سلطنة عُمان
وزارة التربية والتعليم

رؤية عُمان 2040
نتقدم بثقة
Moving Forward with Confidence

الكيمياء

الصف الثاني عشر

كتاب الطالب

الفصل الدراسي الثاني



CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS

الطبعة التجريبية
1445هـ - 2023م



سلطنة عمان
وزارة التربية والتعليم

الكيمياء

الصف الثاني عشر

كتاب الطالب

الفصل الدراسي الثاني

CAMBRIDGE
UNIVERSITY PRESS

الطبعة التجريبية 1445 هـ - 2023 م

CAMBRIDGE
UNIVERSITY PRESS

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

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

© مطبعة جامعة كامبريدج ووزارة التربية والتعليم في سلطنة عُمان.

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

الطبعة التجريبية ٢٠٢٣ م، طُبعت في سلطنة عُمان

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

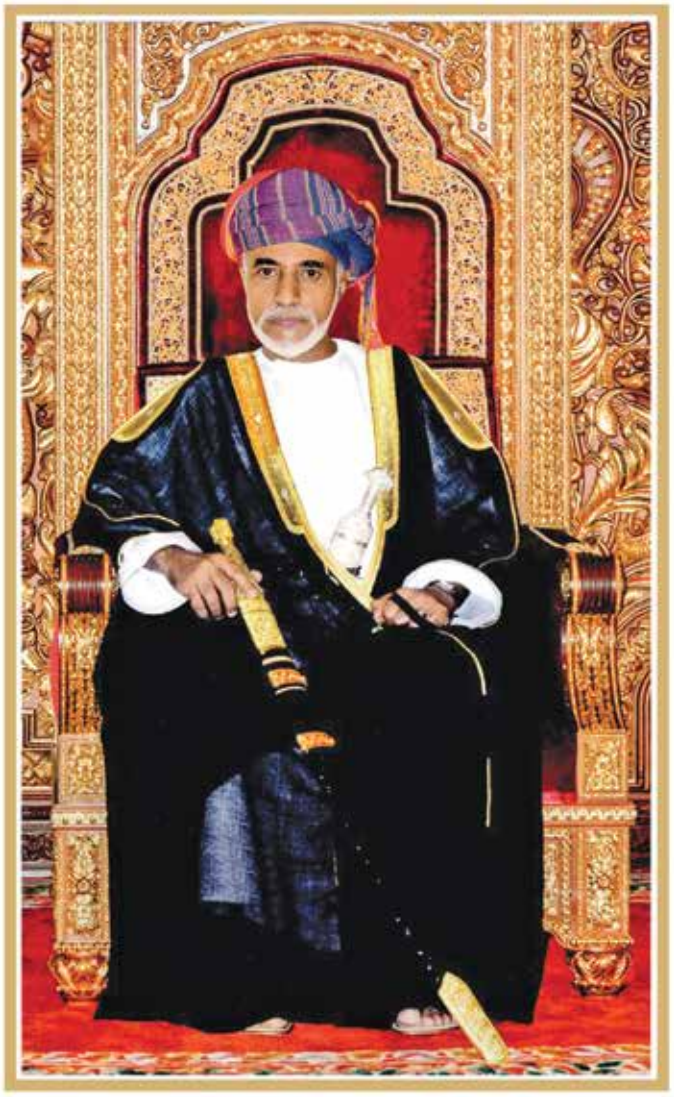
تمت مواءمة هذا الكتاب بناءً على العقد الموقع بين وزارة التربية والتعليم ومطبعة
جامعة كامبريدج.
لا تتحمل مطبعة جامعة كامبريدج المسؤولية تجاه المواقع الإلكترونية
المستخدمة في هذا الكتاب أو دقّتها، ولا تؤكد أن المحتوى الوارد على تلك المواقع دقيق
وملائم، أو أنه سيبقى كذلك.

تمت مواءمة الكتاب

بموجب القرار الوزاري رقم ٢٠٢٣/٣٦ واللجان المنبثقة عنه



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



المغفور له

السلطان قابوس بن سعيد

-طيّب الله ثراه-



حضرة صاحب الجلالة

السلطان هيثم بن طارق المعظم

-حفظه الله ورعاه-

سلطنـــــة عُمـــــان

(المحافظات والولايات)





النَّشيدُ الْوَطَنِيُّ

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

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

تقديم

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

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

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

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

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

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

والله ولي التوفيق

د. مديحة بنت أحمد الشيبانية

وزيرة التربية والتعليم

المحتويات

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

الوحدة الخامسة: العناصر الانتقالية

٥-١ العناصر الانتقالية ٢١
٥-٢ الليجندات وتكوين المعقّدات ٢٥
٥-٣ تفاعلات استبدال الليجندات ٣٠
٥-٤ ألوان المعقدات ٣٢

الوحدة السادسة: الكيمياء الحركية

٦-١ معدل سرعة التفاعل ٤٢
٦-٢ تحديد رتبة التفاعل ٤٦
٦-٣ الحسابات المتعلقة بمعادلة معدل سرعة التفاعل ٥٢
٦-٤ التحفيز (الحفز) الكيميائي ٦٢

الوحدة السابعة: الإنتروبي

٧-١ الإنتروبي ٧٥
٧-٢ العوامل المؤثرة على الإنتروبي ٧٨
٧-٣ حساب التغير في الإنتروبي ٨٤
٧-٤ طاقة جبس الحرة ٨٦

الوحدة الثامنة: مشتقات الهيدروكربونات (٢)

٨-١ حلقة البنزين ٩٨
٨-٢ تفاعلات الأرينات ١٠٢
٨-٣ الفينول ١١٠
٨-٤ الأمينات ١١٣

المصطلحات العلمية ١٢٢
الجدول الدوري للعناصر ١٢٤

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 الثاني 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 الخامسة

العناصر الانتقالية

Transition Elements

أهداف التعلم

٥-١ يعرّف مصطلح العنصر الانتقالي بأنه عنصر في الفئة d وهو يكوّن أيونًا واحدًا مستقرًا أو أكثر، ويكون الفلك d له ممتلئًا جزئيًا.

٥-٢ يكتب التوزيع الإلكتروني للعناصر الانتقالية الموجودة في الصف الأول للعناصر الانتقالية (الدورة الرابعة) ولأيوناتها.

٥-٣ يصف خصائص العناصر الانتقالية في ضوء:
(أ) امتلاكها حالات تأكسد متعددة.
(ب) سلوكها كعوامل حفّازة.
(ج) تكوينها لأيونات معقدة (معقدات أيونية).
(د) تكوينها لمركبات ملوّنة.

٥-٤ يشرح أسباب امتلاك العناصر الانتقالية لحالات تأكسد متعددة في ضوء التقارب في طاقات الأفلاك الذرية 3d و 4s.

٥-٥ يشرح أسباب سلوك العناصر الانتقالية كعوامل حفّازة في ضوء امتلاكها لأكثر من حالة تأكسد مستقرة.

٥-٦ يعرّف مصطلح الليجند كجسيم يحتوي على زوج منفرد أو أكثر من الإلكترونات والذي يكوّن رابطة تساهمية تناسقية أو أكثر نحو أيون أو فلز انتقالي مركزي.

٥-٧ يعرّف المصطلحات الآتية، ويستخدمها:
(أ) ليجند أحادي المخلب (monodentate)، مثل H_2O و NH_3 و Cl^- و CN^-.
(ب) ليجند ثنائي المخلب (bidentate)، مثل 2،1 – ثنائي أمينو إيثان (en)، $H_2NCH_2CH_2NH_2$، والأيون إيثان دايوات (ethanedioate)، ثنائي الكربوكسيلات، الأوكسالات (ox) $C_2O_4^{2-}$.
(ج) ليجند متعدد المخالب (polydentate)، مثل $EDTA^{4-}$.

٥-٨ يعرّف المصطلحين الآتيين:
(أ) المعقّد بأنه جزيء أو أيون يتكون من ذرة أو أيون فلز انتقالي مركزي محاط بليجند واحد أو أكثر.
(ب) عدد التناسق بأنه عدد الروابط التناسقية التي تكونها الليجندات مع ذرة أو أيون عنصر انتقالي في معقد ما.

٥-٩ يشرح أسباب تكوين العناصر الانتقالية لأيونات معقدة (معقدات أيونية) في ضوء الأفلاك d الشاغرة، والتي يسهل الوصول إليها.

٥-١٠ يتنبأ بصيغة الأيون المعقد وشحنته، إذا ما أُعطي:
(أ) أيون الفلز وشحنته أو حالة التأكسد له
(ب) الليجند
(ج) عدد التناسق للمعقد أو شكله الهندسي.

٥-١١ يصف تفاعلات العناصر الانتقالية مع الليجندات لتكوين المعقدات ويشرحها، والتي تتضمن معقدات أيونات النحاس (II) وأيونات الكوبالت (II) مع جزيئات الماء وجزيئات الأمونيا، وأيونات الهيدروكسيد وأيونات الكلوريد.

٥-١٢ يصف الشكل الهندسي وزوايا الراوبط لمعقدات العناصر الانتقالية والتي تكون خطية أو مربعة مسطحة أو رباعية الأوجه أو ثمانية الأوجه.

٥-١٣ يشرح أن تبادل الليجندات ممكن حدوثه كما في معقدات أيونات النحاس (II) وأيونات الكوبالت (II) مع جزيئات الماء وجزيئات الأمونيا، وأيونات الهيدروكسيد وأيونات الكلوريد.

٥-١٤ يستخدم معقدات أيونات النحاس (II) وأيونات الكوبالت (II) مع جزيئات الماء وجزيئات الأمونيا، وأيونات الهيدروكسيد وأيونات الكلوريد كأمثلة على تأثير عملية تبادل الليجندات على لون المعقد الذي تتم رؤيته.

٥-١٥ يرسم شكل الفلكَين الذرّيَين $3d_{xy}$ و $3d_{z^2}$.

٥-١٦ يعرّف المصطلحَين أفلاك d المتساوية في الطاقة، وأفلاك d غير المتساوية في الطاقة، ويستخدمهما.

٥-١٧ يصف عملية انقسام أفلاك d المتساوية في الطاقة إلى مجموعتَين من أفلاك d غير المتساوية في الطاقة وتمتلك طاقات مختلفة، ويستخدم ΔE في:
(أ) المعقدات ثمانية الأوجه، وهي تنتج من الانقسام إلى فلكَي d طاقتهما أعلى، وثلاثة أفلاك d طاقتها أدنى.
(ب) المعقدات رباعية الأوجه، وهي تنتج من الانقسام إلى ثلاثة أفلاك d طاقتها أعلى، وفلكَي d طاقتهما أدنى.

٥-١٨ يشرح أسباب تكوين العناصر الانتقالية لمركبات ملوّنة في ضوء تردد الضوء الممتص عند انتقال إلكترون بين فلكَي d غير متساويَين في الطاقة.

٥-١٩ يصف نوعيًا، تأثير الليجندات المختلفة على قيم ΔE وتردد الضوء الممتصّ، وظهور اللون المتمم (المكمّل) الذي تتم رؤيته.

قبل أن تبدأ بدراسة الوَحدة

من خلال العمل في مجموعات، أجب عن الأسئلة الآتية:

١. اكتب التوزيع الإلكتروني لكل من:

أ. ذرة تيتانيوم (Ti)

ب. أيون تيتانيوم (Ti^{2+})

٢. يمتلك المنجنيز حالات تأكسد متعددة. ما عدد التأكسد له في المركبَين الآتيَين؟

أ. MnO_2

ب. MnO_4^-

٣. ارسم الأشكال الهندسية الآتية للجزيئات:

أ. الخطّي

ب. رباعي الأوجه

ج. ثماني الأوجه

د. الهرم الثلاثي

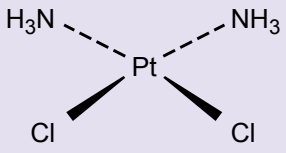
العلوم ضمن سياقها

مكافحة مرض السرطان

ترتبط معظم أمراض السرطان بعملية نسخ غير طبيعية للحمض النووي DNA. فأثناء نسخ الحمض النووي DNA ينفصل اللولب المزدوج ليكوّن لولبًا (خيطًا) منفردًا، ويمكن أن ينتج من ذلك طفرات جينية، وقد تتسارع هذه العملية بشكل يخرج عن السيطرة، فيؤدّي ذلك إلى أورام سرطانية قد تنمو بسرعة وتتداخل مع الخلايا الطبيعية. ويُعدّ العمل على إيجاد طرائق لمحاربة أمراض السرطان أحد المجالات الرئيسية للأبحاث الطبية في الوقت الحاضر.

ويُعدّ سيسبلاتين (سيس–ثنائي أمين–ثنائي كلورو بلاتين (II)) عقارًا مضادًا لمرض السرطان، حيث تم استخدامه للمرة الأولى في العلاج الكيميائي في سبعينيات القرن العشرين. وهذا العقار هو أحد مركبات البلاتين الذي يُعدّ عنصرًا انتقاليًا.

وتتكوّن جزيئات هذا العقار من أيونات البلاتين (II)، التي تمتلك روابط تساهمية تناسقية مع أيوني كلوريد، وجزيئَي أمونيا. وهذه الروابط مرتبة حول الأيون المركزي Pt^{2+} على شكل مربع مسطح (مستو) كما في الشكل (٥–١).



الشكل ٥–١ الشكل المربع المستوي
(سيس– ثنائي أمين – ثنائي كلورو بلاتين (II)).

قد يتناول المرضى سيسبلاتين على هيئة محلول، حيث يمكنه أن يمر عبر أغشية الخلايا وإلى داخل نواة الخلية. وهناك يمكنه تكوين معقد بلاتيني جديد، مكونًا جسرًا مع اللولب (الخيط) المنفرد من الحمض النووي DNA، ويمكن لهذا "الجسر" أن يتصل، بدرجة أقل، بخيطَي الحمض النووي DNA.

تابع

ومع إدخال معقد البلاتين في الخيوط (الصورة ٥- ١)، يتم تعطيل عملية النسخ المتكرر، وبالتالي تموت الخلية. فإذا تم علاج الخلايا السرطانية سريعة النمو بسيسبلاتين، ينكمش الورم السرطاني ويتقلص؛ وهذا يعني اختفاء علامات مرض السرطان وأعراضه.



الصورة ٥-١ طفرات جينية في جزء (أو مقطع) من الحمض النووي DNA.

ومع ذلك، يمكن أيضًا أن يتداخل سيسبلاتين مع عملية نسخ الحمض النووي DNA في الخلايا السليمة. لذلك، يعتمد مدى فاعليته في مكافحة مرض السرطان على التوازن بين موت الخلايا السليمة وموت الخلايا السرطانية. حيث يؤثر سيسبلاتين بشكل خاص على الخلايا سريعة النمو.

وبالتالي يمكن أن تتعطل عملية إنتاج خلايا الدم البيضاء في نخاع العظم، ما يجعل المرضى عرضة للإصابة بالأمراض المعدية التي لا تُعدّ مشكلة بالنسبة إلى إنسان سليم.

ويمكن لاستخدام عقار سيسبلاتين أن يؤدي إلى تساقط الشعر وتلف الكلى، بالإضافة إلى مجموعة أخرى من الآثار الجانبية، مثل فقدان السمع. وعلى الرغم من اكتشاف العديد من الأدوية الحديثة الأكثر تعقيدًا، لا يزال سيسبلاتين يُستخدم لعلاج مجموعة متنوعة من أمراض السرطان. وغالبًا ما يُستخدم كجزء من برنامج مدمج للأدوية والعقاقير.

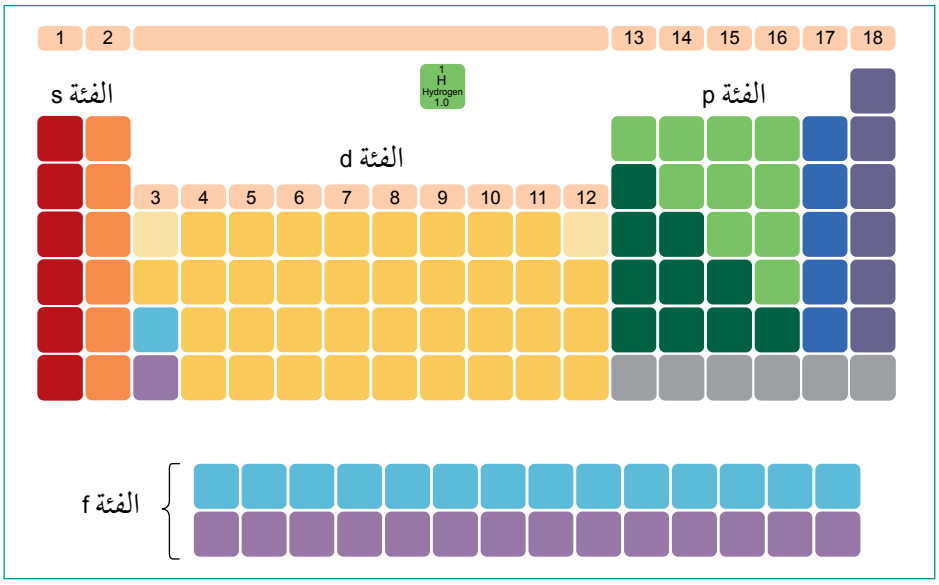
٥-١ العناصر الانتقالية

توجد العناصر الانتقالية في الفئة d من الجدول الدوري، بين المجموعتَين 2 و 13 (الشكل ٥-٢). وهي العناصر التي ينتهي توزيعها الإلكتروني بالمستوى الفرعي (d) وتكون ممتلئة جزئيًا في الحالة الذرية أو الأيونية، ومع ذلك، لا تُصنّف عناصر الفئة d جميعها **كعناصر انتقالية Transition elements**.

مصطلحات علمية

العنصر الانتقالي

Transition element: هو أحد عناصر الفئة d الذي يكوّن أيونًا واحدًا مستقرًا أو أكثر، ويكون الفلك (d) له ممتلئًا جزئيًا.



الشكل ٥-٢ يوضح موقع العناصر الانتقالية في الجدول الدوري.

حيث لا يُعدّ السكانديوم (Sc) والخارصين (Zn) عنصرين انتقاليين، وذلك لأن:

- عنصر السكانديوم: يمتلك التوزيع الإلكتروني $[Ar]\ 4s^2\ 3d^1$ حيث يكوّن أيونًا واحدًا فقط هو Sc^{3+} الذي لا يمتلك أي إلكترونات في الفلك الذري 3d الخاص به، فالتوزيع الإلكتروني للأيون Sc^{3+} مماثل للتوزيع الإلكتروني لعنصر الآرغون [Ar].
- عنصر الخارصين: يمتلك التوزيع الإلكتروني $[Ar]\ 4s^2\ 3d^{10}$ حيث يكوّن أيونًا واحدًا فقط، هو Zn^{2+} الذي يمتلك فلكًا ذريًا 3d مكتملًا، والتوزيع الإلكتروني للأيون Zn^{2+} هو $[Ar]\ 3d^{10}$.

في هذه الوحدة سوف ندرس العناصر الانتقالية الموجودة في الصف الأول من الفئة d (الدورة الرابعة)، وهي الفلزات من التيتانيوم (Ti) إلى النحاس (Cu).

التوزيع الإلكتروني للعناصر الانتقالية

يوضح الجدول (٥-١) التوزيع الإلكتروني لذرات العناصر الانتقالية في الدورة الرابعة. ففي ذرات هذه العناصر، يتم ملء الفلك الذري 4s أولًا بالإلكترونات، ثم تشغل باقي الإلكترونات الأفلاك الذرية الموجودة في مستوى الطاقة الفرعي 3d (وحدة التركيب الذري في الصف الحادي عشر).

العنصر	التوزيع الإلكتروني	مخطط الأفلاك الذرية
التيتانيوم $_{22}Ti$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^2$	[Ar] 4s ↿⇂ 3d 1 1
الفناديوم $_{23}V$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^3$	[Ar] 4s ↿⇂ 3d 1 1 1
الكروم $_{24}Cr$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^5$	[Ar] 4s 1 3d 1 1 1 1 1
المنجنيز $_{25}Mn$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^5$	[Ar] 4s ↿⇂ 3d 1 1 1 1 1
الحديد $_{26}Fe$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^6$	[Ar] 4s ↿⇂ 3d ↿⇂ 1 1 1 1
الكوبالت $_{27}Co$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^7$	[Ar] 4s ↿⇂ 3d ↿⇂ ↿⇂ 1 1 1
النيكل $_{28}Ni$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^8$	[Ar] 4s ↿⇂ 3d ↿⇂ ↿⇂ ↿⇂ 1 1
النحاس $_{29}Cu$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^{10}$	[Ar] 4s 1 3d ↿⇂ ↿⇂ ↿⇂ ↿⇂ ↿⇂

الجدول ٥-١ التوزيع الإلكتروني للعناصر الانتقالية في الدورة الرابعة.

ويستثنى من هذه الفئة كلٌّ من ذرات الكروم والنحاس حيث تمتلك كل ذرة كروم إلكترونًا واحدًا فقط في الفلك الذري 4s الخاص بها، وتشغل الإلكترونات الباقية الأفلاك الذرية 3d، بحيث تكون جميع أفلاكه الذرية نصف ممتلئة (أكثر استقرارًا).

وكذلك تمتلك كل ذرة نحاس إلكترونًا واحدًا فقط في الفلك الذري 4s الخاص بها، وتشغل الإلكترونات الباقية الأفلاك الذرية 3d، بحيث يكون كل واحد من الأفلاك الذرية الخمسة ممتلئًا بإلكترونَين.

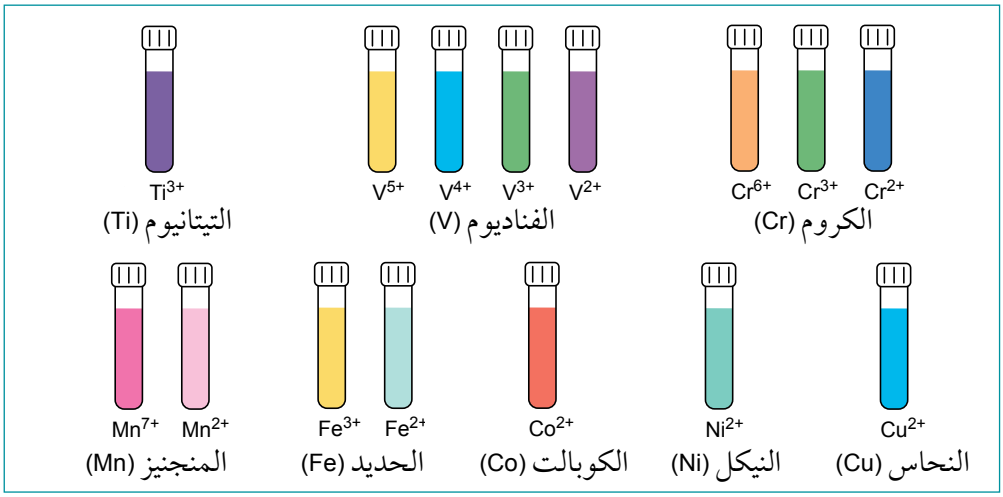
الخصائص الفيزيائية والكيميائية للعناصر الانتقالية

تمتلك العناصر الانتقالية عادة الخصائص الفيزيائية النموذجية لمعظم الفلزات، وهي:

- درجات انصهار مرتفعة.
- كثافة عالية.
- صلدة وقاسية، ولذا تكون مفيدة للاستخدام كمواد للبناء والإنشاءات.
- موصلة جيدة للكهرباء والحرارة.

وفي هذه الوحدة، سوف نتعرّف على الخصائص الكيميائية التي تنفرد بها الفلزات الانتقالية وهي:

- تمتلك حالات تأكسد متعددة.
- تسلك كعوامل حفّازة.
- تكوّن أيونات معقدة.
- تكوّن أيونات ملونة (الشكل ٥-٣).

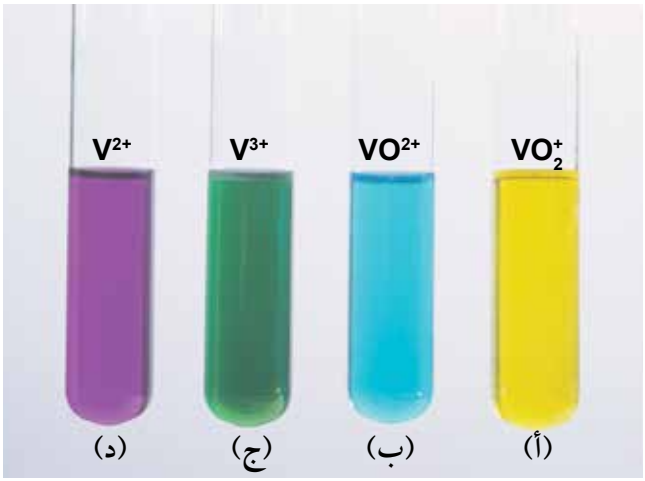


الشكل ٥-٣ ألوان المحاليل المائية لأيونات بعض الفلزات الانتقالية.

حالات تأكسد متعددة

تُعدّ العناصر الانتقالية جميعها فلزات، وكما هو الحال مع الفلزات جميعها، تميل ذراتها إلى فقدان إلكترونات لتكوّن أيونات ذات شحنة موجبة. كما يمكن لكل فلز انتقالي أن يكوّن أكثر من أيون موجب واحد، فعلى سبيل المثال، الأيونان الشائعان للنحاس هما Cu^{+} و Cu^{2+}. لهذا يمكن القول إن الفلزات الانتقالية تمتلك حالات تأكسد متعددة، وتكون الأيونات الناتجة في الغالب ذات ألوان مختلفة كما في الصورة (٥-٢) التي توضح أيونات الفناديوم الموجودة في حالات التأكسد المختلفة لفلز الفناديوم.

ويوضح الجدول (٥-٢) حالات التأكسد الأكثر شيوعًا للعناصر الانتقالية الموجودة في الدورة الرابعة.



الصورة ٥-٢ ألوان محاليل أيونات الفناديوم في حالات تأكسد فلز الفناديوم المختلفة.

العنصر	حالات التأكسد الأكثر شيوعًا
التيتانيوم (Ti)	+4 ،+3
الفناديوم (V)	+5 ،+4 ،+3 ،+2
الكروم (Cr)	+6 ،+3
المنجنيز (Mn)	+7 ،+6 ،+4 ،+2
الحديد (Fe)	+3 ،+2
الكوبالت (Co)	+3 ،+2
النيكل (Ni)	+2
النحاس (Cu)	+2 ،+1

الجدول ٥-٢ حالات التأكسد الشائعة لبعض العناصر الانتقالية.

> **مهمّ**
>
> عندما تكوّن العناصر الانتقالية أيونات، تفقد ذراتها الإلكترونات من الفلك الذري 4s أولًا، ثم يليها فقدان لإلكترونات من الأفلاك الذرية 3d.

إن التقارب في طاقات الأفلاك الذرية 3d و 4s هو الذي يؤدي إلى وجود حالات تأكسد متعددة.

لاحظ الأفلاك الذرية 3d المشغولة جزئيًا في الأمثلة الآتية:

$V = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^3 \longrightarrow V^{3+} = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^2$

$Fe = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^6 \longrightarrow Fe^{3+} = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5$

$Cu = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^{10} \longrightarrow Cu^{2+} = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^9$

إن حالة التأكسد الأكثر شيوعًا هي 2+، وهي تتكوّن عادة عندما تفقد ذرة عنصر انتقالي ما إلكترونَيها الموجودَين في الفلك الذري 4s.

في حين أن أعلى حالة تأكسد للعناصر الانتقالية الموجودة في بداية الدورة الرابعة من الفناديوم إلى المنجنيز تنتج من فقدان إلكترونات الفلكَين الذريَّين 4s و 3d جميعها الموجودة في الذرات؛ فعلى سبيل المثال، أعلى حالة تأكسد للفناديوم هي 5+، والتي تنتج من فقدان الإلكترونَين الموجودَين في الفلك الذري 4s والإلكترونات الثلاثة الموجودة في الفلك الذري 3d.

وعند نهاية الدورة، من عنصر الحديد فصاعدًا، تصبح حالة التأكسد 2+ هي الأكثر شيوعًا، حيث تزداد صعوبة إزالة الإلكترونات من الأفلاك الذرية 3d مع ازدياد الشحنة النووية من اليسار إلى اليمين عبر الدورة.

وتوجد أعلى حالة تأكسد للعناصر الانتقالية في الأيونات المعقدة أو في المركبات التي تتكوّن مع الأكسجين أو الفلور لأن هذين العنصرين يمتلكان السالبية الكهربائية الأعلى وحجمهما الذري صغير. ومن الأمثلة الشائعة على ذلك أيون الكرومات (VI) CrO_4^{2-}، وأيون المنجنات (VII) MnO_4^-. وفلوريد الفناديوم (V) VF_5.

لاحظ أنه يجب تضمين عدد التأكسد في أسماء المركبات التي تحتوي على عناصر انتقالية، لوجود حالات تأكسد متعددة لها (تفاعلات الأكسدة – الاختزال في الصف الحادي عشر).

سؤال

(١) أ. اكتب التوزيع الإلكتروني لكل من الذرات والأيونات الآتية:

١. Ti
٢. Cr
٣. Co
٤. Fe^{3+}
٥. Ni^{2+}
٦. Cu^{+}

ب. لا يعد السكانديوم (الذي يكوّن أيونًا واحدًا فقط، وهو Sc^{3+})، والخارصين (الذي يكوّن أيونًا واحدًا فقط، وهو Zn^{2+}) عنصرَين انتقاليَّين. اشرح ذلك.

ج. اشرح السبب الذي يجعل أعلى حالة تأكسد للمنجنيز (Mn) في مركباته تساوي 7+.

د. اذكر عدد التأكسد للفناديوم (V) في كل أنبوبة اختبار من أ إلى د الموضحة في الصورة (٥-٢).

هـ. يقع فلز الزيركونيوم (Zr) في الصف الثاني من العناصر الانتقالية، وتحت فلز التيتانيوم في الجدول الدوري. ويمتلك التوزيع الإلكتروني: $[Kr]\ 5s^2\ 4d^2$.

١. تنبّأ بأعلى حالة تأكسد مستقرة للزيركونيوم، واشرح إجابتك.

٢. اكتب الصيغة الكيميائية لأكسيد الزيركونيوم، عندما يكون في أعلى حالات تأكسده.

الفلزات الانتقالية كعوامل حفّازة

كثيرًا ما تستخدم العناصر الانتقالية كعوامل حفازة في تفاعلات كيميائية مختلفة، وقد سبق أن درست بعض الأمثلة، ومنها:

- الحديد في عملية هابر لتصنيع الأمونيا.
- أكسيد الفناديوم (V) في عملية التلامس لتصنيع حمض الكبريتيك.
- البلاتين أو النيكل في عملية هدرجة الألكينات لإنتاج ألكانات.
- البلاتين، والبالاديوم، والروديوم في المحوّلات المحفّزة.

وتسلك العناصر الانتقالية كعوامل حفّازة بسبب امتلاكها لحالات تأكسد متعددة. وكمثال على ذلك التفاعل بين أيونات فوق الكبريتات ($S_2O_8^{2-}$) وأيونات اليوديد (I^-)، الذي يتم وفق المعادلة الكلية الآتية:

$$S_2O_8^{2-}(aq) + 2I^-(aq) \longrightarrow 2SO_4^{2-}(aq) + I_2(aq)$$

وعلى الرغم من أن أيونات فوق الكبريتات تُعدّ عوامل مؤكسِدة قوية، وأيونات اليوديد تُعدّ عوامل مختزِلة قوية، إلا أن التفاعل بطيء جدًا وتؤدي إضافة أيونات الحديد (II) أو أيونات الحديد (III) إلى تحفيز التفاعل وزيادة معدل سرعته، حيث إن كلًا من أيونات الحديد (II) وأيونات الحديد (III) تُعدّ مستقرة؛ ويحدث التفاعل على مرحلتَين:

المرحلة الأولى:

$$S_2O_8^{2-}(aq) + 2Fe^{2+}(aq) \longrightarrow 2SO_4^{2-}(aq) + 2Fe^{3+}(aq)$$

المرحلة الثانية:

$$2I^-(aq) + 2Fe^{3+}(aq) \longrightarrow I_2(aq) + 2Fe^{2+}(aq)$$

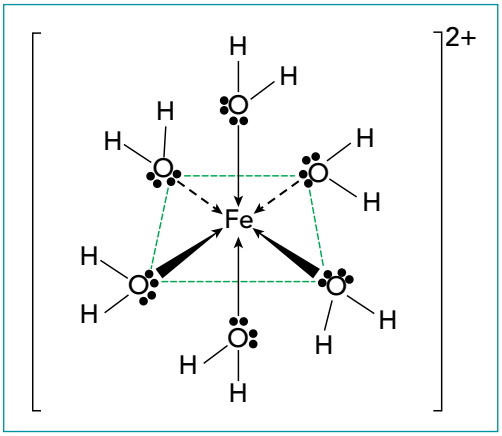
حيث تتم إعادة إنتاج أيونات Fe^{2+} في نهاية التفاعل، وبالتالي يمكنها أن تحفّز المزيد من التفاعلات.

سؤال

(٢) مستخدمًا المعادلات الرمزية، وضح كيف يحدث التفاعل إذا تم استخدام أيونات Fe^{3+} لتحفيز التفاعل بين أيونات فوق الكبريتات وأيونات اليوديد.

٥-٢ الليجندات وتكوين المعقّدات

في الموضوع السابق حول الفلزات الانتقالية المستخدمة كعوامل حفّازة، تعلّمت عن أكسدة أيونات Fe^{2+}. فعندما تكون هذه الأيونات في المحلول، يكون الأيون Fe^{2+} محاطًا بستة جزيئات ماء، فيرتبط كل جزيء ماء بالأيون المركزي Fe^{2+} عن طريق تكوين رابطة تساهمية تناسقية من ذرة الأكسجين نحو أحد الأفلاك الذرية الشاغرة الموجودة على الأيون Fe^{2+} (انظر الشكل ٥-٤). تسمى جزيئات الماء هذه **ليجندات Ligands**، ويسمى الأيون الناتج **أيون معقد Complex ion**، وتُكتب صيغة هذا المعقد على شكل $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$. ويكون الشكل الهندسي للمعقد الذي يمتلك ستة ليجندات ثماني الأوجه، حيث يمكن لكل ليجند أن يمنح زوجًا من الإلكترونات إلى أيون الفلز الانتقالي المركزي، ويكون **عدد التناسق Co-ordination number** للمعقد يساوي عدد الروابط التناسقية بين الليجندات وأيون الفلز المركزي.



