وزارة التعليم

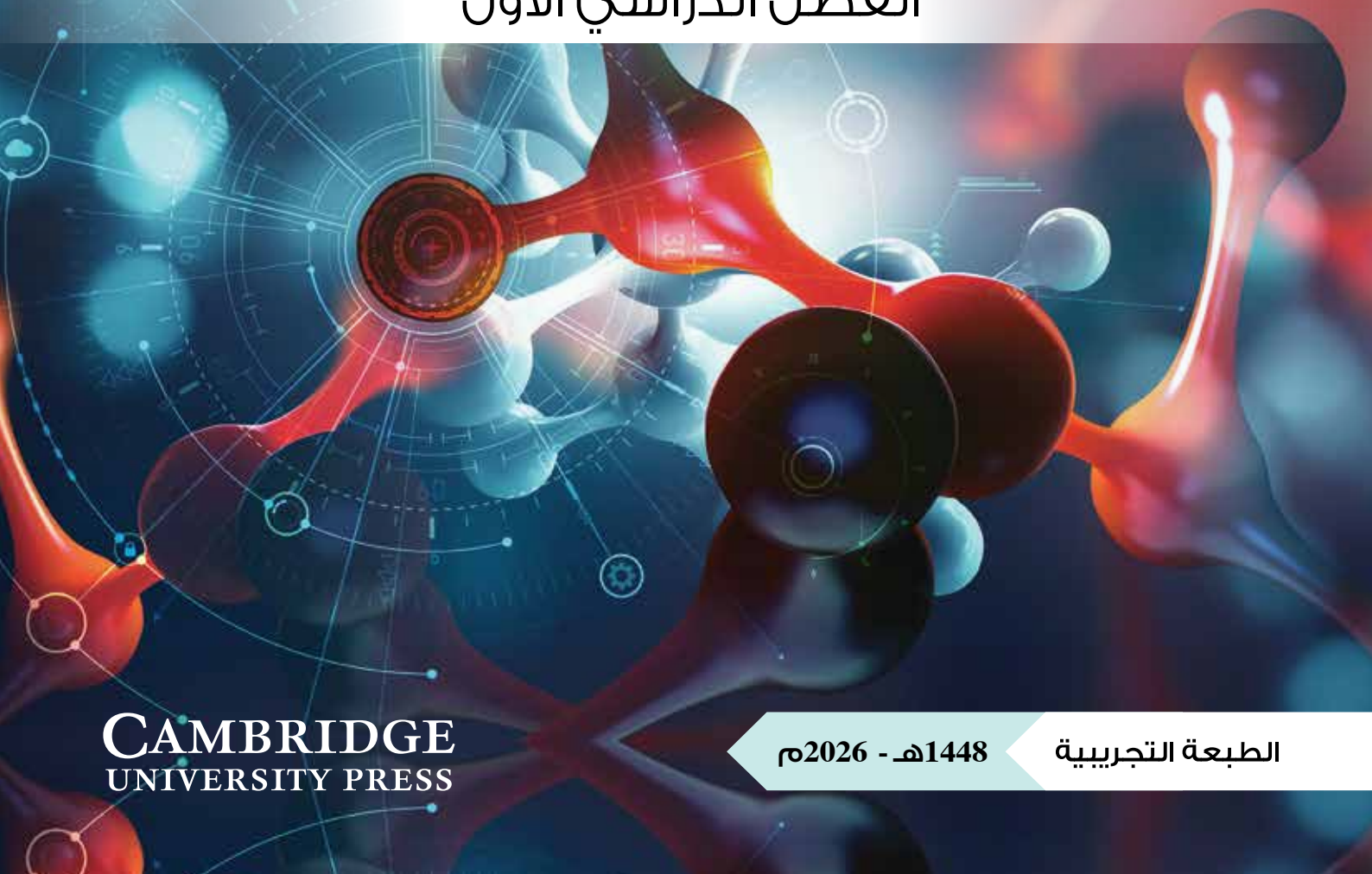
رؤية عُمان 2040 OmanVision

الكيمياء

الصف الثاني عشر

كتاب الطالب

الفصل الدراسي الأول



CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS

الطبعة التجريبية
1448هـ - 2026م



الكيمياء

الصف الثاني عشر

كتاب الطالب

الفصل الدراسي الأول

CAMBRIDGE
UNIVERSITY PRESS

الطبعة التجريبية 1448هـ - 2026م

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 التعليم 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 التعليم في سلطنة عُمان.

الطبعة التجريبية ٢٠٢٣م طبعة في سلطنة عُمان

هذه نسخة تمَّت مواءمتها من كتاب الطالب - الكيمياء للصف الثاني 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 التعليم ومطبعة جامعة كامبريدج.

لا تتحمل مطبعة جامعة كامبريدج المسؤولية تجاه المواقع الإلكترونية المستخدمة في هذا الكتاب أو دقتها، ولا تؤكد أن المحتوى الوارد على تلك المواقع دقيق وملائم، أو أنه سيبقى كذلك..

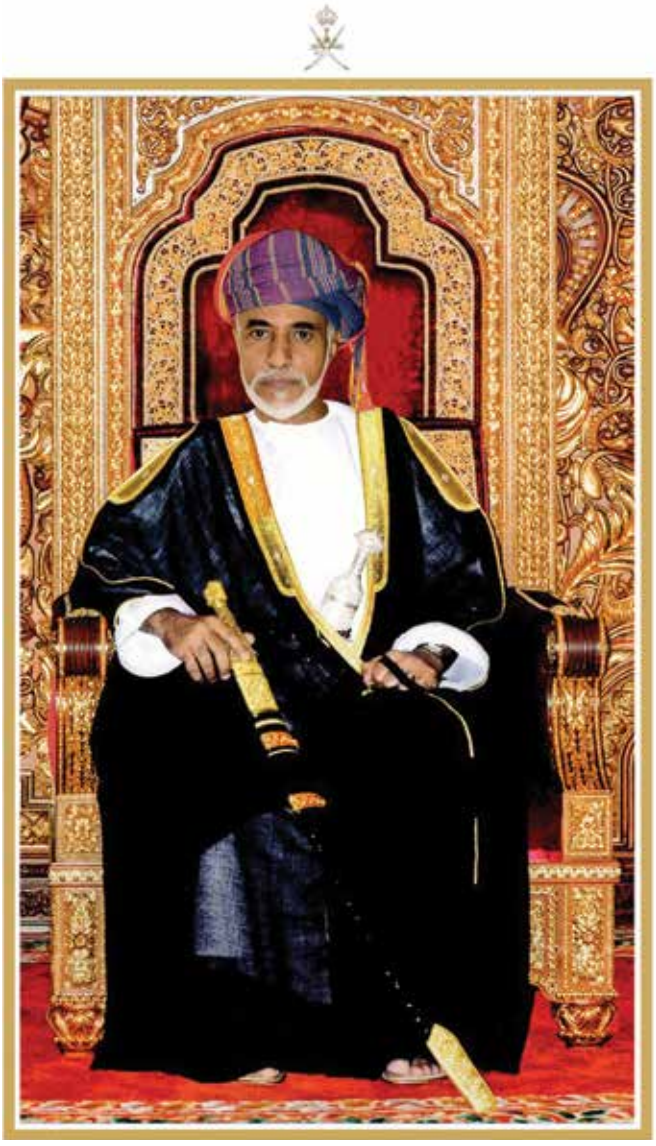
تمت مواءمة الكتاب

بموجب القرار الوزاري رقم ٢٠٢٣/٣٦ واللجان المنبثقة عنه



جميع حقوق الطبع والتأليف والنشر محفوظة لوزارة التعليم

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

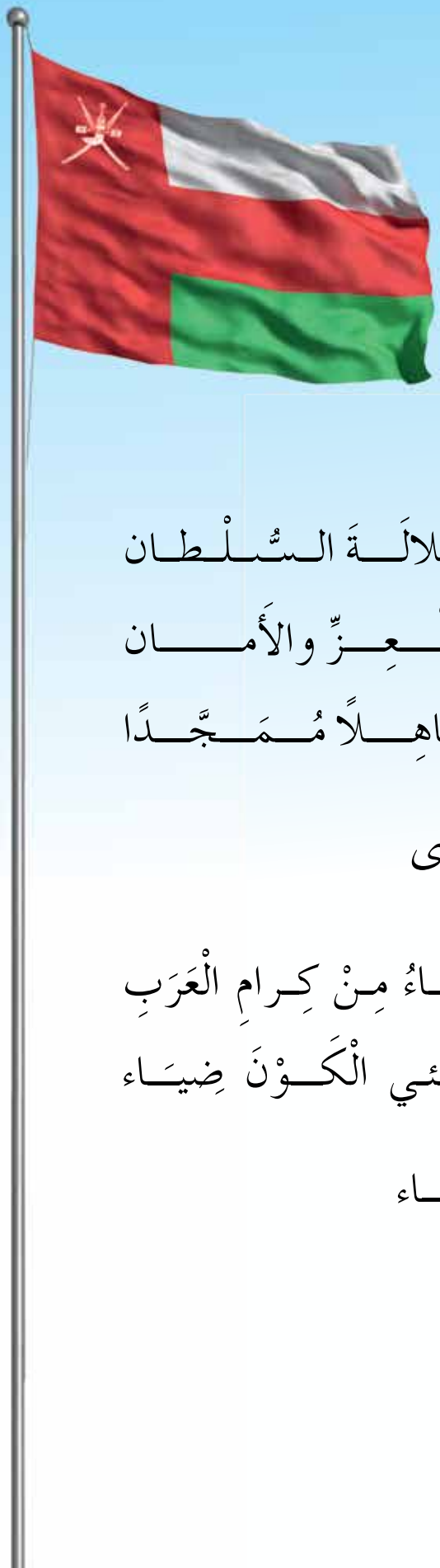
السلطان هيثم بن طارق المعظم

-حفظه اللّه ورعاه-

سلطنـــــة عُمـــــان

(المحافظات والولايات)





النَّشيدُ الْوَطَنِيُّ

يـا رَبَّنـا احْفَـظْ لنـا جَـلالَـةَ الـسُّـلْـطـان
وَالشَّعْـبَ فـي الأَوْطـان بِـالْـعِـزِّ والأَمـان
وَلْـيَـدُمْ مـؤَيَّـدًا عـاهِـلاً مُـمَـجَّـدًا
بِالنُّفـوسِ يُفْتَـدى

يا عُمانُ نَحْنُ مِنْ عَهْدِ النَّبي أَوْفِياءُ مِنْ كِرامِ الْعَرَبِ
فـارْتَقـي هـامَ السَّمـاء وَامْلَئي الْكَـوْنَ ضِيَـاء
وَاسْعَدي وَانْعَمي بِالرَّخـاء

تقديم

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

فقد حرصت وزارة التعليم 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 التعليم

المحتويات

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

الوحدة الأولى: الاتزان في المحاليل المائية

١-١ الأحماض والقواعد ٢٠
١-٢ الأحماض والقواعد القوية والضعيفة ٢٤
١-٣ ثابت تأين الماء K_w وحسابات الرقم الهيدروجيني pH ٢٦
١-٤ ثابت تأين الأحماض الضعيفة K_a والقواعد الضعيفة K_b ٣١
١-٥ معايرة الأحماض والقواعد ٣٨
١-٦ الاتزان والذوبانية ٤٤
١-٧ المحاليل المنظّمة ٥٠

الوحدة الثانية: الكيمياء الكهربائية

٢-١ جهود الأقطاب الكهربائية (E) ٦٧
٢-٢ قياس جهود الأقطاب القياسية ٧٠
٢-٣ جهود الاختزال القياسية ٧٦
٢-٤ تأثير تراكيز الأيونات على قيم جهود الاختزال (E_r) ٨٦
٢-٥ التحليل الكهربائي ٩٠
٢-٦ حسابات التحليل الكهربائي ٩٥

الوحدة الثالثة: طاقة الشبكة البلورية

٣-١ طاقة الشبكة البلورية ($\Delta H^{\ominus}_{latt}$) ١١٢
٣-٢ التغير في المحتوى الحراري للتذرير (التفكك) والألفة الإلكترونية ... ١١٣
٣-٣ حلقة (دورة) بورن-هابر ١١٦
٣-٤ التغيرات في المحتوى الحراري للمحاليل ١٢٢

الوحدة الرابعة: مشتقات الهيدروكربونات (I)

٤-١ السلسلة المتجانسة للكحولات ١٣٧
٤-٢ السلسلتان المتجانستان للألدهيدات والكيتونات ١٤١
٤-٣ السلسلة المتجانسة للأحماض الكربوكسيلية ١٤٣
٤-٤ السلسلة المتجانسة للإسترات ١٤٤
٤-٥ تفاعلات الكحولات ١٤٦
٤-٦ تفاعلات تحضير الكحولات ١٥٤

المصطلحات العلمية ١٦١
ملحق ١- الجدول الدوري للعناصر ١٦٣
ملحق ٢- سلسلة جهود الاختزال القياسية ١٦٤

كيف تستخدم هذه السلسلة

تقدّم هذه المكوّنات (أو المصادر) الدعم للطلبة في الصف الثاني 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 الثاني 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 يساعدهم على تطوير مهارات الاستقصاء العملية الأساسية. وكذلك مهارات تخطيط الاستقصاءات، واختيار الجهاز المناسب 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.

أمثلة

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

أسئلة

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

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 الأول من منهج الكيمياء للصف الثاني عشر بسلطنة عمان.

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 الأولى

الاتزان في المحاليل المائية

Equilibria in Aqueous Solutions



أهداف التعلم

١-١ يصف تعريف أرهينيوس للأحماض والقواعد.

٢-١ يصف نظرية برونستد-لوري للأحماض والقواعد.

٣-١ يعرّف المصطلحَين: الحمض المرافق والقاعدة المرافقة، ويستخدمهما.

٤-١ يعرّف أزواج (الحمض - القاعدة المترافقة)، ويحدد هذه الأزواج في التفاعلات الكيميائية.

٥-١ يصف الأحماض القوية والقواعد القوية في ضوء تأينها الكلي، والأحماض الضعيفة والقواعد الضعيفة في ضوء تأينها الجزئي في محاليلها المائية.

٦-١ يعرّف رياضيًا المصطلحات: pH، K_a، pK_a، K_b، K_w، ويستخدمها في الحسابات بما يتضمن استخدام العلاقة:

$$K_w = K_a \times K_b$$

٧-١ يحسب $[H^+]$ وقيم pH لكل مما يلي:

(أ) الأحماض القوية

(ب) القواعد القوية

(ج) الأحماض الضعيفة

(د) القواعد الضعيفة

٨-١ يحدّد الكواشف المناسبة لمعايرة الأحماض والقواعد، بالاعتماد على البيانات المعطاة.

٩-١ يرسم منحنيات pH لمعايرة أحماض قوية أو ضعيفة مع قواعد قوية أو ضعيفة (لايتضمن قاعدة ضعيفة مع حمض ضعيف).

١٠-١ يعرّف مصطلح ثابت حاصل الذوبانية (K_{sp})، ويستخدمه.

١١-١ يكتب علاقة تمثل ثابت حاصل الذوبانية K_{sp}.

١٢-١ يحسب قيمة K_{sp} من التراكيز، والعكس صحيح.

١٣-١ يفهم تأثير الأيون المشترك لشرح الذوبانية المختلفة لمركب موجود في محلول يحتوي على أيون مشترك ويستخدمه.

١٤-١ يجري حسابات باستخدام قيم K_{sp} وتركيز الأيون المشترك.

١٥-١ يعرّف المحلول المنظّم، ويشرح كيفية تحضيره.

١٦-١ يشرح، باستخدام المعادلات الكيميائية، كيف تتحكم المحاليل المنظمة بقيم pH.

١٧-١ يحسب قيم pH للمحاليل المنظمة، مستخدمًا البيانات المعطاة المناسبة.

١٨-١ يصف استخدامات المحاليل المنظمة ويشرحها، بما فيها دور HCO_3^- في التحكم بقيمة pH في الدم.

قبل أن تبدأ بدراسة الوَحدة

١. تبادل الأدوار مع أحد زملائك لشرح المقصود بالمصطلحات الآتية: الاتزان، ثابت الاتزان، التأين (التفكك)، حمض قوي، قاعدة قوية، حمض ضعيف، قاعدة ضعيفة، تفاعل التعادل. إذا لم تتفق مع زميلك، أو لم تكونا متأكدين من صحة هذه التعريفات، فتحققا من صحتها بالرجوع إلى كتاب الطالب أو الشبكة العالمية للاتصالات الدولية (الإنترنت).

٢. قم بإعداد قائمة ببعض الأحماض القوية والضعيفة، والقواعد القوية والضعيفة، ثم قارن قائمتك بقوائم زملائك.

٣. اشرح لأحد زملائك سبب تطبيق المعادلة $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$ على بعض تفاعلات الأحماض والقواعد.

العلوم ضمن سياقها

التخلّص من عسر الماء

عندما تضيف سائل الصابون إلى عبوة تحتوي على الماء وترجّها، يتكوّن عادة فقاعات من الصابون، عندها يقال إن الماء الموجود في هذه العينة هو ماء يسر (soft). أما إذا تكوّنت مادة دهنية صلبة (زبد) على سطح الماء، وتحوّل الماء إلى شكل حليب، فيقال عندها إن الماء الموجود في هذه العينة هو ماء عسر (hard). وينتج عسر الماء بسبب وجود كربونات الكالسيوم الهيدروجينية $Ca(HCO_3)_2$ أو كربونات الماغنيسيوم الهيدروجينية $Mg(HCO_3)_2$ أو كبريتات الماغنيسيوم ($MgSO_4$) الذائبة في الماء. أما الزبد فهو مركب غير ذائب مكوّن من أيونات الكالسيوم أو أيونات الماغنيسيوم المرتبطة بأيونات الكربوكسيلات الناتجة من أحماض كربوكسيلية ذات سلاسل طويلة، وهي موجودة في مادة الصابون.

وفي حال غلي الماء العسر، تتحوّل الكربونات الهيدروجينية الذائبة، إلى كربونات لا تذوب في الماء. ويحدث ذلك وفق المعادلة الآتية:

$$Ca(HCO_3)_2(aq) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

يمكن لكربونات الكالسيوم والماغنيسيوم أن تتراكم في الغلايات والسخانات وأنابيب نقل المياه، فتسبب العديد من المشكلات (الصورة ١-١).

ويوجد طرائق عديدة لمعالجة عسر الماء. إحدى هذه الطرائق هي استخدام عملية التبادل الأيوني (ion exchange) والتي يتم فيها استخدام مادة صمغية راتينج (resin) لإزالة أيونات الكالسيوم. وتتكوّن هذه المادة من بوليمر غير قابل للذوبان في الماء، ومعبأ في عمود. ويمكن تمثيلها كمجموعة (RSO_3^-) على طول سلسلته، حيث تكون R جزءًا من سلسلة البوليمر.

فإذا تم غسل الراتينج بكلوريد الصوديوم، تنجذب أيونات الصوديوم إلى المجموعات (RSO_3^-) . وعندما يتم توصيل المادة الصمغية بتمديدات المياه القادمة إلى المنزل، تتم



الصورة ١-١ ترسبات كلسية من كربونات الكالسيوم والماغنيسيوم في أنابيب نقل المياه وغلايات وسخانات المياه المنزلية.

عملية تبادل أيونات الكالسيوم أو الماغنيسيوم الموجودة في الماء العسر بأيونات الصوديوم في تفاعل الاتزان الذي يتم وفقًا للمعادلة الآتية:

$$2RSO_3^-Na^+(s) + Ca^{2+}(aq) \rightleftharpoons (RSO_3^-)_2Ca^{2+}(s) + 2Na^+(aq)$$

فينزاح موضع الاتزان في اتجاه المواد الناتجة، حيث تكوّن أيونات الكالسيوم روابط أيونية مع الشحنات السالبة على المادة الصمغية ويتم تحرير أيونات الصوديوم. وبما أن أيونات الصوديوم تذوب في الماء عند درجات حرارة مختلفة، لذلك لن تتكوّن أية مادة صلبة في الأنابيب أو عند غلي الماء.

ويمكن إعادة تدوير الراتينج عن طريق غسله بمحلول مركّز من كلوريد الصوديوم، حيث يؤدي ازدياد تركيز أيونات الصوديوم إلى انزياح موضع الاتزان في معادلة التبادل الأيوني الموضّحة أعلاه في اتجاه المواد المتفاعلة، أي إعادة تكوين ($RSO_3^-Na^+$). وبالتالي يمكن إعادة استخدام الراتينج.

١-١ الأحماض والقواعد

لقد درست سابقًا أنه يمكن استخدام مقياس الرقم الهيدروجيني pH لاستنتاج ما إذا كانت مادة ما حمضية أم قاعدية أم متعادلة، وتعرفت على أن:

- محاليل الأحماض تمتلك قيم pH أقل من 7.
- محاليل القواعد تمتلك قيم pH أكبر من 7.
- المحاليل المتعادلة تمتلك قيمة pH تساوي 7.

نظرية أرهينيوس

كان أول تعريف للحمض والقاعدة من قبل الكيميائي السويدي سفانت أرهينيوس Svante Arrhenius الذي افترض أن جزئيات الأحماض والقواعد تذوب في الماء لتتأين جزئيًا أو كليًا إلى أيونات، وأطلق على هذه العملية التأين. وعند النظر إلى صيغ بعض الأحماض المدرجة في الجدول (١-١)، يلاحظ أن جميعها تحتوي على ذرّات هيدروجين. وعندما يذوب الحمض في الماء، فإنه يتأيّن ويكوّن أيونات هيدروجين كما في المعادلة الآتية:

$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O} H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

اسم الحمض	الصيغة الكيميائية	الأيونات الناتجة من تأيّن جزيء واحد من الحمض في الماء
حمض الهيدروكلوريك	HCl	H^+ ، Cl^-
حمض النيتريك	HNO_3	H^+ ، NO_3^-
حمض الكبريتيك	H_2SO_4	H^+ ، HSO_4^- ، SO_4^{2-}
حمض الإيثانويك	CH_3COOH	CH_3COO^- ، H^+
حمض البنزويك	C_6H_5COOH	$C_6H_5COO^-$ ، H^+

الجدول ١-١ الصيغ الكيميائية لبعض الأحماض الشائعة والأيونات المتكوّنة نتيجة تأيّنها في الماء.

وعند النظر كذلك إلى الصيغ الكيميائية لبعض القواعد المدرجة في الجدول (١-٢)، وهي عبارة عن أكاسيد أو هيدروكسيدات الفلزات، فإنها عندما تذوب في الماء، تتفكك وتكوّن أيونات هيدروكسيد في المحلول، كما في المعادلة الآتية:

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

ويطلق على القاعدة التي تذوب في الماء مادة قلوية. فمثلًا، عندما يذوب هيدروكسيد البوتاسيوم في الماء، تنتج أيونات هيدروكسيد كما في المعادلة الآتية:

$$KOH(s) \xrightarrow{H_2O} K^+(aq) + OH^-(aq)$$

اسم القاعدة	الصيغة الكيميائية	الأيونات الناتجة من تأين القاعدة في الماء
أكسيد الكالسيوم	CaO	Ca^{2+} ، $2OH^-$
أكسيد البوتاسيوم	K_2O	$2K^+$ ، $2OH^-$
هيدروكسيد الصوديوم	$NaOH$	Na^+ ، OH^-
هيدروكسيد الكالسيوم	$Ca(OH)_2$	Ca^{2+} ، $2OH^-$

الجدول ١-٢ الصيغ الكيميائية لبعض القواعد الشائعة والأيونات المتكونة نتيجة تأيّنها في الماء.

مهمّ

القاعدة مركب يحتوي على أكسيد فلزي أو أيونات هيدروكسيد . والقلويات قواعد قابلة للذوبان في الماء.

سؤال

(١) **أ.** اكتب معادلة كيميائية توضح ذوبان هيدروكسيد الباريوم ($Ba(OH)_2$) في الماء.

ب. اكتب معادلة كيميائية توضح ذوبان حمض النيتريك السائل (HNO_3) في الماء.

نظرية برونستد-لوري

بالرغم من أن نظرية أرهينيوس فسرت سلوك الأحماض والقواعد إلا أنها اقتصرت فقط على المحاليل المائية لهذه المواد، حتى العام 1923م، عندما اقترح كل من الكيميائي الدنماركي برونستد والكيميائي البريطاني لوري تعريفًا أكثر شمولية للأحماض والقواعد، وهو أنه في تفاعل الأحماض والقواعد، ينتقل بروتون (أيون الهيدروجين H^+) من الحمض نحو القاعدة. وبذلك أصبح يُعرف:

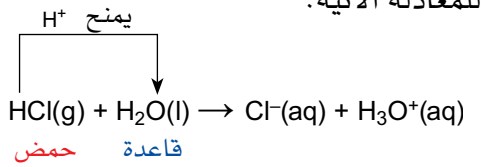
حمض برونستد-لوري Brønsted-Lowry acid مادة تمنح البروتون.

قاعدة برونستد-لوري Brønsted-Lowry base مادة تستقبل البروتون.

فعلى سبيل المثال: عند ذوبان غاز كلوريد الهيدروجين (HCl) في الماء يتكوّن أيون الهيدرونيوم (H_3O^+)، وأيون الكلوريد(Cl^-) ويلاحظ أن الماء يدخل في التفاعل كما هو موضّح في المعادلة الآتية:

$$HCl(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

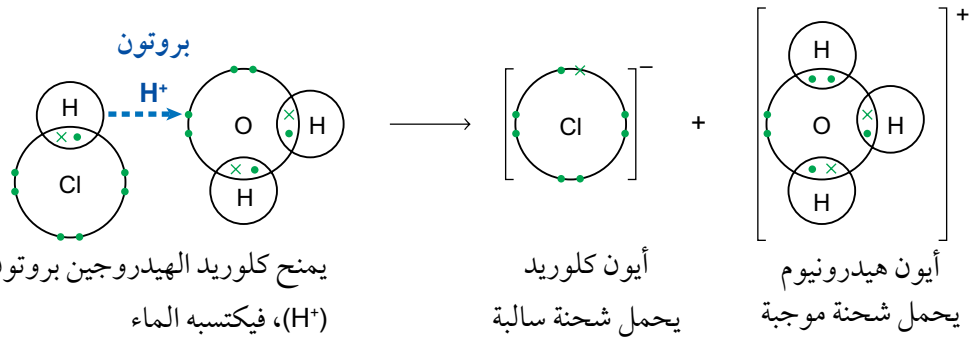
وفق تعريف برونستد-لوري للأحماض والقواعد يمثل كلوريد الهيدروجين في هذا التفاعل الحمض؛ لأنه يمنح بروتونًا إلى الماء. وهذا يعني أن الماء يتفاعل كقاعدة وفق تعريف برونستد-لوري؛ فالماء يكتسب البروتون (الشكل ١-١) ويتمّ هذا التفاعل وفقًا للمعادلة الآتية:



مصطلحات علمية

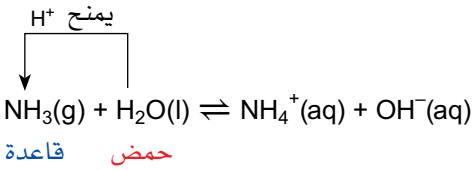
حمض برونستد-لوري Brønsted-Lowry acid: مادة تمنح البروتون (أيون H^+).

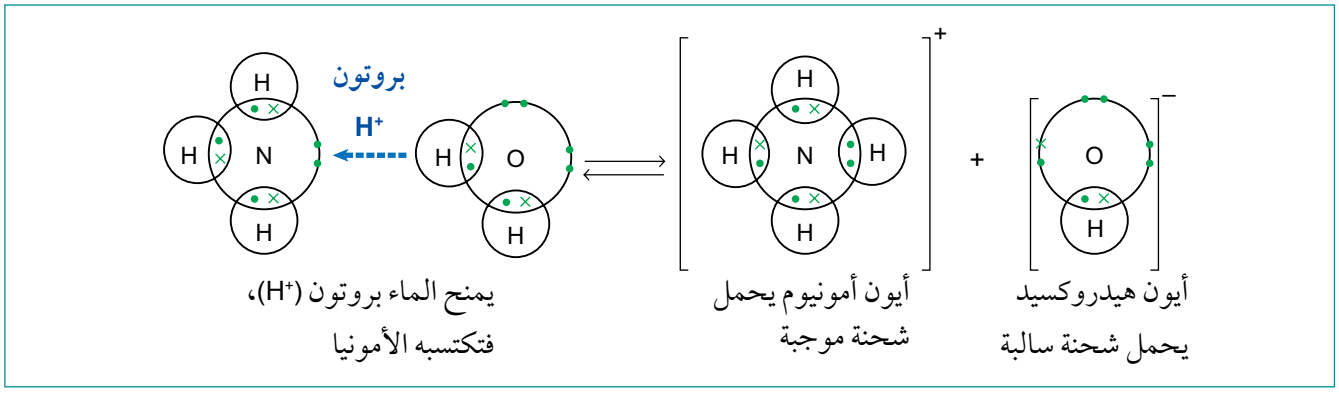
قاعدة برونستد-لوري Brønsted-Lowry base: مادة تستقبل البروتون (أيون H^+).



الشكل ١-١ تفاعل حمض وقاعدة وفق نظرية برونستد-لوري.

ويمكن للماء أن يتفاعل كحمض. فعندما تذوب الأمونيا (NH_3) في الماء، فإنها تكتسب بروتونًا من الماء، وتتحوّل إلى أيون أمونيوم (NH_4^+) لذلك تُعدّ الأمونيا قاعدة (الشكل ١-٢). ويتمّ هذا التفاعل وفقًا للمعادلة الآتية:

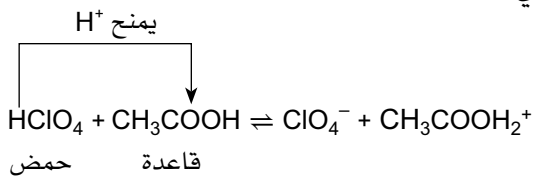




الشكل ١-٢ تفاعل حمض وقاعدة وفق نظرية برونستد-لوري.

وتوصف المواد، التي يمكن أن تسلك إمّا كحمض أو كقاعدة بأنها متذبذبة (amphoteric) أو مترددة. ومثال على ذلك الماء.

لا تقتصر أحماض وقواعد برونستد-لوري على المحاليل المائية فقط. فعلى سبيل المثال، عندما يتفاعل حمض الكلوريك (VII) ($HClO_4$) مع حمض الإيثانويك (CH_3COOH) في مذيب خامل (المذيب الذي لا يشارك في التفاعل الكيميائي)، نحصل على تفاعل الاتزان الآتي:



ففي هذا التفاعل، ($HClO_4$) هو الحمض، لأنه يمنح البروتون إلى (CH_3COOH)، بينما (CH_3COOH) هو القاعدة لأنها تستقبل البروتون.

مهمّ

عندما يكون المذيب خاملًا لا تكتب الحالة الفيزيائية لمكوّنات المعادلة.

سؤال

٢ حدد الحمض والقاعدة بناءً على نظرية برونستد-لوري في التفاعلَين الآتيَين:

أ. $NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$

ب. $HCOOH + HClO_2 \rightleftharpoons HCOOH_2^+ + ClO_2^-$

الأحماض المرافقة والقواعد المرافقة

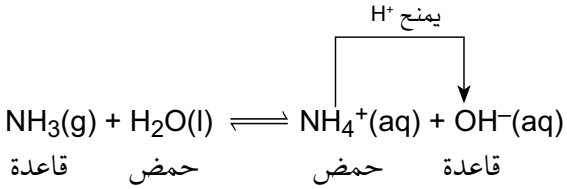
في نظرية برونستد–لوري، عرفت أن الأحماض تكون مانحة للبروتونات، وأن القواعد تكون مستقبلة للبروتونات.

وعندما يكون تفاعل ما في حالة اتزان، تتحول المواد الناتجة إلى مواد متفاعلة بمعدل السرعة نفسه الذي تتحول فيه المواد المتفاعلة إلى مواد ناتجة. ويمكن أخذ التفاعل العكسي بالحسبان أيضًا في ضوء نظرية برونستد–لوري للأحماض والقواعد.

فإذا كان لديك التفاعل الآتي:

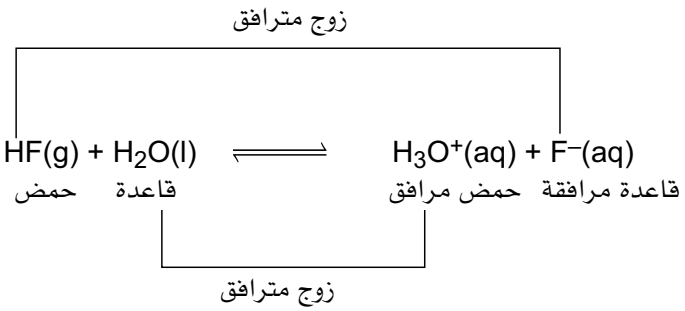
$$NH_3(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

يعمل أيون (NH_4^+) في التفاعل العكسي، على منح بروتون واحد إلى أيون (OH^-). وهكذا، يسلك (NH_4^+) كحمض ويسلك (OH^-) كقاعدة كما هو موضح أدناه:



فإذا ارتبطت مادة متفاعلة بمادة ناتجة عبر انتقال بروتون واحد، نسمي هذا الزوج **بالزوج المترافق** **Conjugate pair**.

فإذا كان لديك التفاعل الآتي:



في التفاعل الأمامي، يلاحظ ما يلي:

أن F^- هو **القاعدة المرافقة** **Conjugate base** للحمض HF

وأن H_3O^+ هو **الحمض المرافق** **Conjugate acid** للقاعدة H_2O

وفي التفاعل العكسي، يلاحظ ما يلي:

أن HF هو الحمض المرافق للقاعدة F^-

وأن H_2O هو القاعدة المرافقة للحمض H_3O^+

مصطلحات علمية

الزوج المترافق (حمض–قاعدة) **Conjugate pair**: زوج من حمض وقاعدة يرتبط أحدهما بالآخر عن طريق انتقال بروتون واحد.

القاعدة المرافقة **Conjugate base**: مادة تتكوّن بعد فقد الحمض لبروتون.

الحمض المرافق **Conjugate acid**: مادة تتكوّن بعد إكتساب القاعدة لبروتون.

يُرمز إلى الأحماض والقواعد المترافقة أحيانًا بالاصطلاح (الحمض 1/القاعدة 1) و(الحمض 2/القاعدة 2). كما في الجدول (١-٣) وتوضح المعادلة الآتية الزوجَين المترافقَين في تفاعل الاتزان بين الأمونيا والماء الذي يكوّن أيونات الأمونيوم وأيونات الهيدروكسيد:

$$\underset{\text{قاعدة (2)}}{NH_3(g)} + \underset{\text{حمض (1)}}{H_2O(l)} \underset{\text{التفاعل العكسي}}{\overset{\text{التفاعل الأمامي}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{حمض (2)}}{NH_4^+(aq)} + \underset{\text{قاعدة (1)}}{OH^-(aq)}$$

التفاعل	الحمض	القاعدة	الحمض المرافق	القاعدة المرافقة
التفاعل الأمامي	حمض (2)	قاعدة (1)	حمض (1)	قاعدة (2)
التفاعل العكسي	حمض (1)	قاعدة (2)	حمض (2)	قاعدة (1)

الجدول ١-٣

ففي أي زوج مترافق، يمتلك الحمض بروتونًا واحدًا أكثر من قاعدته المرافقة.

أسئلة

(٣) أ. حدد الحمض والقاعدة الموجودَين على الطرف الأيمن لتفاعلي الاتزان الآتيين:

١. $HSO_4^-(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons SO_4^{2-}(aq) + H_2O(l)$

٢. $H_2S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HS^-(aq) + H_3O^+(aq)$

ب. حدد الحمض المرافق الموجود على الطرف الأيمن للمعادلة الآتية، وقاعدته الموجودة على طرفها الأيسر:

$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$$

(٤) حدّد الحمض المرافق والقاعدة المرافقة في التفاعل الأمامي في كل من تفاعلَي الاتزان الآتيَين:

أ. $HClO_2 + HCOOH \rightleftharpoons ClO_2^- + HCOOH_2^+$

ب. $H_2S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HS^-(aq) + H_3O^+(aq)$

١-٢ الأحماض والقواعد القوية والضعيفة

الأحماض القوية

ترتبط قوة الأحماض بدرجة تأينها في المحاليل المائية، **فالأحماض القوية Strong acids** هي تلك الأحماض التي تتأين تأينًا تامًا. فعلى سبيل المثال، عندما يذوب غاز كلوريد الهيدروجين في الماء، فإن الحمض يتأين تأينًا تامًا، الأمر الذي يعني أنه تفاعل غير منعكس كما هو موضّح في المعادلة الآتية:

$$HCl(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

ويُستخدم السهم المتجه إلى الأمام نحو المواد الناتجة (التفاعل الأمامي)، للإشارة إلى أن التفاعل يسير نحو الاكتمال (تأيّن تام). وتقاس قوة الأحماض بتركيز أيونات الهيدرونيوم (H_3O^+) الناتجة من التأين في المحاليل.

وعليه، فالأحماض التي تتأين تأينًا تامًا في محاليلها المائية تسمّى أحماضًا قوية لأن تركيز أيونات الهيدرونيوم (H_3O^+) الناتجة من التأين يكون مرتفعًا في المحاليل. ومن الأمثلة عليها بعض الأحماض المعدنية، مثل حمض الهيدروكلوريك (HCl)، وحمض الكبريتيك (H_2SO_4)، وحمض النيتريك (HNO_3).

الأحماض الضعيفة

عندما يذوب حمض الإيثانويك في الماء، فإنه يتأيّن جزئيًا، ما يعني وجود جزيئات حمض الإيثانويك في المحلول إضافة إلى أيونات الإيثانوات وأيونات الهيدرونيوم. ويُستخدم (⇌) في حال أن التفاعل لا يسير نحو الاكتمال (تأين جزئي) وفقًا للمعادلة الآتية:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

حمض الإيثانويك أيون الإيثانوات أيون الهيدرونيوم

فالأحماض التي تتأين جزئيًا في محاليلها المائية تسمّى **أحماضًا ضعيفة Weak acids** لأن تركيز أيونات الهيدرونيوم (H_3O^+) الناتجة من التأين يكون منخفضًا في المحاليل. وتتضمّن الأحماض الضعيفة الأحماض العضوية وحمض الهيدروسيانيك (HCN)، وكبريتيد الهيدروجين (H_2S)، وحمض الكربونيك (H_2CO_3).

مهمّ

تُكتب أيونات الهيدروجين الموجودة في محلول مائي في شكل صحيح على هيئة (H_3O^+) (أيون هيدرونيوم). وغالبًا ما يكون مقبولًا تبسيطها على هيئة H^+.

فعلى سبيل المثال:

يتأيّن الحمض القوي على النحو الآتي: $HCl(aq) \longrightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$

ويتأيّن الحمض الضعيف على النحو الآتي: $CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$

القواعد القوية

عندما يذوب هيدروكسيد الصوديوم في الماء، فإنه يتفكك بشكل تام كما هو موضّح في المعادلة الآتية:

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

ويكون المحلول المتكوّن قلويًا بدرجة كبيرة بسبب التركيز المرتفع لأيونات الهيدروكسيد الموجودة فيه. فالقواعد التي تتفكك تمامًا في محاليلها المائية تسمّى **قواعد قوية Strong bases**. ومن الأمثلة على القواعد القوية هيدروكسيدات فلزات المجموعة (I) في الجدول الدوري.

القواعد الضعيفة

عندما تذوب الأمونيا وتتفاعل مع الماء، فإنها تتأيّن جزئيًا، ما يعني وجود جزيئات أمونيا في المحلول إضافة إلى أيونات الأمونيوم وأيونات الهيدروكسيد، كما في المعادلة الآتية:

$$NH_3(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

فالقواعد التي تتأين جزئيًا في محاليلها المائية تسمّى **قواعد ضعيفة Weak bases** بسبب التركيز المنخفض لأيونات الهيدروكسيد الموجودة في المحاليل. ومن الأمثلة على القواعد الضعيفة الأمونيا (NH_3) والأمينات ($R–NH_2$).

مهمّ

- عند الإشارة إلى الأحماض والقواعد تذكّر أن الوصف ضعيف Weak، أو قوي Strong يتعلق **بدرجة التأين Degree of ionisation** وليس بتركيز الحمض أو القاعدة.
- التركيز يتعلق بعدد المولات لكل لتر، ويعبر عن تركيز محلول ما بالكلمات مثل: «مركّز»، و«مخفّف».

مصطلحات علمية

درجة التأين Degree of ionisation: مدى تأيّن مركب (جزيئي أو أيوني) ذائب في مذيب لتكوين أيونات.

الأحماض والقواعد القوية Strong acids and bases: الأحماض والقواعد التي تتأين تأينًا تامًا في المحلول المائي.

الأحماض والقواعد الضعيفة Weak acids and bases: الأحماض والقواعد التي تتأين جزئيًا في المحلول المائي.

أسئلة

٥ حمض النيتريك (HNO_3) حمض قوي، في حين أن حمض الكلوريك (I) (HClO) حمض ضعيف:

أ. اشرح الفرق بين الحمض القوي والحمض الضعيف من حيث درجة التأين.

ب. اكتب معادلات توضح تأيّن كل من هذَين الحمضَين في الماء.

٦ الهيدرازين (N_2H_4) قاعدة ضعيفة. اكتب معادلة كيميائية توضح تفاعل اتزان الهيدرازين مع الماء.

١-٣ ثابت تأين الماء K_w وحسابات الرقم الهيدروجيني pH

ثابت تأين الماء K_w

يمتلك الماء القدرة على السلوك كحمض (عن طريق منح البروتونات H^+) أو كقاعدة (عن طريق استقبال البروتونات H^+). ففي الماء النقي، يحدث تفاعل الاتزان الآتي:

بروتون ممنوح، H^+

$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

قاعدة حمض حمض مرافق قاعدة مرافقة

ويمكن تبسيط هذه المعادلة بكتابة أيون الهيدرونيوم (الهيدروكسونيوم) H_3O^+ على هيئة أيون هيدروجين بسيط H^+ وفق الآتي:

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$

وتكون علاقة ثابت الاتزان لهذا التفاعل:

$$K_c = \frac{[H^+]\,[OH^-]}{[H_2O]}$$

مهمّ

تذكّر بأن استخدام القوسين المربعين هو للإشارة إلى تركيز المادة التي توجد داخل هذين القوسين.

يكون تأيّن الماء منخفضًا جدًا. وعليه يكون تركيز كل من أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيد في الماء النقي منخفضًا جدًا، وبالتالي تنخفض قيمة K_c. ولهذا السبب يمكن اعتبار تركيز الماء ثابتًا. فيمكن دمج تركيز الماء في قيمة K_c، فتصبح علاقة ثابت الاتزان على النحو الآتي:

$$K_w = [H^+]\,[OH^-]$$

ويسمى K_w **ثابت تأيّن الماء (الحاصل الأيوني للماء)** **Ionic product of water**، وقيمته تساوي $1.00 \times 10^{-14}\ mol^2/L^2$ عند درجة حرارة مقدارها 298 K.

مصطلحات علمية

ثابت تأيّن الماء Ionic product of water: هو ثابت الاتزان لتأيّن الماء، ويتم تمثيله بالمعادلة الآتية:

$K_w = [H^+]\,[OH^-]$

ويمكن استخدام هذه العلاقة لإيجاد تركيز أيونات الهيدروجين في الماء النقي. إذ إن تأيّن كل جزيء من الماء ينتج أيون (H^+) واحدًا وأيون (OH^-) واحدًا، فنحصل على:

$$[H^+] = [OH^-]$$

ويمكن بالتالي إعادة كتابة علاقة ثابت تأين الماء: $K_w = [H^+]\,[OH^-]$ على النحو الآتي:

$$K_w = [H^+]^2$$

وعند إعادة ترتيب هذه العلاقة لإيجاد تركيز أيون الهيدروجين $[H^+]$ في الماء النقي، فسنحصل على ما يلي:

$$[H^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1.00 \times 10^{-14}} = 1.00 \times 10^{-7}\ mol/L$$

حسابات الرقم الهيدروجيني pH

ترتبط قيمة pH بتركيز أيونات الهيدروجين في المحلول المائي، فكلما قل تركيز أيونات الهيدروجين ازدادت قيمة pH. يوضح الجدول (١-٤) قيم pH لبعض المحاليل المائية الشائعة.

وعادة يكون مدى تركيز أيونات الهيدروجين المحتملة في المحاليل المختلفة كبيرًا جدًا، حيث يمكن أن يتراوح من $1.0 \times 10^{-15}\ mol/L$ إلى 10 mol/L. وللتغلّب على مشكلة التعامل مع مجموعة واسعة جدًا من الأعداد، فقد أدخل الكيميائي الدانماركي سورين سورنسن Søren Sørensen مقياس الرقم الهيدروجيني pH.

ويُعرّف الرقم الهيدروجيني pH بأنه سالب اللوغاريتم العشري لتركيز أيونات الهيدروجين، ويمكن التعبير عنه بالعلاقة الرياضية الآتية:

$$\mathbf{pH = -\log_{10}[H^+]}$$

لاحظ ما يلي:

- لقد تم إدخال الإشارة السالبة لجعل قيم الرقم الهيدروجيني pH موجبة في معظم الحالات.
- يتم استخدام اللوغاريتم العشري $\log_{10}$ (وليس اللوغاريتم الطبيعي ln). لذلك تأكّد عند إجراء الحسابات من أنك ستضغط على الزرّ "log" أو "lg" على الآلة الحاسبة، (وليس على الزرّ "ln").
- يمكن استخدام هذه العلاقة لتحويل $[H^+]$ إلى pH أو العكس.

المحلول	قيمة pH
حمض الهيدروكلوريك (1.00 mol/L)	0.0
عصارة المعدة (تحتوي HCl (aq))	1.0 – 2.0
عصير الليمون	2.3
الخلّ	3.0
القهوة	5.0
ماء المطر	5.7
اللعاب	6.3 – 6.8
الحليب الطازج	6.5
الماء النقي	7.0
ماء البحر	8.5
حليب الماغنيسيا ($Mg(OH)_2$)	10.0
ماء صابوني	11.0
هيدروكسيد الصوديوم (1.00 mol/L)	14.0

الجدول ١ – ٤ قيم pH لبعض المحاليل المائية الشائعة.

مثال

١. احسب قيمة pH لمحلول تركيز أيونات H^+ فيه يساوي 5.32×10^{-4} mol/L.

الحلّ:

$$pH = -\log_{10} [H^+]$$
$$= -\log_{10} (5.32 \times 10^{-4})$$
$$= 3.27$$

سؤال

(٧) احسب قيم pH للمحاليل التي تمتلك تراكيز أيونات الهيدروجين $[H^+]$ الآتية:

أ. 3.0×10^{-4} mol/L

ب. 1.0×10^{-2} mol/L

ج. 4.0×10^{-8} mol/L

د. 5.4×10^{-12} mol/L

هـ. 7.8×10^{-10} mol/L

ينبغي أن تلاحظ أن المحاليل الموجودة في السؤال ٧ الجزئيات ج، د، هـ هي لمواد قلوية، حيث إنها تمتلك قيم pH أكبر من 7. وعلى الرغم من أنها مواد قلوية، إلّا أن كلًا منها يمتلك تركيزًا قليلًا من أيونات (H^+)، وهذا التركيز يُستخدم لحساب قيمة pH. وتمتلك هذه المحاليل تركيزًا ضئيلًا من أيونات (H^+) لأن المعادلة: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ تمثل تفاعل اتزان. فحتى لو كان هنالك فائض من أيونات (OH^-)، يبقى هنالك تركيز ضئيل من أيونات (H^+). وبالطريقة نفسها، يمتلك كل محلول في السؤال ٧ الجزئيتين أ، ب تركيزًا ضئيلًا من أيونات (OH^-)، على الرغم من أنه محلول حمضي.

مثال

٢. احسب تركيز أيونات الهيدروجين في محلول قيمة pH له تساوي 10.50.

الحلّ:

$$pH = -\log_{10}[H^+]$$

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

$$= 10^{-10.5}$$

$$= 3.16 \times 10^{-11}\ mol/L$$

سؤال

(٨) احسب تركيز أيونات الهيدروجين في كل من المحاليل التي تمتلك قيم pH الآتية:

أ. 2.90 د. 5.40

ب. 3.70 هـ. 12.90

ج. 11.20

حساب قيمة الرقم الهيدروجيني pH للأحماض القوية والقواعد القوية

تحتوي الأحماض أحادية البروتون على ذرة هيدروجين واحدة قابلة للاستبدال لكل جزيء من الحمض. وتتأيّن هذه الأحماض القوية، مثل حمض الهيدروكلوريك، تأينًا تامًا في محاليلها، وبالتالي يكون تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول الناتج هو نفسه تقريبًا تركيز الحمض قبل التأين (نفترض هنا أن تركيز أيونات (H^+) الناتج من تأيّن جزيئات الماء يكون ضئيلًا جدًا مقارنة بتركيز أيونات (H^+) التي نحصل عليها من تأيّن الحمض).

فعلى سبيل المثال :

- قيمة pH لمحلول (HCl) تركيزه 0.10 mol/L يساوي:

$$-\log_{10}(1 \times 10^{-1}) = 1.00$$

- قيمة pH لمحلول (HCl) تركيزه 0.010 mol/L يساوي:

$$-\log_{10}(1 \times 10^{-2}) = 2.00$$

- قيمة pH لمحلول (HCl) تركيزه 0.0010 mol/L يساوي:

$$-\log_{10}(1 \times 10^{-3}) = 3.00$$

وعليه فإن تخفيف الحمض عشر مرات يقلّل تركيز أيونات (H^+) إلى العشر ويزيد قيمة pH بمقدار واحد.

كما تتفكك القواعد القوية، مثل هيدروكسيد الصوديوم، بشكل تام في محاليلها. لذلك فإن تركيز أيونات الهيدروكسيد في المحلول الناتج يكون هو نفسه تقريبًا تركيز هيدروكسيد الصوديوم قبل التأين (نفترض هنا أن تركيز أيونات (OH^-) الناتج من تأيّن جزيئات الماء يكون ضئيلًا جدًا مقارنة بتركيز أيونات (OH^-) التي نحصل عليها من تفكك القاعدة).

ولحساب قيمة pH لمحلول يتكوّن من قاعدة قوية، يجب معرفة ما يلي:

- تركيز أيونات (OH^-) في المحلول.
- علاقة ثابت تأيّن الماء: $K_w = [H^+]\,[OH^-]$
- قيمة K_w للماء = $1.00 \times 10^{-14}\ mol^2/L^2$

بما أن:

$$K_w = [H^+]\,[OH^-]$$

فإن:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

ومن خلال الحصول على $[H^+]$، يتم حساب قيمة pH.



الصورة ١-٢ يستخدم مجس الرقم الهيدروجيني (pH-meter) لتحديد قيمة pH بشكل دقيق.

مهمّ

يُمثل ثابت الاتزان لتأيّن الماء بالمعادلة الآتية:

$$K_w = [OH^-]\,[H^+]$$

ويمكن إعادة ترتيب هذه العلاقة لحساب تركيز أيونات الهيدروكسيد إذا علمت قيمة كل من K_w و $[H^+]$.

مثال

٣. احسب قيمة pH لمحلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.0500 mol/L.

$K_w = 1.00 \times 10^{-14}\ mol^2/L^2$ (عند درجة الحرارة 298 K).

الحلّ:

بما أن هيدروكسيد الصوديوم هو قاعدة قوية تتفكك بشكل تام في الماء، فإن تركيز أيون الهيدروكسيد (OH^-) في المحلول هو أيضًا 0.0500 mol/L.

الخطوة ١: اكتب العلاقة التي تربط $[H^+]$ بـ K_w و $[OH^-]$.

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

الخطوة ٢: عوّض القيم في العلاقة لحساب $[H^+]$.

$$[H^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{0.0500}$$

$$= 2.00 \times 10^{-13}\ mol/L$$

الخطوة ٣: احسب قيمة pH.

$$pH = -\log_{10}[H^+]$$

$$= -\log_{10}(2.00 \times 10^{-13})$$

$$= 12.70$$

طريقة حلّ أخرى:

$$pOH = -\log_{10}[OH^-]$$

$$pOH = -\log_{10}(0.0500)$$

$$pOH = 1.30$$

$$pH + pOH = 14$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$pH = 14 - 1.30 = 12.70$$

سؤال

٩ احسب قيم pH للأحماض والقواعد القوية الآتية:

أ. (HNO_3) تركيزه 1.00 mol/L

ب. (HNO_3) تركيزه 0.500 mol/L

ج. محلول مائي يحتوي على 3.00 g من (HCl) في 1 L من المحلول، علمًا بأن M_r (HCl) = 36.5 g/mol

د. (KOH) تركيزه 0.00100 mol/L

هـ. محلول مائي يحتوي على 0.200 g من (NaOH) في 1 L من المحلول، علما بأن M_r (NaOH) = 40 g/mol

٤-١ ثابت تأين الأحماض الضعيفة K_a والقواعد الضعيفة K_b



الصورة ١-٣ الكيميائي الألماني فريدريك أستوالد (1853–1932م) الذي طوّر فكرة درجة التأين (التفكك) للأحماض والقواعد الضعيفة.

ثابت تأين الأحماض الضعيفة K_a

يمكن تطبيق قانون الاتزان على المحاليل المائية للأحماض والقواعد الضعيفة. ويتم تحديد وحدة قياس K_a بالطريقة نفسها كما للثابت K_c. وبالنسبة إلى ثابت تأين الحمض أحادي البروتون فالوحدة هي mol/L.

ويمكن كتابة الصيغة العامة لحمض أحادي البروتون على هيئة (HA). فتكون المعادلة الموزونة للتأيّن الجزئي لهذا الحمض الضعيف كالآتي:

$$HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$$

فتصبح العلاقة العامة لثابت الاتزان المطبقة على حمض ضعيف أحادي البروتون، على النحو الآتي:

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

ويسمى K_a ثابت تأين الحمض **Acid ionisation constant**.

مثال على ذلك معادلة ذوبان حمض الإيثانويك (CH_3COOH):

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

ويمكن تبسيط هذه المعادلة وفق الآتي:

$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$$

ستكون علاقة ثابت الاتزان لهذا التفاعل على النحو الآتي:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H^+]}{[CH_3COOH]}$$

مصطلحات علمية

ثابت تأين الحمض

Acid ionisation constant (K_a): هو ثابت الاتزان لتأين حمض ضعيف.

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

تعبّر قيمة K_a عن مدى تأين الحمض حيث إن:

- القيمة المرتفعة لـ K_a (أكبر من 1) تشير إلى أن موضع الاتزان ينزاح بشكل أكبر نحو اليمين. أي أن الحمض يكون قد تأين بدرجة عالية.
- القيمة المنخفضة لـ K_a (أقل من 1) تشير إلى أن موضع الاتزان ينزاح بشكل أكبر نحو اليسار. أي أن الحمض يكون قد تأين بدرجة ضئيلة، ويكون موجودًا بشكل أساسي على هيئة جزيئات (HA) مع كميات قليلة نسبيًا من أيونات (H^+) و (A^-).

ولأن قيم K_a للكثير من الأحماض تكون منخفضة تستخدم قيم pK_a لمقارنة قوتها وفق العلاقة الآتية:

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

يوضح الجدول (١-٥) مدًى لقيم K_a وpK_a لأحماض مختلفة. ويلاحظ أنه كلما ازدادت **قيمة pK_a** تقل قوة الحمض.

مصطلحات علمية

قيمة pK_a: هي اللوغاريتم العشري لقيمة K_a.

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

مهمّ

تذكّر أن حرف "p" الصغير الذي يُكتب قبل رمز ثابت التأين K للأحماض والقواعد والموجود في رمز الرقم الهيدروجيني يعني سالب اللوغاريتم العشري. لهذا، فإن: $pH = -\log_{10}[H^+]$ و $pK_a = -\log_{10} K_a$

الحمض أو الأيون	معادلة الاتزان في المحلول المائي	K_a (mol/L)	pK_a
حمض الكبريتيك (IV)	$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$	1.5×10^{-2}	1.82
أيون Fe^{3+} المميّه	$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons H^+ + [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	6.0×10^{-3}	2.22
حمض الهيدروفلوريك	$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	5.6×10^{-4}	3.25
حمض النيتريك (III)	$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$	4.7×10^{-4}	3.33
حمض الميثانويك	$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$	1.6×10^{-4}	3.80
حمض البنزويك	$C_6H_5COOH \rightleftharpoons H^+ + C_6H_5COO^-$	6.3×10^{-5}	4.20
حمض الإيثانويك	$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	1.74×10^{-5}	4.77
حمض البروبانويك	$CH_3CH_2COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3CH_2COO^-$	1.3×10^{-5}	4.89
أيون Al^{3+} المميّه	$[Al(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons H^+ + [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	1.0×10^{-5}	5.00
أيون الكربونات الهيدروجينية	$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	4.8×10^{-11}	10.3
أيون السيليكات الهيدروجينية	$HSiO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SiO_3^{2-}$	1.3×10^{-12}	11.9

الجدول ١-٥ قيم ثابت تأين الحمض K_a، لمجموعة من الأحماض الموجودة في محاليل مائية تراكيزها عند درجة حرارة 298 K.

سؤال

(١٠) **أ.** اكتب العلاقة الرياضية لثابت الاتزان K_a لكل من التفاعلات الآتية:

١. $C_6H_5COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + C_6H_5COO^-(aq)$

٢. $HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$

٣. $NH_4^+(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + NH_3(aq)$

ب. راجع الجدول (١-٥). ثم حدد أي الجسيمات الموجودة في كل اتزان هي أحماض برونستد-لوري، وأي منها هي قواعدها المرافقة:

١. أيون (Fe^{3+}) المميّه

٢. حمض النيتريك (III)

٣. أيون السيليكات الهيدروجينية

حساب K_a لحمض ضعيف

يمكن حساب قيمة K_a لحمض ضعيف بالاستناد إلى ما يلي:

- تركيز الحمض.
- قيمة pH للمحلول.

ومن المعادلة العامة الآتية:

$$HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$$

يمكن معرفة أن كل جزيء يتأيّن من (HA)، ينتج عنه أيون (H^+) واحد وأيون (A^-) واحد (وهذا يفترض أننا سنتجاهل أيونات H^+ التي نحصل عليها من تأيّن الماء). أي أن:

$$[H^+] = [A^-]$$

ويمكن إعادة كتابة علاقة ثابت الاتزان:

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

لتصبح كما يلي:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]}$$

ولحساب قيمة K_a، يتم تقديم الافتراضين الآتيين:

- يتم تجاهل تركيز أيونات الهيدروجين الناتجة من تأيّن جزيئات الماء الموجودة في المحلول. وهذا منطقي لأن قيمة ثابت تأيّن الماء ($1.00 \times 10^{-14}\ mol^2/L^2$) صغيرة جدًّا مقارنة بقيم K_a لمعظم الأحماض الضعيفة.
- يتم افتراض أن تأيّن الحمض الضعيف ضئيل جدًا لدرجة أن تركيز جزيئات (HA) غير المتأيّنة الموجودة في حالة الاتزان يكون هو نفسه تقريبًا تركيز الحمض قبل التأين.

يوضح المثال (٤) كيفية حساب قيمة K_a باستخدام قيمة pH وتركيز الحمض الضعيف.

مثال

٤. احسب قيمة K_a لحمض الميثانويك (HCOOH)، علمًا أن محلولًا من هذا الحمض، تركيزه 0.010 mol/L، وقيمة pH له تساوي 2.90.

الحلّ:

الخطوة ١: اكتب معادلة التأين:

$$HCOOH(aq) \rightleftharpoons HCOO^-(aq) + H^+(aq)$$

الخطوة ٢: اكتب علاقة ثابت الاتزان:

$$K_a = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} \quad \text{أو} \quad K_a = \frac{[H^+]^2}{[HCOOH]}$$

الخطوة ٣: حوّل قيمة pH إلى $[H^+]$:

$$[H^+] = 10^{-2.90}$$

$$= 1.26 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

الخطوة ٤: عوّض القيم في العلاقة، واحسب قيمة K_a:

$$K_a = \frac{(1.26 \times 10^{-3})^2}{(0.010)}$$

$$= 1.59 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

أسئلة

(١١) **أ.** احسب قيمة K_a للأحماض الآتية:

١. حمض 2 – أمينوبنزويك $(C_6H_4(NH_2)COOH)$ تركيزه 0.0200 mol/L، وقيمة pH له تساوي 4.30.

٢. حمض بروبانويك (C_2H_5COOH) تركيزه 0.0500 mol/L، وقيمة pH له تساوي 3.10.

٣. حمض 2 – نيتروفينول $(C_6H_4(NO_2)OH)$ تركيزه 0.100 mol/L، وقيمة pH له تساوي 4.10.

ب. احسب قيمة pK_a لكل حمض من الأحماض الموجودة في الجزئية أ.

(١٢) ما كتلة حمض الهيدروفلوريك (HF) اللازمة إذابتها في الماء للحصول على محلول حجمه 800 mL وقيمة pH له تساوي 1.88؟

علمًا بأن: K_a (HF) = 5.6×10^{-4} mol/L، M_r(HF) = 20 g/mol

حساب قيمة الرقم الهيدروجيني pH لحمض ضعيف

يمكن حساب قيمة pH أو $[H^+]$ لحمض ضعيف بالاستناد إلى ما يلي:

- تركيز الحمض.
- قيمة K_a للحمض.

مرة أخرى، نقوم بالافتراضين نفسيهما حول تركيز أيونات الهيدروجين الناتجة من تأيّن الماء، وتركيز الحمض الضعيف عند الاتزان.

ويوضح المثال (٥) كيفية حساب قيمة pH باستخدام قيم K_a وتركيز الحمض الضعيف.

مثال

٥. احسب قيمة pH لمحلول من حمض الإيثانويك (CH_3COOH)، تركيزه 0.100 mol/L ($K_a = 1.74 \times 10^{-5}$ mol/L)

الحلّ:

الخطوة ١: اكتب معادلة التأين

$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$$

الخطوة ٢: اكتب علاقة ثابت الاتزان لهذا التفاعل:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[CH_3COOH]}$$

الخطوة ٣: عوّض القيم في العلاقة السابقة:

$$1.74 \times 10^{-5} = \frac{[H^+]^2}{(0.100)}$$

الخطوة ٤: أعد ترتيب العلاقة:

$$[H^+]^2 = 1.74 \times 10^{-5} \times 0.100$$
$$= 1.74 \times 10^{-6}\ mol^2/L^2$$

الخطوة ٥: احسب تركيز أيونات الهيدروجين بأخذ الجذر التربيعي للقيمة أعلاه.

$$[H^+] = \sqrt{1.74 \times 10^{-6}} = 1.32 \times 10^{-3}\ mol/L$$

الخطوة ٦: احسب قيمة pH:

$$pH = -\log_{10}[H^+]$$
$$= -\log_{10}(1.32 \times 10^{-3})$$
$$= 2.88$$

سؤال

(١٣) استخدم البيانات من الجدول (١–٥) لحساب قيم pH للمحاليل المائية الآتية:

أ. حمض البنزويك تركيزه 0.0200 mol/L، علمًا أن: ($K_a = 6.3 \times 10^{-5}$ mol/L)

ب. أيونات الألومنيوم (Al^{3+}) المميّهة تركيزها 0.0100 mol/L.

