما فوق الآخر.

المتشاكلات الفراغية Stereoisomers: مركبات تمتلك جزيئاتها الذرات نفسها المرتبطة بعضها ببعض، لكنها تختلف في الترتيب الفراغي لذراتها، بحيث لا يمكن تركيب الجزيئات بعضها فوق بعض.

متوسط طاقة الرابطة Average bond energy: هو متوسط قيم الطاقات اللازمة لكسر رابطة تساهمية معيّنة موجودة في مجموعة متنوعة من الجزيئات في الحالة الغازية.

مجموعة الألكيل Alkyl group: هيدروكربون متفرع يأتي مع السلسلة الرئيسية لمركب عضوي وتنقصه ذرة هيدروجين مقارنة بالألكان المطابق له.

المجموعة الوظيفية Functional group: هي ذرة أو مجموعة من الذرات توجد في جزيء عضوي وتحدد الخصائص الكيميائية المميزة له.

مخططات مسار التفاعل Reaction pathway diagrams: مخططات بيانية تُوضح المحتويات الحرارية النسبية للمواد المتفاعلة وللمواد الناتجة والتغير في المحتوى الحراري للتفاعل في هيئة سهم، ويمكن أن تتضمن أيضًا طاقة التنشيط.

المركبات الأليفاتية Aliphatic compounds: مركبات عضوية ذات سلاسل خطية أو متفرعة أو تراكيب حلقية.

المركز الكيرالي (غير متناظر) Chiral center: ذرة كربون مرتبطة بأربع ذرات أو مجموعات ذرية مختلفة. وهذا يسمح بوجود المتشاكلات الضوئية.

نقص في الإلكترونات Electron deficient: الحالة التي يكون فيها مستوى الطاقة الخارجي لجسيم ما (ذرة أو جزيء أو أيون) غير مكتمل بالإلكترونات.

النيوكليوفيل (المحب للنواة) Nucleophile: جسيم (ذرة أو جزيء أو أيون) يمكنه أن يسلك كمانح لزوج من الإلكترونات.

الهالوجينوألكان Halogenoalkane: سلسلة متجانسة تم فيها استبدال ذرة هيدروجين واحدة أو أكثر في الألكان بذرة هالوجين واحدة أو أكثر.

هالوجينوألكانات Halogenoalkanes: سلسلة متجانسة حيث تم استبدال ذرة هيدروجين واحدة أو أكثر في ألكان بذرة هالوجين واحدة أو أكثر. وتمتلك الهالوجينو ألكانات الأبسط الصيغة العامة $C_nH_{2n+1}X$، والمجموعة الوظيفية C–X (حيث إن X تمثل F أو Cl أو Br أو I).

هالوجينوألكان أولي Primary halogenoalkane: جزيء يحتوي على ذرة كربون مرتبطة بذرة هالوجين واحدة وبمجموعة ألكيل واحدة فقط (أو بذرة كربون أخرى واحدة فقط).

هالوجينوألكان ثالثي Tertiary halogenoalkane: جزيء يحتوي على ذرة كربون مرتبطة بذرة هالوجين واحدة وبثلاث مجموعات ألكيل (أو بثلاث ذرات كربون أخرى).

هالوجينوألكان ثانوي Secondary halogenoalkane: جزيء يحتوي على ذرة كربون مرتبطة بذرة هالوجين واحدة وبمجموعتي ألكيل (أو بذرتي كربون أخريين).

الهدرجة Hyrogenation: تفاعل إضافة الهيدروجين إلى المركبات غير المشبعة.

الهيدروكربون المشبع Saturated hydrocarbon: هو مركب يتكون من الكربون والهيدروجين فقط، وتكون فيه الروابط كربون–كربون جميعها روابط تساهمية أحادية.

الهيدروكربونات غير المشبعة Unsaturated hydrocarbons: مركبات تتكوّن من الهيدروجين والكربون فقط، وتحتوي جزيئاتها على روابط كربون–كربون ثنائية أو ثلاثية.