الشكل ٥-٤ الأيون المعقد $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$.

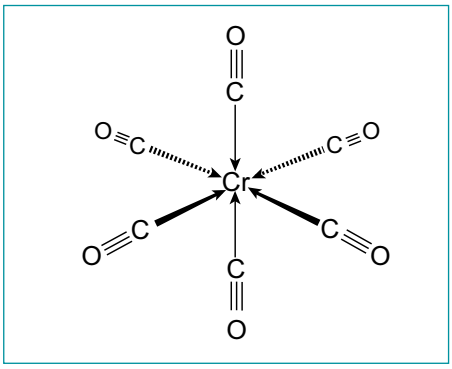
مصطلحات علمية

الليجند Ligand: جزيء أو أيون يحتوي على زوج منفرد (غير مرتبط) واحد أو أكثر من الإلكترونات، والتي تكوّن روابط تساهمية تناسقية مع ذرة أو أيون عنصر انتقالي مركزي.

المعقد Complex: جزيء أو أيون ترتبط فيه الليجندات بالذرة المركزية أو الأيون المركزي لفلز انتقالي بوساطة روابط تساهمية تناسقية.

عدد التناسق Co-ordination number: عدد الروابط التناسقية التي تكوّنها الليجندات مع ذرة أو أيون عنصر انتقالي في معقد ما.

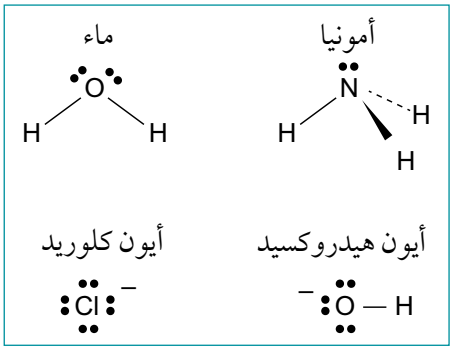
واستنادًا إلى شحنة الأيون المركزي والشحنة الموجودة على الليجند قد يكون المركب المعقد متعادلًا أو مشحونًا بشحنة موجبة أو سالبة، وعندما يكون المركب المعقد مشحونًا يسمى أيونًا معقدًا. وقد يكون المعقد جزيئًا متعادلًا مثل سداسي كربونيل الكروم $Cr(CO)_6$ الذي يتألف من ذرة كروم مرتبطة بستة جزيئات من أحادي أكسيد الكربون (الشكل ٥-٥).



الشكل ٥-٥ جزيء سداسي كربونيل الكروم $Cr(CO)_6$.

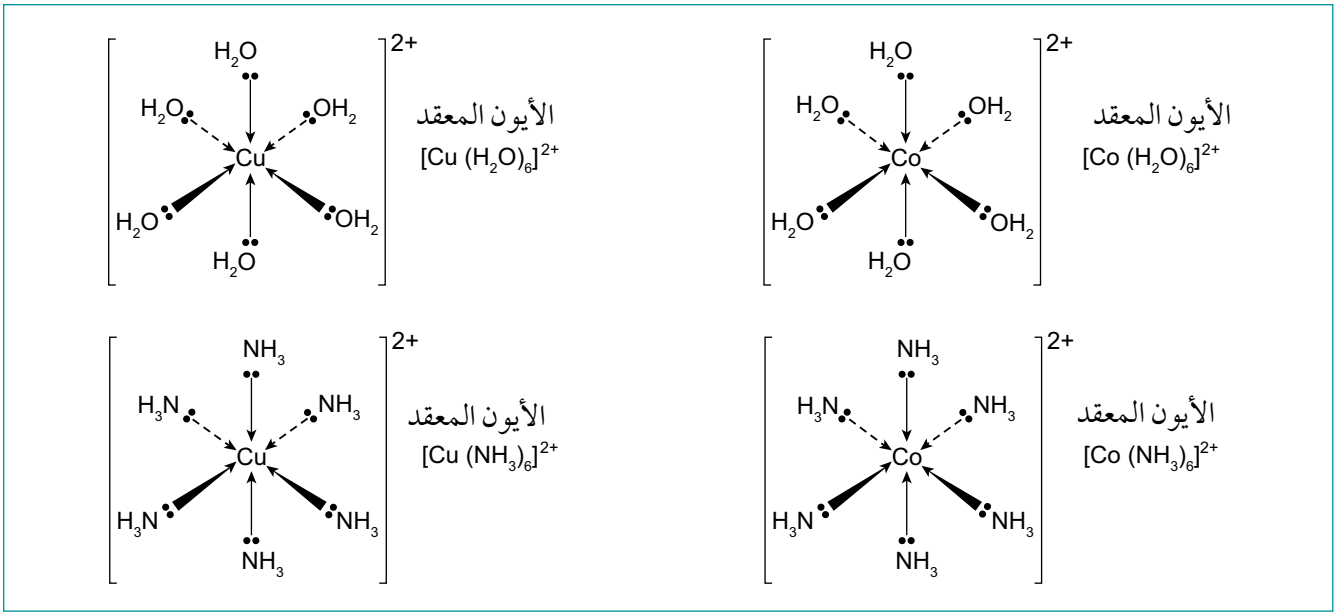
ليجندات أحادية المخلب

ليجندات أحادية المخلب Monodentate ligands هي ليجندات تكوّن رابطة تساهمية تناسقية واحدة مع فلز أو أيون فلز انتقالي مركزي موجود في معقد. ومن الليجندات أحادية المخلب الشائعة: جزيئات الماء والأمونيا، وأيونات الكلوريد والهيدروكسيد. هذه الليجندات جميعها تمتلك زوجًا واحدًا على الأقل من الإلكترونات المنفردة (غير المرتبطة) لتكوين رابطة تساهمية تناسقية أحادية مع أيون فلز انتقالي مركزي. يوضح الشكل (٥-٦) أمثلة على ليجندات أحادية المخلب مع أزواج الإلكترونات المنفردة الخاصة بها.



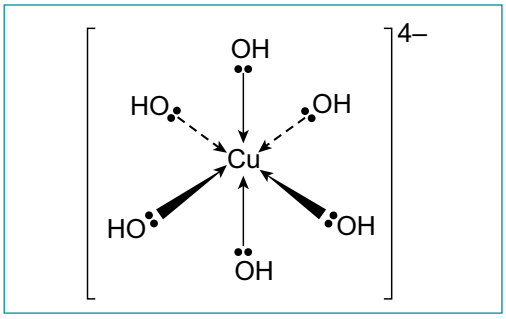
الشكل ٥-٦ أمثلة لليجندات أحادية المخلب.

ويوضح الشكل (٥-٧) المعقدات المتكوّنة بين الليجندات أحادية المخلب، (جزيئات الأمونيا والماء)، مع أيونات الكوبالت (II) وأيونات النحاس (II). فجزيئات الأمونيا والماء هي جزيئات صغيرة نسبيًا، ما يعني توافر مساحة كافية لستة جزيئات لتكوين روابط تساهمية تناسقية مع أيون الفلز الانتقالي المركزي. ويمتلك كل من هذه المعقدات عدد تناسق يساوي 6 وشكلًا هندسيًا ثماني الأوجه، مع زوايا روابط تساوي 90°.



الشكل ٥-٧ أيونات معقدة للكوبالت والنحاس مع جزيئات الأمونيا والماء.

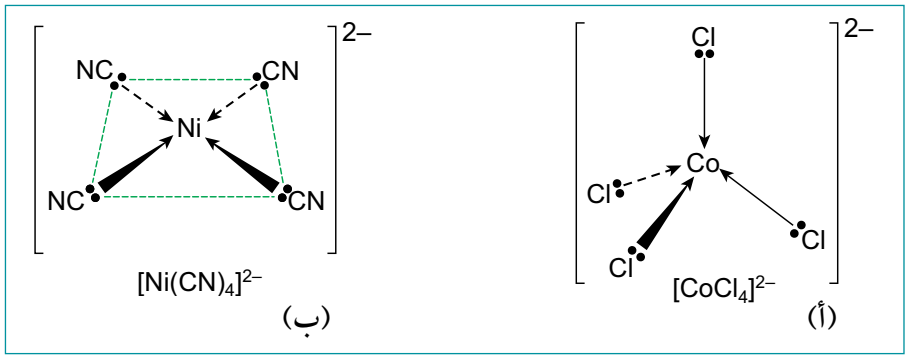
وتكوّن أيونات الهيدروكسيد معقدات مشابهة مع أيونات النحاس (II) والكوبالت (II) وتمتلك كذلك عدد تناسق يساوي 6، وشكلًا هندسيًا ثماني الأوجه كما في الشكل (٥–٨)، وبما أن كل أيون هيدروكسيد يحمل شحنة سالبة واحدة 1–، ويحمل أيون الفلز الانتقالي المركزي شحنة موجبة مقدارها 2+، فإن الشحنة الكلية التي يحملها المعقد يكون مقدارها 4 –.



الشكل ٥–٨ أيون معقد للنحاس مع ليجندات OH^-.

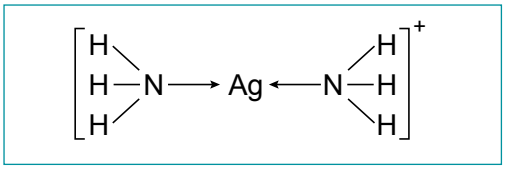
تمتلك أيونات الكلوريد حجمًا أكبر نسبيًا من حجم جزيئات الماء والأمونيا، لهذا تتوافر مساحة لأربعة ليجندات كلوريد فقط لتكوين روابط تساهمية تناسقية مع أيون الفلز الانتقالي المركزي. يوضح الشكل (٥–٩ أ) المعقد $[CoCl_4]^{2-}$، الذي يمتلك عدد تناسق يساوي 4، وشكلًا هندسيًا رباعي الأوجه، مع زوايا روابط تساوي جميعها 109.5°. وبما أن كل أيون كلوريد يحمل شحنة سالبة واحدة 1–، ويحمل أيون الفلز الانتقالي المركزي شحنة موجبة مقدارها 2+، فإن الشحنة الكلية التي يحملها المعقد تكون قيمتها 2–. كما توجد بعض المعقدات التي لا تحمل أي شحنة مثل $Cu(OH)_2(H_2O)_4$.

ويوضح الشكل (٥–٩ ب) المعقد $[Ni(CN)_4]^{2-}$ الذي يتكوّن بين أيونات السيانيد (CN^-) والأيون Ni^{2+}. يمتلك هذا المعقد عدد تناسق يساوي 4 أيضًا، ولكن شكله الهندسي مربع مسطح، مع زوايا روابط تساوي 90°.



الشكل ٥–٩ أيونان معقدان للنيكل والكوبالت مع أيونات CN^- و Cl^-، وهما من الليجندات أحادية المخلب.

يوجد عدد قليل من أيونات الفلزات الانتقالية (مثل النحاس (I)، والفضة (I)، والذهب (I)) التي تكوّن معقدات خطية مع الليجندات. ويكون عدد التناسق في هذه المعقدات يساوي 2. وتمتلك شكلًا هندسيًا خطيًا مع زوايا روابط تساوي 180° (الشكل ٥–١٠).

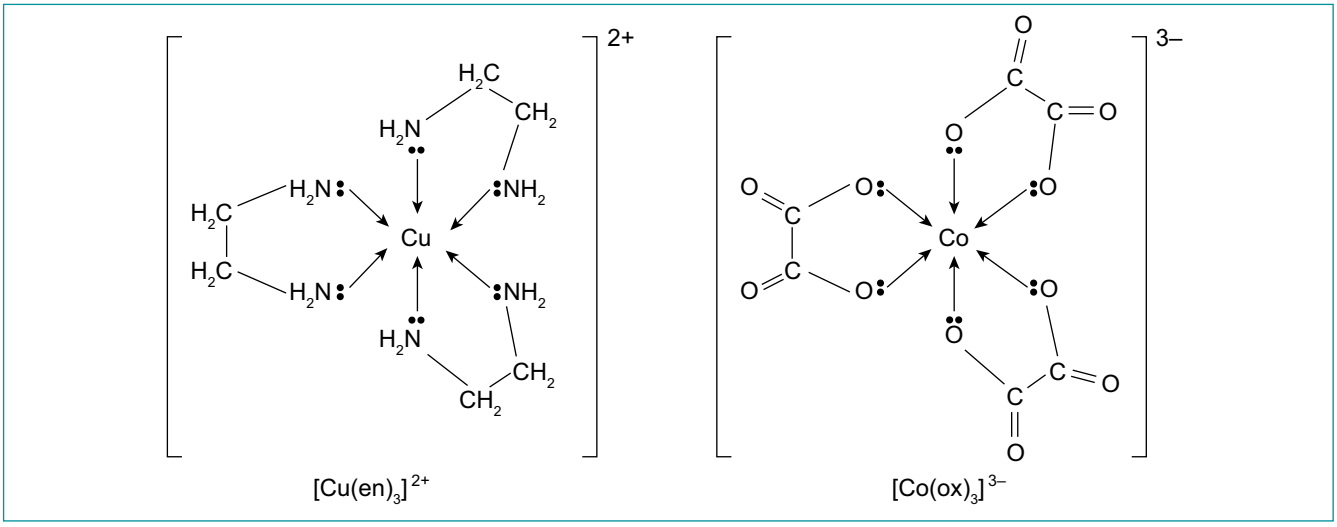


الشكل ٥–١٠ الأيون المعقد ثنائي أمين الفضة (I).

ليجندات ثنائية المخلب

يمكن لبعض الليجندات أن تكوّن رابطتَين تناسقيتَين مع الفلز أو أيون الفلز الانتقالي المركزي (بوساطة طرفَين من الليجند). وهذه الليجندات تسمى **ليجندات ثنائية المخلب Bidentate ligands**.

ومن الليجندات ثنائية المخلب الشائعة أيون الأكسالات $C_2O_4^{2-}$ ويُمثل بالرمز "ox" و 2،1 – ثنائي أمينو إيثان ويمتلك الصيغة $NH_2CH_2CH_2NH_2$ ويُمثل بالرمز (en) كما هو موضح في الشكل (٥–١١).

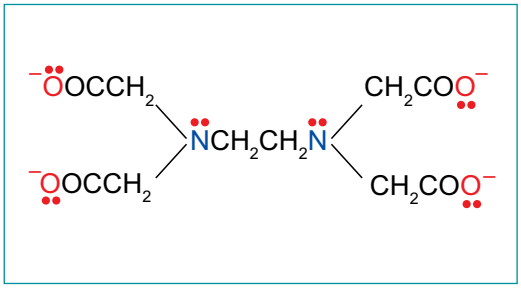


الشكل ٥–١١ الأيونان المعقّدان أعلاه يحتويان على ليجندات ثنائية المخلب: "ox" و "en".

ليجند متعدد المخالب

يمكن أن يسلك الأيون $EDTA^{4-}$ كليجند، ويأتي الرمز EDTA من الاسم القديم حمض ثنائي أمين إيثيلين رباعي الأسيتات ethylenediaminetetraacetic acid. ويمتلك الأيون الواحد من $EDTA^{4-}$ ستة أزواج من الإلكترونات المنفردة (غير المرتبطة) والتي يمكنها تكوين ستة روابط تساهمية تناسقية مع أيون فلز انتقالي مركزي. ويكون الشكل الهندسي للمعقد المتكوّن ثماني الأوجه.

ويطوّق الأيون $EDTA^{4-}$ أيون الفلز المركزي بشكل كامل، ويُستخدم هذا الأيون على نطاق واسع في الطب والصناعة لتأمين استقرار أيونات الفلزات، إذ يُعدّ الأيون $EDTA^{4-}$ **ليجند متعدد المخالب Polydentate ligand**. ويوضح الشكل (٥–١٢) أزواج الإلكترونات المنفردة (غير المرتبطة) الموجودة على الأيون $EDTA^{4-}$.



الشكل ٥–١٢ الأيون $EDTA^{4-}$ هو ليجند متعدد المخالب.

مصطلحات علمية

ليجند أحادي المخلب Monodentate ligand: ليجند يكوّن رابطة تناسقية واحدة مع فلز أو أيون فلز انتقالي مركزي موجود في معقد.

ليجند ثنائي المخلب Bidentate ligand: ليجند يكوّن رابطتَين تناسقيتَين مع فلز أو أيون فلز انتقالي مركزي موجود في معقد.

ليجند متعدد المخالب Polydentate ligand: جزيء منفرد أو أيون منفرد يمكنه تكوين أكثر من رابطتَين تساهميتَين تناسقيتَين مع فلز أو أيون فلز مركزي في معقد.

يوضح الجدول (٥-٣) بعض الليجندات الشائعة. لاحظ أن الشحنة التي يحملها المعقد هي مجموع الشحنات التي يحملها أيون الفلز المركزي والشحنات والتي يحملها كل ليجند موجود في المعقد.

اسم الليجند	الصيغة الكيميائية لليجند	مثال	عدد التناسق	الشكل الهندسي للأيون المعقد
الماء	H_2O	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	6	ثماني الأوجه
الأمونيا	NH_3	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	6	ثماني الأوجه
أيون الكلوريد	Cl^-	$[CoCl_4]^{2-}$	4	رباعي الأوجه
أيون السيانيد	CN^-	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	4	مربع مسطح
أيون الهيدروكسيد	OH^-	$[Cr(OH)_6]^{3-}$	6	ثماني الأوجه
أيون الثيوسيانات	SCN^-	$[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$	6	ثماني الأوجه
أيون الأكسالات (الذي يُمثل بالرمز "ox" في صيغ المعقدات)	$^-OOC–COO^-$	$[Co(ox)_3]^{3-}$	6	ثماني الأوجه
2،1 – ثنائي أمينو إيثان (الذي يُمثل بالرمز "en" في صيغ المعقدات)	$NH_2CH_2CH_2NH_2$	$[Co(en)_3]^{3+}$	6	ثماني الأوجه
أيون ثنائي أمين إيثيلين رباعي الأسيتات (EDTA)	$(CH_2N(CH_2COO)_2)_2^{-4}$	$[Fe(EDTA)]^-$	6	ثماني الأوجه

الجدول ٥-٣ بعض الليجندات الشائعة.

الأسئلة

(٣) **أ.** اذكر عدد التأكسد للفلز الانتقالي المركزي الموجود في كل من:

١. $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ٢. $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ٣. $[Cr(OH)_6]^{3-}$ ٤. $[Co(en)_3]^{3+}$ ٥. $Cu(OH)_2(H_2O)_4$

ب. اذكر عدد التناسق للمعقدات من ١ إلى ٥.

ج. اكتب الصيغة الكيميائية للأيون المعقد المتكوّن بين Ni^{2+} و$EDTA^{4-}$.

د. أي الليجندات المدرجة في الجدول (٥-٣) تُعدّ ليجندات ثنائية المخلب.

(٤) تنبأ بالصيغ الكيميائية للأيونات المعقدة وشحنتها وأشكالها الهندسية في الجدول أدناه.

أيون الفلز المركزي	الليجند	عدد التناسق	صيغة أيون المعقد وشحنته	الشكل الهندسي لأيون المعقد
Fe^{3+}	Cl^-	4		
Cu^{2+}	OH^-	6		
Al^{3+}	H_2O	6		
Cu^{2+}	$NH_2CH_2CH_2NH_2$ (en)	6		

٥-٣ تفاعلات استبدال الليجندات

يمكن استبدال الليجندات الموجودة في معقد ما، كليًا أو جزئيًا بليجندات أخرى. ويُعدّ هذا نوعًا من تفاعلات الاستبدال (الإحلال)، وهو يحدث (تلقائيًا) عندما يكون المعقد الجديد المتكوّن أكثر استقرارًا من المعقد الأصلي.

معقدات النحاس

يمكن استخدام معقدات أيونات النحاس (II) لتوضيح تفاعلات استبدال الليجندات، والتي تسمّى أيضًا تفاعلات تبادل الليجندات. حيث يمكن التعبير عن محلول كبريتات النحاس (II) ذي اللون الأزرق بالأيون المعقد $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.

فعند إضافة محلول من هيدروكسيد الصوديوم، نلاحظ تكوّن راسب ذي لون أزرق فاتح، حيث تم استبدال اثنين من ليجندات الماء باثنين من ليجندات الهيدروكسيد وفق المعادلة الآتية:

$$[Cu(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Cu(OH)_2(H_2O)_4(s) + 2H_2O(l)$$

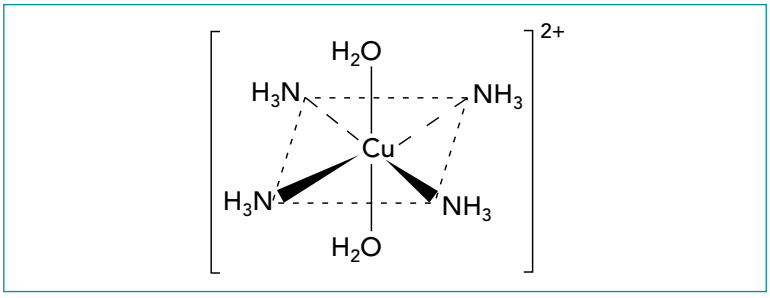
محلول أزرق فاتح — راسب أزرق فاتح

وعند إضافة محلول مركّز من الأمونيا، يذوب الراسب ذو اللون الأزرق الفاتح $Cu(OH)_2(H_2O)_4$، ونحصل على محلول ذي لون أزرق غامق وفق المعادلة الآتية:

$$Cu(OH)_2(H_2O)_4(s) + 4NH_3(aq) \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}(aq) + 2H_2O(l) + 2OH^-(aq)$$

راسب أزرق فاتح — محلول أزرق غامق

ويوضح الشكل (٥-١٣) تركيب أيون المعقد الناتج $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$.



الشكل ٥-١٣ التركيب ثماني الأوجه للأيون المعقد $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$.

كما يمكن استبدال أربعة ليجندات ماء في الأيون المعقد $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ بأربعة ليجندات أمونيا مباشرة عن طريق إضافة فائض من محلول مركز من الامونيا، ويتكون محلول لونه أزرق غامق (الصورة ٥-٣) وفق المعادلة الآتية:

$$[Cu(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 4NH_3(aq) \longrightarrow [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$$

محلول أزرق فاتح — محلول أزرق غامق

ويمكن استبدال ليجندات الماء الموجودة في الأيون المعقد $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ أيضًا بليجندات كلوريد إذا إضفنا إليه حمض الهيدروكلوريك المركز قطرة قطرة، فيتكوّن محلول أصفر اللون للأيون المعقد $[CuCl_4]^{2-}$ الذي يتكوّن وفق المعادلة الآتية:

$$[Cu(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 4Cl^-(aq) \rightleftharpoons [CuCl_4]^{2-}(aq) + 6H_2O(l)$$

محلول أزرق فاتح — محلول أصفر

ويظهر مخلوط المحلولَين الأزرق والأصفر في مخلوط التفاعل لونًا أصفرَ مخضرًا (الصورة ٥-٣).



الصورة ٥-٣ تفاعلات استبدال الليجندات في معقدات النحاس.

معقدات الكوبالت

مركبات الكوبالت (II) المائية $[Co(H_2O)_6]^{2+}$، التي تعطي لمحلول كبريتات الكوبالت (II) المائي لونه الوردي يعبّر عنها بالصيغة $Co^{2+}(aq)$. وعند إضافة محلول من هيدروكسيد الصوديوم، يمكننا ملاحظة تكوّن راسب أزرق اللون من هيدروكسيد الكوبالت (II) وفق المعادلة الآتية:

$$[Co(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Co(OH)_2(H_2O)_4(s) + 2H_2O(l)$$

محلول وردي اللون — راسب أزرق اللون

ويمكن أيضًا استبدال ليجندات الماء الموجودة في الأيون المعقد $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ بليجندات الأمونيا إذا أضفنا محلول الأمونيا المركز قطرة قطرة، وذلك وفق المعادلة الآتية:

$$[Co(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 6NH_3(aq) \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}(aq) + 6H_2O(l)$$

محلول وردي اللون — محلول بني اللون

ويتأكسد أيون معقد الكوبالت (II) البنّي اللون بوساطة الأكسجين الموجود في الهواء ليتغير إلى الأيون المعقد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$، وهو معقد أيون الكوبالت (III) الأحمر اللون.

وعند إضافة حمض الهيدركلوريك المركز قطرة قطرة إلى محلول أيونات الكوبالت (II) يتكوّن محلول أزرق اللون يحتوي على المعقد $[CoCl_4]^{2-}$ ذي الشكل الهندسي رباعي الأوجه، وذلك وفق المعادلة الآتية:

$$[Co(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 4Cl^-(aq) \rightleftharpoons [CoCl_4]^{2-}(aq) + 6H_2O(l)$$

محلول وردي اللون — محلول أزرق اللون

وتكوّن أيونات الكوبالت (II) المائية في العادة معقدات ذات أشكال هندسية رباعية الأوجه مع ليجندات أنيونية أحادية المخلب مثل: Cl^- و SCN^- و OH^-.

الأسئلة

٥ تعطي أيونات $[CoCl_4]^{2-}$ اللون الأزرق لورق كلوريد الكوبالت.

أ. احسب عدد تأكسد الكوبالت الموجود في هذا الأيون المعقد.

ب. تُستخدم ورقة كلوريد الكوبالت ذات اللون الأزرق لاختبار وجود الماء. اشرح ما يحدث مستعينًا بالصورة (٥-٤).

ج. اكتب معادلة كيميائية توضح تفاعل الاستبدال الحاصل.





الصورة ٥-٤ تغير لون ورقة كلوريد الكوبالت (II) اللامائي عند إضافة الماء.

٦ أي من المعادلات الآتية تصف بشكل صحيح تفاعل أيونات النحاس (II) المميّهة مع حمض الهيدروكلوريك المركز؟

أ. $[Cu(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 4Cl^-(aq) \rightleftharpoons [CuCl_4]^{2-}(aq) + 6H_2O(l)$

ب. $[Cu(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 6Cl^-(aq) \rightleftharpoons [CuCl_6]^{4-}(aq) + 6H_2O(l)$

ج. $[Cu(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \rightleftharpoons [CuCl_2]^{2-}(aq) + 6H_2O(l)$

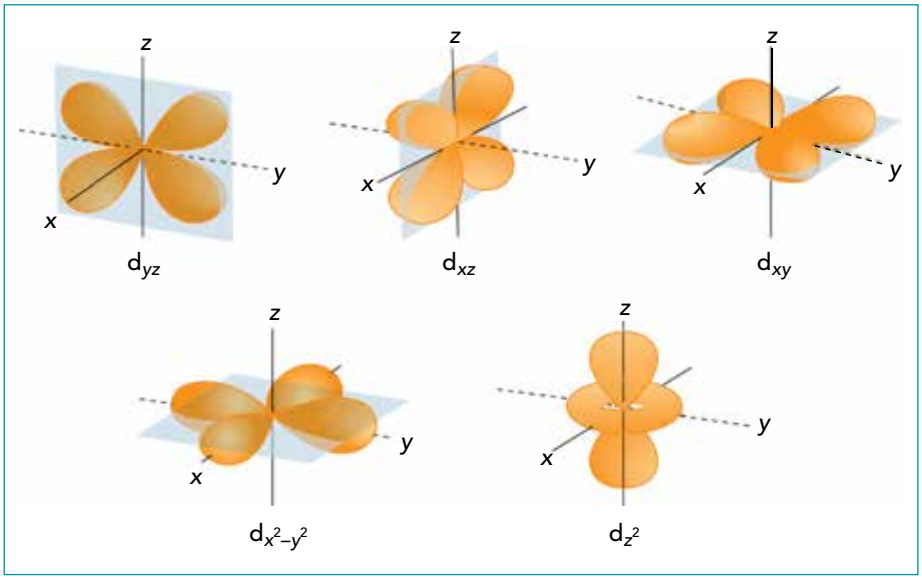
د. $[Cu(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 4Cl^-(aq) \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_2Cl_4]^{2-}(aq) + 4H_2O(l)$

٥-٤ ألوان المعقدات

تمتلك ذرة أو أيون فلز انتقالي غير مرتبط خمسة **أفلاك ذرية متساوية في الطاقة** **Degenerate orbitals** من النوع d (الشكل ٥-١٤) وهذا يعني أن جميعها يقع في مستوى الطاقة نفسه (الشكل ٥-١٥أ).

مصطلحات علمية

أفلاك ذرية متساوية في الطاقة Degenerate orbitals: مجموعة من الأفلاك الذرية الموجودة في مستوى الطاقة الفرعي نفسه وتمتلك كمية الطاقة نفسها.



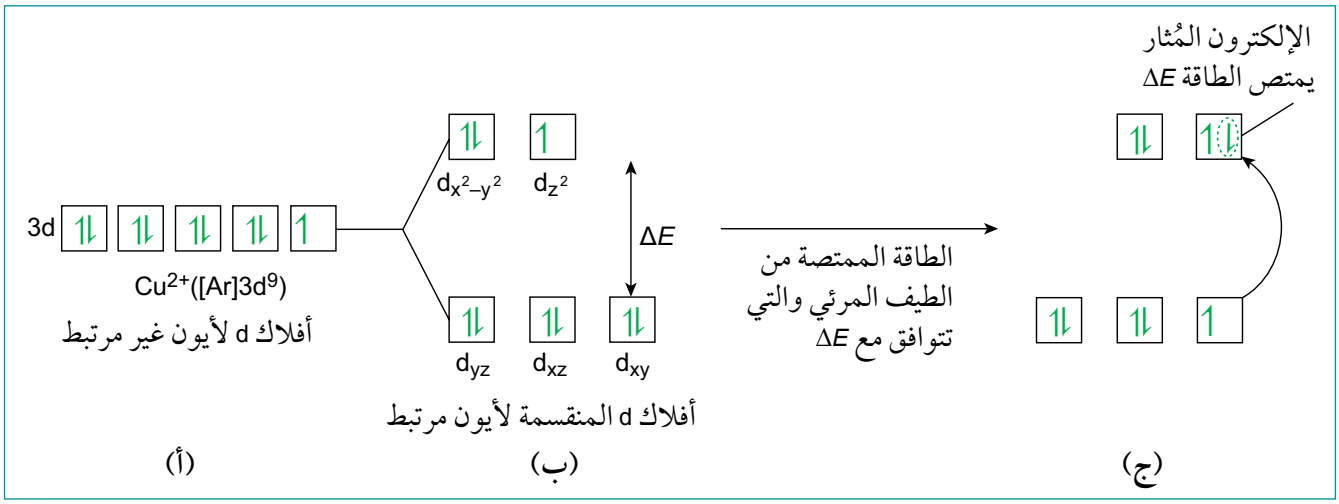
الشكل ٥-١٤ الشكل العام للأفلاك الذرية d الموجودة في ذرة فلز انتقالي.

مصطلحات علمية

أفلاك ذرية غير متساوية في الطاقة

Non-Degenerate orbitals: أفلاك ذرية موجودة في مستوى الطاقة الفرعي نفسه، وانقسمت ضمن هذا المستوى الفرعي إلى مستويين يمتلكان كميات من الطاقة مختلفة قليلًا فيما بينها.

وعندما يكوّن أيون الفلز روابط تساهمية تناسقية مع الليجندات تصبح بعض أفلاك d أكثر طاقة من الأفلاك الأخرى. وتختلف الطريقة التي تنقسم فيها الأفلاك وفق نوع الليجند الذي يرتبط بأيون الفلز المركزي. وتوصف بأنها **أفلاك ذرية غير متساوية في الطاقة** **Non-Degenerate orbitals** وذلك لأنها توجد في مستويَي طاقة مختلفَين قليلًا أحدهما عن الآخر (الشكل ٥-١٥ب).



الشكل ٥-١٥ عملية انقسام الأفلاك الذرية 3d في الأيون المعقد $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ ذي الشكل الهندسي ثماني الأوجه.

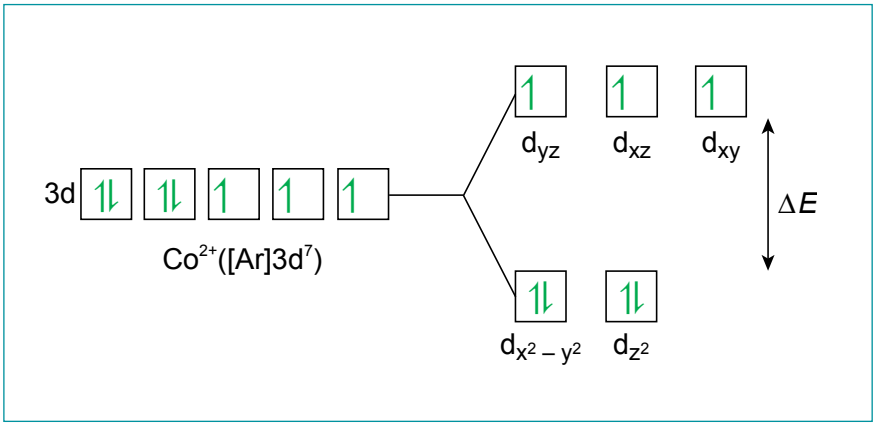
فمثلًا في معقد يمتلك ستة ليجندات، تكون الليجندات مرتبة في شكل هندسي ثماني الأوجه حول أيون الفلز المركزي، وتتنافر أزواج الإلكترونات المنفردة (غير المرتبطة) الممنوحة من الليجندات إلى أيون الفلز الانتقالي مع الإلكترونات الموجودة في الفلكَين الذريَّين $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} أكثر من تلك الموجودة في أفلاك d الثلاثة الأخرى. ويحدث هذا الأمر لأن الفلكَين d يصطفان بشكل منتظم مع الروابط التساهمية التناسقية في المعقد ثماني الأوجه. وبما أن الإلكترونات الموجودة في الفلكَين الذريَّين $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} تكون أقرب إلى الإلكترونات المكوّنة للروابط في الترتيب ثماني الأوجه، يزداد التنافر بين الإلكترونات، لهذا تنقسم أفلاك d ويكون هذان الفلكان في مستوى طاقة أعلى قليلًا من الأفلاك d_{yz}، و d_{xz}، و d_{xy}.

ويوضح الشكل (٥-١٥) كيف تتوزع الإلكترونات التسعة بين الأفلاك 3d غير المتساوية في الطاقة والمتكوّنة في معقد مع ليجندات في أيون Cu^{2+}. وقد تم التعبير عن الفرق في الطاقة بين الأفلاك 3d غير المتساوية في الطاقة بالرمز ΔE.