ج. حمض الميثانويك تركيزه 0.100 mol/L.

ثابت تأين القواعد الضعيفة K_b

القواعد هي مواد تستقبل البروتونات. فعندما تذوب قاعدة ضعيفة (B) تتأين جزئيًا، كما هو موضح في معادلة الاتزان العامة الآتية:

$$B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons BH^+(aq) + OH^-(aq)$$

وبما أن هذا التفاعل في حالة اتزان، يمكن كتابة معادلة ثابت الاتزان له على النحو الآتي:

$$K_c = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B][H_2O]}$$

حيث إن الماء هو المذيب المشترك للمواد المتفاعلة والناتجة، يكون تركيزه ثابتًا تقريبًا، ويمكن بالتالي تجاهله، ما يعطي ثابت اتزان جديدًا يسمى **ثابت تأين القاعدة** **Base ionisation constant, K_b** وكلما انزاح موضع الاتزان نحو اليسار، كانت القاعدة أضعف.

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

ويعد K_b مقياسًا لمدى تأين القاعدة في الماء، وبالتالي لمدى قوة القاعدة.

مصطلحات علمية

ثابت تأين القاعدة

Base ionisation constant, K_b: ثابت الاتزان لتأين قاعدة ضعيفة.

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

ومثال على ذلك تأين القاعدة ميثيل أمين (CH_3NH_2)، حيث تستقبل بروتونًا لتكوين الأيون ($CH_3NH_3^+$) وفق معادلة الاتزان الآتية:

$$CH_3NH_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3NH_3^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_b = \frac{[CH_3NH_3^+][OH^-]}{[CH_3NH_2]}$$

ولحساب قيمة K_b، يتم تقديم الافتراضين الآتيين:

- يتم تجاهل تركيز أيونات الهيدروكسيد الناتجة من تأيّن جزيئات الماء الموجودة في المحلول. وهذا منطقي لأن قيمة ثابت تأيّن الماء ($K_w = 1.00 \times 10^{-14}\ mol^2/L^2$) صغيرة جدًّا مقارنة بقيم K_b لمعظم القواعد الضعيفة.
- يتم افتراض أن تأيّن القاعدة الضعيفة ضئيل جدًا لدرجة أن تركيز جزيئات B غير المتأيّنة الموجودة في حالة الاتزان يكون هو نفسه تقريبًا تركيز القاعدة الأصلي.

ويوضح الجدول (١-٦) قيم K_b لبعض القواعد الضعيفة.

القاعدة	K_b (mol/L)
$C_6H_5NH_2$	4.17×10^{-10}
NH_3	1.78×10^{-5}
CH_3NH_2	4.37×10^{-4}
$CH_3CH_2NH_2$	5.37×10^{-4}

الجدول ١-٦ بعض قيم ثابت التأين K_b عند درجة حرارة 298 K.

مثال

٦. احسب قيمة pH لمحلول من الأمونيا (NH_3) تركيزه 0.200 mol/L علمًا بأن:

($K_b = 1.78 \times 10^{-5}$ mol/L)

الحلّ:

الخطوة ١: اكتب معادلة التأين

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

الخطوة ٢: اكتب علاقة ثابت الاتزان لهذا التفاعل:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{[OH^-]^2}{[NH_3]}$$

الخطوة ٣: عوض القيم في العلاقة السابقة:

$$1.78 \times 10^{-5} = \frac{[OH^-]^2}{0.200}$$

الخطوة ٤: أعد ترتيب العلاقة:

$$[OH^-]^2 = 1.78 \times 10^{-5} \times 0.200 = 3.56 \times 10^{-6}\ mol^2/L^2$$

الخطوة ٥: احسب تركيز OH^- مستخدمًا الجذر التربيعي:

$$[OH^-] = \sqrt{3.56 \times 10^{-5}} = 1.88 \times 10^{-3}\ mol/L$$

الخطوة ٦: احسب تركيز H^+ مستخدمًا قيمة K_w:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.88 \times 10^{-3}} = 5.32 \times 10^{-12}\ mol/L$$

الخطوة ٧: احسب قيمة pH:

$$pH = -\log_{10}[H^+]$$

$$= -\log_{10}(5.32 \times 10^{-12}) = 11.27$$

حل بطريقة أخرى باتباع الخطوات السابقة ١-٥ نفسها:

الخطوة ٦: احسب قيمة pOH:

$$pOH = -\log_{10}[OH^-]$$

$$= -\log_{10}(1.88 \times 10^{-3}) = 2.73$$

الخطوة ٧: احسب قيمة pH:

$$= 14 - 2.73 = 11.27$$

سؤال

(١٤) ما كتلة ميثيل أمين (CH_3NH_2) اللازمة إذابتها في الماء للحصول على محلول حجمه 200 mL وقيمة pH له تساوي 11.6علمًا بأن:

($M_r = 31$ ،$K_b = 4.37 \times 10^{-4}$ mol/L)

العلاقة بين K_a و K_b و K_w

في التفاعل الذي يتم وفق المعادلة الآتية:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

يعد (NH_3) القاعدة المرافقة للحمض NH_4^+ و OH^- القاعدة المرافقة للحمض (H_2O). لهذا يمكن كتابة معادلتي K_a و K_b كما يلي:

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \quad \text{و} \quad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

ضرب K_a في K_b يعطي:

$$K_a \times K_b = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \times \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

وعند حذف التراكيز المتشابهة، يعطي:

$$K_a \times K_b = \frac{\cancel{[NH_3]}[H^+]}{\cancel{[NH_4^+]}} \times \frac{\cancel{[NH_4^+]}[OH^-]}{\cancel{[NH_3]}}$$

$$K_a \times K_b = [H^+][OH^-]$$

وحيث إن:

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

$$K_w = K_a \times K_b$$

وعند درجة الحرارة 298 K:

$$K_a \times K_b = 1.0 \times 10^{-14}$$

مثال

٧. قيمة K_a للحمض (HA) تساوي 6.31×10^{-10} mol/L عند 298 K. احسب قيمة K_b لقاعدته المرافقة.

الحلّ:

الخطوة ١: عوّض القيم المعلومة في العلاقة:

$$K_w = K_a \times K_b$$

$$1.0 \times 10^{-14} = (6.31 \times 10^{-10}) \times K_b$$

الخطوة ٢: أعد ترتيب العلاقة لحساب قيمة K_b:

$$K_b = \frac{1.0 \times 10^{-14}\ \text{mol/L}}{6.31 \times 10^{-10}\ \text{mol}^2/\text{L}^2}$$

$$= 1.58 \times 10^{-5}\ \text{mol/L}$$

سؤال

(١٥) **أ.** قيمة K_a لحمض الإيثانويك (CH_3COOH) تساوي 1.74×10^{-5} mol/L. احسب قيمة K_b لقاعدته المرافقة.

ب. قيمة K_a لحمض البروبانويك (C_2H_5COOH) تساوي 1.34×10^{-5} mol/L. احسب قيمة K_b لقاعدته المرافقة.

١-٥ معايرة الأحماض والقواعد

تعد عملية معايرة حمض وقاعدة acid-base titration إجراءً مختبريًا يستخدم لتحديد تركيز غير معلوم لمحلول حمضي أو قاعدي باستخدام محلول قاعدي أو حمضي معلوم التركيز (محلول قياسي). وقد درست سابقًا أن المحلول القياسي هو محلول ذو تركيز معلوم وتستخدم السحاحة في قياس حجمه بدقة. وسوف تدرس ثلاثة أنواع من المعايرات:

- معايرة قاعدة قوية مع حمض قوي
- معايرة قاعدة ضعيفة مع حمض قوي
- معايرة قاعدة قوية مع حمض ضعيف

مهارات عمليّة ١-١

المعايرة

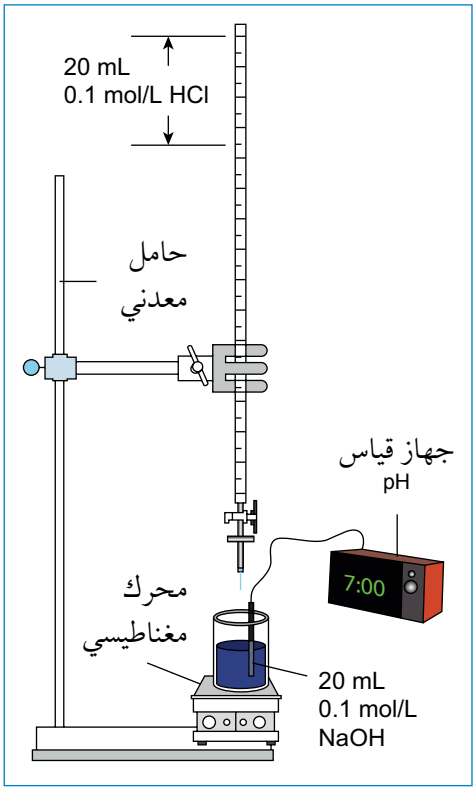
لقد درست سابقًا طريقة إجراء المعايرة لتحديد كميّة الحمض اللازمة لمعادلة مادة قاعدية، يوضح الشكل (١-٣) كيف يُستخدم مقياس pH لتتبّع التغيّرات في قيم pH عند معايرة قاعدة مع حمض.

الطريقة

- جهّز المواد والأدوات اللازمة مع مجس الحموضة لقياس pH يكون متصلًا بحاسوب لتسجيل البيانات.
- شغّل المحرك المغناطيسي.
- أضف الحمض بمعدل ثابت وبطيء من السحاحة إلى المادة القاعدية الموجودة في الدورق الزجاجي.
- توقّف عندما يبلغ الـ pH قيمة وثابتة تقريبًا.

ويمكن أيضًا مراقبة الـ pH لمخلوط التفاعل يدويًا؛ كأن تقوم بتسجيل قيم pH بعد إضافة حجوم ثابتة من عيّنات الحمض إلى الدورق الزجاجي، على سبيل المثال: أضف عيّنات حجمها 1 mL في كل مرة إلى أن تبدأ قيم pH بالتغيّر بسرعة، بعد ذلك أضف عيّنات حجمها 0.5 mL أو أقل.

وغالبًا ما يوضح التمثيل البياني المسجل على الحاسوب أو الذي يتمّ رسمه يدويًا كيف تتغيّر قيم pH مع حجم الحمض المضاف. وتكون أشكال هذه التمثيلات البيانية مميزة، حيث تعتمد على قوة الحمض والقاعدة المستخدمَين في المعايرة.



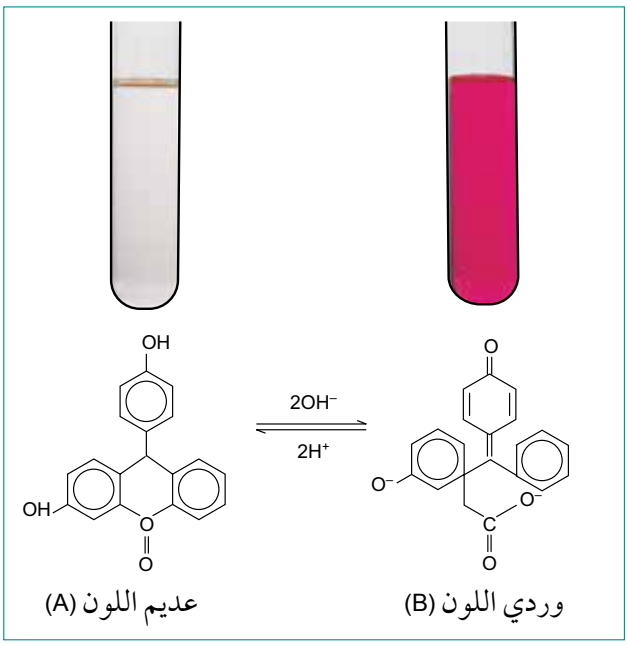
الشكل ١-٣ قياس التغيّر في قيمة pH أثناء معايرة هيدروكسيد الصوديوم مع حمض الهيدروكلوريك.

الكواشف

الكواشف indicators هي عبارة عن أحماض ضعيفة أو قواعد ضعيفة تتأين جزئيًا في المحلول حيث يختلف لون الجزء (الجسيم) المتأين عن الجزء (الجسيم) غير المتأين عبر مدى محدد من قيم pH (الشكل ١-٤) كما في الكاشف الحمضي الموضح في المعادلة الآتية:

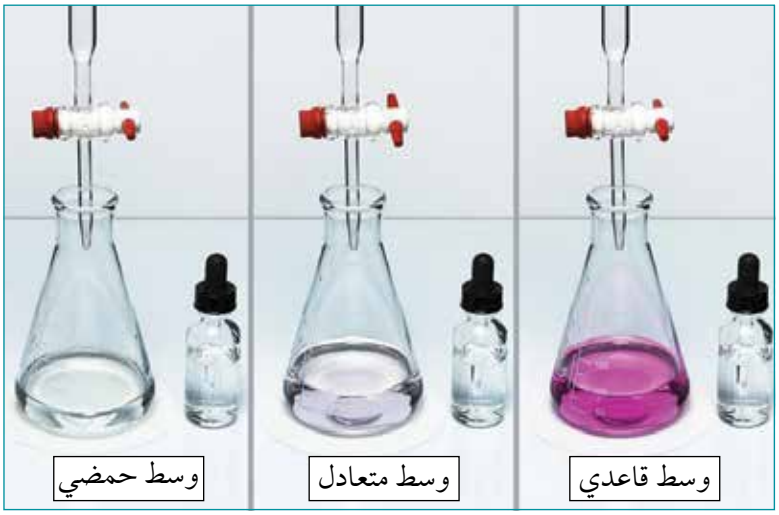
$$\underset{\text{حمض غير متأين لونه A}}{HIn} \rightleftharpoons \underset{\text{أيون الكاشف لونه B}}{H^+ + In^-}$$

- عند إضافة حمض إلى محلول الكاشف هذا، ينزاح موضع الاتزان نحو الطرف الأيسر من المعادلة. عندها سيكون هنالك جزيئات أكثر تمتلك اللون (A).
- وعند إضافة مادة قلوية، ينزاح موضع الاتزان نحو الطرف الأيمن من المعادلة. عندها سيكون هنالك جزيئات أكثر تمتلك اللون (B).
- يعتمد لون الكاشف على التراكيز النسبية لكل من (HIn) و (In^-). وأثناء عملية المعايرة يعتمد لون الكاشف على تركيز أيونات الهيدروجين (H^+) الموجودة في المحلول.



الشكل ١-٤ يوضح التغير في لون كاشف الفينولفثالين الذي يعزى إلى اختلافات بسيطة في بنية جزيئاته عند إضافة أيونات الهيدروجين أو أيونات الهيدروكسيد.

افترض أنك تستخدم حمضًا معلوم التركيز (A) لمعايرة قاعدة غير معلومة التركيز (B) (الصورة ١-٤). حيث يُضاف الحمض إلى القاعدة إلى أن يتم الوصول إلى **نقطة-التكافؤ Equivalence point**. عند هذه النقطة يكون عدد مولات (H^+) مساويًا تمامًا لعدد مولات (OH^-). في الغالب، يُستخدم الكاشف الذي يتغير لونه عند الوصول إلى **نقطة-نهاية** المعايرة **End-point** التي تتحقق عند حدوث تغير مفاجئ في قيمة pH على منحنى المعايرة ويتغير عندها لون الكاشف. فعلى سبيل المثال: يكون كاشف البروموثايمول الأزرق، أصفر اللون في محلول حمضي وأزرق اللون في محلول قاعدي. ويحدث التغير في اللون بين pH = 6.0 و pH = 7.6. وتتوافق نقطة-المنتصف لهذا الكاشف، ذات اللون الأخضر المائل إلى الرمادي، مع قيمة pH تساوي 7.0.



الصورة ١-٤ تغيّر لون كاشف الفينولفثالين خلال معايرة حمض وقاعدة.

ويوضح الجدول (١-٧) ألوان ومدى قيم pH لبعض الكواشف الكيميائية.

اسم الكاشف	مدى قيم pH	اللون عند قيم pH أقل من مداه	اللون عند قيم pH أكبر من مداه
الميثيل البنفسجي (الأرجواني)	0.0 – 1.6	أصفر	أزرق
الميثيل الأصفر	2.9 – 4.0	أحمر	أصفر
الميثيل البرتقالي	3.2 – 4.4	أحمر	أصفر
البروموفينول الأزرق	2.8 – 4.6	أصفر	أزرق
البروموكريزول الأخضر	3.8 – 5.4	أصفر	أزرق
الميثيل الأحمر	4.2 – 6.3	أحمر	أصفر
البروموثايمول الأزرق	6.0 – 7.6	أصفر	أزرق
الفينولفثالين	8.2 – 10.0	عديم اللون	وردي/ بنفسجي
الأليزارين الأصفر	10.1 – 13.0	أصفر	برتقالي/أحمر

الجدول ١-٧ بعض الكواشف الكيميائية.

مصطلحات علمية

كاشف حمض-قاعدة Acid-base indicator: حمض ضعيف أو قاعدة ضعيفة يتغير لونهما عبر مدًى محدد من قيم pH.

نقطة-التكافؤ Equivalence point: هي نقطة المعايرة التي يكون عندها عدد أيونات OH^- المضافة كافيًا لمعادلة أيونات H^+ وتسمى بنقطة التعادل في حالة معايرة الأحماض القوية مع القواعد القوية.

نقطة-النهاية End point: النقطة التي تتحقق عند حدوث تغير مفاجئ في قيمة pH على منحنى المعايرة ويتغير عندها لون الكاشف.

مهمّ

- لن يُطلب منك حفظ مدى قيم pH للكواشف وإنما سوف يتم تزويدك بها إذا لزم الأمر.
- يعتمد اختيار أي كاشف لمعايرة معيّنة على حقيقة أن مدى pH لتغير لون الكاشف يجب أن يقع على جزء الانحدار الحاد لمنحنى المعايرة.

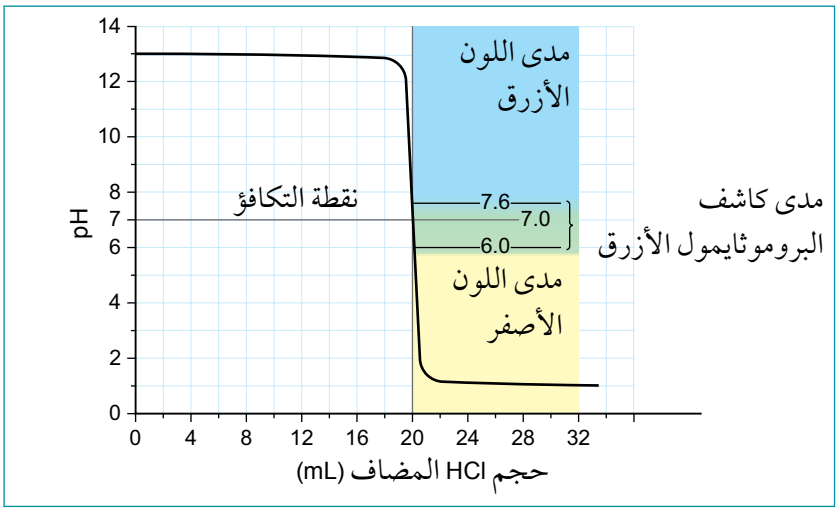
معايرة قاعدة قوية مع حمض قوي

يوضح الشكل (١-٥) كيف تتغير قيم pH عند معايرة محلول هيدروكسيد الصوديوم (قاعدة قوية) تركيزه 0.1 mol/L بمحلول حمض الهيدروكلوريك (حمض قوي) تركيزه 0.1 mol/L في وجود كاشف البروموثايمول الأزرق.

ويظهر الشكل ما يلي:

- انحدارًا حادًا للمنحنى الموجود في التمثيل البياني بين pH = 12 و pH = 2 ففي هذه المنطقة تؤدي إضافات ضئيلة من أيونات H^+ إلى تغيّر سريع في pH.
- تقع نقطة التكافؤ عند pH = 7.0. وهي النقطة التي يتساوى عندها عدد مولات (H^+) مع عدد مولات (OH^-) وتمثل أيضًا نقطة-نهاية المعايرة.

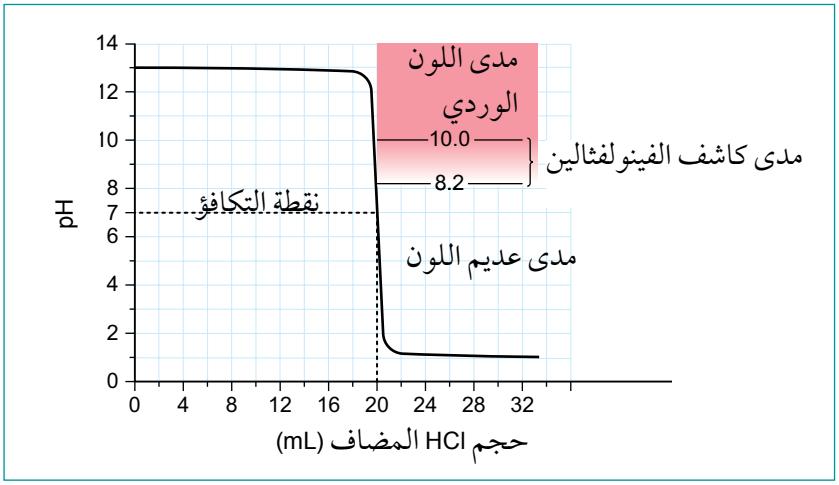
- يتغير لون كاشف البروموثايمول الأزرق من الأزرق إلى الأصفر عبر مدى قيم pH بين 7.6 و 6.0 حيث يكون الميل شديد الانحدار.



الشكل ١-٥ معايرة قاعدة قوية مع حمض قوي في وجود كاشف البروموثايمول الأزرق.

وبسبب وجود تغيّر حاد في قيم pH عبر منطقة تتراوح قيم pH فيها من 2 إلى 12، يمكننا استخدام كواشف أخرى تتغير ألوانها ضمن هذه المنطقة. فعلى سبيل المثال: يتغير لون كاشف الفينولفثالين عبر مدى قيم pH من 8.2 إلى 10.0 (الشكل ١-٦).

وبما أن التغيّر الحاد يتمّ عبر مدى واسع من قيم pH، فإنّه يوجد الكثير من الكواشف التي يمكن استخدامها لتحديد نقطة-نهاية التفاعل بين حمض قوي وقاعدة قوية.



الشكل ١-٦ معايرة قاعدة قوية مع حمض قوي في وجود كاشف الفينولفثالين.

سؤال

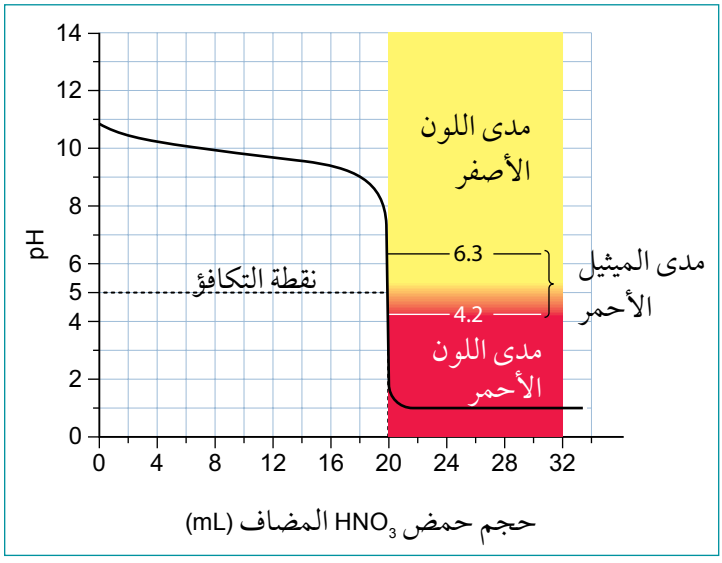
(١٦) استخدم الجدول (١-٤) لتحديد الكواشف التي يمكن استخدامها لمعايرة قاعدة قوية مع حمض قوي.

معايرة قاعدة ضعيفة مع حمض قوي

يوضح الشكل (١-٧) منحنى قيم pH عند معايرة محلول الأمونيا (قاعدة ضعيفة) تركيزه 0.1 mol/L مع حمض النيتريك (حمض قوي) تركيزه 0.1 mol/L. ويظهر الشكل ما يلي:

- انحدارًا حادًا للمنحنى الموجود في التمثيل البياني بين pH = 8.0 و pH = 1.7.
- تقع نقطة منتصف الميل لمنحنى الانحدار الحاد عند pH = 5 تقريبًا.

وبسبب وجود تغير حاد في قيم pH عبر منطقة تتراوح قيم pH فيها من 1.7 إلى 8، يمكن استخدام كاشف الميثيل الأحمر في عملية المعايرة هذه؛ وذلك لأن هذا الكاشف يتغير لونه بين pH = 4.2 و pH = 6.3، وهي قيم تتوافق مع المنطقة التي يقع فيها التغيّر الحاد لـ pH. أمّا كاشف الفينولفثالين فلن يكون مناسبًا للاستخدام في هذه المعايرة، لأن لونه يتغير في المناطق القاعدية (pH من 8.2 إلى 10.0)، والتي لا تتوافق مع التغيّر الحاد لـ pH.



الشكل ١-٧ معايرة قاعدة ضعيفة مع حمض قوي.

معايرة قاعدة قوية مع حمض ضعيف

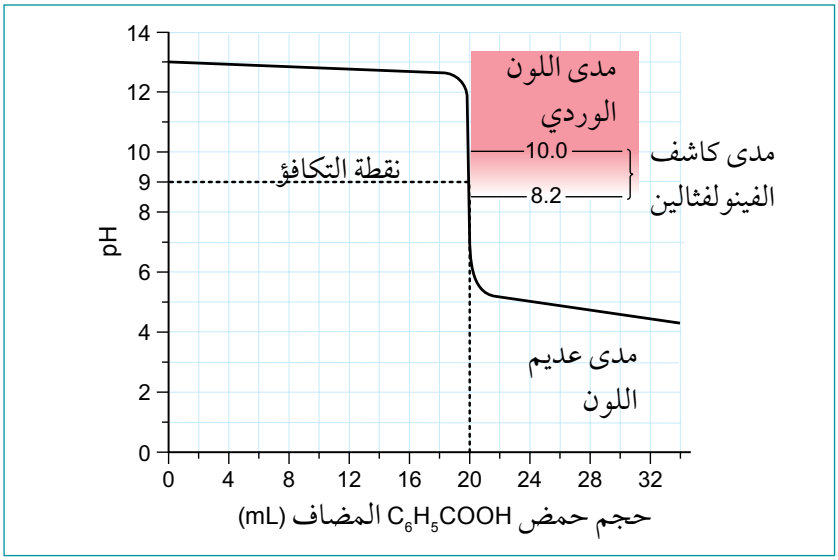
يوضح الشكل (١-٨) كيف تتغير قيمة pH عند معايرة محلول هيدروكسيد الصوديوم (قاعدة قوية) تركيزه 0.1 mol/L مع حمض البنزويك (حمض ضعيف) تركيزه 0.1 mol/L.

ويظهر الشكل ما يلي:

- انحدارًا حادًا للمنحنى الموجود في التمثيل البياني بين pH = 12.0 و pH = 6.0.
- تقع نقطة-منتصف الميل لمنحنى الانحدار الحاد عند pH = 9.0 تقريبًا.

وبسبب وجود تغيّر حاد في قيم pH عبر منطقة تتراوح قيم pH فيها من 6.0 إلى 12.0، يمكن استخدام كاشف الفينولفثالين في هذه المعايرة؛ وذلك لأن هذا الكاشف يتغير لونه بين pH = 8.2 و pH = 10.0، وهي قيم تتوافق مع المنطقة التي يقع فيها التغيّر الحاد لـ pH.

أمّا كاشف الميثيل البرتقالي فلن يكون مناسبًا للاستخدام في هذه المعايرة؛ لأن لونه يتغير في المناطق الحمضية، والتي لا تتوافق مع هذا التغيّر الحاد لـ pH.



الشكل ١-٨ معايرة قاعدة قوية مع حمض ضعيف.

مهمّ

منحنى pH للمعايرة:

تمثيل بياني في شكل منحنى لتغيّر pH مقابل حجم الحمض المضاف إلى قاعدة أو مقابل حجم القاعدة المضافة إلى حمض. حيث يتغيّر شكل المنحنى باختلاف قوة كل من الحمض والقاعدة.

أسئلة

(١٧) **أ.** اقترح كاشفًا مناسبًا لإيجاد نقطة النهاية للتفاعل الذي يحدث بين كل ممّا يلي:

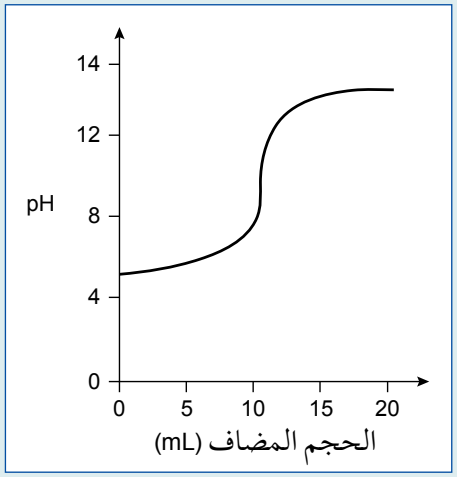
١. حمض النيتريك تركيزه 0.05 mol/L، ومحلول الأمونيا المائي تركيزه 0.05 mol/L.

٢. محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 2.00 mol/L، وحمض الكبريتيك تركيزه 1.00 mol/L.

٣. محلول هيدروكسيد البوتاسيوم المائي تركيزه 0.00500 mol/L، وحمض البيوتانويك تركيزه 0.00500 mol/L.

ب. اقترح سبب عدم اعتبار الفينولفثالين كاشفًا مناسبًا للاستخدام، لإيجاد نقطة-النهاية عند إجراء عملية معايرة حمض الهيدروكلوريك تركيزه 0.0100 mol/L مع محلول اليوريا (قاعدة ضعيفة) تركيزه 0.0100 mol/L.

(١٨) في الشكل المقابل تمثيل بياني يوضح التغيّر في pH عندما يتفاعل حمض مع قاعدة حيث يُضاف أحدهما إلى الآخر في شكل بطيء. يمتلك كل من الحمض والقاعدة تركيزًا يساوي 0.1 mol/L.



أي من العبارات الآتية صحيحة لنوع المعايرة في الشكل؟

أ. إضافة حمض قوي إلى قاعدة ضعيفة.

ب. إضافة حمض ضعيف إلى قاعدة قوية.

ج. إضافة قاعدة قوية إلى حمض ضعيف.

د. إضافة قاعدة ضعيفة إلى حمض قوي.

١-٦ الاتزان والذوبانية

إن معظم المركبات الأيونية تذوب في الماء، إلا أن بعضها لا يذوب أو يذوب بشكل محدود جدًا. وحتى المركبات الأيونية التي تعد غير قابلة للذوبان هي في الحقيقة تذوب في الماء، ولكن بنسبة ضئيلة. ويشار إلى الذوبانية بشكل عام على أنها عدد الجرامات أو عدد المولات اللازمة من مركب ما لإشباع 100 g (100 mL) من الماء عند درجة حرارة معيّنة. ويقال عندئذ إن المحلول أصبح مشبعًا، عندما لا يمكن إذابة أية كمية إضافية من المذاب فيه. عند إضافة أية كمية من المادة الذائبة إلى المحلول المشبع تترسب فيه وتنشأ حالة اتزان ديناميكي بين المادة الصلبة الذائبة في المحلول والمادة المترسبة، وبالتالي يكون معدل سرعة ذوبان المادة الذائبة مساويًا لمعدل سرعة ترسيبها.

واستنادًا إلى ذلك تم تقسيم الأملاح وفقًا لذوبانها إلى:

- أملاح قابلة للذوبان مثل كلوريد الصوديوم
- أملاح شحيحة الذوبان في الماء مثل كلوريد الرصاص (II)

ثابت حاصل الذوبانية

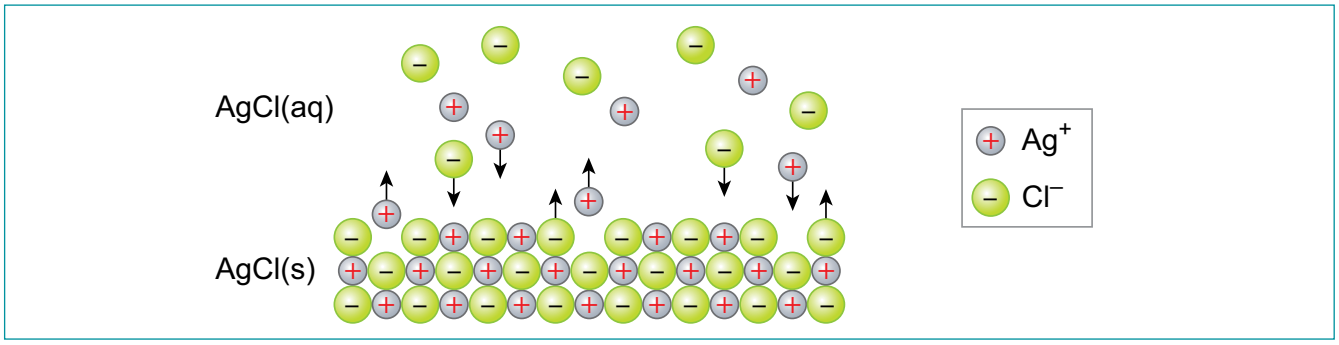
تتميز الأملاح شحيحة الذوبان في الماء بأن كمية ضئيلة جدًا منها تذوب في الماء والباقي يترسب، على سبيل المثال محلول كلوريد الفضة الموضح في الشكل (١-٩).

وينشأ عن ذلك الاتزان الموضح في المعادلة الآتية :

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

وتكون علاقة ثابت الاتزان المرتبطة بهذه المعادلة:

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



الشكل ١-٩ ينشأ اتزان بين كلوريد الفضة الصلب ومحلوله المشبع.

مصطلحات علمية

ثابت حاصل الذوبانية

K_{sp} Solubility product: حاصل ضرب تراكيز الأيونات الموجودة في المحلول المشبع لملح شحيح الذوبان عند درجة حرارة معينة، مرفوعة لأس معاملاتها في المعادلة الكيميائية الموزونة.

وحيث إن تركيز المادة الصلبة يكون ثابتًا، يمكن استبدال ثابت الاتزان K_c بثابت آخر يسمى **ثابت حاصل الذوبانية** **K_{sp} Solubility product**، ويعبر عنه على النحو الآتي:

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

ويستخدم ثابت حاصل الذوبانية للأملاح شحيحة الذوبان فقط.

فبالنسبة إلى المركب Fe_2S_3، على سبيل المثال، (الذي يحتوي على أيونات Fe^{3+} وأيونات S^{2-})، تكتب معادلة الاتزان له على النحو الآتي:

$$Fe_2S_3(s) \rightleftharpoons 2Fe^{3+}(aq) + 3S^{2-}(aq)$$

وتكون علاقة ثابت حاصل الذوبانية له:

$$K_{sp} = [Fe^{3+}]^2 [S^{2-}]^3$$

أما وحدات قياس ثابت حاصل الذوبانية فترتبط بعدد مولات كل نوع من الأيونات الموجودة في المحلول، ويمكن حساب وحدات القياس هذه بالطريقة نفسها التي استخدمت لقياس وحدات القياس من معادلات ثابت الاتزان العامة، ولكن من دون القيام بأية عملية شطب. فعلى سبيل المثال، بالنسبة إلى المعادلة الآتية:

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

$$K_{sp} = [Mg^{2+}] [OH^-]^2$$

$$= (mol/L) (mol/L)^2$$

$$= mol^3/L^3 \text{ أو } (mol/L)^3$$

وتعد فكرة ثابت حاصل الذوبانية مفيدة في حالة الأملاح شحيحة الذوبان. فكلما كانت قيمة K_{sp} أصغر كانت ذوبانية الملح أقل. يوضح الجدول (١-٨) قيم K_{sp} لبعض المركبات؛ تُعطى هذه القيم عادة عند درجة الحرارة 298 K.

المركب X_aY_b	$K_{sp}/(mol/L)^{a+b}$
AgCl	1.8×10^{-10}
$Al(OH)_3$	3.0×10^{-34}
$BaCO_3$	2.6×10^{-9}
$BaSO_4$	1.0×10^{-10}
$CaCO_3$	5.0×10^{-9}
CoS	3.0×10^{-26}
CuS	8.0×10^{-37}
$Fe(OH)_2$	4.8×10^{-17}
Fe_2S_3	1.0×10^{-88}
HgI_2	2.9×10^{-29}
$Mn(OH)_2$	2.0×10^{-13}
$PbCl_2$	1.6×10^{-5}
$Zn(OH)_2$	3.0×10^{-17}
ZnS	1.6×10^{-25}

الجدول ١-٨ قيم ثابت حاصل الذوبانية K_{sp} عند درجة الحرارة 298 K لبعض المركبات.

مهمّ

- عند حساب ثابت حاصل الذوبانية، تأكد من أنك تأخذ في الحسبان عدد كل نوع من الأيونات الموجودة في المحلول، على سبيل المثال، في محلول من $(PbCl_2)$ تركيزه 1.6×10^{-2} mol/L، فإن تركيز أيونات Cl^- يساوي 3.2×10^{-2} mol/L.

سؤال

(١٩) أ. اكتب علاقة ثابت حاصل الذوبانية K_{sp} لاتزان كل من المركبات الآتية:

١. $Fe(OH)_2$

٢. Cu_2S

٣. $Al(OH)_3$

ب. استنتج وحدة قياس ثابت حاصل الذوبانية K_{sp} لكل مركب من المركبات الواردة في الجزئية أ.

حسابات ثابت حاصل الذوبانية

قد يُطلب إليك حساب ثابت حاصل الذوبانية لمركب ما عن طريق قيمة ذوبانيته، أو حساب الذوبانية لمركب ما عن طريق قيمة ثابت حاصل ذوبانيته. يرد فيما يلي مثال على كل من هذين النوعين من الحسابات.

أمثلة

٨. يمتلك محلول مشبع من فلوريد الماغنيسيوم (MgF_2)، ذوبانية تساوي 1.22×10^{-3} mol/L. احسب ثابت حاصل الذوبانية K_{sp} لفلوريد الماغنيسيوم.

الحلّ:

الخطوة ١: اكتب معادلة الاتزان ثم استخدم الذوبانية لحساب تركيز كل أيون في المحلول.

$$MgF_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$$

الذوبانية (mol/L) 1.22×10^{-3} $2 \times 1.22 \times 10^{-3}$ 2.44×10^{-3}

الخطوة ٢: اكتب علاقة ثابت حاصل الذوبانية (K_{sp}).

$$K_{sp} = [Mg^{2+}][F^-]^2$$

الخطوة ٣: عوض بالقيم في العلاقة ثم استنتج وحدة K_{sp}

$$K_{sp} = (1.22 \times 10^{-3}\ (mol/L)) \times (2.44 \times 10^{-3}\ (mol/L)^2$$

$$K_{sp} = 7.26 \times 10^{-9}\ (mol/L)^3 = 7.26 \times 10^{-9}\ mol^3/L^3$$

٩. احسب ذوبانية كبريتيد النحاس (II) بوحدة mol/L.

(K_{sp} (CuS) = 8.0×10^{-37} mol^2/L^2)

الحلّ:

الخطوة ١: اكتب معادلة الاتزان ثم استخدم قيمة ثابت حاصل الذوبانية K_{sp} لحساب ذوبانية الملح.

$$CuS(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$$

الذوبانية (mol/L) s s s

الخطوة ٢: اكتب علاقة ثابت حاصل الذوبانية (K_{sp}):

$$K_{sp} = [Cu^{2+}]\ [S^{2-}]$$

الخطوة ٣: عوّض عن قيمة K_{sp}. ثم احسب التركيز.

$$K_{sp} = (s)\ (s)$$

$$(8.0 \times 10^{-37}) = (s)^2$$

$$s = \sqrt{8.0 \times 10^{-37}} = 8.9 \times 10^{-19}$$

ذوبانية الملح تساوي 8.9×10^{-19} mol/L.

سؤال

(٢٠) أ. احسب ثابت حاصل الذوبانية K_{sp} للمركبين الآتيين:

١. كبريتيد الكادميوم (CdS).
(ذوبانيته = 1.46×10^{-11} mol/L)

٢. فلوريد الكالسيوم (CaF_2) في 1 L من محلوله المشبع الذي يحتوي على 0.0168 g من CaF_2.
(A_r: Ca = 40.1 ,F = 19)

ب. احسب ذوبانية كبريتيد الخارصين (ZnS) بوحدة mol/L.
علمًا بأن K_{sp} (ZnS) = 1.6×10^{-25} mol^2/L^2

ج. احسب ذوبانية كربونات الفضة Ag_2CO_3 بوحدة mol/L.
علمًا بأن K_{sp} (Ag_2CO_3) = 6.3×10^{-12} mol^3/L^3

التنبؤ بالترسيب

يستخدم ثابت حاصل الذوبانية K_{sp} للتنبؤ بإمكانية حدوث ترسيب عند خلط محلولين لملحين مختلفين، وذلك من خلال مقارنة الحاصل الأيوني Q_{sp} (حاصل ضرب تراكيز الأيونات الناتجة في المحلول) بقيمة K_{sp} للملح شحيح الذوبان كما في الجدول (١-٩).

العلاقة	نوع محلول الملح المتكون	إمكانية حدوث ترسيب
$Q_{sp} > K_{sp}$	فوق المشبع	يحدث ترسيب
$Q_{sp} < K_{sp}$	غير مشبع	لا يحدث ترسيب
$Q_{sp} = K_{sp}$	مشبع	لا يحدث ترسيب

الجدول ١-٩

فمثلًا هل سيتم الحصول على راسب عند خلط محلول من كلوريد الباريوم ($BaCl_2$) مع محلول مخفف جدًا من كربونات الصوديوم (Na_2CO_3)؟

كلا المركبين، كلوريد الباريوم وكربونات الصوديوم، يذوبان في الماء، بينما يعد ملح كربونات الباريوم الناتج من خلط هذين المركبين شحيح الذوبان. لهذا ينبغي أن نأخذ في الاعتبار اتزان الذوبان في الماء للملح الذي لا يذوب وفق المعادلة الآتية:

$$BaCO_3(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

حيث إن ثابت حاصل الذوبانية للمركب $BaCO_3$ يساوي:

$$K_{sp} = [Ba^{2+}]\,[CO_3^{2-}] = 2.6 \times 10^{-9}\ mol^2/L^2$$

وبما أن $Q_{sp} = [Ba^{2+}]\,[CO_3^{2-}]$

فإذا كانت قيمة Q_{sp} أكبر من $2.6 \times 10^{-9}\ mol^2/L^2$، فسوف يحدث ترسيب للملح، أما إذا كانت قيمة Q_{sp} أصغر من $2.6 \times 10^{-9}\ mol^2/L^2$ فلن يحدث ترسيب.

مثال

١٠. هل سيتكون راسب من $BaCO_3$ عند خلط حجمين متساويين من محلول من (Na_2CO_3) تركيزه 1.00×10^{-4} mol/L، ومحلول من $(BaCl_2)$ تركيزه 5.00×10^{-5} mol/L مستعينًا بقيم الجدول ١-٨؟

الحلّ:

بما أن حجم المخلوط الناتج قد تضاعف، فإن تراكيز الأيونات ذات الصلة تقل للنصف لتصبح على النحو الآتي:

$$[CO_3^{2-}] = 5.00 \times 10^{-5}\ mol/L$$

$$[Ba^{2+}] = 2.50 \times 10^{-5}\ mol/L$$

$$Q_{sp} = [Ba^{2+}]\,[CO_3^{2-}] = (2.50 \times 10^{-5}) \times (5.00 \times 10^{-5})$$

$$= 1.25 \times 10^{-9}\ mol^2/L^2$$

هذه القيمة أقل من ثابت حاصل الذوبانية لكربونات الباريوم ($BaCO_3$)، لهذا لن يتكوّن راسب من كربونات الباريوم.

مهمّ

تذكّر أن ثابت حاصل الذوبانية مرتبط فقط بالأملاح شحيحة الذوبان. ولا يمكن استخدام هذا المفهوم للأملاح تامة الذوبان، مثل كلوريد الصوديوم. وتذكّر أن الأملاح تامة الذوبان تتضمن أملاح عناصر المجموعة (I)، وأملاح النترات (NO_3^-) والأمونيوم (NH_4^+) جميعها، والكثير من الكبريتات. كما أن الهاليدات تذوب بشكل عام باستثناء هاليدات الرصاص (II)وهاليدات الفضة.

تأثير الأيون المشترك على ذوبانية الأملاح

الأيون المشترك Common ion هو أيون يدخل في تركيب مادتين مختلفتين (حمض ضعيف وأحد أملاحه، أو قاعدة ضعيفة وأحد أملاحها، أو ملح تام الذوبان وملح شحيح الذوبان)، وينتج من تأينهما .



الصورة ١-٥ تتكوّن قشرة صدفة النوتيلوس بشكل أساسي من كربونات الكالسيوم، عندما تكون تراكيز أيونات الكالسيوم وأيونات الكربونات في مياه البحر مرتفعة بما يكفي لترسيب كربونات الكالسيوم.

فإذا تمّت إضافة كلوريد الصوديوم إلى محلول يحتوي على كلوريد الرصاص (II) شحيح الذوبان، يكون أيون الكلوريد (Cl^-) هو الأيون المشترك.

ويعمل الأيون المشترك على تقليل ذوبانية الملح شحيح الذوبان ويعرف ذلك **بتأثير الأيون المشترك Common ion effect**، الذي يؤدي في الغالب إلى حدوث ترسيب (الصورة ١-٥).

مصطلحات علمية

الأيون المشترك Common ion: هو أيون يدخل في تركيب مادتين مختلفتين (حمض ضعيف مع أحد أملاحه، أو قاعدة ضعيفة مع أحد أملاحها، أو ملح تام الذوبان وملح شحيح الذوبان)، وينتج من تأينهما .

تأثير الأيون المشترك Common ion effect: هو التقليل من ذوبانية ملح ذائب عن طريق إضافة مركب يمتلك أيونًا مشتركًا مع الملح الذائب.

وكمثال على تأثير الأيون المشترك، يمكن ملاحظة ما يحدث عند إضافة محلول من كلوريد الصوديوم إلى محلول مشبع من كلوريد الفضة، فيترسب كلوريد الفضة. لماذا يحدث هذا؟

في محلول مشبع من كلوريد الفضة في الماء، يكون لدينا معادلة الاتزان الآتية:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

عند إضافة محلول من كلوريد الصوديوم

$$NaCl(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

نلاحظ ما يلي:

- يكون أيون الكلوريد مشتركًا بين المركبين كلوريد الصوديوم وكلوريد الفضة.
- تؤدي إضافة أيونات الكلوريد إلى انزياح موضع الاتزان نحو اليسار وفق مبدأ لوشاتيلييه، فيترسب كلوريد الفضة.

لقد أدّت إضافة الأيون المشترك (Cl^-)، إلى تقليل ذوبانية كلوريد الفضة؛ فقد تم تجاوز قيمة ثابت حاصل ذوبانيته؛ فعندما أصبحت قيمة $[Ag^+][Cl^-]$ أكبر من قيمة K_{sp} لكلوريد الفضة، تكوّن راسب.

وهكذا، فإن ذوبانية مركب أيوني موجود في محلول مائي يحتوي على أيون مشترك تكون أقل من ذوبانيته في الماء.

فعلى سبيل المثال، تكون ذوبانية مركب كبريتات الباريوم ($BaSO_4$)، في الماء 1.0×10^{-5} mol/L، في حين تكون ذوبانيته في محلول من حمض الكبريتيك (H_2SO_4)، تركيزه 0.100 mol/L تساوي 1.0×10^{-9} mol/L .

ويمكن شرح انخفاض الذوبانية في حمض الكبريتيك بالإشارة إلى قيمة ثابت حاصل الذوبانية لكبريتات الباريوم:

$$K_{sp} = [Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-10}\ mol^2/L^2$$

فإذا تجاهلنا كمية أيون الكبريتات ($SO_4^{2-}(aq)$)، من كبريتات الباريوم، عندها سيكون $[SO_4^{2-}]$ يساوي 0.1 mol/L (ناتجة من حمض الكبريتيك). وهذا ما سيعطينا:

$$1.0 \times 10^{-10} = [Ba^{2+}] \times [0.1]$$

$$[Ba^{2+}] = 1.0 \times 10^{-9}\ mol/L$$

مثال

١١. يعد فلوريد الكالسيوم (CaF_2)، من الأملاح شحيحة الذوبان في الماء عند درجة حرارة 298 K. إذا علمت أن قيمة ثابت حاصل الذوبانية K_{sp} له تساوي $4.5 \times 10^{-11}\ mol^3/L^3$.

أ. احسب ذوبانية الملح بوحدة mol/L في الماء عند درجة الحرارة نفسها.

ب. احسب ذوبانية الملح في محلول فلوريد الصوديوم (NaF)، تركيزه 0.025 mol/L .

ج. ماذا تستنتج من حساب الذوبانية في الجزئيتين (أ) و (ب)؟

الحلّ:

أ. **الخطوة ١:** اكتب معادلة الاتزان ثم استخدم قيمة ثابت حاصل الذوبانية K_{sp} لحساب ذوبانية الملح.

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$$

الذوبانية (mol/L)			
	s	s	2 s

الخطوة ٢: اكتب علاقة ثابت حاصل الذوبانية (K_{sp}).

$$K_{sp} = [Ca^{2+}]\,[F^-]^2$$

الخطوة ٣: عوّض في العلاقة عن قيمة K_{sp} ثم احسب التركيز

$$K_{sp} = (s)\,(2s)^2$$

$$4.5 \times 10^{-11} = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{4.5 \times 10^{-11}}{4}} = 2.2 \times 10^{-4}$$

ذوبانية الملح في الماء تساوي $2.2 \times 10^{-4}\ mol/L$.

ب. **الخطوة ١:** اكتب معادلة الاتزان ثم استخدم قيمة ثابت حاصل الذوبانية K_{sp} لحساب ذوبانية الملح.

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$$

الذوبانية (mol/L)			
	s	s	2 s

الخطوة ٢: اكتب معادلة ذوبان ملح فلوريد الصوديوم (NaF)

$$NaF(s) \longrightarrow Na^+(aq) + F^-(aq)$$

0.025	0.025	0.025

إن وجود الأيون المشترك (F^-)، يعمل على إزاحة موضع الاتزان في الاتجاه العكسي لمعادلة اتزان الملح الشحيح، وبالتالي تقل ذوبانية هذا الملح. وحيث إن فلوريد الصوديوم يذوب بشكل تام، فإن تركيز أيون الفلوريد (F^-) في المحلول يساوي 0.025 mol/L حيث يتم تجاهل كمية أيون الفلوريد من CaF_2.

الخطوة ٣: اكتب علاقة ثابت حاصل الذوبانية K_{sp}.

$$K_{sp} = [Ca^{2+}]\,[F^-]^2$$

الخطوة ٤: عوّض قيمة K_{sp}. ثم احسب التركيز.

$$4.5 \times 10^{-11} = s\,(0.025)^2$$

$$s = 7.20 \times 10^{-8}$$

ذوبانية الملح في وجود أيون الفلوريد المشترك تساوي $7.20 \times 10^{-8}\ mol/L$.

ج. نستنتج أن ذوبانية ملح فلوريد الكالسيوم قد انخفضت نتيجة وجود الأيون المشترك (F^-) ما يعني زيادة الترسيب.

أسئلة

(٢١) أ. يعد كلوريد الثاليوم (I) (TlCl)، ملحًا شحيح الذوبان في الماء، وعند إضافة حمض الهيدروكلويك إلى محلول مشبع من كلوريد الثاليوم (I)، يتكوّن راسب. اشرح سبب تكوّن هذا الراسب.

ب. يعد مركب كبريتات الكالسيوم ($CaSO_4$) ملحًا شحيح الذوبان في الماء يمكن تحضيره عن طريق خلط محلولين يحتويان على أيونات الكالسيوم والكبريتات. إذا تم خلط حجم V من محلول مائي من كلوريد الكالسيوم ($CaCl_2$)، تركيزه 0.00100 mol/L مع حجم مساوٍ له من محلول مائي من كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4)، تركيزه 0.00100 mol/L.

١. احسب تركيز كل من أيونات الكالسيوم وأيونات الكبريتات بعد خلط الحجمين المتساويين من هذين المحلولين.

٢. هل سيتكوّن راسب من كبريتات الكالسيوم؟ إذا علمت أن $K_{sp}(CaSO_4) = 2.0 \times 10^{-5}\ mol^2/L^2$

(٢٢) أي من القيم أدناه هي القيمة العددية الصحيحة لثابت حاصل الذوبانية لكبريتيد البيزموث Bi_2S_3؟ علمًا أن ذوبانية Bi_2S_3 تساوي $3.6 \times 10^{-8}\ mol/L$.

أ. 6.53×10^{-36}

ب. 1.30×10^{-39}

ج. 7.77×10^{-15}

د. 4.35×10^{-36}

١-٧ المحاليل المنظّمة

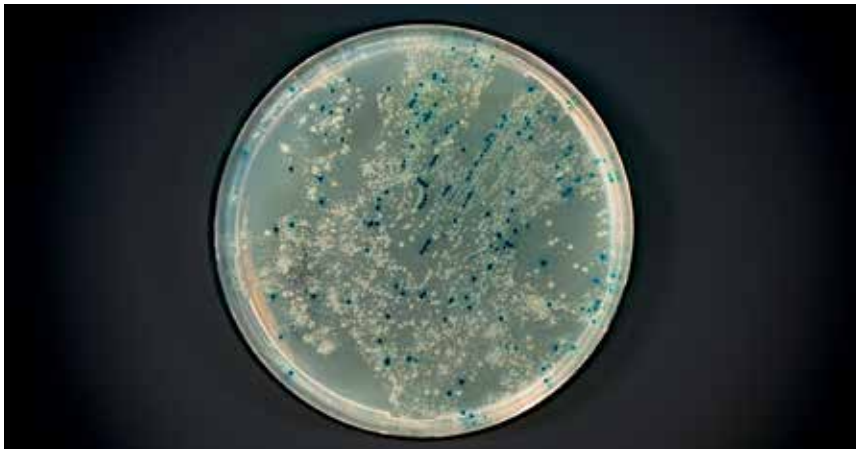
المحلول المنظّم Buffer solution هو محلول يقاوم التغيّر المفاجئ في قيم الرقم الهيدروجيني pH الذي تسببه إضافة كميات قليلة من حمض قوي أو قاعدة قوية. ويُستخدم المحلول المنظّم للحفاظ على قيمة pH ثابتة تقريبًا (الصورة ١-٦).

يتكوّن المحلول المنظم إما من حمض ضعيف وأحد أملاحه (قاعدته المرافقة) ويسمّى محلولًا منظمًا حمضيًّا، أو من قاعدة ضعيفة وأحد أملاحها (حمضها المرافق) ويسمّى محلولًا منظمًا قاعديًّا، الأمر الذي يحد من أي تغير في قيمة pH إذا ما أُضيف إلى المحلول كمية قليلة جدًّا من حمض قوي أو قاعدة قوية.

مصطلحات علمية

المحلول المنظّم Buffer solution:
هو محلول يقاوم التغير المفاجئ في قيمة الرقم الهيدروجيني pH عند إضافة كمّيات قليلة من حمض قوي أو قاعدة قوية.

وأحد أنواع هذه المحاليل المنظمة هو محلول يتكوّن من مخلوط من حمض ضعيف وأحد أملاحه. فعلى سبيل المثال، مخلوط مائي من حمض الإيثانويك (CH_3COOH) وإيثانوات الصوديوم (CH_3COONa)، يعمل كمحلول منظم بين قيم pH من 4 إلى 7.



الصورة ١-٦ باستخدام محلول منظم، تُحفظ قيمة pH ثابتة في طبق الآجار المستخدم لنمو البكتيريا، حيث يُضاف المحلول المنظم إلى هلام الآجار المستخدم لتحضير الطبق.

بما أن حمض الإيثانويك حمض ضعيف، لذا يبقى غالبًا في شكله غير المتأيّن (CH_3COOH) ويعطي فقط تركيزًا قليلًا من أيونات الإيثانوات في المحلول، كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$\underset{\text{حمض الإيثانويك}}{CH_3COOH(aq)} \rightleftharpoons \underset{\text{أيون الإيثانوات}}{H^+(aq) + CH_3COO^-(aq)}$$

أما إيثانوات الصوديوم فتتفكك في المحلول بشكل تام على النحو الآتي:

$$\underset{\text{إيثانوات الصوديوم}}{CH_3COONa(aq)} \longrightarrow \underset{\text{أيون الإيثانوات}}{Na^+(aq) + CH_3COO^-(aq)}$$

يحتوي هذا المحلول المنظم على تراكيز مرتفعة نسبيًا من (CH_3COOH)، وأيونات (CH_3COO^-) الناتجة من تفكك ملح إيثانوات الصوديوم والذي يُعدّ أيونًا مشتركًا. ما يعني وجود كميات وافرة من الحمض (CH_3COOH) وقاعدته المرافقة (CH_3COO^-). وتعتمد قيمة pH للمحلول المنظم على نسبة تركيز الحمض إلى تركيز قاعدته المرافقة. فإذا لم تتغير هذه النسبة بشكل ملحوظ يكون التغير في قيمة pH قليلًا جدًّا.

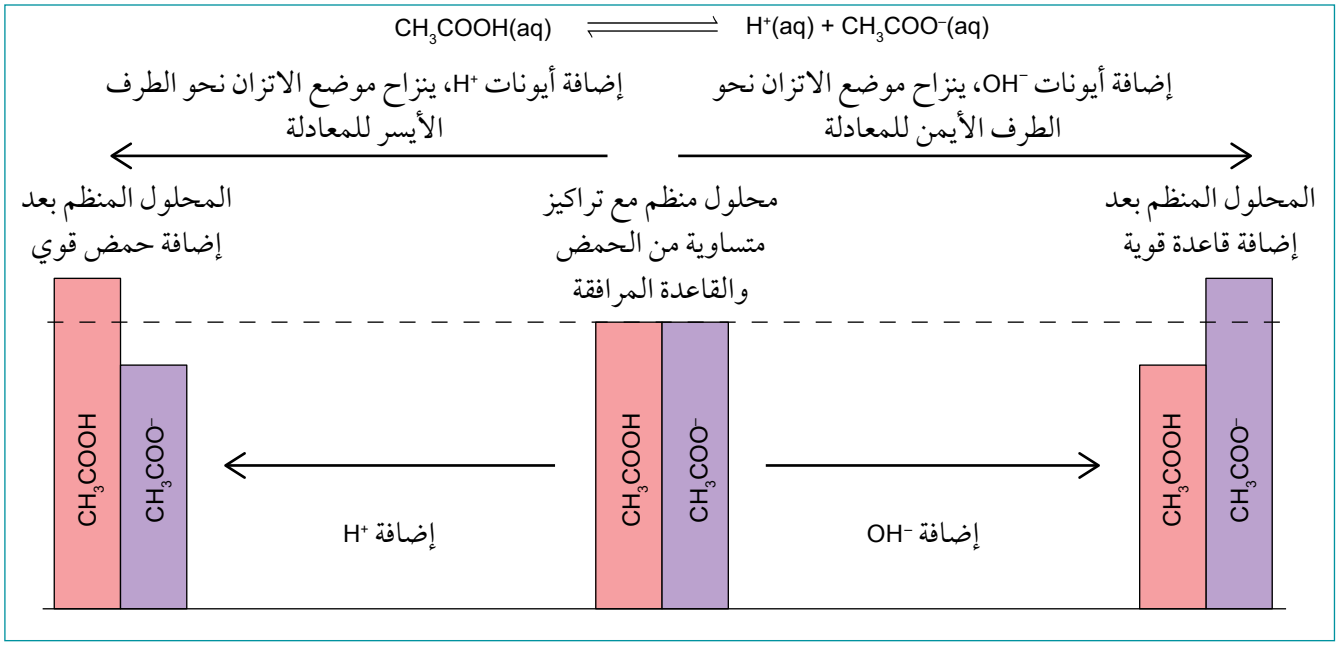
آلية عمل المحلول المنظم الشكل (١-١٠):

عند إضافة كمية قليلة من حمض قوي (أيونات H^+) إلى المحلول المنظم يحدث ما يلي:

- تؤدي إضافة أيونات H^+ إلى انزياح موضع الاتزان نحو اليسار وفق مبدأ لوشاتيلييه؛ لأن هذه الأيونات تندمج مع أيونات (CH_3COO^-) لتكوين المزيد من جزيئات (CH_3COOH) إلى أن تتم استعادة حالة الاتزان مرة أخرى.
- وجود كمية وافرة من أيونات (CH_3COO^-) يضمن عدم تغير تركيزها في المحلول بشكل ملحوظ.
- وجود كمية وافرة من الحمض (CH_3COOH) يضمن عدم تغير تركيز جزيئاته في المحلول بشكل ملحوظ أيضًا. لهذا، لا تتغير قيمة pH بشكل ملحوظ.

عند إضافة كمية قليلة من قاعدة قوية (أيونات (OH^-)) إلى المحلول المنظّم يحدث ما يلي:

- ستتحد أيونات (OH^-) المضافة مع أيونات (H^+) لتكوين الماء.
- يؤدي هذا إلى انخفاض تركيز أيونات (H^+). فينزاح موضع الاتزان نحو اليمين وفق مبدأ لوشاتيلييه.
- لهذا، تتأين جزيئات (CH_3COOH) لتكوين المزيد من أيونات (H^+) وأيونات (CH_3COO^-) إلى أن تتم استعادة حالة الاتزان مرة أخرى.
- بما أن (CH_3COOH) هو حمض ضعيف فإن تأينه يكون ضعيفًا أيضًا. وجود كمية وافرة من الحمض (CH_3COOH) يضمن عدم تغير تركيز جزيئاته في المحلول بشكل ملحوظ.
- كما يضمن وجود كمية وافرة من أيونات (CH_3COO^-) عدم تغير تركيزها في المحلول بشكل ملحوظ. لهذا، لا تتغير قيمة pH بشكل ملحوظ.



الشكل ١-١٠ يوضح تأثير إضافة أيونات الهيدروجين أو أيونات الهيدروكسيد على قيمة pH لمحلول منظم من حمض الإيثانويك وأيونات الإيثانوات.

وكما هي الحال بالنسبة إلى الأوساط الحمضية، نجد أيضًا المحاليل المنظمة التي تقاوم التغيرات في قيمة pH في الأوساط القلوية، فهي تتكوّن عادة من مخلوط من قاعدة ضعيفة وحمضها المرافق. على سبيل المثال، مخلوط من قاعدة ضعيفة وحمضها المرافق. على سبيل المثال، مخلوط من محلول من الأمونيا وكلوريد الأمونيوم. فالأمونيا المائية قاعدة ضعيفة، لهذا، يكون تركيز أيونات الأمونيوم منخفضًا في محلول الأمونيا، وهذا موضح في المعادلة الآتية:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

أما كلوريد الأمونيوم فيتفكك بشكل تام في المحلول المائي، الأمر الذي يضمن وجود كمية وافرة من الحمض المرافق (NH_4^+)، وهذا موضح في المعادلة الآتية:

$$NH_4Cl(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

في المناطق غير الملوثة من الكرة الأرضية، تمتلك مياه الأمطار قيمة pH تساوي 5.7. وذلك لأن غاز ثاني أكسيد الكربون يذوب في مياه الأمطار لتكوين محلول مخفف من حمض الكربونيك الضعيف H_2CO_3. يسلك هذا الحمض، وقاعدته المرافقة HCO_3^- كمحلول منظم فيحدّ من التغيرات في قيم pH لمياه الأمطار عند وجود كميات ضئيلة من حمض قوي أو قاعدة قوية.