الجدول الدوري للعناصر

الدورة	المجموعة I	II									III	IV	V	VI	VII	VIII
1								1 H هيدروجين hydrogen 1.0								2 He هيليوم helium 4.0
2	3 Li ليثيوم lithium 6.9	4 Be بريليوم beryllium 9.0									5 B بورون boron 10.8	6 C كربون carbon 12.0	7 N نيتروجين nitrogen 14.0	8 O أكسجين oxygen 16.0	9 F فلور fluorine 19.0	10 Ne نيون neon 20.2
3	11 Na صوديوم sodium 23.0	12 Mg ماغنيسيوم magnesium 24.3									13 Al ألومنيوم aluminium 27.0	14 Si سيليكون silicon 28.1	15 P فوسفور phosphorus 31.0	16 S كبريت sulfur 32.1	17 Cl كلور chlorine 35.5	18 Ar أرغون argon 39.9
4	19 K بوتاسيوم potassium 39.1	20 Ca كالسيوم calcium 40.1	21 Sc سكانديوم scandium 45.0	22 Ti تيتانيوم titanium 47.9	23 V فناديوم vanadium 50.9	24 Cr كروم chromium 52.0	25 Mn منغنيز manganese 54.9	26 Fe حديد iron 55.8	27 Co كوبالت cobalt 58.9	28 Ni نيكل nickel 58.7	29 Cu نحاس copper 63.5	30 Zn خارصين zinc 65.4	31 Ga غاليوم gallium 69.7	32 Ge جيرمانيوم germanium 72.6	33 As زرنيخ arsenic 74.9	34 Se سيلينيوم selenium 79.0	35 Br بروم bromine 79.9	36 Kr كريبتون krypton 83.8
5	37 Rb روبيديوم rubidium 85.5	38 Sr سترونشيوم strontium 87.6	39 Y إيتريوم yttrium 88.9	40 Zr زيركونيوم zirconium 91.2	41 Nb نيوبيوم niobium 92.9	42 Mo موليبدنوم molybdenum 95.9	43 Tc تكنيشيوم technetium –	44 Ru روثينيوم ruthenium 101.1	45 Rh روديوم rhodium 102.9	46 Pd بالاديوم palladium 106.4	47 Ag فضة silver 107.9	48 Cd كادميوم cadmium 112.4	49 In إنديوم indium 114.8	50 Sn قصدير tin 118.7	51 Sb أنتيمون antimony 121.8	52 Te تيلوريوم tellurium 127.6	53 I يود iodine 126.9	54 Xe زينون xenon 131.3
6	55 Cs سيزيوم caesium 132.9	56 Ba باريوم barium 137.3	57–71 lanthanoids	72 Hf هافنيوم hafnium 178.5	73 Ta تانتالوم tantalum 180.9	74 W تنغستن tungsten 183.8	75 Re رينيوم rhenium 186.2	76 Os أوزميوم osmium 190.2	77 Ir إريديوم iridium 192.2	78 Pt بلاتين platinum 195.1	79 Au ذهب gold 197.0	80 Hg زئبق mercury 200.6	81 Tl ثاليوم thallium 204.4	82 Pb رصاص lead 207.2	83 Bi بيزموث bismuth 209.0	84 Po بولونيوم polonium –	85 At أستاتين astatine –	86 Rn رادون radon –
7	87 Fr فرانسيوم francium –	88 Ra راديوم radium –	89–103 actinoids	104 Rf رذرفورديوم rutherfordium –	105 Db دوبنيوم dubnium –	106 Sg سيبورجيوم seaborgium –	107 Bh بوريوم bohrium –	108 Hs هاسيوم hassium –	109 Mt متنيريوم meitnerium –	110 Ds دارمستاديوم darmstadtium –	111 Rg رونتجينيوم roentgenium –	112 Cn كوبرنيسيوم copernicium –	113 Nh نيهونيوم nihonium –	114 Fl فليروفيوم flerovium –	115 Mc موسكوفيوم moscovium –	116 Lv ليفرموريوم livermorium –	117 Ts تينيسين tennessine –	118 Og أوغانيسون oganesson –