وتتطابق قيمة ΔE مع جزء من الطيف المرئي للضوء. لذا، عندما يسقط ضوء على المحلول الذي يحتوي على الأيون المعقد $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$، تمتص إلكترونات مستوى الطاقة الأدنى لون الضوء المرئي الذي يمتلك كمية الطاقة هذه، وتستخدمها للانتقال (القفز) إلى مستوى الطاقة الأعلى (الشكل ٥-١٥ج). وفي معقدات النحاس المائية، فإن بقية الطيف المرئي التي تمر عبر المحلول تجعله يظهر باللون الأزرق الفاتح.

ويتأثر الفرق الدقيق في الطاقة (ΔE) بين أفلاك d غير المتساوية في الطاقة الموجودة في أيون فلز انتقالي بعوامل كثيرة، منها نوع الليجندات التي تحيط بأيون الفلز الانتقالي. فكما رأيت سابقًا، يكون المحلول الذي يحتوي على الأيون المعقد $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ ذا لون أزرق فاتح، في حين يكون المحلول الذي يحتوي على الأيون المعقد $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ ذا لون أزرق غامق جدًا. وينشأ التغير في اللون بسبب وجود ليجندات الأمونيا التي تؤدي إلى انقسام أفلاك d لتكوين مجموعتين من الأفلاك غير المتساوية في الطاقة. وهذا يعني أن مقدار (ΔE) يتغير، فتمتص الإلكترونات لونًا مختلفًا من الضوء المرئي وتقفز إلى مستوى الطاقة الأعلى، الأمر الذي يؤدّي إلى رؤية لون مختلف.

وفي المعقدات رباعية الأوجه، مثل $[CoCl_4]^{2-}$، يكون انقسام أفلاك d مختلفًا (الشكل ٥-١٦). إذ إن أزواج إلكترونات الروابط من الليجندات الأربعة تصطف بشكل منتظم مع الأفلاك d_{yz}، و d_{xz}، و d_{xy} لأيون الفلز الانتقالي. وعلى العكس من الترتيب ثماني الأوجه، يقع الفلكان $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} في المعقد رباعي الأوجه بين الروابط فلز- ليجند؛ فيكون هنالك تنافر أقل بين إلكترونات الفلكَين $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} والأزواج المنفردة لإلكترونات الروابط الممنوحة من قبل الليجندات. لهذا، عندما تنقسم الأفلاك d في هذه الحالة، يكون الفلك $d_{x^2-y^2}$ أو d_{z^2} في مستوى طاقة أقل وأكثر استقرارًا من الأفلاك الذرية d_{yz}، و d_{xz}، و d_{xy}.



الشكل ٥-١٦ انقسام الأفلاك 3d في الأيون المعقد $[CoCl_4]^{2-}$ رباعي الأوجه.

لقد رأيت في الشكل (٥-٣) بعض الألوان المدهشة لمعقدات تحتوي على أيونات فلزات انتقالية، ولكن كيف تنشأ هذه الألوان؟

يتكوّن اللون الأبيض من الألوان الأساسية الثلاثة (الأحمر والأخضر والأزرق)، فعندما يظهر محلول ما يحتوي على أيون فلز انتقالي ملوّن، فهذا يعني أنه قد امتص جزءًا من الطيف المرئي الذي يتوافق مع قيمة الطاقة (ΔE). واللون الذي نشاهده يسمّى اللون المرئي، وهو يتكوّن من ضوء له ترددات لم يتم امتصاصها؛ فإذا لم يتم امتصاص أكثر من لون فإنها تندمج لتكوّن لونًا ثانويًا على النحو الآتي:

- أزرق + أخضر = أزرق سماوي
- أحمر + أخضر = أصفر
- أزرق + أحمر = أرجواني

يوضح الجدول (٥-٤) أدناه الألون الممتصة والألون المرئية لبعض العناصر الانتقالية

محلول الأيون المعقد	اللون المرئي	الألوان التي تمّ امتصاصها
$[Cu(H_2O)_6(aq)]^{2+}$	أزرق سماوي	أحمر
$[CuCl_4(aq)]^{2-}$	أصفر	أزرق
$[Ni(H_2O)_6(aq)]^{2+}$	أخضر	أزرق وأحمر
$[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$	أحمر	أزرق وأخضر
$[Cu(en)(H_2O)_2]^{2+}$	أرجواني	أخضر

الجدول ٥-٤.

أسئلة

(٧) **أ.** ما المقصود بالأفلاك الذرية المتساوية في الطاقة؟

ب. لماذا يكون المعقد ثماني الأوجه لعنصر انتقالي ملونًا؟ اشرح إجابتك.

ج. ارسم مخططًا يوضح انقسام أفلاك 3d الذرية الموجودة في الأيون المعقد $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. يجب توضيح الإلكترونات في التوزيع الإلكتروني الذي يعطي أقل طاقة ممكنة.

(٨) **أ.** محلول يحتوي على أيونات Sc^{3+} وهو عديم اللون. اقترح سببًا لذلك.

ب. محلول يحتوي على أيونات Zn^{2+} وهو عديم اللون. اقترح سببًا لذلك.

ملخّص

يكوّن كل عنصر من العناصر الانتقالية أيونًا واحدًا على الأقل يحتوي على فلك ذري d مشغول جزئيًا. وتعد العناصر الانتقالية عناصر فلزية تمتلك خصائص فيزيائية وكيميائية متشابهة.
عندما يتأكسد عنصر انتقالي من الدورة الرابعة، يفقد إلكترونات من الفلك 4s أولًا، ثم يفقدها من الأفلاك 3d لتكوين أيونات ذات شحنة موجبة.
تمتلك العناصر الانتقالية حالات تأكسد متعددة.
تسلك العناصر الانتقالية كعوامل حفّازة عن طريق المشاركة في تفاعل ما، ومن ثم إعادة تكوينها في نهاية التفاعل.
الليجند عبارة عن جزيء أو أيون يحتوي على زوج واحد أو أكثر من الإلكترونات المنفردة (غير المرتبطة) التي تكون متوافرةً لمنحها إلى ذرة أو أيون فلز انتقالي.
تكوّن العناصر الانتقالية معقدات عن طريق الارتباط بليجندات، وترتبط الليجندات بذرات أو أيونات الفلزات الانتقالية بوساطة رابطة تساهمية تناسقية واحدة أو أكثر.
يمكن استبدال الليجندات في معقد ما بليجندات أخرى، ما يؤدي إلى تغير في لون المعقد.
غالبًا ما تكون مركبات الفلزات الانتقالية ملوّنة بسبب انقسام أفلاك d الذي تسببه الليجندات.
تختلف عملية الانقسام في المعقدات رباعية الأوجه عما هي عليه في المعقدات ثمانية الأوجه، حيث تقوم الليجندات المختلفة بتقسيم الأفلاك d إلى مستويات وكميات طاقة مختلفة، فينتج من ذلك معقدات ذات ألوان مختلفة.

أسئلة نهاية الوحدة

١ عرف المصطلحات الآتية:

أ. العنصر الانتقالي

ب. الليجند

ج. الأيون المعقد

٢ اكتب التوزيع الإلكتروني لكل ممّا يأتي:

أ. ذرة Fe

ب. أيون Co^{2+}

ج. أيون Ti^{3+}

٣ **أ.** أعطِ صيغتَين كيميائيتَين لمركّبَين من مركبات الحديد، حيث يمتلك الحديد في كل منهما حالة تأكسد مختلفة. ثم أعطِ حالة تأكسد الحديد في كل مركب.

ب. تكون معقدات مركبات الحديد ملوّنة. اشرح ذلك.

٤ اكتب المعادلات الأيونية الموزونة، واصفًا الملاحظات على التفاعلات التي تحدث عند:

أ. إضافة محلول من هيدروكسيد الصوديوم إلى محلول يحتوي على الأيون المعقد $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.

ب. إضافة فائض من محلول مركز من الأمونيا إلى محلول يحتوي على الأيون المعقد $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.

٥ يكوّن النحاس معقدات مع أيونات الكلوريد، ومع الأمونيا.

أ. تمّت إضافة عدة قطرات من حمض الهيدروكلوريك إلى محلول كبريتات النحاس (II) المائي الأزرق.

١. أكمل معادلة هذا التفاعل.

$$[Cu(H_2O)_6]^{2+}(aq) + _____ \rightleftharpoons [CuCl_4]^{2-}(aq) + _____$$

أزرق فاتح — أصفر

٢. صف ما يحدث عند إضافة فائض من الماء إلى مخلوط التفاعل الوارد في الجزئية (١) واشرحه.

٣. اشرح ما يحدث، في ضوء تبادل الليجندات، عند إضافة محلول مائي مركز من الأمونيا إلى مخلوط التفاعل الوارد في الجزئية (٢).

ب. تكوّن أيونات النحاس المائية معقدًا مع 2،1 – ثنائي أمينوإيثان، $NH_2CH_2CH_2NH_2$ واختصاره "en".

١. ما نوع الليجندات التي يكوّنها 2،1 – ثنائي أمينوإيثان؟ اشرح إجابتك.

٢. يتكوّن معقد من أيونات النيكل Ni^{2+}، مع 2،1 – ثنائي أمينوإيثان، وله شكل هندسي ثماني الأوجه، وعدد التناسق له يساوي 6.

ارسم تركيب هذا الأيون المعقد.

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
أشرح المقصود بالعنصر الانتقالي.	٥–١			
أذكر التوزيع الإلكتروني للعناصر الانتقالية الموجودة في الدورة الرابعة للعناصر الانتقالية وأيوناتها.	٥–١			
أصف سبب امتلاك العناصر الانتقالية حالات تأكسد متعددة.	٥–١			
أصف سبب تكوين العناصر الانتقالية أيونات ملونة.	٥–١			
أصف سبب تكوين العناصر الانتقالية أيونات معقدة.	٥–١			
أصف سبب سلوك العناصر الانتقالية كعوامل حفازة.	٥–١			
أعرّف المصطلحَين: الليجند، والمعقد.	٥–٢			
أشرح تفاعلات العناصر الانتقالية مع الليجندات لتكوين معقدات، واصفًا الأشكال الهندسية لهذه المعقدات وزوايا الروابط الموجودة فيها.	٥–٣			
أصف تفاعلات استبدال الليجندات.	٥–٣			
أرسم الشكل العام للأفلاك الذرية d.	٥–٤			
أصف عملية انقسام أفلاك d المتساوية في الطاقة إلى مستويَي طاقة مختلفين في المعقدات ثمانية الأوجه والمعقدات رباعية الأوجه.	٥–٤			
أشرح أصل اللون في معقدات العناصر الانتقالية.	٥–٤			
أصف تأثيرات الليجندات المختلفة على امتصاص الضوء، ومن ثم على لون المعقد.	٥–٤			

الوحدة السادسة

الكيمياء الحركية

Reaction Kinetics



أهداف التعلم

٦-١ يشرح المصطلحات الآتية ويستخدمها: معادلة معدل سرعة التفاعل، رتبة التفاعل الجزئية، رتبة التفاعل الكلية، ثابت معدل سرعة التفاعل، وعمر النصف.

٦-٢ يكتب معادلة معدل سرعة التفاعل $\text{Rate} = k[A]^m[B]^n$ ويستخدمها، بحيث تكون قيمة كل من m و n تساوي 0 أو 1 أو 2

٦-٣ يستنتج رتبة تفاعل ما من التمثيلات البيانية للتركيز مقابل الزمن، أو من البيانات التجريبية المتعلقة بمعدلات سرعة التفاعل الابتدائية، أو من خلال عمر النصف.

٦-٤ يفسّر البيانات التجريبية في هيئة تمثيلات بيانية، بحيث تتضمن التركيز مقابل الزمن ومعدل سرعة التفاعل مقابل التركيز.

٦-٥ يحسب معدل سرعة التفاعل الابتدائية باستخدام بيانات التركيز.

٦-٦ يُنشئ معادلة لمعدل سرعة التفاعل.

٦-٧ يطبق مبدأ أن عمر النصف لتفاعل من الرتبة الأولى يكون مستقلاً عن التركيز.

٦-٨ يستخدم عمر النصف لتفاعل من الرتبة الأولى في الحسابات.

٦-٩ يحسب القيمة العددية لثابت معدل سرعة التفاعل، عن طريق:

(أ) استخدام معدلات السرعة الابتدائية ومعادلة معدل سرعة التفاعل الآتية:

$$\text{Rate} = k[A]^m[B]^n$$

(ب) استخدام علاقة عمر النصف $t_{½}$ الآتية:

$$k = \frac{0.693}{t_{½}}$$

٦-١٠ يصف نوعيًا أثر التغير في درجة الحرارة على ثابت معدل السرعة ومن ثم على معدل سرعة تفاعل ما.

٦-١١ يشرح بأن العوامل الحفّازة يمكن أن تكون متجانسة أو غير متجانسة.

٦-١٢ يصف طريقة عمل العامل الحفّاز غير المتجانس بما في ذلك امتزاز المواد المتفاعلة (ادمصاصها)، وإضعاف الروابط، وانتزاز المواد الناتجة (تحريرها)، على سبيل المثال:

(أ) الحديد في عملية هابر لتصنيع الأمونيا.

(ب) البالاديوم والبلاتين والروديوم في عملية الإزالة المحفّزة لأكاسيد النيتروجين من غازات عوادم محركات السيارات.

قبل أن تبدأ بدراسة الوَحدة

١. اعمل مع أحد زملائك، وتبادلا الأدوار فيما بينكما لشرح المقصود بالمصطلحات الآتية: معدل سرعة التفاعل، والتصادمات الفعّالة، والتصادمات غير الفعّالة.

٢. اكتب فقرة نظرية حول تصادم الجسيمات موضحًا تأثير ازدياد تركيز مادة متفاعلة على معدل سرعة التفاعل، وتأثير انخفاض درجة الحرارة على معدل سرعة التفاعل، ثم شارك أحد زملائك في أفكارك.

٣. اعمل مع مجموعة من زملائك لاقتراح ثلاث طرائق مختلفة لدراسة وقياس معدل سرعة تفاعل ما.

٤. ارسم مخطط مسار تفاعل ماص للحرارة مع وجود عامل حفّاز وبدون عامل حفاز. تحقق من مخططك مع أحد زملائك أو بالرجوع إلى الكتاب المدرسي.

العلوم ضمن سياقها

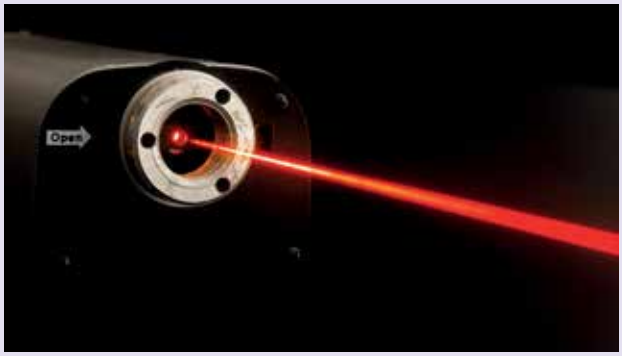
دراسة التفاعلات السريعة جدًا

منذ خمسين عامًا مضت، أصبح الكيميائيون يهتمّون كثيرًا لدراسة التفاعلات السريعة جدًا والتي تحدث في مدة زمنية مقدارها أجزاء من الثانية (ملي ثانية milliseconds ms)، حيث يمكن مراقبة المسار الكامل لهذه التفاعلات باستخدام مقياس الطيف الضوئي متوقف التدفق. ففي هذه التقنية، يتم توجيه حجوم صغيرة جدًا من المواد المتفاعلة بسرعة عالية إلى حجرة الخلط، وبعد ذلك ينتقل التقنيون إلى غرفة مراقبة، حيث تتم مراقبة سير التفاعل عادة عن طريق قياس انتقال الأشعة فوق البنفسجية عبر العيّنة. ويمكن إنشاء رسم بياني لمعدل سرعة التفاعل مقابل الزمن بشكل تلقائي.

وفي الوقت نفسه، كان الفيزيائيون يطوّرون تجاربهم وينجزونها باستخدام ليزرات تُنتج حزمة من الإشعاع ذات طول موجي واحد، وتُنتج نبضات من الإشعاع تدوم فقط لمدة زمنية مقدارها بضع بيكو ثانية (picosecond، 1 picosecond = 10^{-12} s) (الصورة ٦-١).

وقد أدى ذلك إلى إمكانية دراسة التفاعلات الأسرع التي تعتمد على الضوء، والتي تتضمن تكوين جذور حرة، مثل تفاعل الكلور مع الميثان بوجود الضوء.

ولإجراء استقصاء لتفاعل يعتمد على الضوء، يتم فصل ضوء الليزر إلى نبضتَين، حيث يمكن استخدام المدة الزمنية بين النبضتَين للحصول على معلومات حول هذا التفاعل.



الصورة ٦-١ أجهزة ليزر تستخدم لدراسة كيفية تذرير (تفكك) الجزيئات وإعادة ترتيب نفسها مرة أخرى.

وقد كانت إحدى الاستخدامات الأولى لهذه التقنية الجديدة من قبل الكيميائيين هي استقصاء تفكك جزيئات اليود الذائبة في محلول رباعي كلوروميثان. فبعد أول نبضة ضوئية، تستغرق عملية تفكك جزيئات اليود إلى ذرات يود نحو 50 بيكو ثانية.

ثم تتحد ذرات اليود مرة أخرى لتكوين جزيئات اليود. وقد تبيّن أن معدل سرعة إعادة اتحاد ذرات اليود في جزيئات يود أبطأ من المتوقع. هذه العملية قادت العلماء إلى اقتراح مفاده أنّ تكوّن قفص من جزيئات المذيب رباعي كلوروميثان حول ذرات اليود يقلل من معدل سرعة التفاعل. وقد كانت بعض ذرات اليود تتسرب من قفص المذيب، في حين أن جزيئات اليود لم تكن تتسرب. وعند إجراء التجربة باستخدام ضوء ذي تردد أعلى (طاقة أعلى) ازداد هذا الفرق بين معدل سرعة التفكك ومعدل سرعة تكوين الجزيئات؛ فاقترح العلماء أن مزيدًا من ذرات اليود قد تسربت من قفص المذيب بسبب تكوّن عدد أكبر من هذه الذرات.

٦-١ معدل سرعة التفاعل

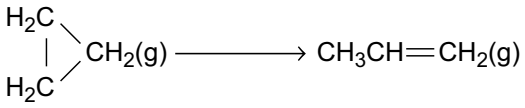
درست سابقًا أنه يمكن حساب معدل سرعة التفاعل عن طريق قياس النقصان في تركيز مادة متفاعلة معيّنة، أو الزيادة في تركيز مادة ناتجة معيّنة خلال فترة زمنية محددة.

وعادة ما يتم التعبير عن وحدة قياس التركيز بـ mol/L، والزمن بوحدة الثواني s، وبالتالي ستكون وحدة قياس معدل سرعة التفاعل mol/L.s. أمّا بالنسبة إلى التفاعلات البطيئة جدًا فيتم التعبير عن وحدة قياس معدل سرعة التفاعل بـ mol/L.min أو mol/L.h.

وسوف نقوم في هذه الوحدة، بتحليل شكل المنحنيات البيانية وكيف يمكن استخدام البيانات التجريبية التي يتم الحصول عليها حول معدل سرعة التفاعل لتقديم معلومات تتوافق مع آلية حدوث التفاعل المقترحة. كذلك سوف نتعرف على تأثير كلٍّ من تراكيز المواد المتفاعلة ودرجة الحرارة والعامل الحفاز على معدل سرعة التفاعل وعلاقة معدل سرعة التفاعل بعمر النصف.

معادلة معدل سرعة التفاعل

يتحوّل البروبان الحلقي (السايكلوبروبان)، في ظروف معيّنة، إلى البروبين، وفق المعادلة الآتية:



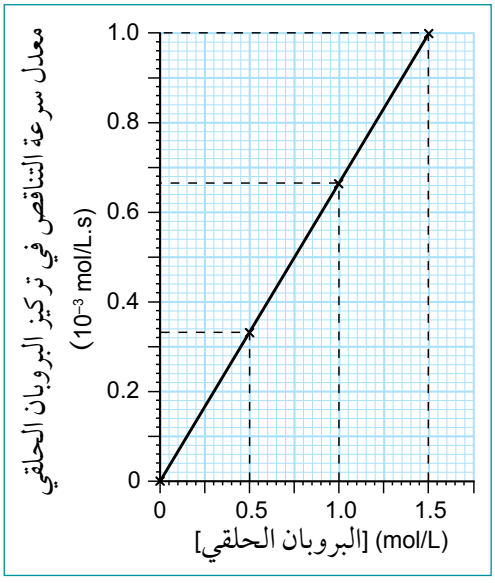
بروبان حلقي — بروبين

ويمكن تتبع سير هذا التفاعل عن طريق قياس النقصان في تركيز البروبان الحلقي، أو الازدياد في تركيز البروبين الناتج. ويوضح الجدول (٦-١) التغير في تركيز البروبان الحلقي عند درجة الحرارة 500 °C. وقد تم إجراء القياسات جميعها عند درجة الحرارة نفسها، لأن معدل سرعة التفاعل يتأثر بشكل ملحوظ بدرجة الحرارة.

[البروبان الحلقي] (mol/L)	معدل سرعة التفاعل (mol/L.s)	معدل سرعة التفاعل / [البروبان الحلقي] (s^{-1})
1.50	1.00×10^{-3}	6.67×10^{-4}
1.00	6.67×10^{-4}	6.67×10^{-4}
0.50	3.30×10^{-4}	6.60×10^{-4}

الجدول ٦-١ معدل سرعة نقصان تركيز البروبان الحلقي.

ويوضح التمثيل البياني (الشكل ٦-١) معدل سرعة التفاعل مقابل تركيز البروبان الحلقي، حيث إن معدل سرعة التفاعل يتناسب طرديًا مع تركيز البروبان الحلقي. فإذا انخفض تركيز البروبان الحلقي إلى النصف ينخفض معدل سرعة التفاعل إلى النصف، وإذا انخفض تركيز البروبان الحلقي إلى الثلث، ينخفض معدل سرعة التفاعل إلى الثلث أيضًا.



الشكل ٦-١ معدل سرعة التناقص في تركيز البروبان الحلقي.

ويوضح العمود الثالث في الجدول (٦-١) أن حاصل قسمة معدل سرعة التفاعل على التركيز، يكون ثابتًا تقريبًا ضمن حدود الأخطاء المخبرية.

$$\text{الميل} = \frac{\text{معدل سرعة التفاعل}}{\text{التركيز}}$$

ويمكن التعبير عن ذلك رياضيًا، على النحو الآتي:

$$\text{معدل سرعة التفاعل} = k \times [\text{البروبان الحلقي}]$$

$$\text{rate} = k \times [\text{cyclopropane}]$$

وتسمى هذه المعادلة **بمعادلة معدل سرعة التفاعل** **Rate equation** وثابت التناسب k، **ثابت معدل سرعة التفاعل** **Rate constant**. حيث إن لكل تفاعل كيميائي قيمة ثابتة من k عند درجة حرارة معيّنة.

وتُكتب معادلة معدل سرعة التفاعل بشكل عام بدون إشارة الضرب (×):

$$\text{rate} = k[\text{البروبان الحلقي}]$$

ويمكن تحديد معادلة معدل سرعة تفاعل ما من البيانات التجريبية فقط، ولا يمكن إيجادها من التناسب الكيميائي في المعادلة.

يوضح الجدول (٦-٢) بعض معادلات معدل سرعة التفاعل التي تم تحديدها تجريبيًا.

مصطلحات علمية

معادلة معدل سرعة التفاعل
Rate equation: معادلة توضح العلاقة بين ثابت معدل سرعة التفاعل، وتراكيز الجسيمات التي تؤثر في معدل سرعة التفاعل.

ثابت معدل سرعة التفاعل
Rate constant: هو ثابت التناسب k، الموجود في معادلة معدل سرعة التفاعل.

رقم التفاعل	معادلة التناسب الكيميائي	معادلة معدل سرعة التفاعل
1	$2NH_3(g) \xrightarrow[\text{تسخين}]{\text{Pt البلاتين}} N_2(g) + 3H_2(g)$	$\text{rate} = k\,[NH_3]^0$
2	$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$	$\text{rate} = k\,[H_2]\,[I_2]$
3	$NO(g) + CO(g) + O_2(g) \longrightarrow NO_2(g) + CO_2(g)$	$\text{rate} = k\,[NO]^2$
4	$2H_2(g) + 2NO(g) \longrightarrow 2H_2O(g) + N_2(g)$	$\text{rate} = k\,[H_2]\,[NO]^2$
5	$BrO_3^-(aq) + 5Br^-(aq) + 6H^+(aq) \longrightarrow 3Br_2(aq) + 3H_2O(l)$	$\text{rate} = k\,[BrO_3^-]\,[Br^-]\,[H^+]^2$

الجدول ٦-٢ معادلات معدل السرعة لبعض التفاعلات.

من خلال الجدول السابق نلاحظ ما يلي:

- معدل سرعة التفاعل 1 لا يعتمد على تركيز المادة المتفاعلة NH_3.
- معدل سرعة التفاعل 2 يتناسب طرديًا مع تركيز كلا المادتَين المتفاعلتَين I_2 و H_2.
- معدل سرعة التفاعل 3 يتناسب طرديًا مع مربع تركيز المادة المتفاعلة NO ولا يتأثر بتغير تركيز المادتَين المتفاعلتَين O_2 و CO.
- لا توجد علاقة بين معادلة معدل سرعة التفاعل ومعاملات التناسب الكيميائي في معادلة التفاعل.

ولإيجاد معادلة معدل سرعة التفاعل، يجب تنفيذ سلسلة من التجارب، يتم فيها تغيير تركيز إحدى المواد المتفاعلة مع الإبقاء على تراكيز المواد المتفاعلة الأخرى ثابتة. ويوضح الجدول (٦-٣) البيانات التجريبية للتفاعل (4) من الجدول (٦-٢):

رقم التجربة	[NO] (mol/L)	$[H_2]$ (mol/L)	معدل سرعة التفاعل (mol/L.s)
1	0.20	0.20	1.20×10^{-3}
2	0.20	0.40	2.40×10^{-3}
3	0.40	0.20	4.80×10^{-3}

الجدول ٦-٣ البيانات التجريبية للتفاعل (4).

- أولًا، اكتشف كيف يؤثر تركيز $H_2(g)$ على معدل سرعة التفاعل عن طريق تغيير تركيز $H_2(g)$، مع إبقاء تركيز NO(g) ثابتًا.

توضح النتائج بأن معدل سرعة التفاعل يتناسب طرديًا مع تركيز الهيدروجين: (rate $\alpha[H_2]$)

- بعد ذلك اكتشف كيف يؤثر تركيز NO(g) على معدل سرعة التفاعل عن طريق تغيير تركيز NO(g)، مع إبقاء تركيز $H_2(g)$ ثابتًا.

توضح النتائج بأن معدل سرعة التفاعل يتناسب طرديًا مع مربع تركيز NO: (rate $\alpha[NO]^2$).

وبدمج معادلتَي معدل سرعة التفاعل معًا، نحصل على معادلة معدل سرعة التفاعل الكلية، وهي على النحو الآتي:

$$\text{rate} = k[H_2]\,[NO]^2$$

ومن المحتمل أن تتضمن معادلات معدل سرعة التفاعل لبعض التفاعلات مركبات غير موجودة في المعادلة الكيميائية. على سبيل المثال، قد تتضمن معادلة معدل سرعة التفاعل عاملًا حفازًا، حيث تؤثر العوامل الحفازة على معدل سرعة التفاعل. فمثلًا يتحلل فوق أكسيد الهيدروجين ليعطي الماء والأكسجين وفق المعادلة الآتية:

$$2H_2O_2(l) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

تؤدي إضافة عامل حفاز، مثل إنزيم كتاليز إلى زيادة معدل سرعة التفاعل. فكلما ازدادت كمية العامل الحفاز المضاف، ازداد معدل سرعة التفاعل. لذلك فإن معادلة معدل سرعة تفكّك فوق أكسيد الهيدروجين هي:

$$\text{rate} = k[H_2O_2][\text{catalase}]$$

سؤال

١ اكتب معادلة معدل سرعة التفاعل لكل من التفاعلات الآتية:

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

حيث يتناسب معدل سرعة التفاعل طرديًا مع مربع تركيز يوديد الهيدروجين.

ب. $C_{12}H_{22}O_{11}(g) + H_2O(l) \xrightarrow{H^+} 2C_6H_{12}O_6(aq)$

حيث يتناسب معدل سرعة التفاعل طرديًا مع تركيز $C_{12}H_{22}O_{11}$ ومع تركيز أيونات H^+.

ج. $2HgCl_2(aq) + K_2C_2O_4(aq) \longrightarrow Hg_2Cl_2(s) + 2KCl(aq) + 2CO_2(g)$

حيث يتناسب معدل سرعة التفاعل طرديًا مع تركيز $HgCl_2$ ومع مربع تركيز $K_2C_2O_4$.

د. $CH_3COCH_3 + I_2 \xrightarrow{H^+} CH_3COCH_2I + HI$

حيث يتناسب معدل سرعة التفاعل طرديًا مع تركيز CH_3COCH_3 ومع تركيز أيونات H^+، أما تركيز I_2 فليس له أي تأثير على معدل سرعة التفاعل.

وحدات قياس k

تختلف وحدات قياس k وفقًا لصيغة معادلة معدل سرعة التفاعل.

مهمّ

تذكّر أن وحدة قياس معدل سرعة التفاعل هي عادة mol/L.s، أما وحدات قياس ثابت معدل سرعة التفاعل k، فيجب إيجادها من معادلة معدل سرعة التفاعل بعد إعادة ترتيبها على النحو الآتي:

$$k = \frac{\text{mol/L.s}}{\text{وحدة حاصل ضرب التراكيز}}$$

أمثلة

١. أوجد وحدة قياس k للمعادلة الكيميائية الآتية:

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

علمًا بأن $\text{rate} = k[H_2][I_2]$

الحلّ:

الخطوة ١: أعد ترتيب المعادلة من حيث k، على النحو الآتي:

$$k = \frac{\text{rate}}{[H_2][I_2]}$$

الخطوة ٢: عوّض وحدات القياس في المعادلة.

$$k = \frac{\text{mol/L.s}}{(\text{mol/L}) \times (\text{mol/L})}$$

الخطوة ٣: احذف الوحدة mol/L من البسط والمقام.

$$k = \frac{\cancel{\text{mol/L}}.\text{s}}{(\text{mol/L}) \times \cancel{(\text{mol/L})}}$$

الخطوة ٤: اكتب وحدة قياس k.

$k = s^{-1}\ L/mol = L/mol.s$

٢. أوجد وحدة قياس k للمعادلة الكيميائية الآتية:

$$2H_2(g) + 2NO(g) \longrightarrow 2H_2O(g) + N_2(g)$$

علمًا بأن $\text{rate} = k[H_2][NO]^2$

الحلّ:

الخطوة ١: أعد ترتيب المعادلة من حيث k، على النحو الآتي:

$$k = \frac{\text{rate}}{[H_2][NO]^2}$$

الخطوة ٢: عوّض وحدات القياس في المعادلة.

$$k = \frac{\text{mol/L.s}}{(\text{mol/L}) \times (\text{mol/L})^2}$$

الخطوة ٣: احذف الوحدة mol/L من البسط والمقام.

$$k = \frac{\cancel{\text{mol/L}}.\text{s}}{\cancel{(\text{mol/L})} \times (\text{mol/L})^2}$$

الخطوة ٤: اكتب وحدة قياس k.

$k = s^{-1}\ L^2/mol^2 = L^2/mol^2.s$

- عند كتابة وحدة القياس على سطر واحد، تتغير إشارة أسس المقام.
- عادة ما نكتب الوحدة ذات الأسّ الموجب في البداية.
- لا تنسَ أن s^{-1} (1/s) في البسط تأتي من وحدة قياس معدل سرعة التفاعل.

سؤال

(٢) اذكر وحدة قياس k لكل معادلة من معادلات معدل سرعة التفاعل الآتية:

أ. $\text{rate} = k[NO]^2$

ب. $\text{rate} = k[NH_3]^0$

ج. $\text{rate} = k[BrO_3^-][Br^-][H^+]^2$

د. $\text{rate} = k[CH_3COCH_3][H^+][I_2]^0$

٢-٦ تحديد رتبة التفاعل

مصطلحات علمية

رتبة التفاعل الجزئية Order of reaction: هي الأس المرفوع إليه تركيز المادة المتفاعلة في معادلة معدل سرعة التفاعل.

الرتبة الكلية للتفاعل

Overall order of reaction: مجموع الأسس المرفوع إليها تركيز كل مادة متفاعلة في معادلة معدل سرعة التفاعل.

رتبة التفاعل

توضح رتبة التفاعل كيف يؤثر تركيز مادة متفاعلة ما على معدل سرعة التفاعل.

إن **رتبة التفاعل الجزئية Order of reaction** بالنسبة إلى مادة متفاعلة معيّنة هي الأس المرفوع إليه تركيز هذه المادة المتفاعلة في معادلة معدل سرعة التفاعل.

فإذا كان معدل سرعة التفاعل يتناسب طرديًا مع التركيز، فسيكون التفاعل من الرتبة الأولى، وإذا كان معدل سرعة التفاعل يتناسب طرديًا مع مربع التركيز، فسيكون التفاعل من الرتبة الثانية. وتمثل **الرتبة الكلية للتفاعل Overall order of reaction** مجموع هذه الأسس.

فعلى سبيل المثال، بالنسبة إلى معادلة معدل سرعة تفاعل يتضمن مادة متفاعلة محددة واحدة فقط، فإن رتبة هذا التفاعل هي الأسّ المرفوع إليه التركيز والموضحة في معادلة معدل سرعة التفاعل.

وبالنسبة إلى التفاعل الآتي: $NO(g) + CO(g) + O_2(g) \longrightarrow NO_2(g) + CO_2(g)$

فإن معادلة معدل سرعة التفاعل هي: $rate = k[NO]^2$، وبالتالي يكون التفاعل من الرتبة الثانية بالنسبة إلى NO. وعند الحديث عن رتبة التفاعل، يجب التمييز بعناية بين الرتبة بالنسبة إلى مادة متفاعلة محددة (الرتبة الجزئية)، والرتبة الكلية للتفاعل.

أما بالنسبة للتفاعل:

$$2H_2(g) + 2NO(g) \longrightarrow 2H_2O(g) + N_2(g)$$

فإن معادلة معدل سرعة التفاعل هي:

$$rate = k[H_2]\,[NO]^2$$

نستنتج أن:

- التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة إلى H_2 (يتناسب معدل سرعة التفاعل مع $[H_2]$).
- التفاعل من الرتبة الثانية بالنسبة إلى NO (يتناسب معدل سرعة التفاعل مع $[NO]^2$).
- وعليه فإن الرتبة الكلية لهذا التفاعل هي الثالثة (مجموع الأسس يساوي 3 = 2 + 1).