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

$$H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$

إذا انخفض الرقم الهيدروجيني لمياه الأمطار تتحد أيونات H^+ مع أيونات HCO_3^- وتتم إزالتها. وإذا ارتفع الرقم الهيدروجيني لمياه الأمطار بشكل كبير، تتفكك كمية أكبر من حمض الكربونيك.

أما في المناطق الملوثة بسبب انبعاثات أكاسيد النيتروجين والكبريت الحمضية، فتنخفض قيم pH لمياه الأمطار إلى نحو 4. وبالتالي لا يمكن لهذه المياه أن تسلك كمحلول منظم لأن تراكيز H_2CO_3 و HCO_3^- المكونة له لا تكون مرتفعة بشكل يمكّنها من التغلب على النسب المرتفعة من هذا التلوث الحمضي.

ولا يوجد أي محلول منظم يمكنه التعامل مع الإضافات الكبيرة من الأحماض القوية أو القواعد القوية. لذا فإن قيمة pH سوف تتغير بشكل كبير.

سؤال

(٢٣) مخلوط مكوّن من محلول الأمونيا (NH_3) تركيزه 0.500 mol/L وكلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) تركيزه 0.500 mol/L يسلك كمحلول منظم.

أ. اشرح كيف يحد هذا المحلول المنظم من التغيرات في قيم pH عند إضافة كمية قليلة من كل مما يأتي:

١. محلول مخفف من حمض الهيدروكلوريك

٢. محلول مخفف من هيدروكسيد الصوديوم

ب. لماذا لا يسلك محلول مخفف يحتوي فقط على الأمونيا المائية كمحلول منظم؟ اشرح إجابتك.

حساب قيمة الرقم الهيدروجيني pH لمحلول منظم

يمكن حساب قيمة pH لمحلول منظم حمضي إذا عرفنا ما يلي:

- قيمة K_a للحمض الضعيف.
- التراكيز عند الاتزان للحمض الضعيف وقاعدته المرافقة (الملح).

ولإجراء هذه الحسابات، نأخذ مثال محلول منظم مكوّن من حمض الميثانويك (HCOOH) وملح ميثانوات الصوديوم (HCOONa) ونستخدم المعادلة الآتية:

$$HCOOH \rightleftharpoons HCOO^- + H$$

حيث إن:

- أيونات $HCOO^-$ تنتج من ذوبان الملح في المحلول.
- $HCOO^-$ و HCOOH هما زوج مترافق.

ويمكن تسهيل التعامل مع الأرقام في الحسابات التي تتضمن محاليل منظمة باستخدام اللوغاريتمات. وبدلًا من استخدام العلاقة:

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

يمكننا استخدام العلاقة الآتية:

$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]}$$

مهمّ

تذكّر أن: $[H^+] = K_a \times \frac{[\text{الحمض}]}{[\text{الملح}]}$

$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[\text{الملح}]}{[\text{الحمض}]}$$

مثال

١٢. احسب قيمة pH لمحلول منظم يحتوي على حمض البروبانويك (C_2H_5COOH) تركيزه 0.600 mol/L، وبروبانوات الصوديوم (C_2H_5COONa) تركيزه 0.800 mol/L. علما بأن:

$$K_a\ (C_2H_5COOH) = 1.35 \times 10^{-5}\ mol/L$$

الحلّ:

الخطوة ١: اكتب علاقة ثابت الاتزان:

$$K_a = \frac{[H^+]\,[C_2H_5COO^-]}{[C_2H_5COOH]}$$

الخطوة ٢: أعد ترتيب علاقة ثابت الاتزان كما يلي:

$$[H^+] = \frac{K_a \times [C_2H_5COOH]}{[C_2H_5COO^-]}$$

لاحظ في هذه العلاقة، أن النسبة التي تحدد $[H^+]$، وبالتالي قيمة pH، هي نسبة تركيز الحمض إلى تركيز الملح (القاعدة المرافقة).

الخطوة ٣: عوّض القيم المعطاة:

$$[H^+] = 1.35 \times 10^{-5} \times \frac{0.600}{0.800}$$
$$= 1.01 \times 10^{-5}\ mol/L$$

الخطوة ٤: احسب قيمة pH:

$$pH = -\log_{10}[H^+]$$
$$= -\log_{10}(1.01 \times 10^{-5})$$
$$= 4.99$$

مثال

١٣. محلول منظم حجمه 0.200 L ورقمه الهيدروجيني يساوي 4.85. يتكوّن من حمض الإيثانويك (CH_3COOH) تركيزه 0.0500 mol/L ومحلول إيثانوات الصوديوم (CH_3COONa) تركيزه 0.0600 mol/L. كم تصبح قيمة pH للمحلول المنظم بعد إضافة 0.0040 mol من حمض الهيدروكلوريك (HCl)؟ علمًا بأن

$$K_a\ (CH_3COOH) = 1.74 \times 10^{-5}\ mol/L$$

الحلّ:

الخطوة ١: اكتب علاقة ثابت الاتزان:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H^+]}{[CH_3COOH]}$$

الخطوة ٢: احسب تركيز أيونات الهيدروجين $[H^+]$ في المحلول:

$$[H^+] = [HCl] = \frac{n}{V} = \frac{0.004}{0.2} = 0.02\ mol/L$$

الخطوة ٣: حدّد الاتجاه الذي ينزاح نحوه موضع الاتزان بعد إضافة الحمض.

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

عند إضافة الحمض، سوف ينزاح موضع الاتزان في الاتجاه العكسي وبالتالي سوف ينخفض تركيز القاعدة المرافقة (CH_3COO^-) بمقدار 0.02 mol/L، في حين يزداد تركيز جزيئات الحمض (CH_3COOH) بمقدار 0.02 mol/L.

$$[CH_3COO^-] = 0.06 - 0.02 = 0.04\ mol/L$$
$$[CH_3COOH] = 0.05 + 0.02 = 0.07\ mol/L$$

الخطوة ٤: احسب التركيز الجديد لأيونات الهيدروجين $[H^+]$ في المحلول:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H^+]}{[CH_3COOH]}$$
$$1.74 \times 10^{-5} = \frac{0.04 \times [H^+]}{0.07}$$
$$[H^+] = 3.04 \times 10^{-5}\ mol/L$$

الخطوة ٥: احسب قيمة pH:

$$pH = -\log_{10}[H^+]$$
$$pH = -\log_{10}(3.04 \times 10^{-5}) = 4.52$$

مهارات عمليّة ١-٢

تحضير محلول منظم

يتم تحضير المحاليل المنظمة الحمضية والقاعدية بالطريقة نفسها. فعلى سبيل المثال، في المحلول المنظم الحمضي تتم إضافة محلول حمض ضعيف إلى قاعدته المرافقة، وفي المحلول المنظم القاعدي تتم إضافة قاعدة ضعيفة إلى حمضها المرافق إلى أن تحصل على قيمة pH المطلوبة. وكلما ازداد تركيز الحمض وقاعدته المرافقة، ازدادت كفاءة المحلول المنظم في منع حدوث تغير ملحوظ في قيمة pH.

الطريقة

١. ضع 50 mL من حمض الإيثانويك (CH_3COOH) تركيزه 0.1 mol/L في كأس زجاجية صغيرة.

٢. أضف مقدار ملعقة واحدة من إيثانوات الصوديوم (CH_3COONa) إلى محلول الحمض، وحرّك المخلوط باستخدام ساق زجاجية إلى أن تذوب إيثانوات الصوديوم.

٣. أضف 3 قطرات من محلول الكاشف العام للحصول على لون محدد، ثم حدّد قيمة pH باستخدام شريط مؤشر اللون (عوضًا من ذلك، استخدم مقياس pH).

٤. ضع عنوانًا على الكأس الزجاجية "محلول منظم".

٥. في كأس زجاجية أخرى، أضف قطرة واحدة من حمض هيدروكلوريك تركيزه 1.0 mol/L، و50 mL من الماء المقطر.

٦. أضف 3 قطرات من محلول الكاشف العام، ثم خفف المحلول الناتج بشكل تدريجي بإضافة الماء المقطر إلى أن تحصل على قيمة pH مساوية لقيمة pH للمحلول المنظم. قد تحتاج إلى إضافة مزيد من محلول الكاشف العام للحصول على شدة اللون نفسها التي للمحلول المنظم.

٧. ضع عنوانًا للكأس الزجاجية الثانية محلول غير منظم.

٨. أضف قطرة واحدة من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1 mol/L إلى كل من الكأسين، ثم لاحظ ما يحدث. أضف المزيد من محلول هيدروكسيد الصوديوم، قطرة واحدة في كل مرة إلى كل من الكأسين. أي محلول هو الأفضل في مقاومة تغير قيمة pH؟

أسئلة

(٢٤) **أ.** احسب قيمة pH لكل من المحلولين المنظمين الآتيين:

١. مخلوط من حمض الميثانويك (HCOOH) تركيزه 0.500 mol/L، وميثانوات الصوديوم (HCOONa) تركيزه 0.100 mol/L.

$(K_a(HCOOH) = 1.6 \times 10^{-4}\ mol/L)$

٢. مخلوط من حمض البنزويك (C_6H_5COOH) تركيزه 0.0100 mol/L، وبنزوات الصوديوم (C_6H_5COONa) تركيزه 0.0400 mol/L.

$(K_a(C_6H_5COOH) = 6.3 \times 10^{-5}\ mol/L)$

ب. كم عدد مولات إيثانوات الصوديوم (CH_3COONa) التي يجب إضافتها إلى 1.00 L من حمض الإيثانويك (CH_3COOH) تركيزه 0.100 mol/L للحصول على محلول منظم قيمة pH له تساوي 4.90؟

$(K_a(CH_3COOH) = 1.74 \times 10^{-5}\ mol/L)$

(٢٥) ما قيمة pH لمحلول منظم تم تحضيره عن طريق خلط 100 mL من حمض الميثانويك (HCOOH) تركيزه 0.1 mol/L، مع 50 mL من ميثانوات الصوديوم (HCOONa) تركيزه 0.1 mol/L؟

$(K_a(HCOOH) = 1.6 \times 10^{-4}\ mol/L)$

أ. 4.1 **ب.** 3.8

ج. 4.5 **د.** 3.5

أهمية المحاليل المنظمة

تؤدي المحاليل المنظمة دورًا مهمًا في الكثير من العمليات الصناعية التي تتضمن الطلاء الكهربائي وصناعة الأصباغ ومعالجة الجلود. وتُستخدم أيضًا للتأكد من أن مقاييس pH تعطي القيم الصحيحة.

ويعتمد الكثير من الكائنات الحية على المحاليل المنظمة للحفاظ على قيمة pH ثابتة في الأعضاء المختلفة من أجسامها. ففي جسم الإنسان مثلًا تُحفظ قيمة pH في الدم بين القيمتين 7.35 و7.45 بوساطة عدد من المحاليل المنظمة المختلفة الموجودة في الدم، وهي:

- أيونات الكربونات الهيدروجينية (HCO_3^-)
- الهيموجلوبين وبروتينات البلازما
- أيونات الفوسفات ثنائية الهيدروجين ($H_2PO_4^-$)
- أيونات الفوسفات الهيدروجينية (الفوسفات أحادية الهيدروجين) (HPO_4^{2-})

وغالبًا ما يقوم الأطباء بفحص قيم pH في الدم، والتي تزودهم بمعلومات تساعدهم على تحديد بعض المشكلات في عمل بعض وظائف الجسم (انظر الصورة ١-٧).

تُطلق الخلايا الموجودة في أجسامنا ثاني أكسيد الكربون كمادة ناتجة عن عملية التنفس الهوائي (أكسدة الجلوكوز لتوفير الطاقة للجسم). يتحد ثاني أكسيد الكربون مع الماء في الدم لتكوين محلول يحتوي على أيونات الهيدروجين وفق معادلة الاتزان الآتية:

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$

أيونات الكربونات الهيدروجينية

ويتم تحفيز هذا التفاعل بوساطة الإنزيم أنهايدراز كربونيك (anhydrase carbonic). فعندما يمر الدم عبر الأوعية الدموية الدقيقة الموجودة حول الرئتين، تتحوّل أيونات الكربونات الهيدروجينية بسرعة إلى ثاني أكسيد الكربون وماء حيث يتسرب ثاني أكسيد الكربون إلى داخل الرئتين.

وفي حال لم تتم متابعة تركيز أيونات (H^+)، فمن المحتمل أن يؤدي إلى خفض قيمة pH في الدم، ما يسبب حموضة الدم. وقد يعطل الحمض بعض وظائف الجسم، ويؤدي في النهاية إلى الغيبوبة. ويعد الاتزان بين ثاني أكسيد الكربون والكربونات الهيدروجينية أهم نظام يعمل على تنظيم قيمة pH في الدم.



الصورة ١-٧ طبيب التخدير يفحص قيمة pH في الدم.

فإذا ازداد تركيز أيونات (H^+):

- ينزاح موضع الاتزان إلى اليسار.
- تندمج أيونات (H^+) مع أيونات (HCO_3^-) لتكوين ثاني أكسيد الكربون والماء إلى أن تتم استعادة الاتزان مرة أخرى.
- يقلل هذا من تركيز أيونات الهيدروجين في الدم، ويساعد بالتالي في الحفاظ على قيمة pH ثابتة.

وإذا انخفض تركيز أيونات (H^+):

- ينزاح موضع الاتزان إلى اليمين.
- يندمج ثاني أكسيد الكربون والماء لتكوين أيونات (H^+) و (HCO_3^-) إلى أن تتم استعادة الاتزان مرة أخرى.
- يزيد هذا من تركيز أيونات الهيدروجين في الدم، وتساعد بالتالي في الحفاظ على قيمة pH ثابتة.

سؤال

(٢٦) **أ.** يتكوّن أحد المحاليل المنظمة الموجودة في بلازما الدم من مخلوط من أيونات الفوسفات ثنائية الهيدروجين ($H_2PO_4^-$) وأيونات الفوسفات الهيدروجينية (أحادية الهيدروجين) (HPO_4^{2-}).

١. اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة لتفاعل الاتزان الذي يحدث بين هذين الأيونين.

٢. حدد الحمض والقاعدة المرافقة في هذا المحلول المنظم.

ب. يمكن أن تسلك بعض البروتينات الموجودة في الدم كمحاليل منظمة. وتوضح المعادلة أدناه معادلة اتزان مبسطة لهذا التفاعل (Pro = بروتين)

$$HPro \rightleftharpoons H^+ + Pro^-$$

اشرح كيف يمكن أن يسلك هذا النظام كمحلول منظم لمنع الدم من أن يصبح حمضيًا جدًا.

ملخّص

تنص نظرية أرهينيوس للحمض على أنه عندما يذوب الحمض في الماء ينتج أيون الهيدروجين.

تنص نظرية أرهينيوس للقاعدة على أنه عندما تذوب القاعدة في الماء تنتج أيون الهيدروكسيد.

تنص نظرية برونستد–لوري للأحماض والقواعد بأن الأحماض مواد مانحة للبروتون وأن القواعد مواد مستقبلة له.

تتأيّن الأحماض والقواعد القوية بشكل تام في المحلول المائي، في حين تتأيّن الأحماض والقواعد الضعيفة بشكل جزئي فقط.

في أي زوج مترافق يمتلك الحمض بروتونًا واحدًا أكثر من قاعدته المرافقة.

الرقم الهيدروجيني pH هو قياس لتركيز أيونات الهيدروجين في محلول مائي: $pH = -\log_{10}[H^+]$.

K_a هو ثابت تأين حمض ما. وهو يمثل ثابت الاتزان لتأين حمض ضعيف:

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

K_b هو ثابت تأين قاعدة ما. وهو يمثل ثابت الاتزان لتأين قاعدة ضعيفة:

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

يمكن مقارنة قوة الأحماض باستخدام قيم pK_a؛ حيث: $pK_a = -\log_{10}K_a$.

ثابت تأيّن الماء هو: $K_w = [H^+]\,[OH^-] = 1.00 \times 10^{-14}\ mol^2/L^2$

تعتمد عملية اختيار الكاشف المناسب لعملية معايرة حمض وقاعدة على قوة كل من الحمض والقاعدة.

ثابت حاصل الذوبانية K_{sp}، هو علاقة ثابت الاتزان التي توضح تراكيز الاتزان للأيونات الموجودة في محلول مشبع لملح شحيح الذوبان، مع الأخذ بالحسبان العدد النسبي لكل أيون موجود في المحلول.

تؤدي إضافة أيون مشترك إلى محلول مشبع من ملح شحيح الذوبان (على سبيل المثال، إضافة محلول مركّز من كلوريد الصوديوم إلى محلول مشبع من كلوريد الفضة) إلى ترسيب الملح شحيح الذوبان.

المحلول المنظم هو مخلوط من حمض ضعيف وقاعدته المرافقة أو قاعدة ضعيفة وحمضها المرافق.

يتغير الرقم الهيدروجيني للمحلول المنظم بشكل طفيف عند إضافة كمية صغيرة من حمض قوي أو قاعدة قوية.

يمكن حساب قيمة pH للمحلول المنظم الحمضي عن طريق استخدام التراكيز عند الاتزان للحمض الضعيف وقاعدته المرافقة وقيمة K_a للحمض الضعيف.

أسئلة نهاية الوحدة

١ **أ.** يتأيّن كل من بروميد الهيدروجين وميثيل أمين في الماء، وفقًا للمعادلتَين الآتيتَين:

المعادلة ١ $HBr(g) + H_2O(l) \longrightarrow Br^-(aq) + H_3O^+(aq)$

المعادلة ٢ $CH_3NH_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3NH_3^+(aq) + OH^-(aq)$

١. اذكر اسم الأيون H_3O^+.

٢. حدّد الحمض والقاعدة في الطرف الأيسر من كل معادلة.

٣. اشرح السبب في وصف الماء بأنه متذبذب استنادًا إلى المعادلتَين ١ و ٢.

ب. يُعدّ حمض الهيدروكلوريك حمضًا قويًا، في حين يُعدّ حمض الإيثانويك حمضًا ضعيفًا:

١. اشرح الفرق بين الحمض القوي والحمض الضعيف.

٢. اكتب معادلة كيميائية توضح التفاعل الذي يمنح فيه حمض الإيثانويك بروتونًا إلى الماء.

٢ **أ.** اكتب العلاقة الرياضية العامة لكل من المصطلحات الآتية:

١. pH

٢. K_w

٣. K_a

ب. احسب قيمة pH لمحلول من (HCl(aq)) تركيزه 0.00400 mol/L. وضح إجابتك حسابيًا.

ج. احسب قيمة pH لمحلول من حمض البيوتانويك (C_3H_7COOH) تركيزه 0.00400 mol/L. وضح إجابتك حسابيًا.

$(K_a(C_3H_7COOH) = 1.51 \times 10^{-5}\ mol/L)$.

د. تمّت إذابة 0.25 mol من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) في 2.00 L من الماء. احسب تركيز هذا المحلول وقيمة pH له. وضح إجابتك حسابيًا.

$(K_w = 1.00 \times 10^{-14}\ mol^2/L^2)$

مهمّ

١. يجب عليك معرفة كيفية حساب قيمة pH لثلاثة أنواع مختلفة من المحاليل:

- حمض قوي
- حمض ضعيف
- محلول منظم

فكل منها يتطلب طريقة حل مختلفة. لذا تدرّب على طرائق الحل هذه، إلى أن تصبح قادرًا بشكل دائم على اختيار الطريقة الصحيحة لكل منها.

٢. في السؤال ٢ الجزئية د، أعد ترتيب معادلة K_w لحساب تركيز أيونات OH^-.

٣ **أ.** استنتج قيمة pH للحمض HCl(aq) تركيزه 0.25 mol/L.

ب. استنتج قيمة pH لهيدروكسيد الصوديوم NaOH(aq) تركيزه 0.0500 mol/L. $(K_w = 1.00 \times 10^{-14}\ mol^2/L^2)$

ج. يذوب كل من كلوريد الهيدروجين ويوديد الهيدروجين في مذيب عضوي ويتفاعلان أحدهما مع الآخر وفقًا للمعادلة الآتية:

$$HCl + HI \rightleftharpoons H_2Cl^+ + I^-$$

١. أيّة مادة متفاعلة هي الحمض؟ وأيّة مادة متفاعلة هي القاعدة؟ استخدم نظرية برونستد–لوري للأحماض والقواعد لشرح إجابتك.

تابع

٢. حدد أي مادة ناتجة تمثل الحمض المرافق، وأي مادة تمثل القاعدة المرافقة للحمض من المادّتَين اللتين حددتهما في الجزئية ١.

د. يعد حمض البربانويك (C_2H_5COOH) حمضًا ضعيفًا. يمتلك محلول من حمض البروبانويك تركيزه 0.0500 mol/L قيمة pH تساوي 3.1. احسب قيمة K_a لهذا الحمض. وضح إجابتك حسابيًا.

مهمّ

في السؤال ٤ الجزئية أ، يتطلب الفعل الإجرائي «ارسم» توسّعًا أكثر قليلًا من مجرد رسم المنحنى وتسمية المحورَين، وعليك أن تضمّنه بعض قيم pH.

٤ **أ.** ارسم التمثيل البياني لقيم pH الذي يمكن الحصول عليها عند معايرة 10.0 mL من حمض (HCl)تركيزه 0.200 mol/L مع محلول أمونيا تركيزه 0.200 mol/L.

ب. في الجزئية أ اشرح سبب اعتبار كاشف الميثيل البرتقالي مناسبًا لهذه المعايرة، في حين أن كاشف الفينولفثالين لا يكون مناسبًا.

٥ **أ.** ارسم التمثيل البياني لقيم pH التي يمكن الحصول عليها عند معايرة 25.0 mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) تركيزه 0.200 mol/L مع محلول حمض الإيثانويك تركيزه 0.100 mol/L.

ب. في الجزئية أ اشرح سبب اعتبار كاشف الفينولفثالين مناسبًا لهذه المعايرة، في حين أن كاشف الميثيل البرتقالي لا يكون مناسبًا.

٦ البروموكريزول الأخضر والبروموثايمول الأزرق كلاهما من الكواشف. يمتلك البروموكريزول الأخضر مدًى من قيم pH بين 3.8 و 5.4، ويمتلك البروموثايمول الأزرق مدًى من قيم pH بين 6.0 و 7.6. هل سيكون أيّ من هذَين الكاشفَين مناسبًا للمعايرة الواردة في السؤال ٤، أو للمعايرة الواردة في السؤال ٥؟ اشرح إجابتك.

٧ يعد بروميد النحاس (I) ملحًا شحيح الذوبان. ($K_{sp} = 3.2 \times 10^{-8}\ mol^2/L^2$)

أ. عرف المصطلحين الآتيين:

١. ثابت حاصل الذوبانية

٢. تأثير الأيون المشترك

ب. احسب ذوبانية المركب (CuBr) في كل مما يأتي:

١. الماء النقي

٢. محلول مائي من بروميد الصوديوم تركيزه 0.0100 mol/L.

٣. في أي من الجزئيتين ١ و ٢ تتوقع أن تكون ذوبانية (CuBr) أقل وفق فهمك لدرس الذوبانية؟ اشرح إجابتك.

٨ يحتوي محلول مشبع من كبريتيد النحاس (I) Cu_2S على 1.91×10^{-12} g من (Cu_2S) الذائب في 1 L من الماء.

(قيم A_r: Cu = 63.5، S = 32.1)

أ. اكتب علاقة ثابت حاصل الذوبانية K_{sp} للملح (Cu_2S).

تابع

ب. احسب قيمة ثابت حاصل ذوبانية (Cu_2S)، موضحًا وحدة القياس.

ج. يمتلك كروميت أو كرومات (III) النحاس (II) ($Cu_2Cr_2O_5$) ذوبانية في الماء تساوي 1.9×10^{-3} mol/L، وتمتلك كبريتات النحاس (II) المائية ($CuSO_4,5H_2O$) ذوبانية في الماء تساوي 1.3 mol/L. ما الذي ستلاحظه عند إضافة 10 mL من محلول كبريتات النحاس (II) المائية إلى حجم مماثل من محلول مشبع من كروميت النحاس (II). اشرح إجابتك.

٩ لماذا لا تتغير قيمة pH لمحلول يحتوي على حمض البروبانويك تركيزه 0.100 mol/L، وبروبانوات الصوديوم تركيزها 0.100 mol/L بشكل ملحوظ عند إضافة كمية قليلة من حمض الهيدروكلوريك؟ اشرح إجابتك.

١٠ محلول منظم يحتوي على حمض الإيثانويك (CH_3COOH) تركيزه 0.100 mol/L، وإيثانوات الصوديوم (CH_3COONa) تركيزها 0.100 mol/L.

(K_a (CH_3COOH) = 1.74×10^{-5} mol/L)

أ. احسب قيمة pH للمحلول المنظم.

ب. كم عدد مولات إيثانوات الصوديوم (CH_3COONa) التي يجب إضافتها إلى 2.00 L من حمض الإيثانويك (CH_3COOH) تركيزه 0.0100 mol/L لتحضير محلول منظم قيمة pH له تساوي 5.40؟

١١ محلول منظم حجمه 200 mL يتكوّن من 6.00 g من حمض الإيثانويك (CH_3COOH) و 12.3 g من إيثانوات الصوديوم (CH_3COONa).

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

K_a (CH_3COOH) = 1.74×10^{-5} mol/L

أ. احسب تركيز حمض الإيثانويك في هذا المحلول المنظم.

ب. احسب تركيز إيثانوات الصوديوم في هذا المحلول المنظم.

ج. احسب قيمة pH لهذا المحلول المنظم.

د. لماذا تتغير قيمة pH لهذا المحلول بشكل طفيف إذا أُضيفت إليه كميات قليلة من أيونات الهيدروجين أو أيونات الهيدروكسيد؟ اشرح إجابتك.

١٢ اشرح كيف يتحكّم المحلول المنظم المكوّن من ثاني أكسيد الكربون والكربونات الهيدروجينية بقيمة pH في الدم.

قائمة تقييم ذاتي

بعد دراسة هذه الوَحدة، أكمل الجدول الآتي.

أستطيع أن	أراجع الموضوع	أحتاج إلى بذل المزيد من الجهد	متمكّن إلى حدّ ما	مستعدّ للمضي قدمًا
أصف نظرية برونستد–لوري للأحماض والقواعد.	١–١			
أُعرّف المصطلحين: حمض مرافق وقاعدة مرافقة، وأستخدمهما.	١–١			
أصف الأحماض القوية والقواعد القوية في ضوء تأيّنها التام في محاليلها المائية، والأحماض الضعيفة والقواعد الضعيفة في ضوء تأيّنها الجزئي في محاليلها المائية.	١–٢			
أحسب $[H^+(aq)]$ وقيم pH لأحماض قوية وقلويات قوية وأحماض ضعيفة.	١–٣			
أعرّف رياضيًا المصطلحات: pH و K_a و pK_a و K_w وأستخدمها في الحسابات.	١–٤، ١–٥			
أرسم منحنيات pH لمعايرة أحماض قوية وضعيفة مع قواعد قوية وضعيفة.	١–٥			
أختار الكواشف المناسبة لمعايرات الأحماض والقواعد، باستخدام بيانات متوافرة.	١–٥			
أصف المصطلح ثابت حاصل الذوبانية (K_{sp}) وأستخدمه.	١–٦			
أكتب معادلة تمثل K_{sp}.	١–٦			
أحسب قيمة K_{sp} من التراكيز، والعكس صحيح (أحسب قيم التراكيز من K_{sp}).	١–٦			
أصف تأثير الأيون المشترك وأستخدمه لشرح الذوبانية المختلفة لمركب موجود في محلول يحتوي على أيون مشترك.	١–٦			
أجري حسابات باستخدام قيم K_{sp} وتركيز أيون مشترك.	١–٦			
أعرّف المحلول المنظّم، وأشرح كيف يمكن تحضير محلول منظم.	١–٧			
أشرح، باستخدام المعادلات الكيميائية، كيف تتحكم المحاليل المنظمة بقيم pH.	١–٧			
أصف استخدامات المحاليل المنظمة وأشرحها، بما فيها دور (HCO_3^-) في التحكم بقيمة pH في الدم.	١–٧			
أحسب قيم pH لمحاليل منظمة، مستخدمًا البيانات المعطاة المناسبة.	١–٧			

الوحدة الثانية

الكيمياء الكهربائية

Electrochemistry



أهداف التعلم

٢-١ يعرّف المصطلحات الآتية:

(أ) جهد القطب الكهربائي القياسي

(ب) جهد الاختزال القياسي

(ج) جهد الخلية القياسي.

٢-٢ يصف قطب الهيدروجين القياسي.

٢-٣ يصف الطرائق المستخدمة لقياس قيم جهود الاختزال القياسية لكل من:

(أ) فلزات مع أيوناتها (فلز/أيون الفلز) في محلول مائي.

(ب) لافلزات مع أيوناتها (لافلز/أيون اللافلز) في محلول مائي.

(ج) أيونات العنصر نفسه (أيون/أيون) الموجودة في حالات تأكسد مختلفة.

٢-٤ يحسب جهد الخلية القياسي باستخدام العلاقة الآتية:

$$E^{\ominus}_{cell} = E^{\ominus}_{r}(\text{Cathode}) - E^{\ominus}_{r}(\text{Anode})$$

٢-٥ يستخدم قيم جهود الخلية الكهربائية القياسية لما يأتي:

(أ) يستنتج إشارة كل قطب كهربائي (+ أو −)، واتجاه تدفق الإلكترونات في الدائرة الكهربائية الخارجية لخلية كهروكيميائية بسيطة.

(ب) يتنبأ بإمكانية حدوث تفاعل ما.

٢-٦ يستنتج، من قيم جهود الاختزال القياسي $E^{\ominus}_{r}$، النشاط الكيميائي النسبي للعناصر، والمركبات، والأيونات بوصفها عوامل مؤكسِدة أو عوامل مختزِلة.

٢-٧ يُنشئ معادلات أكسدة/ اختزال باستخدام أنصاف-المعادلات ذات الصلة.

٢-٨ يتنبأ نوعيًا بأثر تغيير تراكيز الأيونات في محاليلها المائية على قيمة جهد الاختزال E_r.

٢-٩ يستخدم معادلة نيرنست الآتية:

$$E_r = E^{\ominus}_{r} - (0.059/z)\log_{10}Q$$

$$Q = \frac{[\text{الجسيمات الناتجة}]^{a}}{[\text{الجسيمات المتفاعلة}]^{b}}$$

(حيث a و b تمثل أعداد مولات الجسيمات)، ليتنبأ حسابيًا بأثر تغيير تراكيز الأيونات في محاليلها المائية على قيمة جهد الاختزال E_r.

٢-١٠ يتنبأ بالمواد المتكونة خلال عملية التحليل الكهربائي لإلكتروليت ما وفقًا لكل من:

(أ) حالة الإلكتروليت الفيزيائية (مصهورًا أو مائيًا)

(ب) موقع الأيونات في سلسلة جهود الاختزال القياسية

(ج) تركيز الأيونات.

٢-١١ يحسب ما يلي:

(أ) كمية الشحنة المنتقلة خلال عملية التحليل الكهربائي، باستخدام العلاقة الرياضية

$$Q = I \cdot t$$

(ب) كتلة أو حجم المادة الناتجة خلال عملية التحليل الكهربائي.

٢-١٢ يذكر العلاقة الرياضية، $F = N_A \cdot e$ بين ثابت فارادي F، وثابت أفوجادرو N_A، والشحنة الموجودة على الإلكترون e ويطبقها.

٢-١٣ يصف عملية تحديد قيمة ثابت أفوجادرو بوساطة التحليل الكهربائي.

قبل أن تبدأ بدراسة الوحدة

١. تبادل الأدوار مع أحد زملائك لشرح المقصود بالمصطلحات الآتية: التحليل الكهربائي والآنود (المصعد) والكاثود (المهبط) والإلكتروليت والأنيون (الأيون السالب) والكاتيون (الأيون الموجب). فإذا لم تتفقا أو لم تكونا متأكدين من أي منها، فتحقّقا من ذلك باستخدام كتاب الطالب أو الشبكة العالمية للاتصالات (الإنترنت).

٢. قم بإعداد قائمة تتضمن مجموعات أيونية (على سبيل المثال MnO_4^- وSO_3^{2-})، أو مركبات (على سبيل المثال MnO_2). تشارك هذه القائمة مع أحد زملائك، ثم استنتج عدد التأكسد للفلز الموجود في الأيون أو في المركب، أو اللافلز الأقل سالبية كهربائية الموجود في الأيون أو في المركب أيضًا، ثم قارن إجاباتك مع إجابات زميلك.

٣. تبادل الأدوار مع زميل آخر لتعريف المصطلحات الآتية: الأكسدة، الاختزال، تفاعل الأكسدة والاختزال، تفاعل الأكسدة والاختزال الذاتي، عدد التأكسد، العامل المؤكسِد والعامل المختزِل. فإذا لم تتفقا أو لم تكونا متأكدين من أي منها، فتحقّقا من إجاباتكما باستخدام التعريفات المعطاة في كتاب الطالب.

٤. اكتب نصف-المعادلة الأيونية غير الموزونة الآتية: $O_2 + 4H^+ \longrightarrow 2H_2O$. أضف الإلكترونات لوزن المعادلة.

العلوم ضمن سياقها

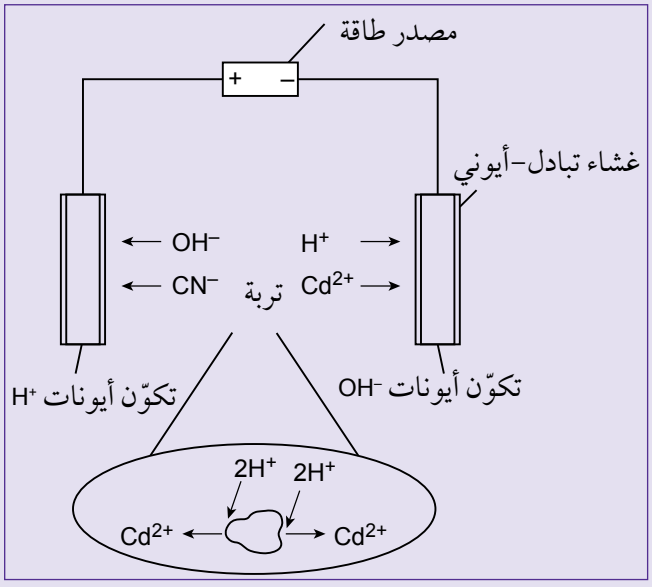
التخلّص من المواد السّامة

في الكثير من الأماكن في العالم، لا يمكن البناء على المناطق التي كانت تشغلها مصانع كيميائية أو مصانع غاز أو مصانع أسمدة لكونها ملوثة بمواد سامة مثل أيونات الكادميوم (Cd^{2+})، أو أيونات النحاس (Cu^{2+})، أو أيونات السيانيد (CN^-) (انظر الصورة ٢-١).



الصورة ٢-١ منطقة صناعية ملوثة بأيونات سامة.

ووضعت بعض الدول قوانين لمنع استخدام مثل هذه المناطق إلى أن تتم إزالة السموم الموجودة فيها. ويمكن استخدام التحليل الكيميائي لإزالة بعض هذه الملوثات من التربة من خلال تبادل الأيونات (انظر الشكل ٢-١).



الشكل ٢-١ تبادل أيونات في التربة باستخدام إحدى طرائق الكيمياء الكهربائية.

تابع

قد يكون سطح جسيمات التربة مشحونًا بشحنات موجبة أو سالبة. وفي بعض الأحيان يمكن أن توجد كلتا الشحنتَين على سطح جسيم واحد. كما يمكن لسطح جسيمات التربة ذات الشحنة السالبة أن يجذب أيونات ذات شحنة موجبة مثل (Cd^{2+}) أو (Cu^{2+}) ويثبتّها في مكانها بوساطة الترابط الأيوني. ويمكن إزالة مثل هذه الأيونات الموجبة الضارة باستخدام التبادل الأيوني (استبدال أيون بآخر)، وتتم هذه العملية كما في البطارية لكن في الاتجاه المعاكس.

- يتم تمرير الطاقة الكهربائية الناتجة من مصدر طاقة عبر خلية كهروكيميائية، والتي تشكّل جزءًا من التربة. ومن الناحية العملية يتم استخدام أزواج متنوعة من الأقطاب الكهربائية.
- تحتوي الأقطاب على غشاء تبادل أيوني على الجانب الخارجي لإلكتروليت حمضي يتحرك عبر كامل القطب.
- تعمل الطاقة الكهربائية على تفكيك جزيئات الماء إلى أيونات (OH^-) على كاثود الخلية وأيونات (H^+) على آنود الخلية.
- تمرّ أيونات (OH^-) وأيونات (H^+) الناتجة من هذا التفاعل عبر الماء الموجود بين جسيمات التربة وتتجه نحو الأقطاب ذات الشحنة المعاكسة.
- تحل بعض أيونات (H^+) محل أيونات الفلز الموجبة (الكاتيونات) مثل (Cd^{2+}) الموجودة على سطح جسيمات التربة، وتحل بعض أيونات (OH^-) محل الأيونات السالبة (الأنيونات) مثل (CN^-). وعند حدوث ذلك، تتحرّر أيونات (Cd^{2+}) و(CN^-) من سطح جسيمات التربة وتدخل في المحلول.
- تتحرك أيونات (Cd^{2+}) نحو القطب السالب وتتحرك أيونات (CN^-) نحو القطب الموجب. تتم بعد ذلك إزالة هذه الأيونات السامة في الإلكتروليت المتحرك.

٢-١ جهود الأقطاب الكهربائية (E)

مفهوم جهد القطب الكهربائي

جهد القطب الكهربائي Electrode potential, E هو قيمة توضح مدى سهولة اختزال أو أكسدة مادة معيّنة. ويمكن توضيح ذلك من خلال مفهوم نصف-الخلية. عندما يوجد اتزان أكسدة-اختزال بين مادتَين مرتبطتَين كيميائيًا ولكنهما موجودتان في حالتَي تأكسد مختلفتَين، كما يحدث عند وضع فلز ما في محلول يحتوي على أيوناته، فإن الفلز يميل إلى الذوبان في المحلول، وفي الوقت نفسه تميل أيونات الفلز الموجودة في المحلول إلى الترسب على سطح الفلز، وسرعان ما تنشأ حالة اتزان بين الفلز والمحلول عندما يتساوى عدد الأيونات التي تترك سطح الفلز مع عدد الأيونات التي تترسب عليه (الشكل ٢-٢). فعلى سبيل المثال، عند غمس ساق نحاسية في محلول مائي يحتوي على أيونات النحاس (Cu^{2+}) ينتج الاتزان الآتي:

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$$

ويكون هنالك تفاعلان متعاكسان في هذا الاتزان:

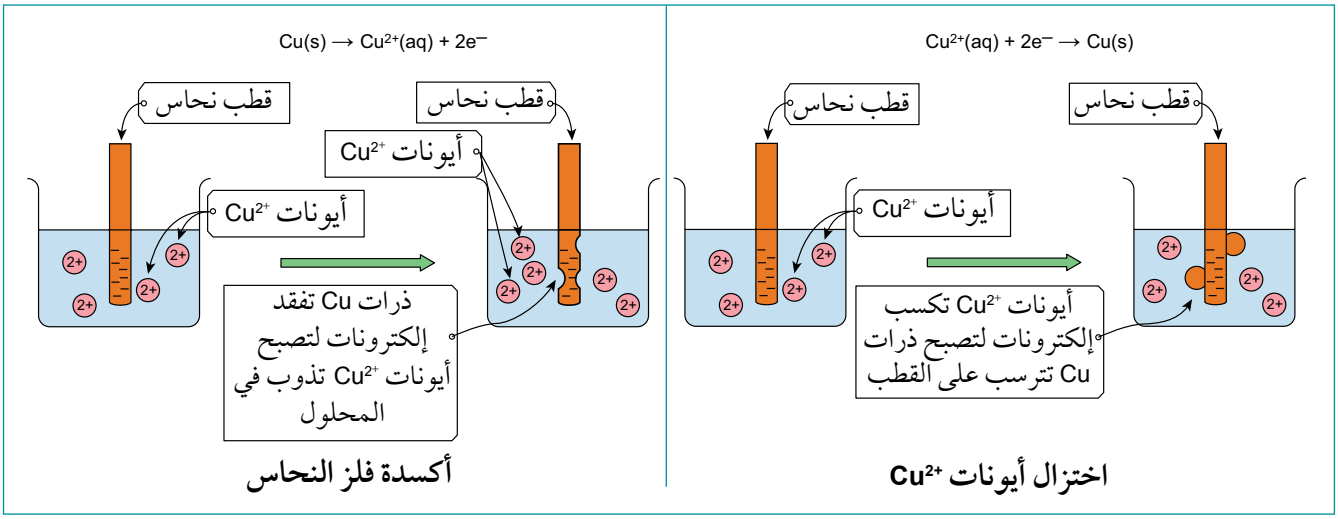
- تنفصل بعض ذرات الفلز من الساق في المحلول على هيئة أيونات فلزية، تاركة وراءها إلكترونات على سطح الساق، كما هو موضح في نصف-المعادلة الآتية:

$$Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$$

- تكسب بعض الأيونات الموجودة في المحلول إلكترونات من الساق الفلزية، وتترسب على هيئة ذرات فلزية على سطح الساق، كما هو موضح في نصف-المعادلة الآتية:

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$

ويحدث الاتزان لتفاعل الأكسدة والاختزال عندما يكون معدل سرعة كسب الإلكترونات مساويًا لمعدل سرعة فقدانها.



الشكل ٢-٢ اتزان أكسدة-اختزال بين فلز النحاس وأيونات النحاس (II).

فعند وضع فلز في محلول يحتوي على أيوناته، ينتج من ذلك جهد كهربائي (فولتية) بين الفلز وأيوناته الموجودة في المحلول ويسمّى هذا النظام **نصف-خلية Half-cell** (الصورة ٢-٢). ولا يمكن قياس هذا الجهد بشكل مباشر. ولكن يمكن قياس الفرق في الجهد بين نصف-خلية ما ونصف-خلية أخرى.



الصورة ٢-٢ نصف-الخلية Cu^{2+}/Cu.

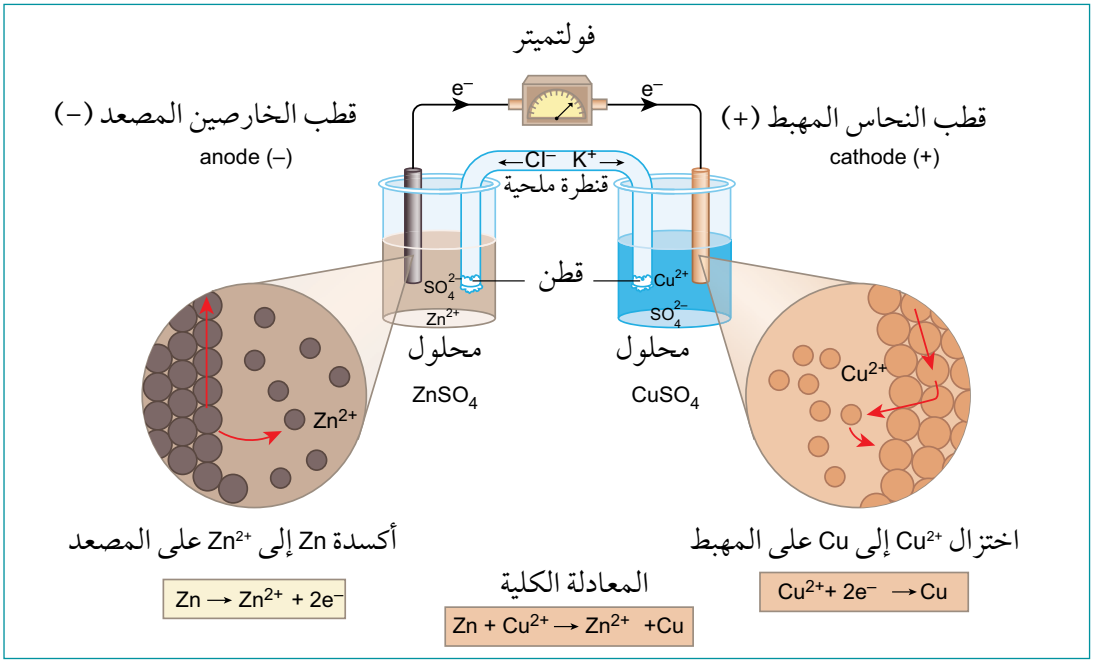
مصطلحات علمية

جهد القطب الكهربائي Electrode potential, E: هو ميل القطب الكهربائي للاختزال أو الأكسدة في الخلية الكهروكيميائية.

نصف-الخلية Half-cell: نصف-خلية كهروكيميائية تمنح إلكترونات إلى دائرة كهربائية خارجية أو تستقبل إلكترونات من دائرة كهربائية خارجية عند توصيلها بنصف-خلية أخرى.

قياس جهد القطب الكهربائي

لقياس قيمة جهد القطب الكهربائي يتم توصيل نصفَي-خلية معًا، لتكوين نوع من الخلايا الكهروكيميائية تسمى خلية جلفانية. حيث يقاس فرق الجهد (الجهد الكهربائي أو الفولتية) بين نصفي-الخلية. يُوضح الشكل (٢-٣) نصف-خلية Cu^{2+}/Cu متصلة بنصف-خلية Zn^{2+}/Zn لتكوين خلية جلفانية. وتساوي قيمة الفولتية (فرق الجهد الكهربائي) الناتجة من هذه الخلية V 1.10+ .



الشكل ٢-٣ خلية جلفانية مكونة من خارصين و نحاس.

وتتكوّن هذه الخلية من جزأين (نصفي-خلية في وعاءين منفصلين):

١. وعاء يحتوي على محلول من أيونات النحاس (II) مغموس به جزئيًا لوح من فلز النحاس. يسمى قطب النحاس copper electrode بالمهبط (الكاثود) وتحدث عنده عملية اختزال لأيونات النحاس (Cu^{2+}).

٢. وعاء يحتوي على محلول من أيونات الخارصين ومغموس به جزئيًا لوح من فلز الخارصين يسمى قطب الخارصين zinc electrode بالمصعد (الآنود) وتحدث عنده عملية أكسدة لذرات الخارصين (Zn).

٣. سلك فلزي يصل بين اللوحين الفلزيين (القطبين).

٤. أنبوبة على شكل حرف U تملأ بمحلول إلكتروليتي مثل (NaCl) أو (KNO_3) أو (K_2SO_4)، يُغلق طرفاها بالقطن وتقلب لينغمسا في محلولي الوعاءين تسمى قنطرة ملحية (جسر ملحي) salt bridge، وظيفتها إكمال الدائرة الكهربائية مع منع التماس المباشر بين محلولي نصفي-الخلية والمحافظة على الاتزان الأيوني فيهما علمًا بأن القنطرة الملحية لا تسمح بحركة الإلكترونات بين محلولي الوعاءين.

مهمّ

- درست في الصف العاشر أن المهبط في خلية التحليل الكهربائي يحمل الإشارة السالبة والمصعد يحمل الإشارة الموجبة بينما في الخلية الجلفانية تكون الإشارات معكوسة (تكون قطبية الأقطاب معكوسة).
- يُشترط في أيونات إلكتروليت القنطرة الملحية ألّا تكوّن راسبًا مع أيونات محاليل أنصاف-الخلايا.

ويمكن تحضير قنطرة ملحية باستخدام شريط من ورق الترشيح مغموس في محلول إلكتروليتي (يفضل أن يكون خاملًا). وعادة ما يرمز إلى الخلية الجلفانية بالرمز الاصطلاحي الآتي:

(حركة الإلكترونات)

المهبط (+) (اختزال) | إلكتروليت || إلكتروليت | المصعد (-) (أكسدة)

ويمثل كل تفاعل يحدث في الخلية السابقة (الشكل ٢-٣) وفق الآتي:

نصف-معادلة الأكسدة $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

نصف-معادلة الاختزال $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$

التفاعل الكلي $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

سؤال

(١) أ. اقترح سبب عدم استخدام محلول نترات الفضة المائي في الجسر الملحي عند توصيل نصف-خلية تحتوي على الفلز (Zn) ومحلول مائي من ($ZnCl_2$) تركيزه 1.00 mol/L بنصف-خلية أخرى.

ب. اكتب أنصاف-المعادلات كتفاعلات اختزال التي تحدث في أنصاف-الخلايا أدناه.

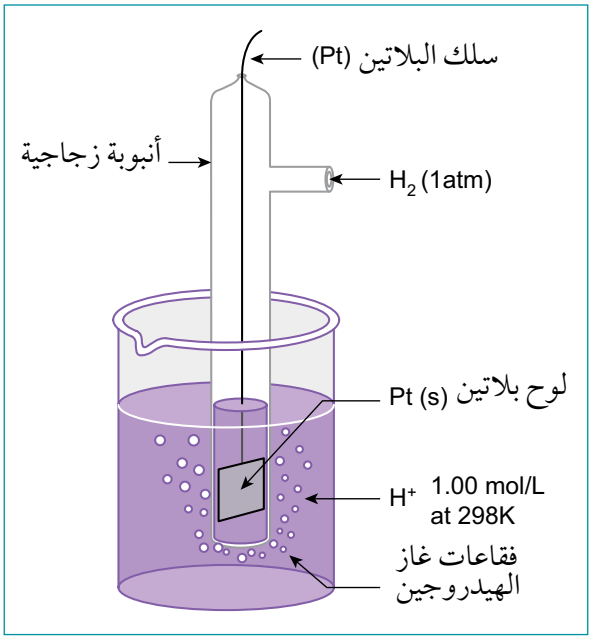
١. Cr^{3+}/Cr^{2+} ٣. $O_2 + 2H_2O/4OH^-$

٢. $Br_2/2Br^-$ ٤. $VO_2^+ + 2H^+/VO^{2+} + H_2O$

٢-٢ قياس جهود الأقطاب القياسية

قطب الهيدروجين القياسي

يُعدّ قطب الهيدروجين القياسي أحد أنواع أنصاف-الخلايا التي يمكن استخدامها كأقطاب كهربائية مرجعية. يُوضح الشكل (٢-٤) قطب الهيدروجين القياسي. وعادة يستخدم قطب الهيدروجين القياسي لمعرفة جهد قطب غير معلوم.



الشكل ٢-٤ قطب الهيدروجين القياسي.

يمثل قطب الهيدروجين القياسي نصف-خلية ويتكوّن من لوح بلاتين مغلف بطبقة مسامية من البلاتين الأسود المجزأ ويكون موصولاً إلى سلك من البلاتين.

وهذا اللوح مغمور في محلول حمضي (مثل حمض HCl) يكون فيه تركيز أيونات الهيدروجين يساوي 1.00 mol/L ويتم تمرير أو إمداد غاز الهيدروجين النقي (عند ضغط يساوي 100 kPa) في هذا المحلول بحيث يكون على تماس مباشر مع لوح البلاتين. وقد اصطلح على اعتبار قيمة جهد قطب الهيدروجين القياسي مساوية للصفر. ويحدث تفاعل الاختزال عند هذا القطب وفق نصف-المعادلة الآتية:

$$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$$

أو

$$H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g)$$

وعند توصيل قطب الهيدروجين القياسي بنصف-خلية أخرى، فإن القراءة التي تظهر على جهاز قياس الجهد الكهربائي (الفولتميتر) هي قيمة جهد القطب الكهربائي القياسي لنصف-الخلية.

جهد القطب القياسي

درست سابقًا أن موضع الاتزان لتفاعل ما قد يتأثر بالتغيرات في قيم تركيز المواد المتفاعلة والناتجة ودرجة الحرارة وضغط المواد الغازية. لذا تعتمد قيمة الجهد الكهربائي لخلية كهروكيميائية ما على هذه العوامل أيضًا. لهذا، عند إجراء مقارنة بين قيم جهود الأقطاب الكهربائية يجب استخدام الظروف القياسية، وهذه الظروف هي:

- تركيز الأيونات يساوي 1.00 mol/L.
- درجة الحرارة تساوي 25 °C (298 K)
- قيمة الضغط لأي غاز تساوي 1 atm (100 kPa)

يُسمّى جهد القطب المقاس في هذه الظروف **جهد القطب الكهربائي القياسي Standard electrode potential**. ويمثل بالرمز $E^\ominus$. ويُشار إليه أحيانًا كجهد اختزال قياسي $E^\ominus_r$ لأنه يشير إلى تفاعل الاختزال (كسب إلكترونات) والذي يعبر عن ميل (قابلية) نصف الخلية لكسب الإلكترونات، وكلما زاد هذا الميل زادت قيمة جهد الاختزال.

مصطلحات علمية

جهد القطب الكهربائي القياسي Standard electrode potential: الجهد الكهربائي الناتج عند توصيل نصف-خلية في الظروف القياسية بقطب الهيدروجين القياسي.

جهد الاختزال القياسي Standard reduction potential ($E_r^\ominus$): هو الفولتية الناتجة من تفاعل الاختزال الذي يحدث في نصف-خلية في الظروف القياسية، بالمقارنة مع قطب الهيدروجين القياسي.

إن **جهد الاختزال القياسي Standard reduction potential $E_r^\ominus$** لنصف-خلية ما هو قيمة الجهد الكهربائي المقاسة في الظروف القياسية عند توصيلها مع قطب الهيدروجين القياسي كنصف-الخلية الآخر.

ويوجد ثلاثة أنواع رئيسية من أنصاف-الخلايا يمكن الحصول على قيم $E_r^\ominus$ لها عند توصيلها بقطب الهيدروجين القياسي، وهي:

- نصف-خلية فلز وأيون الفلز.
- نصف-خلية لافلز وأيون اللافلز.
- نصف-خلية أيون وأيون.

أنصاف-الخلايا التي تحتوي على الفلزات وأيوناتها (نصف-خلية فلز/أيون الفلز)

يُوضح الشكل (٢-٥) كيفية قياس قيمة جهد الاختزال القياسي ($E_r^\ominus$) لنصف-الخلية Cu^{2+}/Cu، وهو يساوي +0.34 V. إذ تكون نصف-الخلية هذه متصلة بقطب الهيدروجين القياسي. ويكون النحاس القطب الموجب (المهبط) للخلية، ويكون قطب الهيدروجين القطب السالب (المصعد) لها. ويُكتب نصفا-معادلتي الاختزال على النحو الآتي:

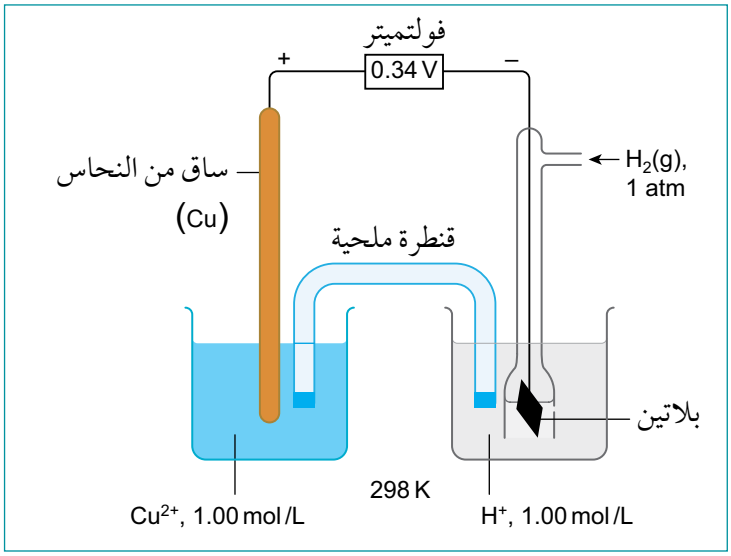
$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E_r^\ominus = +0.34\ V$$

$$H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2(g) \qquad E_r^\ominus = 0.00\ V$$

- تُوضح قيم $E_r^\ominus$ بأن اختزال الأيونات (Cu^{2+}) يكون أكثر سهولة من اختزال الأيونات (H^+) (لأن قيمة $E_r^\ominus$ لها أكبر).
- تكون الأيونات (Cu^{2+}) أكثر قابلية لكسب الإلكترونات من الأيونات (H^+).
- لهذا، سوف تستقبل الأيونات (Cu^{2+}) إلكترونات من نصف-الخلية H^+/H_2 وتمثل نصف خلية الاختزال، وسوف يفقد (H_2) إلكترونات ويمنحها إلى نصف-الخلية Cu^{2+}/Cu. وبالتالي يحدث تفاعلا الأكسدة والاختزال في هذه الخلية وفق نصفي-المعادلة الآتيين:

الأكسدة (عند المصعد) $\frac{1}{2} H_2(g) \longrightarrow H^+(aq) + e^-$

الاختزال (عند المهبط) $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$



الشكل ٢-٥ قياس قيمة جهد الاختزال القياسي لنصف-الخلية Cu^{2+}/Cu.

ويُوضح الشكل (٢-٦) كيفية قياس قيمة $E_r^\ominus$ لنصف-الخلية Zn^{2+}/Zn؛ يساوي جهد الاختزال القياسي لنصف-الخلية هذه V 0.76-. ويكون الخارصين الطرف السالب (القطب السالب) للخلية، ويكون قطب الهيدروجين الطرف الموجب (القطب الموجب) لها. ويُكتب نصفا-معادلتَي الاختزال على النحو الآتي:

$$H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2(g) \qquad E_r^\ominus = 0.00\ V$$

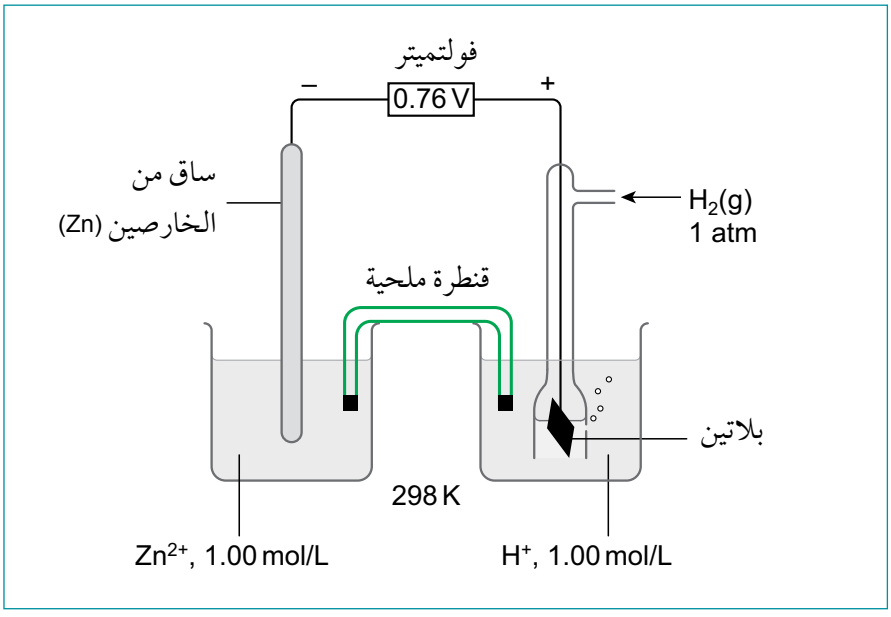
$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) \qquad E_r^\ominus = -0.76\ V$$

- تُوضح قيم $E_r^\ominus$ بأن اختزال الأيونات (Zn^{2+}) يكون أكثر صعوبة من اختزال الأيونات (H^+) (لأن قيمة $E_r^\ominus$ لها أقل).
- تكون الأيونات (Zn^{2+}) أقل قابلية لكسب الإلكترونات من الأيونات (H^+).
- لهذا، سوف يفقد الفلز (Zn) إلكترونات ويمنحها إلى نصف-الخلية H^+/H_2 ويمثل نصف-خلية الأكسدة، وسوف تكسب أيونات (H^+) إلكترونات من نصف-الخلية Zn^{2+}/Zn وتمثل نصف-خلية الاختزال.

وبالتالي يحدث تفاعلا الأكسدة والاختزال في هذه الخلية وفق نصفي-المعادلة الآتيين:

نصف تفاعل أكسدة (مصعد): $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

نصف تفاعل اختزال (مهبط): $H^+(aq) + e^- \longrightarrow \frac{1}{2} H_2(g)$



الشكل ٢-٦ قياس قيمة جهد الاختزال القياسي لنصف-الخلية Zn^{2+}/Zn.

مهمّ

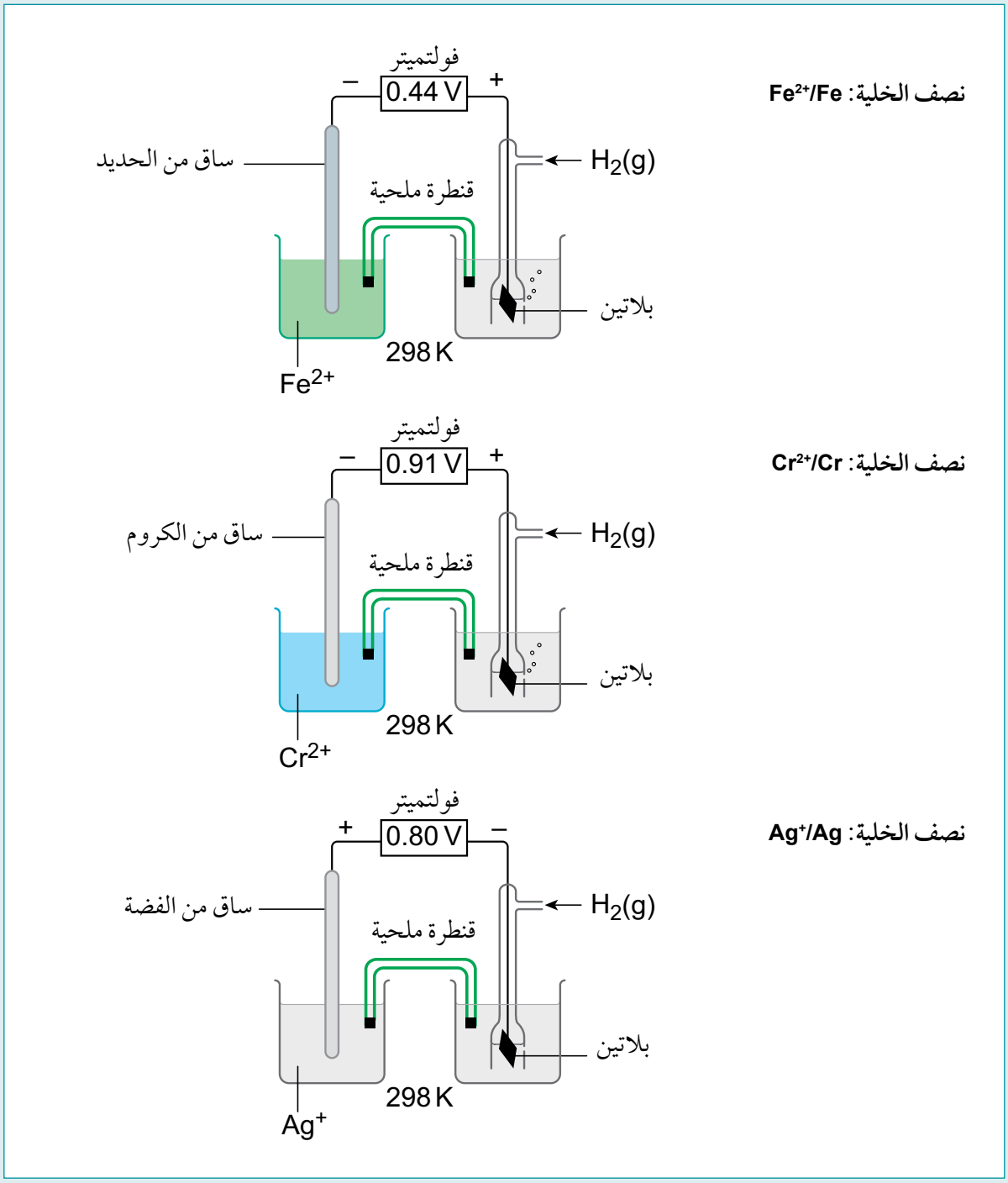
عند ضرب نصف-معادلة تفاعل ما في أي معامل فإن قيمة $E_r^\ominus$ تبقى ثابتة.