المفتاح

العدد الذري
الرمز
الاسم
الكتلة الذريّة النسبية

57 La لانثانوم lanthanum 138.9	58 Ce سيريوم cerium 140.1	59 Pr برازيوديميوم praseodymium 140.9	60 Nd نيوديميوم neodymium 144.4	61 Pm بروميثيوم promethium –	62 Sm ساماريوم samarium 150.4	63 Eu أوروبيوم europium 152.0	64 Gd غادولينيوم gadolinium 157.3	65 Tb تيربيوم terbium 158.9	66 Dy ديسبروسيوم dysprosium 162.5	67 Ho هولميوم holmium 164.9	68 Er إربيوم erbium 167.3	69 Tm ثوليوم thullum 168.9	70 Yb إيتربيوم ytterbium 173.1	71 Lu لوتيشيوم lutetium 175.0
89 Ac أكتينيوم actinium –	90 Th ثوريوم thorium 232.0	91 Pa بروتاكتينيوم protactinium 231.0	92 U يورانيوم uranium 238.0	93 Np نبتونيوم neptunium –	94 Pu بلوتونيوم plutonium –	95 Am أميرسيوم americium –	96 Cm كوريوم curium –	97 Bk بيركيليوم berkelium –	98 Cf كاليفورنيوم californium –	99 Es إينشتاينيوم einsteinium –	100 Fm فيرميوم fermium –	101 Md مانديليفيوم mendelevium –	102 No نوبيليوم nobelium –	103 Lr لاورنسيوم lawrencium –

شكر وتقدير

يتوجه المؤلفون والناشرون بالشكر الجزيل إلى جميع من منحهم حقوق استخدام مصادرهم أو مراجعهم. وبالرغم من رغبتهم في الإعراب عن تقديرهم لكل جهد تم بذله، وذكر كل مصدر تم استخدامه لإنجاز هذا العمل، إلا أنه يستحيل ذكرها وحصرها جميعًا. وفي حال إغفالهم لأي مصدر أو مرجع فإنه يسرهم ذكره في النسخ القادمة من هذا الكتاب.

Images in order of appearance:

Sultan Al Aseeri/Getty Images; Svisio/Getty Images; Saturn_3/Getty Images; Doranjclark/Getty Images; Anankkml/Getty Images; unconfirmed image source; ANDREW LAMBERT PHOTOGRAPHY / SCIENCE PHOTO LIBRARY; Xxmmxx/ Getty Images; Construction Photography/Avalon/Getty Images; Raymond Reuter/Getty Images; Brian Hagiwara/Getty Images; urfinguss/Getty Images; MARTYN F. CHILLMAID / SCIENCE PHOTO LIBRARY; ANDREW LAMBERT PHOTOGRAPHY / SCIENCE PHOTO LIBRARY



رقم الإيداع:
٦٨٧٧ / ٢٠٢٣م

مزون للطباعة والنشر والتغليف (ش.م.م) - ٢٤٨١٥٦٩٣

الكيمياء – كتاب الطالب

يساعد البحث المكثف على تلبية الاحتياجات الحقيقة للطلبة الذين يدرسون مادة الكيمياء. حيث تضمن الأسئلة الواردة في نهاية كل وحدة الشعور بالثقة أثناء عملية التقييم، وفرصًا أكثر للتفكير، و تساعد قوائم المراجعة الخاصة بالتقييم الذاتي؛ على أن تصبح مسؤولاً عن عملية التعلم.

يؤمّن كتاب الطالب مجموعة من أسئلة الاستقصاء، مثل الأنشطة العملية وأسئلة المناقشة، والتي تساعدك على تطوير مهارات القرن الحادي والعشرين.

- بعض الميزات مثل «قبل أن تبدأ بدراسة الوحدة»، والملخصات، وكيفية التعلم النشط، وبناء المهارات، تمنح فرصًا للتفكير.
- ميزات «العلوم ضمن سياقها»، من تفسير الأفكار ضمن سياق العالم الواقعي، إضافة إلى مناقشة المفاهيم مع الطلبة الآخرين.
- تعمل الأسئلة ذات الجزئيات المتعددة الموجودة في نهاية كل وحدة على التحضير لخوض الامتحانات بثقة.
- تساعد أسئلة الاستقصاء، مثل الأنشطة العملية والعمل ضمن مجموعات، وأسئلة المناقشة، على تطوير مهارات القرن الحادي والعشرين.

يشمل منهج الكيمياء للصف الحادي عشر من هذه السلسلة أيضًا:

– كتاب التجارب العملية والأنشطة
– دليل المعلّم

ISBN 978-9-99925-603-2



www.moe.gov.om

CAMBRIDGE
UNIVERSITY PRESS