وبشكل عام يمكن كتابة معادلة معدل سرعة التفاعل على النحو الآتي:

$$rate = k[A]^m[B]^n$$

في هذه المعادلة:

- تمثل [A] و[B] تراكيز المواد المتفاعلة.
- تمثل m و n الرتب الجزئية للتفاعل بالنسبة إلى A و B.
- يمكن أن تكون قيم m و n تساوي 0 أو 1 أو 2 أو 3 ونادرًا ما يكون أعلى من ذلك.
- عندما تكون قيمة m أو n تساوي 0 يمكن تجاهل قيمة التركيز؛ لأن أي عدد يكون مرفوعًا للأسّ 0 تساوي قيمته 1.

مهمّ

عند مناقشة رتبة التفاعل، تأكد من أنك تذكر ما تشير إليه الرتبة. هل الرتبة جزئية بالنسبة إلى مادة ما أم هي رتبة كلية للتفاعل؟

ولا تكون قيم رتب التفاعل أعدادًا صحيحةً دائمًا، وعدد قليل من التفاعلات يمتلك قيم رتب تفاعل كسرية. فعلى سبيل المثال، بالنسبة إلى التفاعل الآتي:

$$CH_3CHO(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g)$$

فإنه يمتلك رتبة كلية تساوي 1.5، وتُكتب معادلة معدل سرعة هذا التفاعل على النحو الآتي:

$$\text{rate} = k[CH_3CHO]^{1.5}$$

والكثير من التفاعلات التي تتضمن جذورًا حرة، تمتلك قيم رتب تفاعل كسرية.

سؤال

(٣) بالنسبة إلى التفاعلات الواردة في السؤال ١، حدد:

أ. رتبة التفاعل الجزئية بالنسبة إلى كل مادة متفاعلة. **ب.** رتبة التفاعل الكلية.

كما يمكن تحديد رتبة تفاعل ما بثلاث طرائق:

- إنشاء تمثيل بياني لمعدل سرعة التفاعل مقابل تركيز مادة متفاعلة.
- إنشاء تمثيل بياني لتركيز مادة متفاعلة مقابل الزمن.
- استنتاج قيم عمر النصف المتتالية من التمثيلات البيانية للتركيز مقابل الزمن.

التمثيلات البيانية لمعدل سرعة التفاعل مقابل التركيز

يوضح التمثيل البياني (الشكل ٦-٢) معدل سرعة التفاعل مقابل التركيز عندما يكون تفاعل ما من الرتبة الصفرية، أو الأولى، أو الثانية بالنسبة إلى مادة متفاعلة محددة. ومن النادر جدًا الحصول على رتبة بالنسبة إلى مادة متفاعلة محددة تكون قيمتها أعلى من الرتبة الثانية.

تفاعل من الرتبة الصفرية

إذا كان لدينا التفاعل الآتي:

$$2NH_3(g) \xrightarrow[\text{تسخين}]{\text{Pt البلاتين}} N_2(g) + 3H_2(g)$$

فإن معادلة معدل سرعة هذا التفاعل التي تم الحصول عليها تجريبيًا هي:

$$\text{rate} = k\,[NH_3]^0$$

ويكون التمثيل البياني لمعدل سرعة التفاعل مقابل التركيز في شكل خط مستقيم أفقي (الشكل ٦-٢)، والذي يعني عدم تغير معدل سرعة التفاعل بتغيّر التركيز. فبالنسبة إلى التفاعل من الرتبة الصفرية، تكون قيمة k العددية مساوية لقيمة معدل سرعة التفاعل:

$$\text{rate} = k$$

وذلك لأن أي عدد يكون مرفوعًا للأسّ صفر، تساوي قيمته 1.

تفاعل من الرتبة الأولى

إذا كان لدينا التفاعل الآتي:

$$2N_2O(g) \xrightarrow{Au} 2N_2(g) + O_2(g)$$

فإن معادلة معدل سرعة هذا التفاعل التي تم الحصول عليها تجريبيًا هي:

$$\text{rate} = k[N_2O]$$

ويكون التمثيل البياني لمعدل سرعة التفاعل مقابل التركيز في شكل خط مستقيم مائل يبدأ من نقطة الأصل (الشكل ٦-٢). ويتناسب معدل سرعة التفاعل طرديًا مع تركيز N_2O؛ لهذا، فإن مضاعفة تركيز N_2O تؤدي إلى تضاعف معدل سرعة التفاعل أيضًا.

تفاعل من الرتبة الثانية

إذا كان لدينا التفاعل الآتي:

$$NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO_2(g)$$

فإن المعادلة التجريبية لمعدل سرعة هذا التفاعل هي:

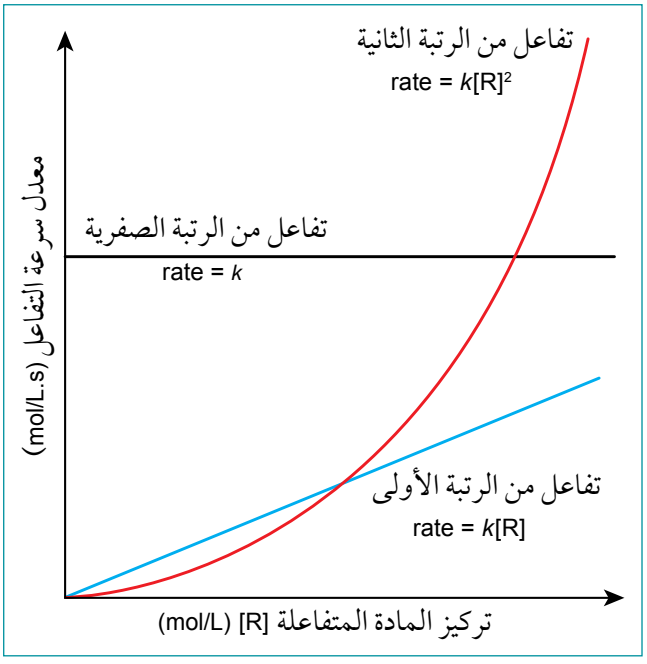
$$\text{rate} = k[NO_2]^2$$

ويكون التمثيل البياني لمعدل سرعة التفاعل مقابل التركيز في شكل خط منحنٍ نحو الأعلى (الشكل ٦-٢).

في هذه الحالة، يتناسب معدل سرعة التفاعل طرديًا مع مربع تركيز $NO_2(g)$، فعندما يتضاعف تركيز $NO_2(g)$ مثلًا يؤدي ذلك إلى تضاعف معدل سرعة التفاعل أربع مرات. فإذا أخذنا بالحسبان معادلة معدل سرعة التفاعل كما كُتبت أعلاه، يمكننا ملاحظة أن ذلك صحيح عن طريق مقارنة معدلات سرعة التفاعل عند تركيزَين مختلفَين:

$1\ \text{mol/L}$، $\text{rate} = k(1)^2 = 1k$

$2\ \text{mol/L}$، $\text{rate} = k(2)^2 = 4k$



الشكل ٦-٢ يوضح تأثير التغيرات في تركيز مادة متفاعلة على معدل سرعة التفاعل.

سؤال

(٤) ارسم التمثيل البياني لمعدل سرعة التفاعل مقابل تركيز المادة المتفاعلة (اللون الغامق) لكل من التفاعلات الآتية:

أ. $\mathbf{NO}(g) + CO(g) + O_2(g) \longrightarrow NO_2(g) + CO_2(g)$

معادلة معدل سرعة التفاعل له: $\text{rate} = k[NO]^2$

ب. $\mathbf{2HI}(g) \xrightarrow{Au} H_2(g) + I_2(g)$

معادلة معدل سرعة التفاعل له: $\text{rate} = k$

ج. $\mathbf{(CH_3)_3CCl} + OH^- \longrightarrow (CH_3)_3COH + Cl^-$

معادلة معدل سرعة التفاعل له:

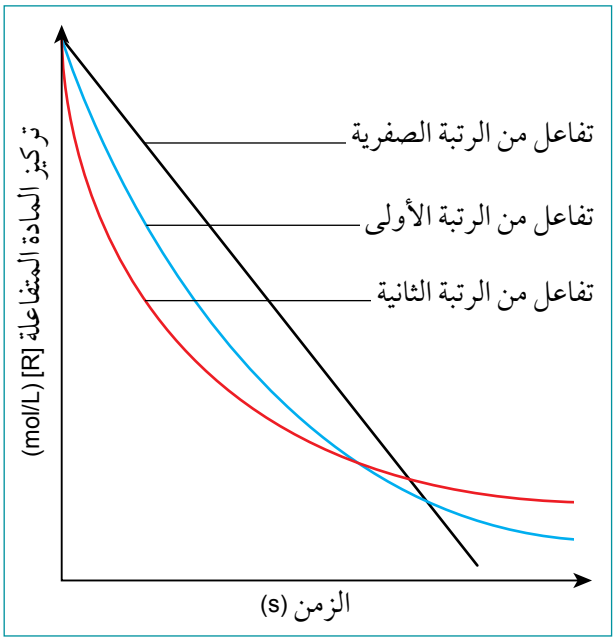
$\text{rate} = k[(CH_3)_3CCl]$

التمثيلات البيانية للتركيز مقابل الزمن

يوضح الشكل (٦-٣) كيفية التمييز بين تفاعل من الرتبة الصفرية والأولى والثانية، وذلك عن طريق رسم التمثيل البياني للتركيز مقابل الزمن.

يكون التمثيل البياني للتفاعل من الرتبة الصفرية عبارة عن خط مستقيم متناقص، ومعدل سرعة التفاعل يساوي ميل هذا الخط، إذ يتم التفاعل بمعدل السرعة نفسها مهما كان تركيز المادة المتفاعلة.

وبالنسبة إلى التفاعلات من الرتبة الأولى والثانية، يكون التمثيل البياني للتفاعل من الرتبة الثانية أكثر انحناءً من التفاعل من الرتبة الأولى. ويمكن أيضًا التمييز بين هذين المنحنيَين عن طريق تحديد قيم عمر النصف المتتالية للتفاعل.



الشكل ٦-٣ يوضح كيف يتغيّر تركيز مادة متفاعلة ما مع الزمن المستغرق لسير التفاعل.

مهمّ

تفاعل من الرتبة الصفرية: تناقص بخط مستقيم.
تفاعل من الرتبة الأولى: تناقص بانحناء قليل.
تفاعل من الرتبة الثانية: تناقص بانحناء أكثر.

سؤال

٥ لكل من التفاعلات أ، ب، ج التي وردت في السؤال ٤، ارسم تمثيلًا بيانيًا، لتوضيح كيفية تغيّر تركيز المادة المتفاعلة (اللون الغامق) مع الزمن.

عمر النصف ومعدلات سرعة التفاعل

مصطلحات علمية

عمر النصف $t_{1/2}$، **Half-life**: هو الزمن الذي يستغرقه تركيز مادة متفاعلة في تفاعل ما لينخفض إلى نصف قيمته الابتدائية.

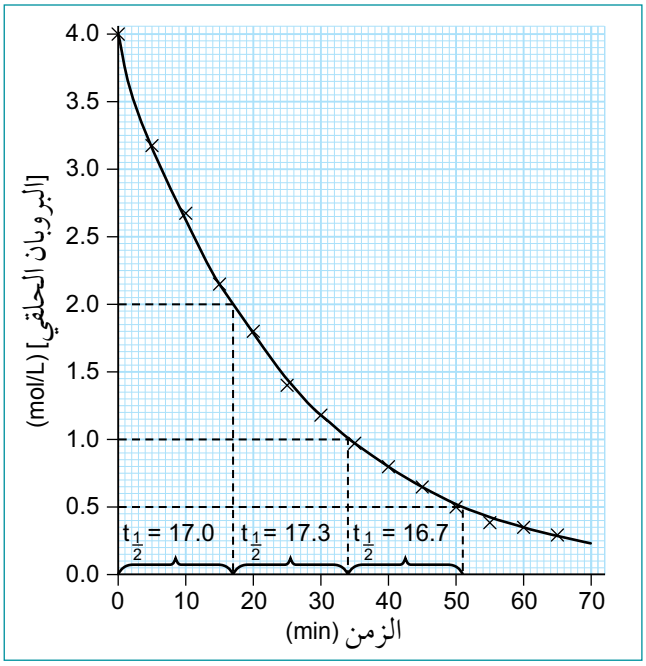
عمر النصف $t_{1/2}$، **Half-life** هو الزمن الذي يستغرقه تركيز مادة متفاعلة لينخفض إلى نصف قيمته الابتدائية.

يوضح الشكل (٦-٤) كيف تم قياس عمر النصف لتفاعل تحوّل البروبان الحلقي (السايكلوبروبان) إلى بروبين. وقد تم توضيح ثلاث قيم متتالية لعمر النصف. ويوضح الجدول (٦-٤) قيم عمر النصف المتتالية التي تم الحصول عليها من الشكل (٦-٤).

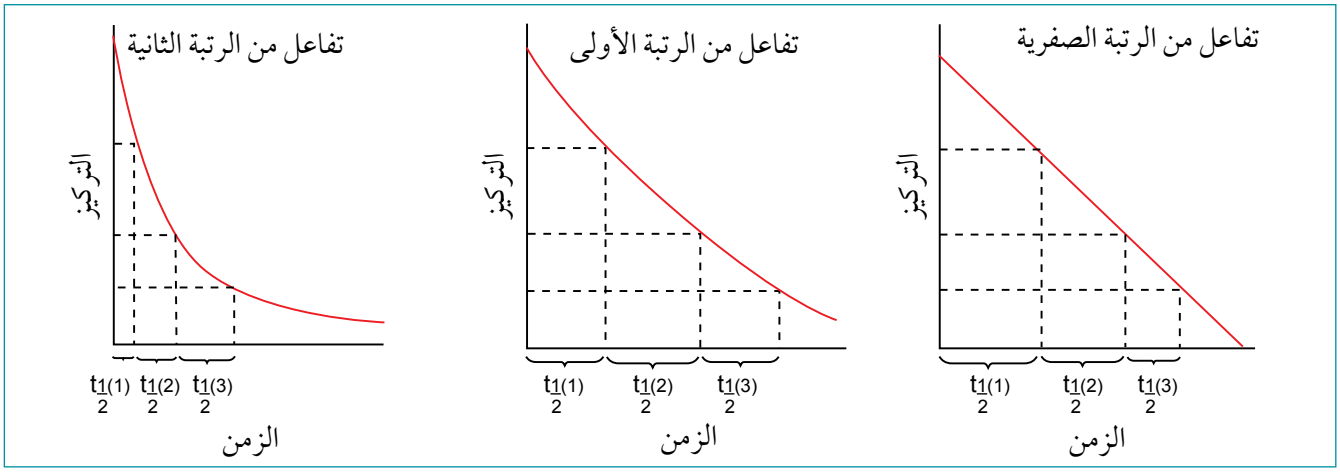
Δ[البروبان الحلقي] (mol/L)	عمر النصف (min)
4.00 إلى 2.00	17.0
2.00 إلى 1.00	34.3 – 17.0 = 17.3
1.00 إلى 0.50	51.0 – 34.3 = 16.7

الجدول ٦-٤ يشير ثبات قيمة عمر النصف إلى تفاعل من الرتبة الأولى.

يمكنك ملاحظة أن قيم عمر النصف المتتالية متقاربة فيما بينها إلى حدّ ما (17.0، 17.3، 16.7). وتكون قيمة متوسط عمر النصف لهذا التفاعل تساوي 17.0 دقيقة. لذا، يمكن القول بأن هذا التفاعل هو تفاعل من الرتبة الأولى لأن قيم عمر النصف المتتالية له ثابتة تقريبًا. ففي أي تفاعل من الرتبة الأولى، يكون عمر النصف مستقلًا عن التركيز الأصلي للمادة المتفاعلة. وهذا يعني أنه مهما كانت قيمة التركيز الأصلي للبروبان الحلقي، فستكون قيمة عمر النصف تساوي 17 دقيقة دائمًا في ظروف التفاعل نفسها.



الشكل ٦-٤ قياس عمر النصف لتفاعل البروبان الحلقي.



الشكل ٦-٥ تحديد قيم عمر النصف للتفاعلات من التمثيلات البيانية للتركيز مقابل الزمن.

مهمّ

بالنسبة إلى طريقة استنتاج عمر النصف، يُتوقّع منك إجراء حسابات لتفاعلات من الرتبة الأولى فقط.

من خلال الشكل (٦-٥) يمكن التمييز بين التفاعلات من الرتبة الصفرية والرتبة الأولى والرتبة الثانية من خلال قيم عمر النصف المتتالية لها:

- تتناقص قيم عمر النصف المتتالية مع الزمن للتفاعل من الرتبة الصفرية.
- تبقى قيم عمر النصف المتتالية ثابتة للتفاعل من الرتبة الأولى.
- تزداد قيم عمر النصف المتتالية مع الزمن في التفاعل من الرتبة الثانية.

مهارات عمليّة ٦-١

طرائق متابعة سير تفاعل ما

لمعرفة كيف يتغير معدل السرعة لتفاعل ما مقابل الزمن، يجب علينا اختيار طريقة مناسبة لتتبع سير التفاعل، إذ سوف تقوم هذه الطريقة بقياس إما معدل سرعة اختفاء مادة متفاعلة، أو معدل سرعة ظهور مادة ناتجة. ويوجد نوعان رئيسان من هذه الطرائق:

١. أخذ عيّنات

تتضمن هذه الطريقة أخذ عيّنات صغيرة من مخلوط التفاعل في فترات زمنية متتالية، وبعد ذلك إجراء تحليل كيميائي لكل عيّنة. ومثال على ذلك التحلل المائي في وسط قلوي للبروموبيوتان الموضح في المعادلة الآتية:

$$C_4H_9Br(l) + OH^-(aq) \longrightarrow C_4H_9OH(aq) + Br^-(aq)$$

حيث يتم إيقاف أو إبطاء تفاعل هذه العينّات بطرائق مختلفة منها تبريد العيّنة باستخدام الثلج. ويمكن إيجاد تركيز أيونات الهيدروكسيد (OH^-) عن طريق إجراء عملية معايرة باستخدام محلول لحمض قوي.

٢. المراقبة

تتم في هذه الطريقة مراقبة خاصية فيزيائية محددة لمخلوط التفاعل خلال مدة زمنية معيّنة. فيتم مثلًا استخدام عملية قياس التغير في شدة اللون، أو قياس التوصيل الكهربائي، أو قياس التغيرات في حجم الغاز أو ضغطه.

يمكن استخدام مقياس الألوان لمراقبة التغير في شدة اللون لمادة متفاعلة محددة فالجهاز يقيس انتقال (نفاذ) الضوء عبر خلية ما تحتوي على مخلوط التفاعل، فكلما كان تركيز لون مخلوط التفاعل أقل، ازداد الضوء الذي ينتقل (ينفذ) عبر الخلية. (انظر الصورة ٦-٢). فمثلًا يمكن استخدام هذه الطريقة لتتبع تفاعل اليود مع البروبانون الموضح في المعادلة الآتية:

$$CH_3COCH_3(aq) + I_2(aq) \longrightarrow CH_3COCH_2I(aq) + HI(aq)$$

فمع تقدم التفاعل، يتلاشى لون اليود.

كما يمكن أيضًا قياس التوصيل الكهربائي لمحلول ما. فمثلًا يمكن استخدام هذه الطريقة لتتبع سير التفاعل الذي يتم وفق المعادلة الآتية:

$$(CH_3)_3CBr(l) + H_2O(l) \longrightarrow (CH_3)_3COH(aq) + H^+(aq) + Br^-(aq)$$

فمع تقدم التفاعل، يزداد التوصيل الكهربائي للمحلول بسبب تكوّن الأيونات في مخلوط التفاعل.

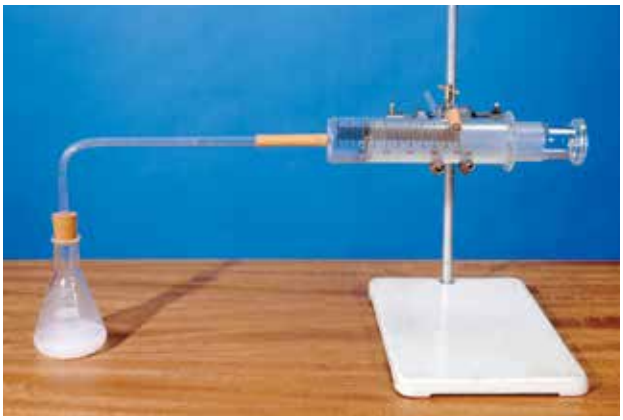


الصورة ٦-٢ يمكن استخدام مقياس الألوان لمراقبة سير التفاعل.

ويمكن أيضًا قياس التغيرات في حجم غاز ما أو ضغطه؛ فمثلًا يمكن استخدام هذه الطريقة لتتبع سير تفاعل كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ مع حمض الهيدروكلوريك HCl الموضح في المعادلة الآتية:

$$CaCO_3(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

حيث يمكن مراقبة التفاعل عن طريق قياس التغير في حجم الغاز (CO_2) المنطلق مقابل الزمن (انظر الصورة ٦-٣).



الصورة ٦-٣ يمكن تتبع معدل سرعة التفاعل عن طريق قياس التغير في حجم غاز CO_2 الناتج.

سؤال

(٦) يتفاعل كلوريد ديازونيوم البنزين (benzenediazonium chloride) $C_6H_5N_2Cl$، مع الماء عند درجة حرارة الغرفة وفق المعادلة الآتية:

$$C_6H_5N_2Cl(aq) + H_2O(l) \longrightarrow C_6H_5OH(aq) + N_2(g) + HCl(aq)$$

أ. مستعينًا بالبيانات المدرجة في الجدول الآتي، ارسم تمثيلًا بيانيًا لتركيز $C_6H_5N_2Cl$ مقابل الزمن.

الزمن (s)	$[C_6H_5N_2Cl]$ (10^{-4} mol/L)
0	5.8
200	4.4
400	3.2
600	2.5
800	1.7
1000	1.2
1200	0.8
1400	0.5
1600	0.3

ب. من التمثيل البياني الخاص بك، احسب قيمتَي عمر نصف متتاليَتين.

ج. استخدم قيم عمر النصف التي حصلت عليها لاستنتاج رتبة التفاعل.

٦-٣ الحسابات المتعلقة بمعادلة معدل سرعة التفاعل

حساب قيمة *k* من معادلة معدل سرعة التفاعل

مثال

٣. يتفاعل فوق أكسيد الهيدروجين (بيروكسيد الهيدروجين) H_2O_2، مع أيونات اليوديد I^- بوجود أيونات الهيدروجين H^+ لتكوين الماء واليود I_2 وفق المعادلة الآتية:

$$H_2O_2(aq) + 2I^-(aq) + 2H^+(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + I_2(aq)$$

حيث تم تتبع سير التفاعل عن طريق قياس معدل السرعة الابتدائية لتكوين اليود باستخدام تراكيز ابتدائية مختلفة لكل مادة متفاعلة عند درجة حرارة ثابتة، وتم الحصول على النتائج التجريبية الموضحة في الجدول (٦-٥).

احسب قيمة ثابت السرعة *k* علمًا بأن معادلة معدل سرعة هذا التفاعل هي:

$$rate = k[H_2O_2][I^-]$$

رقم التجربة	$[H_2O_2]$ (mol/L)	$[I^-]$ (mol/L)	$[H^+]$ (mol/L)	معدل سرعة التفاعل الابتدائية (mol/L.s)
1	0.0200	0.0100	0.0100	3.50×10^{-6}
2	0.0300	0.0100	0.0100	5.30×10^{-6}
3	0.0050	0.0200	0.0200	1.75×10^{-6}

الجدول ٦-٥ قيم معدلات سرعة التفاعل التي تم الحصول عليها باستخدام تراكيز ابتدائية مختلفة لكل من H_2O_2 وأيونات I^- وأيونات H^+.

تابع

الحلّ:

يمكن حساب قيمة ثابت السرعة k باستخدام البيانات من التجربة (1):

الخطوة ١: اكتب معادلة معدل سرعة التفاعل.

$$\text{rate} = k[H_2O_2][I^-]$$

الخطوة ٢: أعد ترتيب المعادلة لحساب قيمة k.

$$k = \frac{\text{rate}}{[H_2O_2][I^-]}$$

الخطوة ٣: عوّض القيم في المعادلة.

$$k = \frac{3.50 \times 10^{-6}}{(0.0200) \times (0.0100)}$$

$$k = 1.75 \times 10^{-2}\ \text{L/mol.s}$$

ملاحظة: تم تجاهل تركيز أيونات الهيدروجين لأن $[H^+]$ لا يظهر في معادلة معدل سرعة التفاعل، ويكون التفاعل بالتالي من الرتبة الصفرية بالنسبة إلى الأيونات H^+.

حساب قيمة k من عمر النصف

بالنسبة إلى تفاعل من الرتبة الأولى، يرتبط عمر النصف بثابت معدل سرعة التفاعل بوساطة العلاقة الآتية:

$$t_{½} = \frac{0.693}{k}$$

حيث يمثل $t_{½}$ عمر النصف والذي يقاس بوحدة s. ويمكن إعادة ترتيب هذه العلاقة على النحو الآتي:

$$k = \frac{0.693}{t_{½}}$$

ويمكن أيضًا حساب قيم ثابت معدل السرعة للتفاعلات ذات الرتبة الصفرية والرتبة الثانية من عمر النصف لها، لكن هذه الحسابات تُعدّ أكثر تعقيدًا.

ويمكن كذلك استخدام العلاقة:

$$k = \frac{0.693}{t_{½}}$$

مهمّ

يمكن إيجاد ثابت سرعة التفاعل k من علاقة عمر النصف $k = \frac{0.693}{t_{½}}$ في المعادلات من الرتبة الأولى فقط.

لحساب قيمة عمر النصف لتفاعل من الرتبة الأولى إذا علمنا قيمة ثابت معدل سرعة التفاعل.

مثال

٤. قيمة عمر النصف لتحوّل البروبان الحلقي إلى بروبين والذي يعد تفاعلاً من الرتبة الأولى، تساوي 17 دقيقة. احسب قيمة k.

الحلّ:

الخطوة ١: حوّل الدقائق إلى ثوان.

$$17.0\ \text{min} = 17.0 \times 60\text{s}$$

$$= 1020\ \text{s}$$

الخطوة ٢: عوّض قيمة عمر النصف في المعادلة.

$$k = \frac{0.693}{t_{½}} = \frac{0.693}{1020}$$

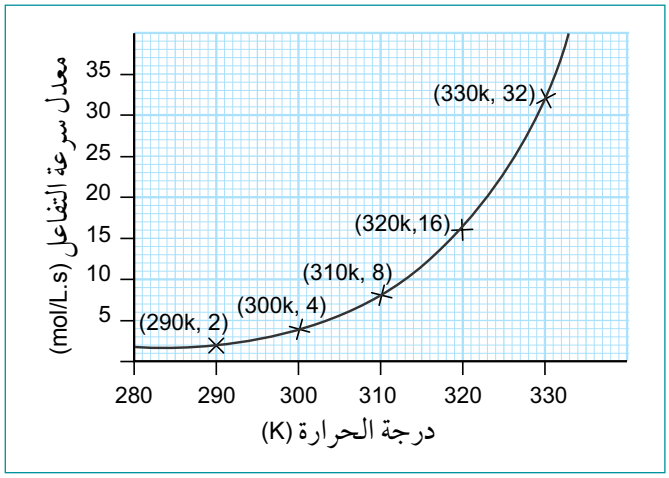
$$k = 6.79 \times 10^{-4}\ \text{L/mol.s}$$

وهذه القيمة قريبة جدًا من القيم المدرجة في الجدول (٦-١).

تأثير درجة الحرارة على ثابت معدل سرعة التفاعل

تمتلك نسبة أكبر من الجزيئات طاقة أكبر من طاقة التنشيط عند درجات الحرارة المرتفعة، لذلك يزداد معدل سرعة التفاعل. ويتناسب كلٌّ من ثابت معدل سرعة التفاعل k ومعدل سرعة التفاعل طرديًا مع عدد الجزيئات التي تمتلك طاقة مساوية لطاقة التنشيط أو أكبر منها. لذلك، تزداد قيمة ثابت معدل سرعة التفاعل كلما ارتفعت درجة الحرارة.

ويوضح الشكل (٦-٦) تأثير ارتفاع درجة الحرارة على معدل سرعة التفاعل، فكلما ارتفعت درجة الحرارة بمقدار 10°C (10 K)، يتضاعف معدل سرعة التفاعل تقريبًا.



الشكل ٦-٦ تأثير ارتفاع درجة الحرارة على معدل سرعة التفاعل.

سؤال

(٧) **أ.** استخدم بيانات التجربتَين 2 و 3 المدرجة في الجدول (٦-٥) لحساب ثابت معدل السرعة للتفاعل الآتي:

$$H_2O_2(aq) + 2I^-(aq) + 2H^+(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + I_2(aq)$$

ب. استخدم العلاقة الآتية:

$$t_{½} = \frac{0.693}{k}$$

لحساب قيمة ثابت معدل السرعة لتفاعل من الرتبة الأولى ويمتلك قيمة عمر نصف تساوي 480 s.

ج. يمتلك تفاعل من الرتبة الأولى قيمة ثابت معدل سرعة تساوي $9.63 \times 10^{-5}\ s^{-1}$. احسب قيمة عمر النصف لهذا التفاعل.

استنتاج رتبة التفاعل من البيانات الأولية

يمكن تحديد رتبة التفاعل عمليًا من خلال استخدام:

- بيانات سير التفاعل
- قيم معدلات السرعة الابتدائية

مهارات عمليّة ٦-٢

استنتاج رتبة التفاعل من بيانات سير التفاعل

الخطوة ١: ارسم تمثيلًا بيانيًا يوضح تغير تركيز مادة متفاعلة مع الزمن.

الخطوة ٢: ارسم عدة مماسات عند نقاط متنوعة على طول المنحنى تتوافق مع تراكيز محددة للمادة المتفاعلة .

لرسم مماس ما:

- اختر نقطة (تركيزًا معيّنًا) على التمثيل البياني (النقطة A)
- اختر نقطتين على التمثيل البياني (B ،C) حول النقطة A بحيث تكونان متماثلتين بالنسبة إلى A.
- ارسم القاطع الذي يمر بالنقطتَين B و C
- ارسم خطًا يمر بالنقطة A بحيث يكون متوازيًا تمامًا مع القاطع BC.

هذا الخط هو المماس.

الخطوة ٣: احسب قيمة الميل (تمثل معدل سرعة التفاعل) عند كل تركيز تم اختياره.

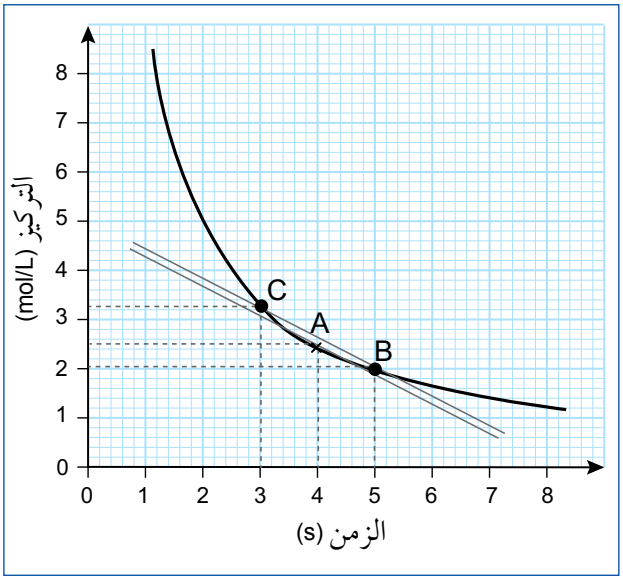
لحساب قيمة الميل:

- ارسم خطًا أفقيًا من النقطة المراد إيجاد سرعة التفاعل عندها (A) على المماس نحو المحور الصادي وخطًا عموديًا من النقطة نفسها التي على المماس نحو المحور السيني، ثم كرر هذه الخطوة مرة أخرى على نقطة أخرى في المماس، ثم احسب الميل كما هو موضح في الشكل (٦-٧).

$$\text{الميل} = \frac{\text{- تغير التركيز}}{\text{تغير الزمن}}$$

الخطوة ٤: ارسم تمثيلًا بيانيًا لمعدل سرعة التفاعل مقابل التركيز.

ملاحظة: يمكنك الرجوع إلى الوحدة (استخدام التمثيلات البيانية) بمنهج الرياضيات للصف العاشر.



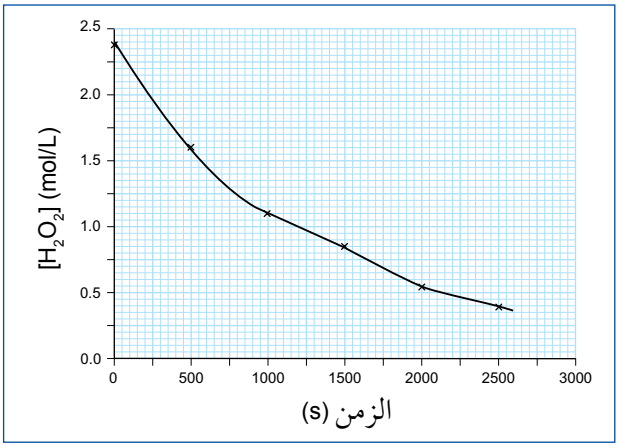
الشكل ٦-٧ التمثيل البياني لاستنتاج رتبة التفاعل.

مثال

٥. يتفكك فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) لإنتاج الماء وغاز الأكسجين وفق المعادلة الآتية:

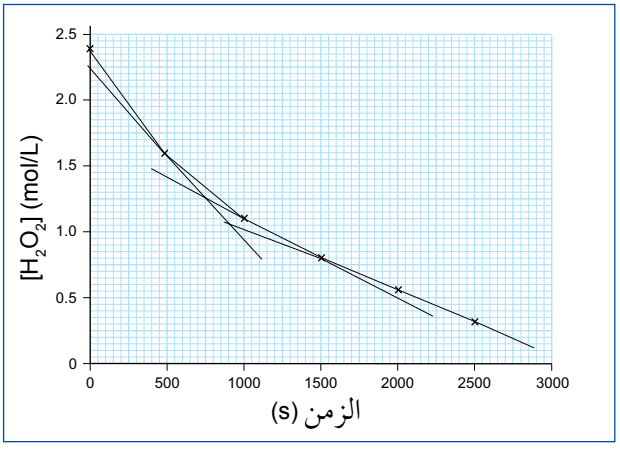
$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

يوّضح التمثيل البياني تغيّر تركيز فوق أكسيد الهيدروجين مقابل الزمن. استنتج رتبة التفاعل بالنسبة إلى فوق أكسيد الهيدروجين.