سؤال

(٢) أ. اكتب نصف-المعادلة لكل من التفاعلات الثلاثة التي تحدث في الطرف الأيسر لكل من الخلايا الموضحة في الشكل (٢-٧).

ب. ما قيم جهود الاختزال القياسية لأنصاف-الخلايا هذه؟

ج. ضع قائمة بكل الظروف اللازمة في كل خلية.



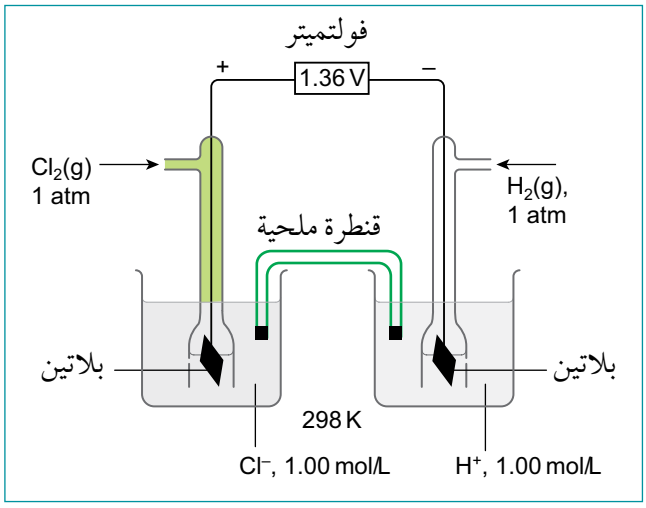
الشكل ٢-٧ جهود الاختزال القياسية لبعض أنصاف-الخلايا.

أنصاف-الخلايا التي تحتوي على لافلزات وأيوناتها (نصف-خلية لافلز/أيون اللافلز)

في أنصاف-الخلايا التي لا تحتوي على فلز، يتم توفير الاتصال الكهربائي مع المحلول باستخدام سلك أو شريحة من البلاتين كقطب كهربائي. ويتم إحداث تفاعل الأكسدة-اختزال على سطح البلاتين. ولأن قطب البلاتين خامل، فإنه لا يشارك في التفاعل. ويجب أن يكون البلاتين على تماس مع كل من العنصر والمحلول المائي لأيوناته.

يُوضح الشكل (٢-٨) نصف-الخلية Cl_2/Cl^- المتصلة بقطب هيدروجين قياسي. حيث إن قيمة فولتية نصف-الخلية هذه تساوي +1.36 V.

لهذا تكون نصف-الخلية Cl_2/Cl^- الطرف الموجب للخلية، ويكون قطب الهيدروجين القياسي الطرف السالب لها. ويُكتب نصفا-معادلتَي الاختزال على النحو الآتي:



الشكل ٢-٨ قياس قيمة جهد الاختزال القياسي لنصف-الخلية Cl_2/Cl^-.

$$\frac{1}{2}\,Cl_2(g) + e^- \rightleftharpoons Cl^-(aq) \qquad E_r^\ominus = +1.36\ V$$

$$H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\,H_2(g) \qquad E_r^\ominus = 0.00\ V$$

- تُوضح قيم $E_r^\ominus$ بأن اختزال الجزيئات (Cl_2) يكون أكثر سهولة من اختزال الأيونات (H^+) (لأن قيمة $E_r^\ominus$ لها أكبر).
- تكون الجزيئات (Cl_2) أكثر قابلية لكسب الإلكترونات من أيونات (H^+).
- لهذا، سوف تكسب الجزيئات (Cl_2) إلكترونات من نصف-الخلية H^+/H_2، وتمثل بالتالي نصف-خلية الاختزال وسوف تفقد جزيئات الغاز H_2 إلكترونات وتمنحها إلى نصف-الخلية Cl_2/Cl^-، وتمثل بالتالي نصف-خلية الأكسدة.

أسئلة

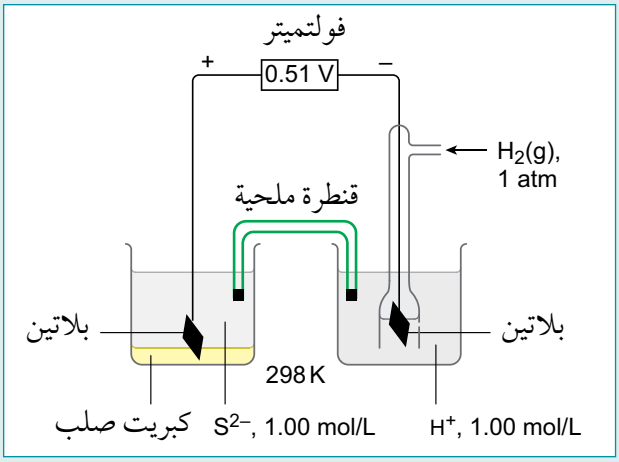
٣ **أ.** انظر إلى الشكل (٢-٩)، ثم اكتب نصف-المعادلة للتفاعل الذي يحدث في نصف-الخلية الموجودة على الطرف الأيسر للخلية.

ب. ما قيمة $E_r^\ominus$ لنصف-الخلية هذه؟

٤ ارسم مخططًا يُوضح قياس قيمة جهد الاختزال القياسي لنصف-الخلية الآتي:

$$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$$

ضمّن قيمة $E_r^\ominus$ الفعلية التي تساوي +0.54 V في مخططك.



الشكل ٢-٩ قياس قيمة جهد الاختزال القياسي لنصف-الخلية S/S^{2-}.

أنصاف-الخلايا التي تحتوي على أيونات للعنصر نفسه في حالتي تأكسد مختلفتين

يمكن أن تحتوي أنصاف-الخلايا على أيونين من العنصر نفسه ولكنهما يمتلكان حالتَي تأكسد مختلفتَين. فعلى سبيل المثال، يمكن أن يكوّن مخلوط من الأيونات (Fe^{3+}) والأيونات (Fe^{2+}) نصف-خلية باستخدام قطب كهربائي من البلاتين. في هذا النوع من أنصاف-الخلايا، يكون تركيز كل أيون موجود يساوي 1.00 mol/L. ويُوضح الشكل (٢-١٠) مخطط الخلية المستخدمة لقياس قيمة جهد الاختزال القياسي لنصف-الخلية Fe^{3+} / Fe^{2+}. وتكون قيمة جهد الاختزال القياسي لنصف-الخلية هذه تساوي +0.77 V.

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) \qquad E_r^\ominus = +0.77\ V$$

ويمكن أن تحتوي بعض التفاعلات على عدة جسيمات أيونية. على سبيل المثال:

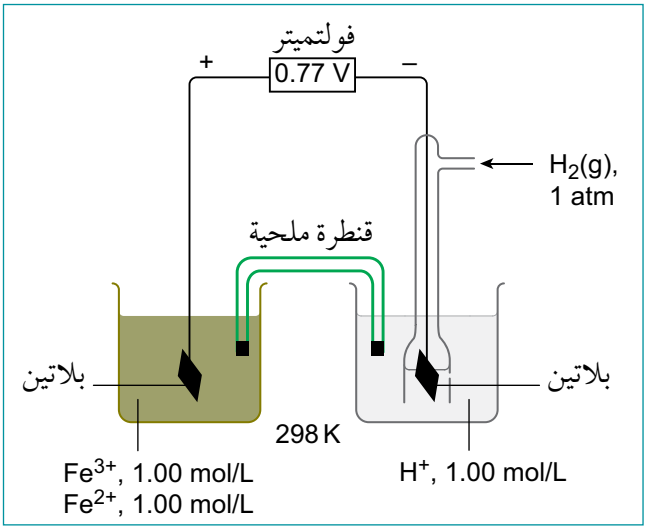
$$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l) \qquad E_r^\ominus = +1.52\ V$$

حيث تتضمن المعادلة أيونات H^+ لأنها أساسية لتحويل MnO_4^- (أيونات المنجنات (VII)) إلى أيونات Mn^{2+}.

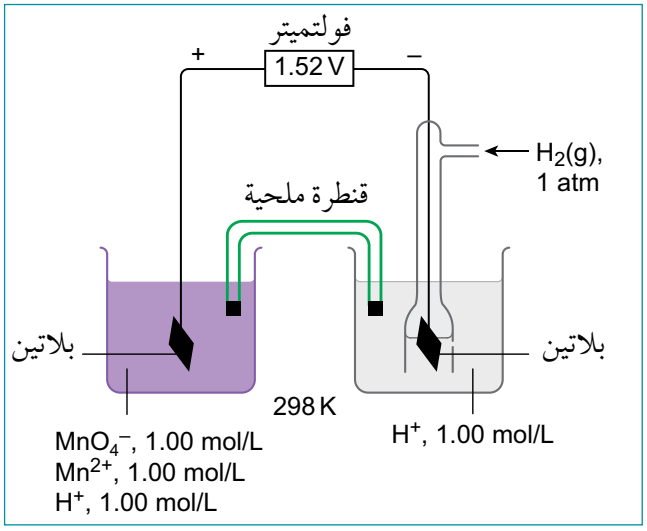
لهذا، تحتوي نصف-الخلية على:

- أيونات $MnO_4^-(aq)$ تركيزها 1.00 mol/L.
- أيونات $Mn^{2+}(aq)$ تركيزها 1.00 mol/L.
- أيونات $H^+(aq)$ تركيزها 1.00 mol/L.

يُوضح الشكل (٢-١١) مخطط الخلية المستخدمة لقياس قيمة جهد الاختزال القياسي لنصف-الخلية MnO_4^- /Mn^{2+}.



الشكل ٢-١٠ قياس قيمة جهد الاختزال القياسي لنصف-الخلية Fe^{3+}/Fe^{2+}.



الشكل ٢-١١ قياس قيمة جهد الاختزال القياسي لنصف-الخلية MnO_4^-/Mn^{2+}.

أسئلة

٥ ما قيمة $E_r^\ominus$ لنصف-الخلية الموجودة على الطرف الأيسر للخلية في الشكل (٢-١١)؟

٦ لماذا يكون استخدام البلاتين مفضّلًا على الفلزات الأخرى في أنصاف-الخلايا التي لا تتضمن عنصرًا فلزيًا؟

٧ وضّح، باستخدام مخطط، كيف سيمكنك قياس قيمة $E_r^\ominus$ لنصف-الخلية الموضحة في المعادلة الآتية:

$$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$$

٢-٣ جهود الاختزال القياسية

يُكتب تفاعل أي نصف-خلية بصورة نصف-معادلة اختزال. وقد رُتبت هذه الأنصاف تنازليًا بناء على قيم جهود الاختزال المقاسة بالنسبة إلى قطب الهيدروجين القياسي في سلسلة تسمى سلسلة جهود الاختزال القياسية (Standard reduction potentials series) (السلسلة في الملحق (٢)).

ومن خلال بعض قيم جهود الاختزال القياسية في (الشكل ٢-١٢) نلاحظ ما يلي:

- تعطي قيم جهود الاختزال القياسية مؤشرًا على مدى سهولة اختزال مادة ما.
- كلما كانت قيمة جهد الاختزال القياسي مرتفعة؛ يسهل اختزال المادة الموجودة على الطرف الأيسر لنصف-المعادلة، وتميل نصف-الخلية إلى أن تكون مهبطًا.
- كلما كانت قيمة جهد الاختزال القياسي منخفضة؛ يصعب اختزال المادة الموجودة على الطرف الأيسر لنصف-المعادلة، وتميل نصف الخلية إلى أن تكون مصعدًا.
- تزداد قوة العوامل المؤكسِدة من الأسفل إلى الأعلى لذلك يُعدّ الفلور (F_2) أقوى عامل مؤكسد (يمتلك القابلية الأكبر لكسب الإلكترونات).
- تزداد قوة العوامل المختزِلة من الأعلى إلى الأسفل لذلك يُعدّ الليثيوم (Li) أقوى عامل مختزل (يمتلك القابلية الأكبر لفقدان الإلكترونات).

نصف-معادلة التفاعل	جهد الاختزال القياسي ($E_r^\ominus$) (V)
$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2.87
$Pb^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}$	+1.67
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.36
$Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag$	+0.80
$Fe^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.77
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0.34
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0.00
$Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe$	−0.04
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	−0.13
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	−0.44
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	−0.76
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	−1.66
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	−2.36
$Li^+ + 1e^- \rightleftharpoons Li$	−3.05

ازدياد قوة العوامل المؤكسدة

ازدياد قوة العوامل المختزلة

الشكل ٢-١٢ جدول يتضمن بعض قيم جهود الاختزال القياسية $E_r^\ominus$.

سؤال

(٨) مستندًا إلى قائمة جهود الاختزال القياسية أدناه، أجب عن الأسئلة من أ إلى د.

$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$ $\quad E_r^\ominus = +0.80\ V$

$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$ $\quad E_r^\ominus = -0.28\ V$

$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ $\quad E_r^\ominus = +0.34\ V$

$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$ $\quad E_r^\ominus = -0.13\ V$

$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$ $\quad E_r^\ominus = -0.76\ V$

أ. ما الفلز الذي يُعدّ العامل المختزل الأقوى؟

ب. ما الأيون الفلزي الذي يُعدّ اختزاله الأكثر صعوبة؟

ج. ما الفلز الذي يُعدّ الأكثر نشاطًا كيميائيًا؟

د. ما الأيون الفلزي الذي يُعدّ اختزاله الأكثر سهولة؟

(٩) اقترح مواد متفاعلة مناسبة لإجراء كل من عمليات الأكسدة أو الاختزال الآتية. استخدم البيانات الموجودة في الملحق في آخر الكتاب لمساعدتك على الحل.

أ. اختزال أيونات (Zn^{2+}) إلى (Zn).

ب. أكسدة أيونات (Br^-) إلى (Br_2).

ج. اختزال أيونات (SO_4^{2-}) في وسط حمضي إلى (SO_2).

د. أكسدة أيونات (Cl^-) إلى (Cl_2).

(١٠) استخدم البيانات المدرجة في سلسلة قيم جهود الاختزال القياسية الموجود في نهاية هذا الكتاب للإجابة عن الأسئلة الآتية:

أ. أي من الأيونات الآتية: (Ag^+) و (Cr^{2+}) و (Fe^{2+})، يحتاج إلى العامل المختزِل الأقوى ليختزله إلى ذرات فلز؟

ب. أي من الذرات الآتية: (Ag) و (Cr) و (Fe)، يحتاج إلى العامل المؤكسِد الأقوى ليؤكسده إلى أيون؟

التنبؤ باتجاه تدفّق الإلكترونات بناء على قيم $E_r^\ominus$

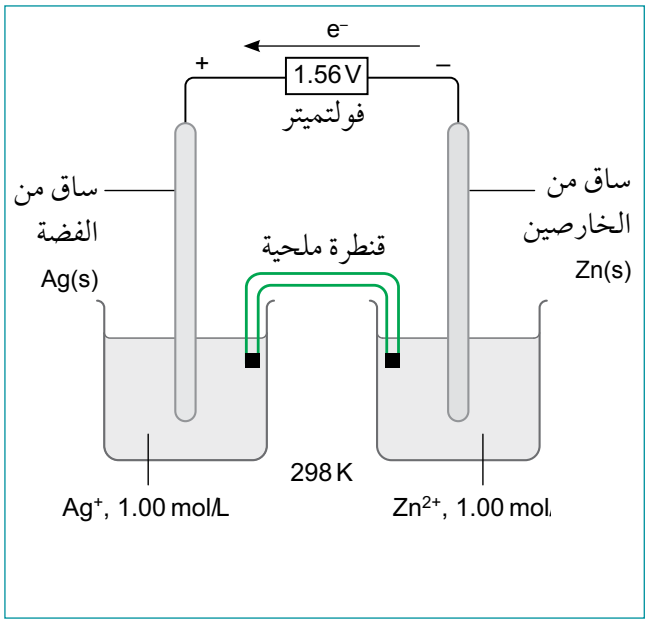
يمكن استنتاج اتجاه تدفّق الإلكترونات في الدائرة الكهربائية الخارجية عن طريق مقارنة قيمتَي $E_r^\ominus$ لنصفَي-الخلية اللذَيْن يكوّنان الخلية الجلفانية. فعلى سبيل المثال، في الشكل (٢-١٣)، تكون قيمة جهد الاختزال لكل نصف-خلية كالآتي:

$$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E_r^\ominus = +0.80\ V$$

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) \qquad E_r^\ominus = -0.76\ V$$

تفيدنا قيم جهود الاختزال القياسية بأن اختزال الأيونات Zn^{2+} يكون أكثر صعوبة من اختزال الأيونات (Ag^+)، لهذا:

- سوف يفقد الفلز (Zn) إلكترونات ويمنحها إلى نصف-الخلية Ag^+/Ag.
- سوف تكسب الأيونات (Ag^+) إلكترونات من نصف-الخلية Zn^{2+}/Zn.



الشكل ٢-١٣ الخلية الجلفانية: $Zn/Zn^{2+}//\ Ag^+/Ag$.

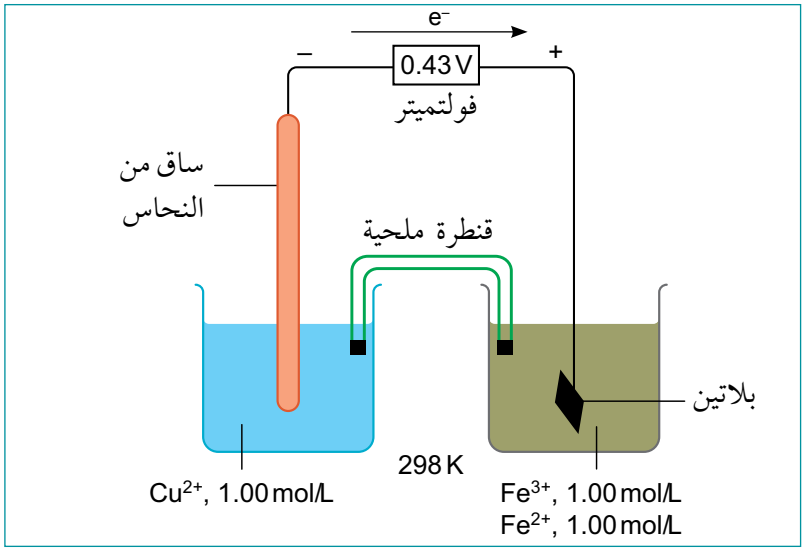
تتدفق الإلكترونات في الدائرة الكهربائية الخارجية من نصف-الخلية Zn^{2+}/Zn حيث يتم فقدان الإلكترونات إلى نصف-الخلية Ag^+/Ag فيتم اكتساب الإلكترونات. وبتعبير آخر، يكون تدفق الإلكترونات من القطب السالب (الآنود Anode) إلى القطب الموجب (الكاثود Cathode).

في الخلية الجلفانية الموضحة في الشكل (٢-١٤)، تتدفق الإلكترونات في الدائرة الكهربائية الخارجية من نصف-الخلية Cu^{2+}/Cu إلى نصف-الخلية Fe^{3+}/Fe^{2+}، بناء على قيم جهود الاختزال القياسية لنصفَي معادلتَي الاختزال الآتيتَين:

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) \qquad E^\ominus = +0.77\ V$$

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^\ominus = +0.34\ V$$

يمثل نصف-الخلية Cu^{2+}/Cu القطب السالب لهذه الخلية. وذلك لأنه يفقد الإلكترونات بسهولة أكثر من نصف-الخلية Fe^{3+}/Fe^{2+}.



الشكل ٢-١٤ الخلية الجلفانية: Cu^{2+}/Cu، Fe^{3+}/Fe^{2+}.

مهمّ

١. القطب الموجب للخلية هو نصف-الخلية التي تمتلك قيمة $E_r^\ominus$ أكبر.

٢. يكون اتجاه تدفق الإلكترونات عبر الدائرة الكهربائية الخارجية من نصف-الخلية التي تمتلك قيمة $E_r^\ominus$ أقل (الآنود) إلى نصف-الخلية التي تمتلك قيمة $E_r^\ominus$ أكبر (الكاثود).

سؤال

(١١) حدد اتجاه تدفّق الإلكترونات في الخلايا الجلفانية الممثلة بأزواج أنصاف-المعادلات الآتية، مستعينًا بسلسلة قيم جهود الاختزال القياسية الموجودة في الملحق (٢).

أ. $Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$ و $F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$

ب. $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ و $Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$

ج. $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$ و $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$

د. $Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe$ و $Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$

التنبؤ بقيم جهد الخلية القياسي بناء على قيم $E_r^\ominus$

مصطلحات علمية

جهد الخلية القياسي
Standard cell potential $E_{cell}^\ominus$: الفرق بين قيمتَي جهد الاختزال القياسي لنصفي - خلية.

يمكن استخدام قيم $E_r^\ominus$ لحساب جهد خلية جلفانية ما مكوّنة من نصفَي-خلية، وتكون قيمة جهد الخلية المقاسة عبارة عن الفرق بين قيمتَي $E_r^\ominus$ لنصفَي-الخلية. ونسمّي هذه القيمة **جهد الخلية القياسي Standard cell potential** ويرمز إلى جهد الخلية القياسي بالرمز $E_{cell}^\ominus$.

ويتم حساب قيمة جهد الخلية القياسي كالآتي:

$$E_{cell}^\ominus = E_r^\ominus(\text{Cathode}) - E_r^\ominus(\text{Anode})$$

بالنسبة إلى الخلية الجلفانية الموضحة في الشكل (٢-١٣)، فإن نصفَي-معادلتي الاختزال هما:

$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$ $\quad E_r^\ominus = +0.80\ V$

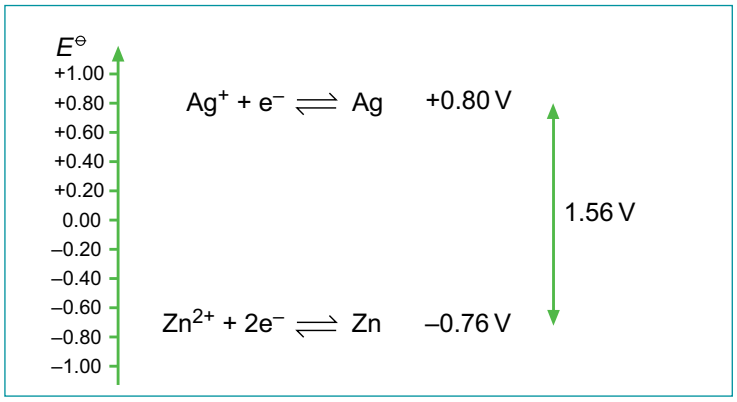
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$ $\quad E_r^\ominus = -0.76\ V$

وبما أن قيمة $E_r^\ominus$ لنصف-الخلية Ag^+/Ag أكبر من $E_r^\ominus$ لنصف-الخلية Zn^{2+}/Zn، بالتالي تكون نصف-الخلية Ag^+/Ag القطب الموجب للخلية (الكاثود) ونصف-الخلية Zn^{2+}/Zn القطب السالب للخلية (الآنود).

يتم حساب قيمة جهد الخلية القياسي كما يلي (الشكل ٢-١٥):

$$E^{\ominus}_{cell} = E^{\ominus}_{r}(Cathode) - E^{\ominus}_{r}(Anode)$$

$$E^{\ominus}_{cell} = 0.80 - (-0.76) = +1.56V$$



الشكل ٢-١٥ يعطي قيمة جهد الخلية الموضحة في الشكل ٢-١٣.

وبالنسبة إلى الخلية الجلفانية الموضحة في الشكل (٢-١٤)، فإن نصفَي-معادلتي الاختزال هما:

$$Fe^{3+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) \qquad E^{\ominus}_{r} = +0.77\ V$$

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^{\ominus}_{r} = +0.34\ V$$

وبما أن قيمة $E^{\ominus}_{r}$ لنصف-الخلية Fe^{3+}/Fe^{2+} أكبر من $E^{\ominus}_{r}$ لنصف-الخلية Cu^{2+}/Cu، تكون نصف-الخلية Fe^{3+}/Fe^{2+} القطب الموجب للخلية (المهبط) ونصف-الخلية Cu^{2+}/Cu القطب السالب للخلية (المصعد).

يتم حساب قيمة جهد الخلية القياسي كما يلي:

$$E^{\ominus}_{cell} = E^{\ominus}_{r}(Cathode) - E^{\ominus}_{r}(Anode)$$

$$E^{\ominus}_{cell} = 0.77 - 0.34 = +0.43\ V$$

أسئلة

(١٢) خلية جلفانية مكوّنة من نصف-الخلية Cr^{3+}/Cr ونصف-الخلية Cl_2/Cl^{-}.

أ. ارسم مخططًا لهذه الخلية.

ب. استخدم البيانات المدرجة في سلسلة قيم جهود الاختزال القياسية الموجودة في نهاية هذا الكتاب لحساب فولتية الخلية.

ج. أي نصف-خلية هو القطب الموجب؟

(١٣) خلية جلفانية مكوّنة من نصف-الخلية Mn^{2+}/Mn ونصف-الخلية Pb^{2+}/Pb.

أ. ارسم مخططًا لهذه الخلية.

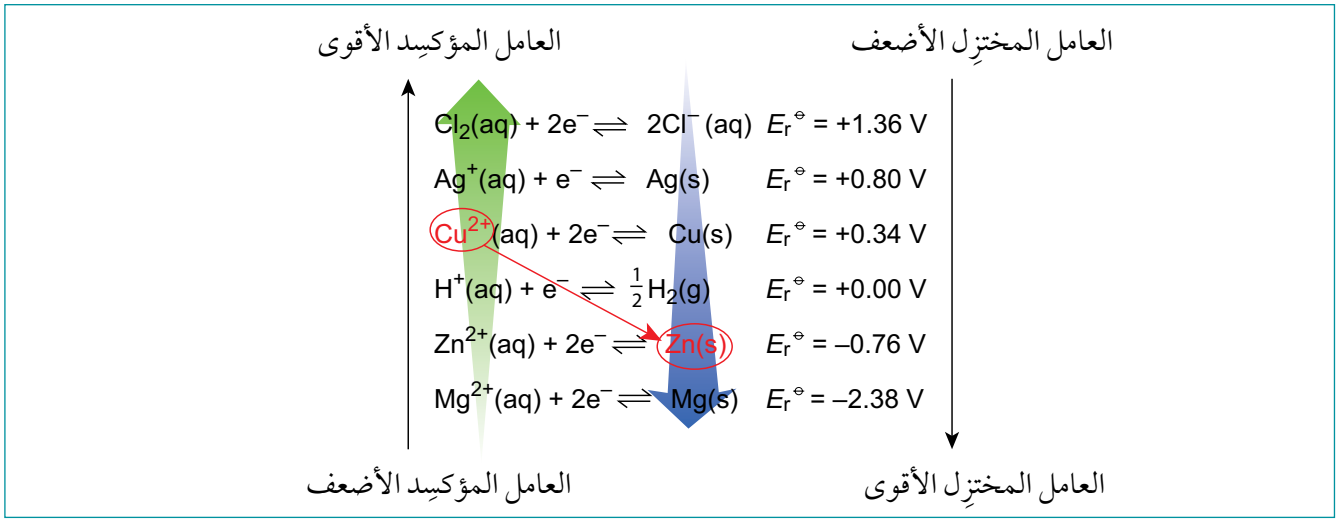
ب. استخدم البيانات المدرجة في سلسلة قيم جهود الاختزال القياسية الموجودة في نهاية هذا الكتاب لحساب فولتية الخلية.

ج. أي نصف-خلية هو القطب الموجب؟

التنبؤ بتلقائية التفاعل (إمكانية حدوث التفاعل) بناء على قيم $E_r^\ominus$

تزوّدنا قيم جهود الاختزال القياسية $E_r^\ominus$، بمعرفة مدى سهولة أو صعوبة أكسدة أو اختزال جسيم ما. ويمكن مقارنة القدرة على الأكسدة والاختزال للعناصر والأيونات عن طريق مقارنة قيم $E_r^\ominus$ لأنصاف-معادلاتها.

يقارن الشكل (٢-١٦) القدرة على الأكسدة والاختزال لعناصر وأيونات مختارة.



الشكل ٢-١٦ قيم جهود الاختزال القياسية لبعض أنصاف المعادلات.

وتعد قيم $E_r^\ominus$ وسيلة فاعلة للتنبؤ بقابلية حدوث التفاعل من عدمه باستخدام القاعدة الآتية:

- عامل مؤكسد + عامل مختزل تحته في الترتيب = يحدث تفاعل تلقائي
- عامل مؤكسد + عامل مختزل فوقه في الترتيب = لا يحدث تفاعل تلقائي

يمكن تحضير خلية جلفانية من نصفَي-الخلية الآتيين:

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E_r^\ominus = +0.34\ V$$

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) \qquad E_r^\ominus = -0.76\ V$$

وعندما يتم توصيلهما معًا، يحدث تفاعل في كل منهما. ويمكن استخدام قيم $E_r^\ominus$ للتنبؤ بما إذا كان التفاعل الذي يحدث في كل نصف-خلية هو تفاعل اختزال (تفاعل أمامي) أو تفاعل أكسدة (تفاعل عكسي). فإذ تمّ دمج التفاعلَين اللذَيْن يحدثان في كل نصف-خلية، يمكن عندها كتابة معادلة أيونية للتفاعل الكلي الذي يحدث في الخلية الجلفانية.

يمكن التوصل من قيم جهود الاختزال القياسية إلى أن أيونات (Cu^{2+}) تمتلك قابلية أكبر لكسب الإلكترونات من أيونات (Zn^{2+})، لهذا، فإن التفاعل الكيميائي الذي يحدث في نصف-الخلية هذه ينزاح في الاتجاه الأمامي:

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$

أما ذرات (Zn) فتمتلك قابلية أكبر لفقدان الإلكترونات من ذرات (Cu). وهذا يعني أن التفاعل الكيميائي الذي يحدث في نصف-الخلية هذه ينزاح في الاتجاه العكسي:

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$$

ويمكن دمج نصفَي-المعادلتَين هاتَين معًا للحصول على معادلة التفاعل الكلية في هذه الخلية الجلفانية:

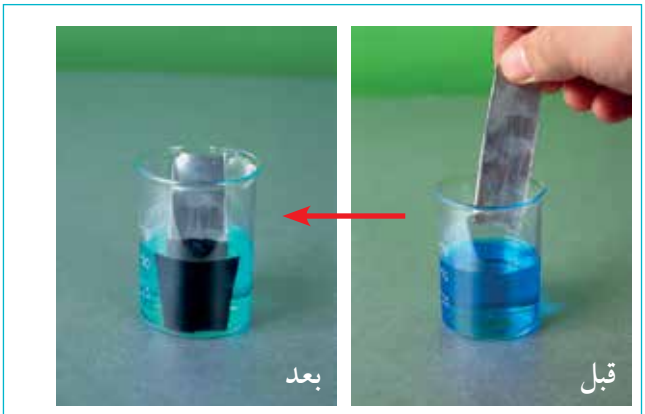
$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

مصطلحات علمية

تفاعل تلقائي (قابل للحدوث)
Feasible (Spontaneous reaction):
هو التفاعل الذي يمكن أن يحدث إذا كانت قيمة $E^{\ominus}_{cell}$ للخلية موجبة.

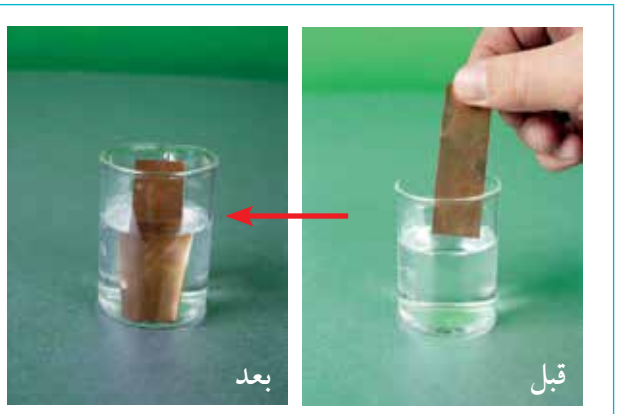
وهذا هو التفاعل الذي يحدث في هذه الخلية الجلفانية. وهو أيضًا التفاعل نفسه الذي يحدث عند وضع قطعة من الفلز (Zn) بشكل مباشر في محلول مائي من أيونات (Cu^{2+}) تركيزه 1.00 mol/L. ويقال عن تفاعل ما بأنه **تلقائي (قابل للحدوث) Feasible (Spontaneous)** إذا كان حدوثه ممكنًا. وهذا صحيح لأن قيمة جهد الخلية القياسي لهذه الخلية تكون بإشارة موجبة (+1.10 V).

وهكذا إذا كان التفاعل الأمامي قابلًا للحدوث، يكون التفاعل العكسي بين (Cu) وأيونات الخارصين غير قابل للحدوث. أي أنه إذا وُضعت قطعة من النحاس مباشرة في محلول مائي من أيونات (Zn^{2+}) تركيزه 1.00 mol/L، فلن يحدث أي تفاعل بينهما. ما يعني قيمة جهد الخلية القياسي ستكون بإشارة سالبة (–1.10 V) (الصورة ٢–٣).



وضع فلز الخارصين في محلول يحتوي على أيونات النحاس

يحدث التفاعل وفق المعادلة:
$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

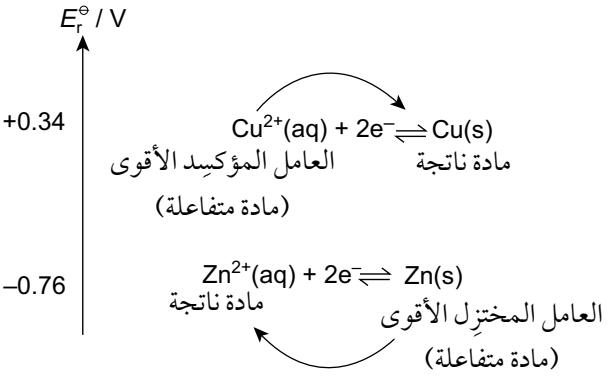


وضع فلز النحاس في محلول يحتوي على أيونات الخارصين

لا يحدث تفاعل

الصورة ٢–٣ استنادًا إلى قيم $E^{\ominus}_{r}$، يتفاعل الخارصين مع أيونات (Cu^{2+})، أما النحاس فلا يتفاعل مع أيونات (Zn^{2+}).

ويمكن التنبؤ بما إذا كان تفاعل ما يحدث بشكل تلقائي أم لا، وذلك بالرجوع إلى قائمة أنصاف–المعادلات وقيم $E^{\ominus}_{r}$ التي تمّ ترتيبها تنازليًا. فعندما نختار نصفَي–معادلتَين، يتم تحديد اتجاه التفاعل باعتماد نمط حركة عقارب الساعة (مواد متفاعلة، مواد ناتجة، مواد متفاعلة، مواد ناتجة) انطلاقًا من الأعلى يسارًا كما هو موضح في الشكل (٢–١٧) للخلية المكوّنة من نصفَي–الخلية Cu^{2+}/Cu و Zn^{2+}/Zn.



الشكل ٢–١٧ يحدث التفاعل في الاتجاه الذي يتفاعل فيه العامل المؤكسِد الأقوى مع العامل المختزِل الأقوى (اتجاه عقارب الساعة).

مهمّ

١. عندما يتم توصيل نصفَي-خلية معًا، فإن نصف-الخلية التي تمتلك قيمة $E_r^\ominus$ أكبر تكسب الإلكترونات بسهولة أكثر وينزاح التفاعل في الاتجاه الأمامي لنصف-المعادلة ذات الصلة.

٢. يحدث تفاعل الأكسدة-اختزال في الاتجاه الذي يتفاعل فيه العامل المؤكسِد الأقوى مع العامل المختزِل الأقوى.

٣. يكون التفاعل قابلًا للحدوث عندما تكون قيمة جهد الخلية بإشارة موجبة.

٤. يمكن التنبؤ بإمكانية حدوث تفاعل ما باستخدام القاعدة الآتية:

- عامل مؤكسِد + عامل مختزِل تحته في الترتيب = يحدث تفاعل تلقائي
- عامل مؤكسِد + عامل مختزِل فوقه في الترتيب = لا يحدث تفاعل تلقائي

فمثلًا لا يمكن لذرات (Cu) أن تختزل أيونات (Zn^{2+})، إلى (Zn). ولكن، كيف يمكن اختزال أيونات (Zn^{2+})؟

الإجابة هي أن تتفاعل أيونات (Zn^{2+}) مع عامل مختزِل أقوى، والذي يجب أن يمتلك قيمة $E_r^\ominus$ أقل من قيمة $E_r^\ominus$ لنصف-المعادلة Zn^{2+}/Zn. في الشكل (٢-١٦)، نجد أن نصف-المعادلة لـ Mg^{2+}/Mg تمتلك قيمة $E_r^\ominus$ أقل. بالتالي يُعدّ (Mg) عاملًا مختزِلًا مناسبًا لذلك.

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) \qquad E_r^\ominus = -0.76\ V$$

$$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s) \qquad E_r^\ominus = -2.38\ V$$

يُعدّ (Zn^{2+}) عاملًا مؤكسِدًا أقوى، لأنه قابل لكسب الإلكترونات بسهولة أكثر من أيونات Mg^{2+}. ويُعدّ Mg عاملًا مختزلًا أقوى من (Zn)؛ لأنه قابل لفقد الإلكترونات بسهولة أكثر من Zn.

يُعدّ حمض النيتريك عاملًا مؤكسِدًا جيدًا، لكنه لا يمكنه أن يؤكسد أيونات الكلوريد إلى جزيئات كلور.

$$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^- \qquad E_r^\ominus = +1.36\ V$$

$$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons NO_2 + H_2O \qquad E_r^\ominus = +0.80\ V$$

بالتالي كيف يمكن أكسدة الأيونات (Cl^-)؟ الإجابة هي أن تتفاعل أيونات (Cl^-) مع عامل مؤكسِد أقوى، والذي يجب أن يمتلك قيمة $E_r^\ominus$ أكبر من قيمة $E_r^\ominus$ لنصف-المعادلة Cl_2/Cl^-. توفر نصف-المعادلة الآتية عاملًا مؤكسِدًا مناسبًا:

$$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$$

تمتلك نصف-المعادلة هذه قيمة $E_r^\ominus$ أكبر من قيمة $E_r^\ominus$ لنصف-المعادلة Cl_2/Cl^-. لهذا تُعدّ الأيونات (MnO_4^-) في وسط حمضي عاملًا مؤكسِدًا مناسبًا لأكسدة أيونات الكلوريد إلى جزيئات كلور (انظر الصورة ٢-٤).

$$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l) \qquad E_r^\ominus = +1.52\ V$$

$$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq) \qquad E_r^\ominus = +1.36\ V$$

يُعدّ (MnO_4^-) في وسط حمضي العامل المؤكسد الأقوى، لأنه قابل لكسب الإلكترونات بسهولة أكثر من الجزيئات (Cl_2). وتُعدّ الأيونات (Cl^-) العامل المختزل الأقوى؛ لأنها تمنح الإلكترونات بسهولة أكثر من الأيونات (Mn^{2+}).



الصورة ٢-٤ إضافة كلوريد الصوديوم الصلب (NaCl)، إلى محلول مائي من ($KMnO_4$)، في وسط حمضي.

ويمكن شرح القدرة النسبية للهالوجينات على الأكسدة بالطريقة نفسها. حيث يوضح الجدول أدناه قيم جهود الاختزال القياسية للهالوجينات الجدول (٢-١).

فاستنادًا إلى قيم $E_r^\ominus$ هذه، فكلما اتجهنا من الأعلى إلى الأسفل عبر المجموعة 17 (VII) من F_2 إلى I_2، تنخفض قدرة الهالوجينات كعوامل مؤكسِدة، وتزداد قدرة أيونات الهاليدات كعوامل مختزِلة؛ وكلما اتجهنا من الأعلى إلى الأسفل عبر المجموعة 17 من الفلور (F_2) إلى اليود (I_2)، تُظهر قيم E_r العلامة القياسية ما يلي:

- تقل القدرة المؤكسدة للهالوجينات في المجموعة 17
- تصبح أيونات الهاليد عوامل مختزلة أقوى، الصورة (٢-٥).

نصف-المعادلة (نصف-الخلية)	جهد الاختزال القياسي (V)
$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2.87
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.36
$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.07
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0.54

الجدول ٢-١



الصورة ٢-٥ يحل الكلور المائي محل البروم في محلول بروميد البوتاسيوم.

توضح الأمثلة الآتية كيف يمكن استخدام قيم جهود الاختزال القياسية لأنصاف-الخلايا للتنبؤ بما إذا كان تفاعل ما سيحدث أم لا.

مثال

١. مستعينًا بسلسلة جهود الاختزال القياسية، هل يمكن لغاز الكلور (Cl_2) أن يؤكسد أيونات (Fe^{2+}) إلى أيونات (Fe^{3+})؟ وهل سيحدث تفاعل إذا أُضيف محلول مائي من أيونات (Fe^{3+}) إلى محلول مائي من أيونات (Cl^-)؟ وضح إجابتك بالمعادلات الكيميائية.

الحلّ:

- اكتب نصفَي-معادلتي الاختزال، بحيث تُكتب نصف-المعادلة التي تمتلك قيمة $E_r^\ominus$ أكبر أولًا على النحو الآتي:

$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$ $\quad E_r^\ominus = +1.36\ V$

$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$ $\quad E_r^\ominus = +0.77\ V$

- حدد العامل المؤكسِد الأقوى، والعامل المختزِل الأقوى.

يُعدّ (Cl_2) العامل المؤكسِد الأقوى؛ وذلك لأن قيمة $E_r^\ominus$ له أكبر، وبالتالي فإن الجزيئات (Cl_2) قابلة لكسب الإلكترونات بسهولة أكثر من الأيونات (Fe^{3+}).

ويُعدّ Fe^{2+} العامل المختزِل الأقوى وذلك لأن قيمة $E_r^\ominus$ له أقل، وبالتالي فإن الأيونات (Fe^{2+}) تفقد الإلكترونات بسهولة أكثر من الأيونات (Cl^-).

- يتفاعل العامل المؤكسِد الأقوى مع العامل المختزِل الأقوى، وهذا يعني أن التفاعل قابل للحدوث.
- ينزاح التفاعل الأول في الاتجاه الأمامي، في حين ينزاح التفاعل الثاني في الاتجاه العكسي على النحو الآتي:

$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$

$Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + e^-$

تابع

- ادمج نصفَي-المعادلتَين معًا بعد ضرب نصف-المعادلة الثانية في (2) لوزن الإلكترونات، على النحو الآتي:

$$Cl_2(g) + 2Fe^{2+}(aq) \longrightarrow 2Cl^-(aq) + 2Fe^{3+}(aq)$$

هذا التفاعل قابل للحدوث. أي أن التنبؤ الذي تمّ باستخدام قيم $E_r^\ominus$ صحيح، وأن هذا التفاعل قابل للحدوث في خلية جلفانية مناسبة، أو إذا تمّ ضخ غاز (Cl_2) في محلول مائي من أيونات (Fe^{2+}) تركيزه 1.00 mol/L.

أما في حال عكس التفاعل أي أنه إذا أُضيف محلول مائي من أيونات (Fe^{3+}) إلى محلول مائي من أيونات Cl^- فلن يحدث أي تفاعل.

لا يحدث تفاعل $\longrightarrow 2Cl^-(aq) + 2Fe^{3+}(aq)$

مثال

٢. هل يمكن لجزيئات اليود (I_2) أن تؤكسد أيونات (Fe^{2+}) إلى أيونات (Fe^{3+})؟

الحلّ:

- اكتب نصفَي-معادلتي الاختزال، بحيث تُكتب نصف-المعادلة التي تمتلك قيمة $E_r^\ominus$ أكبر أولًا على النحو الآتي:

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) \qquad E_r^\ominus = +0.77\ V$$

$$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq) \qquad E_r^\ominus = +0.54\ V$$

- حدد العامل المؤكسِد الأقوى، والعامل المختزِل الأقوى.

يُعدّ (Fe^{3+}) العامل المؤكسِد الأقوى، لأن الأيونات (Fe^{3+}) قابلة لكسب الإلكترونات بسهولة أكثر من الجزيئات (I_2).

ويُعدّ (I^-) العامل المختزِل الأقوى، لأن الأيونات (I^-) قابلة لفقد الإلكترونات بسهولة أكثر من الأيونات (Fe^{2+}).

- تُعدّ جزيئات (I_2) عاملًا مؤكسِدًا ضعيفًا نسبيًا، وتُعدّ أيونات (Fe^{2+}) عاملًا مختزِلًا ضعيفًا نسبيًا أيضًا. لهذا فإن التفاعل غير قابل للحدوث (التفاعل الذي يُعدّ قابلًا للحدوث هو التفاعل بين أيونات (Fe^{3+}) وأيونات (I^-)).

مثال

٣. هل يمكن لجزيئات فوق أكسيد (بيروكسيد) الهيدروجين (H_2O_2)، أن تختزل أيونات المنجنات (VII) (MnO_4^-)، في وسط حمضي، إلى أيونات Mn^{2+}؟ واكتب معادلة التفاعل النهائية في حالة حدوث التفاعل.

الحلّ:

- اكتب نصفَي-معادلتي الاختزال، بحيث تُكتب نصف-المعادلة التي تمتلك قيمة $E_r^\ominus$ الأكبر أولًا على النحو الآتي:

$$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$$

$$E_r^\ominus = +1.52\ V$$

$$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq) \qquad E_r^\ominus = +0.68\ V$$

- حدد العامل المؤكسِد الأقوى، والعامل المختزِل الأقوى.

يُعدّ النظام المكوّن من ($MnO_4^- + H^+$) العامل المؤكسِد الأقوى، لأنه قابل لكسب الإلكترونات بسهولة أكثر من النظام المكوّن من ($O_2 + 2H^+$).

يُعدّ (H_2O_2) العامل المختزِل الأقوى؛ لأنه قابل لمنح الإلكترونات بسهولة أكثر من الأيونات Mn^{2+}.

- يتفاعل العامل المؤكسِد الأقوى مع العامل المختزِل الأقوى، وهذا يعني أن التفاعل قابل للحدوث.
- ينزاح التفاعل الأول في الاتجاه الأمامي، في حين ينزاح التفاعل الثاني في الاتجاه العكسي على النحو الآتي:

$$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$$

$$H_2O_2(aq) \longrightarrow O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^-$$

- زن الإلكترونات، بحيث تتضمن كل نصف-معادلة 10 إلكترونات على النحو الآتي:

$$2MnO_4^-(aq) + 16H^+(aq) + 10e^- \longrightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 8H_2O(l)$$

$$5H_2O_2(aq) \longrightarrow 5O_2(g) + 10H^+(aq) + 10e^-$$

- ادمج نصفَي-المعادلتَين معًا على النحو الآتي:

$$2MnO_4^-(aq) + 6H^+(aq) + 5H_2O_2(aq) \longrightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 8H_2O(l) + 5O_2(g)$$

لاحظ أنه قد تمّ شطب 10 أيونات (H^+) من كل من طرفَي المعادلة.

يمكن استخدام جهود الاختزال القياسية لأنصاف-الخلايا للتنبؤ بما إذا كان تفاعل ما سيحدث من دون الأخذ في الاعتبار المواد المؤكسِدة أو المواد المختزِلة الأقوى وذلك من خلال حساب جهد الخلية القياسي $E^{\ominus}_{cell}$. وهذه الطريقة موضحة في المثالَين ٤ و ٥.

أمثلة

٤. هل يمكن لجزيئات البروم (Br_2)، أن تؤكسد فلز الفضة (Ag)، إلى أيونات فضة Ag^+؟ أوضح إجابتك بحساب جهد الخلية القياسي $E^{\ominus}_{cell}$

الحلّ:

الخطوة ١: اكتب معادلة التفاعل المقترح وفقًا للآتي:

$$Br_2(l) + 2Ag(s) \longrightarrow 2Br^-(aq) + 2Ag^+(aq)$$

الخطوة ٢: اكتب نصفَي-معادلتي الاختزال مضمنًا قيم $E^{\ominus}_r$ وفقًا للآتي:

$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$ $\quad E^{\ominus}_r = +1.07\ V$

$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$ $\quad E^{\ominus}_r = +0.80\ V$

الخطوة ٣: احسب قيمة جهد الخلية القياسي وفقًا للآتي:

$$E^{\ominus}_{cell} = E^{\ominus}_r\ (Cathode) - E^{\ominus}_r\ (Anode)$$

$$E^{\ominus}_{cell} = 1.07 - 0.80 = +0.27\ V$$

الخطوة ٤ إذا كانت قيمة $E^{\ominus}_{cell}$ بإشارة موجبة، فإن التفاعل سيحدث وفقًا لما هو مكتوب.

أما إذا كانت قيمة $E^{\ominus}_{cell}$ بإشارة سالبة، فإن التفاعل لن يحدث في هذا الاتجاه.

لاحظ في هذه الحالة، أن قيمة $E^{\ominus}_{cell}$ بإشارة موجبة، أي أن البروم سوف يؤكسد فلز الفضة إلى أيونات فضة.

٥. هل ستؤكسد جزيئات اليود (I_2)، فلز الفضة (Ag)، إلى أيونات فضة Ag^+؟

الحلّ:

الخطوة ١: اكتب معادلة التفاعل المقترح وفقًا للآتي:

$$I_2(s) + 2Ag(s) \longrightarrow 2I^-(aq) + 2Ag^+(aq)$$

الخطوة ٢: اكتب نصفَي-معادلتي الاختزال مضمنًا قيم $E^{\ominus}_r$ وفقًا للآتي:

$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$ $\quad E^{\ominus}_r = +0.54\ V$

$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$ $\quad E^{\ominus}_r = +0.80\ V$

الخطوة ٣: احسب قيمة جهد الخلية القياسي وفقًا للآتي:

$$E^{\ominus}_{cell} = E^{\ominus}_r\ (Cathode) - E^{\ominus}_r\ (Anode)$$

$$E^{\ominus}_{cell} = 0.54 - 0.80 = -0.26\ V$$

الخطوة ٤: لاحظ في هذه الحالة، أن قيمة $E^{\ominus}_{cell}$ بإشارة سالبة، أي أن اليود لن يؤكسد فلز الفضة إلى أيونات فضة.

أسئلة

(١٤) استخدم البيانات المدرجة في سلسلة قيم جهود الاختزال القياسية الموجودة في نهاية هذا الكتاب للتنبؤ بما إذا كان أي من التفاعلات الآتية قابلًا للحدوث أم لا. فإذا كان حدوث التفاعل ممكنًا، فاكتب المعادلة الكيميائية الموزونة له.

لتوضيح الإجابة، احسب فولتية كل خلية في الجزئيات من أ إلى د.

أ. هل يمكن لأيونات (MnO_4^-) أن تؤكسد أيونات (Cl^-) إلى جزيئات (Cl_2) في وسط حمضي؟ هل سيكون إجراء هذا التفاعل في مختبر مفتوح آمنًا؟ اشرح إجابتك.

ب. هل يمكن لأيونات (MnO_4^-) أن تؤكسد أيونات (F^-) إلى جزيئات (F_2) في وسط حمضي؟

ج. هل يمكن لأيونات (H^+) أن تؤكسد أيونات (V^{2+}) إلى أيونات (V^{3+})؟

د. هل يمكن لأيونات (H^+) أن تؤكسد أيونات (Fe^{2+}) إلى أيونات (Fe^{3+})؟

(١٥) استخدم قيم $E_r^{\ominus}$ للهالوجينات لشرح ما يلي:

أ. لماذا يمكن للبروم أن يؤكسد محلولًا مائيًا من أيونات اليوديد؟

ب. لماذا لا يتفاعل البروم مع أيونات الكلوريد؟

٤-٢ تأثير تراكيز الأيونات على قيم جهود الاختزال (E_r)

عندما نقارن قيمة جهد الاختزال لنصف-خلية قياسية ما (X)، مع قطب الهيدروجين القياسي، فإننا نقيس قيمة $E_r^{\ominus}$ لنصف-الخلية (X) هذه في الظروف القياسية. وإذا غيّرنا التركيز أو درجة الحرارة لنصف-الخلية (X)، تتغيّر أيضًا قيمة جهد الاختزال لها. وفي هذه الظروف غير القياسية، نستخدم الرمز E_r للتعبير عن جهد الاختزال.

ماذا يحدث لقيمة جهد الاختزال عندما نغيّر تركيز الأيونات في نصف-الخلية؟ لنأخذ المثال الآتي لاتزان فلز/أيون الفلز:

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) \qquad E_r^{\ominus} = -0.76\ V$$

يمكن الآن تطبيق مبدأ لوشاتيلييه على تفاعلات اتزان الأكسدة-اختزال. فإذا ازداد تركيز الجسيمات الموجودة على الطرف الأيسر للمعادلة، فسوف ينزاح موضع الاتزان نحو اليمين، وبالتالي تزداد قيمة E_r.

- إذا أصبح $[Zn^{2+}]$ أكبر من 1.00 mol/L، فسوف تزداد قيمة E_r (على سبيل المثال، −0.61 V).
- أما إذا أصبح $[Zn^{2+}]$ أقل من 1.00 mol/L، فسوف تقل قيمة E_r (على سبيل المثال، −0.80 V).

وإذا كان هناك أيونان مختلفان في نصف-الخلية، يجب أخذ كلا الأيونَين في الحسبان.

لنأخذ الاتزان بين أيونات (Fe^{3+}) وأيونات (Fe^{2+}) كمثال:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E_r^{\ominus} = +0.77\ V$$

1.00 mol/L 1.00 mol/L

- إذا كان $[Fe^{3+}]$ أكبر من 1.00 mol/L (مع ثبات $[Fe^{2+}]$)، تزداد قيمة E_r (على سبيل المثال، +0.85 V).
- أما إذا كان $[Fe^{3+}]$ أقل من 1.00 mol/L (مع ثبات $[Fe^{2+}]$)، فتقل قيمة E_r (على سبيل المثال، +0.70 V).
- وإذا كان $[Fe^{2+}]$ أكبر من 1.00 mol/L (مع ثبات $[Fe^{3+}]$)، تقل قيمة E_r (على سبيل المثال، +0.70 V).
- أما إذا كان $[Fe^{2+}]$ أقل من 1.00 mol/L (مع ثبات $[Fe^{3+}]$)، فتزداد قيمة E_r (على سبيل المثال، +0.85 V).

يمكن من المعلومات الواردة أعلاه، ملاحظة أنه إذا ازدادت تراكيز كلا الأيونَين (Fe^{3+}) و (Fe^{2+})، فقد يلغي كل منهما تأثير الآخر.

ويلخص الجدول أدناه الرموز المستخدمة للتعبير عن جهد القطب، وجهد الاختزال، وجهد الخلية؛ في الظروف القياسية والظروف غير القياسية.

المصطلح	الرمز
جهد القطب	E
جهد القطب القياسي	$E^{\ominus}$
جهد الاختزال	E_r
جهد الاختزال القياسي	$E_r^{\ominus}$
جهد الخلية	E_{cell}
جهد الخلية القياسي	$E_{cell}^{\ominus}$

الجدول ٢-٢

سؤال

(١٦) تمتلك نصف-الخلية الآتية قيمة $E_r^{\ominus}$ تساوي +1.33 V:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

أ. اقترح كيف تتغيّر قيمة $E_r^{\ominus}$ مع كل من التغيّرات الآتية في تركيز أحد الجسيمات، مع بقاء تراكيز الجسيمات الأخرى ثابتة عند 1.00 mol/L.

١. ازدياد $[Cr_2O_7^{2-}]$

٢. نقصان $[H^+]$

٣. ازدياد $[Cr^{3+}]$

ب. ما تأثير كل من هذه التغيّرات في التركيز على قوة محلول من $(Cr_2O_7^{2-})$ في وسط حمضي كعامل مؤكسِد؟

ج. ما الظروف التي قد تستخدمها لتجعل محلولًا من $(Cr_2O_7^{2-})$ عاملًا مؤكسِدًا أقوى؟

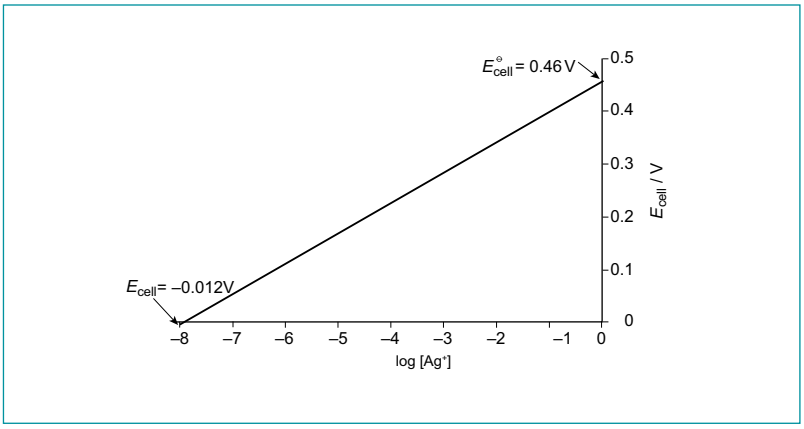
د. استخدم مبدأ لوشاتيلييه لشرح إجابتك على الجزئية ج.

معادلة نيرنست (Nernst Equation)

إذا أخذنا في الحسبان الخلية المكوّنة من نصفي-الخلية: الفضة/أيون الفضة (Ag^+/Ag) والنحاس/ أيون النحاس (II) (Cu^{2+}/Cu)، فإن التفاعل الذي يحدث في هذه الخلية هو:

$$Cu(s) + 2Ag^+(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s) \qquad E_{cell}^{\ominus} = +0.46\ V$$

تتعلق هذه المعادلة بالظروف القياسية لتراكيز الأيونات والتي تساوي 1.00 mol/L. فإذا غيّرنا تركيز أيونات الفضة، فلن تبقى الخلية قياسية بعد ذلك، لهذا، نستخدم الرمز E_{cell}. يُوضح التمثيل البياني في الشكل (٢-١٨)، كيف تتغيّر قيمة E_{cell} مع التغير في تركيز أيونات الفضة. لاحظ أننا قد رسمنا قيمة E_{cell} مقابل اللوغاريتم العشري لتركيز أيونات الفضة $\log[Ag^+]$.



الشكل ٢-١٨ يوضح العلاقة بين قيمة $[Ag^+]$ وجهد الخلية (E_{cell}).

ويمكن استنتاج تأثير التركيز على قيمة E_r لنصف-الخلية باستخدام معادلة نيرنست.

$$E_r = E_r^{\ominus} - \frac{(RT)}{(zF)} \ln Q$$

حيث إن:

E_r: جهد الاختزال في ظروف غير قياسية.

$E_r^{\ominus}$: جهد الاختزال في الظروف القياسية.

R: ثابت الغاز المثالي، يساوي 8.31 J/K.mol

T: درجة الحرارة (تساوي 298 K).

z: عدد الإلكترونات المتبادلة في التفاعل.

F: قيمة ثابت فارادي تساوي 96500 C/mol

ln: اللوغاريتم الطبيعي.

Q: تمثل حاصل ضرب تراكيز المواد الناتجة مقسومًا على حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة كلًا مرفوعًا لأسّ يساوي عدد مولاته في المعادلة الموزونة.

ويمكن تبسيط هذه المعادلة الرياضية كالآتي:

- بما أن اللوغاريتم الطبيعي ln، مرتبط باللوغاريتم العشري $\log_{10}$ بالعلاقة الرياضية الآتية: $\ln x = 2.303 \log_{10} x$
- وبمعرفة قيم R و T و F في الظروف القياسية تصبح المعادلة على النحو الآتي:

$$E_r = E_r^{\ominus} - \frac{0.059}{z} \log_{10} Q$$

مهمّ

الصيغة المتوقع منك معرفتها لمعادلة نيرنست هي:

$$E_r = E_r^{\ominus} - \frac{0.059}{z} \log_{10} Q$$

وعند تطبيق معادلة نيرنست في نصف خلية:

- أيون/أيون، مثل: $Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$ الذي يكون فيه تركيز $Fe^{3+}(aq)$ يساوي 0.50 mol/L وتركيز $Fe^{2+}(aq)$ يساوي 1.00 mol/L حيث $z = 1$.

وبتعويض القيم في معادلة نيرنست، نحصل على ما يلي:

$$E_r = E_r^\ominus - \frac{0.059}{1} \log_{10} \frac{1.0}{0.50}$$

- فلز/أيون الفلز، مثل:

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$$

الجسيم الناتج هو الفلز ($Cu(s)$).

بما أن تركيز الفلز لا يتغير، لهذا يمكن كتابة العلاقة الرياضية كالآتي:

$$E_r = E_r^\ominus - \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

مثال

٦. احسب قيمة جهد الاختزال E_r عند درجة حرارة مقدارها 298 K لنصف-الخلية $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$ حيث تكون فيه قيمة تركيز أيونات $Cu^{2+}(aq)$ تساوي 0.001 mol/L، وقيمة $E_r^\ominus$ له تساوي +0.34 V.

الحلّ:

بتعويض القيم المعطاة في العلاقة الرياضية سنحصل على ما يلي:

$$E_r = E_r^\ominus - \frac{0.059}{z} \log_{10} \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

$$E_r = +0.34 - \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{1}{0.001}$$

$$E_r = +0.34 - 0.0885 = +0.25\ V$$

مثال

٧. يحدث التفاعل الآتي في خلية جلفانية:

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

احسب جهد الخلية E_{cell} عند درجة الحرارة 298 K إذا كان تركيز الأيونات في نصف-الخلية $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$ يساوي 0.3 mol/L وتركيز الأيونات في نصف-الخلية $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$ يساوي 0.02 mol/L

الحلّ:

احسب جهد الخلية القياسي $E_{cell}^\ominus$:

$$E_{cell}^\ominus = E_r^\ominus\ (Cathode) - E_r^\ominus\ (Anode)$$

$$E_{cell}^\ominus = E_r^\ominus\ (Cu^{2+}(aq)/Cu(s)) - E_r^\ominus\ (Zn^{2+}(aq)/Zn(s))$$

$$E_{cell}^\ominus = 0.34 - (-0.76) = +1.10\ V$$

عوّض القيم في العلاقة الرياضية حيث إن عدد الإلكترونات المتبادلة يساوي 2:

$$E_{cell} = E_{cell}^\ominus - \frac{0.059}{z} \log_{10} \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$E_{cell} = +1.10 - \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{0.02}{0.3}$$

$$E_{cell} = +1.10 - (-0.0347) = 1.13\ V$$

مهمّ

- تستخدم معادلة نيرنست أيضًا لحساب جهد الخلية في الظروف غير القياسية عند اختلاف التراكيز في نصفي- الخلية وفق العلاقة الآتية:

$$E_{cell} = E^{\ominus}_{cell} - \frac{0.059}{z}\log_{10}Q$$

- إذا كانت قيمة Q تساوي 1، يكون $E_{cell} = E^{\ominus}_{cell}$
- إذا كانت قيمة Q أقل من 1، يكون E_{cell} أكبر من $E^{\ominus}_{cell}$.
- إذا كانت قيمة Q أكبر من 1، يكون E_{cell} أقل من $E^{\ominus}_{cell}$.

سؤال

(١٧) **أ.** احسب قيمة جهد الاختزال لنصف الخلية $Ni^{2+}(aq)/Ni(s)$ عند درجة الحرارة 298 K إذا كان تركيز الأيونات Ni^{2+} يساوي 1.5 mol/L و $E^{\ominus}_{r} = -0.25$ V.

ب. احسب قيمة جهد الاختزال لنصف الخلية $Ag^{+}(aq)/Ag(s)$ عند درجة الحرارة 298 K إذا كان تركيز الأيونات Ag^{+} يساوي 0.0002 mol/L و $E^{\ominus}_{r} = +0.80$ V.

ج. تمّ توصيل نصف-الخلية التي تحتوي على الفلز (Sn) في محلول من أيونات (Sn^{2+}) تركيزه 1.00 mol/L بنصف-خلية أخرى تحتوي على الفلز (Zn) في محلول من أيونات (Zn^{2+}) تركيزه 1.00 mol/L.

$Zn^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn(s)$ $\quad E^{\ominus}_{r} = -0.76$ V

$Sn^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn(s)$ $\quad E^{\ominus}_{r} = -0.14$ V

أي من القيم المعطاة أدناه هي قيمة E_{cell} عندما يتغير تركيز كل من الأيونَين (Zn^{2+}) و (Sn^{2+}) إلى 0.1 mol/L؟

أ. −0.062 V ج. −0.90 V

ب. +0.62 V د. −1.0 V

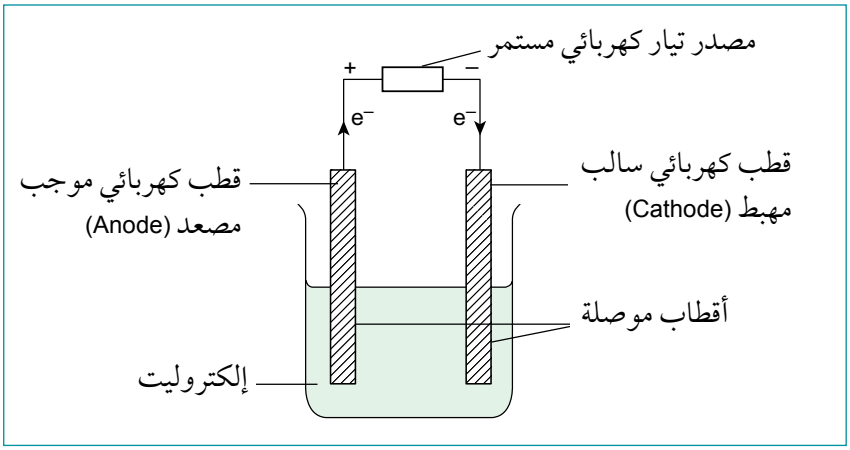
٢-٥ التحليل الكهربائي

خلايا التحليل الكهربائي

درست سابقًا في الصف العاشر أن **التحليل الكهربائي Electrolysis** هو عملية تفكك مركب إلى عناصره بوساطة تيار كهربائي. ويُستخدم لاستخلاص الفلزات النشطة كيميائيًا مثل الصوديوم (Na)، وأيضًا للحصول على لافلزات مثل الكلور، ولتنقية بعض الفلزات مثل النحاس، و في عمليات الطلاء الكهربائي. ويتم إجراء التحليل الكهربائي بشكل عام في خلية تحليل كهربائي (خلية إلكتروليتية) حيث يتغيّر التركيب الفعلي للخلية وفقًا للعنصر المراد استخلاصه (الشكل ٢-١٩).

مكوّنات خلية التحليل الكهربائي:

- **الإلكتروليت Electroyte** المادة المراد تحليلها، وتكون على هيئة مركب أيوني مصهور أو على هيئة محلول مائي مركز من الأيونات.
- **القطب الكهربائي Electrode** هو عبارة عن ساق مصنوعة إما من فلز أو الكربون (الجرافيت)، وهو يوصل الكهرباء إلى الإلكتروليت أو منه.
- **الآنود (المصعد) Anode** هو القطب الكهربائي الموجب.
- **الكاثود (المهبط) Cathode** هو القطب الكهربائي السالب.
- مصدر طاقة يوفر تيارًا مستمرًا (بطارية).



الشكل ٢-١٩ الأجزاء الرئيسية لخلية تحليل كهربائي.

مصطلحات علمية

التحليل الكهربائي Electrolysis: عملية تفكك إلكتروليت (مصهور أو محلول مائي) بوساطة تيار كهربائي.

الإلكتروليت Electroyte: مصهور أو محلول مائي يتفكك أثناء التحليل الكهربائي.

القطب الكهربائي Electrode: ساق مصنوعة من فلز أو من الكربون (الجرافيت) والذي يوصل الكهرباء إلى الإلكتروليت أو منه.

الكاثود (المهبط) Cathode: القطب الكهربائي السالب الذي تحدث عنده تفاعلات الاختزال.

الآنود (المصعد) Anode: القطب الكهربائي الموجب الذي تحدث عنده تفاعلات الأكسدة.

وجه المقارنة	الخلية الجلفانية	الخلية الإلكترو ليتية
تلقائية التفاعل	تلقائي (ينتج الطاقة)	غير تلقائي (يحتاج إلى الطاقة)
فولتية الخلية $\Delta E^{\ominus}$	(+) موجبة القيمة	(−) سالبة القيمة
المهبط (الكاثود)	قطب موجب	قطب سالب
المصعد (الآنود)	قطب سالب	قطب موجب
اتجاه حركة الإلكترونات	من المصعد إلى المهبط	من المصعد إلى المهبط
اتجاه حركة الأيونات	الأيونات السالبة* ← المصعد الأيونات الموجبة* ← المهبط	الأيونات السالبة ← المصعد الأيونات الموجبة ← المهبط

* في الخلية الجلفانية، تتجه الأيونات السالبة نحو القطب السالب، والأيونات الموجبة تتجه نحو القطب الموجب.

الجدول ٢-٣ مقارنة بين الخلية الجلفانية وخلية التحليل الكهربائي.

سؤال

(١٨) **أ.** علل: يجب أن يكون المركب الأيوني مصهورًا أو محلولًا كي يخضع للتحليل الكهربائي.

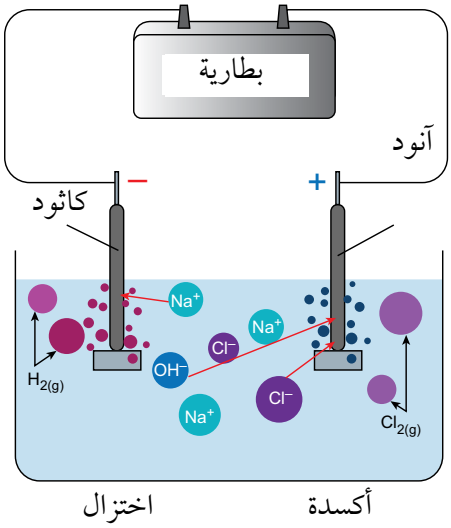
ب. اذكر خاصيّتين للجرافيت تجعلان منه مادة مناسبة للاستخدام كقطب كهربائي. اشرح إجابتك.

تفاعلات الأكسدة والاختزال في خلايا التحليل الكهربائي

تحتاج خلية التحليل الكهربائي إلى مصدر طاقة لحدوث تفاعل الأكسدة والاختزال حيث يعمل المصدر كمضخة للإلكترونات في الخلية. وأثناء التحليل الكهربائي، تتحرك الأيونات الموجبة (الكاتيونات) نحو المهبط (cathode)؛ لتتنافس على كسب الإلكترونات، وتعرف عملية كسب الإلكترونات بالاختزال، وهي تحدث دائمًا على المهبط.

فإذا تكوّنت ذرات فلز ما، فمن المحتمل أن تترسب على هيئة طبقة من الفلز على سطح المهبط. وفي حال تكوّن غاز، فإنه يتصاعد على شكل فقاعات.

وتتحرك الأيونات السالبة (الأنيونات) نحو المصعد (Anode) لتتنافس على فقد الإلكترونات. وتُعرف هذه العملية بالأكسدة، وهي تحدث دائمًا على المصعد (الآنود). فمن المحتمل أن يتآكل القطب أو يتكوّن غاز ليتصاعد على شكل فقاعات الشكل (٢-٢٠).



الشكل ٢-٢٠ التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم.

التحليل الكهربائي للمصاهير

عندما تتم عملية التحليل الكهربائي لمركبات أيونية مصهورة ونقية تحتوي على أيونَين بسيطَين، يتكوّن فلز على المهبط (الكاثود)، ويتكوّن لافلز على المصعد (الآنود). ويوضح الجدول (٢-٤) بعض الأمثلة لنواتج التحليل الكهربائي لمصاهير الأملاح بوساطة أقطاب خاملة. فعلى سبيل المثال، عند إجراء التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الخارصين ($ZnCl_2$)، تتم التفاعلات على القطبَين وفق نصفي-المعادلة الآتيين:

المهبط (الكاثود): $Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$ (اختزال)

المصعد (الآنود): $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$ (أكسدة)

ويكون التفاعل الكلي وفق المعادلة الآتية:

$$ZnCl_2(l) \longrightarrow Zn(s) + Cl_2(g)$$

الإلكتروليت	المادة المتكونة على المهبط (الكاثود)	المادة المتكونة على المصعد (الآنود)
أكسيد الألومنيوم Al_2O_3	ألومنيوم	أكسجين
بروميد الماغنيسيوم $MgBr_2$	ماغنيسيوم	بروم
كلوريد البوتاسيوم KCl	بوتاسيوم	كلور
يوديد الخارصين ZnI_2	خارصين	يود

الجدول ٢-٤ المواد المتكوّنة على المهبط (الكاثود) والمصعد (الآنود) عند إجراء التحليل الكهربائي لمصاهير بعض الأملاح.

مهمّ

أثناء التحليل الكهربائي، يحدث الاختزال على الكاثود لأن الأيونات تكتسب إلكترونات من المهبط؛ وتحدث الأكسدة على الآنود لأن الأيونات تفقد إلكترونات على المصعد.

سؤال

(١٩) أ. اشرح سبب تحرك الأيونات الموجبة (الكاتيونات) نحو المهبط (الكاثود) أثناء التحليل الكهربائي.

ب. عند إجراء التحليل الكهربائي لمصهور يوديد الرصاص (PbI_2)، يحدث التفاعلان الموضحان في نصفَي-المعادلتَين الآتيتَين:

$$2I^-(aq) \longrightarrow I_2(aq) + 2e^-$$

$$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$$

أي من نصفي-المعادلتَين يصف التفاعل الذي يحدث على المهبط (الكاثود). اشرح إجابتك.

التحليل الكهربائي للمحاليل المائية

مصطلحات علمية

نزع الشحنة الكهربائية Discharged:
تحويل الأيونات المشحونة إلى ذرات أو جزيئات متعادلة.

تحتوي المحاليل المائية للإلكتروليتات على أكثر من نوع واحد من الكاتيونات وأكثر من نوع واحد من الأنيونات. وترتبط سهولة **نزع الشحنة الكهربائية Discharged** للأيونات عند المهبط (الكاثود) أثناء التحليل الكهربائي بقيمة جهد الاختزال القياسي للأيونات الموضحة في الشكل (٢-٢١). فالكاتيون الذي يمتلك قيمة $E_r^\ominus$ أكبر يتم اختزاله بسهولة، ومن بين الأمور التي تعتمد عليها عملية نزع الشحنة الكهربائية للأيونات أيضًا تركيز هذه الأيونات. فعند إجراء التحليل الكهربائي لمحلول أيوني مائي باستخدام أقطاب كهربائية خاملة، تتكوّن عادة مادة واحدة على كل قطب كهربائي.

	$E_r^\ominus$ / V
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}(aq)$	+2.01
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	+1.36
$Ag^+(g) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.80
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-(aq)$	+0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.34
$H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g)$	+0.00
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	–0.13
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	–0.76
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	–2.38
$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	–2.71

الشكل ٢-٢١ أنصاف-المعادلات وقيم جهود الاختزال القياسية لبعض المواد.

على سبيل المثال عند إجراء تحليل كهربائي لمحلول مائي من كبريتات النحاس (II) (تركيزه 1.00 mol/L) تكون الأيونات (H^+) والأيونات (Cu^{2+}) موجودة في المحلول. فيتكوّن النحاس عوضًا من الهيدروجين عند المهبط (الكاثود)؛ لأن أيونات (Cu^{2+}) تُختزل بسهولة أكثر من أيونات (H^+).

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E_r^\ominus = +0.34\ V$$

$$H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2 \qquad E_r^\ominus = 0.00\ V$$

في حين تكون أيونات (OH^-) وأيونات (SO_4^{2-}) موجودة في المحلول. فيتم نزع شحنة أيونات الهيدروكسيد عند المصعد (الآنود)؛ لأن الأيونات (OH^-) تتأكسد بسهولة أكثر من الأيونات (SO_4^{2-}).

$$S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}(aq) \qquad E_r^\ominus = +2.01\ V$$

$$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-(aq) \qquad E_r^\ominus = +0.40\ V$$

تتأكسد أيونات (OH^-) إلى أكسجين، الذي ينطلق على شكل فقاعات عند المصعد (الآنود)، وفقًا لما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$4OH^-(aq) \longrightarrow O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^-$$

أسئلة

(٢٠) تمّ إجراء تحليل كهربائي لمحلول مائي من كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4)، باستخدام أقطاب من الكربون (الجرافيت). اشرح سبب تكوّن الهيدروجين عند المهبط (الكاثود) وعدم تكوّن الصوديوم.

(٢١) مستعينًا بسلسلة قيم جهود الاختزال القياسية تنبّأ بالمواد الناتجة عند المصعد (الآنود) وعند المهبط (الكاثود) أثناء إجراء التحليل الكهربائي لكل مما يأتي:

أ. مصهور يوديد الألومنيوم (AlI_3).

ب. محلول مائي مركز من كلوريد الماغنيسيوم ($MgCl_2$).

ج. محلول مائي مركز من بروميد الصوديوم (NaBr).

د. مصهور أكسيد الخارصين (ZnO).

تراكيز المحاليل وأثرها على المواد الناتجة أثناء التحليل الكهربائي

تتغير قيم E_r مع تغير تراكيز الأيونات في محاليلها المائية، حيث تزداد هذه القيم بازدياد تراكيز هذه الأيونات في المحلول، ما يعني أنه سيتم نزع شحنته بشكل تفضيلي عن الأيون الآخر.

فعند إجراء التحليل الكهربائي لمحلول مائي مركز من كلوريد الصوديوم NaCl، يتم نزع شحنة أيونات الكلوريد عند المصعد (الآنود) بشكل تفضيلي عن أيونات الهيدروكسيد. وذلك لأن تركيز أيونات الكلوريد يكون أكبر بكثير من تركيز أيونات الهيدروكسيد.

ولكن ماذا يحدث عند إجراء تحليل كهربائي لمحلول مخفف جدًا من كلوريد الصوديوم؟

سنجد أن الأكسجين يتكوّن عوضًا من الكلور على المصعد (الآنود). وذلك لأن التركيز المنخفض نسبيًا لأيونات Cl^- يسمح لأيونات OH^- بأن تتأكسد. في الواقع، ينتج من التحليل الكهربائي لمحلول مائي مخفف من كلوريد الصوديوم مخلوط من الكلور والأكسجين على المصعد (الآنود). وتزداد نسبة الأكسجين في المخلوط كلما كان المحلول مخففًا أكثر.

مهمّ

للتنبؤ بالمادة المتكونة خلال عملية التحليل الكهربائي لإلكتروليتٍ لا بد من معرفة الآتي:

١. حالة الإلكتروليت الفيزيائية، سواء أكان مصهورًا، أم محلولًا مائيًا.
٢. قيم جهود الاختزال القياسية للأيونات المتنافسة، في سلسلة جهود الاختزال القياسية.
٣. تراكيز الأيونات سواء أكانت مرتفعة أم منخفضة.
٤. إذا وجدت أيونات أحد الهالوجينات (Cl^- أو Br^- أو I^-) بتركيزٍ عالٍ فسوف تنزع شحنتها تفضيليًا عن أيونات OH^-.
٥. بما أن قيم جهود اختزال أيونات الكبريتات عالية جدًا لذلك يصعب نزع شحناتها وبالتالي تُنزع شحنة OH^- تفضيليًا ليتصاعد غاز الأكسجين.

سؤال

(٢٢) تمّ إجراء تحليل كهربائي لمحلول مائي مركز من حمض الهيدروكلوريك (HCl).

أ. اكتب نصفَي-المعادلتَين لتوضيح التفاعلات التي تحدث على:

١. المهبط (الكاثود)
٢. المصعد (الآنود).

ب. تمّ إجراء تحليل كهربائي لمحلول مائي مخفف جدًا من حمض الهيدروكلوريك (HCl). ما المادة أو المواد التي تكوّنت على المصعد (الآنود)؟ اشرح إجابتك.

٦-٢ حسابات التحليل الكهربائي

كتلة المادة المترسبة أثناء التحليل الكهربائي

تتناسب كمية الشحنة (بوحدة الكولوم C) التي تمر عبر الإلكتروليت أثناء التحليل الكهربائي مع:

- الزمن (t) الذي مر خلاله تيار كهربائي مستمر ثابت.
- شدة التيار الكهربائي (I).

وعند دمج شدة التيار مع الزمن، نحصل على العلاقة الرياضية المقابلة.

شدة التيار (بوحدة الأمبير، A)

$$Q = I \cdot t$$

كمية الشحنة الكهربائية (بوحدة الكولوم، C) — الزمن (بوحدة الثانية، s)

تتناسب كتل المواد المتكوّنة عند أي قطب أثناء عملية التحليل الكهربائي تناسبًا طرديًّا مع كمّية الشحنة الكهربائية (بوحدة الكولوم C) المارة في الإلكتروليت.

- ويمكن أيضًا التعبير عن كمية الشحنة الكهربائية بدلالة وحدة قياس تسمّى **فارادي Faraday** (ورمزها *F*). ويمثل الفارادي الواحد كمية الشحنة الكهربائية التي يحملها مول واحد من الإلكترونات، أو مول واحد من أيونات تحمل شحنة واحدة منفردة. حيث تبلغ قيمة الفارادي الواحد 96500 C/mol

مصطلحات علمية

الفارادي Faraday: كمية الشحنة الكهربائية (بوحدة الكولوم coulomb) التي يحملها مول واحد من الإلكترونات أو مول واحد من أيونات تحمل شحنة واحدة منفردة.

- أثناء التحليل الكهربائي لمحلول نترات الفضة ($AgNO_3$)، يترسب فلز الفضة على المهبط (الكاثود) كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$$
$$1\ mol \quad 1\ mol \quad 1\ mol$$

حيث يلزم شحنة كهربائية مقدارها فارادي واحد (96500 C) لترسيب مول واحد (108 g) من فلز الفضة (Ag).

- أثناء التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس (II) ($CuSO_4$)، يترسب فلز النحاس على المهبط (الكاثود) كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$
$$1\ mol \quad 2\ mol \quad 1\ mol$$

حيث تُوضح المعادلة الحاجة إلى مولَين من الإلكترونات لتكوين مول واحد (63.5 g) من فلز النحاس (Cu) من مول واحد من أيونات (Cu^{2+}). لذا، يلزم شحنة كهربائية مقدارها اثنان فارادي (2 × 96500 C) لترسيب مول واحد من النحاس.

- أثناء التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم، يتكوّن الكلور على المصعد (الآنود) كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$2Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$$
$$2\ mol \quad 1\ mol \quad 2\ mol$$

حيث تُوضح المعادلة فقد مولَين من الإلكترونات عند تكوّن مول واحد (71 g) من غاز الكلور من مولَين من أيونات الكلوريد (Cl^-). لذا، يلزم شحنة كهربائية مقدارها اثنان فارادي (2 × 96500 C) لإنتاج مول واحد من غاز الكلور (Cl_2).

- أثناء التحليل الكهربائي لمحلول مائي من حمض الكبريتيك (H_2SO_4)، أو محلول مائي من كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4)، ينتج غاز الأكسجين على المصعد (الكاثود) كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$4OH^-(aq) \longrightarrow O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^-$$

حيث تُوضح المعادلة فقد أربعة مولات من الإلكترونات عند تكوّن مول واحد (32 g) من غاز الأكسجين من أربعة مولات من أيونات الهيدروكسيد (OH^-). لذا، يلزم شحنة كهربائية مقدارها أربعة فارادي (4 × 96500 C) لإنتاج مول واحد من غاز الأكسجين (O_2).

ويمكن استخدام العلاقة الآتية لحساب عدد مولات المادة الناتجة أثناء عملية التحليل الكهربائي:

$$n = \frac{Q}{z.F}$$

حيث الرمز z يمثل عدد مولات الإلكترونات المتبادلة و F ثابت فارادي ومنها يمكن التوصل إلى علاقة جديدة يمكن من خلالها حساب كتلة المادة الناتجة؛ وذلك بالتعويض عن عدد المولات $n = \frac{m}{M_r}$:

$$m = \frac{Q.M_r}{z.F}$$

حساب كمية مادة ناتجة أثناء التحليل الكهربائي

يمكننا استخدام قيمة الفارادي (*F*)، لحساب ما يلي:

- كتلة المادة المترسبة على قطب كهربائي.
- حجم الغاز الناتج على قطب كهربائي.

أمثلة

٨. احسب كتلة فلز الرصاص المترسب على المهبط أثناء التحليل الكهربائي، وذلك عند مرور تيار كهربائي شدته 1.50 A عبر مصهور بروميد الرصاص (II) لمدة 20.0 min.

(قيمة A_r Pb = 207.2، F = 96500 C/mol)

الحلّ:

الخطوة ١: اكتب نصف–معادلة التفاعل وفق الآتي:

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

الخطوة ٢: احسب كمية الشحنة (الفارادي) اللازمة لترسيب مول واحد من المادة الناتجة على القطب الكهربائي.

يلزم مولان من الإلكترونات لتكوين مول واحد من (Pb):

$$Q = zF = 2 \times 96500 = 193000 \text{ C/mol}$$

الخطوة ٣: احسب كمية الشحنة الكهربائية المنتقلة أثناء التحليل الكهربائي.

$$Q = I.t$$
$$= 1.50 \times 20 \times 60$$
$$= 1800 \text{ C}$$

الخطوة ٤: احسب الكتلة بوساطة التناسب البسيط وباستخدام الكتلة الذرية النسبية.

193000 C تؤدي إلى ترسُّب مول واحد من (Pb) أي ما مقداره 207.2 g من الفلز (Pb).

بالتالي، 1800 C تؤدي إلى ترسُّب:

$$\frac{1800 \text{ C}}{193000 \text{ C}} \times 207.2 \text{ g/mol}$$

$$= 1.93 \text{ g (من Pb)}$$

طريقة أخرى باستخدام العلاقة الآتية:

$$m = \frac{Q.M_r}{z.F}$$

$$m = \frac{I.t.M_r}{z.F}$$

$$m = \frac{1.50 \times 20 \times 60 \times 207.2}{2 \times 96500}$$

$$m = 1.93\text{g}$$

٩. احسب حجم غاز الأكسجين الناتج عند درجة حرارة وضغط الغرفة (r.t.p) عند إجراء التحليل الكهربائي لمحلول مائي مركز من حمض الكبريتيك (H_2SO_4)، لمدة 30.0 دقيقة باستخدام تيار كهربائي شدته 0.50 A.

(F = 96500 C/mol، يشغل المول الواحد من الغاز حجمًا مقداره 24.0 L عند r.t.p)

الحلّ:

الخطوة ١: اكتب نصف–معادلة التفاعل وفق الآتي:

$$4OH^-(aq) \longrightarrow O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^-$$

الخطوة ٢: احسب كمية الشحنة (الفارادي) اللازمة لإنتاج مول واحد من الغاز.

يتم فقد 4 مولات من الإلكترونات لكل مول متكوّن من (O_2):

$$Q = zF = 4 \times 96500 = 386000 \text{ C}$$

الخطوة ٣: احسب كمية الشحنة الكهربائية المنتقلة أثناء التحليل الكهربائي.

$$Q = I.t$$
$$= 0.50 \times 30.0 \times 60$$
$$= 900 \text{ C}$$

تابع

الخطوة ٤: احسب الحجم بوساطة التناسب البسيط وباستخدام ما يلي: يشغل المول الواحد من الغاز حجمًا مقداره 24.0 L عند r.t.p

386000 C تُنتج مولًا واحدًا من (O_2)، يساوي حجمه 24.0 L من (O_2):

بالتالي، 900 C تُنتج: $24.0 \times \frac{900}{386000}$

0.0560 L = 56.0 mL (من (O_2): عند r.t.p)

طريقة أخرى باستخدام العلاقة الآتية:

$$n = \frac{Q}{z.F}$$

$$n = \frac{I.t}{z.F}$$

$$n = \frac{0.50 \times 30 \times 60}{4 \times 96500}$$

$$n = 0.00233 \text{ mol}$$

$$V = n \times 24$$

$$V = 0.00233 \times 24 = 0.0560 \text{ L} = 56.0 \text{ ml}$$

أسئلة

(٢٣) احسب كتلة الفضة المترسبة على المهبط عندما يمر تيار كهربائي شدته 1.80 A أثناء التحليل الكهربائي لمحلول من نترات الفضة لمدة 45.0 دقيقة.

(قيمة A_r: Ag = 108، F = 96500 C/mol)

(٢٤) احسب حجم غاز الهيدروجين الناتج على المهبط عند درجة حرارة وضغط الغرفة (r.t.p) أثناء إجراء التحليل الكهربائي لمحلول مركز من حمض الكبريتيك (H_2SO_4)، لمدة 15.0 min باستخدام تيار كهربائي شدته 1.40 A

(F = 96500 C/mol، يشغل المول الواحد من الغاز حجمًا مقداره 24.0 L عند r.t.p)

(٢٥) احسب حجم غاز الأكسجين الناتج على المصعد عند درجة حرارة وضغط الغرفة (r.t.p) أثناء إجراء التحليل الكهربائي لمحلول مركز من كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) لمدة 55.0 دقيقة باستخدام تيار كهربائي شدته 0.70 A

(F = 96500 C/mol، يشغل المول الواحد من الغاز حجمًا مقداره 24.0 L عند r.t.p)

حساب ثابت أفوجادرو (N_A) بوساطة طريقة إلكتروليتية

لقد درست سابقًا أن ثابت أفوجادرو N_A يمثل عددًا معيّنًا من الجسيمات الموجودة في مول واحد من المادة. ويعبّر عن العلاقة بين الفارادي (F) وثابت أفوجادرو N_A بالعلاقة الآتية:

$$F = N_A \cdot e$$

حيث إن:

- F تمثل ثابت فارادي (96500 C/mol)
- N_A تمثل ثابت أفوجادرو (6.02×10^{23} mol^{-1})
- e تمثل الشحنة الموجودة على الإلكترون.

يمكن استخدام تجربة التحليل الكهربائي لإيجاد قيمة لثابت أفوجادرو عن طريق حساب قيمة الشحنة المرتبطة بمول واحد من الإلكترونات.

$$F = N_A \cdot e$$
$$N_A = \frac{F}{e}$$

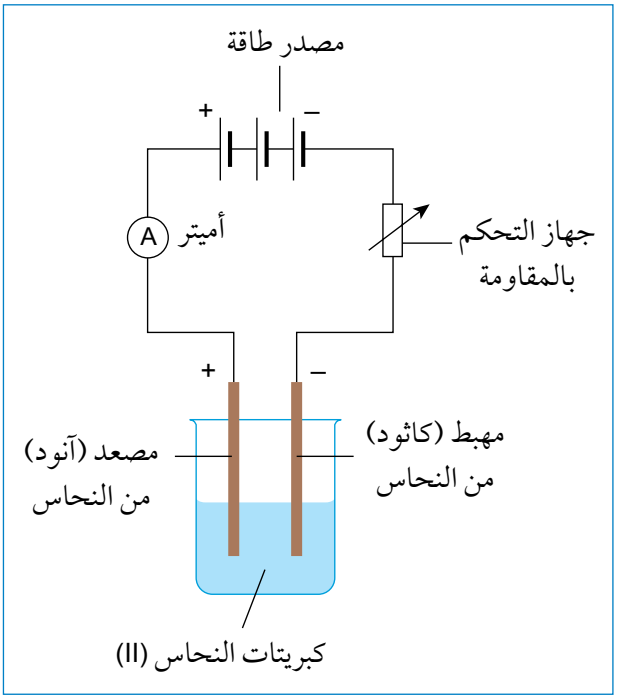
علمًا أن قيمة شحنة الإلكترون الواحد تجريبيًا تساوي تقريبًا: 1.60×10^{-19} C

مهارات عمليّة ٢-١

- تخطيط التجارب والاستقصاءات
- تحليل البيانات الناتجة من التجارب للوصول إلى استنتاجات وتفسيرها

حساب شحنة المول الواحد من الإلكترونات وثابت أفوجادرو

يمكن إيجاد شحنة المول الواحد من الإلكترونات عن طريق إجراء تجربة تحليل كهربائي بسيط باستخدام أقطاب من النحاس (لاحظ أنه تم استخدام أقطاب نشطة وذلك لاستقصاء الكتلة المتآكلة من المصعد؛ حيث إن الأقطاب النشطة تنافس في عملية الأكسدة على المصعد وفق قيم جهود الاختزال القياسية). يوضح الشكل (٢-٢٢) الجهاز اللازم لهذه التجربة.



الشكل ٢-٢٢ الجهاز المستخدم لحساب كتلة النحاس المترسب على المهبط أثناء إجراء التحليل الكهربائي لمحلول من كبريتات النحاس (II).

الخطوات

- زن بشكل منفصل المهبط (الكاثود) النحاسي النقي، والمصعد (الآنود) النحاسي النقي.
- ركّب الجهاز كما هو موضح في الشكل (٢-٢٢)؛ بحيث يُستخدم جهاز التحكم بالمقاومة الكهربائية لتثبيت التيار (نحو 0.20 A).
- مرّر تيارًا كهربائيًا ثابتًا لمدة زمنية مقاسة (على سبيل المثال لمدة 34 دقيقة بالضبط).
- أزل المهبط (الكاثود) والمصعد (الآنود) واغسلهما بالماء المقطر ثم جففهما بوساطة البروبانون (أو الإيثانول).
- زن المهبط (الكاثود) والمصعد (الآنود) من جديد.

ستلاحظ ما يلي:

- كتلة المهبط (الكاثود) قد ازدادت لأن النحاس قد ترسب عليه.
- كتلة المصعد (الآنود) قد نقصت لأن النحاس ذاب في المحلول على هيئة أيونات نحاس (Cu^{2+}). يتم قياس النقصان في كتلة المصعد (الآنود) بدلًا من قياس ازدياد كتلة الكاثود. ويُفضّل اعتماد هذا الأمر، لأن النحاس لا «يلتصق» دائمًا بالمهبط (الكاثود) بشكل جيد.

تابع

ترد أدناه عيّنة من الحسابات، باستخدام تيار كهربائي شدته 0.20 A لمدة زمنية تساوي 34 دقيقة.

- كتلة المصعد (الآنود) عند بداية التجربة = 56.53 g
- كتلة المصعد (الآنود) عند نهاية التجربة = 56.40 g
- كتلة النحاس المتآكلة من المصعد (الآنود) = 0.13 g
- كمية الشحنة التي تم تمريرها في الخلية:

$$Q = I \cdot t$$

$$= 0.20 \times 34 \times 60 = 408 \text{ C}$$

لترسيب 0.13 g من النحاس، يلزم 408 C، لذا، لترسيب مول واحد من النحاس (أي 63.5 g) يلزم:

$$\frac{63.5}{0.13} \times 408 = 199292 \text{ C}$$

لكن معادلة التحليل الكهربائي تُوضح أنه يلزم مولان من الإلكترونات لإنتاج مول واحد من النحاس وذلك وفقًا للآتي:

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

فتكون قيمة شحنة المول الواحد من الإلكترونات =

$$= 199292 \times \frac{1}{2}$$

$$= 99646 \text{ C}$$

فإذا كانت قيمة شحنة الإلكترون الواحد تساوي 1.60×10^{-19} C، فإن قيمة ثابت أفوجادرو تساوي:

$$N_A = \frac{99646}{1.60 \times 10^{-19}}$$

$= 6.2 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (تقرّب إلى رقمين معنويين)

وهذه القيمة تتفق بشكل جيد مع القيمة الدقيقة المعلومة لثابت أفوجادرو، والتي تساوي $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

أسئلة

(٢٦) قام أحد الطلبة بتمرير تيار كهربائي ثابت شدته 0.15 A عبر محلول مائي من نترات الفضة، مستخدمًا قطبين كهربائيين من الفضة النقية، لمدة 45 دقيقة. وقد نقصت كتلة المصعد (الآنود) بمقدار 0.45 g. استخدم هذه البيانات لحساب شحنة المول الواحد من الإلكترونات.

(قيمة A_r: Ag = 108)

(٢٧) القيمة الدقيقة لثابت فارادي تساوي 96485 C/mol والقيمة الدقيقة لشحنة الإلكترون الواحد تساوي 1.6022×10^{-19} C. استخدم هاتين القيمتين لحساب قيمة ثابت أفوجادرو مقربة إلى 5 أرقام معنوية.

مهمّ

الأرقام المعنوية

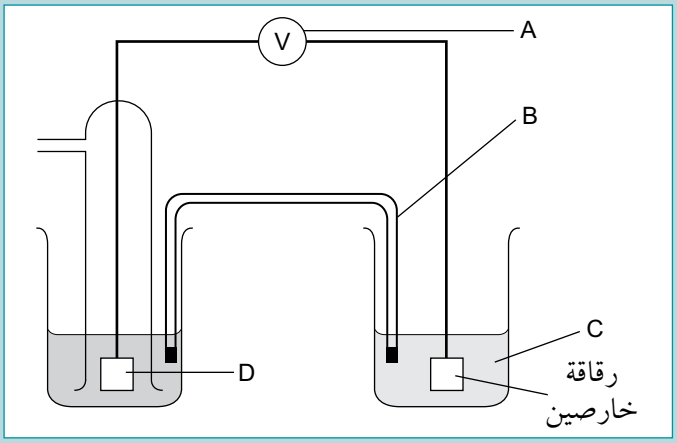
تحديد عدد الأرقام المعنوية التي يُفترض تضمينها في إجابة ما، يجب أن تتضمن عددًا من الأرقام لا يزيد عن عدد أرقام العدد الأصغر (من حيث الأرقام المعنوية). ولكن لا نحدد عدد الأرقام المعنوية إلا بعد الحصول على الإجابة النهائية.

ملخّص

قطب الهيدروجين القياسي هو نصف–خلية يمر فيها غاز الهيدروجين في شكل فقاعات، عند ضغط مقداره 100 kPa، عبر محلول مائي من أيونات (H^+) تركيزه 1.00 mol/L.
جهد الاختزال القياسي لنصف–خلية ما ($E_r^\ominus$) هو فولتية نصف–الخلية في الظروف القياسية مقارنة بقطب الهيدروجين القياسي.
جهد الخلية الكهربائية القياسي هو الفرق بين قيمتَي جهدَي القطب الكهربائي القياسي لنصفَي–خليتَين.
تتدفق الإلكترونات في الخلية الكهروكيميائية (الخلية الجلفانية) من نصف–الخلية التي تمتلك قيمة جهد اختزال قياسي أقل إلى نصف–الخلية التي تمتلك قيمة جهد اختزال قياسي أكبر.
يحدث تفاعل أكسدة واختزال إذا كانت قيمة $E_r^\ominus$ لنصف–الخلية أكبر من قيمة $E_r^\ominus$ لنصف–الخلية الأخرى.
تُوضح معادلة نيرنست أدناه العلاقة بين جهد الاختزال في ظروف غير قياسية وجهد الاختزال القياسي وتراكيز الأيونات الموجودة في كل نصف–خلية: $E_r = E_r^\ominus - \frac{0.059}{z} \log_{10} Q$
أثناء التحليل الكهربائي، يحدث الاختزال على المهبط (الكاثود) (القطب الكهربائي السالب)، لأن الأيونات تكسب إلكترونات من المهبط (الكاثود)، وتحدث الأكسدة على المصعد (الآنود) (القطب الكهربائي الموجب)، لأن الأيونات تفقد إلكترونات وتمنحها إلى المصعد (الآنود).
عند إجراء التحليل الكهربائي لمصاهير الأملاح الفلزية، يتكوّن الفلز على المهبط (الكاثود) واللافلز على المصعد (الآنود). وعند إجراء التحليل الكهربائي لمحاليل مائية مخفّفة من الأملاح الفلزية، يمكن أن يتكوّن الهيدروجين على المهبط (الكاثود) والأكسجين على المصعد (الآنود).
يمكن حساب كميّة الشحنة الكهربائية (Q)، بوحدة الكولوم (C)، التي تمر أثناء التحليل الكهربائي عن طريق ضرب شدة التيار الكهربائي (I) بوحدة الأمبير (A)، في المدة الزمنية (t) بوحدة الثواني (s)، باستخدام العلاقة الرياضية الآتية: $Q = I.t$
يتم تمثيل العلاقة بين ثابت فارادي (F) وثابت أفوجادرو (N_A) والشحنة الموجودة على الإلكترون (e) بالمعادلة الرياضية الآتية: $F = N_A.e$

أسئلة نهاية الوحدة

١ يُوضح المخطط الآتي خلية كهروكيميائية تمّ تصميمها لإيجاد جهد الاختزال القياسي للخارصين.

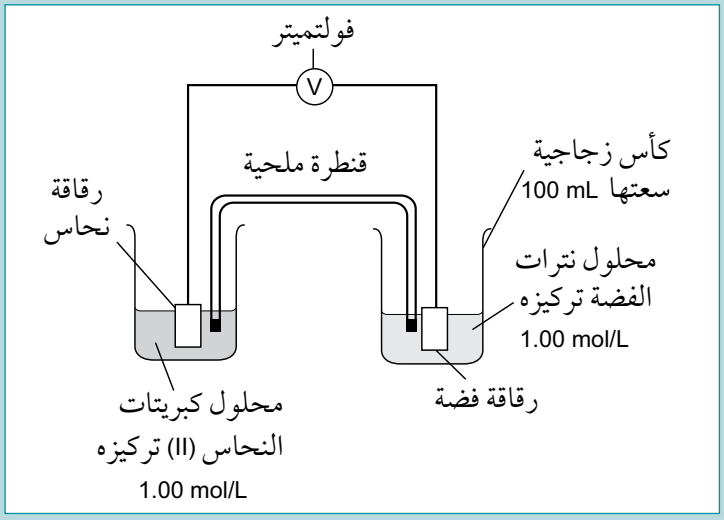


أ. سمِّ الجهاز الذي يحمل الرمز A، وأعطِ خاصية مميزة يجب أن يمتلكها.

ب. سمِّ الأجزاء B ,C ,D مع ذكر وظيفة أو دور كل منها.

ج. اذكر الظروف القياسية الثلاثة اللازمة لقياس قيمة جهد الاختزال القياسي لنصف خلية ما.

٢ يُوضح المخطط الآتي خلية كهروكيميائية تتضمن نظامَين يتكوّن كل منهما من فلز/ أيون الفلز.



قيمة جهد الاختزال القياسي لكل من نصفَي-الخلية هي:

$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$ $\quad E_r^\ominus = +0.80\ V$

$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ $\quad E_r^\ominus = +0.34\ V$

أ. احسب قيمة جهد الخلية القياسي، موضحًا طريقة الحل.

ب. اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل الكلي في الخلية.

تابع

ج. في هذا التفاعل:

١. سمِّ المادة التي تأكسدت. اشرح إجابتك.

٢. سمِّ المادة التي اختُزلت. اشرح إجابتك.

٣. اذكر الاتجاه التي تتدفق فيه الإلكترونات. اشرح إجابتك.

د. تمّ تخفيف محتويات نصف-الخلية Cu^{2+}/Cu بإضافة ماء؛ في حين بقيت محتويات نصف-الخلية Ag^{+}/Ag كما هي. ما تأثير هذا التغيير على قيمة فولتية الخلية E_{cell}؟ اشرح إجابتك.

٣ **أ.** عرّف المصطلح: جهد الاختزال القياسي.

ب. ارسم مخططًا معنونًا لتوضيح كيف يمكن قياس قيمة جهد الاختزال القياسي لنصف-خلية تحتوي على غاز الكلور وأيونات الكلوريد.

ج. اكتب نصف-المعادلة لنصف-الخلية هذه التي تمثل القطب الموجب.

د. قيمة جهد الاختزال القياسي لنصف-الخلية Cl_2/Cl^- تساوي +1.36 V. تمّ توصيل نصف-الخلية هذه بنصف-خلية قياسية أخرى تحتوي على يود صلب في حالة اتزان مع أيونات يوديد. قيمة جهد الاختزال القياسي لنصف-الخلية I_2/I^- تساوي +0.54 V.

١. احسب قيمة جهد الخلية القياسي ($E^{\ominus}_{cell}$) لهذه الخلية.

٢. اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل الكلي في الخلية.

٤ تمّت إضافة ماء البروم السائل إلى محلول مائي من يوديد البوتاسيوم، فحدث تفاعل وفقًا للمعادلة الآتية:

$$Br_2(l) + 2I^-(aq) \longrightarrow 2Br^-(aq) + I_2(aq) \qquad E^{\ominus}_{cell} = +0.53\ V$$

أ. اكتب نصفَي-المعادلتَين لهذا التفاعل.

ب. ارسم مخططًا معنونًا لتوضيح نصفَي-الخليتَين المتصلتَين فيما بينهما حيث يمكن استخدامهما لقياس قيمة الجهد القياسي (الفولتية القياسية) لهذا التفاعل.

ج. قيمة جهد الخلية القياسي لهذا التفاعل تساوي +0.53 V. اذكر ما إذا كان موضع الاتزان لهذا التفاعل سينزاح في اتجاه المواد المتفاعلة أم المواد الناتجة. اشرح إجابتك.

مهمّ

يتضمن السؤال ٢، الجزئية ج، ثلاثة أسئلة لديك لكل منها خياران للإجابة. للتأكد من حصولك على الإجابة بالطريقة الصحيحة، طبّق القواعد بعناية.

في البداية، نصف-الخلية التي تمتلك قيمة $E^{\ominus}_{r}$ أكبر، ستجذب الإلكترونات وتستقبلها، وبالتالي يحدث الاختزال هنا. تذكّر أن الأكسدة هي فقدان إلكترونات، وأن الاختزال هو كسب إلكترونات.

مهمّ

يطلب السؤال ٣، الجزئية أ، تعريفًا آخر! تأكّد من أنك تتعلم (تعرف) ذلك.

يتضمن السؤال ٣، الجزئية ب، كلمة "قياسي"، لذا، لا تنسَ الظروف القياسية عند وضع العناوين على المخطط. وهذا متصل أيضًا بالعديد من الأسئلة الأخرى التي تلي.

تابع

د. قيم جهود الاختزال القياسية لعدد من أنصاف–المعادلات موضحة في القائمة أدناه:

$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	$E_r^\ominus = +0.77\ V$
$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	$E_r^\ominus = +0.54\ V$
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	$E_r^\ominus = -0.25\ V$
$Pb^{4+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq)$	$E_r^\ominus = +1.69\ V$

من هذه القائمة حدد الذرة أو الأيون الذي سيختزل اليود إلى أيونات يوديد. اشرح إجابتك؟

٥ تتضمن القائمة أدناه قيم جهود الاختزال القياسية لخمسة أنصاف–معادلات.

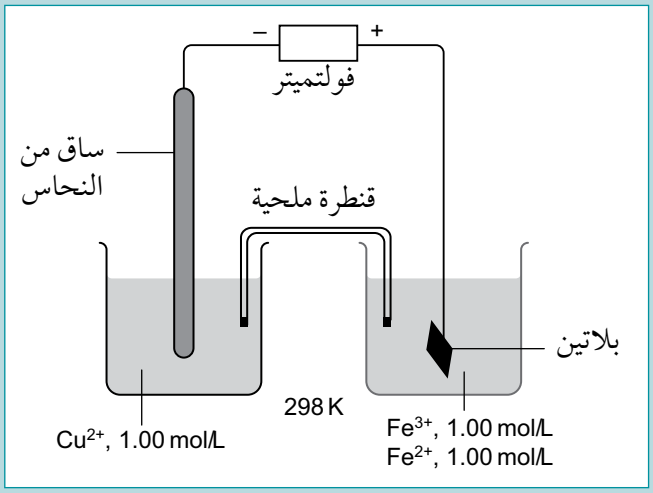
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	$E_r^\ominus = +0.34\ V$
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	$E_r^\ominus = -0.44\ V$
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	$E_r^\ominus = +0.77\ V$
$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	$E_r^\ominus = +0.54\ V$
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	$E_r^\ominus = -0.76\ V$

أ. حدد المواد الموجودة في هذه القائمة والتي تُعدّ:

١. العامل المؤكسِد الأقوى.

٢. العامل المختزِل الأقوى.

ب. تمّ تركيب خلية كهروكيميائية وفقًا لما هو موضح في المخطط أدناه:



١. احسب قيمة جهد الخلية القياسي لهذه الخلية.

٢. اذكر اتجاه تدفق الإلكترونات في الدائرة الكهربائية الخارجية.

٣. اكتب معادلة تمثل التفاعل الكامل لهذه الخلية.

تابع

ج. تمّت زيادة تركيز أيونات النحاس (II) في نصف الخلية الموجودة في الطرف الأيسر للخلية من 1.00 mol/L إلى 1.30 mol/L ولم يتم تغيير تراكيز الأيونات الموجودة في الطرف الأيمن.

١. اذكر تأثير هذا التغيير على قيمة E_r لنصف–الخلية Cu^{2+}/Cu.

٢. اذكر تأثير هذا التغيير على قيمة E_{cell}.

٦ التفاعل الذي يحدث في خلية كهروكيميائية في الظروف القياسية هو:

$$Fe^{2+}(aq) + Ag^{+}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + Ag(s)$$

أ. اكتب نصفَي–المعادلتَين لهذا التفاعل. اذكر، لكل منهما، ما إذا كان التفاعل الذي يحدث هو أكسدة أم اختزال.

ب. قيمة جهد الاختزال القياسي لنصف–الخلية التي تحتوي على أيونات ($Fe^{2+}(aq)$) و ($Fe^{3+}(aq)$) تساوي +0.77 V.

١. استخدم المعادلة الآتية:

$$E_r = E_r^{\ominus} - \frac{0.059}{z} \log_{10} Q$$

لحساب جهد الاختزال عند درجة حرارة 298 K إذا كان تركيز أيونات ($Fe^{2+}(aq)$) يساوي 0.02 mol/L، وتركيز أيونات ($Fe^{3+}(aq)$) يساوي 0.1 mol/L.

٢. استخدم المعادلة أعلاه لشرح السبب في أن قيمة جهد الاختزال لنصف–خلية تحتوي على أيونات $Fe^{2+}(aq)$ وأيونات $Fe^{3+}(aq)$ يساوي دائمًا +0.77 V، إذا كانت تراكيز الأيونات $Fe^{2+}(aq)$ و$Fe^{3+}(aq)$ متساوية.

ج. قيمة جهد الاختزال القياسي لنصف–خلية تحتوي على $Ag^{+}(aq)$ و$Ag(s)$ تساوي +0.80 V.

احسب قيمة جهد الاختزال لنصف–الخلية هذه عند درجة حرارة 298 K، إذا كان تركيز أيونات $Ag^{+}(aq)$ يساوي 0.05 mol/L.

د. استخدم نتائجك التي حصلت عليها من الجزئية ب ١، والجزئية ج للتنبؤ بما إذا كان التفاعل الذي يتم وفق المعادلة الآتية:

$$Fe^{2+}(aq) + Ag^{+}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + Ag(s)$$

يمكن أن يحدث عندما يكون تركيز أيونات $Fe^{2+}(aq)$ يساوي 0.02 mol/L، وتركيز أيونات $Fe^{3+}(aq)$ يساوي 0.1 mol/L، وتركيز أيونات $Ag^{+}(aq)$ يساوي 0.05 mol/L. اشرح إجابتك.

٧ تمّ تمرير تيار كهربائي شدّته 1.04 A عبر محلول مخفف من حمض الكبريتيك لمدة 6.00 min. حجم غاز الهيدروجين الناتج عند درجة حرارة وضغط الغرفة (r.t.p) يساوي 43.3 mL.

أ. احسب كمية الشحنة المنتقلة أثناء إجراء التجربة.

ب. احسب كمية الشحنة الكلية اللازمة لإنتاج مول واحد من غاز الهيدروجين (F = 96500 C/mol)

تابع

ج- في تجربة أخرى، تمّ إجراء تحليل كهربائي لكبريتات النحاس (II) باستخدام قطبَين من النحاس. فترسّب النحاس على المهبط (الكاثود).

١. اكتب نصف-معادلة هذا التفاعل.

٢. أجرى أحد الطلبة تجربة لحساب قيمة لثابت فارادي *F*. قام بتمرير تيار كهربائي شدّته A 0.300 عبر محلول كبريتات النحاس (II) لمدة 40. min فترسب 0.240 g من النحاس على المهبط (الكاثود). استخدم هذه البيانات لحساب قيمة F. قرّب إجابتك إلى 3 أرقام معنوية (قيمة A_r : Cu = 63.5)

٣. قيمة الشحنة الموجودة على إلكترون واحد تساوي 1.60×10^{-19} C تقريبًا. استخدم هذه المعلومة وإجابتك على الجزئية ٢ لحساب قيمة لثابت أفوجادرو.

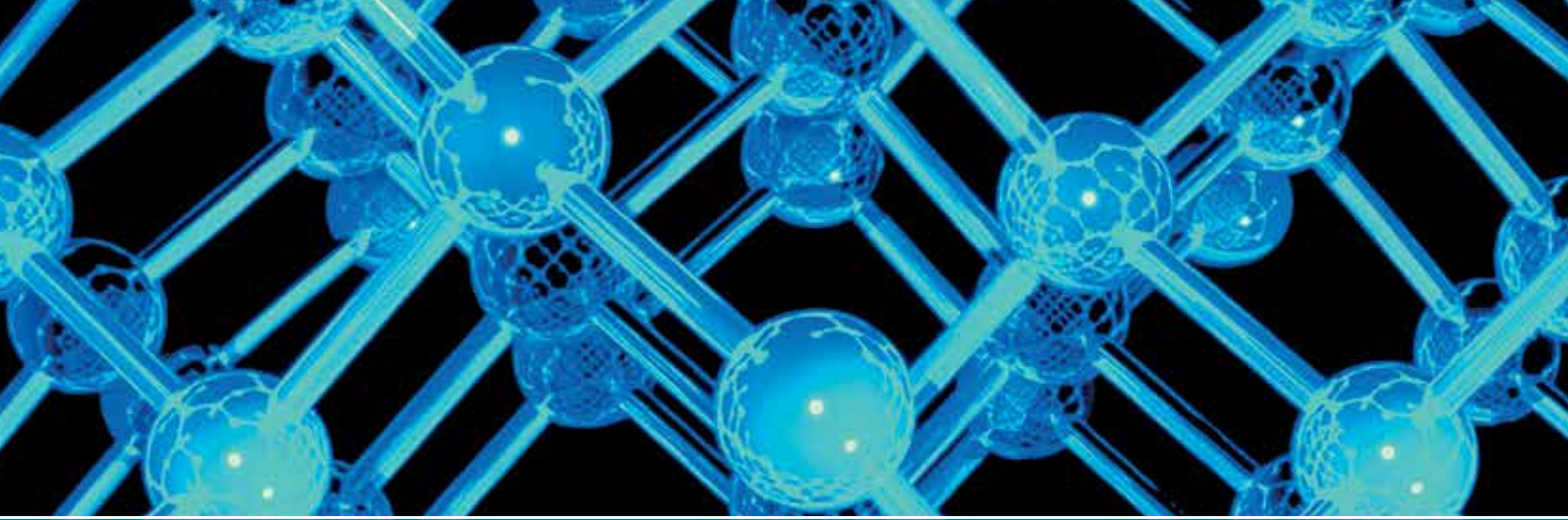
قائمة تقييم ذاتي

بعد دراسة هذه الوَحدة، أكمل الجدول الآتي.

أستطيع أن	أراجع الموضوع	أحتاج إلى بذل المزيد من الجهد	متمكّن إلى حدّ ما	مستعدّ للمضي قدمًا
أعرّف المصطلحَين: جهد الاختزال القياسي وجهد الخلية القياسي.	٢-١، ٢-٢			
أصف قطب الهيدروجين القياسي.	٢-٢			
أصف الطريقة المستخدمة لقياس قيم جهود الاختزال القياسية لفلزات أو لافلزات تكون مغموسة في محاليل أيوناتها المائية.	٢-٢			
أصف الطريقة المستخدمة لقياس قيم جهود الاختزال القياسية لأيونات العنصر نفسه الموجودة في حالات تأكسد مختلفة.	٢-٢			
أصف طريقة لقياس جهد الاختزال القياسي لنصف-خلية (أيون/أيون)	٢-٢			
أحسب قيمة جهد خلية قياسي من خلال العلاقة: $E^{\ominus}_{cell} = E^{\ominus}_{r}$ (Cathode) $- E^{\ominus}_{r}$ (Anode)	٢-٣			
أستخدم قيمة جهد الخلية القياسي لاستنتاج شحنة كل قطب كهربائي، واتجاه تدفق الإلكترونات في الدائرة الكهربائية الخارجية لخلية كهروكيميائية بسيطة.	٢-٣			
أستخدم قيم جهود الاختزال القياسية لاستنتاج النشاط الكيميائي النسبي للعناصر والمركبات والأيونات كعوامل مؤكسِدة أو عوامل مختزِلة.	٢-٣			
أستخدم قيمة جهد الخلية القياسي للتنبؤ بتلقائية التفاعل (إمكانية حدوث تفاعل ما).	٢-٣			
أُنشئ معادلات أكسدة-اختزال باستخدام أنصاف-المعادلات ذات الصلة.	٢-٣			
أتنبّأ نوعيًا بكيفية تغيّر قيمة جهد الاختزال لنصف- خلية ما مع تغيّر تراكيز الأيونات المائية.	٢-٤			
أستخدم معادلة نيرنست للتنبؤ كميًا بكيفية تغيّر جهد الاختزال لنصف-خلية ما مع تغيّر تراكيز الأيونات المائية.	٢-٤			
أتنبّأ بنوع المادة المتكوّنة أثناء التحليل الكهربائي بالاعتماد على جدول جهود الاختزال القياسية.	٢-٥			
أتنبّأ بنوع المادة المتكوّنة أثناء التحليل الكهربائي بالاعتماد على تركيز الأيونات في الإلكتروليت.	٢-٥			

تابع

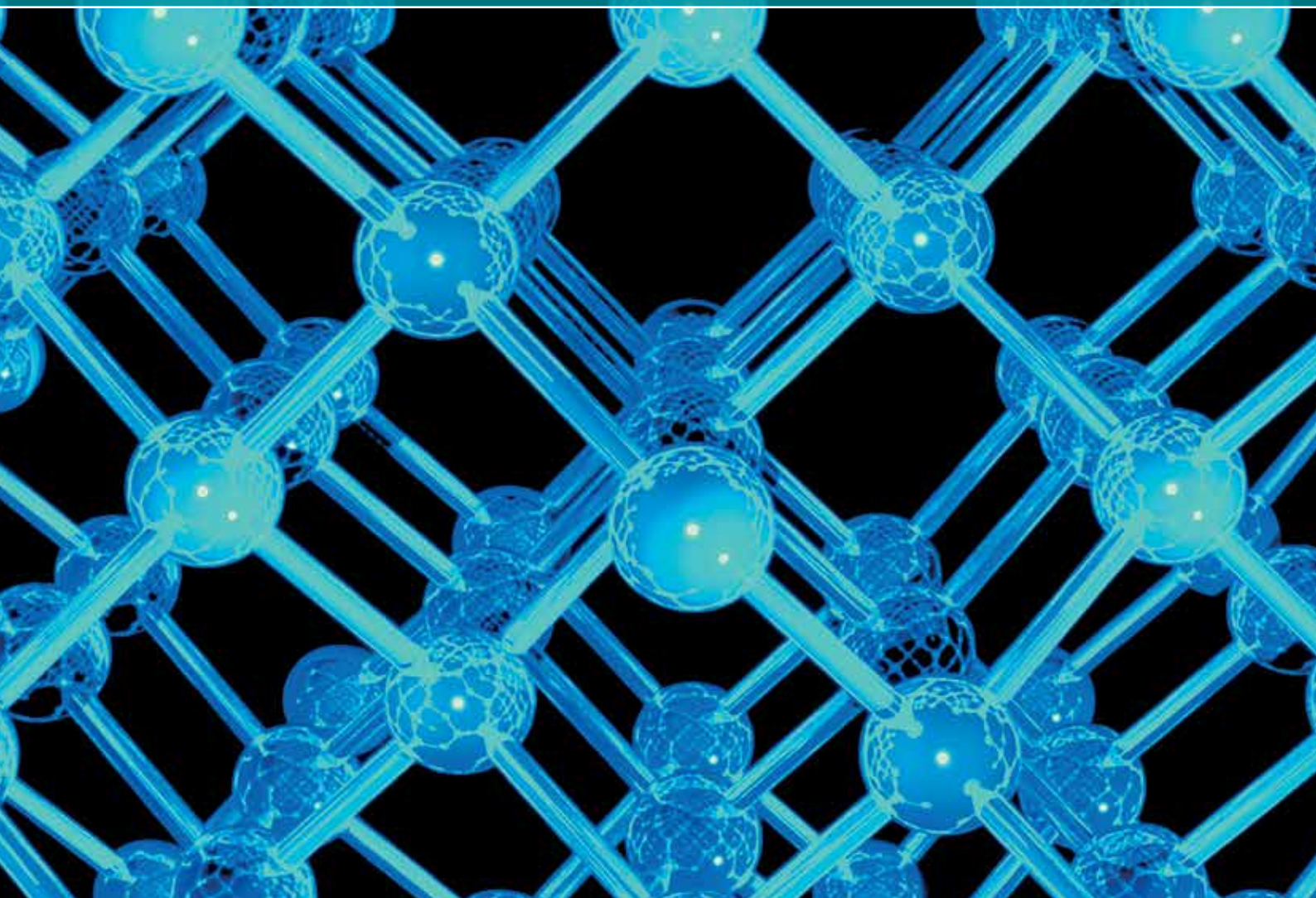
أستطيع أن	أراجع الموضوع	أحتاج إلى بذل المزيد من الجهد	متمكّن إلى حدّ ما	مستعدّ للمضي قدمًا
أتنبّأ بنوع المادة المتكوّنة أثناء التحليل الكهربائي للمصاهير والمحاليل المائية.	٢-٦			
أذكر العلاقة $F = N_A.e$ بين ثابت فارادي F، وثابت أفوجادرو N_A، والشحنة الموجودة على الإلكترون e، وأطبّقها.	٢-٦			
أحسب كمية الشحنة الكهربائية المنتقلة أثناء التحليل الكهربائي باستخدام العلاقة: $Q = I.t$	٢-٦			
أحسب كتلة المادة المتكوّنة وحجم الغاز الناتج أثناء التحليل الكهربائي.	٢-٦			
أصف طريقة لتحديد قيمة ثابت أفوجادرو باستخدام طريقة إلكتروليتية.	٢-٦			



الوحدة الثالثة

طاقة الشبكة البلورية

Lattice Energy



أهداف التعلم

٣-١ يعرّف المصطلحَين الآتيَين، ويستخدمهما:
(أ) التغير في المحتوى الحراري للتذرير (التفكك) ΔH_{at}.
(ب) طاقة الشبكة البلورية ΔH_{latt}، (التغير من أيونات في الحالة الغازية إلى شبكة بلورية صلبة).

٣-٢ يعرّف مصطلح الألفة الإلكترونية الأولى EA_1 ويستخدمه.

٣-٣ يشرح العوامل المؤثرة في الألفة الإلكترونية للعناصر.

٣-٤ يكتب المعادلات التي تمثل الألفة الإلكترونية ويستخدمها.

٣-٥ يصف نمط التدرج في قيم الألفة الإلكترونية الأولى لعناصر المجموعتَين 16 (VI) و 17 (VII) ويشرحه.

٣-٦ يرسم حلقة طاقة بسيطة أو حلقة بورن-هابر للمواد الصلبة الأيونية (والتي تقتصر على الكاتيونات 1+ و 2+، والأنيونات 1- و 2-) ويستخدمها.

٣-٧ يجري حسابات تتضمن حلقات الطاقة الواردة في الهدف ٣-٦.

٣-٨ يشرح نوعيًا، تأثير نصف القطر الأيوني والشحنة الأيونية على مقدار طاقة الشبكة البلورية والمحتوى الحراري للتميّه.

٣-٩ يعرّف المصطلحين الآتيين ويستخدمهما:
(أ) التغير في المحتوى الحراري للتميّه ΔH_{hyd}.
(ب) التغير في المحتوى الحراري للذوبان ΔH_{sol}.

٣-١٠ يرسم حلقة طاقة بسيطة أو حلقة بورن-هابر تتضمّن تغيرًا في المحتوى الحراري للذوبان وطاقة شبكة بلورية وتغيرًا في المحتوى الحراري للتميّه، ويستخدمها.

٣-١١ يجري حسابات تتضمن حلقات الطاقة الواردة في الهدف ٣-١٠.

قبل أن تبدأ بدراسة الوَحدة

١. ارسم مع أحد زملائك مخططًا معنوَنًا بشكل كامل لمسار تفاعل (مخطط طاقة) ماص للحرارة، واشرحه.

٢. قم بتبادل الأدوار مع زملائك لشرح المصطلحات الآتية: الشبكة البلورية، طاقة الرابطة، التغير في المحتوى الحراري (ΔH)، طاقة التنشيط (E_a)، الظروف القياسية، التغير في المحتوى الحراري القياسي للتكوين ($\Delta H_f^\ominus$).