الحلّ:

الخطوة ١: ارسم عدة مماسات على المنحنى عند قيم تراكيز مختلفة لـ H_2O_2 واحسب معدل سرعة التفاعل عند كل تركيز.



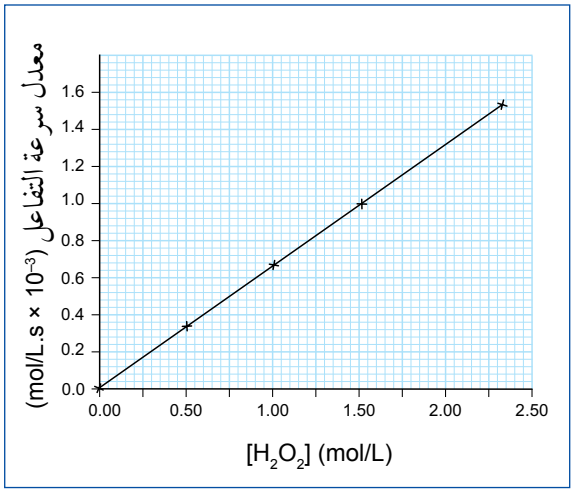
يبيّن الجدول النتائج الآتية:

$[H_2O_2]$ (mol/L)	معدل سرعة التفاعل (10^{-3}mol/L.s)
0.00	0.000
0.50	0.334
1.00	0.667
1.50	1.000
2.30	1.530

الخطوة ٢: ارسم تمثيلًا بيانيًا يوضح تغيّر معدل سرعة التفاعل مقابل التركيز.

الخطوة ٣: استنتج رتبة التفاعل.

يوّضح التمثيل البياني أن تغيّر معدل سرعة التفاعل مقابل التركيز هو خط مستقيم. وبالتالي فإن التفاعل بالنسبة إلى H_2O_2 هو من الرتبة الأولى.



مثال

٦. يتفاعل الميثانول مع حمض الهيدروكلوريك عند درجة الحرارة 25°C، وينتج من التفاعل كلوروميثان وماء وفق المعادلة الآتية:

$$CH_3OH(aq) + HCl(aq) \longrightarrow CH_3Cl(g) + H_2O(l)$$

تم خلط كميّات مولية متساوية من الميثانول وحمض الهيدروكلوريك عند درجة الحرارة 25°C، وتمّت متابعة سير التفاعل وفق الآتي:

- أخذت عيّنات صغيرة من مخلوط التفاعل في فترات زمنية منتظمة.
- ثم تمّت معايرة كل عيّنة باستخدام محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم.

يوضح الجدول (٦-٦) البيانات التي تم الحصول عليها. حدد رتبة التفاعل.

الزمن (min)	[HCl] (mol/L)	[CH_3OH] (mol/L)
0	1.84	1.84
200	1.45	1.45
400	1.22	1.22
600	1.04	1.04
800	0.91	0.91
1000	0.81	0.81
1200	0.72	0.72
1400	0.66	0.66
1600	0.60	0.60
1800	0.56	0.56
2000	0.54	0.54

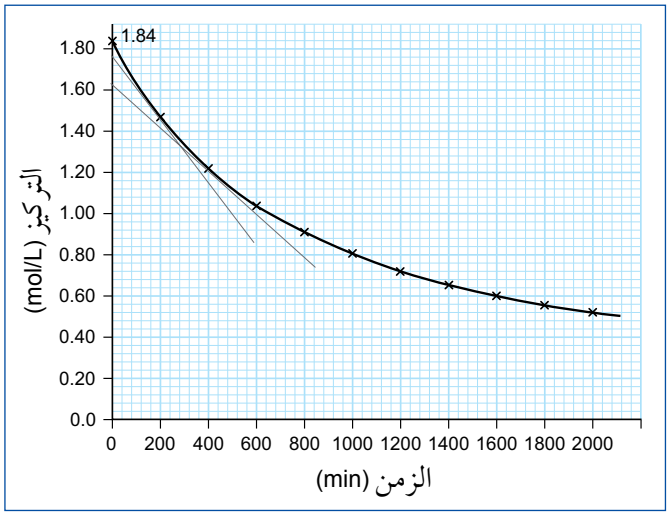
الجدول ٦-٦ بيانات التفاعل بين الميثانول وحمض الهيدروكلوريك.

الحلّ:

الخطوة ١: ارسم تمثيلًا بيانيًا لتركيز حمض الهيدروكلوريك مقابل الزمن (الشكل ٦-٨).

الخطوة ٢: ارسم المماسات (tangents) على المنحنى (الشكل ٦-٨) عند قيم التراكيز الآتية بوحدة mol/L.

[HCl] = 1.84، 1.45، 1.22، 1.04، 0.91



الشكل ٦-٨ ينخفض تركيز كل من حمض الهيدروكلوريك والميثانول بمعدل السرعة نفسه مع مرور الزمن.

تابع

الخطوة ٣: لكل مماس مرسوم، احسب قيمة الميل والتي تمثل معدل سرعة التفاعل.

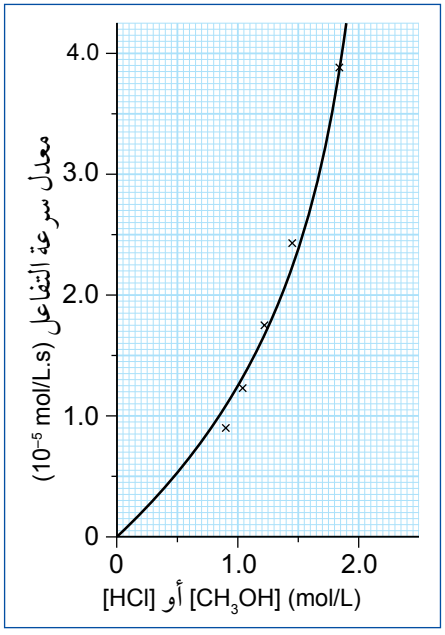
يوضح الجدول (٦–٧) قيم معدلات سرعة التفاعل المتعلقة بخمسة تراكيز مختلفة من حمض الهيدروكلوريك. (اضرب في 60 لتحويل الدقائق إلى ثوان)

الزمن (min)	التركيز (mol/L)	معدل سرعة التفاعل من التمثيل البياني (mol/L.min)	معدل سرعة التفاعل من التمثيل البياني (mol/L.s)
0	1.84	2.30×10^{-3}	3.83×10^{-5}
200	1.45	1.46×10^{-3}	2.43×10^{-5}
400	1.22	1.05×10^{-3}	1.75×10^{-5}
600	1.04	0.74×10^{-3}	1.23×10^{-5}
800	0.91	0.54×10^{-3}	0.90×10^{-5}

الجدول ٦–٧ القيم المحسوبة للتفاعل بين الميثانول وحمض الهيدروكلوريك.

الخطوة ٤: ارسم تمثيلًا بيانيًا لمعدل سرعة التفاعل مقابل التركيز.

يوضح الشكل (٦–٩) تمثيلًا بيانيًا لمعدل سرعة التفاعل مقابل [HCl] أو $[CH_3OH]$. تم تضمين $[CH_3OH]$ لأن البيانات المدرجة في الجدول (٦–٦)، توضح أن تركيز CH_3OH يتناقص وفق معدل السرعة نفسه لتركيز HCl.



الشكل ٦–٩ تمثيل بياني يوضح كيف تؤثر التغيّرات في تركيز حمض الهيدروكلوريك أو الميثانول على معدل سرعة التفاعل. يوضح المنحنى أن التفاعل من الرتبة الثانية.

يوضّح الشكل (٦–٩) منحنًى تصاعديًا، وهذا يشير إلى أن التفاعل من الرتبة الثانية، لكنه تفاعل من الرتبة الثانية بالنسبة إلى ماذا؟ وبما أن تركيز كل من HCl و CH_3OH يتناقص وفق معدل السرعة نفسه، فقد يكون أي منهما من الرتبة الثانية، فتكون الاحتمالات:

- $\text{rate} = k[CH_3OH]\,[HCl]$
- $\text{rate} = k[CH_3OH]^2$
- $\text{rate} = k[HCl]^2$

لذا، يجب إجراء مزيد من التجارب لتأكيد واحدة من هذه الاحتمالات. فالشيء الوحيد الثابت هو أن الرتبة الكلية للتفاعل هي الرتبة الثانية.

سؤال

(٨) اقترح كيف يمكن إعادة تصميم تجربة للتفاعل بين الميثانول وحمض الهيدروكلوريك للحصول على دليل على تأثير التغير في تركيز HCl بينما يتم التحكم في تركيز CH_3OH.

استخدام قيم معدلات السرعة الابتدائية

مصطلحات علمية

معدل السرعة الابتدائية للتفاعل

Initial rate of reaction: معدل سرعة التفاعل عند ابتداء التجربة والذي يتم حسابه من المماس المرسوم على المنحنى عند الزمن (اللحظة) صفر.

تُستخدم طريقة قيم معدلات السرعة الابتدائية في الغالب عندما يكون معدل سرعة التفاعل بطيئًا.

- قم بإجراء عدة تجارب باستخدام تراكيز ابتدائية مختلفة ومعلومة لكل مادة متفاعلة.
- قس قيم معدلات السرعة الابتدائية للتفاعل باستخدام إحدى الطريقتَين الآتيتَين:
  - أولًا، أخذ قيم المماس للمنحنى في بداية كل تجربة.
  - ثانيًا، قياس تركيز مادة متفاعلة أو ناتج ما مباشرة بعد بدء التجربة.
- لكل مادة متفاعلة، ارسم تمثيلًا بيانيًا لـ **معدل السرعة الابتدائية للتفاعل Initial rate of reaction** مقابل تركيز تلك المادة المتفاعلة المحددة.

مثال

٧. يتفكك أكسيد النيتروجين (V) N_2O_5، إلى أكسيد النيتروجين (IV) وأكسجين وفق المعادلة الآتية:

$$2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

ويوضّح الجدول (٦–٨) النتائج التجريبية لـ معدل السرعة الابتدائية عند استخدام تراكيز مختلفة من N_2O_5.

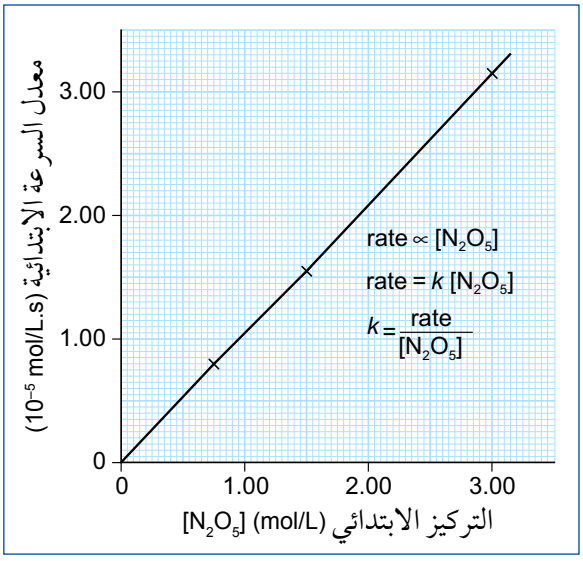
التركيز الابتدائي لـ N_2O_5 (mol/L)	معدل السرعة الابتدائية (10^{-5} mol/L.s)
3.00	3.15
1.50	1.55
0.75	0.80

الجدول ٦–٨ بيانات تفكك أكسيد النيتروجين (V).

ارسم التمثيل البياني للنتائج المعطاة في الجدول.

الحلّ:

التمثيل البياني للبيانات في الجدول (٦–٨):



الشكل ٦–١٠ يتناسب معدل السرعة الابتدائية لتفكك أكسيد النيتروجين (V) طرديًا مع تركيزه الابتدائي.

يوضّح التمثيل البياني للبيانات (الشكل ٦–١٠) بأن معدل السرعة الابتدائية يتناسب طرديًا مع التركيز الابتدائي لـ N_2O_5.

$$\text{rate} \propto [N_2O_5]$$

$$= k[N_2O_5]$$

سؤال

(٩) استخدم بيانات المثال ٧ السابق والذي يوضح تفاعل تفكك أكسيد النيتروجين (V) للإجابة عن السؤالين أ و ب.

أ. اذكر رتبة التفاعل.

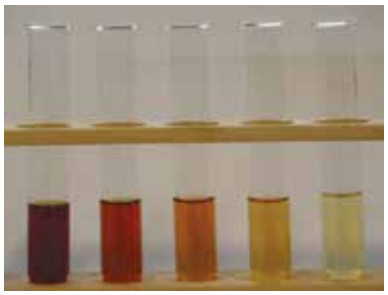
ب. احسب قيمة ثابت معدل سرعة التفاعل (k).

مثال

٨. تصف المعادلة الكيميائية أدناه تفاعل البروبانون مع اليود، الذي يحدث في وجود أيونات الهيدروجين كعامل حفاز:

$$CH_3COCH_3(aq) + I_2(aq) \xrightarrow{H^+} CH_3COCH_2I(aq) + HI(aq)$$

ويمكن تتبع سير التفاعل باستخدام جهاز مقياس اللون، بحيث يقيس هذا الجهاز امتصاص الضوء الذي يمر عبر مادة ما أو نفاذه من خلالها، ويمكن ملاحظة أن اللون البني لليود يتلاشى تدريجيًا مع سير التفاعل (الصورة ٦–٤). والنتائج التجريبية موضحة في الجدول (٦–٩). استنتج رتبة التفاعل بالنسبة إلى I_2 و CH_3COCH_3 و H^+



الصورة ٦–٤ التلاشي التدريجي في لون مخلوط التفاعل مع سير هذا التفاعل.

رقم التجربة	$[H^+]$ (mol/L)	$[CH_3COCH_3]$ (10^{-3} mol/L)	$[I_2]$ (10^{-3} mol/L)	معدل سرعة التفاعل الابتدائية (10^{-6} mol/L.s)
1	1.25	0.50	1.25	10.9
2	0.625	0.50	1.25	5.45
3	1.25	0.25	1.25	5.45
4	1.25	0.50	0.625	10.9

الجدول ٦–٩ النتائج التجريبية لتفاعل البروبانون مع اليود عند تراكيز مائية متنوعة.

الحلّ:

في هذه الطريقة، نلاحظ كيف يؤثر التغير في تركيز كل مادة متفاعلة في معدل سرعة التفاعل. ولإجراء مقارنة عادلة (صحيحة)، يجب التأكد من أن تراكيز المواد المتفاعلة الأخرى تبقى ثابتة.

قارن بين التجربتَين 1 و 2 (حيث يكون تركيز كل من البروبانون واليود ثابتًا):

- مضاعفة تركيز أيونات H^+ من 0.625 إلى 1.25 (mol/L)، تؤدي إلى مضاعفة معدل سرعة التفاعل. لذا، يكون التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة إلى أيونات H^+.

قارن بين التجربتَين 1 و 3 (حيث يكون تركيز كل من أيونات الهيدروجين واليود ثابتًا):

- مضاعفة تركيز البروبانون من 0.25×10^{-3} إلى 0.50×10^{-3} (mol/L)، تؤدي إلى مضاعفة معدل سرعة التفاعل. لذا، يكون التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة إلى البروبانون.

قارن بين التجربتَين 1 و 4 (حيث يكون تركيز كل من أيونات الهيدروجين والبروبانون ثابتًا):

- مضاعفة تركيز اليود من 0.625×10^{-3} إلى 1.25×10^{-3} (mol/L)، ليس له أي تأثير على معدل سرعة التفاعل. لذا، يكون التفاعل من الرتبة الصفرية بالنسبة إلى اليود.

تابع

طريقة أخرى:

- كتابة معادلة معدل سرعة التفاعل:

$$\text{rate} = k[CH_3COCH_3]^m\,[I_2]^n\,[H^+]^s$$

- استنتاج رتبة التفاعل بالنسبة إلى البروبانون (CH_3COCH_3) بقسمة rate 1 على rate 3:

$$\frac{10.9}{5.45} = \frac{k(0.50 \times 10^{-3})^m\,(1.25 \times 10^{-3})^n\,(1.25)^s}{k(0.25 \times 10^{-3})^m\,(1.25 \times 10^{-3})^n\,(1.25)^s}$$

$$2.0 = (2.0)^m$$

$$m = 1$$

التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة إلى البروبانون (CH_3COCH_3).

- استنتاج رتبة التفاعل بالنسبة إلى أيونات الهيدروجين (H^+) بقسمة rate 1 على rate 2:

$$\frac{10.9}{5.45} = \frac{k(0.50 \times 10^{-3})^m\,(1.25 \times 10^{-3})^n\,(1.25)^s}{k(0.50 \times 10^{-3})^m\,(1.25 \times 10^{-3})^n\,(0.625)^s}$$

$$2.0 = (2.0)^s$$

$$s = 1$$

التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة إلى أيونات الهيدروجين (H^+).

- استنتاج رتبة التفاعل بالنسبة إلى اليود (I_2) بقسمة rate 1 على rate 4:

$$\frac{10.9}{10.9} = \frac{k(0.50 \times 10^{-3})^m\,(1.25 \times 10^{-3})^n\,(1.25)^s}{k(0.50 \times 10^{-3})^m\,(0.625 \times 10^{-3})^n\,(1.25)^s}$$

$$1.0 = (2.0)^n$$

$$n = 0$$

التفاعل من الرتبة الصفرية بالنسبة إلى اليود (I_2).

سؤال

(١٠) **أ.** اكتب معادلة معدل سرعة التفاعل المحفّز بحمض بين اليود والبروبانون.

ب. استخدم معادلة معدل سرعة التفاعل الخاصة بك والبيانات الواردة في الجدول (٦-٩) (التجربة 1) لحساب قيمة لثابت معدل السرعة لهذا التفاعل.

٦-٤ التحفيز (الحفز) الكيميائي

لقد درست سابقًا أن العوامل الحفّازة تزيد من معدل سرعة التفاعل الكيميائي، حيث تقوم بتوفير مسار بديل للتفاعل يمتلك طاقة تنشيط أقل. تستخدم الكثير من مركبات العناصر الانتقالية في تحفيز التفاعلات الكيميائية (الصورة ٦-٥)، وينقسم التحفيز الكيميائي إلى نوعَين رئيسيَّين.



الصورة ٦-٥ يتم إنتاج بوليمرات الإضافة باستخدام عوامل حفّازة مثل $[(C_5H_5)_2ZrCH_3]^+$، الذي يحتوي على فلز الزيركونيوم الانتقالي. إن قوة الغشاء المصنوع من هذا البوليمر وصعوبة ثقبه جعلته شائع الاستخدام في تغليف المواد الغذائية.

- **التحفيز المتجانس Homogeneous catalysis** ويحدث عندما يكون العامل الحفاز في الحالة الفيزيائية نفسها لمخلوط التفاعل؛ فعلى سبيل المثال، تحفّز أيونات الهيدروجين التحلل المائي للإسترات وفق المعادلة الآتية:

$$CH_3COOC_2H_5(aq) + H_2O(l) \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3COOH(aq) + C_2H_5OH(aq)$$

ففي هذا التفاعل، تكون المواد المتفاعلة والناتجة والعامل الحفّاز جميعها ذائبة في المحلول المائي. وكذلك يحفز حمض الكبريتيك تكوين إستر من تفاعل كحول وحمض كربوكسيلي.

- **التحفيز غير المتجانس Heterogeneous catalysis** ويحدث عندما يكون العامل الحفاز في حالة فيزيائية مختلفة عن الحالة الفيزيائية لمخلوط التفاعل؛ فعلى سبيل المثال، يتم تحفيز تفكك محلول فوق أكسيد الهيدروجين (بيروكسيد الهيدروجين) باستخدام أكسيد المنجنيز (IV) الصلب وفق المعادلة الآتية:

$$2H_2O_2(aq) \xrightarrow{MnO_2(s)} 2H_2O(l) + O_2(g)$$

حيث يكون أكسيد المجنيز (IV) في الحالة الصلبة، في حين يكون فوق أكسيد الهيدروجين (بيروكسيد الهيدروجين) في محلول مائي. وكذلك يستخدم الحديد في إنتاج الأمونيا في عملية هابر، وفي هذا الموضوع سوف يتم التطرق إلى التحفيز غير المتجانس.

مصطلحات علمية

التحفيز المتجانس Homogeneous catalysis: نوع من التحفيز يكون فيه العامل الحفّاز ومخلوط التفاعل في الحالة الفيزيائية نفسها.

التحفيز غير المتجانس Heterogeneous catalysis: نوع من التحفيز يكون فيه العامل الحفّاز في حالة فيزيائية مختلفة عن الحالة الفيزيائية لمخلوط التفاعل.

مهارات عمليّة ٦-٣

احتياطات الأمان والسلامة: لا تنفذ هذا النشاط إلا بوجود المعلم، وبعد شرح احتياطات السلامة الواجب اتباعها.

أمثلة على عوامل حفازة غير متجانسة

التحفيز غير المتجانس

١. أحضر ست أنابيب اختبار وأضف إلى كل أنبوبة 2 mL من محلول فوق أكسيد الهيدروجين (بيروكسيد الهيدروجين) تركيزه 2.0 mol/L.

٢. أضف كميّات قليلة جدًا باستخدام طرف ملعقة الكيماويات من كل من المواد الآتية إلى أنابيب الاختبار بشكل منفصل؛ تتم إضافة مادة واحدة فقط إلى كل أنبوبة اختبار.

أ. MnO_2 د. Fe_2O_3

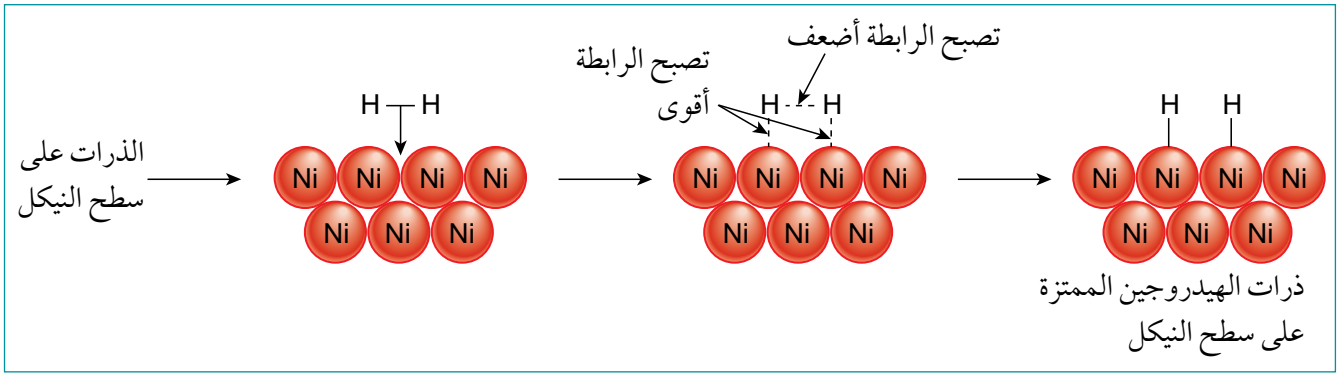
ب. Cu_2O هـ. Al_2O_3

ج. MgO

٣. صف النتائج التي حصلت عليها واقترح الميزات المشتركة للأكاسيد ذات القدرة التحفيزية.

التحفيز غير المتجانس

تتضمن عملية التحفيز غير المتجانسة في الغالب جزيئات غازية تتفاعل على سطح عامل حفّاز صلب. ويمكن شرح آلية حدوث عملية التحفيز هذه باستخدام عملية **الامتزاز Adsorption**، حيث تحدث عملية الامتزاز الكيميائي عندما ترتبط جزيئات غازية بذرات موجودة على سطح المادة الصلبة، وتُعدّ العناصر الانتقالية، مثل النيكل، جيدة بشكل خاص لامتزاز غاز الهيدروجين. يوضح الشكل (٦-١١) عملية امتزاز الهيدروجين على سطح فلز النيكل.

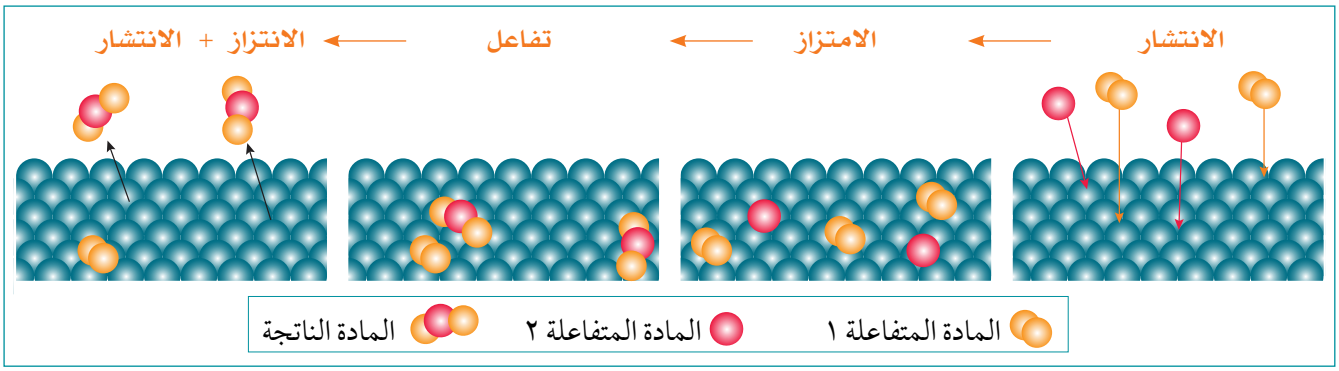


الشكل ٦-١١ عملية امتزاز الهيدروجين على سطح النيكل.

تمر عملية امتزاز الهيدروجين على سطح النيكل بالمراحل الآتية:

- ينتشر غاز الهيدروجين على سطح النيكل.
- يتم امتزاز جزيئات الهيدروجين (H_2) بشكل فيزيائي على سطح النيكل، حيث تربط قوى ضعيفة جزيئات الهيدروجين بذرات النيكل السطحية.
- يؤدي هذا الأمر إلى إضعاف الروابط التساهمية التي توجد بين ذرات الهيدروجين نفسها.
- يصبح الهيدروجين (H) ممتزًا بشكل كيميائي على السطح، فتتكوّن روابط أقوى بين ذرات الهيدروجين وذرات النيكل.

عندما يكتمل التفاعل الذي يحدث على سطح العامل الحفّاز، تضعف الروابط الموجودة بين جزيئات المادة الناتجة والعامل الحفّاز كثيرًا (الروابط المتكوّنة بين ذرات الهيدروجين وذرات النيكل لا تعُدّ روابط كيميائية، وتكون ضعيفة نسبيًا)، بحيث تنفصل هذه الجزيئات عن سطح العامل الحفّاز مبتعدة عنه. وهذه العملية تسمى **الانتزاز Desorption**. ويمكن تلخيص مراحل التحفيز غير المتجانس كما في الشكل (٦-١٢).



الشكل ٦-١٢ مراحل التحفيز غير المتجانس.

مصطلحات علمية

الامتزاز Adsorption: عملية تكوّن روابط بين جسيمات المادة المتفاعلة والذرات الموجودة على سطح العامل الحفّاز.

الانتزاز Desorption: عملية تكسر الروابط التي تُمسك جسيمات المادة الناتجة على سطح العامل الحفّاز، وتحريرها.

مهمّ

يجب التمييز بين الكلمتَين يمتز ويمتص:

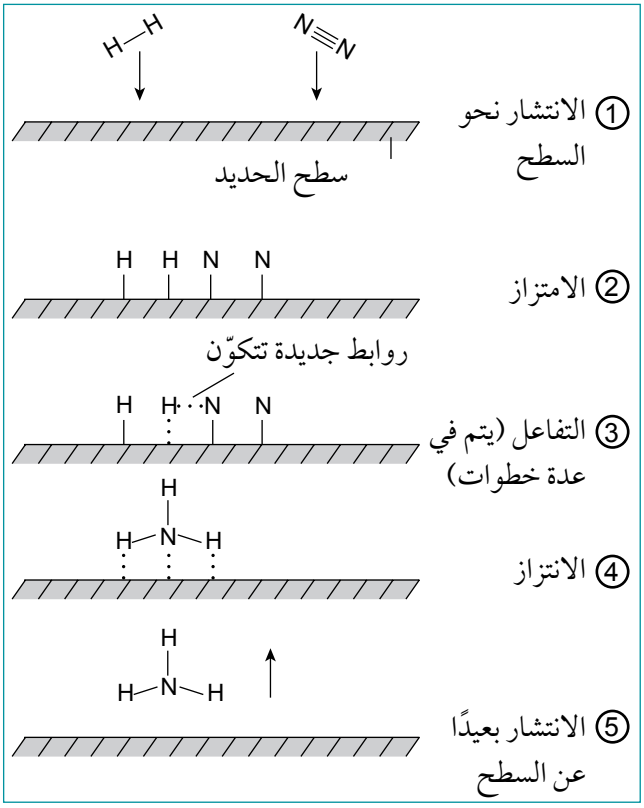
- فالكلمة يمتز تعني الارتباط بسطح مادة ما.
- والكلمة يمتص تعني الانتقال إلى داخل المادة، مثل الإسفنج الذي يمتص الماء.

أمثلة على التحفيز غير المتجانس

الحديد في عملية هابر

درست في الصف الحادي عشر أن عملية تكوين الأمونيا من النيتروجين والهيدروجين تحتاج إلى ظروف خاصة من درجات الحرارة والضغط. ويكون التفاعل محفّزًا بالحديد، إذ يعمل العامل الحفّاز عن طريق السماح لجزيئات النيتروجين والهيدروجين بالاقتراب بعضها من بعض على سطح الحديد، حيث تكون بالتالي عرضة للتفاعل فيما بينها. ويوضح الشكل (٦-١٣) الخطوات الخمس في عملية التحفيز غير المتجانس هذه:

١. **الانتشار:** ينتشر غاز النيتروجين وغاز الهيدرجين على سطح الحديد.



الشكل ٦-١٣ آلية محتملة لحدوث التحفيز في عملية هابر.

٢. **الامتزاز:** يتم الامتزاز الكيميائي لجزيئات المادتَين المتفاعلتَين على سطح الحديد. وتكون الروابط المتكوّنة بين جزيئات المادتَين المتفاعلتَين والحديد:

- قوية بما يكفي لإضعاف الروابط التساهمية الموجودة في جزيئات النيتروجين والهيدروجين بحيث تتمكّن الذرات من التفاعل فيما بينها.
- ضعيفة بما يكفي للسماح لجزيئات المواد الناتجة بمغادرة سطح العامل الحفّاز.

٣. **التفاعل:** تتفاعل ذرات النيتروجين والهيدروجين الممتزّة على سطح الحديد لتكوين جزيئات الأمونيا.

٤. **الانتزاز:** تضعف الروابط بين الأمونيا وسطح الحديد ويمكنها بالتالي أن تتكسر.

٥. **الانتشار:** تنتشر جزيئات الأمونيا مبتعدة عن سطح الحديد.

مهمّ

بالنسبة إلى آلية حدوث عملية التحفيز غير المتجانس، تذكر التسلسل الآتي:

امتزاز ← انكسار روابط قديمة وتكوين روابط جديدة ← انتزاز.

العناصر الانتقالية في المحولات المحفّزة

يتم تركيب المحوّلات المحفزة في عوادم السيارات لتقليل كمية أكاسيد النيتروجين الضارة والتي تنبعث من محركات السيارات نحو الغلاف الجوي. فعند تسخينه يسرّع العامل الحفّاز عملية تحويل أكاسيد النيتروجين الضارة إلى غاز نيتروجين غير ضار، وتحويل أحادي أكسيد الكربون السام إلى ثاني أكسيد الكربون. وقد تؤدي الهيدروكربونات غير المحترقة والمنبعثة من محركات السيارات إلى التقليل أيضًا من أكاسيد النيتروجين في تفاعل محفّز. وتُمثَّل التفاعلات الكلية بالمعادلتَين المبسّطتَين الآتيتَين:

$$2NO(g) + CO(g) \longrightarrow N_2(g) + CO_2(g)$$

و

$$2NO_2(g) + 4CO(g) \longrightarrow N_2(g) + 4CO_2(g)$$

ويحتوي المحوّل المحفّز على حبيبات صغيرة مطلية بالبلاتين أو البالاديوم أو الروديوم، وهي تسلك كعوامل حفّازة غير متجانسة.

وتتضمن عملية التحفيز هذه الخطوات المحتملة الآتية:

- امتزاز أكاسيد النيتروجين وأحادي أكسيد الكربون على سطح العامل الحفّاز.
- إضعاف الروابط التساهمية في جزيئات أكاسيد النيتروجين وأحادي أكسيد الكربون.
- تكوين روابط جديدة بين:
  - ذرات النيتروجين القريبة بعضها من بعض (لتكوين جزيئات نيتروجين).
  - أحادي أكسيد الكربون وذرات الأكسجين لتكوين ثاني أكسيد الكربون.
- انتزاز جزيئات النيتروجين وجزيئات ثاني أكسيد الكربون من على سطح العامل الحفّاز.

سؤال

(١١) **أ.** ما المقصود بالانتزاز؟

ب. يسلك النيكل كعامل حفّاز في عملية هدرجة الألكينات، فعلى سبيل المثال:

$$CH_2=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3-CH_3$$

اقترح كيف يحفّز النيكل هذا التفاعل بالإشارة إلى عمليات الامتزاز والتفاعل الذي يحدث على سطح الفلز والانتزاز.

ج. في المحوّلات المحفّزة، يحفّز الروديوم اختزال أكسيد النيتروجين NO (II) إلى نيتروجين N_2. ارسم مخططات لاقتراح ما يلي:

١. كيف يتم امتزاز NO على سطح فلز الروديوم؟

٢. كيف يتكوّن النيتروجين؟

ملخّص

الصيغة العامة لمعادلة معدل سرعة التفاعل هي: $Rate = k[A]^m[B]^n$ • حيث يمثل k ثابت معدل سرعة التفاعل. • يمثل [A] و [B] تراكيز المواد المتفاعلة التي تؤثر في معدل سرعة التفاعل. • يمثل m رتبة التفاعل بالنسبة إلى المادة المتفاعلة A ويمثل n رتبة التفاعل بالنسبة إلى المادة المتفاعلة B.
يمكن تحديد رتبة التفاعل من التمثيلات البيانية للتركيز مقابل الزمن، بوساطة طريقة معدلات السرعة الابتدائية، وبوساطة طريقة عمر النصف.
يمكن حساب ثابت معدل سرعة التفاعل من قيم معدلات السرعة الابتدائية ومن معادلة معدل سرعة التفاعل.
يمكن أن يُستخدم عمر النصف لتفاعل من الرتبة الأولى في الحسابات لإيجاد قيمة ثابت معدل السرعة لتفاعل من الرتبة الأولى باستخدام العلاقة الرياضية الآتية: $t_{½} = \frac{0.693}{k}$
تحدث عملية التحفيز المتجانس عندما يكون العامل الحفّاز ومخلوط التفاعل في الحالة الفيزيائية نفسها.
تحدث عملية التحفيز غير المتجانس عندما يكون العامل الحفّاز في حالة فيزيائية مختلفة عن مخلوط التفاعل.
تتضمن آلية حدوث عملية التحفيز غير المتجانس عمليات الامتزاز والتفاعل والانتزاز.

أسئلة نهاية الوحدة

١ تم إجراء دراسة تجريبية لمعدل سرعة التفاعل الذي يحدث بين البيوتانون وكمية فائضة من اليود؛ وتم قياس تراكيز البيوتانون عند فترات زمنية مختلفة. النتائج موضحة في الجدول الآتي:

الزمن (min)	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120
$[C_4H_8O]$ (mol/L)	0.080	0.055	0.035	0.024	0.015	0.010	0.007	0.003	0.001	0.001

أ. ارسم هذه البيانات على تمثيل بياني مناسب.

ب. وضح حسابيًا أن هذه البيانات متوافقة مع تفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة إلى البيوتانون.

ج. احسب قيمة الميل على التمثيل البياني الخاص بك عند تراكيز البيوتانون الآتية:

١. 0.070 mol/L

٢. 0.040 mol/L

٣. 0.010 mol/L

د. استخدم إجاباتك عن الجزئية ج لرسم تمثيل بياني مناسب يوضح معدل سرعة التفاعل (على المحور الصادي) مقابل التركيز (على المحور السيني).

هـ. اشرح كيف يتوافق التمثيل البياني الذي رسمته في الجزئية د مع التفاعل الذي يُعدّ من الرتبة الأولى بالنسبة إلى البيوتانون.

٢ يُعدّ التفاعل الآتي:

$$A + B + C \longrightarrow ABC$$

من الرتبة الصفرية بالنسبة إلى إحدى المواد المتفاعلة ومن الرتبة الأولى بالنسبة إلى مادة متفاعلة ثانية ومن الرتبة الثانية بالنسبة إلى مادة متفاعلة ثالثة.

أ. ١. اشرح المقصود بالمصطلح «رتبة التفاعل» بالنسبة إلى مادة متفاعلة معيّنة.

٢. استخدم البيانات المدرجة في الجدول أدناه لاستنتاج رتبة التفاعل بالنسبة إلى كل من المواد المتفاعلة A و B و C.

رقم التجربة	[A] (mol/L)	[B] (mol/L)	[C] (mol/L)	معدل سرعة التفاعل (mol/L.s)
1	0.100	1.00	1.00	0.00783
2	0.200	1.00	1.00	0.00802
3	0.300	1.00	1.00	0.00796
4	1.00	0.100	1.00	0.00008
5	1.00	0.200	1.00	0.00031
6	1.00	0.300	1.00	0.00073
7	1.00	1.00	0.100	0.00078
8	1.00	1.00	0.200	0.00158
9	1.00	1.00	0.300	0.00236

تابع

ب. ١. اكتب معادلة معدل السرعة لهذا التفاعل.
٢. اذكر الرتبة الكلية لهذا التفاعل.
٣. احسب قيمة ثابت معدل سرعة التفاعل باستخدام بيانات التجربة 6. ضمن إجابتك وحدة القياس.

٣ معادلة معدل السرعة للتفاعل الذي يحدث بين اليود والبروبانون هي:

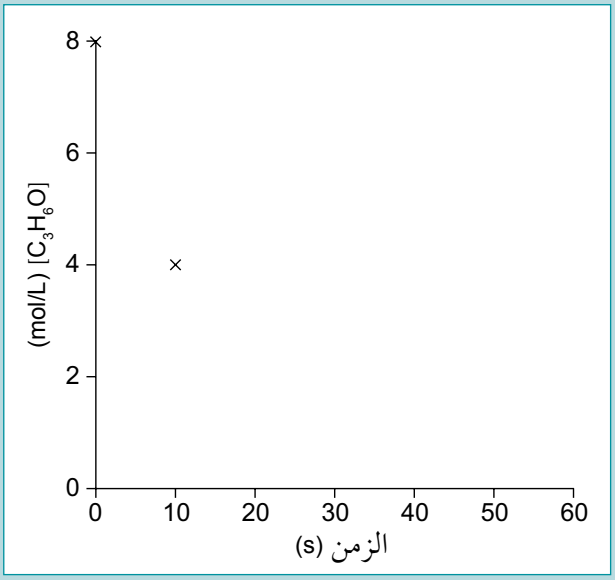
$$\text{rate} = k[CH_3COCH_3]\,[H^+]\,[I_2]^0$$

أ. اذكر رتبة هذا التفاعل بالنسبة إلى اليود.

ب. اذكر الرتبة الكلية لهذا التفاعل.

ج. ١. عرف مصطلح "عمر النصف".
٢. في إحدى التجارب، تفاعل فائض كبير من اليود مع تركيز قليل من البروبانون بوجود أيونات $H^+(aq)$. وتم قياس تركيز البربانون عند فترات زمنية منتظمة. اشرح ما يحدث لقيمة عمر النصف مع تناقص تركيز البروبانون.

د. ارسم نقاطًا إضافية لفترات زمنية من 10 ثوان وصولًا إلى الزمن 50 ثانية. ارسم منحنى يمر عبر هذه النقاط.



٤ تم تحفيز تفاعل تفكك محلول فوق أكسيد الهيدروجين (بيروكسيد الهيدروجين) H_2O_2 إلى أكسجين وماء بوساطة أكسيد المنجنيز (IV).

أ. عرّف مصطلح "عامل حفّاز".

مهمّ

يحتاج السؤالان ١. أ، د و ٤. ب إلى رسم تمثيل بياني. تأكد من أنك تقوم بما يلي:

- يحتل المحوران (على سبيل المثال من 0 إلى 120 دقيقة، ومن 0 إلى 0.080 mol/L) أكثر من نصف ورقة التمثيل البياني التي تستخدمها.
- عنون المحورَين بشكلٍ معقول بحيث يكون الرسم سهلًا؛ على سبيل المثال: إذا كان على محور الزمن للتمثيل البياني الخاص بك مربع واحد كبير = 10 دقائق، تكون أقل عرضة لارتكاب أخطاء في الرسم.
- ارسم النقاط بدقة باستخدام قلم جرافيت حاد الرأس.
- ارسم بعناية منحنى سلسًا يمر عبر النقاط.

تُعدّ هذه المهارات جميعها أساسية، ويجب التدرب عليها في كل مرة ترسم فيها تمثيلًا بيانيًا.

تابع

ب. يوضح الجدول أدناه نتائج تفكك عيّنة من فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2

الزمن (min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$[H_2O_2]$ (mol/L)	1.60	1.04	0.61	0.40	0.25	0.16	0.10	0.06	0.04

١. ارسم تمثيلًا بيانيًا لتركيز فوق أكسيد الهيدروجين (المحور الصادي) مقابل الزمن (المحور السيني). ارسم بعد ذلك المنحنى الأنسب.

٢. استخدم التمثيل البياني الخاص بك لتحديد عمر النصف للتفاعل.

٣. استخدم التمثيل البياني الخاص بك لحساب معدل سرعة التفاعل بعد مضي دقيقتَين.

ج. ١. اكتب معادلة معدل السرعة للتفاعل. اشرح إجابتك.

٢. استخدم إجابتك عن الجزئية ب. ٣ لحساب قيمة ثابت معدل سرعة التفاعل *k* مع إعطاء وحدة القياس.

٣. باستخدام معادلة معدل سرعة التفاعل الخاصة بك، احسب معدل سرعة التفاعل عندما يكون $[H_2O_2] = 2\ mol/L$.

٥ تتفاعل أيونات فوق الكبريتات $S_2O_8^{2-}$ مع أيونات اليوديد I^- في محلول مائي لتكوين اليود I_2 وأيونات الكبريتات SO_4^{2-} وفق المعادلة الآتية:

$$S_2O_8^{2-}(aq) + 2I^-(aq) \longrightarrow 2SO_4^{2-}(aq) + I_2(aq)$$

وتتم مقارنة قيم معدلات سرعة التفاعل الابتدائية عن طريق تحديد المدة الزمنية التي يستغرقها إنتاج كمية محددة من اليود باستخدام أربعة تراكيز ابتدائية مختلفة من $S_2O_8^{2-}$. ويوضح الجدول الآتي النتائج التي تم الحصول عليها.

$[S_2O_8^{2-}]$ (mol/L)	معدل سرعة التفاعل الابتدائية (mol/L.s)
0.0200	4.16×10^{-3}
0.0150	3.12×10^{-3}
0.0120	2.50×10^{-3}
0.0080	1.70×10^{-3}

أ. ارسم تمثيلًا بيانيًا مناسبًا لحساب معدل سرعة التفاعل.

ب. استنتج رتبة التفاعل بالنسبة إلى أيونات فوق الكبريتات $S_2O_8^{2-}$. اشرح إجابتك.

ج. يُعدّ هذا التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة إلى أيونات اليوديد I^-. استخدم هذه المعلومة وإجابتك عن الجزئية ب لكتابة المعادلة الكلية لمعدل السرعة لهذا التفاعل.

تابع

٦ يمكن إزالة أكاسيد النيتروجين من غازات عوادم محركات السيارات باستخدام محوّل محفّز. يحتوي الكثير من المحولات المحفّزة على فلزات مثل البلاتين والروديوم؛ وهي تسلك كعوامل حفّازة غير متجانسة.

أ. ١. اذكر المقصود بمصطلح " تحفيز غير متجانس".

٢. اشرح، باستخدام عبارات عامة، كيف تعمل العوامل الحفّازة غير المتجانسة.

ب. يتكوّن أكسيد النيتروجين (IV) عندما يتفاعل أكسيد النيتروجين (II) مع الأكسجين وفق المعادلة الآتية:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

يوضح الجدول الآتي النتائج التي تم الحصول عليها عن طريق سلسلة من التجارب لهذا التفاعل.

رقم التجربة	[NO] (mol/L)	$[O_2]$ (mol/L)	معدل السرعة الابتدائية (mol/L.s)
1	0.00100	0.00300	21.3
2	0.00100	0.00400	28.4
3	0.00300	0.00400	256

١. استنتج رتبة هذا التفاعل بالنسبة إلى كل مادة متفاعلة. وضح إجابتك في كل حالة.

٢. استنتج معادلة معدل السرعة لهذا التفاعل.

٣. اذكر وحدة قياس ثابت معدل السرعة *k* لهذا التفاعل.

٧ تتفاعل أيونات البرومات (V) BrO_3^- مع أيونات البروميد Br^- في محلول حمضي لتكوين البروم Br_2 وفق المعادلة الآتية:

$$BrO_3^-(aq) + 5Br^-(aq) + 6H^+(aq) \longrightarrow 3Br_2(aq) + 3H_2O(l)$$

أ. تمّت مقارنة قيم معدلات سرعة التفاعل الابتدائية باستخدام التراكيز الابتدائية للمواد المتفاعلة الموضحة في الجدول الآتي:

رقم التجربة	$[BrO_3^-]$ (mol/L)	$[Br^-]$ (mol/L)	$[H^+]$ (mol/L)	معدل السرعة النسبية لتكوين البروم
1	0.040	0.20	0.24	1
2	0.040	0.20	0.48	4
3	0.080	0.20	0.48	8
4	0.040	0.10	0.48	2

١. استنتج رتبة هذا التفاعل بالنسبة إلى كل مادة متفاعلة. وضح إجابتك في كل حالة.

٢. استنتج معادلة معدل السرعة لهذا التفاعل.

٣. اذكر وحدة قياس ثابت معدل السرعة *k* لهذا التفاعل.

ب. صف في ضوء نظرية التصادمات التي تحدث بين الجسيمات، تأثير درجة الحرارة على ثابت معدل سرعة هذا التفاعل واشرحه.

قائمة تقييم ذاتي

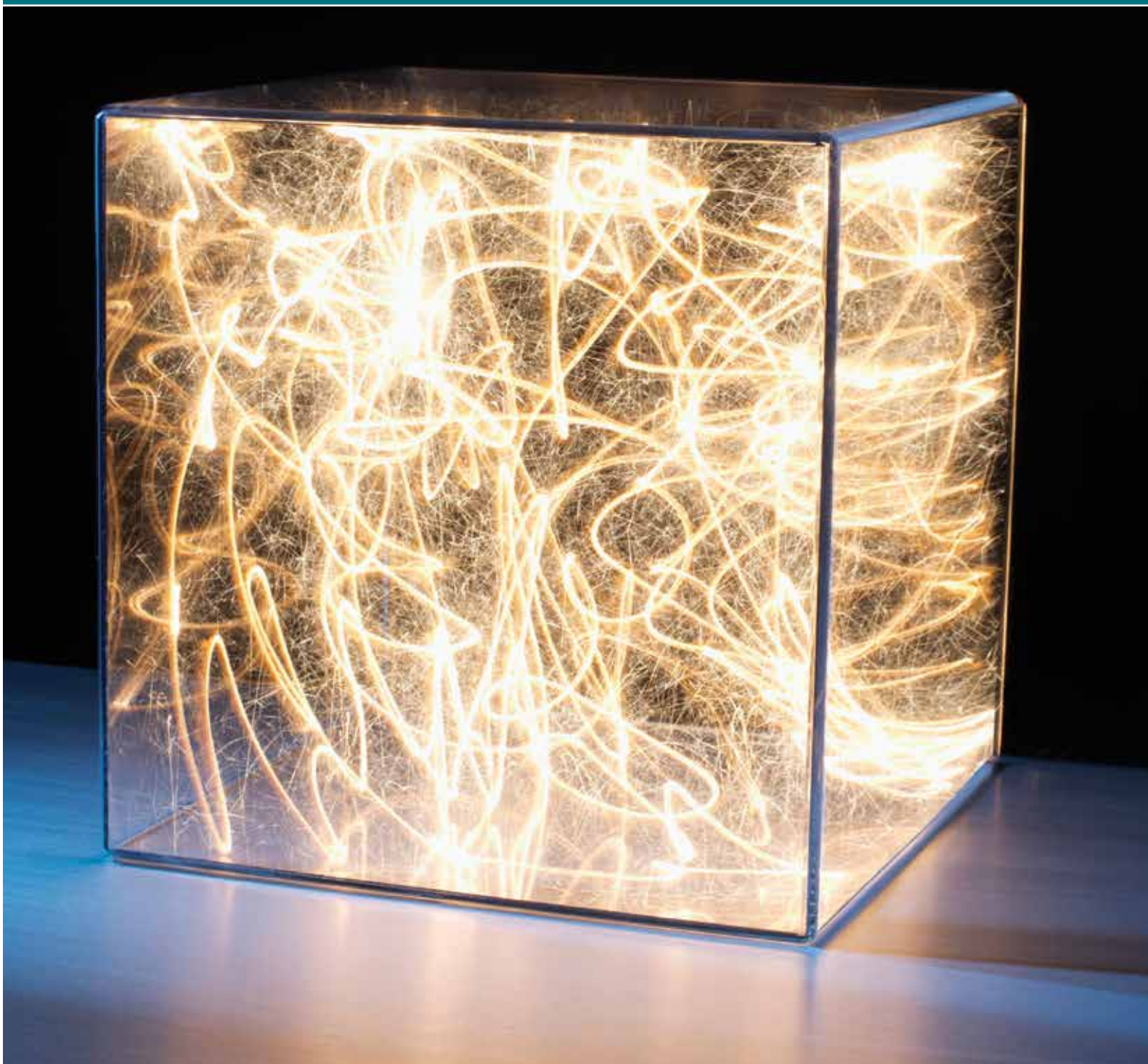
بعد دراسة هذه الوَحدة، أكمل الجدول الآتي:

أستطيع أن	أراجع الموضوع	أحتاج إلى بذل المزيد من الجهد	متمكّن إلى حدّ ما	مستعدّ للمضي قدمًا
أُعرّف المصطلحات الآتية وأشرحها: معادلة معدل سرعة التفاعل، ورتبة التفاعل الجزئية، والرتبة الكلية للتفاعل، وثابت معدل سرعة التفاعل، وعمر النصف.	٦–١، ٦–٢			
أنشئ معادلات معدل سرعة التفاعل التي تُكتب كما يلي وأستخدمها: $R = k[A]^m[B]^n$ (حيث إن m و n هما الرتبتان الجزئيتان للتفاعل نسبة إلى المادتَين المتفاعلتَين A و B على التوالي) وتكون قيمة كل من m و n تساوي 0 أو 1 أو 2).	٦–٢			
أستنتج رتبة تفاعل ما من التمثيلات البيانية للتركيز مقابل الزمن، أو من بيانات تجريبية يتم الحصول عليها بوساطة طريقة معدل السرعة الابتدائية أو طريقة عمر النصف.	٦–٢			
أفسّر البيانات التجريبية المعطاة في هيئة تمثيلات بيانية، والتي تتضمن تمثيلات بيانية للتركيز مقابل الزمن، ولمعدل سرعة التفاعل مقابل التركيز.	٦–٢			
أحسب معدل السرعة الابتدائية باستخدام بيانات التركيز.	٦–٣			
أنشئ معادلات لمعدل سرعة التفاعل.	٦–١			
أوضح عمليًا أن عمر النصف لتفاعل من الرتبة الأولى يكون مستقلًا عن التركيز.	٦–٣			
أستخدم عمر النصف لتفاعل من الرتبة الأولى في الحسابات.	٦–٢			
احسب القيمة العددية لثابت معدل سرعة التفاعل باستخدام السرعة الابتدائية ومعادلة سرعة التفاعل.	٦–٣			
أحسب القيمة العددية لثابت معدل سرعة التفاعل عن طريق: **أ.** استخدام معدلات السرعة الابتدائية ومعادلة معدل سرعة التفاعل. **ب.** استخدام علاقة عمر النصف $t_{½}$، لتفاعلات من الرتبة الأولى: $k = \frac{0.693}{t_{½}}$	٦–٣			
أصف تأثير درجة الحرارة على ثابت معدل سرعة التفاعل وعلى معدل سرعة التفاعل.	٦–٣			
أصف العوامل الحفّازة كمتجانسة أو غير متجانسة.	٦–٤			
أصف عملية التحفيز غير المتجانس من حيث امتزاز المواد المتفاعلة وإضعاف الروابط وانتزاز المواد الناتجة. مع الإشارة إلى: **أ.** الحديد في عملية هابر. **ب.** البالاديوم والبلاتين والروديوم في عملية الإزالة المحفّزة لأكاسيد النيتروجين من غازات عوادم محركات السيارات.	٦–٤			

الوحدة السابعة

الإنتروبي

Entropy



أهداف التعلم

٧-١ يعرّف مصطلح الإنتروبي S، بأنه عدد الترتيبات المحتملة للجسيمات، وطاقاتها في نظام معلوم.

٧-٢ يتنبأ بإشارة التغيرات في الإنتروبي ΔS ويشرحها أثناء:

(أ) التغير في الحالة الفيزيائية.

(ب) التغير في درجة الحرارة.

(ج) التفاعل الذي يحدث فيه تغير في عدد الجزيئات الغازية.

٧-٣ يحسب التغير في الإنتروبي $\Delta S^{\ominus}$ لتفاعل ما، باستخدام قيم الإنتروبي القياسية $S^{\ominus}$ المعطاة للمواد المتفاعلة والناتجة باستخدام العلاقة الآتية:

$$\Delta S^{\ominus}_{system} = \Sigma nS^{\ominus}\ (\text{مواد ناتجة}) - \Sigma nS^{\ominus}\ (\text{مواد متفاعلة})$$

٧-٤ يكتب معادلة جبس: $\Delta G^{\ominus} = \Delta H_r^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus}_{system}$ ويستخدمها.

٧-٥ يذكر قابلية حدوث تفاعل ما أو عملية ما من خلال إشارة قيمة ΔG.

٧-٦ يتنبأ بتأثير التغير في درجة الحرارة على إمكانية حدوث تفاعل ما في ضوء قيم التغيرات القياسية في المحتوى الحراري والإنتروبي.

قبل أن تبدأ بدراسة الوَحدة

١. اعمل مع أحد زملائك، وتبادلا الأدوار فيما بينكما لشرح المقصود بالمصطلحَين الكيميائيَّين الآتيَين: النظام والوسط المحيط.

٢. اشرح قانون هسّ لأحد زملائك.

٣. اطلب إلى أحد زملائك اختيار مثال على تفاعل كيميائي ثم اشرح له بدقة كيفية حساب التغير في المحتوى الحراري لهذا التفاعل (تذكّر أن تأخذ في الحسبان التناسب الكيميائي للتفاعل)، ثم تبادلا الأدوار: بحيث تختار أنت التفاعل، ويقوم زميلك بالشرح.

العلوم ضمن سياقها

لماذا تمتلك الأربطة المطاطية خصائص مرنة؟

تُظهر بعض البوليمرات المطاطية سلوكًا مرنًا، فالمطاط الطبيعي عبارة عن بوليمر قابل للتمدد إلى ستة أضعاف طوله الأصلي، ولكنه يحتفظ بإمكانية العودة إلى طوله الأصلي عند إزالة قوة الشد المؤثرة عليه (الصورة ٧-١).

ولكي يحدث التمدد، يجب أن تمتلك الجزيئات بعض الحرّية في الحركة، كما يجب أن تكون قوى التجاذب بين جزيئات البوليمر في السلاسل ضعيفة. فعندما نقوم بشدّ شريط مرن، فإننا نعمل على جعل السلاسل مستقيمة عن طريق تأثير قوة شد عليها، ويمكن القيام بذلك بسهولة بوساطة قوة صغيرة جدًا لأن هذه العملية تتضمن دورانًا للروابط فقط وليس شدها، أي زيادة طولها (الصورة ٧-١ (أ)).

لماذا يعود المطاط إلى شكله الأصلي عند إزالة قوة الشد المؤثرة عليه (الصورة ٧-١(ب))؟ يحدث ذلك لأن سلاسل البوليمر في الشكل المشدود تكون أكثر ترتيبًا (أقل عشوائية) أي أنها تمتلك إنتروبي أقل. والإنتروبي هي العامل المهم في حدوث تغير تلقائي، وليس الطاقة. لذا، عند إزالة قوة الشد، يعود المطاط إلى شكله الأصلي مع مقدار أكبر من الإنتروبي (مزيد من العشوائية).

وتعد الإنتروبي مقياسًا للعشوائية أو الفوضى، إذ ينص القانون الثاني للديناميكا الحرارية على أن الإنتروبي الكلية تزداد في العمليات جميعها التي تحدث من تلقاء نفسها (التغيرات التلقائية)، وبمعنى آخر، تسير التفاعلات في اتجاه المزيد من الفوضى.

(أ)



(ب)



الصورة ٧-١ أثر قوة الشد على شريط المطاط (أ)، سلاسل البوليمر المشدودة (ب)، سلاسل البوليمر غير المشدودة.

٧-١ الإنتروبي

تعد الإنتروبي (S) Entropy مقياسًا لعشوائية نظام ما أو الفوضى التي تحدث فيه، فكلما ازدادت العشوائية أو الفوضى، ازدادت إنتروبي النظام.

والنظام هو الجزء الذي يخضع للاستقصاء، ففي الكيمياء، النظام هو التفاعل الكيميائي بحد ذاته، أي المواد المتفاعلة التي تتحوّل إلى مواد ناتجة. فمثلًا، عند تفاعل فلز الماغنيسيوم مع حمض الكبريتيك في أنبوبة اختبار لتكوين كبريتات الماغنيسيوم، وغاز الهيدروجين، يصاحب ذلك انطلاق طاقة نحو الوسط المحيط به. يتكوّن النظام من المواد المتفاعلة (فلز الماغنيسيوم وحمض الكبريتيك) والمواد الناتجة (كبريتات الماغنيسيوم وغاز الهيدروجين) الصورة (٧-٢). وعادة ما يتضمن الوسط المحيط Surrounding ما يلي:

- المذيب.
- أي شيء ينغمس داخل أنبوبة الاختبار مثل ميزان الحرارة.
- أنبوبة الاختبار نفسها.
- الهواء المحيط بأنبوبة الاختبار.



الصورة ٧-٢ التفاعل بين الماغنيسيوم وحمض الكبريتيك.

ويمكن أيضًا النظر إلى الإنتروبي (S) كتشتّت للطاقة، سواء من النظام نحو الوسط المحيط، أو من الوسط المحيط نحو النظام. ويصبح النظام أكثر استقرارًا عندما تنتشر طاقته لتكون في حالة أكثر عشوائية.

التغيرات التلقائية

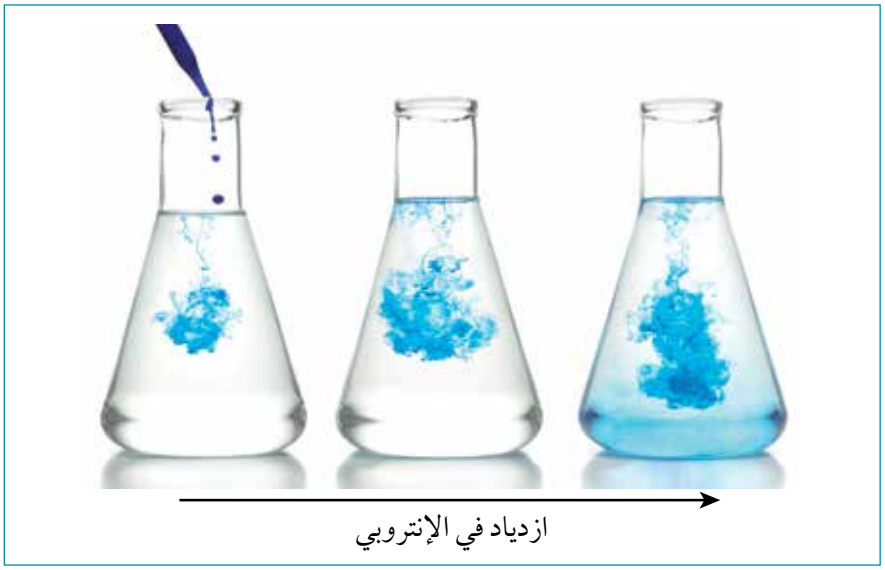
تُعدّ التغيرات التي تميل إلى الاستمرار في الحدوث بشكل طبيعي تغيرات تلقائية، وقد تحدث بشكل سريع أو بطيء، وغالبًا ما تحتاج إلى تزويدها بالطاقة لبدء حدوثها. فمثلًا، عند إطلاق شرارة، يتفاعل غاز البروبان مع الأكسجين في تفاعل تلقائي لتكوين ثاني أكسيد الكربون والماء (الصورة ٧-٣)، ويُعدّ هذا التفاعل تلقائيًا لأن غاز البروبان يستمر في الاحتراق بوجود الأكسجين حتى يتم استهلاك غاز البروبان أو الأكسجين تمامًا.



الصورة ٧-٣ تفاعل غاز البروبان بشكل تلقائي مع الأكسجين.

الانتشار

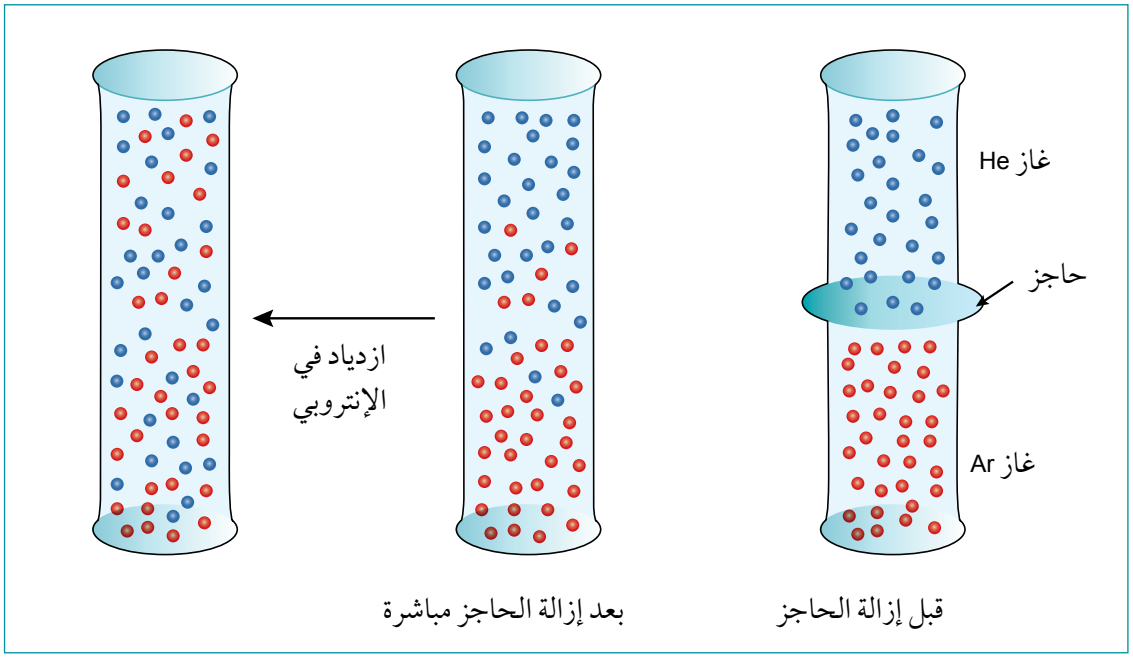
إذا تم رش كمية من العطر داخل غرفة مغلقة، فسوف تنتشر رائحة العطر داخل الغرفة تدريجيًا وبشكل تلقائي، حيث تتحرك الجزيئات الموجودة في بخار العطر، بشكل عشوائي في خطوط مستقيمة حتى تصطدم بجزيئات الهواء أو بجزيئات العطر الأخرى أو بجدران الغرفة بحيث تغير اتجاه حركتها. وتسمى هذه الحركة والاصطدامات العشوائية للجزيئات بالانتشار. ويمكن توضيح مفهوم انتشار الجزيئات في نظام ما، عند إضافة قطرات من الحبر في الماء كما في الشكل (٧-١) الذي يوضح زيادة الحركة العشوائية للجزيئات.



الشكل ٧-١ تزداد الحركة العشوائية لجزيئات الحبر.

ويمكن إنشاء نموذج لتوضيح كيف تزداد الإنتروبي لنظام ما أثناء حدوث عملية تلقائية. يوضح الشكل (٧-٢) نظامًا يتكوّن من وعاءَين متصلين يفصل بينهما حاجز، إذ يحتوي أحد الوعاءَين على غاز الهيليوم، ويحتوي الآخر على غاز الآرغون، مع العلم أن هذين الغازَين لا يتفاعلان فيما بينهما.

فعند إزالة الحاجز، تنتشر ذرات الغازين تلقائيًا، فيختلط الغازان معًا الأمر الذي يؤدي إلى ازدياد العشوائية، ما يعني أن الإنتروبي قد ازدادت.



الشكل ٧-٢ انتشار الغازات والإنتروبي.

احتمالية ترتيب الجزيئات

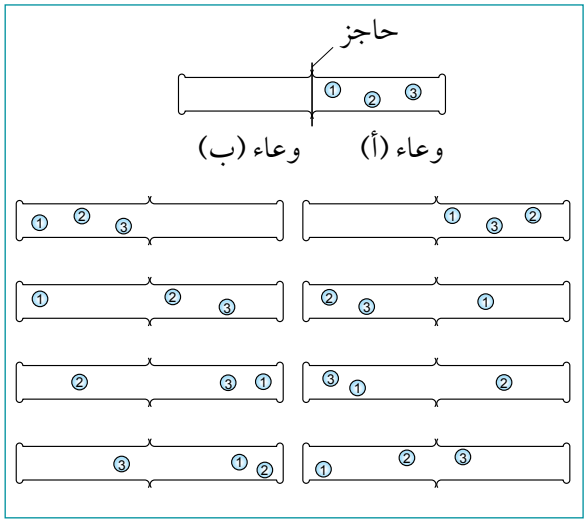
يمكن توضيح أن الجزيئات الموجودة على هيئة بخار تنتشر عشوائيًا باتجاهات مختلفة، والمثال الآتي نموذج مبسط لتوضيح ترتيب الجزيئات بناء على عدد الأوعية وعدد الجزيئات.

فالجزيئات الثلاثة للغاز الموجودة في الوعاء (أ) لا يمكنها التحرك في اتجاه الوعاء (ب) قبل إزالة الحاجز.

وبالتالي نفترض ما يلي:

- يوجد فقط عدد قليل من جزيئات الغاز في الوعاء (أ).
- لا يوجد أي جسيمات أخرى معها.
- تتحرك الجزيئات بشكل عشوائي، وتغير اتجاهها عندما تصطدم فيما بينها أو بجدران الوعاء.

وبعد إزالة الحاجز يمكن للجزيئات أن تتحرك بشكل عشوائي في الوعاءَين. يوضح الشكل (٧-٣) الطرائق المحتملة لترتيب الجزيئات بعد إزالة الحاجز.



الشكل ٧-٣ الترتيبات الثمانية المحتملة للجزيئات بعد إزالة الحاجز بين الوعاءين.

توجد ثمانية احتمالات مختلفة لترتيب الجزيئات الثلاثة بين وعاءَي الغاز، ويمكن التعبير عن ذلك وفق الآتي:

$$\text{عدد الترتيبات المحتملة} = (\text{عدد الأوعية})^{\text{عدد الجزيئات}}$$

$$\text{عدد الترتيبات المحتملة} = 2 \times 2 \times 2 = 2^3 = 8$$

عدد الجزيئات ↓

عدد الأوعية ↑

يعد كل احتمال من الاحتمالات السابقة متساويًا من حيث إمكانية الحدوث، لهذا فإن فرصة بقاء الجزيئات جميعها في الوعاء (أ) تساوي 1 من 8، وبشكل مماثل، فإن فرصة انتقال الجزيئات الثلاثة إلى الوعاء (ب) تساوي 1 من 8 أيضًا. وتنتشر الجزيئات أيضًا بترتيبات مختلفة وذلك بسبب وجود أكثر من احتمال لانتشارها.