٣. تعاون مع أحد زملائك على كتابة المعادلات التي تمثل ما يلي:
أ. التغير في المحتوى الحراري لتكوين كربونات الكالسيوم.
ب. التغير في المحتوى الحراري لاحتراق الإيثان.
ج. التغير في المحتوى الحراري للتعادل بين حمض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم.

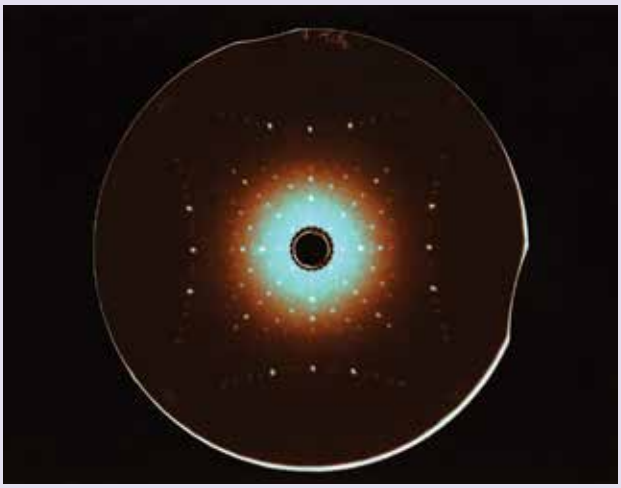
٤. قم بتبادل الأدوار في تحدّ لأحد زملائك لكتابة تعريفات دقيقة للتغيرات في المحتوى الحراري الممثلة بالرموز الآتية:
$\Delta H_r^\ominus$، $\Delta H_f^\ominus$، $\Delta H_{neut}^\ominus$، $\Delta H_c^\ominus$
ثم تحقق من مدى صحة التعريفات الخاصة بك ودقتها، من خلال مقارنتها مع التعريفات الواردة في منهج الصف الحادي عشر.

العلوم ضمن سياقها

تركيب البلورات

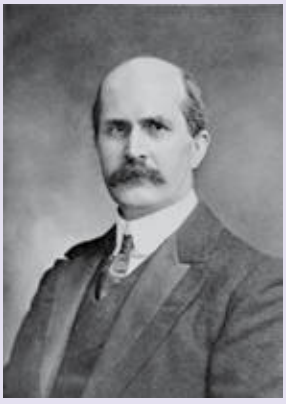
عندما تصطدم الموجات المائية بحاجز يوجد في منتصفه شق ضيق، تبدو الموجات خلف هذا الشق منحنية. عندها يقال إن الموجات قد حدث لها حيود (انحراف) diffraction. ويمكن للسحب الإلكترونية في الذرات الموجودة في شبكة بلورية أن تسلك كهذا الشق، وبالتالي يمكن للأشعة السينية (X-rays) أن يحدث لها حيود عندما تصطدم بالبلورة.

عندما تصطدم حزمة من الأشعة السينية التي تمتلك طولاً موجيًا معيّنًا ببلورة، تمر بعض هذه الأشعة بشكل مستقيم عبر البلورة، في حين أن بعضها الآخر يتم امتصاصه، مسببةً «إثارة» لبعض الإلكترونات ومن ثمّ انتقالها إلى مستويات ذات طاقة أعلى. وعندما تعود هذه الإلكترونات إلى مستوى ذي طاقة أقل، يحدث إطلاق للأشعة. وهذه الأشعة السينية تنتشر بطريقة منظمة، وتُظهر نمطًا من تداخل البقع يتم تسجيله على رقاقة فوتوجرافية (فيلم فوتوجرافي) يساعد في تحديد تركيب البلورة من خلال موضع وترتيب هذه البقع (الصورة ٣-١).



الصورة ٣-١ يظهر نمط حيود (diffraction) الأشعة السينية كسلسلة من البقع (النقط).

ويرتبط نمط حيود الأشعة السينية بنمط ترتيب الذرات في المادة الصلبة وكثافة الإلكترونات. وقد تمّ إجراء تحليل رياضي لنمط حيود الأشعة السينية بوساطة العالمين ويليام هنري براغ وابنه ويليام لورانس براغ. وقد تمكّنا عن طريق هذا التحليل من استنتاج نمط الكثافة الإلكترونية الموجودة في المادة الصلبة ومن ثمّ تحديد المواقع النسبية للذرات التي تشبه الخرائط الكنتورية الجغرافية (contour maps) (خرائط توضح ارتفاعات متشابهة ومتصلة بوساطة خطوط منحنية). ومن هذه الخرائط تم بناء نموذج دقيق للمادة الصلبة، وتحديد أطوال الروابط بدقة كبيرة (نسبة خطأ أقل من 1%). ثم طوّرت العالمة دوروثي هودكين هذه الطريقة بشكل أوسع في تحديد تركيب كل من البنيسيلين والإنسولين. الصورة (٣-٢)





الصورة ٣-٢ صورة العالِمَين ويليام هنري براغ ودوروثي هودكين.

وتُعدّ العمليات الحسابية المستخدمة في عملية تفسير نمط الحيود وتحويله إلى نموذج للتركيب البلوري، معقدةً جدًا. فحتى في عملية تحديد تركيب بسيط، مثل تركيب كلوريد الصوديوم، يلزم الكثير من المعارف الرياضية والعمليات الحسابية المعقدة.

٣-١ طاقة الشبكة البلورية ($\Delta H^{\ominus}_{latt}$)

مصطلحات علمية

طاقة الشبكة البلورية

Lattice energy ($\Delta H^{\ominus}_{latt}$): هي الطاقة المنطلقة عندما يتكوّن مول واحد من مركب أيوني صلب من أيوناته الغازية في الظروف القياسية.

درست سابقًا عن التركيب الأيوني (الشبكة البلورية) لبعض المركبات الأيونية، وتعلمت أنه عندما تتحد الأيونات ذات الشحنات المتعاكسة معًا لتكوين مركب أيوني صلب، تنطلق كمية كبيرة من الطاقة. ويُعدّ هذا النوع من التفاعلات طاردًا للحرارة، وتسمى الطاقة المنطلقة عندما يتكوّن مول واحد من مركب أيوني صلب من أيوناته الغازية في الظروف القياسية **طاقة الشبكة البلورية** **Lattice energy ($\Delta H^{\ominus}_{latt}$)**.

ومن خلال المعادلتين اللتين تصفان طاقة الشبكة البلورية لكل من كلوريد الصوديوم وكلوريد الماغنيسيوم:

$$Na^+(g) + Cl^-(g) \longrightarrow NaCl(s) \qquad \Delta H^{\ominus}_{latt} = -787\ kJ/mol$$

$$Mg^{2+}(g) + 2Cl^-(g) \longrightarrow MgCl_2(s) \qquad \Delta H^{\ominus}_{latt} = -2523\ kJ/mol$$

نلاحظ ما يلي:

- تتحد (تندمج) الأيونات الغازية لتكوين المركب الأيوني الصلب.
- تكوين الشبكة البلورية يكون طاردًا للحرارة دائمًا: أي أن قيمة $\Delta H^{\ominus}_{latt}$ تكون سالبة دائمًا؛ لأنها عملية تكوين روابط بين الأيونات وليست عملية كسر للروابط.
- القيمة الكبيرة لطاقة الشبكة البلورية المنطلقة تعني أن التفاعل طارد للحرارة بشدة وهي تُوضّح أن الشبكة الأيونية مستقرة نسبيًّا مقارنة بأيوناتها الغازية. فكلما كانت طاقة الشبكة البلورية المنطلقة أكبر، كانت الرابطة الأيونية في الشبكة البلورية أقوى. لذلك تعد الشبكة البلورية لكلوريد الماغنيسيوم أكثر استقرارًا من الشبكة البلورية لكلوريد الصوديوم.

ولا يمكن تحديد قيمة طاقة الشبكة البلورية لمركب ما من خلال تجربة مباشرة واحدة فقط. إلا أنه، يمكن حساب قيمة $\Delta H^{\ominus}_{latt}$ باستخدام عدة قيم تجريبية، وحلقة طاقة تسمى حلقة بورن–هابر. ولتحقيق ذلك، يجب دراسة ثلاثة أنواع من التغيّرات في المحتوى الحراري وهي: التغير في المحتوى الحراري القياسي للتذرير ($\Delta H^{\ominus}_{at}$)، والألفة الإلكترونية (EA)، وطاقة التأين (IE).

مهمّ

تذكر أن قيمة التغير في المحتوى الحراري لشبكة بلورية $\Delta H^{\ominus}_{latt}$ تكون سالبة دائمًا.

سؤال

(١) **أ.** اذكر قيم درجة الحرارة والضغط في الظروف القياسية.

ب. اكتب المعادلة التي تصف طاقة الشبكة البلورية لكل مما يأتي:

١. أكسيد الماغنيسيوم (MgO)

٢. بروميد البوتاسيوم (KBr)

٣. كبريتيد الصوديوم (Na_2S)

٣-٢ التغير في المحتوى الحراري للتذرير (التفكك) والألفة الإلكترونية

التغير في المحتوى الحراري للتذرير ($\Delta H_{at}^{\ominus}$)

مصطلحات علمية

التغير في المحتوى الحراري القياسي للتذرير

Standard enthalpy change of atomisation ($\Delta H_{at}^{\ominus}$): هو التغير في المحتوى الحراري عند تذرير عنصر ما في الظروف القياسية لتكوين مول واحد من ذراته في الحالة الغازية.

درست سابقًا أن **التغير في المحتوى الحراري القياسي للتذرير** **Standard enthalpy change of atomisation ($\Delta H_{at}^{\ominus}$)** هو التغير في المحتوى الحراري عند تكوين مول واحد من الذرات في الحالة الغازية من عناصرها في الظروف القياسية. فعلى سبيل المثال، المعادلة الآتية تمثل التغير في المحتوى الحراري القياسي لتذرير الليثيوم:

$$Li(s) \longrightarrow Li(g) \qquad \Delta H_{at}^{\ominus} = +161\ kJ/mol$$

ويُمثل التغير في المحتوى الحراري القياسي لتذرير الكلور بالمعادلة الآتية:

$$\frac{1}{2}Cl_2(g) \longrightarrow Cl(g) \qquad \Delta H_{at}^{\ominus} = +122\ kJ/mol$$

تكون قيم $\Delta H_{at}^{\ominus}$ موجبة دائمًا (تفاعلات ماصة للحرارة)، وذلك لأنه يجب توفير الطاقة اللازمة لكسر الروابط بين الذرات الموجودة في العنصر.

سؤال

(٢) أ. فسر: قيمة طاقة الرابطة لجزيء الكلور (Cl_2) تساوي +244 kJ/mol، بينما قيمة التغير في المحتوى الحراري القياسي للتذرير تساوي نصف هذه القيمة.

ب. اكتب معادلة التغير في المحتوى الحراري القياسي للتذرير مضمنًا رموز الحالة الفيزيائية، لكل مما يأتي:

١. الأكسجين (O_2)

٢. الباريوم (Ba)

٣. البروم (Br_2)

ج. تنبأ بالقيمة العددية للتغير في المحتوى الحراري القياسي لتذرير الهيليوم (He). اشرح إجابتك.

الألفة الإلكترونية (EA)

مصطلحات علمية

الألفة الإلكترونية الأولى

First electron affinity (EA_1): التغير في المحتوى الحراري عند إضافة مول واحد من الإلكترونات إلى مول واحد من الذرات الغازية لعنصر ما لتكوين مول واحد من الأيونات الغازية التي تحمل شحنة سالبة أحادية في الظروف القياسية.

تعرّف الألفة الإلكترونية (الميل الإلكتروني) Electron affinity بالتغير في المحتوى الحراري عند إضافة إلكترون إلى ذرة عنصر ما لتكوين أنيون (يحمل شحنة سالبة أحادية) أو إلى أنيون وبالتالي زيادة شحنته السالبة؛ وتكون الذرات والأنيونات جميعها في الحالة الغازية. وتمثل الألفة الإلكترونية بالرمز EA.

تُعرف **الألفة الإلكترونية الأولى** **First electron affinity (EA_1)** بأنها التغير في المحتوى الحراري عند إضافة مول واحد من الإلكترونات إلى مول واحد من الذرات الغازية لعنصر ما لتكوين مول واحد من الأيونات الغازية التي تحمل شحنة سالبة أحادية في الظروف القياسية.

وتوضح المعادلتان الآتيتان الألفة الإلكترونية الأولى لكل من الكلور والكبريت:

$$Cl(g) + e^- \longrightarrow Cl^-(g) \qquad EA_1 = -348\ kJ/mol$$

$$S(g) + e^- \longrightarrow S^-(g) \qquad EA_1 = -200\ kJ/mol$$

من المعادلتين السابقتين يمكن ملاحظة ما يلي:

- التغير من ذرات غازية إلى أيونات غازية تحمل شحنة سالبة (1−).
- قيمة التغير في المحتوى الحراري للألفة الإلكترونية الأولى EA_1 تكون سالبة.

وعندما يكوّن عنصر ما أيونًا يمتلك أكثر من شحنة سالبة، يجب استخدام قيم متتالية للألفة الإلكترونية. وتُمثَّل الألفة الإلكترونية الأولى والثانية والثالثة بالرموز EA_1، EA_2، EA_3 على التوالي.

وتوضح المعادلتان الآتيتان الألفة الإلكترونية الأولى والثانية للأكسجين:

الألفة الإلكترونية الأولى:

$$O(g) + e^- \longrightarrow O^-(g) \qquad EA_1 = -141\ kJ/mol$$

الألفة الإلكترونية الثانية:

$$O^-(g) + e^- \longrightarrow O^{2-}(g) \qquad EA_2 = +798\ kJ/mol$$

لاحظ أن **الألفة الإلكترونية الثانية Second electron affinity (EA_2)** لأي عنصر تكون دائمًا ماصة للحرارة (قيمة EA_2 موجبة)، وكذلك قيمة الألفة الإلكترونية الثالثة. وذلك بسبب الحاجة إلى طاقة للتغلب على التنافر بين الأيون السالب والإلكترون السالب المضاف.

ويتم حساب التغير في المحتوى الحراري الكلي لتكوين أيون الأكسيد O^{2-}، من ذرة أكسجين عن طريق جمع قيمة الألفتين الإلكترونيتَين الأولى والثانية معًا على النحو الآتي:

$$O(g) + e^- \longrightarrow \not{O}^-(g) \qquad EA_1 = -141\ kJ/mol$$

$$\not{O}^-(g) + e^- \longrightarrow O^{2-}(g) \qquad EA_2 = +798\ kJ/mol$$

$$O(g) + 2e^- \rightarrow O^{2-}(g) \qquad EA_1 + EA_2 = (-141) + (+798) = +657\ kJ/mol$$

مصطلحات علمية

الألفة الإلكترونية الثانية Second electron affinity (EA_2): هي التغير في المحتوى الحراري عند إضافة مول واحد من الإلكترونات إلى مول واحد من الأيونات الغازية التي تحمل شحنة سالبة قيمتها (1−) لتكوين مول واحد من الأيونات الغازية التي تحمل شحنة سالبة قيمتها (2−) في الظروف القياسية.

التدرج في قيم الألفة الإلكترونية الأولى

توجد بيانات تجريبية قليلة حول قيم الألفة الإلكترونية الأولى مقارنة بقيم طاقات التأين. وبالنسبة إلى بعض الذرات، يكون التفاوت في البيانات التجريبية كبيرًا جدًا. وبشكل عام، تزداد قيم الألفة الإلكترونية الأولى لذرات اللافلزات عبر الدورة الواحدة من اليسار إلى اليمين، وتبلغ حدها الأقصى في المجموعة 17، إلا أن نمط التدرج لا يكون واضحًا دائمًا. ولا يوجد نمط تدرج واضح في قيم الألفة الإلكترونية في العديد من المجموعات من الأعلى إلى الأسفل، باستثناء المجموعتين 16 و 17 كما هو موضح في الجدول (٣−١). حيث تقل قيم الألفة الإلكترونية في المجموعة الواحدة من الأعلى إلى الأسفل باستثناء العنصر الأول من كل مجموعة.

الألفة الإلكترونية الأولى (kJ/mol)	
المجموعة 17	المجموعة 16
F = −328.0	O = −141.1
Cl = −348	S = −200
Br = −324.6	Se = −195
I = −295.4	Te = −190

الجدول ٣−١ الألفة الإلكترونية الأولى لبعض العناصر في المجموعتين 16 و 17.

العوامل المؤثرة في قيمة الألفة الإلكترونية الأولى

تعتمد قيمة الألفة الإلكترونية الأولى (EA_1) على قوة التجاذب بين الإلكترون المضاف والنواة ذات الشحنة الموجبة. فكلما كان التجاذب أقوى كانت كمية الطاقة المنطلقة أكبر. والعوامل المؤثرة في قيمة الألفة الإلكترونية الأولى لعناصر المجموعتين 16 و 17 هي نفسها تلك المؤثرة في قيمة طاقة التأيّن الأولى:

- **الشحنة النووية:** كلما كانت شحنة النواة أكبر، كانت قوة التجاذب بين النواة والإلكترونات الخارجية أكبر. لهذا، فإن الكلور، الذي يمتلك شحنة نووية أكبر من شحنة الكبريت، يميل بالتالي إلى جذب الإلكترون نحوه بسهولة أكثر. وهذا يعني أن هنالك طاقة أكبر سوف تنطلق عندما تكسب ذرة الكلور إلكترونًا مقارنة بالكبريت.
- **نصف القطر الذري أو الأيوني:** كلما كانت الإلكترونات الخارجية أبعد عن الشحنة النووية الموجبة، قلّت قوة التجاذب بين النواة والإلكترونات. وبما أن عدد الإلكترونات يزداد في أي مجموعة من الأعلى إلى الأسفل وكذلك قيمة نصف القطر الذري ونصف القطر الأيوني فسوف تقل قيمة الألفة الإلكترونية الأولى عند الانتقال من الكلور إلى اليود.
- **قوة الحجب:** كلما ازداد عدد الإلكترونات في مستويات الطاقة، ازداد تأثير حجب الشحنة النووية من الإلكترونات الداخلية على الإلكترونات الخارجية. الأمر الذي يؤدي إلى تقليل قيمة الألفة الإلكترونية الأولى عند الانتقال من الكلور إلى اليود.

مهمّ

لا يتبع الفلور هذا النمط في التدرج. فقيمة الألفة الإلكترونية الأولى لذرة الفلور أقل من تلك التي لذرة الكلور لأن نصف القطر الذري لذرة الفلور صغير جدًا. فالكثافة الإلكترونية المرتفعة في الفلور تجعل قوة التنافر بين الإلكترونات في الذرة كبيرة، الأمر الذي يقلل من تأثير قوة التجاذب بين الإلكترون المضاف والنواة. وهذا ينطبق أيضًا عند مقارنة الألفة الإلكترونية الأولى لكل من ذرتَي الأكسجين والكبريت.

سؤال

(٣) أ. فسر ما يلي: تكون قيم الألفة الإلكترونية الثانية والثالثة ماصة للحرارة دائمًا.

ب. قيم الألفة الإلكترونية الأولى والثانية للكبريت (S) تساوي 200 kJ/mol-، و 640+ kJ/mol على التوالي. احسب قيمة التغير في المحتوى الحراري الموضح في المعادلة الآتية:

$$S(g) + 2e^- \longrightarrow S^{2-}(g)$$

ج. اكتب المعادلة التي تمثل كلًا مما يأتي:

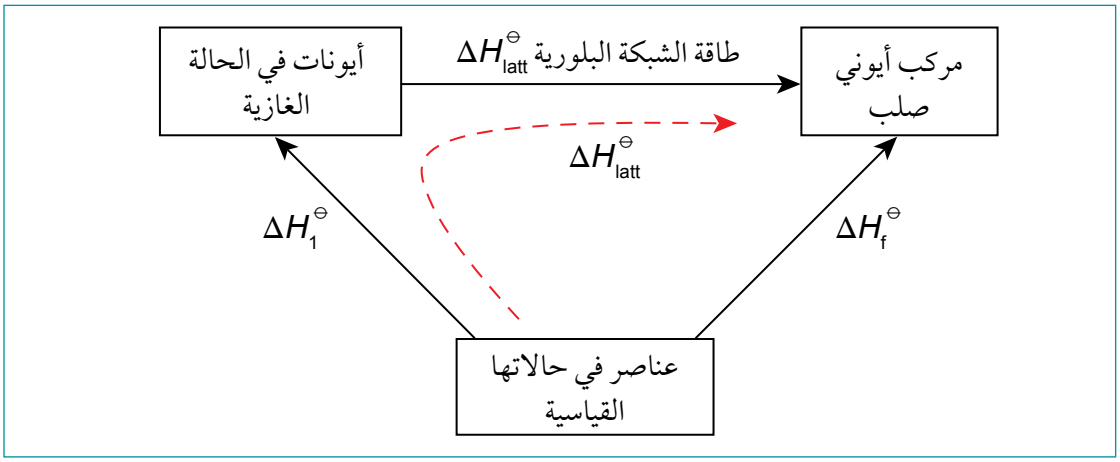
١. الألفة الإلكترونية الأولى لليود (I).

٢. الألفة الإلكترونية الثانية للكبريت (S).

د. اشرح نمط التدرج في قيم الألفة الإلكترونية الأولى عندما ننتقل من الكبريت (S) إلى التيلوريوم (Te).

٣-٣ حلقة (دورة) بورن-هابر

لا يمكن قياس طاقة الشبكة البلورية بشكل مباشر. ولحسابها يستخدم قانون هس ومخططات الطاقة. ولقد درست سابقًا أنه يمكن تطبيق قانون هسّ في حلقات الطاقة لحساب التغيرات في المحتوى الحراري. ويوضح الشكل (٣-١) حلقة طاقة بسيطة يمكن استخدامها لحساب طاقة الشبكة البلورية.



الشكل ٣-١ حلقة طاقة بسيطة يمكن استخدامها لحساب طاقة الشبكة البلورية. يوضح السهم المتقطّع المسار المكوّن من خطوتَين.

يمكن تحديد طاقة الشبكة البلورية لمركب ما بمعرفة ما يلي:

- التغير في المحتوى الحراري القياسي لتكوين المركب $\Delta H^{\ominus}_{f}$.
- التغيرات في المحتوى الحراري التي تتضمن تحوّل العناصر من حالاتها القياسية إلى أيوناتها الغازية $\Delta H^{\ominus}_{1}$.

ووفقًا لقانون هسّ، يوضح الشكل (٣-١) بأن:

$$\Delta H^{\ominus}_{1} + \Delta H^{\ominus}_{latt} = \Delta H^{\ominus}_{f}$$

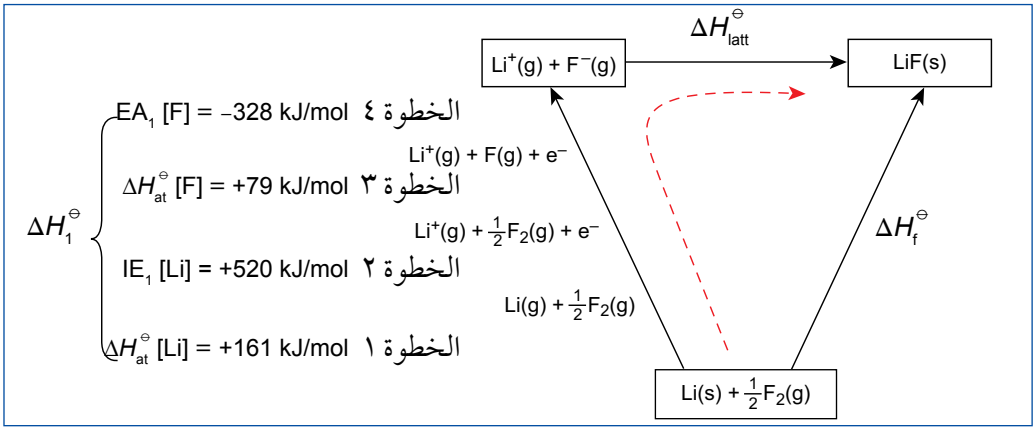
وعند إعادة ترتيب هذه المعادلة سنحصل على ما يلي:

$$\Delta H^{\ominus}_{latt} = \Delta H^{\ominus}_{f} - \Delta H^{\ominus}_{1}$$

ويتضمن التغير في المحتوى الحراري $\Delta H^{\ominus}_{1}$، عدة خطوات كما هو موضح في المثال ١ أدناه.

مثال

١. استخدم حلقة الطاقة في الشكل (٣-٢) لحساب طاقة الشبكة البلورية لفلوريد الليثيوم.



الشكل ٣-٢ حلقة طاقة بسيطة يمكن استخدامها لحساب طاقة الشبكة البلورية لفلوريد الليثيوم.

الحل:

الخطوة ١: حوّل الليثيوم الصلب إلى ذرات ليثيوم غازية: فيكون التغير في المحتوى الحراري اللازم هو التغير في المحتوى الحراري لتذرير الليثيوم $\Delta H^{\ominus}_{at}$[Li].

$Li(s) \longrightarrow Li(g)$ $\quad \Delta H^{\ominus}_{at} = +161$ kJ/mol

الخطوة ٢: حوّل ذرات الليثيوم الغازية إلى أيونات ليثيوم غازية: فيكون التغير في المحتوى الحراري اللازم هو طاقة التأيّن الأولى لليثيوم IE_1[Li].

$Li(g) \longrightarrow Li^+(g) + e^-$ $\quad IE_1 = +520$ kJ/mol

الخطوة ٣: حوّل جزيئات الفلور الغازية إلى ذرات فلور غازية: فيكون التغير في المحتوى الحراري اللازم هو التغير في المحتوى الحراري لتذرير الفلور $\Delta H^{\ominus}_{at}$[F].

$\frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow F(g)$ $\quad \Delta H^{\ominus}_{at} = +79$ kJ/mol

الخطوة ٤: حوّل ذرات الفلور الغازية إلى أيونات فلور غازية: فيكون التغير في المحتوى الحراري اللازم هو الألفة الإلكترونية الأولى للفلور EA_1.

$F(g) + e^- \longrightarrow F^-(g)$ $\quad EA_1 = -328$ kJ/mol

الخطوة ٥: اجمع القيم معًا لتحصل على قيمة $\Delta H^{\ominus}_1$،

$$\Delta H^{\ominus}_1 = \Delta H^{\ominus}_{at}[Li] + IE_1[Li] + \Delta H^{\ominus}_{at}[F] + EA_1[F]$$

وعند التعويض بالقيم العددية نحصل على ما يلي:

$$\Delta H^{\ominus}_1 = (+161) + (+520) + (+79) + (-328)$$
$$= +432 \text{ kJ/mol}$$

وبمعلومية قيمة التغير في المحتوى الحراري القياسي لتكوين فلوريد الليثيوم $\Delta H^{\ominus}_f$ والتي تساوي −617 kJ/mol. يمكننا تطبيق قانون هسّ لإيجاد قيمة طاقة الشبكة البلورية لفلوريد الليثيوم:

$$\Delta H^{\ominus}_{latt} = \Delta H^{\ominus}_f - \Delta H^{\ominus}_1$$

$$\Delta H^{\ominus}_{latt} = (-617) - (+432) = -1049 \text{ kJ/mol}$$

سؤال

(٤) **أ.** اكتب المعادلة التي تمثل كلًا مما يأتي:

١. طاقة التأيّن الأولى للسيزيوم (Cs).

٢. طاقة التأيّن الثانية للباريوم (Ba).

٣. التغير في المحتوى الحراري لتكوين أكسيد الكالسيوم (CaO).

ب. احسب قيمة طاقة الشبكة البلورية لكلوريد الصوديوم (NaCl)، من البيانات الآتية:

$\Delta H^{\ominus}_f$ [NaCl(s)] = −411 kJ/mol

$\Delta H^{\ominus}_{at}$[Na(s)] = +107 kJ/mol

$\Delta H^{\ominus}_{at} \frac{1}{2}$[$Cl_2$(g)] = +122 kJ/mol

IE_1[Na(g)] = +496 kJ/mol

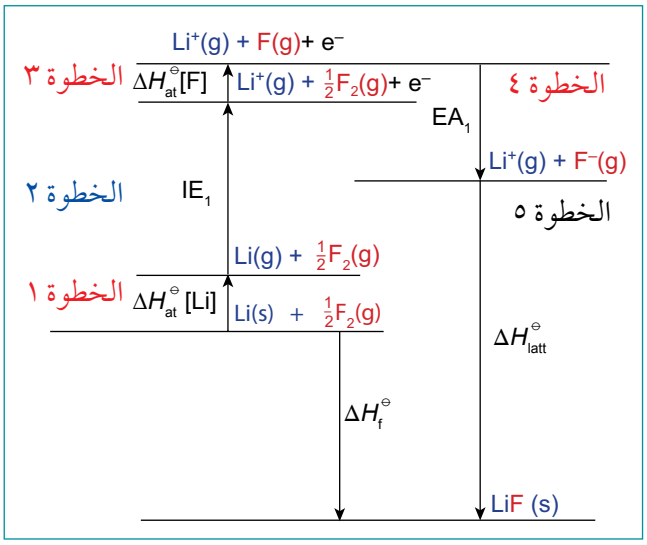
EA_1[Cl(g)] = −348 kJ/mol

حلقة بورن-هابر كمخطط مستوى طاقة

وتُعدّ حلقة بورن–هابر نوعًا خاصًا من حلقات الطاقة المستخدمة لحساب طاقة الشبكة البلورية، ويمكن عرض حلقة بورن– هابر باستخدام مخطط مستوى الطاقة كما في الشكل (٣-٣).

ولرسم حلقة بورن–هابر لفلوريد الليثيوم، قم بما يلي:

- ابدأ بوضع العناصر في حالاتها القياسية على الطرف الأيسر للمخطط.
- أضف التغيرات الأخرى في المحتوى الحراري وفق ترتيب الخطوات من 1 إلى 4 الموضحة في الشكل (٣-٣).
- أكمل المخطط بإضافة التغير في المحتوى الحراري للتكوين وطاقة الشبكة البلورية في الخطوة (٥).



الشكل ٣-٣ حلقة بورن–هابر لفلوريد الليثيوم.

ملاحظة: تمثل الأسهم المتجهة إلى الأعلى ازديادًا في الطاقة (تكون قيم $\Delta H^\ominus$ موجبة) وتمثل الأسهم المتجهة إلى الأسفل تناقصًا في الطاقة (تكون قيم $\Delta H^\ominus$ سالبة).

مهمّ

- عند إنشاء حلقات بورن–هابر، تذكر ما يلي:

١. تدرج العناصر في الجهة السفلية للطرف الأيسر من المخطط.
٢. تذرير الفلز ثم تأيّنه.
٣. تذرير اللافلز ثم تأيّنه
٤. لتأيّن الفلزات يتم استخدام قيم طاقات التأيّن، ولتأيّن اللافلزات يتم استخدام قيم الألفة الإلكترونية.
٥. الأخذ بالحسبان إشارات قيم التغير في المحتوى الحراري. فمن المحتمل أن تكون قيم التغير في المحتوى الحراري للتكوين والألفة الإلكترونية الإجمالية سالبة أو موجبة.

سؤال

(٥) أ. ارسم مخطط مستوى طاقة بورن–هابر معنوَنة بشكل كامل لبروميد البوتاسيوم (KBr)، مع تسمية كل خطوة.

ب. اذكر اسم التغير في المحتوى الحراري الممثل في كل من المعادلات الآتية:

١. $\frac{1}{2}I_2(s) \longrightarrow I(g)$
٢. $N(g) + e^- \longrightarrow N^-(g)$
٣. $Sr(s) + Cl_2(g) \longrightarrow SrCl_2(s)$
٤. $Cd^{2+}(g) + 2Cl^-(g) \longrightarrow CdCl_2(s)$

مخطط مستوى طاقة بورن–هابر لكلوريد الماغنيسيوم $MgCl_2(s)$

يوضح الشكل (٣–٤) مخطط مستوى طاقة بورن–هابر لكلوريد الماغنيسيوم. هنالك اختلافات قليلة بين هذا المخطط ومخطط فلوريد الليثيوم حيث إن:

١. أيون الماغنيسيوم هو Mg^{2+}، لهذا يجب أخذ قيمتَي طاقتَي التأيّن الأولى والثانية في الحسبان:

$Mg(g) \longrightarrow Mg^+(g) + e^-$ $\quad IE_1 = +736$ kJ/mol

$Mg^+(g) \longrightarrow Mg^{2+}(g) + e^-$ $\quad IE_2 = +1450$ kJ/mol

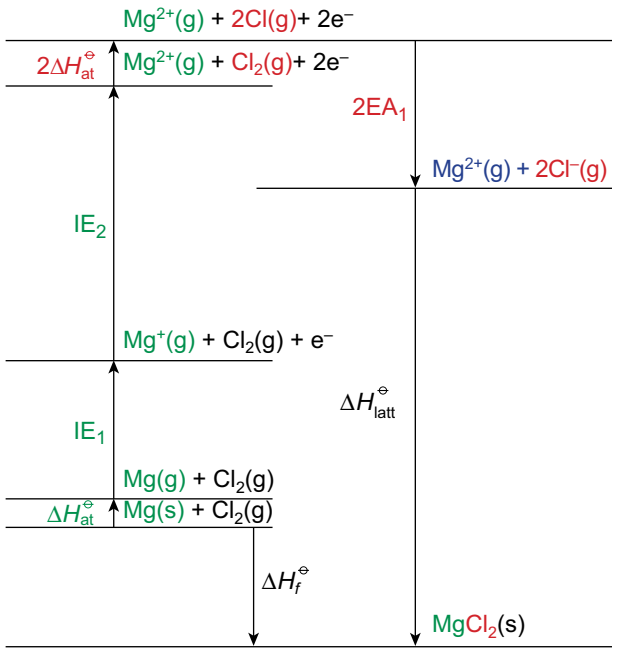
٢. يوجد أيونا كلوريد في المركب $MgCl_2$، لهذا يجب ضرب قيمة كلّ من التغير في المحتوى الحراري لتذرير الكلور، وقيمة الألفة الإلكترونية الأولى له في 2:

$Cl_2(g) \longrightarrow 2Cl(g)$ $\quad 2\Delta H^{\ominus}_{at} = 2 \times (+122)$

$= +244$ kJ/mol

$2Cl(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(g)$ $\quad 2EA_1 = 2 \times (-348)$

$= -696$ kJ/mol



الشكل ٣–٤ مخطط مستوى طاقة بورن–هابر لكلوريد الماغنيسيوم.

ولحساب قيمة طاقة الشبكة البلورية، نحتاج إلى معرفة كلّ من:

$\Delta H^{\ominus}_f [MgCl_2] = -641$ kJ/mol

$\Delta H^{\ominus}_{at} [Mg] = +148$ kJ/mol

ووفقًا لقانون هسّ:

$$\Delta H^{\ominus}_{latt} = \Delta H^{\ominus}_f - \{\Delta H^{\ominus}_{at}[Mg] + IE_1[Mg] + IE_2[Mg] + 2\Delta H^{\ominus}_{at}[Cl] + 2EA_1[Cl]\}$$

$$\Delta H^{\ominus}_{latt} = (-641) - \{(+148) + (+736) + (+1450) + 2 \times (+122) + 2 \times (-348)\}$$

$$\Delta H^{\ominus}_{latt} = (-641) - (+1882) = -2523 \text{ kJ/mol}$$

مهمّ

عند إنشاء حلقات بورن–هابر تحقق من الآتي:

- تضمين قيمة التغير في المحتوى الحراري للتكوين.
- تضمين قيمتَي المحتوى الحراري للتذرير.
- تحويل الذرات جميعها إلى أيونات تحمل الشحنات الصحيحة.
- الأخذ في الحسبان عدد مولات كل أيون موجود في مول واحد من المركب.

أسئلة

٦ ارسم مخطط مستوى طاقة بورن–هابر معنونًا بشكل كامل لكل مما يأتي:

أ. MgO ب. Na_2O

٧ أي من المعادلات الآتية تمثل حسابات قيمة طاقة الشبكة البلورية لأكسيد الصوديوم (Na_2O)؟

أ. $\Delta H^{\ominus}_{latt} = \Delta H^{\ominus}_{f} - \{\Delta H^{\ominus}_{at}[Na] + IE_1[Na] + \Delta H^{\ominus}_{at}[O] + EA_1[O] + EA_2[O]\}$

ب. $\Delta H^{\ominus}_{latt} = \Delta H^{\ominus}_{f} - \{2\Delta H^{\ominus}_{at}[Na] + 2IE_1[Na] + \Delta H^{\ominus}_{at}[O] + 2EA_1\}$

ج. $\Delta H^{\ominus}_{latt} = \Delta H^{\ominus}_{f} - \{2\Delta H^{\ominus}_{at}[Na] + 2IE_1[Na] + EA_1[O] + EA_2[O]\}$

د. $\Delta H^{\ominus}_{latt} = \Delta H^{\ominus}_{f} - \{2\Delta H^{\ominus}_{at}[Na] + 2IE_1[Na] + \Delta H^{\ominus}_{at}[O] + EA_1[O] + EA_2[O]\}$

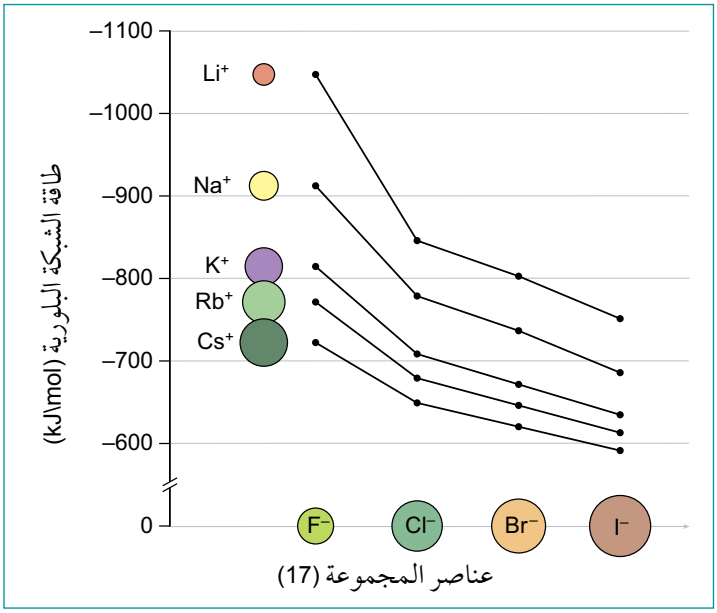
العوامل المؤثرة في قيمة طاقة الشبكة البلورية

تنتج طاقة الشبكة البلورية من قوى التجاذب الكهروستاتيكية بين الأيونات ذات الشحنات المتعاكسة عند تكوّن الشبكة البلورية. ويمكن لحجم هذه الأيونات وشحناتها أن تؤثر على قيمة طاقة الشبكة البلورية.

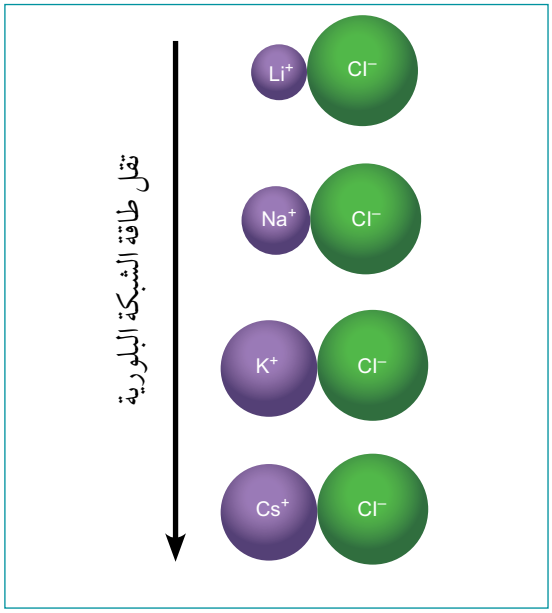
طاقة الشبكة البلورية وحجم الأيونات

كلما ازداد حجم الأيونات، تقل طاقة الشبكة البلورية المنطلقة. وينطبق ذلك على الأنيونات والكاتيونات. ويوضح الشكل (٣–٥) ما يلي:

- عند اتحاد أنيون الكلوريد (Cl^-) مع أي من كاتيونات المجموعة الأولى (من الأعلى إلى الأسفل)؛ تقل طاقة الشبكة البلورية؛ فعلى سبيل المثال تكون طاقة الشبكة البلورية المنطلقة لكلوريد السيزيوم (CsCl) أقل من طاقة الشبكة البلورية المنطلقة لكلوريد الليثيوم (LiCl) لأن الفرق يعود إلى حجم الكاتيون في كلا المركبين بما أنهما يحتويان على الأنيون نفسه. ونظرًا إلى أن كاتيون السيزيوم أكبر حجمًا من كاتيون الليثيوم، فإن كثافة الشحنة النووية تقل لأنها تنتشر على حجم أكبر، الأمر الذي ينتج عنه انخفاض في قوى التجاذب الكهروستاتيكية وضعف طاقة الشبكة البلورية (الشكل ٣–٦).

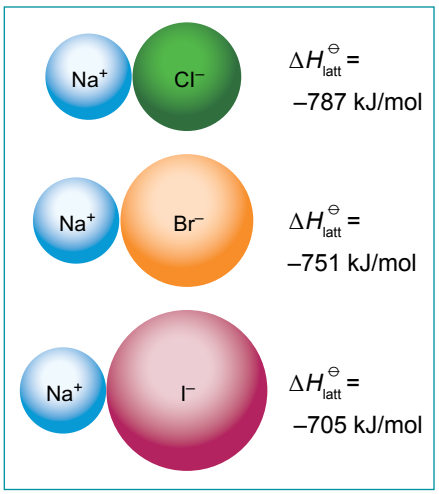


الشكل ٣–٥ قيم طاقة الشبكة البلورية لهاليدات عناصر المجموعة 1.



الشكل ٣–٦ تأثير حجم الكاتيون على $\Delta H^{\ominus}_{latt}$.

- عندما يتحد كاتيون الصوديوم (Na^+) مع أي من أنيونات المجموعة السابعة (من الأعلى إلى الأسفل)، تقل طاقة الشبكة البلورية المنطلقة (الشكل ٣-٧). فعلى سبيل المثال تكون طاقة الشبكة البلورية المنطلقة من كلوريد الصوديوم (NaCl) أعلى من طاقة الشبكة البلورية المنطلقة من يوديد الصوديوم (NaI) ويعود الفرق إلى أن أنيون الكلوريد أصغر حجمًا من أنيون اليوديد، ما يعني أن كثافة الشحنة النووية المنتشرة على أنيون الكلوريد أكبر من تلك المنتشرة على أنيون اليوديد، الأمر الذي ينتج عنه ازدياد في قوى التجاذب الكهروستاتيكية وقوة في الشبكة البلورية (الشكل ٣-٧).



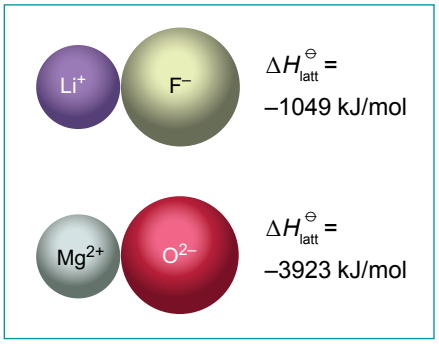
الشكل ٣-٧ تأثير حجم الأنيون على $\Delta H^{\ominus}_{latt}$.

طاقة الشبكة البلورية وشحنة الأيونات

عندما تزداد الشحنة الأيونية تزداد طاقة الشبكة البلورية للمُركَّب، ويحدث هذا بسبب قوى التجاذب الكهروستاتيكية بين الأيونات. فعلى سبيل المثال طاقة الشبكة البلورية لمركب كلوريد الكالسيوم أعلى من طاقة الشبكة البلورية لمركب كلوريد الصوديوم وذلك لأن شحنة أيون الكالسيوم (Ca^{2+}) أكبر من شحنة أيون الصوديوم (Na^+).

$$\Delta H^{\ominus}_{latt}\ [CaCl_2] = -2195.2\ kJ/mol$$

$$\Delta H^{\ominus}_{latt}\ [NaCl] = -787\ kJ/mol$$



الشكل ٣-٨ تأثير شحنة الأيونات على $\Delta H^{\ominus}_{latt}$.

ويمكن ملاحظة ذلك أيضًا عن طريق مقارنة فلوريد الليثيوم (LiF)، مع أكسيد الماغنيسيوم (MgO). حيث يمتلك هذان المركبان الترتيب نفسه للأيونات في تركيبهما الشبكي. ويمتلك الكاتيونان Li^+ وMg^{2+} الحجم نفسه تقريبًا. وكذلك يمتلك الأنيونان F^- وO^{2-} حجمَين متماثلَين تقريبًا (مع العلم أن حجم كل منهما أكبر من حجم كل من الكاتيونين) الشكل (٣-٨). وبالتالي يكون الاختلاف الفيزيائي بين (LiF) و (MgO) في الشحنة الأيونية. وهذا يؤثر على قيمة طاقة الشبكة البلورية كما يلي:

$$\Delta H^{\ominus}_{latt}\ [LiF] = -1049\ kJ/mol$$

$$\Delta H^{\ominus}_{latt}\ [MgO] = -3923\ kJ/mol$$

حيث يمتلك أكسيد الماغنيسيوم طاقة شبكة بلورية أكبر مقارنة بفلوريد الليثيوم. حيث تجذب الأيونات Mg^{2+} وO^{2-} التي تحمل شحنات ثنائية في أكسيد الماغنيسيوم بعضها بعضًا بقوة أكبر من الأيونات التي تحمل شحنات منفردة ولها الحجم نفسه في (LiF). فبالنسبة إلى الأيونات التي لها الحجم نفسه، كلما كانت شحنتها الأيونية أكبر، كانت كثافة الشحنة أكبر؛ فينتج من ذلك تكوّن روابط أيونية أقوى.

مهمّ

- تعتمد قيمة طاقة الشبكة البلورية على حجم الأيونات ومقدار شحنتها.
- تزداد قيمة طاقة الشبكة البلورية مع تناقص الحجم الأيوني.
- تزداد قيمة طاقة الشبكة البلورية مع زيادة الشحنة الأيونية لأيونات الشبكة.
- يكون تأثير الشحنة الأيونية أكبر من تأثير الحجم الأيوني على طاقة الشبكة البلورية.

سؤال

(٨) **أ.** اقترح أيًّا من المركبات يمتلك طاقة شبكة بلورية أكبر في كل من الأزواج الآتية:

١. (KCl) و(BaO) (أنصاف الأقطار الأيونية متماثلة)

٢. (MgI_2) و(SrI_2)

٣. (CaO) و(NaCl) (أنصاف الأقطار الأيونية متماثلة)

ب. رتّب المركبات الآتية في ضوء ازدياد قيم طاقة الشبكة البلورية، واشرح إجابتك.

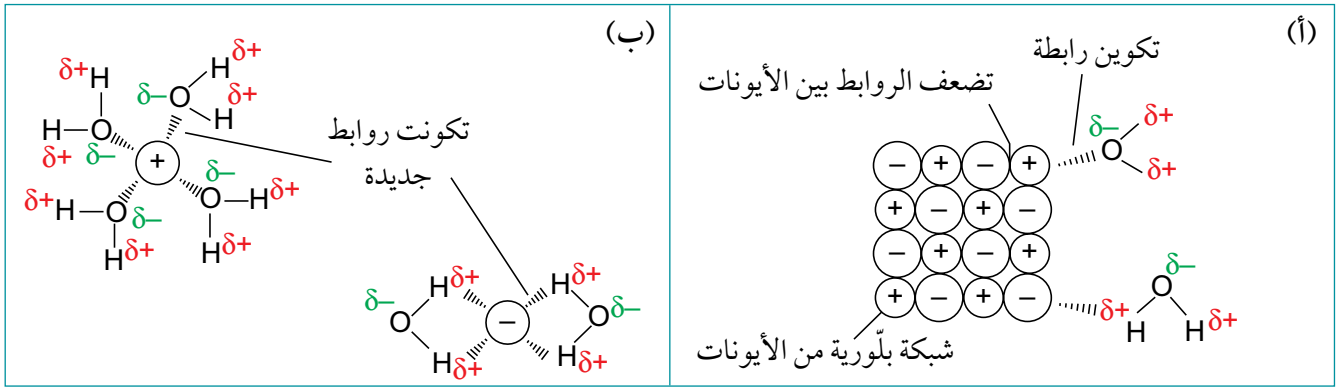
(RbCl) (MgO) (LiF)

٣-٤ التغيرات في المحتوى الحراري للمحاليل

مصطلحات علمية

رابطة أيون-ثنائي القطب
Ion-dipole bonds: هي رابطة تتكوّن بين أيون ومركب قطبي مثل الماء.

عندما يذوب مركب أيوني صلب في الماء، تتكسر الشبكة البلورية فتنفصل أيوناته لتتكوّن روابط بين جزيئات الماء والأيونات. وهذه الروابط تسمى **روابط أيون-ثنائي القطب Ion-dipole bonds**. يُعدّ الماء جزيئًا قطبيًا؛ فذرات الأكسجين ذات الشحنة الجزئية السالبة δ– تتجذب نحو الأيونات الموجبة في المركب الأيوني. وتتجذب ذرات الهيدروجين ذات الشحنة الجزئية الموجبة δ+ نحو الأيونات السالبة في المركب الأيوني (الشكل ٣-٩أ) وتكون الطاقة المنطلقة عند تكوين الروابط أيون-ثنائي القطب كافية لتعويض الطاقة التي يجب توفيرها لفصل الأنيونات والكاتيونات المرتبطة فيما بينها في الشبكة البلورية. وتسمى كمية الطاقة المنطلقة أو الممتصة عند إذابة كمية من مركب ما في كمية من المذيب بحرارة الذوبان.



الشكل ٣-٩ (أ) جزيئات ماء تكوّن روابط أيون-ثنائي القطب مع مركب أيوني. (ب) أيونات مميّهة في المحلول.

التغير في المحتوى الحراري القياسي للذوبان ($\Delta H^{\ominus}_{sol}$)

إن **التغير في المحتوى الحراري القياسي للذوبان** (**Standard enthalpy change of solution** ($\Delta H^{\ominus}_{sol}$)) هو الطاقة الممتصة أو المنطلقة عند إذابة مول واحد من مركب أيوني صلب في كميّة كافية من الماء لتكوين محلول مخفف جدًا في الظروف القياسية.

مصطلحات علمية

التغير في المحتوى الحراري القياسي للذوبان Standard enthalpy change of solution ($\Delta H^{\ominus}_{sol}$): التغير في المحتوى الحراري عندما يذوب مول واحد من مركب أيوني صلب في كميّة كافية من الماء لتكوين محلول مخفف جدًا في الظروف القياسية.

ويتم وصف التغيرات في المحتوى الحراري للذوبان لكل من كلوريد الماغنيسيوم وكلوريد الصوديوم بالمعادلات الآتية:

$MgCl_2(s) \xrightarrow{H_2O} MgCl_2(aq)$ $\quad \Delta H^{\ominus}_{sol} = -155$ kJ/mol

أو

$MgCl_2(s) \xrightarrow{H_2O} Mg^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$ $\quad \Delta H^{\ominus}_{sol} = -155$ kJ/mol

$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} NaCl(aq)$ $\quad \Delta H^{\ominus}_{sol} = +3.9$ kJ/mol

أو

$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + Cl^-(aq)$ $\quad \Delta H^{\ominus}_{sol} = +3.9$ kJ/mol

لاحظ ما يلي:

- إن رمز التغير في المحتوى الحراري القياسي للذوبان هو $\Delta H^{\ominus}_{sol}$
- يتم تحديد الحالة الفيزيائية للمادة بعد إضافة الماء.
- يمكن أن تكون قيمة التغير في المحتوى الحراري للذوبان موجبة (ماص للحرارة) أو سالبة (طارد للحرارة).
- يمكن لمركب ما أن يكون قابلًا للذوبان في الماء فقط إذا كانت قيمة $\Delta H^{\ominus}_{sol}$ له سالبة أو موجبة صغيرة؛ (أقل من +50.0 kJ/mol)؛ فالمواد التي تمتلك قيم $\Delta H^{\ominus}_{sol}$ أعلى من ذلك تكون غير قابلة للذوبان نسبيًا (شحيحة الذوبان).

سؤال

(٩) أ. اكتب المعادلة التي تمثل التغير في المحتوى الحراري للذوبان لكل من:

١. كبريتات البوتاسيوم

٢. كلوريد الخارصين

ب. بالاستناد إلى قيم التغير في المحتوى الحراري القياسي للذوبان، ماذا تستنتج من هذه القيم حول الذوبانية النسبية لكل من هذه المركبات الأربعة؟

كلوريد الصوديوم، $\Delta H^{\ominus}_{sol} = +3.9$ kJ/mol

كلوريد الفضة، $\Delta H^{\ominus}_{sol} = +65.7$ kJ/mol

بروميد الصوديوم، $\Delta H^{\ominus}_{sol} = -0.6$ kJ/mol

بروميد الفضة، $\Delta H^{\ominus}_{sol} = +84.5$ kJ/mol

إن المصطلحين «قابل للذوبان» و «غير قابل للذوبان» هما مصطلحان نسبيان. فنحن نعتقد أن كربونات الماغنيسيوم غير قابلة للذوبان لأن 0.6 g من هذا الملح فقط يذوب في كل 1 L من الماء عند درجة حرارة 298 K. فلا توجد أي أملاح فلزية تكون غير قابلة للذوبان في الماء على الإطلاق. فحتى كربونات الرصاص، التي تُعدّ غير قابلة للذوبان، تذوب إلى حدّ قليل جدًا، حيث يذوب منها ما مقداره 0.00017 g في كل 1 L من الماء عند درجة حرارة 298 K.

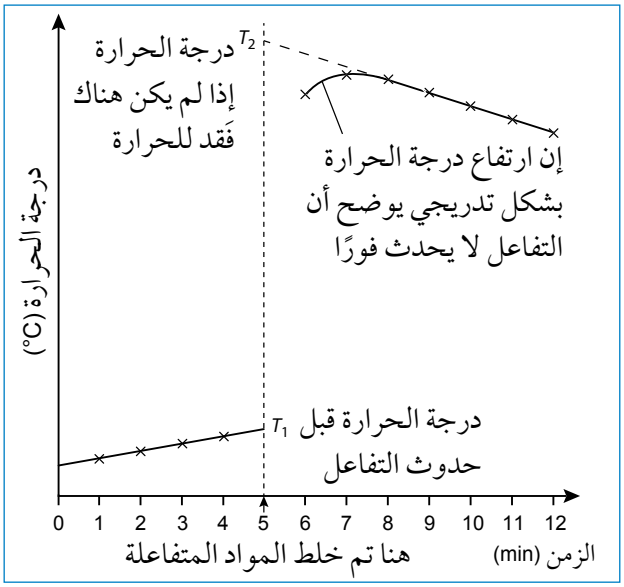
مهارات عمليّة ٣-١

استراتيجيات قياس التغيرات في الحرارة

إن أحد التحديات الرئيسية عند إجراء قياسات للتغير في الحرارة هو تجنّب فقدان الحرارة، عن طريق التوصيل والحمل الحراري. ويوجد أيضًا مشكلة أخرى وهي أنه إذا استغرق حدوث التفاعل مدة زمنية طويلة حتى يكتمل، فمن المحتمل ألّا يتم الوصول إلى درجة الحرارة القصوى. أمّا الحالة المثالية، فهي ألّا يكون هنالك فَقد للحرارة؛ حيث يمكن أن يحدث التفاعل فورًا، ويكون ممكنًا قياس درجة الحرارة القصوى في حينها.

وللتغلب على هذه التحديات، يكون ضروريًا رسم تمثيل بياني لدرجة الحرارة مقابل الزمن كما يوضح الشكل (٣-١٠).

التمثيلات البيانية لدرجة الحرارة مقابل الزمن



الشكل ٣-١٠ تمثيل بياني لدرجة الحرارة مقابل الزمن.

تم تنفيذ التجربة الموضحة في الشكل (٣-١٠)، وتمثيلها بيانيًا على النحو الآتي:

١. تمّ قياس درجة حرارة المحلول عند إضافة المادة المذابة (هيدروكسيد الصوديوم) كل دقيقة ولمدة زمنية مقدارها 4 دقائق والممثلة بعلامة X على التمثيل.

٢. لم يتم قياس درجة الحرارة في الدقيقة الخامسة؛ فلقد تمّ خلط المواد المتفاعلة عن طريق تقليبها (تحريكها) معًا.

٣. تمّ قياس درجة الحرارة في الدقيقة السادسة، وفي كل دقيقة لمدة 6 دقائق إضافية.

راقب الشكل (٣-١٠) بعناية. يمكنك ملاحظة أن القياسات الأربعة الأولى تمّ رسمها على التمثيل البياني في خط شبه أفقي، لكن درجة حرارة مخلوط التفاعل عند الدقيقة الخامسة تمّ تحديدها عن طريق تقاطع الخط الأفقي مع الخط العمودي المرسوم عند الدقيقة الخامسة. وبشكل مشابه، وبعد مضي الدقائق الخمس، تمّ الحصول على درجة الحرارة عند الدقيقة الخامسة بوساطة **الاستقراء Extrapolation** بالرجوع إلى الخط العمودي عند الدقيقة الخامسة. فيكون التغير في درجة الحرارة = $T_2 - T_1$

مصطلحات علمية

الاستقراء Extrapolation: تقدير لقيمة تتجاوز تلك المعطاة في البيانات الموجودة بالفعل، فعلى سبيل المثال، يمكن مدّ الخط المستقيم المرسوم على تمثيل بياني إلى ما بعد النقاط الموجودة بالفعل، وذلك لتقدير قيمة أكثر (أو أقل).

حساب التغيرات في المحتوى الحراري (الطاقة الحرارية)

يُحسب التغير في المحتوى الحراري الناتج عن تفاعل ما باستخدام المعادلة الآتية:

$$q = m \times c \times \Delta T$$

وحدة القياس = الجول (J)

- m = كتلة المحلول التي تمّ تسخينها (أو تبريدها)،
- c = السعة الحرارية النوعية للمحلول،
- ΔT = التغير في درجة الحرارة.

عادة، المحلول الذي يتم تسخينه أو تبريده يكون محلولًا مائيًا. لذلك يُفترض أن تكون كتلة المحلول (بوحدة g) مساوية لحجمه (بوحدة mL).

وذلك لأنه، في ظروف إجراء التجربة، يُفترض أن كثافة الماء تساوي 1.00 g/mL.

وقيمة c للماء تساوي 4.18 J/g.°C (J/g.K)، مع افتراض أنها هي نفسها قيمة c للمحلول.

مثال

إذا تمّ تسخين 50 mL من المحلول ورفع درجة الحرارة بمقدار 8°C (أو ارتفاع بمقدار 8 K)، فإن التغير في المحتوى الحراري يساوي:

$$q = m \times c \times \Delta T$$

$$q = 50 \times 4.18 \times 8 = 1672 \text{ J}$$

= 1.67 kJ (تقريب إلى ثلاثة أرقام معنوية)

التغيّر في المحتوى الحراري للتميّه ($\Delta H^{\ominus}_{hyd}$)

تسمى الطاقة المنطلقة عندما تذوب أيونات غازية في الماء **التغير في المحتوى الحراري القياسي للتميّه** **Standard enthalpy change of hydration ($\Delta H^{\ominus}_{hyd}$)**. وهو التغير في المحتوى الحراري عندما يذوب مول واحد من أيون غازي معيّن في كمية كافية من الماء لتكوين محلول مخفف جدًا في الظروف القياسية. توضح المعادلتان الآتيتان التغيرات في المحتوى الحراري لتميّه أيونات الكالسيوم وأيونات الكلوريد:

$$Ca^{2+}(g) \xrightarrow{H_2O} Ca^{2+}(aq) \qquad \Delta H^{\ominus}_{hyd} = -1650 \text{ kJ/mol}$$

$$Cl^{-}(g) \xrightarrow{H_2O} Cl^{-}(aq) \qquad \Delta H^{\ominus}_{hyd} = -364 \text{ kJ/mol}$$

مصطلحات علمية

التغير في المحتوى الحراري القياسي للتميّه
Standard enthalpy change of hydration ($\Delta H^{\ominus}_{hyd}$):
هو التغير في المحتوى الحراري عندما يذوب مول واحد من أيون غازي معيّن في كمية كافية من الماء لتكوين محلول مخفف جدًا في الظروف القياسية.

لاحظ ما يلي:

- رمز التغير في المحتوى الحراري للتميّه هو $\Delta H^{\ominus}_{hyd}$.
- يكون التغير في المحتوى الحراري للتميّه طاردًا للحرارة دائمًا.
- عند مقارنة قيم $\Delta H^{\ominus}_{hyd}$ للأيونات التي تحمل الشحنة نفسها، يلاحظ أن الأيونات التي تمتلك أنصاف-أقطار أصغر تمتلك قيمًا مرتفعة للتغير في المحتوى الحراري للتميّه. فعلى سبيل المثال، تكون $\Delta H^{\ominus}_{hyd}$ للأيون Li^+ أكبر من $\Delta H^{\ominus}_{hyd}$ للأيون Na^+. حيث إن كثافة الشحنة في الليثيوم أكبر ممّا هي في الصوديوم لأن نصف القطر الأيوني للأيون Li^+ أصغر. ولأن الماء جزيء قطبي، تكون قوى تجاذب أيون-ثنائي القطب بين الماء و Li^+ أقوى من قوى تجاذب أيون-ثنائي القطب بين الماء و Na^+.
- تكون قيمة $\Delta H^{\ominus}_{hyd}$ عالية جدًّا مع الأيونات التي تمتلك أنصاف الأقطار الأيونية نفسها، ولكنها تمتلك شحنة أكبر، فعلى سبيل المثال، تكون $\Delta H^{\ominus}_{hyd}$ للأيون Mg^{2+} أكبر من $\Delta H^{\ominus}_{hyd}$ للأيون Li^+، حيث تكون كثافة الشحنة في الماغنيسيوم أكبر ممّا هي في الليثيوم لأن الشحنة الموجودة على Mg^{2+} أكبر مع الحجم نفسه للأيونين. ويوجد كذلك عدد شحنات موجبة أكثر في نواة الماغنيسيوم. وبالتالي تكون قوى تجاذب أيون-ثنائي القطب بين الماء و Mg^{2+} أقوى من قوى تجاذب أيون-ثنائي القطب بين الماء و Li^+.

مهمّ

أن قيمة التغير في المحتوى الحراري للتميّه تتأثر بالعوامل نفسها التي تؤثر على طاقة الشبكة البلورية، وهي حجم الأيون وشحنته. فإذا كان نصف القطر للأيون أصغر تكون الطاقة المنطلقة أكبر، وإذا كانت الشحنة أكبر فإن التغيّر في المحتوى الحراري لتميّه هذا الأيون يكون أعلى من التغيّر في المحتوى الحراري لتميّه الأيون ذي الشحنة الأصغر.

أسئلة

(١٠) أ. لماذا يكون التغير في المحتوى الحراري للتميّه طاردًا للحرارة دائمًا؟

ب. اكتب المعادلة التي تمثل كلًا مما يأتي:

١. تميّه أيون الصوديوم Na^+.