وعند البدء بخمسة جزيئات في الوعاء (أ)، فإن عدد الاحتمالات الممكنة لترتيب الجزيئات هو: $32 = (2^5)$؛ أما إذا تمّت زيادة عدد جزيئات الغاز، فإن عدد احتمالات ترتيب الجزيئات يزداد أيضًا. فعلى سبيل المثال، إذا كان هنالك مليون جزيء بين وعاءَي الغاز، فسيكون العدد $2^{1000000}$.

فكلما ازداد عدد الجزيئات في النظام تزداد الحركة العشوائية لهذه الجزيئات (الانتشار) الأمر الذي يسبب ازديادًا في عدد الاحتمالات التي تؤدي إلى ازدياد في إنتروبي النظام. **فالإنتروبي** **Entropy (S)** هي عدد الترتيبات المحتملة للجسيمات وطاقاتها في نظام معيّن. وتُعدّ الإنتروبي مقياسًا لتشتت الطاقة عند درجة حرارة معيّنة، وتقاس بوحدة (J/K.mol).

مصطلحات علمية

الإنتروبي Entropy (S): هي عدد الترتيبات المحتملة للجسيمات وطاقاتها في نظام معيّن.

سؤال

(١) أ. ارجع إلى الشكل (٧-٣)؛ إذا كان لديك أربعة جزيئات غاز موجودة في الوعاء (ب)، فكم يكون عدد الطرائق المحتملة لترتيب الجزيئات الموجودة عند إزالة الحاجز؟

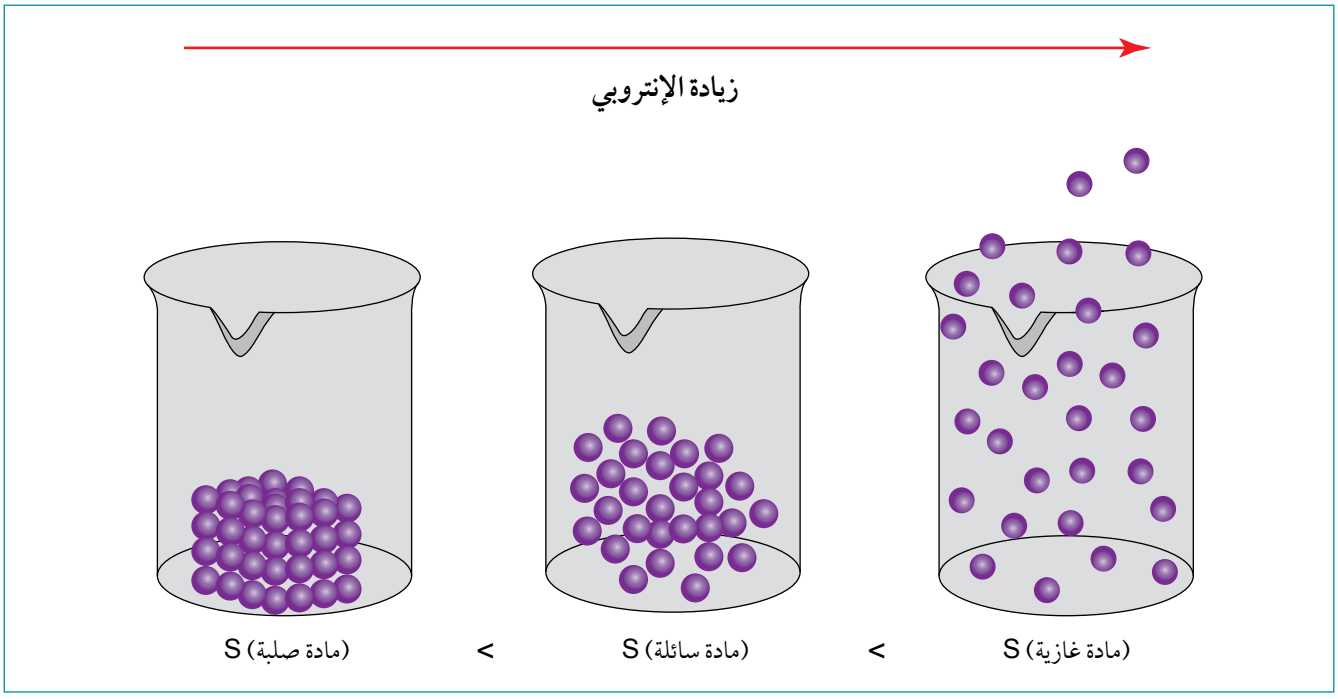
ب. ما احتمال إيجاد الجزيئات الأربعة جميعها في الوعاء (أ)؟

٢-٧ العوامل المؤثرة على الإنتروبي

أ. التغير في الحالة الفيزيائية

عندما تتحول مادة صلبة إلى مادة سائلة (الانصهار) سيتغير الترتيب المنتظم للشبكة البلورية المكوّنة من جسيمات متقاربة فيما بينها إلى ترتيب غير منتظم لهذه الجسيمات، والتي تبقى متقاربة فيما بينها أيضًا لكنها تدور، وينزلق بعضها فوق بعض، ويصاحب هذا التغير زيادة في الإنتروبي.

وعندما تتبخر المادة السائلة تتحرك الجسيمات بسرعة أكثر، فتزداد إنتروبي النظام أكثر (الشكل ٧-٤).



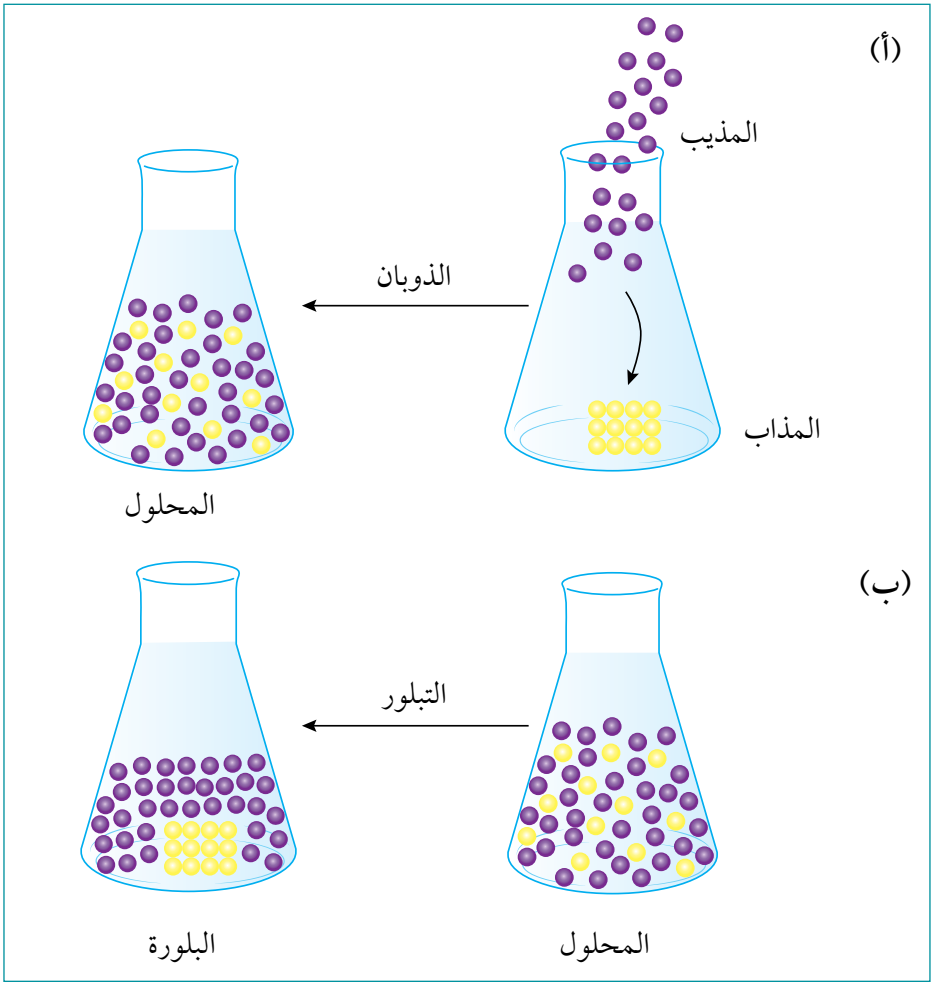
الشكل ٧-٤ أثر تغير الحالة الفيزيائية على الإنتروبي.

مهمّ

لاحظ أنه عندما يتكاثف غاز ما ويتحوّل إلى مادة سائلة، أو تتغير مادة سائلة إلى مادة صلبة، تقل الإنتروبي، لأن حالة الجسيمات تتغيّر من حالة أكثر فوضوية إلى حالة أكثر انتظامًا، ويكون هنالك احتمالات أقل لترتيب الجسيمات في المادة الصلبة.

الذوبان والتبلور

عند ذوبان مادة صلبة في مذيب، تزداد الإنتروبي بشكل عام، ففي المادة الصلبة، تكون الجسيمات منتظمة ومرتبة ويمكنها فقط الاهتزاز، وهي تمتلك إنتروبي منخفضة. وعندما تذوب المادة الصلبة في مذيب لتكوين محلول مخفف، تنتشر الجسيمات مبتعدة بعضها عن بعض، ويمكنها التحرك بشكل عشوائي من مكان إلى آخر. عندها تكون الإنتروبي مرتفعة، ليس لأن الجسميات تكون أكثر انتشارًا فحسب، ولكن أيضًا لأن عدد احتمالات ترتيب الطاقة يكون أكبر. لذا، يكون هنالك ازدياد في الإنتروبي بشكل عام عند حدوث الذوبان (الشكل ٧-٥ أ). وبشكل معاكس عندما يتبلور ملح من محلول ما تنخفض الإنتروبي، والسبب في ذلك أن الجسيمات في المحلول تصبح مرتبة ومنتظمة في البلورة (الشكل ٧-٥ ب).



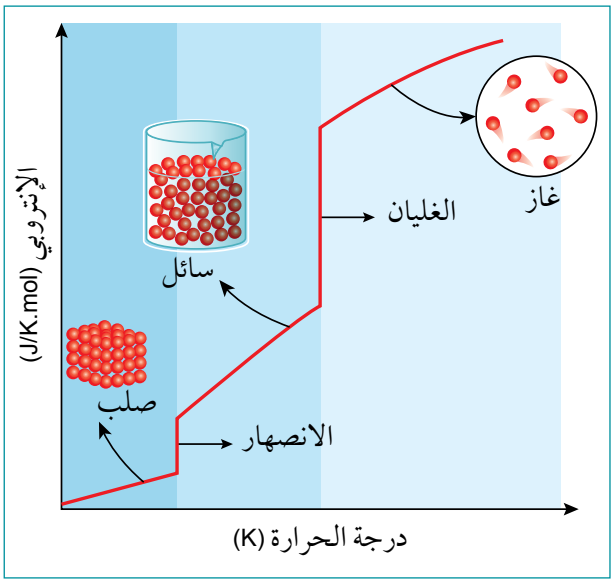
الشكل ٧-٥ الذوبان والتبلور.

مهمّ

تكون قيمة الإنتروبي للمحلول المركز أقل من قيمة الإنتروبي للمحلول المخفف. فبالنسبة إلى المحاليل المائية المركّزة للأملاح التي تحتوي على أيونات ذات شحنات عالية، فطبقات التميّه المحيطة بالأيون، تنتج عن التجاذب بين الشحنة السالبة أو الموجبة الموجودة على هذا الأيون، والشحنات الجزئية الموجبة أو السالبة الموجودة على جزيئات الماء، الأمر الذي يؤدي إلى انخفاض الإنتروبي.

ب. التغير في درجة الحرارة

عند زيادة درجة الحرارة تزداد الطاقة الحركية للجسيمات فتتحرك وتتصادم بشكل أسرع ما يجعلها تتباعد فتزداد الإنتروبي. فعندما تنصهر مادة ما أو تتبخر، يحدث ازدياد كبير في الإنتروبي بسبب الازدياد الكبير في فوضى الجسيمات (عشوائية حركتها وطاقتها)، فعلى سبيل المثال (الشكل ٧-٦)، قيمة الإنتروبي المولية للجليد عند درجة حرارة أقل من درجة انصهاره تساوي 51.8 J/K.mol، وقيمة الإنتروبي المولية للماء السائل تساوي 69.9 J/K.mol، أما عند درجة حرارة أعلى من درجة غليانه، فتزداد قيمة الإنتروبي إلى 188.7 J/K.mol، أي أن هنالك ازديادًا تدريجيًا في قيمة الإنتروبي عند ارتفاع درجة حرارة المادة.



الشكل ٧-٦ أثر درجة الحرارة على الإنتروبي.

مقارنة قيم الإنتروبي

للمقارنة بين قيم الإنتروبي يجب أن تكون الظروف القياسية نفسها التي استخدمت عند دراسة التغير في المحتوى الحراري ΔH، وهي:

- ضغط قيمته 1 atm (100 kPa)
- درجة حرارة مقدارها 298 K (25°C)
- المواد المتفاعلة تكون في حالتها الفيزيائية الطبيعية (صلبة أو سائلة أو غازية) في الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة.

فالإنتروبي المولية القياسية $S^{\ominus}$ هي الإنتروبي لمول واحد من مادة موجودة في حالتها القياسية وتقاس بوحدة J/K.mol. ويشير الرمز ($\ominus$) إلى أن الإنتروبي تكون في الظروف القياسية.

تتم مقارنة قيم الإنتروبي مع بلورة أقرب إلى المثالية (بلورة من الماس كتلتها 12 جرام) حيث ينص القانون الثالث للديناميكا الحرارية على أن "البلورات المثالية جميعها تمتلك الإنتروبي نفسها عند درجة حرارة الصفر المطلق". ويُوضح الجدول (٧-١) بعض قيم الإنتروبي المولية القياسية لبعض المواد.

المادة	$S^{\ominus}$ (J/K.mol)
الماس C(di)	2.4
الجرافيت C(gr)	5.7
الكالسيوم Ca(s)	41.7
الرصاص Pb(s)	64.8
أكسيد الكالسيوم CaO(s)	39.7
كربونات الكالسيوم $CaCO_3(s)$	92.9
الزئبق Hg(l)	76.0
البروم $Br_2(l)$	152.2
الميثانول $CH_3OH(l)$	126.8
الماء $H_2O(s)$	51.8
الماء $H_2O(l)$	69.9
بخار الماء $H_2O(g)$	188.7
أحادي أكسيد الكربون CO(g)	197.6
الهيدروجين $H_2(g)$	130.6
الهيليوم He(g)	126.0
الأمونيا $NH_3(g)$	192.3
الأكسجين $O_2(g)$	205.0
ثاني أكسيد الكربون $CO_2(g)$	213.6

الجدول ٧-١ قيم الإنتروبي المولية القياسية لبعض المواد في حالتها الفيزيائية الطبيعية.

ومن القيم المدرجة في الجدول وبيانات أخرى يمكن إجراء بعض التعميمات، على النحو الآتي:

- تكون قيم الإنتروبي المولية القياسية جميعها موجبة، ويجب عدم الخلط بين الإنتروبي والتغير في المحتوى الحراري القياسي للتكوين، فالعناصر التي تكون في حالاتها القياسية يكون التغير في المحتوى الحراري القياسي لتكوينها يساوي صفرًا.
- تمتلك الغازات بشكل عام قيم إنتروبي أعلى بكثير من المواد السائلة لأن جزيئاتها تنتشر وتتحرك بشكل عشوائي. وتمتلك المواد السائلة قيم إنتروبي أعلى بكثير من المواد الصلبة، فعلى سبيل المثال يمتلك الماس قيمة إنتروبي منخفضة جدًا، لأنه عنصر صلب يحتوي على ذرات مرتبة بشكل منتظم (الصورة ٧-٤ أ)؛ بينما يمتلك البروم قيمة إنتروبي مرتفعة، لأن جزيئاته تنتشر وتتحرك بشكل عشوائي (الصورة ٧-٤ب). إلّا أن هنالك استثناءات، فعلى سبيل المثال تمتلك كربونات الكالسيوم الصلبة ($CaCO_3$) قيمة إنتروبي أعلى من الزئبق السائل (Hg) وذلك لأن إنتروبي المواد الصلبة تزداد مع ازدياد عدد أنواع الذرات المختلفة في هذه المواد. تحتوي كربونات الكالسيوم على ثلاثة أنواع مختلفة من الذرات، بينما يحتوي الزئبق على نوع واحد فقط من الذرات. في هذه الحالة، يكون التأثير الناتج عن وجود أنواع مختلفة من الذرات على قيمة الإنتروبي أكبر من تأثير الاختلاف في الحالة الفيزيائية.



الصورة ٧-٤ (أ) قطعة من الماس (ب) غاز البروم.

- تمتلك المواد الصلبة الأكثر صلادة قيم إنتروبي أقل؛ فعلى سبيل المثال، يمتلك الماس قيمة إنتروبي أقل من الجرافيت، ويمتلك الكالسيوم قيمة إنتروبي أقل من الرصاص.
- تمتلك المواد الأبسط التي تحتوي على عدد ذرات أقل قيم إنتروبي أقل من قيم إنتروبي المواد الأكثر تعقيدًا والتي تحتوي على عدد ذرات أكبر؛ فعلى سبيل المثال، قيمة الإنتروبي لأكسيد الكالسيوم CaO تساوي $S^{\ominus}$ = 39.7 J/K.mol؛ أما قيمة الإنتروبي لكربونات الكالسيوم $CaCO_3$ فتساوي $S^{\ominus}$ = 92.9 J/K.mol، ويمتلك أحادي أكسيد الكربون CO قيمة إنتروبي أقل من ثاني أكسيد الكربون CO_2.

مهمّ

تتأثر الإنتروبي بطبيعة الروابط بين الجزيئات، فكلما كانت الروابط أقوى قلّت الإنتروبي؛ فعلى سبيل المثال الجزيئات التي ترتبط بروابط هيدروجينية تمتلك إنتروبي أقل مقارنة بالجزيئات غير المرتبطة بروابط هيدروجينية (التي ترتبط فيما بينها بوساطة قوى فان در فال).

أسئلة

٢ تنبأ بما يحدث للإنتروبي (تزداد أم تقل) في كل من التغيرات الآتية:

أ. ذوبان السكر في الماء.

ب. انتشار الرائحة عبر غرفة من عبوة مفتوحة تحتوي على محلول الأمونيا.

ج. تحول الماء إلى جليد.

د. تبخّر الإيثانول عند درجة حرارة مقدارها 20°C.

٣ اشرح الاختلاف في قيم الإنتروبي لكل زوج من أزواج المواد الآتية في ضوء حالاتها الفيزيائية وتراكيبها البنائية.

أ. $Br_2(l)$ ، $S^\ominus$ = 152.2 J/K.mol
$I_2(s)$ ، $S^\ominus$ = 116.8 J/K.mol

ب. $H_2(g)$ ، $S^\ominus$ = 130.6 J/K.mol
$CH_4(g)$ ، $S^\ominus$ = 186.2 J/K.mol

ج. $Hg(l)$ ، $S^\ominus$ = 76.0 J/K.mol
$Na(s)$ ، $S^\ominus$ = 51.2 J/K.mol

د. $SO_2(g)$ ، $S^\ominus$ = 248.1 J/K.mol
$SO_3(l)$ ، $S^\ominus$ = 95.6 J/K.mol

ج. التغير في عدد الجزيئات الغازية في التفاعلات

تمتلك الغازات إنتروبي مرتفعة بينما تمتلك المواد الصلبة إنتروبي منخفضة، فإذا كان هنالك أي تغير في عدد الجزيئات الغازية في تفاعل ما، فمن المحتمل أن يكون هنالك تغير كبير في الإنتروبي، فكلما كان هنالك عدد أكبر من جزيئات الغاز، يكون هنالك عدد أكبر من الاحتمالات لترتيبها، وتكون الإنتروبي أعلى؛ فعلى سبيل المثال، في التفاعل الذي يحدث وفق المعادلة الآتية:

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

يكون هنالك ازدياد في قيمة إنتروبي النظام بسبب تكوّن غاز ثاني أكسيد الكربون (الذي يمتلك إنتروبي مرتفعة)، في حين أن المادة المتفاعلة، كربونات الكالسيوم، هي مادة صلبة (تمتلك إنتروبي منخفضة).

وفي التفاعل الذي يحدث وفق المعادلة الآتية:

$$2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

نتوقع ازديادًا في إنتروبي النظام بسبب وجود عدد من مولات جزيئات الغاز في المواد الناتجة (5 مولات) أكبر من عدد مولات المواد المتفاعلة (مولَين)، بالإضافة إلى وجود نوعَين مختلفَين من جزيئات المواد الناتجة مقابل نوع واحد فقط من المواد المتفاعلة، حيث يسهم ذلك في حدوث فوضى أكبر في المواد الناتجة مقارنة بالمواد المتفاعلة، ويصبح النظام أكثر استقرارًا عندما يصبح فوضويًا أكثر.

أما في التفاعل الذي يحدث وفق المعادلة الآتية:

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

فنتوقّع انخفاضًا في إنتروبي النظام بسبب نقصان عدد جزيئات الغاز مع تقدم سير التفاعل، لذا ستكون المواد المتفاعلة، أي الهيدروجين والنيتروجين، أكثر استقرارًا من المادة الناتجة، أي الأمونيا.

سؤال

٤ لكل من التفاعلات الممثلة بالمعادلات الآتية: هل ستزداد إنتروبي النظام أم تقل أم من الصعب تحديد ذلك؟ اشرح إجابتك.

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

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

ج. $2Mg(s) + CO_2(g) \longrightarrow 2MgO(s) + C(s)$

د. $2Li(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2LiCl(s)$

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

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

ز. $2K(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2KOH(aq) + H_2(g)$

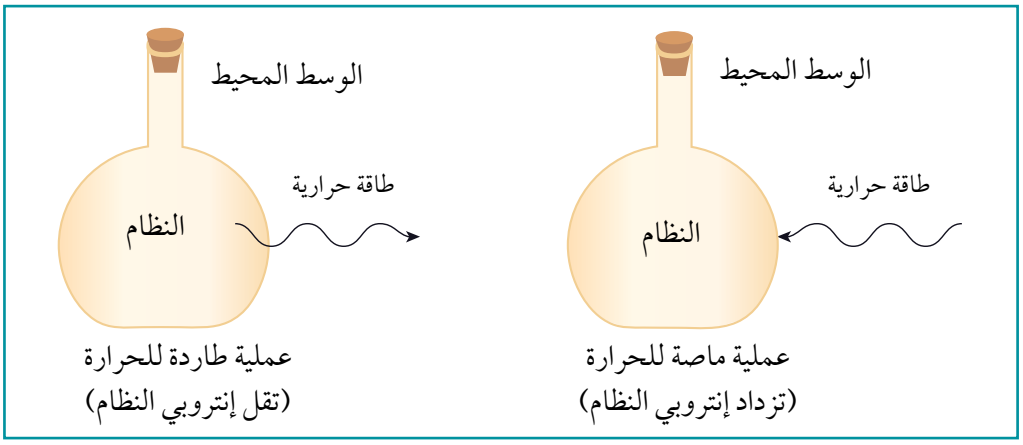
ح. $MgCO_3(s) \longrightarrow MgO(s) + CO_2(g)$

٣-٧ حساب التغير في الإنتروبي

التغير في الإنتروبي في التفاعلات الطاردة والماصة للحرارة

يمكن أن تنتقل الطاقة من النظام إلى الوسط المحيط (تفاعل طارد للحرارة) أو من الوسط المحيط إلى النظام (تفاعل ماص للحرارة). ويُعد الوسط المحيط مقارنة بالتفاعلات الموجودة في النظام كبيرًا جدًا، بحيث إنه عندما يحدث تبادل للطاقة بين الوسط المحيط والنظام يكون التغير في درجة الحرارة أو الضغط ضئيلًا في الوسط المحيط، وبالتالي يمكن تجاهله.

- بالنسبة إلى التفاعل الطارد للحرارة، تؤدي الطاقة المنطلقة نحو الوسط المحيط إلى زيادة عدد احتمالات ترتيب الطاقة في هذا الوسط، حيث إن الطاقة تستخدم في حركة الجزيئات الموجودة فيه. لذا، من المحتمل أن يكون هنالك ازدياد في إنتروبي الوسط المحيط وانخفاض في إنتروبي النظام. فكلما ازدادت الطاقة المنطلقة (ΔH سالبة أكثر)، يكون الازدياد في إنتروبي الوسط المحيط أكبر.
- أما بالنسبة إلى التفاعل الماص للحرارة، فتؤدي الطاقة الممتصة إلى تقليل عدد الطرائق التي تترتب بها الطاقة في الوسط المحيط. لذا، من المحتمل أن يكون هنالك انخفاض في إنتروبي الوسط المحيط وازدياد في إنتروبي النظام. وبصورة عامة تعتمد تلقائية التفاعل (قابلية الحدوث من عدمها) على التغير الكلي في إنتروبي النظام والوسط المحيط به (الشكل ٧-٧).



الشكل ٧-٧ التغير في الإنتروبي في التفاعلات الطاردة والماصة للحرارة.

حساب التغير في إنتروبي النظام

مصطلحات علمية

التغير في الإنتروبي القياسية ($\Delta S^{\ominus}$) Standard entropy change: هو التغير في الإنتروبي عندما تتحوّل المواد المتفاعلة إلى مواد ناتجة عند 298 K و 100 kPa.

لحساب **التغير في الإنتروبي القياسية ($\Delta S^{\ominus}$) Standard entropy change** لـ نظام ما، نستخدم العلاقة الآتية:

$$\Delta S^{\ominus}_{system} = \Sigma nS^{\ominus}\text{(المواد الناتجة)} - \Sigma nS^{\ominus}\text{(المواد المتفاعلة)}$$

من العلاقة السابقة يجب مراعاة ما يلي:

١. الأخذ بالحسبان التناسب الكيميائي للمعادلة.

٢. عند البحث عن قيم الإنتروبي في جداول البيانات، يجب اختيار البيانات وفق الحالة الفيزيائية المحددة: صلبة أو سائلة أو غازية.

مهمّ

- تعد كل من المواد المتفاعلة والناتجة في تفاعل كيميائي ما نظامًا.
- لا يكلّف الطالب بحساب $\Delta S^{\ominus}$ للتغير بين النظام والمحيط

$$\Delta S^{\ominus}\text{(الكلي)} = \Delta S^{\ominus}\text{(النظام)} + \Delta S^{\ominus}\text{(المحيط)}$$

أمثلة

١. احسب التغير في الإنتروبي للنظام الممثل بالمعادلة الآتية:

$$2Ca(s) + O_2(g) \longrightarrow 2CaO(s)$$

علمًا بأن قيم الإنتروبي القياسية بوحدة J/K.mol هي كالآتي:

$S^{\ominus}[Ca(s)] = 41.7$

$S^{\ominus}[O_2(g)] = 205.0$

$S^{\ominus}[CaO(s)] = 39.7$

الحلّ:

نعوّض القيم في العلاقة الآتية:

$$\Delta S^{\ominus}_{system} = \Sigma nS^{\ominus}\text{(المواد الناتجة)} - \Sigma nS^{\ominus}\text{(المواد المتفاعلة)}$$

$$= 2 \times S^{\ominus}[CaO(s)] - \{2 \times S^{\ominus}[Ca(s)] + S^{\ominus}[O_2(g)]\}$$

$$= 2 \times 39.7 - \{(2 \times 41.7) + 205.0\}$$

$$= 79.4 - 288.4$$

$$\Delta S^{\ominus}_{system} = -209.0 \text{ J/K.mol}$$

توضح الإشارة السالبة لقيمة التغير في إنتروبي النظام بأن إنتروبي النظام قد انخفضت.

٢. احسب التغير في الإنتروبي للنظام الممثل بالمعادلة الآتية:

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$$

علمًا بأن قيم الإنتروبي القياسية بوحدة J/K.mol هي كالآتي:

$S^{\ominus}[H_2(g)] = 130.6$

$S^{\ominus}[Cl_2(g)] = 165.0$

$S^{\ominus}[HCl(g)] = 187.0$

الحلّ:

نعوّض القيم في العلاقة الآتية:

$$\Delta S^{\ominus}_{system} = \Sigma nS^{\ominus}\text{(المواد الناتجة)} - \Sigma nS^{\ominus}\text{(المواد المتفاعلة)}$$

$$= 2 \times S^{\ominus}[HCl(g)] - \{S^{\ominus}[H_2(g)] + S^{\ominus}[Cl_2(g)]\}$$

$$= (2 \times 187.0) - (130.6 + 165.0)$$

$$= 374.0 - 295.6$$

$$= +78.4 \text{ J/K.mol}$$

توضح الاشارة الموجبة لقيمة التغير في إنتروبي النظام بأن إنتروبي النظام قد ارتفعت.

ملاحظة: بسبب وجود مولَين من الغاز في المواد المتفاعلة ومولَين من الغاز في المواد الناتجة، يكون التغير في قيمة الإنتروبي ضئيلًا.

مهمّ

- إذا كان مجموع إنتروبي المواد المتفاعلة أكبر من إنتروبي المواد الناتجة فإن مقدار التغير في الإنتروبي يكون سالبًا، ما يعني أن النظام أقل استقرارًا.
- إذا كان مجموع إنتروبي المواد المتفاعلة أقل من إنتروبي المواد الناتجة فإن مقدار التغير في الإنتروبي يكون موجبًا، ما يعني أن النظام أكثر استقرارًا.

سؤال

(٥) احسب التغير في الإنتروبي القياسية للنظام الممثل في كل من المعادلات الآتية باستخدام قيم الإنتروبي المولية القياسية المعطاة في الجدول:

أ. $2H_2O_2(l) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$

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

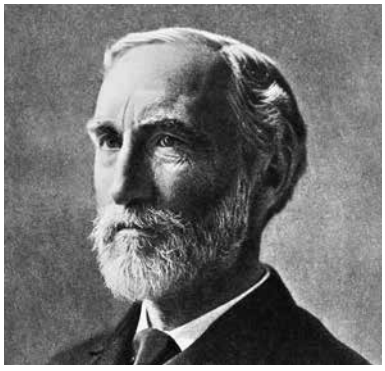
ج. $2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s)$

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

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

المادة	$S^\ominus$ (J/Kmol)	المادة	$S^\ominus$ (J/Kmol)
$Cl_2(g)$	165.0	Mg(s)	32.7
Fe(s)	27.3	MgO(s)	26.9
$Fe_2O_3(s)$	87.4	Na(s)	51.2
$H_2(g)$	130.6	NaCl(s)	72.1
$H_2O(g)$	188.7	$NH_4NO_3(s)$	151.1
$H_2O(l)$	69.9	$N_2O(g)$	219.7
$H_2O_2(l)$	109.6	$O_2(g)$	205.0

٤-٧ طاقة جبس الحرة



الصورة ٧-٥ سُمّيت طاقة جبس الحرة بهذا الاسم نسبة إلى العالم الأميركي جوسيا ويلارد جبس Josiah Willard Gibbs (1839-1903 م).

أوجد العالم جبس معادلة تربط بين التغير في المحتوى الحراري والتغير في الإنتروبي لتحديد ما إذا كان تفاعل ما تلقائيًا (قابلًا للحدوث) من عدمه، ويعبّر عنها بالتغير في **طاقة جبس الحرة Gibbs free energy**، والتي تمثل بالرمز ΔG نسبة إلى العالم الأميركي جوسيا ويلارد جبس (1839 -1903 م) Josiah Willard Gibbs، الذي طبّق مفهوم التغير في الإنتروبي على التفاعلات الكيميائية والعمليات الفيزيائية (الصورة ٧-٥).

ويمكن التعبير عنها بالمعادلة الآتية:

$$\Delta G^\ominus = \Delta H_r^\ominus - T\Delta S_{system}^\ominus$$

حيث تمثل T درجة الحرارة بوحدة الكلفن (K). وتعرف هذه المعادلة **بمعادلة جبس Gibbs equation**.

مصطلحات علمية

طاقة جبس الحرة Gibbs free energy: هي التغير في الطاقة الذي يربط بين التغير في الإنتروبي والتغير في المحتوى الحراري لتفاعل ما (لنظام ما).

معادلة جبس Gibbs equation: هي المعادلة التي توضح العلاقة بين التغير في طاقة جبس الحرة $\Delta G^\ominus$ والتغير في المحتوى الحراري للنظام $\Delta H^\ominus$ والتغير في إنتروبي النظام $\Delta S^\ominus$:

$$\Delta G^\ominus = \Delta H_r^\ominus - T\Delta S_{system}^\ominus$$

مهمّ

عند اختيار قيم الإنتروبي وقيم الطاقة الحرة من جداول البيانات، يجب التأكد من الحالة الفيزيائية.

إذ تُعدّ طاقة جبس الحرة مفهومًا مفيدًا لأنها تتضمن كلًا من التغير في المحتوى الحراري والتغير في الإنتروبي.

يجب استخدام الظروف القياسية عند مقارنة قيم طاقة جبس الحرة، وهي نفسها المستخدمة لكل من ΔH و ΔS:

- ضغط قيمته تساوي 1 atm (100 kPa)
- درجة حرارة مقدارها 298 K (25°C)
- المواد المتفاعلة والناتجة تكون في حالتها الفيزيائية الطبيعية (صلبة أو سائلة أو غازية).

طاقة جبس الحرة وتلقائية التفاعلات

تعتمد قيمة طاقة جبس الحرة على قيمة كلا التغير في الإنتروبي والتغير في المحتوى الحراري في الظروف القياسية. ولكي يكون تفاعل ما تلقائيًا (قابلًا للحدوث)، يجب أن تكون قيمة ΔG له سالبة؛ أمّا إذا كانت قيمة ΔG للتفاعل موجبة، فلن يكون التفاعل تلقائيًا.

تطبيق المعادلة $\Delta G^{\ominus} = \Delta H_r^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus}_{system}$

يمكن حساب قيمة التغير في طاقة جبس الحرة لتفاعل ما بمعلومية:

- قيمة التغير في الإنتروبي للنظام بوحدة J/K.mol.
- قيمة التغير في المحتوى الحراري للنظام بوحدة J/mol
- قيمة درجة الحرارة: في الظروف القياسية، وهي تساوي 298 K.

مهمّ

في الحسابات التي تتضمن استخدام المعادلة:

$$\Delta G^{\ominus} = \Delta H_r^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus}_{system}$$

- لا تنسَ أن تضرب قيمة $\Delta H_r^{\ominus}$ في 1000، إذا كانت وحدة قياس $\Delta H_r^{\ominus}$ هي kJ، وذلك لأن وحدة قياس $\Delta S^{\ominus}$ هي J/K.mol.