٢. تميّه أيون البروميد Br^-.

ج. ارسم مخططًا يوضح كلًا ممّا يأتي:

١. أيون ماغنيسيوم مميّه بأربعة جزيئات من الماء.

٢. أيون بروميد مميّه بجزيئين من الماء.

وضّح ثنائي القطب على كل جزيء ماء.

د. لماذا تكون قيمة $\Delta H^{\ominus}_{hyd}$ لأيونات الماغنيسيوم أكبر من $\Delta H^{\ominus}_{hyd}$ لأيونات البوتاسيوم؟ اشرح إجابتك.

(١١) سمّ التغيرات المرتبطة بكل من التفاعلات الممثلة بالمعادلات الآتية لكل 1 mol من المواد المتفاعلة:

أ. $KBr(s) \xrightarrow{H_2O} KBr(aq)$

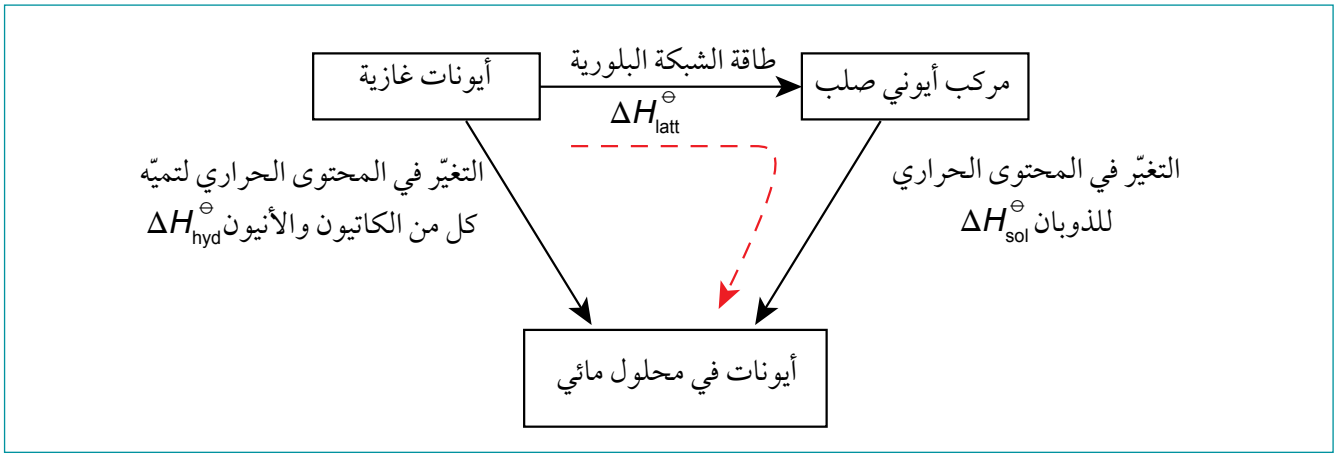
ب. $K^+(g) \xrightarrow{H_2O} K^+(aq)$

ج. $K^+(g) + Br^-(g) \longrightarrow KBr(s)$

د. $Br^-(g) \xrightarrow{H_2O} Br^-(aq)$

حساب التغيرات في المحتوى الحراري للمحاليل

يمكن حساب التغير في المحتوى الحراري للذوبان أو التغير في المحتوى الحراري للتميّه عن طريق إنشاء حلقة طاقة واستخدام قانون هسّ (الشكل ٣-١١).



الشكل ٣-١١ حلقة طاقة تتضمن طاقة الشبكة البلورية والتغير في المحتوى الحراري لكل من الذوبان والتميه.

من حلقة الطاقة هذه يمكن ملاحظة أن:

$$\Delta H^{\ominus}_{hyd} = \Delta H^{\ominus}_{latt} + \Delta H^{\ominus}_{sol}$$

لاحظ أن قيم $\Delta H^{\ominus}_{hyd}$ لكل من الأنيونات والكاتيونات يتم جمعها معًا للحصول على قيمة $\Delta H^{\ominus}_{hyd}$ الكلية. ويمكن استخدام حلقة الطاقة هذه لحساب ما يلي:

- قيمة $\Delta H^{\ominus}_{sol}$
- قيمة $\Delta H^{\ominus}_{hyd}$

أمثلة

٢. باستخدام البيانات الآتية عن فلوريد الصوديوم (NaF):

- طاقة الشبكة البلورية $\Delta H^{\ominus}_{latt} = -902\ kJ/mol$
- التغير في المحتوى الحراري لتميّه أيونات الصوديوم $\Delta H^{\ominus}_{hyd} = -406\ kJ/mol$
- التغير في المحتوى الحراري لتميّه أيونات الفلوريد $\Delta H^{\ominus}_{hyd} = -506\ kJ/mol$

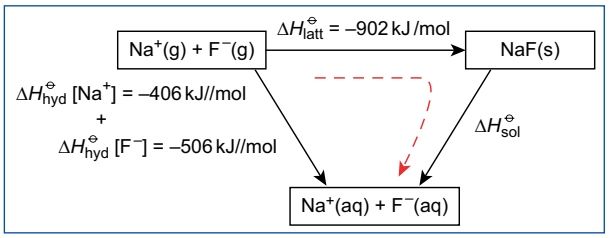
أ. ارسم حلقة الطاقة.

ب. احسب التغير في المحتوى الحراري لذوبان فلوريد الصوديوم.

ج. ارسم حلقة بورن–هابر.

الحلّ:

أ. ارسم حلقة الطاقة كما هو موضح في الشكل (٣–١٢).



الشكل ٣–١٢ حلقة طاقة لتحديد قيمة $\Delta H^{\ominus}_{sol}$ لـ NaF.

ب. أعد ترتيب المعادلة، وعوض القيم المعطاة لحساب قيمة $\Delta H^{\ominus}_{sol}$:

$$\Delta H^{\ominus}_{latt} + \Delta H^{\ominus}_{sol} = \Delta H^{\ominus}_{hyd}$$

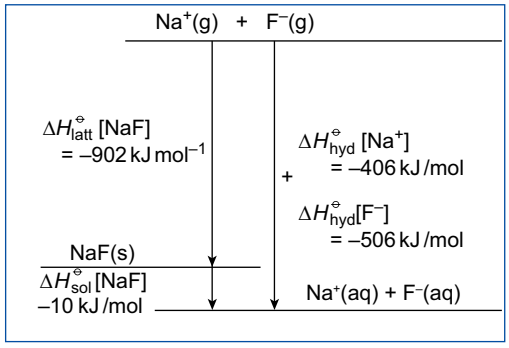
لذا:

$$\Delta H^{\ominus}_{sol} = \Delta H^{\ominus}_{hyd} - \Delta H^{\ominus}_{latt}$$

$$\Delta H^{\ominus}_{sol}\ [NaF] = [(-406) + (-506)] - (-902)$$

$$\Delta H^{\ominus}_{sol}\ [NaF] = -10\ kJ/mol$$

ج. ارسم مخطط مستوى الطاقة لحلقة بورن–هابر (الشكل ٣–١٣):



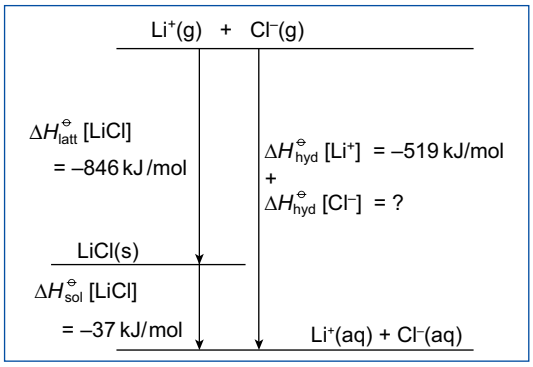
الشكل ٣–١٣ حلقة بورن–هابر لتحديد قيمة $\Delta H^{\ominus}_{sol}$ لـ NaF.

٣. احسب التغير في المحتوى الحراري لتميّه أيون الكلوريد باستخدام البيانات الآتية، مع رسم حلقة بورن– هابر:

- طاقة الشبكة البلورية لكلوريد الليثيوم $\Delta H^{\ominus}_{latt} = -846\ kJ/mol$
- التغير في المحتوى الحراري لذوبان كلوريد الليثيوم $\Delta H^{\ominus}_{hyd} = -37\ kJ/mol$
- التغير في المحتوى الحراري لتميّه أيون الليثيوم $\Delta H^{\ominus}_{hyd} = -519\ kJ/mol$

الحل:

الخطوة ١: ارسم مخطط مستوى الطاقة كما في الشكل (٣–١٤).



الشكل ٣–١٤ مخطط مستوى الطاقة لتحديد قيمة $\Delta H^{\ominus}_{hyd}$ [Cl^-].

الخطوة ٢: أعد ترتيب المعادلة، وعوض القيم المعطاة لحساب قيمة $\Delta H^{\ominus}_{hyd}$ [Cl^-]:

$$\Delta H^{\ominus}_{hyd}\ [Li^+] + \Delta H^{\ominus}_{hyd}\ [Cl^-] = \Delta H^{\ominus}_{latt} + \Delta H^{\ominus}_{sol}$$

وبالتالي:

$$\Delta H^{\ominus}_{hyd}\ [Cl^-] = \Delta H^{\ominus}_{latt} + \Delta H^{\ominus}_{sol} - \Delta H^{\ominus}_{hyd}\ [Li^+]$$

$$\Delta H^{\ominus}_{hyd}\ [Cl^-] = (-846) + (-37) - (-519)$$

$$\Delta H^{\ominus}_{hyd}\ [Cl^-] = -364\ kJ/mol$$

سؤال

(١٢) **أ.** ارسم حلقة طاقة لحساب التغير في المحتوى الحراري لتميّه أيونات الماغنيسيوم عندما يذوب كلوريد الماغنيسيوم في الماء.

ب. احسب المحتوى الحراري لتميّه أيونات الماغنيسيوم باستخدام البيانات الآتية:

$\Delta H^{\ominus}_{latt}\ [MgCl_2] = -2523\ kJ/mol$

$\Delta H^{\ominus}_{sol}[MgCl_2] = -155\ kJ/mol$

$\Delta H^{\ominus}_{hyd}\ [Cl^-] = -364\ kJ/mol$

ملخّص

طاقة الشبكة البلورية ($\Delta H^{\ominus}_{latt}$) هي التغيّر في الطاقة عندما يتكوّن مول واحد من مركب أيوني صلب من أيوناته الغازية في الظروف القياسية.
التغير في المحتوى الحراري القياسي للتذرير (للتفكك) $\Delta H^{\ominus}_{at}$ هو التغير في المحتوى الحراري عند تذرير عنصر ما في الظروف القياسية لتكوين مول واحد من ذرات هذا العنصر في الحالة الغازية.
الألفة الإلكترونية الأولى (EA_1) هي التغير في المحتوى الحراري عند إضافة مول واحد من الإلكترونات إلى مول واحد من ذرات غازية لتكوين مول واحد من أيونات غازية تحمل شحنة سالبة منفردة في الظروف القياسية.
حلقة بورن–هابر هي نوع من حلقات المحتوى الحراري (حلقة هس) وهي تتضمن طاقة شبكة بلورية وتغير في المحتوى الحراري للتكوين، وقيم الألفة الإلكترونية وطاقات التأين، وتغيرات في المحتوى الحراري للتذرير.
التغير في المحتوى الحراري القياسي للذوبان ($\Delta H^{\ominus}_{sol}$) هو التغير في المحتوى الحراري عندما يذوب مول واحد من مركب أيوني صلب في كميّة كافية من الماء لتكوين محلول مخفف جدًا في الظروف القياسية. قد تكون قيمة $\Delta H^{\ominus}_{sol}$ طاردة أو ماصة للحرارة.
التغير في المحتوى الحراري القياسي للتميه ($\Delta H^{\ominus}_{hyd}$) هو التغير في المحتوى الحراري عندما يذوب مول واحد من أيونات غازية في كميّة كافية من الماء لتكوين محلول مخفف جدًا في الظروف القياسية. تكون قيمة $\Delta H^{\ominus}_{hyd}$ طاردة للحرارة دائمًا.
يمكن تطبيق قانون هس لإنشاء حلقات طاقة لتحديد التغيرات في المحتوى الحراري للذوبان والتغيرات في المحتوى الحراري للتميّه.

المصطلحات والرموز التي تضمنتها هذه الوحدة

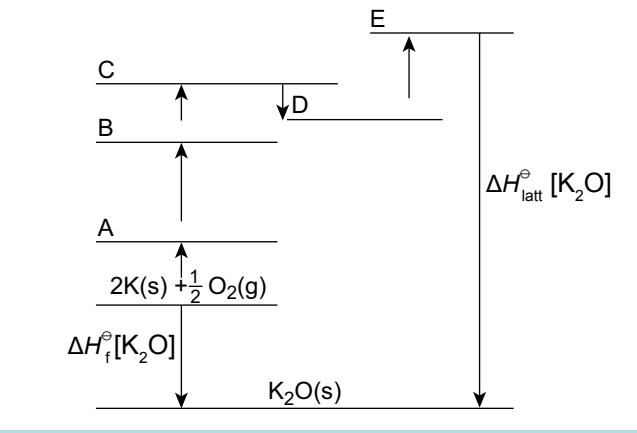
المصطلح		الرموز	الإشارة	معادلة توضيحية
طاقة التأين		IE	(+)	$Mg(g) \longrightarrow Mg^+(g) + e^-$
الألفة الإلكترونية (الميل الإلكتروني)	الأولى	EA_1	(–)	$O(g) + e^- \longrightarrow O^-(g)$
	الثانية	EA_2	(+)	$O^-(g) + e^- \longrightarrow O^{2-}(g)$
التغير في المحتوى الحراري القياسي للتكوين		$\Delta H^{\ominus}_f$	(–)	$2Fe(s) + O_2(g) \longrightarrow Fe_2O_3(s)$
			(+)	$C(graphite) + 2S(s) \longrightarrow CS_2(l)$
التغير في المحتوى الحراري القياسي للتذرير		$\Delta H^{\ominus}_{at}$	(+)	$Li(s) \longrightarrow Li(g)$
طاقة الشبكة البلورية		$\Delta H^{\ominus}_{latt}$	(–)	$Na^+(g) + Cl^-(g) \xrightarrow{H_2O} NaCl(s)$
التغير في المحتوى الحراري القياسي للذوبان		$\Delta H^{\ominus}_{sol}$	(–)	$MgCl_2(s) \xrightarrow{H_2O} Mg^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$
			(+)	$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + Cl^-(aq)$
التغير في المحتوى الحراري القياسي للتميّه		$\Delta H^{\ominus}_{hyd}$	(–)	$Ca^{2+}(g) \xrightarrow{H_2O} Ca^{2+}(aq)$

أسئلة نهاية الوحدة

١ يوضح الجدول أدناه التغيرات في المحتوى الحراري اللازمة لحساب قيمة طاقة الشبكة البلورية لأكسيد البوتاسيوم (K_2O).

نوع التغير في المحتوى الحراري	قيمة التغير في المحتوى الحراري (kJ/mol)
طاقة التأين الأولى للبوتاسيوم (IE_1)	+418
الألفة الإلكترونية الأولى للأكسجين (EA_1)	–141
الألفة الإلكترونية الثانية للأكسجين (EA_2)	+798
التغير في المحتوى الحراري لتكوين K_2O ($\Delta H_f^{\ominus}$)	–361
التغير في المحتوى الحراري لتذرير البوتاسيوم ($\Delta H_{at}^{\ominus}$)	+89
التغير في المحتوى الحراري لتذرير الأكسجين ($\Delta H_{at}^{\ominus}$)	+249

أ. أكمل على دفترك حلقة بورن–هابر غير المكتملة والموضحة أدناه بكتابة المعادلات التي تمثلها الرموز من A إلى E المرتبطة بالبوتاسيوم والأكسجين.



ب. استخدم البيانات الموجودة في الجدول أعلاه لحساب قيمة طاقة الشبكة البلورية ΔH_{latt} لأكسيد البوتاسيوم (K_2O).

ج. صف كيف تختلف طاقة الشبكة البلورية لأكسيد الصوديوم (Na_2O) عن تلك التي لكبريتيد البوتاسيوم (K_2S)، ثم اشرح السبب.

د. لماذا تمتلك الألفة الإلكترونية الثانية للأكسجين قيمة موجبة؟ اشرح إجابتك.

٢ يمكن حساب قيمة طاقة الشبكة البلورية لكلوريد الصوديوم (NaCl) باستخدام التغيرات في المحتوى الحراري الآتية:

- التغير في المحتوى الحراري لتكوين كلوريد الصوديوم $\Delta H_f^{\ominus}$[NaCl].
- التغير في المحتوى الحراري لتذرير كل من الصوديوم والكلور $\Delta H_{at}^{\ominus}$.
- طاقة التأيّن الأولى IE_1 للصوديوم.
- الألفة الإلكترونية الأولى EA_1 للكلور.

تابع

أ. عرف المصطلح: التغير في المحتوى الحراري للتذرير.

ب. ارسم حلقة بورن–هابر لحساب قيمة طاقة الشبكة البلورية لكلوريد الصوديوم، واضعًا لها العناوين المناسبة.

ج. لماذا تكون قيمة طاقة الشبكة البلورية لكلوريد الصوديوم أقل من قيمة طاقة الشبكة البلورية لكلوريد الليثيوم؟ اشرح إجابتك.

٣ يمكن حساب قيمة التغير في المحتوى الحراري لذوبان يوديد الماغنيسيوم (MgI_2)، باستخدام قيم التغيرات في المحتوى الحراري الموضحة في الجدول الآتي:

التغير في المحتوى الحراري	القيمة (kJ/mol)
طاقة الشبكة البلورية $[MgI_2]$ (ΔH_{latt})	–2327
التغير في المحتوى الحراري لتميّه الأيون $[Mg^{2+}]$ ($\Delta H^{\ominus}_{hyd}$)	–1920
التغير في المحتوى الحراري لتميّه الأيون $[I^-]$ ($\Delta H^{\ominus}_{hyd}$)	–314

أ. ارسم حلقة طاقة لتوضيح عملية إذابة يوديد الماغنيسيوم (MgI_2) في الماء.

ب. عرّف التغير في المحتوى الحراري للتميّه.

ج. استخدم القيم الموجودة في الجدول أعلاه لحساب قيمة التغير في المحتوى الحراري لذوبان يوديد الماغنيسيوم $[MgI_2]$ $\Delta H^{\ominus}_{sol}$.

د. ارسم مخططًا لأيون الماغنيسيوم المميه بأربعة جزيئات ماء.

هـ. لماذا تكون قيمة التغير في المحتوى الحراري لتميّه أيون الماغنيسيوم أعلى بكثير من التغير في المحتوى الحراري لتميّه أيون الصوديوم؟ اشرح إجابتك.

٤ يمكن حساب قيمة طاقة الشبكة البلورية لبروميد الماغنيسيوم ($MgBr_2$)، باستخدام قيم التغيرات في المحتوى الحراري الموضحة في الجدول الآتي:

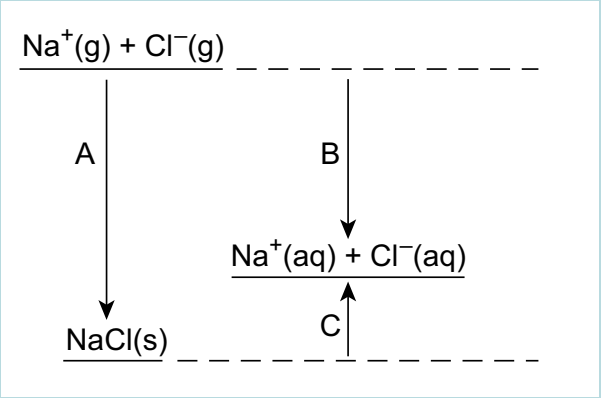
نوع التغير في المحتوى الحراري	قيمة التغير في المحتوى الحراري (kJ/mol)
طاقة التأين الأولى للماغنيسيوم (IE_1)	+736
طاقة التأيّن الثانية للماغنيسيوم (IE_2)	+1450
الألفة الإلكترونية الأولى للبروم (EA_1)	–325
التغير في المحتوى الحراري لتكوين ($MgBr_2$)	–524
التغير في المحتوى الحراري لتذرير الماغنيسيوم ($\Delta H^{\ominus}_{at}$)	+150
التغير في المحتوى الحراري لتذرير البروم ($\Delta H^{\ominus}_{at}$)	+112

تابع

أ. اذكر المقصود بالمصطلح الآتي: طاقة الشبكة البلورية.

ب. ارسم حلقة بورن–هابر لحساب طاقة الشبكة البلورية لبروميد الماغنيسيوم، واحسب قيمتها.

٥ يوضح المخطط أدناه التغيرات في المحتوى الحراري عند إذابة كلوريد الصوديوم في الماء.



أ. عرّف المصطلحَين الآتيَين:

١. التغير في المحتوى الحراري للذوبان.

٢. التغير في المحتوى الحراري للتميّه.

ب. اكتب المعادلات الرمزية التي تصف ما يلي:

١. التغير في المحتوى الحراري لذوبان كلوريد الصوديوم.

٢. التغير في المحتوى الحراري لتميّه أيون الكلوريد.

ج. سمّ التغيرات في المحتوى الحراري التي تحمل العناوين A وB وC على المخطط أعلاه.

د. ارسم مخططًا لأيون الماغنيسيوم المميّه بأربعة جزيئات ماء ولأيون الكبريتات المميّه بجزيئي ماء.

قائمة تقييم ذاتي

بعد دراسة هذه الوَحدة، أكمل الجدول الآتي.

أستطيع أن	أراجع الموضوع	أحتاج إلى بذل المزيد من الجهد	متمكّن إلى حدّ ما	مستعدّ للمضي قدمًا
أعرّف المصطلحَين: التغير في المحتوى الحراري للتذرير (التفكك) وطاقة الشبكة البلورية وأستخدمهما.	٣–١ ٣–٢			
أعرّف المصطلح الألفة الإلكترونية الأولى وأستخدمه.	٣–٢			
أشرح العوامل المؤثرة في قيم الألفة الإلكترونية الأولى للعناصر.	٣–٢			
أصف التدرج في قيم الألفة الإلكترونية الأولى لعناصر المجموعتين 16 و17 وأشرحه.	٣–٢			
أنشئ حلقات بورن–هابر للمواد الأيونية الصلبة وأستخدمها.	٣–٣			
أجري حسابات تتضمن استخدام حلقات بورن–هابر.	٣–٣			
أشرح تأثير الشحنة الأيونية ونصف القطر الأيوني على طاقة الشبكة البلورية.	٣–٣			
أعرّف المصطلحَين: التغير في المحتوى الحراري للتميّه والتغير في المحتوى الحراري للذوبان وأستخدمهما.	٤–٣			
أُنشئ حلقة طاقة تتضمن تغيرًا في المحتوى الحراري للذوبان وطاقة شبكة بلورية وتغيرًا في المحتوى الحراري للتميّه وأستخدمها.	٤–٣			
أجري حسابات باستخدام حلقة طاقة تتضمن تغيرًا في المحتوى الحراري للذوبان وطاقة شبكة بلورية وتغيرًا في المحتوى الحراري للتميّه.	٤–٣			



الوحدة الرابعة

مشتقات الهيدروكربونات (١)

Hydrocarbons Derivatives (1)



أهداف التعلم

٤-١ يفهم قواعد التسمية النظامية (IUPAC) للمركبات العضوية الأليفاتية للسلاسل المتجانسة المدرجة في الجدول ٤-١ (حتى عشر ذرات كربون في السلسلة) ويستخدمها.

٤-٢ يصنف الكحولات إلى كحولات أولية وثانوية وثالثية وإلى كحولات أحادية الهيدروكسيل وثنائية الهيدروكسيل وثلاثية الهيدروكسيل وعديدة الهيدروكسيل.

٤-٣ يفهم أن مجموعة الهيدروكسيل تحدد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكحولات.

٤-٤ يصف اختبار ثلاثي يودوميثان للكشف عن وجود مجموعة $CH_3CH(OH)-$ في كحول ما.

٤-٥ يميز بين الألدهيد والكيتون بوساطة نتائج اختبارات بسيطة (كاشف فهلينج Fehling وكاشف تولن Tollens).

٤-٦ يصف تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية مع:

(أ) القواعد لإنتاج ملح و $H_2O(l)$ (تفاعل تعادل)

(ب) الفلزات النشطة كيميائيًا لإنتاج ملح وغاز الهيدروجين $H_2(g)$ (تفاعل أكسدة-اختزال)

(ج) الكربونات لإنتاج ملح و $H_2O(l)$ و $CO_2(g)$ (تفاعل حمض-قاعدة)

(د) الكحولات في وجود H_2SO_4 مركز كعامل حفّاز لإنتاج إسترات (تفاعل أسترة).

(هـ) عوامل مختزلة مثل $LiAlH_4$ لتكوين كحول أولي (تفاعل اختزال).

٤-٧ يصف التفاعلات الآتية للكحولات:

(أ) الاحتراق بوجود الأكسجين.

(ب) الاستبدال إلى هالوجينوألكان، عن طريق التفاعل مع HX أو التفاعل مع PCl_3 والتسخين.

(ج) التفاعل مع فلز الصوديوم ($Na(s)$).

(د) إزالة الماء من الكحول وتحويله إلى ألكين، وذلك باستخدام عامل حفّاز ساخن، مثل Al_2O_3 أو حمض مركّز.

(هـ) تكوين إسترات عن طريق تفاعل التكثيف مع أحماض كربوكسيلية باستخدام H_2SO_4 المركز أو H_3PO_4 المركز كعامل حفّاز (الهدف ٤-٦ د).

(و) الأكسدة بوساطة $K_2Cr_2O_7$ أو $KMnO_4$ في وسط حمضي إلى:

١) مركبات كربونيلية باستخدام التقطير.

٢) أحماض كربوكسيلية بوساطة التقطير المرتدّ لكحولات أولية لتكوين ألدهيدات يمكن أن تتأكسد أكثر إلى أحماض كربوكسيلية (الهدف ٤-١٠ أ).

٤-٨ يصف كيف يمكن استخدام محلول حمضي من ثنائي كرومات (VI) البوتاسيوم للتمييز بين الكحولات الثالثية والكحولات الأولية والثانوية.

٤-٩ يذكر تفاعلات تحضير الكحولات (المواد المتفاعلة وظروف التفاعل)، وهي:

(أ) الإضافة الإلكتروفيلية لبخار الماء $H_2O(g)$ إلى ألكين، بوجود العامل الحفاز H_3PO_4 المركّز.

(ب) الاستبدال النيوكليوفيلي (الإحلال) في هالوجينوألكان باستخدام $NaOH(aq)$ مع التسخين.

(ج) أكسدة الألكينات باستخدام محلول منجنات (VII) البوتاسيوم البارد والمخفّف في وسط حمضي (محمّض) لتكوين دايول (كحول ثنائي).

(د) التحلل المائي لإستر باستخدام حمض مخفف أو مادة قلوية مخففة مع التسخين (الهدف ٤-١٠ب).

(هـ) اختزال ألدهيد أو كيتون باستخدام $NaBH_4$ أو $LiAlH_4$.

(و) اختزال حمض كربوكسيلي باستخدام $LiAlH_4$. (الهدف ٤-٦ هـ).

أهداف التعلم

٤-١٠ يذكر التفاعلات التي يمكن بوساطتها تحضير أحماض كربوكسيلية، وهي:

(أ) أكسدة الكحولات الأولية، والألدهيدات باستخدام $K_2Cr_2O_7$ أو $KMnO_4$، في وسط حمضي، بوساطة التقطير المرتدّ.

(ب) التحلل المائي للإسترات بوجود حمض مخفف، أو مادة قلوية مخففة مع التسخين، يتبعه إضافة حمض.

٤-١١ يذكر التفاعلات التي يمكن بوساطتها إنتاج ألدهيدات وكيتونات، وهي:

(أ) أكسدة كحولات أولية باستخدام $K_2Cr_2O_7$ أو $KMnO_4$، في وسط حمضي والتقطير لإنتاج ألدهيدات.

(ب) أكسدة كحولات ثانوية باستخدام $K_2Cr_2O_7$ أو $KMnO_4$، في وسط حمضي لإنتاج كيتونات.

قبل أن تبدأ بدراسة الوَحدة

١. ناقش مع أحد زملائك إكمال المعادلات اللفظية الآتية:

أ. ..... ⟶ قاعدة + حمض

ب. ..... ⟶ فلز + حمض

ج. ..... ⟶ كربونات + حمض

٢. اكتب الصيغة الهيكلية لكل من المركبات العضوية الآتية:

أ. 2 – بروبانول ($CH_3CHOHCH_3$)

ب. 2 – بيوتانون ($CH_3COCH_2CH_3$)

ج. إيثانال (CH_3CHO)

د. حمض الإيثانويك (CH_3COOH)

٣. ناقش مع أحد زملائك ما يحدث في تفاعلَي الإضافة الآتيَين:

أ. تفاعل البروم (Br_2) مع الإيثين ($CH_2 = CH_2$).

ب. تكوين البولي إيثين $-(CH_2-CH_2)_n-$ من الإيثين.

العلوم ضمن سياقها

تحضير الإيثانول كوقود حيوي

يُعدّ الإيثانول (C_2H_5OH) أكثر الكحولات استخدامًا، حيث يمكن الحصول عليه بوساطة تخمير السكر المستخرج من بعض المحاصيل الزراعية، مثل: قصب السكر والشمندر السكري، (الصورة ٤-١). ويُعدّ الإيثانول وقودًا حيويًا يحترق مع لهب نظيف. وقد ازدادت أهمية عملية تحضير الإيثانول بشكل مطرد نظرًا إلى تناقص احتياطيات النفط الخام، كما أن عملية إنتاج وقود حيوي نظيف أصبحت ضرورية ليحل محل البنزين والديزل.

تستخدم عملية الإنتاج الصناعية للإيثانول مركّب الإيثين كمادة متفاعلة. حيث يتم الحصول على الإيثين عن طريق عملية التكسير الحراري والمحفّز لبعض مشتقات النفط الخام. ويتفاعل الإيثين مع بخار الماء، بوجود حمض الفوسفوريك H_3PO_4 (V) كعامل حفّاز، لتحضير الإيثانول وفق المعادلة الآتية:

$$\underset{\text{إيثين}}{C_2H_4} + \underset{\text{بخار ماء}}{H_2O} \xrightarrow{H_3PO_4} \underset{\text{إيثانول}}{C_2H_5OH}$$

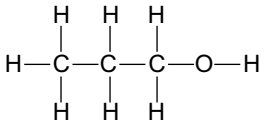
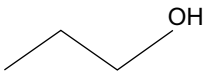
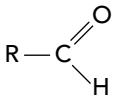
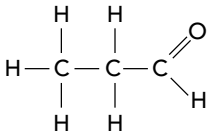
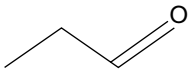
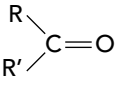
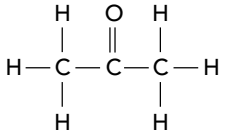
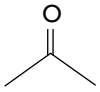
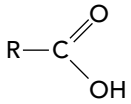
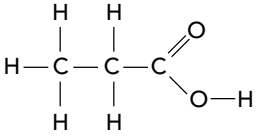
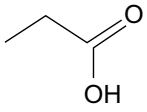
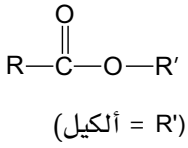
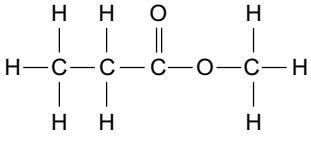
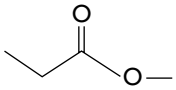


الصورة ٤-١ مزارع عماني يقوم بحصاد قصب السكر في ولاية منح بسلطنة عمان.

وتُعدّ هذه العملية، منخفضة التكاليف نسبيًا، خصوصًا للدول التي تمتلك احتياطياتها الخاصة من النفط الخام. غير أن الإيثانول الذي يتم تصنيعه بهذه الطريقة لا تزال تكلفة إنتاجه تفوق تكلفة إنتاج بنزين السيارات.

١-٤ السلسلة المتجانسة للكحولات

درست سابقًا بعض المركبات العضوية وأن خصائصها تعتمد على المجموعات الوظيفية الموجودة في جزيئاتها وسوف نستكمل في هذه الوحدة دراسة مجموعات وظيفية أخرى (الجدول ٤-١).

السلسلة المتجانسة	اسم المجموعة الوظيفية	الصيغة العامة	مثال		
			اسم المركب	الصيغة الموسّعة	الصيغة الهيكلية
الكحول	هيدروكسيل	R—OH	1 – بروبانول		
الألدهيد	الكربونيل		بروبانال		
الكيتون	الكربونيل		بروبانون		
الحمض الكربوكسيلي	الكربوكسيل		حمض البروبانويك		
الإستر	الإستر	 (ألكيل = R')	بروبانوات الميثيل		

الجدول ٤-١ السلاسل المتجانسة الواردة في هذه الوحدة وتمثيلها.

الكحولات مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل OH–. والصيغة العامة لها هي $C_nH_{2n+1}OH$. ويشتق اسم الكحول من اسم الألكان المقابل له بإضافة اللاحقة (–ول). فعلى سبيل المثال، يسمى المركب CH_3OH ميثانول. وتنتج بعض الكحولات في الطبيعة، من تخمر الفواكه المتعفنة.

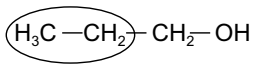
تصنيف الكحولات

تُصنّف الكحولات وفقًا للآتي:

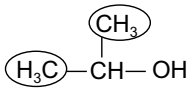
١. عدد مجموعات الألكيل المرتبطة بذرة الكربون المتصلة بمجموعة الهيدروكسيل وتنقسم إلى كحولات أولية وثانوية وثالثية.

فالكحولات التي تحتوي على ثلاث ذرات كربون أو أكثر، يتم توضيح موقع مجموعة الهيدروكسيل على السلسلة الكربونية بكتابة رقم قبل اسم الكحول مباشرة يشير إلى موقع ذرة الكربون المرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل OH—. ويوضح الشكل (٤-١) بعض الأمثلة على ذلك. لاحظ أن الترقيم الذي يُوضح موقع المجموعة OH— في كحول ما يبدأ من طرف الجزيء الذي يعطي العدد الأقل لموقع المجموعة الوظيفية.

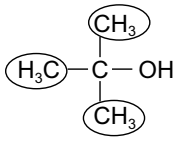
يُصنّف 1 - بروبانول كـ **كحول أولي Primary alcohol**، فذرة الكربون المرتبطة بالمجموعة OH— تكون مرتبطة بمجموعة ألكيل واحدة، أو غير مرتبطة بأي مجموعة ألكيل. ويُصنّف 2 - بروبانول كـ **كحول ثانوي Secondary alcohol**؛ فذرة الكربون المرتبطة بالمجموعة OH— تكون مرتبطة بمجموعتي ألكيل، بينما يُصنّف 2 - ميثيل - 2 - بروبانول كـ **كحول ثالثي Tertiary alcohol** لأن ذرة الكربون المرتبطة بالمجموعة OH— تكون مرتبطة بثلاث مجموعات ألكيل.



1 – بروبانول
كحول أولي



2 – بروبانول
كحول ثانوي



2 – ميثيل – 2 – بروبانول
كحول ثالثي

الشكل ٤-١ بعض الأمثلة على تسمية الكحولات وتصنيفها.

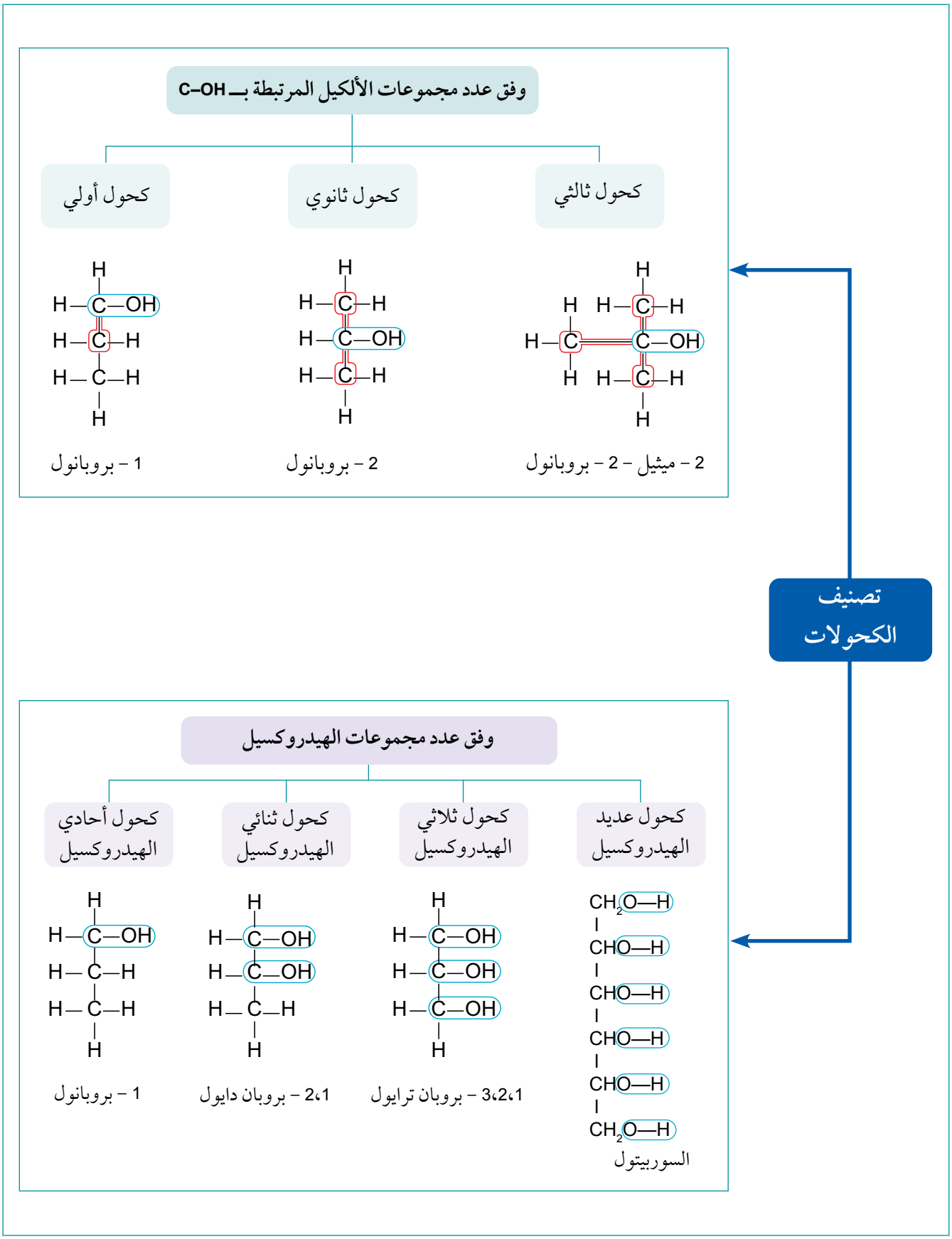
٢. عدد مجموعات الهيدروكسيل، حيث تقسم إلى كحولات أحادية الهيدروكسيل وكحولات ثنائية الهيدروكسيل وكحولات ثلاثية الهيدروكسيل وكحولات عديدة الهيدروكسيل الشكل (٤-٢). يحتوي الكحول أحادي الهيدروكسيل Monohydroxy alcohol على مجموعة هيدروكسيل واحدة فقط، بينما يُطلق على الكحولات التي تتضمَّن مجموعتي هيدروكسيل اسم كحول ثنائي الهيدروكسيل Dihydroxy alcohol. وبدلًا من اللاحقة -ول، التي تُستخدَم لتحديد مجموعة هيدروكسيل واحدة يتم استخدام اللاحقة «دايول، diol» لتحديد وجود مجموعتي هيدروكسيل. ويتم أيضًا تحديد موقع كل مجموعة هيدروكسيل وفق رقم ذرة الكربون المرتبطة بها. ومن الأمثلة على ذلك 2،1 - إيثان دايول ويُسمّى أيضًا إيثيلين جليكول (مادة كيميائية مانعة للتجمد تستخدم في مبردات السيارات). وتُسمّى الكحولات التي تحتوي على ثلاث مجموعات هيدروكسيل بالكحولات ثلاثية الهيدروكسيل. وتستخدم اللاحقة «ترايول triol» لتحديد وجود ثلاث مجموعات هيدروكسيل. ومن الأمثلة الشائعة على ذلك 3،2،1 - بروبان ترايول، ويُعرَف أيضًا باسم الجليسرول أو الجلسيرين، أما إذا احتوى الكحول على أكثر من ثلاث مجموعات هيدروكسيل فيطلق عليه عديد الهيدروكسيل، ومن الأمثلة عليه السوربيتول.

مصطلحات علمية

كحول أولي Primary alcohol: كحول تكون فيه ذرة الكربون المرتبطة بالمجموعة (OH–) مرتبطة بذرة كربون واحدة أخرى (أو مجموعة ألكيل واحدة) أو غير مرتبطة بأي مجموعة ألكيل.

كحول ثانوي Secondary alcohol: كحول تكون فيه ذرة الكربون المرتبطة بالمجموعة (OH–) مرتبطة بذرّتَي كربون أخريَين (أو مجموعتَي ألكيل).

كحول ثالثي Tertiary alcohol: كحول تكون فيه ذرة الكربون المرتبطة بالمجموعة (OH–) مرتبطة بثلاث ذرات كربون أخرى (أو ثلاث مجموعات ألكيل).



الشكل ٤–٢ تصنيف الكحولات.

سؤال

١ صنّف الكحولات الآتية إلى أولية أو ثانوية أو ثالثية:

أ. 1 – بيوتانول

ب. 2 – بيوتانول

ج. 2 – ميثيل – 2 – بيوتانول

د. 2 – ميثيل – 1 – بيوتانول

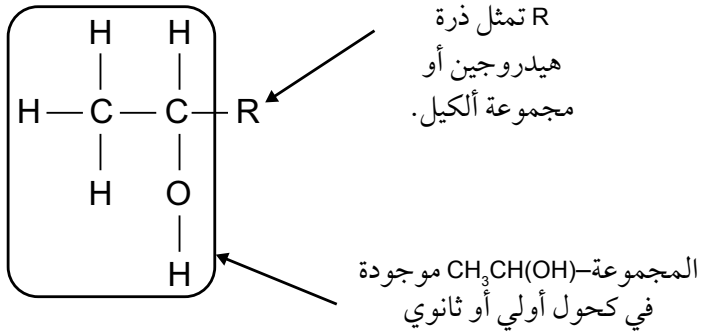
خصائص الكحولات

إن وجود الرابطة الهيدروجينية بين جزيئات الكحول يجعلها تتميز بمجموعة من الخصائص منها:

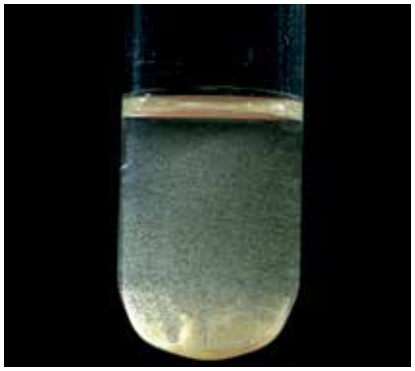
- ارتفاع درجة غليانها عند مقارنتها بجزيئات عضوية أخرى تمتلك كتلًا جزيئية نسبية مشابهة لها. فالميثانول، وهو الكحول الذي يمتلك الكتلة المولية الأصغر، يكون سائلًا عند درجة حرارة الغرفة.
- ذوبانها في الماء، لا سيما أن الكحولات ذات الكتلة المولية الأصغر يكون ذوبانها جيدًا في الماء.

الكشف عن مجموعة $-CH_3CH(OH)$

يستخدم اختبار ثلاثي يودوميثان (CHI_3) للكشف عن الكحولات التي تحتوي على مجموعة ميثيل $-(CH_3)$ مرتبطة مباشرة بذرة الكربون المرتبطة بـ (H) و (OH) كما في الصيغة البنائية الآتية:

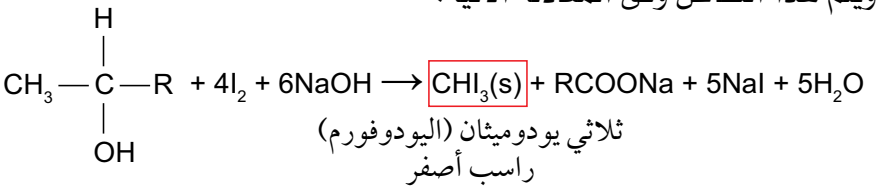


عند إضافة محلول اليود إلى الكحول مع كميّة كافية من محلول مخفّف من هيدروكسيد الصوديوم لإزالة اللون الأرجواني لليود، يتكوّن راسب أصفر اللون من ثلاثي يودوميثان (CHI_3) (الصورة ٤–٢) الذي يدل على وجود المجموعة $-CH_3CH(OH)$. ويمكن التعرف عليه من خلال رائحته الطبية الخفيفة (اليودوفورم)، حيث إنه يُستخدم كمطهر ويوضع على اللاصقات الطبية.



الصورة ٤–٢ الراسب الأصفر لثلاثي يودوميثان المتكوّن.

ويتم هذا التفاعل وفق المعادلة الآتية:



ثلاثي يودوميثان (اليودوفورم)
راسب أصفر

سؤال

(٢) أ. ضع دائرة حول مجموعة $-CH_3CH(OH)$ إن وجدت في كل من:

١. 1 – بروبانول

٢. 2 – بيوتانول

٣. ميثانول

ب. هل يتكوّن راسب أصفر عند تفاعل 2 – ميثيل– 2 –بروبانول في اختبار ثلاثي يودوميثان؟ اشرح إجابتك.

٤-٢ السلسلتان المتجانستان للألدهيدات والكيتونات

توجد مجموعة وظيفية شائعة تسمى مجموعة الكربونيل $C=O$ وتتألف من ذرّة كربون وذرّة أكسجين ترتبطان معًا برابطة تساهمية ثنائية، وتعد السلسلتان المتجانستان الألدهيدات والكيتونات المركبات العضوية الممثلة لهذه المجموعة.

الألدهيدات Aldehydes

تحتوي الألدهيدات على مجموعة كربونيل تكون على أحد طرفَي السلسلة الكربونية وصيغتها العامة R-CHO. ويتم اشتقاق اسم الألدهيد من اسم الألكان المقابل، بإضافة اللاحقة "ال" إلى اسم الألكان.

يوضح الجدول (٤-٢) أسماء وصيغ المركبات الخمسة الأولى في السلسلة المتجانسة للألدهيدات. لاحظ أن مجموعة الكربونيل في الألدهيدات تكون دائمًا طرفية (CHO)– ويبدأ الترقيم منها.

الألدهيد	الصيغة البنائية
ميثانال	$HCHO$
إيثانال	CH_3CHO
بروبانال	CH_3CH_2CHO
بيوتانال	$CH_3CH_2CH_2CHO$
بنتانال	$CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$

الجدول ٤-٢ الألدهيدات الخمسة الأولى وصيغها البنائية.

الكيتونات Ketones

تحتوي الكيتونات على مجموعة كربونيل وسطية مرتبطة بمجموعتي ألكيل وصيغتها العامة R–CO–R'. لذلك يمتلك الكيتون الأبسط سلسلة كربونية فيها ثلاث ذرات كربون ويسمى البروبانون «propanone»، المعروف أيضًا باسم الأسيتون «acetone».

ويتم اشتقاق اسم الكيتون من اسم الألكان المقابل، بإضافة اللاحقة «ون» إلى اسم الألكان وفق التسمية النظامية (IUPAC). لاحظ أنه في جزيئات الكيتونات التي تمتلك أكثر من 4 ذرات كربون في سلسلتها الكربونية (أكبر من البيوتانون)، يجب ترقيم السلسلة للإشارة إلى موقع مجموعة الكربونيل عليها؛ بحيث يتم ترقيم السلسلة الكربونية من الطرف الذي يُعطي أقل رقم لموقع المجموعة C=O.

ويوضح الجدول (٤-٣) أسماء لأربع صيغ من السلسلة المتجانسة للكيتونات.

الكيتون	الصيغة البنائية
بروبانون	CH_3COCH_3
بيوتانون	$CH_3COCH_2CH_3$
2 – بنتانون	$CH_3COCH_2CH_2CH_3$
3 – بنتانون	$CH_3CH_2COCH_2CH_3$

الجدول ٤-٣ بعض الكيتونات وصيغها البنائية.

سؤال

(٣) أ. سمّ المركبَين الآتيَين:

١. $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CHO$

٢. $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2COCH_3$

ب. ارسم الصيغة الموسعة لكل من:

١. ميثانال

٢. بروبانال

٣. 3 – بنتانون

ج. ارسم الصيغة الهيكلية لكل من:

١. بنتانال

٢. 2 – بنتانون

التمييز بين الألدهيدات والكيتونات

نظرًا إلى احتواء الألدهيدات والكيتونات على مجموعة الكربونيل في كلّ منهما فإن غالبية تفاعلاتهما تكون متشابهة، إلا أنها تحدث بسهولة أكثر في الألدهيدات بسبب وجود ذرة هيدروجين مرتبطة بمجموعة الكربونيل. ويمكن التمييز بينهما عمليًا بوساطة اختبارات كيميائية بسيطة. والاختباران الأكثر استخدامًا هما كاشف تولن (Tollens) أو محلول كاشف فهلينج (Fehling).

مهارات عمليّة ٤-١

- تخطيط التجارب والاستقصاءات

اختبار باستخدام كاشف تولن

كاشف تولن هو محلول مائي عديم اللون من نترات الفضة مع فائض من الأمونيا، وهو يسمى أحيانًا محلول نترات الفضة النشادرية (ammoniacal silver nitrate solution). حيث تسلك أيونات الفضة Ag^+، في هذا المحلول كعامل مؤكسِد. وعند تسخينها سوف تؤكسِد أيونات الفضة Ag^+ الألدهيد لتكوين أيون كربوكسيلات.

وفي تفاعل الأكسدة –اختزال مع ألدهيد، يتم اختزال أيونات الفضة Ag^+ نفسها إلى ذرات فضة. فتكوّن ذرات الفضة مرآة على الجدار الداخلي لأنبوبة الاختبار، معطية بذلك اختبارًا إيجابيًا للألدهيد (الصورة ٤-٣).

في حين لا يلاحظ أي تغير عند تسخين كيتون مع كاشف تولن وذلك لعدم حدوث تفاعل أكسدة–اختزال. ويبقى المخلوط عديم اللون.

الاختزال: $Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$

الأكسدة: $RCHO(aq) + 3OH^-(aq) \longrightarrow RCO_2^-(aq) + 2H_2O(l) + 2e^-$

المعادلة الكلية: $2Ag^+(aq) + RCHO(aq) + 3OH^-(aq) \longrightarrow 2Ag(s) + RCO_2^-(aq) + 2H_2O(l)$



الصورة ٤-٣ كاشف تولن مع ألدهيد قبل وبعد التسخين.

مهارات عمليّة ٤-٢

- تخطيط التجارب والاستقصاءات

اختبار باستخدام كاشف فهلينج

محلول كاشف فهلينج هو محلول قلوي يحتوي على أيونات النحاس (II). وعند تسخينه مع ألدهيد، تسلك الأيونات Cu^{2+} كعامل مؤكسِد. فيتأكسد الألدهيد إلى أيون كربوكسيلات، أما أيونات Cu^{2+} فيتم اختزالها إلى أيونات Cu^{+}. ويتغير لون محلول فهلينج الأزرق الشفاف والباهت إلى برتقالي محمر غير شفاف بسبب تكوّن راسب من أكسيد النحاس (I) (Cu_2O) (الصورة ٤-٤).

وكما هو الحال مع كاشف تولن، فإن الكيتونات لا تتأكسد في هذا الاختبار، لهذا لا يحدث أي تغير. ويبقى محلول فهلينج أزرق اللون عند تسخينه.

الاختزال: $2Cu^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Cu_2O(s) + H_2O(l)$

الأكسدة: $RCHO(aq) + 3OH^{-}(aq) \longrightarrow RCO_2^{-}(aq) + 2H_2O(l) + 2e^{-}$

المعادلة الكلية:

$2Cu^{2+}(aq) + RCHO(aq) + 5OH^{-}(aq) \longrightarrow Cu_2O(s) + RCO_2^{-}(aq) + 3H_2O(l)$



الصورة ٤-٤ توضح محلول كاشف فهلينج مع ألدهيد قبل وبعد التسخين.

أسئلة

٤ أ. مركب مجهول يحتوي على مجموعة كربونيل يكوّن راسبًا برتقاليًا محمرًا عند تسخينه مع محلول فهلينج. هل يُعدّ هذا المركب ألدهيد أم كيتون؟

ب. صف النتائج المختلفة التي يتم الحصول عليها عند تسخين نوع المركب الذي حددت طبيعته في الجزئية أ مع كاشف تولن في أنبوبة اختبار، ومن ثم عند إجراء الاختبار نفسه مع البيوتانون.

٥ أ. اكتب نصف-معادلة توضّح سلوك أيونات الفضة كعامل مؤكسِد في اختبار إيجابي لألدهيد ما.

ب. اكتب نصف-معادلة توضّح سلوك أيونات النحاس (II) كعامل مؤكسِد في اختبار إيجابي لألدهيد ما.

٤-٣ السلسلة المتجانسة للأحماض الكربوكسيلية

لقد عرف الإنسان الأحماض الكربوكسيلية منذ زمن بعيد حيث كان يحصل عليها من مصادر طبيعية نباتية أو حيوانية، وقد قام بتسميتها وفق مصادرها ولا يزال بعض هذه الأسماء شائع الاستعمال مثل حمض الإيثانويك (الخليك). وتتميز الأحماض الكربوكسيلية بوجود مجموعة الكربوكسيل Carboxyl (–COOH) كمجموعة وظيفية تكون دائمًا في طرف السلسلة الكربونية، وصيغتها العامة RCOOH، حيث يبدأ الترقيم منها. وعند تسمية الأحماض الكربوسيلية تضاف كلمة حمض في البداية وتضاف اللاحقة (ويك) إلى الألكان المقابل للحمض. يوضح الجدول (٤-٤) الأحماض الأربعة الأولى في السلسلة المتجانسة للأحماض الكربوكسيلية.

الاسم	الصيغة البنائية
حمض الميثانويك	$HCOOH$
حمض الإيثانويك	CH_3COOH
حمض البروبانويك	CH_3CH_2COOH
حمض البيوتانويك	$CH_3CH_2CH_2COOH$

الجدول ٤-٤ الأحماض الكربوكسيلية الأربعة الأولى

تُعدّ الأحماض الكربوكسيلية أحماضًا ضعيفة لأن جزيئاتها لا تتأين بشكل تام عند إضافتها إلى الماء. ومع ذلك، يمكن أن تتأيّن كميّة ضئيلة من جزيئات الحمض. وتكون قيمة pH للمحلول الناتج أقل من 7.00. فعلى سبيل المثال، عندما يذوب حمض الإيثانويك في الماء ينتج أيونات هيدروجين وأيونات إيثانوات وفق معادلة الاتزان الآتية:

$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$$

حمض إيثانويك — أيون إيثانوات

إن وجود تراكيز كافية من أيونات $H^+(aq)$ في محاليل الأحماض الكربوكسيلية يعني أنها تخضع لتفاعلات الأحماض. فهي تتفاعل مع:

- **القواعد:** لإنتاج ملح وماء (تفاعل التعادل)، كما في المعادلة الآتية:

$$CH_3COOH(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow CH_3COONa(aq) + H_2O(l)$$

إيثانوات الصوديوم

- **الفلزات النشطة:** لإنتاج ملح وغاز الهيدروجين (تفاعل أكسدة-اختزال)، كما في المعادلة الآتية:

$$2CH_3COOH\,(aq) + Mg(s) \longrightarrow (CH_3COO)_2Mg\,(aq) + H_2(g)$$

إيثانوات الماغنيسيوم

- **الكربونات:** لإنتاج ملح وماء وغاز ثاني أكسيد الكربون (تفاعل حمض-قاعدة)، كما في المعادلة الآتية:

$$2CH_3COOH(aq) + K_2CO_3(aq) \longrightarrow 2CH_3COOK(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

إيثانوات البوتاسيوم

أسئلة

٦ اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة باستخدام الصيغ البنائية للمركبات العضوية، لتوضيح إنتاج:

أ. ميثانوات الصوديوم باستخدام هيدروكسيد الصوديوم كإحدى المواد المتفاعلة.

ب. إيثانوات البوتاسيوم باستخدام فلز البوتاسيوم كإحدى المواد المتفاعلة.

ج. بروبانوات الليثيوم باستخدام كربونات الليثيوم كإحدى المواد المتفاعلة.

٤-٤ السلسلة المتجانسة للإسترات

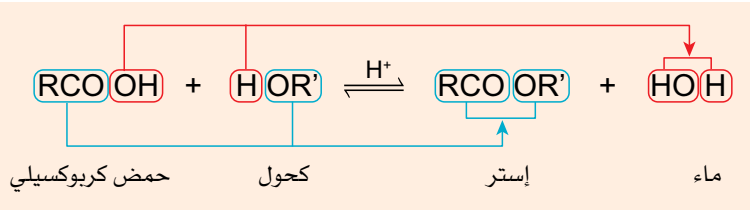
تحتوي الإسترات على مجموعة الإستر (–COO–) كمجموعة وظيفية. ويتميز الكثير من الإسترات بروائح زكية كروائح الفواكه، ولذلك تستخدم في المنكّهات الصناعية، وصناعة العطور (الصورة ٤-٥).

ويمكن تحضير الإسترات من تفاعل الكحولات مع الأحماض الكربوكسيلية بوجود حمض مركز كعامل حفاز. ويسمى هذا التفاعل **الأسترة Esterification**. ويمكن تصنيفه كتفاعل تكثيف، حيث تتم فيه إزالة جزيء ماء واحد من الجزيئَين المتفاعلَين. وفي هذا التفاعل ينتج الأستر عن اتحاد R–CO وهو أحد جزئي الإستر ومصدره الحمض الكربوكسيلي RCOOH، والجزء الآخر R'–O مصدره الكحول.



الصورة ٤-٥ استخدامات الإسترات كعطور.

وفي الوقت نفسه ينتج جزيء الماء عن اتحاد ذرة H من الكحول مع مجموعة OH– من الحمض الكربوكسيلي لتكوين الماء كناتج ثانوي؛ كما في المعادلة العامة الآتية:



مصطلحات علمية

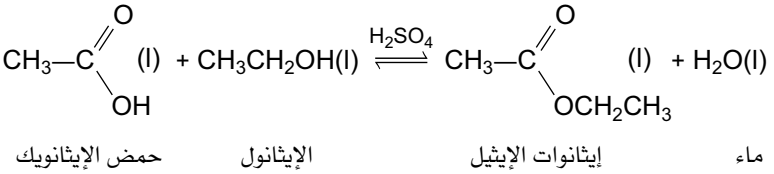
الأسترة Esterification: تفاعل حمض كربوكسيلي مع كحول لتحضير إستر وجزيء ماء.

مهمّ

بشكل عام، يتم تفاعل الأسترة وفق المعادلة اللفظية الآتية:

ماء + إستر ⇌ (حمض مركز) كحول + حمض كربوكسيلي

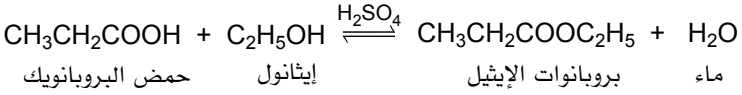
ويوضح التفاعل الآتي مثالًا على تفاعل أسترة:

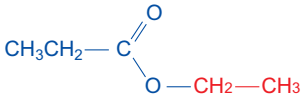
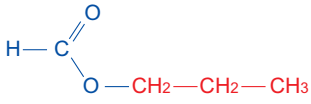
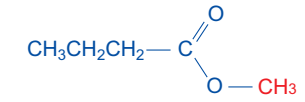
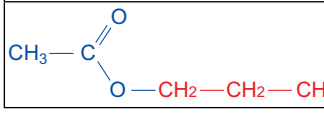


ويسمى الإستر باسم الحمض نفسه المكون له مع استبدال اللاحقة (يك) بـ (آت) متبوعًا باسم مجموعة الألكيل الموجودة في الكحول المكون له.

ولكن ما اسم الإستر الناتج من تفاعل الإيثانول مع حمض البروبانويك؟ هل يسمى إيثانوات البروبيل أم بروبانوات الإيثيل؟

بما أن الجزء الأول من اسم الإستر يأتي من الحمض الكربوكسيلي، وهو في هذه الحالة حمض البروبانويك الذي يعطي بروبانوات، والجزء الثاني يأتي من الكحول، وهو في هذه الحالة الإيثانول الذي يعطي الإيثيل، فإن اسم الإستر المتكوّن هو بروبانوات الإيثيل والذي توضحه المعادلة الآتية:

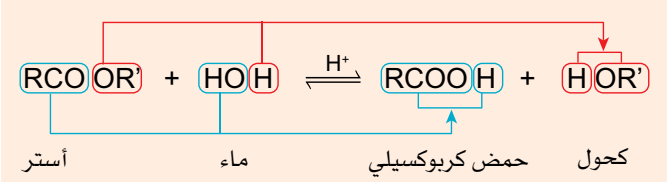


الاسم	الصيغة البنائية
بروبانوات الإيثيل	
ميثانوات البروبيل	
بيوتانوات الميثيل	
إيثانوات البروبيل	

الجدول ٤-٥ الأسماء والصيغ البنائية لبعض الإسترات

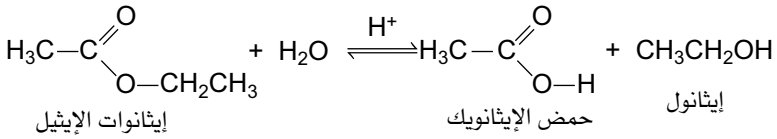
التحلل المائي للإسترات

إن عملية التقطير المرتد للإستر بوجود حمض الكبريتيك المخفّف، تمثّل التفاعل العكسي لعملية تحضير الإستر من كحول وحمض كربوكسيلي، والتي تتم وفق المعادلة العامة الآتية:



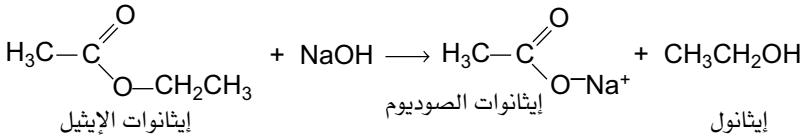
فالتفاعل قابل للانعكاس وينشأ عنه مخلوط اتزان، ويعد هذا التفاعل إحدى الطرائق المستخدمة لتحضير الكحولات. ففي التحلل المائي في وسط حمضي. يحتوي مخلوط الاتزان على المواد المتفاعلة (إستر + ماء) والمواد الناتجة (حمض كربوكسيلي + كحول).

ويتم تفاعل التحلل المائي لإيثانوات الإيثيل في الوسط الحمضي وفق المعادلة الآتية:



ولكن، عند إجراء عملية التقطير المرتد (انظر الصف الحادي عشر) لإستر بوجود مادة قلوية، مثل محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي، يتحلل الإستر مائيًا بشكل تام، فيكون هذا التفاعل غير قابل للانعكاس، وبالتالي يمكن تكسير الإستر الموجود كليًا بفائض من المادة القلوية. ويتكوّن كحول وملح الصوديوم للحمض الكربوكسيلي.

ويتم تفاعل التحلل المائي لإيثانوات الإيثيل في الوسط القاعدي وفق المعادلة الآتية:



مهمّ

يمكن أن تتحلل الإسترات مائيًا عن طريق تسخينها بالتقطير المرتد مع وجود حمض أو قاعدة.

سؤال

(٧) **أ.** سمّ الإستر المتكوّن في كل من التفاعلات الآتية:

١. 1 – بيوتانول + حمض الإيثانويك

٢. إيثانول + حمض الهكسانويك

٣. 1 – بنتانول + حمض الميثانويك.

ب. اكتب الصيغة البنائية لكل إستر تكوّن في الجزئية أ.

٤-٥ تفاعلات الكحولات

التفاعل مع الأكسجين (الاحتراق)

تحترق الكحولات مع الأكسجين الموجود في الهواء (الصورة ٤-٦). والمواد الناتجة من الاحتراق الكامل هي ثاني أكسيد الكربون والماء.

فعلى سبيل المثال، يحترق الإيثانول بلهب نظيف لونه أزرق عند توافر كميّة كافية من الأكسجين، وذلك وفق المعادلة الآتية:

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



الصورة ٤-٦ موقد كحولي.

التفاعل مع الهاليدات (الاستبدال النيوكليوفيلي)

يمكن استبدال المجموعة OH– الموجودة في الكحول بذرة هالوجين، بوساطة هاليد الهيدروجين HX، ويحدث ذلك بكسر الرابطة C–O الموجودة في الكحول، وينتج من ذلك هالوجينوألكان.

$$ROH + HX \longrightarrow RX + H_2O$$

حيث تمثل R مجموعة ألكيل وتمثل X ذرة هالوجين.

فعلى سبيل المثال:

$$CH_3CH_2OH(l) + HCl(aq) \longrightarrow CH_3CH_2Cl(g) + H_2O(l)$$

وتختلف المواد المتفاعلة وظروف التفاعل باختلاف الهالوجينوألكان الذي يتم إنتاجه. ويمكن تحضير غاز كلوريد الهيدروجين اللازم لهذا التفاعل في وقت التفاعل (في داخل وعاء التفاعل)، حيث يتفاعل كلوريد الصوديوم وحمض الكبريتيك المركّز وفق المعادلة الآتية:

$$NaCl(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow NaHSO_4(aq) + HCl(g)$$

ويحدث تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي بأيون الهاليد بعد أن تكون مجموعة OH– قد كسبت أيون H^+ من الحمض.

الأمر الذي يسهّل كسر الرابطة C–O الموجودة في الكحول فيتكوّن جزيء ماء. ويمكن أيضًا استخدام كلوريد الفوسفور (III) لهلجنة كحول، حيث يحتاج هذا التفاعل إلى التسخين وفق المعادلة الآتية:

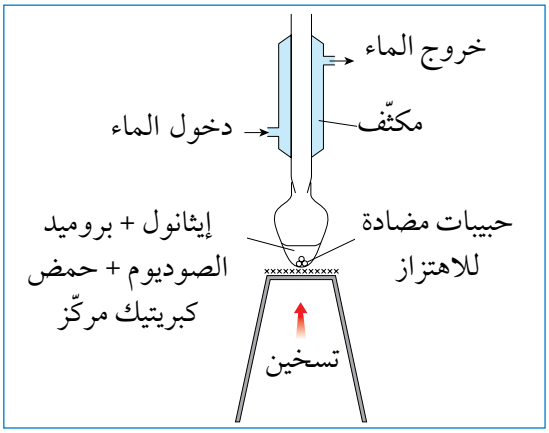
$$3C_2H_5OH(l) + PCl_3(l) \xrightarrow{\text{تسخين}} 3C_2H_5Cl(g) + H_3PO_3(l)$$

مهارات عمليّة ٤-٣

- تخطيط التجارب والاستقصاءات

هلجنة كحول Halogenation of an alcohol

يتم تسخين الكحول بوساطة التقطير المرتدّ. الأمر الذي يسمح بتسخين مخلوط التفاعل من دون فقدان أي مادة متفاعلة متطايرة. يوضح الشكل (٤-٣) الجهاز المستخدم مع المواد المتفاعلة اللازمة لتحضير الهالوجينوألكان.



الشكل ٤-٣ جهاز التقطير المرتد المستخدم لتحضير بروموألكان.

حيث يتفاعل بروميد الصوديوم مع حمض الكبريتيك (VI) أو الفوسفوريك (V) المركّز لتكوين بروميد الهيدروجين اللازم للتفاعل. ويمكن بعد ذلك تقطير الهالوجينوألكان الذي تمّ تحضيره من مخلوط التفاعل، ثم جمعه على هيئة نقاط زيتية تحت الماء (الصورة ٤-٧).



الصورة ٤-٧ تقطير البروموإيثان بعد حدوث التفاعل بين الإيثانول وبروميد الهيدروجين.

أسئلة

٨ اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة لتفاعل الاحتراق الكامل لكل مما يأتي:

أ. 1 – بروبانول

ب. 1 – بيوتانول

٩ **أ.** اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة التي توضح التفاعل بين الإيثانول وبروميد الهيدروجين.

ب. ماذا نسمي هذا النوع من التفاعلات؟

التفاعل مع فلز الصوديوم

عند التفاعل مع هاليدات الهيدروجين، تتكسر الرابطة C–O الموجودة في الكحول ويفقد المجموعة OH–. بينما هناك تفاعلات أخرى، تتكسر فيها الرابطة O–H في الكحول. ويُعدّ التفاعل مع فلز الصوديوم مثالًا على ذلك، كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$2C_2H_5OH + 2Na \longrightarrow 2(C_2H_5O^-Na^+) + H_2$$

إيثانول — فلز صوديوم — إيثوكسيد (إيثانولات) الصوديوم — هيدروجين

هذا التفاعل مشابه لتفاعل الصوديوم مع الماء، لكنه أقل شدة وفي كلتا الحالتَين يتصاعد غاز الهيدروجين ويتكوّن مركب أيوني قاعدي. ويمكن الكشف عن طبيعته بإضافة قطرات من الفينولفثالين عديم اللون الذي يتغير لونه إلى اللون الوردي كما في الصورة (٤–٨). وإذا تم تبخير فائض الإيثانول، فستبقى مادة بيضاء بلورية؛ تسمى إيثوكسيد (إيثانولات) الصوديوم C_2H_5ONa.

وتتفاعل الكحولات الأخرى بطريقة مشابهة مع فلز الصوديوم. فعلى سبيل المثال، ينتج 1 – بروبوكسيد الصوديوم وغاز الهيدروجين من تفاعل 1 – بروبانول مع الصوديوم.



الصورة ٤–٨ تفاعل فلز الصوديوم مع الإيثانول وتغير لون الكاشف.

مهمّ

بشكل عام، يتم التفاعل بين الكحول والصوديوم وفق المعادلة اللفظية الآتية:

هيدروجين + ألكوكسيد الصوديوم ⟶ صوديوم + كحول

ونجد أنه كلما كانت السلسلة الهيدروكربونية في الكحول أطول، قلّت شدة التفاعل مع فلز الصوديوم.

أسئلة

(١٠) مبتدئًا بألكين، حدّد المواد المتفاعلة والظروف اللازمة لتحضير ما يلي:

أ. 2 – بروبانول

ب. 2،1 – بروبان دايول

(١١) يتفاعل فلز الليثيوم مع الكحولات بطريقة مماثلة لفلز الصوديوم.

تمّ إسقاط قطعة صغيرة من فلز الليثيوم في طبق زجاجي يحتوي على 1 – بروبانول.

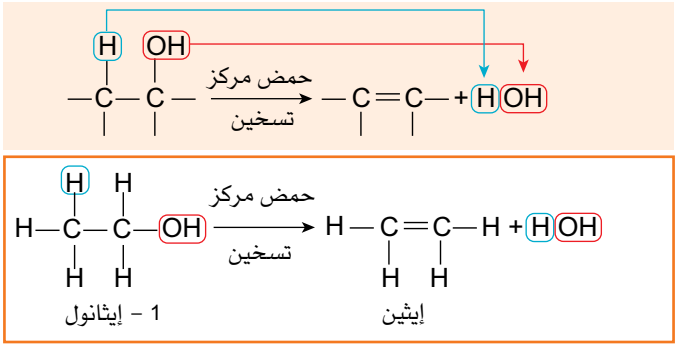
أ. صف ما سيحدث.

ب. سمّ المواد الناتجة من هذا التفاعل.

ج. تنبأ بشدة التفاعل الكيميائي لفلز الليثيوم إذا تم استبدال 1 – بروبانول ب 1 – بيوتانول.

تفاعل إزالة الماء

يمكن أن تخضع الكحولات إلى تفاعلات إزالة، حيث يتم خلالها فقدان جزيئات من الماء، وفي هذه الحالة تتكوّن ألكينات. وبما أن الجزيء الصغير الذي تتم إزالته من جزيء الكحول هو H_2O، فإن هذا التفاعل يُسمى أيضًا تفاعل إزالة الماء، وهو يتم وفق المعادلة الآتية:

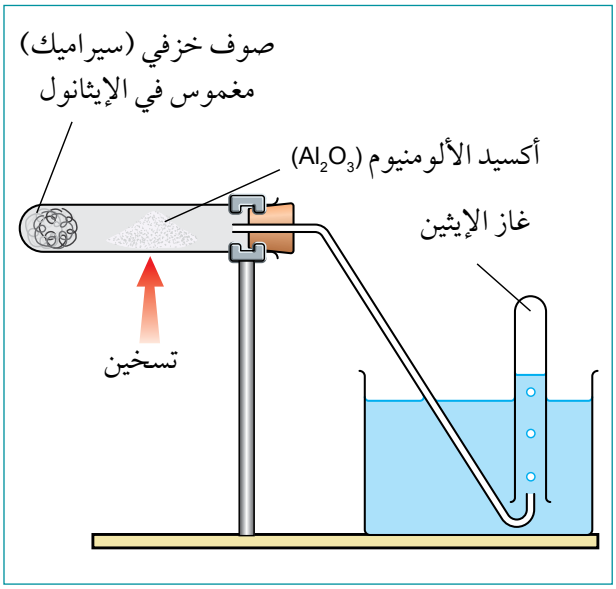


كما يمكن أن يحدث تفاعل إزالة الماء عند تمرير بخار الكحول فوق عامل حفاز ساخن من مسحوق أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3). ويمكن تحفيز هذا التفاعل أيضًا باستخدام قطع الفخار المسامية أو حجر الخفاف أو حمض مركّز.

فعلى سبيل المثال:

$$C_2H_5OH \xrightarrow[\text{تسخين}]{Al_2O_3} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

ويوضح الشكل (٤–٤) كيف يمكن تحضير وجمع غاز الإيثين المتكوّن.



الشكل ٤–٤ إزالة الماء من الإيثانول لتكوين الإيثين.

سؤال

(١٢) يمكن استخدام حمض الكبريتيك المركّز أو حمض الفوسفوريك المركّز لتحفيز عملية إزالة الماء من كحول ما. حيث يتم تسخين الكحول والحمض المركّز عند درجة حرارة 170°C تقريبًا. لا يتعرّض الحمض المركّز إلى أي تغيّر كيميائي أثناء التفاعل.

أ. اكتب معادلة توضح عملية إزالة الماء من 1 – بيوتانول باستخدام حمض الكبريتيك المركّز.

ب. تمّ استخدام 1 – بروبانول عوضًا من 1 – بيوتانول، سمّ المادة العضوية الناتجة؟

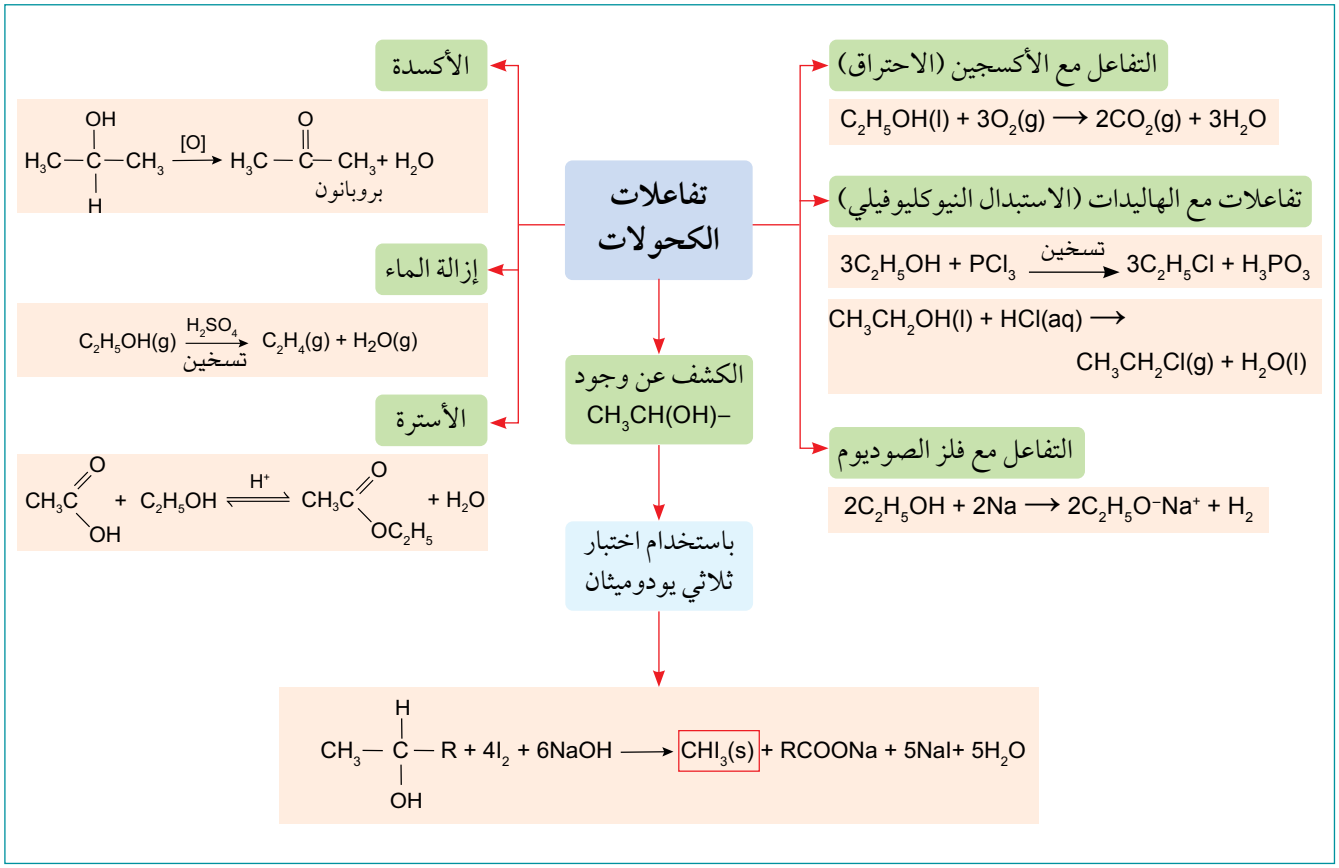
أكسدة الكحولات

مهمّ

تذكّر ما يلي:

- يمكن تحضير الألدهيدات عن طريق أكسدة الكحولات الأولية.
- يمكن تحضير الكيتونات عن طريق أكسدة الكحولات الثانوية.

تتأكسد الكحولات بوجود عوامل مؤكسدة قوية مثل ثنائي كرومات (VI) البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ أو منجنات (VII) البوتاسيوم $KMnO_4$ حيث تتكوّن رابطة ثنائية بين الكربون والأكسجين نتيجة نزع ذرتي الهيدروجين المرتبطتين بالأكسجين والكربون. فعند أكسدة الكحولات الأولية بأحد العوامل المؤكسدة تنتج الألدهيدات ومع استمرار عملية الأكسدة تنتج الأحماض الكربوكسيلية. أما الكيتونات فتنتج من أكسدة الكحولات الثانوية، وبالنسبة إلى الكحولات الثالثية فإنها غير قابلة للأكسدة في الظروف الاعتيادية.



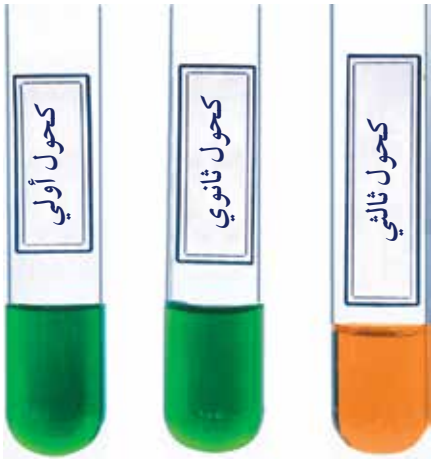
الشكل ٤–٥ تفاعلات الكحولات.

مهارات عمليّة ٤-٤

- تخطيط التجارب والاستقصاءات

الكشف عن الكحول الثالثي

إذا كان لديك ثلاثة كحولات مجهولة: كحول أولي وثانوي وثالثي، يمكن تمييز الكحول الثالثي بإضافة محلول حمضي من ثنائي كرومات (VI) البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$) برتقالي اللون إلى كل صنف من الكحولات وتسخينها.



الصورة ٤-٩ بعد التسخين، نلاحظ أنه قد تمّ اختزال أيونات ثنائي كرومات (VI) البوتاسيوم البرتقالية اللون إلى أيونات الكروم (III) الخضراء اللون بوساطة الكحولين الأولي والثانوي. ما يعني أن كلا الكحولين الأولي والثانوي قد تأكسدا. أمّا الكحول الثالثي فإنه لم يتأكسد، لأن اللون البرتقالي لأيونات ثنائي كرومات (VI) البوتاسيوم يبقى ثابتًا؛ ما يعني أنه لم يُختزل.

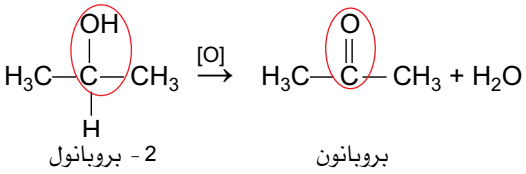
ينتج اللون البرتقالي لمحلول ثنائي كرومات (VI) البوتاسيوم الحمضي من أيونات ثنائي الكرومات (VI) $Cr_2O_7^{2-}$. وعندما تسلك هذه الأيونات كعامل مؤكسِد، فإنها تُختزل. وتتحوّل إلى أيونات الكروم (III) Cr^{3+}، ذات اللون الأخضر. ويحتاج مخلوط التفاعل إلى التسخين كي تحدث عملية الأكسدة.

ويمكن استخدام المادة الناتجة المتكوّنة عند أكسدة الكحول للتمييز بين الكحولات الأولية والثانوية والثالثية.

ففي التفاعل مع الكحولات الثالثية، نرى أن لون المخلوط المتكوّن من الكحول الثالثي وحمض الكبريتيك المخفف ومحلول ثنائي كرومات (VI) البوتاسيوم يبقى برتقاليًا عند تسخينه. بمعنى أنه لم يحدث أي تفاعل.

تحضير الكيتونات من أكسدة الكحولات الثانوية

عندما يتأكسد الكحول الثانوي يتكوّن كيتون، وتبقى سلسلة الكربون بلا تغيير؛ فعلى سبيل المثال عند أكسدة 2 – بروبانول، يتكوّن البروبانون ويتغيّر لون مخلوط التفاعل. ويتم التفاعل وفق المعادلة الآتية:

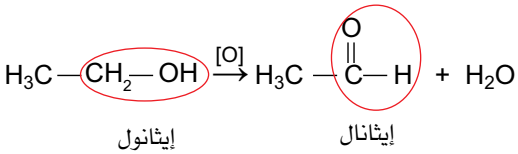


2 - بروبانول — بروبانون

تذكّر أن معادلات الأكسدة المبسطة تستخدم الرمز [O] لإظهار الأكسجين الذي تمّت إضافته من العامل المؤكسِد.

تحضير الألدهيدات من أكسدة الكحولات الأوَّلية

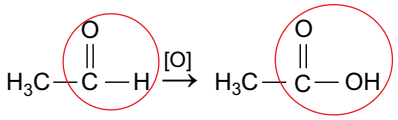
عندما تتأكسد الكحولات الأولية، تتكوّن مجموعة كربونيل في طرف سلسلة الكربون (الألدهيد)، وتبقى سلسلة الكربون بلا تغيير، فعلى سبيل المثال يتأكسد الإيثانول إلى إيثانال كما هو موضح في المعادلة الآتية:



إيثانول — إيثانال

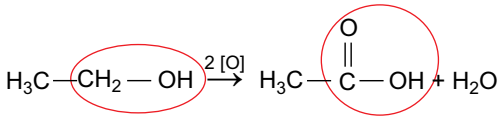
تحضير الأحماض الكربوكسيلية من أكسدة الألدهيدات

عند أكسدة الكحول الأولي ينتج ألدهيد. وإذا استمرت عملية الأكسدة بوجود عامل مؤكسد مناسب، ينتج حمض كربوكسيلي. فعلى سبيل المثال يمكن للإيثانال أن يتأكسد بعدها لتكوين حمض الإيثانويك، وهو حمض كربوكسيلي. ويتم ذلك بوساطة التقطير المرتد بوجود فائض من المحلول الحمضي لثنائي كرومات (VI) البوتاسيوم كما هو موضح في المعادلة الآتية:



إيثانال — حمض الإيثانويك

ويمكن تحضير الأحماض الكربوكسيلية من الأكسدة التامة للكحولات الأولية، كما هو موضح في المعادلة الآتية:



إيثانول — حمض الإيثانويك

أسئلة

(١٣) **أ.** اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة لأكسدة الإيثانول إلى إيثانال، باستخدام الرمز [O] التي تأتي من العامل المؤكسِد.

ب. اشرح التفاعل الذي يحدث في الجزئية أ وقدم وصفًا عمليًا له.

(١٤) **أ.** اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة لأكسدة 2 – بيوتانول إلى بيوتانون، باستخدام الرمز [O] التي تأتي من العامل المؤكسِد.

ب. ما الذي تلاحظه في وعاء التفاعل إذا كان العامل المؤكسِد المستخدم في الجزئية أ هو محلول ثنائي كرومات (VI) البوتاسيوم الحمضي بوجود حمض الكبريتيك المخفّف، وتمّ تسخين مخلوط التفاعل؟

ج. اختر الإجابة الصحيحة من الخيارات أدناه لإكمال الجملة الآتية:
ليس ضروريًا تقطير البيوتانون وجمعه خارج وعاء التفاعل بمجرد تكوّنه لأنه:

١. لا يمكن أكسدته إلى حمض كربوكسيلي.
٢. يمتلك درجة غليان أعلى من درجة غليان 2 – بيوتانول.
٣. من السهل ترشيحه من مخلوط التفاعل.
٤. يمكن اختزاله وإعادة تكوين 2 – بيوتانول عند تسخينه.

(١٥) يمكن أكسدة 1 – بروبانول إلى بروبانال CH_3CH_2CHO، الذي يتأكسد أكثر إلى حمض البروبانويك CH_3CH_2COOH.

أ. حدّد المواد المتفاعلة والظروف التي ينبغي استخدامها لأكسدة 1 – بروبانول إلى بروبانال.

ب. اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة لهذه الأكسدة. يمكن استخدام الرمز [O] للدلالة على ثنائي دايكرومات البوتاسيوم.

ج. حدّد المواد المتفاعلة والظروف التي ينبغي استخدامها لأكسدة 1 – بروبانول إلى حمض البروبانويك.

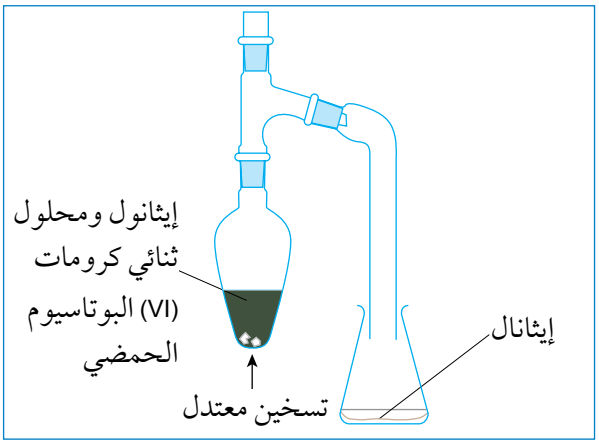
د. اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة لهذه الأكسدة. يمكن التعبير عن العامل المؤكسد بالرمز [O].

مهارات عمليّة ٤-٥

- تخطيط التجارب والاستقصاءات

أكسدة كحول أولي

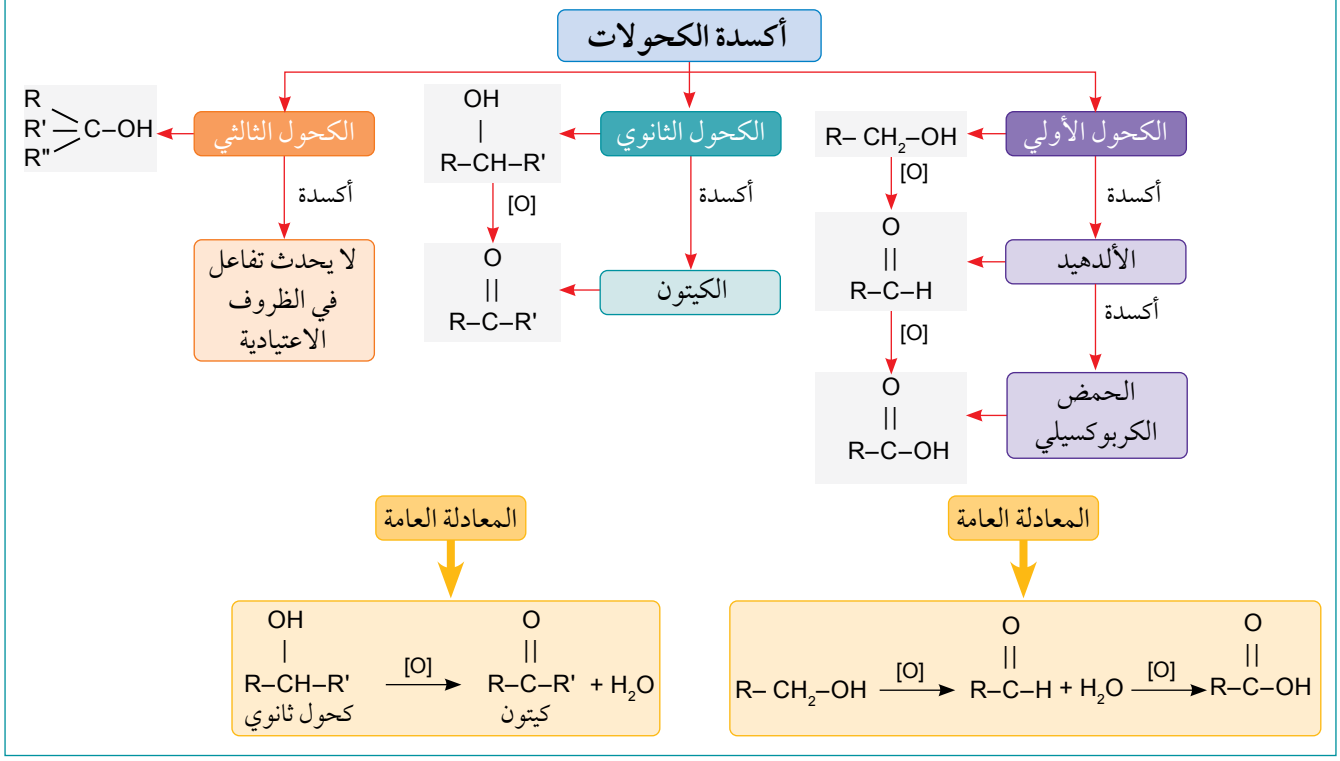
تتم إضافة قطرة واحدة من محلول العامل المؤكسِد الحمضي في كل مرة إلى الكحول الأولي الدافئ. ويتم تقطير الألدهيد وجمعه خارج وعاء التفاعل بمجرد تكوّنه. وهذه الطريقة فعالة لأن الألدهيد الناتج يمتلك درجة غليان تكون دائمًا أقل من درجة غليان الكحول الأولي المتفاعل. وإذا لم يتم تقطير الألدهيد بمجرد تكوّنه، فإن التسخين الإضافي مع محلول ثنائي الكرومات الحمضي، سيؤدي إلى أكسدة الألدهيد الناتج إلى حمض كربوكسيلي. يوضح الشكل (٤-٦) الجهاز المستخدم لتحضير وتقطير الإيثانال.



الشكل ٤-٦ تقطير الإيثانال المتكوّن خلال عملية الأكسدة الجزئية (الخفيفة) للإيثانول. وتكون رائحة الإيثانال المائي المتكوّن شبيهة برائحة التفاح المتعفّن.

أكسدة كحول ثانوي

وعلى العكس من الألدهيدات، لا تتعرّض الكيتونات المتكوّنة إلى أكسدة إضافية، حتى ولو تمّ تسخين مخلوط التفاعل بالتقطير المرتد وإضافة فائض من العامل المؤكسِد. لهذا، لن يكون ضروريًا تقطير الكيتون الناتج وجمعه خارج وعاء التفاعل بمجرد تكوّنه.



الشكل ٤ - ٧ أكسدة الكحولات.

٦-٤ تفاعلات تحضير الكحولات

يمكن تحضير الكحولات كيميائيًا بطرائق عديدة:

١. **الإضافة الإلكتروفيلية:** تفاعل بخار الماء $H_2O(g)$ مع ألكين في وجود حمض الفوسفوريك H_3PO_4، المركز كعامل حفاز وفق المعادلة الآتية:

$$C_2H_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow{H_3PO_4} CH_3CH_2OH(l)$$

٢. **الاستبدال النيوكليوفيلي:** تسخين مخلوط من هالوجينوألكان مع محلول مخفف من NaOH. ويتم التفاعل وفق المعادلة الآتية:

$$CH_3CH_2Br(l) + NaOH(aq) \longrightarrow CH_3CH_2OH(aq) + NaBr(aq)$$

٣. **الأكسدة:** تفاعل ألكين مع محلول بارد ومخفف من منجنات (VII) البوتاسيوم في وسط حمضي لتكوين كحول ثنائي الهيدروكسيل (دايول)، وفق المعادلة الآتية:

$$C_2H_4(g) + H_2O(l) \xrightarrow{[O]} OHCH_2CH_2OH(aq)$$

٤. **التحلل المائي لإستر:** يتحلل الإستر باستخدام حمض مخفف أو مادة قلوية مخففة مع التسخين وفق المعادلة الآتية:

مع الحمض:

$$\underset{\text{إيثانوات الميثيل}}{CH_3COOCH_3(l)} + H_2O(l) \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \underset{\text{حمض الإيثانويك}}{CH_3COOH(aq)} + \underset{\text{ميثانول}}{CH_3OH(aq)}$$

مع مادة قلوية:

$$\underset{\text{إيثانوات الميثيل}}{CH_3COOCH_3(l)} + NaOH(aq) \longrightarrow \underset{\text{إيثانوات الصوديوم}}{CH_3COONa(aq)} + \underset{\text{ميثانول}}{CH_3OH(aq)}$$

٥. **الاختزال:** تختزل كل من الألدهيدات والكيتونات والأحماض الكربوكسيلية بوساطة عوامل مختزلة قوية مثل رباعي هيدريدوألومينات الليثيوم ورباعي هيدريدوبورات الصوديوم.

مهمّ

كحول أولي ⟶ عامل مختزِل + ألدهيد

كحول ثانوي ⟶ عامل مختزِل + كيتون

اختزال الألدهيدات والكيتونات

ينتج كحول عند اختزال ألدهيد أو كيتون بوجود عامل مختزل (محلول مائي قلوي من رباعي هيدريدوبورات الصوديوم $NaBH_4$، أو رباعي هيدريدوألومينات الليثيوم $LiAlH_4$ في إيثر جاف) ويتم ذلك وفق الآتي:

- تسخين الألدهيد أو الكيتون مع محلول مائي قلوي من رباعي هيدريدوبورات الصوديوم.
- (أو) إضافة رباعي هيدريدوألومينات الليثيوم الذائب في المذيب (الإيثر الجاف)، مثل ثنائي إيثيل إيثر، عند درجة حرارة الغرفة. ويكون المذيب العضوي منزوع الماء تمامًا (جافًا) لأن رباعي هيدريدوألومينات الليثيوم عامل مختزِل أقوى من رباعي هيدريدوبورات الصوديوم، ويتفاعل بشدة مع الماء.

يتم استخدام الرمز [H] في معادلات الاختزال. حيث يمثل الرمز [H] ذرة الهيدروجين التي تأتي من العامل المختزِل. تلخص المعادلتان أدناه تفاعلَي اختزال لألدهيد وكيتون:

$$\underset{\text{إيثانال}}{CH_3CHO} + 2[H] \longrightarrow \underset{\text{إيثانول}}{CH_3CH_2OH}$$

$$\underset{\text{بروبانون}}{CH_3COCH_3} + 2[H] \longrightarrow \underset{\text{2 – بروبانول}}{CH_3CH(OH)CH_3}$$

سؤال

(١٦) **أ.** اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل الذي يحدث عند تسخين البروبانال مع محلول مائي قلوي من رباعي هيدريدوبورات الصوديوم، باستخدام الرمز [H] لتمثيل ذرة الهيدروجين التي تأتي من العامل المختزِل.

ب. سمّ المادة الناتجة المتكوّنة من تفاعل الاختزال عند إضافة 3 – بنتانون إلى رباعي هيدريدوألومينات الليثيوم الذائب في إيثر جاف.

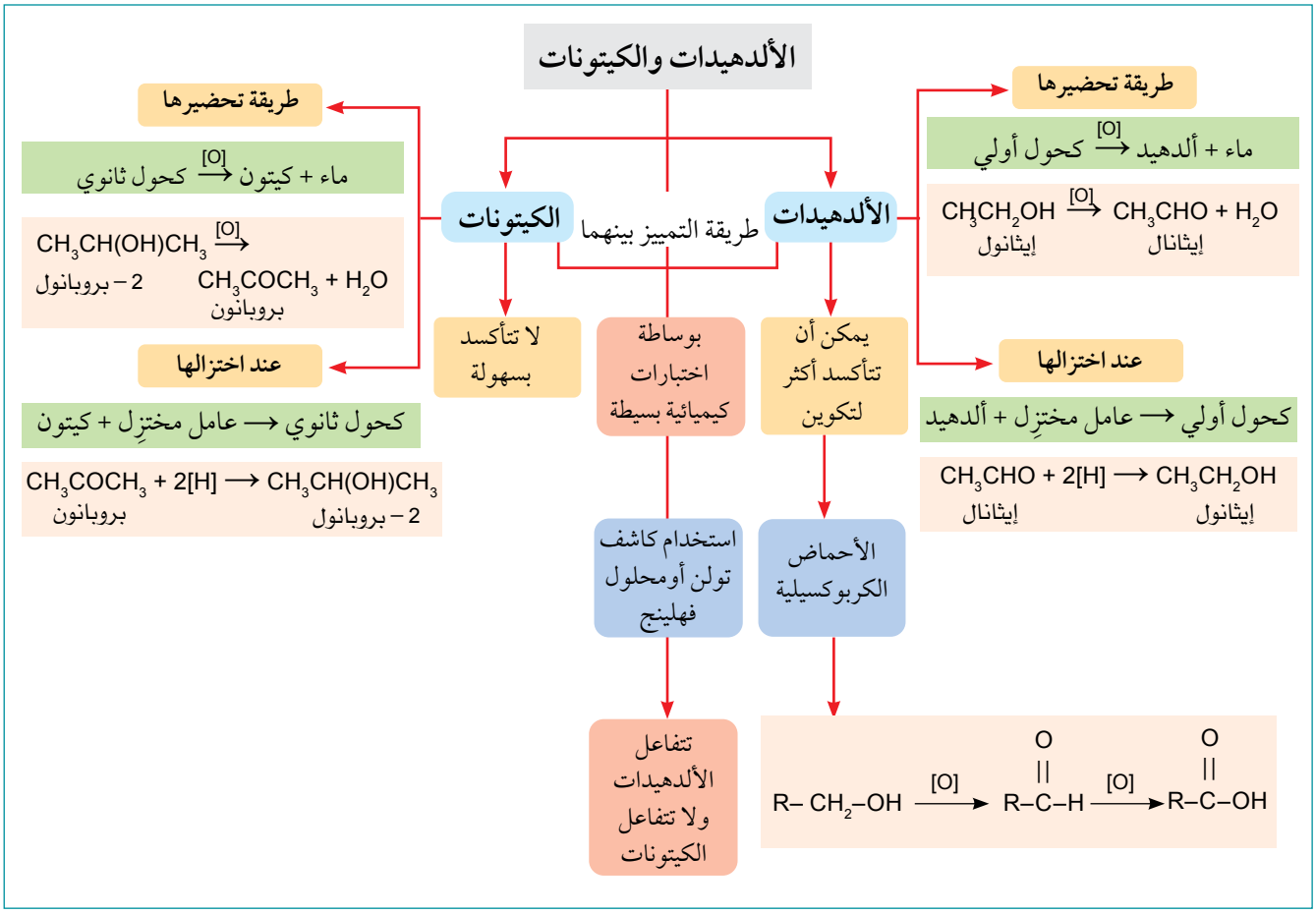
اختزال الأحماض الكربوكسيلية

يمكن اختزال الأحماض الكربوكسيلية إلى الكحولات الأولية المقابلة لها، وذلك باستخدام العامل المختزِل رباعي هيدريدو ألومينات الليثيوم $LiAlH_4$، في الإيثر منزوع الماء عند درجة حرارة الغرفة. فعلى سبيل المثال يتم اختزال حمض الإيثانويك إلى إيثانول وفق المعادلة الآتية:

$$CH_3COOH + 4[H] \longrightarrow CH_3CH_2OH + H_2O$$

سؤال

(١٧) سمّ العامل المختزِل المستخدم في تحويل أحماض كربوكسيلية إلى كحولات أولية، وأعطِ صيغته الكيميائية؟



الشكل ٤ – ٨ تحضير الألدهيدات والكيتونات واختزالها.

ملخّص

تُصنّف الكحولات إلى أولية وثانوية وثالثية وفق عدد مجموعات الألكيل المرتبطة ب C–OH–.

تصنف الكحولات إلى أحادية الهيدروكسيل وثنائية الهيدروكسيل وثلاثية الهيدروكسيل وعديدة الهيدروكسيل وفق عدد مجموعات الهيدروكسيل التي تتضمنها.

يُستخدم محلول $I_2(aq)$ القلوي للكشف عن وجود مجموعة $-CH_3CH(OH)$ في كحول أولي أو ثانوي.

تحتوي الألدهيدات والكيتونات على مجموعة الكربونيل $\diagdown C{=}O \diagup$:

- في الألدهيدات، تكون مجموعة الكربونيل على أحد طرفَي السلسلة الكربونية، أي أنها تكون مرتبطة بذرة كربون واحدة أخرى وبذرة هيدروجين.
- في الكيتونات، تكون مجموعة الكربونيل مرتبطة بذرّتَي كربون أخريَين.

اسم الألدهيد مشتق من اسم الألكان المقابل، مع إضافة اللاحقة "ال" إلى نهاية اسم الألكان.

وكذلك اسم الكيتون مشتق من اسم الألكان المقابل، مع إضافة اللاحقة "ون" إلى نهاية اسم الألكان.

يمكن أكسدة كحول أولي إلى ألدهيد عن طريق تسخين الكحول برفق مع محلول حمضي من ثنائي كرومات (VI) البوتاسيوم الحمضي. (وتقطير الألدهيد وجمعه خارج وعاء التفاعل بمجرد تكوّنه). ويمكن للكحول الأولي أن يتأكسد أكثر إلى حمض كربوكسيلي بالتقطير المرتد للكحول مع فائض من ثنائي كرومات (VI) البوتاسيوم الحمضي.

يمكن أكسدة كحول ثانوي إلى كيتون عن طريق تسخين الكحول مع محلول حمضي من ثنائي كرومات (VI) البوتاسيوم.

يتغير لون ثنائي كرومات (VI) البوتاسيوم الحمضي من البرتقالي إلى الأخضر عندما يؤكسد كحولًا أوليًا أو كحولًا ثانويًا. ولا يمكن أكسدة الكحولات الثالثية باستخدام التقطير المرتد مع ثنائي كرومات (VI) البوتاسيوم الحمضي.

تُختزل المركبات الكربونيلية بسهولة باستخدام محلول $NaBH_4$ المائي أو $LiAlH_4$ الذائب في إيثر منزوع الماء (جاف):

- ينتج من اختزال الألدهيد كحول أولي.
- ينتج من اختزال الكيتون كحول ثانوي.

تتأكسد الألدهيدات إلى أحماض كربوكسيلية؛ أمّا الكيتونات فلا تتأكسد.

تتأكسد الألدهيدات بسهولة، ويمكن تمييزها من الكيتونات عن طريق تسخينها مع مواد مؤكسِدة ضعيفة ومناسبة:

- مع الألدهيدات، يُكوّن كاشف تولن مرآة من الفضة على الجدار الداخلي لأنبوبة الاختبار التي يتم تسخينها، ويتغيّر لون محلول فهلينج الأزرق مع تكوّن راسب برتقالي محمر عند تسخينه.
- مع الكيتونات، لا يحدث تفاعل أكسدة، لهذا لا نلاحظ أي تغير عند تسخين الكيتونات مع كاشف تولن أو محلول فهلينج.

يمكن تحضير الأحماض الكربوكسيلية عن طريق أكسدة كحولات أولية أو ألدهيدات بالتقطير المرتد بوجود فائض من ثنائي كرومات (VI) البوتاسيوم وحمض الكبريتيك (VI) المخفف. كما يمكن إنتاجها عن طريق التحلل المائي للإسترات.

تُعدّ الأحماض الكربوكسيلية أحماضًا ضعيفة تتفاعل مع الفلزات النشطة أو القواعد (المواد القلوية) أو الكربونات لتكوين أملاح الكربوكسيلات.

يمكن اختزال الأحماض الكربوكسيلية بوساطة $LiAlH_4$ في إيثر منزوع الماء (جاف) لتكوين كحولات أولية.

يتفاعل كحول مع حمض كربوكسيلي، بوجود حمض قوي كعامل حفّاز، لتكوين إستر وماء.

يمكن للإسترات أن تتحلّل مائيًا بوساطة حمض أو قاعدة. يكون التحلل المائي في وسط حمضي تفاعلًا منعكسًا، بينما يكون التحلل المائي في وسط قاعدي تامًا غير قابل للانعكاس.

ينتج من الاحتراق الكامل للكحولات ثاني أكسيد الكربون وماء.

يحدث تفاعل استبدال نيوكليوفيلي بين الكحولات وهاليدات الهيدروجين لتكوين هالوجينوألكانات.

تتفاعل الكحولات مع فلز الصوديوم لتعطي ألكوكسيد الصوديوم وغاز الهيدروجين.

ينتج من إزالة الماء من كحول تكوّن ألكين، ويسمى هذا التفاعل إزالة الماء.

تتضمن التفاعلات التي تُنتج الكحولات:

- الإضافة الإلكتروفيلية لبخار الماء إلى ألكين.
- أكسدة ألكين.
- استبدال (إحلال) في هالوجينوألكان.
- اختزال ألدهيد أو كيتون أو حمض كربوكسيلي.
- تحلل مائي لإستر.

أسئلة نهاية الوحدة

١ أي من التفاعلات الآتية سوف ينتج منه كحول أولي؟

أ. هلجنة ألكين.

ب. أكسدة كحول ثانوي.

ج. تفاعل حمض كربوكسيلي مع قاعدة.

د. اختزال ألدهيد.

٢ ما المادة الناتجة العضوية عند تمرير بخار كحول فوق أكسيد الألومنيوم الساخن؟

أ. ألدهيد

ب. حمض كربوكسيلي

ج. ألكين

د. كيتون

٣ اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة لكل من العمليات الآتية. استخدم الصيغ البنائية أو الموسعة للمواد العضوية جميعها.

أ. تحضير الإيثانول، وذلك باستخدام الإيثين كمادة أولية. ضمّن المعادلة صيغة العامل الحفاز المستخدم.

ب. الاحتراق الكامل للإيثانول.

ج. إزالة الماء من 2 – بيوتانول عند تمريره فوق Al_2O_3 الساخن.

اقترح ثلاث معادلات، واحدة لكل مادة من المواد الثلاث الناتجة المحتملة.

د. تفاعل حمض الإيثانويك مع الإيثانول.

ما اسم العامل الحفاز المستخدم؟ وما نوع التفاعل الذي يحدث؟ وما المواد الناتجة؟

٤ يمكن أكسدة الكحولات الأولية والثانوية عن طريق تسخينها مع مخلوط من ثنائي كرومات (VI) البوتاسيوم وحمض الكبريتيك (VI) المخفف. فالكحول الأولي يمكن أن يتأكسد إلى مادتَين ناتجتَين مختلفتَين، وفقًا للظروف المستخدمة. أما الكحول الثانوي فيكوّن مادة ناتجة واحدة فقط عندما يتأكسد. ولا يمكن أكسدة الكحولات الثالثية.

أ. اكتب الصيغة الكيميائية لثنائي كرومات (VI) البوتاسيوم.

ب. باستخدام كحول أولي مثل 1 – بيوتانول:

١. أعطِ الصيغة الموسعة للمادتَين الناتجتَين اللتَين يمكن أن يتحول إليهما هذا الكحول عند أكسدته؟

٢. اذكر الظروف اللازمة لتكوين كل من المادتَين الناتجتَين.

٣. اذكر السلسلة المتجانسة التي تنتمي إليها كل من المادتَين الناتجتَين.

٤. اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة لكل تفاعل.

(يمكن استخدام الرمز [O] لتمثيل العامل المؤكسِد)

تابع

ج. باستخدام الكحول الثانوي 2-بنتانول كمثال:

١. أعطِ الصيغة الموسعة للمادة الناتجة التي يمكن أن يتأكسد إليها هذا الكحول.

٢. اذكر السلسلة المتجانسة التي تنتمي إليها المادة الناتجة.

٣. اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل.

د. اشرح سبب عدم قابلية الكحولات الثالثية للأكسدة.

٥ **أ.** سمّ المركبات الآتية وفق نظام الأيوباك:

١. CH_3COCH_3

٢. $CH_3CH_2CH_2OH$

٣. CH_3CHO

٤. $CH_3CH(OH)CH_3$

٥. $CH_3COCH_2CH_3$

٦. CH_3CH_2CHO

ب. أي من المركبات الواردة في الجزئية أ هي كحولات، وأي منها هي مركبات الكربونيل؟

ج. أي من مركبات الكربونيل الواردة في الجزئية أ هي ألدهيدات، وأي منها هي كيتونات؟

د. اثنان من المركبات الواردة في الجزئية أ يمكن تحضيرهما عن طريق أكسدة مركبَين آخرَين في الجزئية أ نفسها.

١. حدد هذه المركبات الأربعة، موضحًا أي مركب يمكن تحضيره من أي مركب (أوضح في كل حالة المادة المتفاعلة والمادة الناتجة).

٢. اذكر المواد المتفاعلة والظروف التي يمكنك أن تستخدمها لإجراء كل عملية أكسدة، ثم اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة لكل منها. يمكن استخدام الرمز [O] في معادلات الأكسدة.

هـ. يمكن تحضير الإيثانول عن طريق اختزال أحد المركبات الواردة في الجزئية أ.

١. حدد هذا المركب.

٢. اذكر المادة المتفاعلة التي يمكنك أن تستخدمها لإجراء عملية الاختزال.

٣. اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة لتفاعل الاختزال.

يمكن استخدام الرمز [H] في معادلات الاختزال.

٦ **أ.** ارسم الصيغة الهيكلية لكل من المركبات الآتية:

١. 2 - بنتانون.

٢. 3 - بنتانون.

٣. بنتانال.

ب. صف النتائج التي تتوقع أن تلاحظها إذا تم خلط كل من: 3 - بنتانون والبنتانال كل على حدة مع كاشف تولن. وعند حدوث تفاعل، سمّ المادة الناتجة العضوية وسمّ نوع التفاعل الذي يحدث.

قائمة تقييم ذاتي

بعد دراسة هذه الوَحدة، أكمل الجدول الآتي.

أستطيع أن	أراجع الموضوع	أحتاج إلى بذل المزيد من الجهد	متمكّن إلى حدّ ما	مستعدّ للمضي قدمًا
أُصنّف الكحولات إلى أولية وثانوية وثالثية وفق عدد مجموعات الألكيل المرتبطة بـ C–OH.	٤–١			
أصنف الكحولات إلى أحادية الهيدروكسيل وثنائية الهيدروكسيل وثلاثية الهيدروكسيل وعديدة الهيدروكسيل وفق عدد مجموعات الهيدروكسيل التي تتضمنها.	٤–١			
أصف اختبار ثلاثي يودوميثان للكشف عن المجموعة $CH_3CH(OH)-$ في الكحولات.	٤–١			
أصف السلاسل المتجانسة للألدهيدات والكيتونات	٤–٢			
أصف تكوين الألدهيدات عن طريق أكسدة الكحولات الأولية وتكوين الكيتونات عن طريق أكسدة الكحولات الثانوية.	٤–٢			
أميّز بين الألدهيدات والكيتونات عن طريق اختبارها مع كاشف فهلينج وكاشف تولن.	٤–٢			
أصف تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية المؤدية إلى تكوين أملاح، وإسترات وكحولات أولية.	٤–٣، ٤–٤			
أصف تكوّن الأحماض الكربوكسيلية من الكحولات الأولية والألدهيدات.	٤–٣			
أصف التحلل المائي للإسترات في وسط حمضي وفي وسط قاعدي (قلوي).	٤–٤			
أكتب معادلات لتفاعلات الكحولات: مع الأكسجين (الاحتراق)، مع الهاليدات (الاستبدال النيوكليوفيلي)، وتفاعلها مع فلز الصوديوم، وأكسدتها إلى مركبات الكربونيل وأحماض كربوكسيلية، وتفاعل إزالة الماء لتكوين ألكينات وتفاعل الأسترة وأكسدة الكحولات.	٤–٥			
أكتب معادلات للتفاعلات التي يمكننا استخدامها لتحضير الكحولات، وتضمينها المواد المتفاعلة والظروف.	٤–٦			
أصف اختزال الألدهيدات والكيتونات، على سبيل المثال باستخدام $NaBH_4$ أو $LiAlH_4$.	٤–٦			

المصطلحات العلمية

مصطلحات علمية

الأحماض والقواعد الضعيفة Weak acids and bases: الأحماض والقواعد التي تتأين جزئيًا في المحلول المائي. ص (٢٥)

الأحماض والقواعد القوية Strong acids and bases: الأحماض والقواعد التي تتأين تأينًا تامًا في المحلول المائي. ص (٢٤، ٢٥)

الأسترة Esterification: تفاعل حمض كربوكسيلي مع كحول لتحضير إستر وجزيء ماء. ص (١٤٤)

الاستقراء Extrapolation: تقدير لقيمة تتجاوز تلك المعطاة في البيانات الموجودة بالفعل، فعلى سبيل المثال، يمكن مدّ الخط المستقيم المرسوم على تمثيل بياني إلى ما بعد النقاط الموجودة بالفعل، وذلك لتقدير قيمة أكثر (أو أقل). ص (١٢٤)

الألفة الإلكترونية الأولى First electron affinity (EA_1): التغير في المحتوى الحراري عند إضافة مول واحد من الإلكترونات إلى مول واحد من الذرات الغازية لعنصر ما لتكوين مول واحد من الأيونات الغازية التي تحمل شحنة سالبة أحادية في الظروف القياسية. ص (١١٣)

الألفة الإلكترونية الثانية Second electron affinity (EA_2): هي التغير في المحتوى الحراري عند إضافة مول واحد من الإلكترونات إلى مول واحد من الأيونات الغازية التي تحمل شحنة سالبة قيمتها (1–) لتكوين مول واحد من الأيونات الغازية التي تحمل شحنة سالبة قيمتها (2–) في الظروف القياسية. ص (١١٤)

الإلكتروليت Electroyte: مصهور أو محلول مائي يتفكك أثناء التحليل الكهربائي. ص (٩٠)

الآنود (المصعد) Anode: القطب الكهربائي الموجب الذي تحدث عنده تفاعلات الأكسدة. ص (٩٠)

الأيون المشترك Common ion: هو أيون يدخل في تركيب مادتين مختلفتين (حمض ضعيف مع أحد أملاحه، أو قاعدة ضعيفة مع أحد أملاحها، أو ملح تام الذوبان وملح شحيح الذوبان)، وينتج من تأينهما. ص (٤٨)

تأثير الأيون المشترك Common ion effect: هو التقليل من ذوبانية ملح ذائب عن طريق إضافة مركب يمتلك أيونًا مشتركًا مع الملح الذائب. ص (٤٨)

التحليل الكهربائي Electrolysis: عملية تفكك إلكتروليت (مصهور أو محلول مائي) بوساطة تيار كهربائي. ص (٩٠)

التغير في المحتوى الحراري القياسي للتذرير Standard enthalpy change of atomisation ($\Delta H^{\ominus}_{at}$): هو التغير في المحتوى الحراري عند تذرير عنصر ما في الظروف القياسية لتكوين مول واحد من ذراته في الحالة الغازية. ص (١١٣)

التغير في المحتوى الحراري القياسي للتميّه Standard enthalpy change of hydration ($\Delta H^{\ominus}_{hyd}$): هو التغير في المحتوى الحراري عندما يذوب مول واحد من أيون غازي معيّن في كمية كافية من الماء لتكوين محلول مخفف جدًا في الظروف القياسية. ص (١٢٥)

التغير في المحتوى الحراري القياسي للذوبان Standard enthalpy change of solution ($\Delta H^{\ominus}_{sol}$): التغير في المحتوى الحراري عندما يذوب مول واحد من مركب أيوني صلب في كميّة كافية من الماء لتكوين محلول مخفف جدًا في الظروف القياسية. ص (١٢٣)

تفاعل تلقائي (قابل للحدوث) Feasible (Spontaneous reaction): هو التفاعل الذي يمكن أن يحدث إذا كانت قيمة $E^{\ominus}_{cell}$ للخلية موجبة. ص (٨١)

ثابت تأين الحمض Acid ionisation constant K_a: هو ثابت الاتزان لتأين حمض ضعيف. ص (٣١)

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

ثابت تأين القاعدة Base ionisation constant, K_b: ثابت الاتزان لتأين قاعدة ضعيفة. ص (٣٥)

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

ثابت تأيّن الماء Ionic product of water: هو ثابت الاتزان لتأيّن الماء، ويتم تمثيله بالمعادلة الآتية: ص (٢٧)

$$K_w = [H^+]\,[OH^-]$$

ثابت حاصل الذوبانية Solubility product (K_{sp}): حاصل ضرب تراكيز الأيونات الموجودة في المحلول المشبع لملح شحيح الذوبان عند درجة حرارة معينة، مرفوعة لأس معاملاتها في المعادلة الكيميائية الموزونة. ص (٤٤)

جهد الاختزال القياسي Standard reduction potential ($E_r^\ominus$): هو الفولتية الناتجة من تفاعل الاختزال الذي يحدث في نصف-خلية في الظروف القياسية، بالمقارنة مع قطب الهيدروجين القياسي. ص (٧١)

جهد الخلية القياسي Standard cell potential $E_{cell}^\ominus$: الفرق بين قيمتَي جهد الاختزال القياسي لنصفي-خلية. ص (٧٨)

جهد القطب الكهربائي Electrode potential, E: ميل القطب الكهربائي للاختزال أو الأكسدة في الخلية الكهروكيميائية. ص (٦٧)

جهد القطب الكهربائي القياسي Standard electrode potential: الجهد الكهربائي الناتج عند توصيل نصف-خلية في الظروف القياسية بقطب الهيدروجين القياسي. ص (٧٠)

حمض برونستد-لوري Brønsted-Lowry acid: مادة تمنح البروتون (أيون H^+). ص (٢١)

الحمض المرافق Conjugate acid: مادة تتكوّن بعد اكتساب القاعدة لبروتون. ص (٢٣)

درجة التأين Degree of ionisation: مدى تأيّن مركب (جزيئي أو أيوني) ذائب في مذيب لتكوين أيونات. ص (٢٥)

رابطة أيون-ثنائي القطب Ion-dipole bonds: هي رابطة تتكوّن بين أيون ومركب قطبي مثل الماء. ص (١٢٢)

الزوج المترافق (حمض-قاعدة) Conjugate pair: زوج من حمض وقاعدة يرتبط أحدهما بالآخر عن طريق انتقال بروتون واحد. ص (٢٣)

طاقة الشبكة البلورية Lattice energy ($\Delta H_{latt}^\ominus$): هي الطاقة المنطلقة عندما يتكوّن مول واحد من مركب أيوني صلب من أيوناته الغازية في الظروف القياسية. ص (١١٢)

الفارادي Faraday: كمية الشحنة الكهربائية (بوحدة الكولوم coulomb) التي يحملها مول واحد من الإلكترونات أو مول واحد من أيونات تحمل شحنة واحدة منفردة. ص (٩٥)

قاعدة برونستد-لوري Brønsted-Lowry base: مادة تستقبل البروتون (أيون H^+). ص (٢١)

القاعدة المرافقة Conjugate base: مادة تتكوّن بعد فقد الحمض لبروتون. ص (٢٣)

القطب الكهربائي Electrode: ساق مصنوعة من فلز أو من الكربون (الجرافيت) والذي يوصل الكهرباء إلى الإلكتروليت أو منه. ص (٩٠)

قيمة pK_a: هي اللوغاريتم العشري لقيمة K_a. ص (٣٢)

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

الكاثود (المهبط) Cathode: القطب الكهربائي السالب الذي تحدث عنده تفاعلات الاختزال. ص (٩٠)

كاشف حمض-قاعدة Acid-base indicator: حمض ضعيف أو قاعدة ضعيفة يتغير لونهما عبر مدًى محدد من قيم pH. ص (٣٩)

كحول أولي Primary alcohol: كحول تكون فيه ذرة الكربون المرتبطة بالمجموعة (–OH) مرتبطة بذرة كربون واحدة أخرى (أو مجموعة ألكيل واحدة) أو غير مرتبطة بأي مجموعة ألكيل. ص (١٣٨)

كحول ثالثي Tertiary alcohol: كحول تكون فيه ذرة الكربون المرتبطة بالمجموعة (–OH) مرتبطة بثلاث ذرات كربون أخرى (أو ثلاث مجموعات ألكيل). ص (١٣٨)

كحول ثانوي Secondary alcohol: كحول تكون فيه ذرة الكربون المرتبطة بالمجموعة (–OH) مرتبطة بذرّتَي كربون أخريَين (أو مجموعتَي ألكيل). ص (١٣٨)

المحلول المنظّم Buffer solution: هو محلول يقاوم التغير المفاجئ في قيمة الرقم الهيدروجيني pH عند إضافة كمّيات قليلة من حمض قوي أو قاعدة قوية. ص (٥٠)

نزع الشحنة الكهربائية Discharged: تحويل الأيونات المشحونة إلى ذرات أو جزيئات متعادلة. ص (٩٣)

نصف-الخلية Half-cell: نصف-خلية كهروكيميائية تمنح إلكترونات إلى دائرة كهربائية خارجية أو تستقبل إلكترونات من دائرة كهربائية خارجية عند توصيلها بنصف-خلية أخرى. ص (٦٨)

نقطة-التكافؤ Equivalence point: هي نقطة المعايرة التي يكون عندها عدد أيونات OH^- المضافة كافيًا لمعادلة أيونات H^+ وتسمى بنقطة التعادل في حالة معايرة الأحماض القوية مع القواعد القوية. ص (٣٩)

نقطة-النهاية End point: النقطة التي تتحقق عند حدوث تغير مفاجئ في قيمة pH على منحنى المعايرة ويتغير عندها لون الكاشف. ص (٣٩)

ملحق ١ - 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 –

ملحق ٢

سلسلة جهود الاختزال القياسية

نصف-المعادلة	$E^{\ominus}$/V
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons SO_2(g) + 2H_2O(l)$	+ 0.17
$Cu^{2+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu^+(aq)$	+ 0.15
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}(aq)$	+ 0.15
$S_4O_6^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}(aq)$	+ 0.09
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0.00
$Fe^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	− 0.04
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	− 0.13
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	− 0.14
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	− 0.25
$V^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons V^{2+}(aq)$	− 0.26
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	− 0.28
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	− 0.44
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	− 0.74
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	− 0.76
$2H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2OH^-(aq)$	− 0.83
$Cr^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	− 0.91
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	− 1.18
$V^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons V(s)$	− 1.20
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	− 2.38
$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	− 2.71
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	− 2.87
$K^+(aq) + e^- \rightleftharpoons K(s)$	− 2.92

نصف-المعادلة	$E^{\ominus}$/V
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	+ 2.87
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}(aq)$	+ 2.01
$H_2O_2(l) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	+ 1.77
$Pb^{4+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq)$	+ 1.69
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+ 1.52
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	+ 1.47
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	+ 1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	+ 1.33
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	+ 1.23
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	+ 1.07
$VO_2^+(aq) + 2H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons VO^{2+}(aq) + H_2O(l)$	+ 1.00
$VO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons VO^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	+ 1.00
$ClO^-(aq) + H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons Cl^-(aq) + 2OH^-(aq)$	+ 0.89
$NO_3^-(aq) + 10H^+(aq) + 8e^- \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + 3H_2O(l)$	+ 0.87
$NO_3^-(aq) + 2H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons NO_2(g) + H_2O(l)$	+ 0.81
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+ 0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	+ 0.77
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	+ 0.54
$Cu^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+ 0.52
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-(aq)$	+ 0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+ 0.34
$VO^{2+}(aq) + 2H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons V^{3+}(aq) + H_2O(l)$	+ 0.34

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.

Thanks to the following for permission to reproduce images:

C*over Photo*: Yurchanka Siarhei/Shuttrstock

Roberto/GI; Goldfinch4ever/GI; Martin Shields/GI; Ullstein bild Dtl. / Contributor/GI; Douglas Faulkner/GI; Anyaivanova/GI; BSIP / Contributor/GI; Ajamal/Shutterstock; Photofusion / Contributor/GI; ANDREW LAMBERT PHOTOGRAPHY / SCIENCE PHOTO LIBRARY (10 images); New Africa/Shutterstock; Pratchaya. Lee/Shutterstock.



رقم الإيداع : ٦٥٧٢ / ٢٠٢٣ م

Printed by: Mazoon Printing, Publishing & Packaging L.L.C - 24815693

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 الثاني عشر من هذه السلسلة أيضًا:

– كتاب التجارب العملية والأنشطة
– دليل المعلّم

www.moe.gov.om

CAMBRIDGE
UNIVERSITY PRESS