لحساب التغير في المحتوى الحراري للتفاعل $\Delta H_r^{\ominus}$ نستخدم العلاقة الآتية:

$$\Delta H_r^{\ominus} = \Sigma n\Delta H_f^{\ominus}\text{(المواد الناتجة)} - \Sigma n\Delta H_f^{\ominus}\text{(المواد المتفاعلة)}$$

مثال

٣. احسب قيمة التغير في طاقة جبس الحرة لتفكك كربونات الخارصين عند درجة الحرارة 298 K، وفق المعادلة الآتية:

$$ZnCO_3(s) \longrightarrow ZnO(s) + CO_2(g) \quad \Delta H_r^{\ominus} = +71.0\ kJ/mol$$

ثم اذكر ما إذا كان التفاعل تلقائيًا أم لا في الظروف القياسية.

علمًا بأن قيم الإنتروبي القياسية بوحدة J/K.mol هي كالآتي:

$CO_2(g) = 213.6,\ ZnCO_3(s) = 82.4,\ ZnO(s) = 43.6$

الحلّ:

الخطوة ١: حوّل قيمة $\Delta H_r^{\ominus}$ كما يلي:

$$\Delta H_r^{\ominus} = 71.0 \times 1000 = +71\ 000\ J/mol$$

الخطوة ٢: احسب قيمة $\Delta S^{\ominus}_{system}$ للنظام كما يلي:

$$\Delta S^{\ominus}_{system} = \Sigma nS^{\ominus}\text{(المواد الناتجة)} - \Sigma nS^{\ominus}\text{(المواد المتفاعلة)}$$

$$= S^{\ominus}[ZnO(s)] + S^{\ominus}[CO_2(g)] - S^{\ominus}[ZnCO_3(s)]$$

$$= 43.6 + 213.6 - 82.4$$

$$\Delta S^{\ominus}_{system} = +174.8\ J/K.mol$$

الخطوة ٣: احسب قيمة $\Delta G^{\ominus}$ كما يلي:

$$\Delta G^{\ominus} = \Delta H_r^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus}_{system}$$

$$= +71\ 000 - \{298 \times (+174.8)\}$$

$$\Delta G^{\ominus} = +18\ 909.6\ J/mol$$

$$= +18.9\ kJ/mol$$

(إلى أقرب 3 أرقام معنوية)

ولأن قيمة $\Delta G^{\ominus}$ موجبة، لا يكون التفاعل تلقائيًا عند درجة الحرارة 298 K.

أسئلة

المادة	$S^{\ominus}$ (J/Kmol)	المادة	$S^{\ominus}$ (J/Kmol)
$Ag_2CO_3(s)$	167.4	$H_2O(l)$	69.9
$Ag_2O(s)$	121.3	$Mg(s)$	32.7
$CH_4(g)$	186.2	$MgCl_2(s)$	89.6
$Cl_2(g)$	165.0	$Na(s)$	51.2
$CO_2(g)$	213.6	$Na_2O_2(s)$	95.0
$H_2(g)$	130.6	$O_2(g)$	205.0
$HCl(g)$	187.0		

٦ احسب طاقة جبس الحرة القياسية لكل من التفاعلات الآتية، باستخدام قيم الإنتروبي المولية القياسية المعطاة في الجدول. قرّب إجاباتك إلى 3 أرقام معنوية بوحدة kJ/mol، ثم اذكر في كل حالة، ما إذا كان التفاعل تلقائيًا أم لا في الظروف القياسية.

أ. $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$ $\Delta H_r^{\ominus} = -184.6$ kJ/mol

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

ج. $2Na(s) + O_2(g) \longrightarrow Na_2O_2(s)$ $\Delta H_r^{\ominus} = -510.9$ kJ/mol

د. $Mg(s) + Cl_2(g) \longrightarrow MgCl_2(s)$ $\Delta H_r^{\ominus} = -641.3$ kJ/mol

هـ. $Ag_2CO_3(s) \longrightarrow Ag_2O(s) + CO_2(g)$ $\Delta H_r^{\ominus} = +167.5$ kJ/mol

٧ يتفاعل الميثانول مع بروميد الهيدروجين وفق المعادلة الآتية:

$CH_3OH(l) + HBr(g) \longrightarrow CH_3Br(g) + H_2O(l)$ $\Delta H_r^{\ominus} = -46$ kJ/mol

أي من القيم أدناه هي قيمة ΔG الصحيحة لهذا التفاعل عند درجة الحرارة 25°C، إذا علمت أن قيم الإنتروبي المولية القياسية (بوحدة J/K.mol) هي:

$CH_3OH(l) = 126.8$ ،$HBr(g) = 98.6$ ،$CH_3Br(g) = 246.3$ ،$H_2O(l) = 69.9$

أ. −82.4 kJ/mol ج. −54.4 kJ/mol

ب. −39.4 kJ/mol د. +43.0 kJ/mol

مهمّ

- يكون التفاعل تلقائيًا عندما تكون طاقة جبس الحرة (ΔG) بإشارة سالبة.
- يكون التفاعل غير تلقائي عندما تكون طاقة جبس الحرة (ΔG) بإشارة موجبة.

التغير في درجة الحرارة وتلقائية التفاعل

قد تؤثر درجة الحرارة في تلقائية التفاعل، حيث يمكن استنتاج ذلك من خلال معادلة جبس الآتية:

$$\Delta G = (\Delta H_r) - (T\Delta S_{system})$$

الحد الثاني الحد الأول

فمن خلال المعادلة أعلاه يمكن استنتاج تأثير درجة الحرارة على تلقائية تفاعل ما.

- بالنسبة إلى تفاعل ماص للحرارة (ΔH_r موجبة):

إذا كانت قيمة ΔS_{system} موجبة، فستكون قيمة ΔG سالبة فقط عندما يكون الحد $T\Delta S_{system}$ أكبر من ΔH_r. ويتحقق هذا الشرط عندما تكون T مرتفعة.

أما إذا كانت قيمة ΔS_{system} سالبة، فستكون قيمة ΔG دائمًا موجبة بغض النظر عن قيمة درجة الحرارة T.

- أما بالنسبة إلى تفاعل طارد للحرارة (ΔH_r سالبة):

فإذا كانت قيمة ΔS_{system} موجبة فستكون قيمة ΔG دائمًا سالبة بغض النظر عن قيمة درجة الحرارة T.

أما إذا كانت قيمة ΔS_{system} سالبة فستكون قيمة ΔG سالبة فقط عندما يكون الحد $T\Delta S_{system}$ أصغر من ΔH_r، ويتحقق هذا الشرط عندما تكون T منخفضة.

يمكننا ملاحظة تأثير درجة الحرارة على تلقائية التفاعل إذا أعدنا حل المثال ٣ ولكن عند درجة الحرارة 1200 K (انظر المثال ٤).

ويوضح الجدول (٧-٢) العوامل المؤثرة على إشارة (ΔG).

العوامل المؤثرة على ΔG في المعادلة $\Delta G = \Delta H_r - T\Delta S_{system}$			
ΔH_r	ΔS_{system}	ΔG	مثال
+	+	يحدث التفاعل تلقائيًا عند درجات الحرارة المرتفعة	$2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(l) + O_2(g)$
+	–	ΔG دائمًا موجبة، يكون التفاعل غير تلقائي	$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$
–	+	ΔG دائمًا سالبة، يحدث التفاعل تلقائيًا عند درجات الحرارة جميعها	$2H_2O_2(l) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$
–	–	يحدث التفاعل تلقائيًا عند درجات الحرارة المنخفضة	$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$

الجدول ٧-٢ ملخص إشارة طاقة جبس الحرة.

وتجدر الإشارة إلى أن طاقة جبس الحرة القياسية لتكوين عنصر ما تساوي صفرًا. وتمتلك الكثير من المركبات في الحالة الصلبة قيمًا سالبة مرتفعة في طاقة جبس الحرة القياسية للتكوين، كما تمتلك الكثير من الغازات والمواد السائلة قيمًا سالبة للتغير في طاقة جبس الحرة القياسية للتكوين، لكن الكثير غيرها، مثل الإيثين (C_2H_4)، تمتلك قيمًا موجبة. وترتبط طاقة جبس الحرة القياسية للتكوين بالحالة الفيزيائية أيضًا، فعلى سبيل المثال:

$$\Delta G_f^\ominus[H_2O(l)] = -237.2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f^\ominus[H_2O(g)] = -228.6 \text{ kJ/mol}$$

مثال

٤. احسب التغير في قيمة طاقة جبس الحرة لتفكك كربونات الخارصين عند درجة الحرارة 1200 K وفق المعادلة الآتية:

$$ZnCO_3(s) \longrightarrow ZnO(s) + CO_2(g)$$

$$\Delta H_r^\ominus = +71.0 \text{ kJ/mol}$$

قيم الإنتروبي القياسية بوحدة J/K.mol هي كالآتي:

$ZnO(s) = 43.6$، $ZnCO_3(s) = 82.4$، $CO_2(g) = 213.6$

الحلّ:

الخطوة ١: احسب:

$$\Delta S_{system}^\ominus = (213.6 + 43.6) - 82.4$$

$$\Delta H_r^\ominus = +71.0 \text{ kJ/mol}$$

الخطوة ٢: احسب $\Delta G^\ominus$

$$\Delta S_{system}^\ominus = +174.8 \text{ J/K.mol}$$

$$\Delta G^\ominus = \Delta H_r^\ominus - T\Delta S_{system}^\ominus$$

$$= 71\,000 - \{1200 \times (+174.8)\}$$

$$= 71\,000 - 209\,760$$

$$\Delta G^\ominus = -139 \text{ kJ/mol}$$

وبما أن قيمة $\Delta G^\ominus$ سالبة، يكون التفاعل تلقائيًا عند درجة الحرارة 1200 K.

المصطلح	الرمز
الإنتروبي القياسية	$S^{\ominus}$
التغير في الإنتروبي القياسية للنظام	$\Delta S^{\ominus}_{system}$
التغير في المحتوى الحراري القياسي للتفاعل	$\Delta H^{\ominus}_{r}$
التغير في المحتوى الحراري القياسي للتكوين	$\Delta H^{\ominus}_{f}$
طاقة جبس القياسية	$\Delta G^{\ominus}$
طاقة جبس الحرة القياسية للتكوين	$\Delta G^{\ominus}_{f}$

الجدول ٢-٣

ملخّص

الإنتروبي S هي عدد الترتيبات المحتملة للجسيمات وطاقاتها في نظام معيّن.
إذا كان مجموع إنتروبي المواد المتفاعلة أكبر من مجموع إنتروبي المواد الناتجة فإن مقدار التغير في الإنتروبي يكون سالبًا، ما يعني أن النظام يكون أقل استقرارًا؛ أمّا إذا كان مجموع إنتروبي المواد المتفاعلة أقل من مجموع إنتروبي المواد الناتجة فإن مقدار التغير في الإنتروبي يكون موجبًا، ما يعني أن النظام يكون أكثر استقرارًا.
تزداد الإنتروبي عندما تتغير الحالة الفيزيائية لمادة ما من صلبة إلى سائلة إلى غازية أو عندما تذوب لتكوين محلول.
إن معرفة التراكيب البنائية للمواد المتفاعلة والناتجة وحالاتها الفيزيائية تساعد على صياغة تعميمات حول ما إذا كانت إنتروبي المواد المتفاعلة أكبر من إنتروبي المواد الناتجة أم لا.
يتم التعبير عن التغير في الإنتروبي لنظام ما بالعلاقة الآتية: $\Delta S^{\ominus}_{system} = \Sigma nS^{\ominus}$ (المواد الناتجة) $- \Sigma nS^{\ominus}$ (المواد المتفاعلة).
يمكن حساب قيمة طاقة جبس الحرة باستخدام معادلة جبس الآتية: $\Delta G^{\ominus} = \Delta H^{\ominus}_{r} - T\Delta S^{\ominus}_{system}$.
يكون التفاعل تلقائيًا (قابلًا للحدوث) إذا كانت إشارة قيمة $\Delta G^{\ominus}$ سالبة.
لا يحدث التفاعل تلقائياً (غير قابلٍ للحدوث) إذا كانت إشارة قيمة $\Delta G^{\ominus}$ موجبة.

أسئلة نهاية الوحدة

١ يُعدّ كلا الجرافيت والماس شكلَين من أشكال الكربون، وقيم الإنتروبي المولية القياسية لهما بوحدة J/K.mol هي:

$$S^{\ominus}_{(gr)} = 5.70,\ S^{\ominus}_{(di)} = 2.40$$

أ. ١. اقترح السبب الذي يجعل الإنتروبي المولية القياسية للجرافيت أكبر مما هي للماس.

٢. احسب التغير في الإنتروبي للعملية: $C_{(gr)} \longrightarrow C_{(di)}$، عند درجة الحرارة 298 K.

٣. اشرح: لا يُعدّ تحضير الماس من الجرافيت ممكنًا عند درجة حرارة وضغط الغرفة.

ب. يتفاعل الجرافيت مع الأكسجين لتكوين ثاني أكسيد الكربون؛ تنبأ ما إذا كانت إنتروبي المواد الناتجة أكبر من إنتروبي المواد المتفاعلة أم أقل، واشرح إجابتك.

٢ عندما يتعرض الإيثانول للاحتراق، يتكوّن ثاني أكسيد الكربون وماء وفق المعادلة الآتية:

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

احسب التغير في الإنتروبي القياسية لهذا التفاعل.

قيم $S^{\ominus}$ بوحدة J/K.mol هي:

المادة	$O_2(g)$	$H_2O(l)$	$CO_2(g)$	$C_2H_5OH(l)$
$S^{\ominus}$ (J/K.mol)	205.0	69.9	213.6	160.7

٣ يتغير الجليد إلى ماء عند درجة الحرارة 0°C، وفق المعادلة الآتية:

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^{\ominus}_r = +6.01\ kJ/mol$$

أ. اشرح: لماذا تكون قيمة التغير في الإنتروبي لهذا النظام موجبة؟

ب. تم تسخين كمية من الماء حتى الغليان؛ قارن التغير في الإنتروبي أثناء تسخين الماء بتغير الإنتروبي عندما يغلي الماء، واشرح أي اختلافات تراها.

٤ **أ.** الماء والبروم كلاهما مادتان سائلتان؛ فإذا علمت أن الإنتروبي المولية القياسية للماء تساوي 69.9 J/K. mol، والإنتروبي المولية القياسية للبروم تساوي 152.2 J/K.mol، فاقترح سبب الاختلاف بين هاتَين القيمتَين على الرغم من أن كلا المادتَين سائلتان.

ب. عند إذابة 2 g من كلوريد البوتاسيوم (KCl) في 50 mL من الماء، تزداد إنتروبي النظام؛ وعند إذابة 2 g إضافيين من كلوريد البوتاسيوم، يستمر ازدياد الإنتروبي ولكن بنسبة أقل. اشرح هذا الفرق.

٥ **أ.** لكل تغير من التغيرَين (١ و٢) أدناه، اذكر ما إذا كانت إنتروبي النظام تزداد أم تقل. وفي كل حالة، اشرح إجابتك في ضوء انتظام الجسيمات أو عدم انتظامها.

١. $NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + Cl^-(aq)$

٢. $H_2O(g) \longrightarrow H_2O(l)$

تابع

ب. يوضح الجدول أدناه، الصيغ والحالة الفيزيائية وقيم الإنتروبي المولية القياسية للألكانات الخمسة الأولى ذات السلاسل الخطية (المستقيمة).

الألكان	$CH_4(g)$	$C_2H_6(g)$	$C_3H_8(g)$	$C_4H_{10}(g)$	$C_5H_{12}(l)$
$S^\ominus$ (J/K.mol)	186.2	229.5	269.9	310.1	261.2

١. صف نمط التدرج في قيم الإنتروبي المولية القياسية لهذه الألكانات واشرحه.

٢. قدّر قيمة الإنتروبي المولية القياسية للألكان السائل ذي الصيغة C_6H_{14} والذي يمتلك سلسلة خطية.

٦ تتفكك كربونات الكالسيوم عند تسخينها لتكوين أكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون وفق المعادلة الآتية:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

أ. احسب التغير في الإنتروبي القياسية لهذا التفاعل.

قيم $S^\ominus$ بوحدة J/K.mol هي:

المادة	$CO_2(g)$	$CaO(s)$	$CaCO_3(s)$
$S^\ominus$ (J/K.mol)	213.6	39.7	92.9

ب. احسب التغير في المحتوى الحراري القياسي لهذا التفاعل.

قيم $\Delta H_f^\ominus$ بوحدة kJ/mol هي:

المادة	$CO_2(g)$	$CaO(s)$	$CaCO_3(s)$
$\Delta H_f^\ominus$ (kJ/mol)	−393.5	−635.1	−1206.9

ج. استخدم إجابتك عن السؤالَين أ و ب لحساب التغير في طاقة جبس الحرة القياسية لهذا التفاعل عند درجة الحرارة 298 K.

د. اشرح: لا يكون التفاعل تلقائيًا عند درجة الحرارة 298 K على الرغم من أن قيمة التغير في إنتروبي النظام موجبة.

٧ يتكوّن الماء عندما يحترق الهيدروجين بوجود الأكسجين كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad \Delta H_r^\ominus = -561.6\ kJ$$

أ. احسب التغير في الإنتروبي القياسية لهذا التفاعل.

قيم $S^\ominus$ بوحدة J/K.mol هي:

المادة	$H_2O(l)$	$O_2(g)$	$H_2(g)$
$S^\ominus$ (J/K.mol)	69.9	205.0	130.6

ب. استخدم إجابتك عن السؤال أ والمعلومات الواردة في بداية السؤال لحساب قيمة التغير في طاقة جبس الحرة القياسية لهذا التفاعل.

ج. تنبأ ما إذا كان هذا التفاعل تلقائيًا أم لا عند درجة حرارة الغرفة. اشرح إجابتك.

قائمة تقييم ذاتي

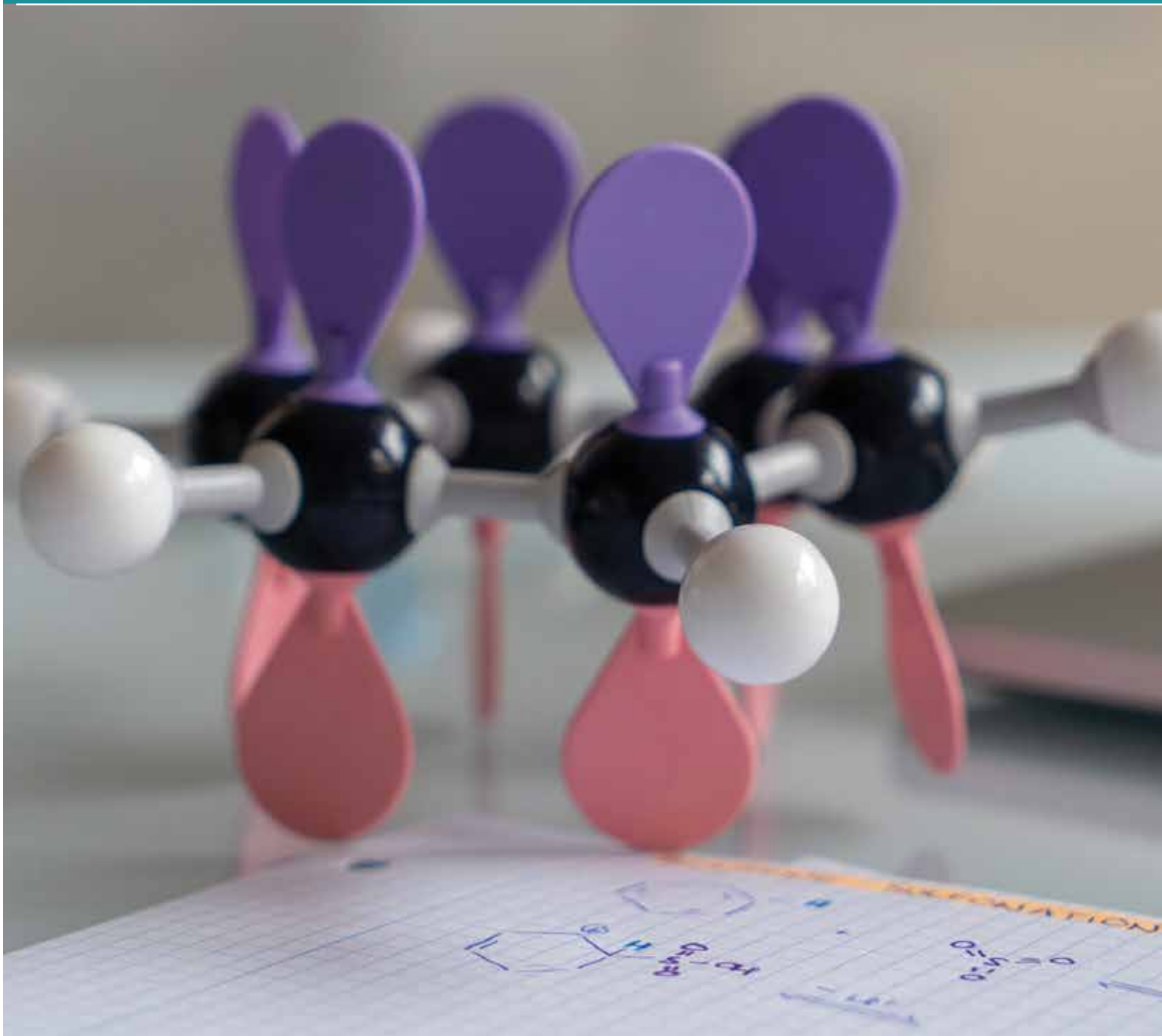
بعد دراسة هذه الوَحدة، أكمل الجدول الآتي.

أستطيع أن	أراجع الموضوع	أحتاج إلى بذل المزيد من الجهد	متمكّن إلى حدّ ما	مستعدّ للمضي قدمًا
أعرّف مصطلح الإنتروبي S بأنها عدد الترتيبات المحتملة للجسيمات وطاقاتها في نظام معيّن.	٧–١			
أتنبأ بإشارة التغيرات في الإنتروبي وأشرحها، وهي التي تحدث أثناء: **أ.** التغير في الحالة الفيزيائية. **ب.** التغير في درجة الحرارة. **ج.** التغير في عدد الجزيئات الغازية لتفاعل ما.	٧–٢			
أحسب التغير في الإنتروبي $\Delta S^{\ominus}$ لتفاعل ما باستخدام قيم الإنتروبي القياسية $S^{\ominus}$ للمواد المتفاعلة والناتجة: $\Delta S^{\ominus} = \Sigma nS^{\ominus}$ (مواد ناتجة) $- \Sigma nS^{\ominus}$ (مواد متفاعلة)	٧–٢ ٧–٣			
أجري حسابات باستخدام معادلة جبس: $\Delta G^{\ominus} = \Delta H_r^{\ominus} - T\Delta S_{system}^{\ominus}$	٧–٤			
أحدد ما إذا كان تفاعل ما تلقائيًا (قابلًا للحدوث) بالعودة إلى إشارة قيمة $\Delta G^{\ominus}$.	٧–٤			
أتنبأ بتأثير التغير في درجة الحرارة على تلقائية تفاعل ما، في ضوء القيم المعطاة للتغيرات القياسية في المحتوى الحراري والإنتروبي.	٧–٤			

الوحدة الثامنة

مشتقات الهيدروكربونات (٢)

Hydrocarbons Derivatives(2)



أهداف التعلم

٨-١ يصف الأشكال الهندسية لجزيء البنزين ويشرحها في ضوء التهجين sp^2 والروابط σ ونظام الروابط π غير المتمركزة.

٨-٢ يفهم قواعد التسمية النظامية (IUPAC) لمركبات الأرينات المدرجة في الجدول ٨-١ (حتى ثلاثة تفرعات في حلقة البنزين) ويستخدمها.

٨-٣ يصف التفاعلات الآتية لكل من البنزين وميثيل البنزين (التولوين):

(أ) تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي مع Br_2 أو Cl_2 بوجود عامل حفّاز مثل $AlBr_3$ أو $AlCl_3$ لتكوين هالوجينوأرينات (هاليدات الأريل).

(ب) تفاعل النترتة مع مخلوط من الحمضَين HNO_3 المركز و H_2SO_4 المركز عند درجة حرارة بين 25°C و 60°C.

(ج) تفاعل ألكَلة فريدل-كرافت باستخدام مخلوط من RCl (حيث R مجموعة ألكيل) و $AlCl_3$ مع التسخين.

(د) تفاعل أسيَلة فريدل-كرافت باستخدام مخلوط من RCOCl (حيث R مجموعة ألكيل) و $AlCl_3$ مع التسخين.

(هـ) تفاعل هدرجة حلقة البنزين باستخدام H_2 والعامل الحفّاز Pt/Ni والتسخين لتكوين هكسان حلقي.

(و) تفاعل الأكسدة التامة لسلسلة جانبية باستخدام محلول منجنات البوتاسيوم (VII) في وسط قلوي ساخن، يليه استخدام حمض الكبريتيك المخفف لإنتاج حمض البنزويك.

٨-٤ يصف آلية حدوث تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي في تفاعلي تكوين البروموبنزين والنيتروبنزين فقط.

٨-٥ يتنبأ بما إذا كان تفاعل الهلجنة سيحدث على السلسلة الجانبية أو على الحلقة الأروماتية في الأرينات، وذلك وفقًا لظروف التفاعل.

٨-٦ يشرح الاختلاف في النشاط الكيميائي بين هالوجينوألكان وهالوجينوأرين كما يتم توضيحه بوساطة الكلوروإيثان والكلوروبنزين.

٨-٧ يصف تفاعل تحضير الفينول عن طريق تفاعل الفينيل أمين مع HNO_2 أو $NaNO_2$ وحمض مخفف عند درجة حرارة أقل من 10°C لإنتاج ملح ثنائي الأزونيوم (الديازونيوم)؛ والذي يؤدي تسخينه بعد ذلك مع الماء إلى تكوين الفينول.

٨-٨ يشرح حمضية الفينول.

٨-٩ يقارن الحمضية النسبية لكل من الماء والفينول والإيثانول ويشرحها.

٨-١٠ يذكر تفاعلات الفينول مع:

(أ) القواعد، مثل NaOH(aq) لإنتاج فينوكسيد الصوديوم (أو فينولات الصوديوم).

(ب) فلز الصوديوم Na(s) لإنتاج فينوكسيد الصوديوم وغاز $H_2(g)$.

٨-١١ يصنف الأمينات إلى أولية وثانوية وثالثية.

٨-١٢ يفهم قواعد التسمية النظامية (IUPAC) للأمينات ويستخدمها.

٨-١٣ يصف قاعدية المحاليل المائية للأمينات ويشرحها، ويطبقها على القاعدية النسبية لكل من الأمونيا والإيثيل أمين والفينيل أمين.

٨-١٤ يذكر المواد المتفاعلة وظروف التفاعل لتحضير أمينات أولية وثانوية، وفقًا للآتي:

(أ) تفاعل هالوجينوألكانات مع NH_3 في الإيثانول والتسخين في أنبوبة محكمة الإغلاق تحت الضغط.

(ب) تفاعل هالوجينوألكانات مع أمينات أولية في الإيثانول والتسخين في أنبوبة محكمة الإغلاق تحت الضغط.

٨-١٥ يصف تفاعل الفينيل أمين مع ماء البروم $Br_2(aq)$ عند درجة حرارة الغرفة.

قبل أن تبدأ بدراسة الوَحدة

بالتعاون مع زملائك، أجب عن الأسئلة الآتية:

١. قيمة زوايا الروابط حول ذرة الكربون التي يكون تهجين أفلاكها الذرية من نوع sp^2 تساوي:

أ. 90° ب. 109.5° ج. 120° د. 180°

٢. كم عدد الإلكترونات التي تتضمنها الرابطة باي (π)؟

أ. 1 ب. 2 ج. 3 د. 4

٣. صف آلية حدوث تفاعل HBr مع الإيثين $CH_2=CH_2$

٤. ما العبارة التي تصف تعريف قاعدة برونستد–لوري؟

أ. مستقبل للبروتون H^+ ب. مانح للبروتون H^+ ج. مستقبل لزوج من الإلكترونات د. إلكتروفيل

٥. ما الوصف الأفضل للتأثير الحثي لمجموعة ألكيل؟

أ. يستقبل بروتون H^+ ب. يمنح بروتون H^+ ج. يستقبل إلكتروناً د. يمنح إلكتروناً

العلوم ضمن سياقها

البنزين

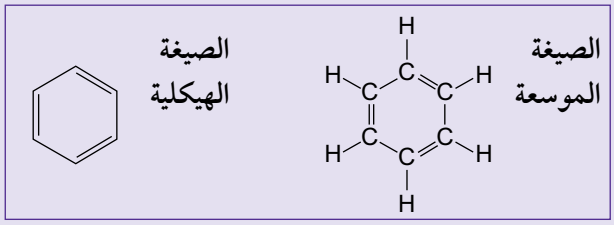
استخدم الكيميائيون البنزين منذ القرن التاسع عشر، وهو سائل عديم اللون ويعمل كمذيب جيد لمركبات عضوية أخرى، لكنه غير قابل للامتزاج مع الماء.

وقد استخدمه الكيميائيون في البداية، من دون الأخذ بما يكفي من الاحتياطات، أما اليوم فبات معلومًا أنه شديد السمية، ويوصف بأنه مادة مسرطنة، وهو خطِر كونه قابلًا للامتصاص عبر الجلد.

وقد أوضحت التجارب التي أُجريت في القرن التاسع عشر بأن صيغة البنزين هي C_6H_6، واستمر الكيميائيون في البحث بشكل جدي في ستينيات القرن التاسع عشر لاكتشاف تركيبه البنائي، فمن خلال هذه الصيغة لم يتمكنوا من تكوين سلسلة مؤلّفة من ستّ ذرات كربون بحيث تكون كل ذرة كربون محاطة بأربع روابط وكل ذرة هيدروجين محاطة برابطة واحدة.

وكان يعمل حينها الكيميائي الألماني فريدريك أوغست ككيولي (Friedrich August Kekule) على حل مشكلة التركيب البنائي للبنزين، فأصابه التعب والإجهاد وغلبه النعاس، وفي أثناء نومه حلم بأن جزيئات البنزين تشبه الثعابين. حيث قام أحد الثعابين بعضّ ذيله مكونًا حلقة. وعندما استيقظ ككيولي من نومه، صرّح بأن حلمه قد ألهمه التركيب البنائي الموضح في الشكل (٨–١).

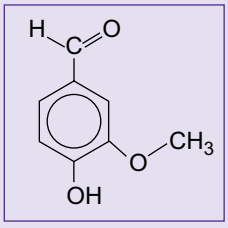
وتوجد مركبات البنزين (مركبات تتضمن حلقة بنزين) بكثرة في الطبيعة، مثل الفانيلين الموجود في الفانيليا (الصورة ٨–١). حيث تُستخدم مادة الفانيلين لإعطاء نكهة للأطعمة، مثل المثلجات والشوكلاتة.



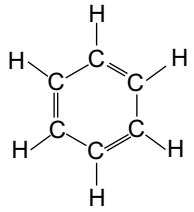
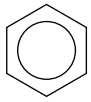
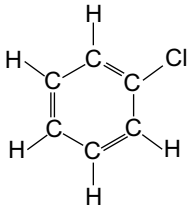
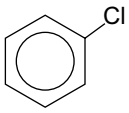
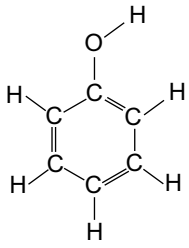
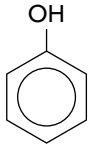
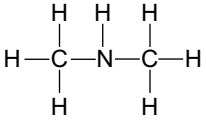
الشكل ٨–١ التركيب البنائي للبنزين وفق ككيولي.



الصورة ٨–١ زهرة أوركيديا الفانيليا (vanilla orchid)، تحتوي بذور قرونها على مادة تسمّى الفانيلين (vanillin).



وتحتوي جزيئات الفانيلين على حلقة بنزين، كما هو موضح في التركيب البنائي المقابل، وأحيانًا ترسم حلقة البنزين بوضع دائرة داخل الشكل السداسي للحلقة لتعبّر عن طبيعة عدم التمركز للروابط الثنائية في الحلقة.

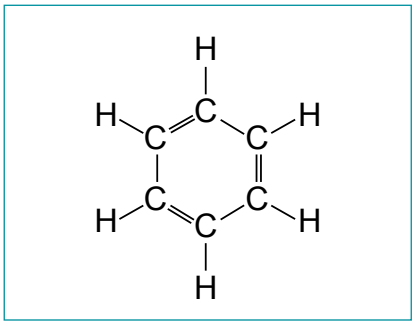
السلسلة المتجانسة	اسم المجموعة الوظيفية	مثال		
		الاسم	الصيغة الموسّعة	الصيغة الهيكلية
الأرينات	فينيل	البنزين		
الهالوجينوأرينات	هالوجين	كلوروبنزين		
الفينولات	هيدروكسيل	الفينول		
الأمينات	أمين	ثنائي ميثيل أمين		

الجدول ٨-١ الصيغ الكيميائية لبعض المركبات العضوية.

٨-١ حلقة البنزين

توجد حلقات البنزين في العديد من المركبات العضوية المهمّة تجاريًا، كالأدوية والأصباغ والمواد البلاستيكية، حيث تمتلك هذه الحلقة شكلًا هندسيًا سداسيًا يتكوّن من ستّ ذرات كربون مرتبطة فيما بينها بطريقة محددة.

وقد اقترح العالم الألماني فريدريك أوغست ككيولي (Friedrich August Kekule) أن جزيء البنزين يحتوي على ثلاث روابط ثنائية وثلاث روابط أحادية بين ذرات الكربون (الشكل ٨-٢).



الشكل ٨-٢ جزيء البنزين وفق ككيولي.

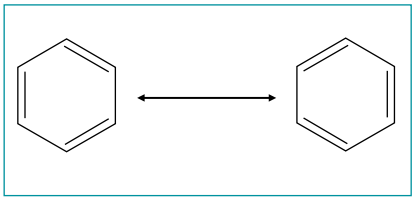
إلا أن الكيميائيين توصلوا إلى أن تركيب ككيولي غير صحيح، فلو كان هنالك ثلاث روابط ثنائية C=C في البنزين، لأدّى ذلك إلى تفاعلات إضافة للبنزين بالطريقة نفسها للألكينات (وحدة مبادئ الهيدروكربونات والهالوجينوألكانات الصف الحادي عشر). ولكن ليس هذا ما يحدث؛ فعلى سبيل المثال، سوف يزيل الإيثين لون ماء البروم عند خلطهما معًا عند درجة حرارة الغرفة، أمّا البنزين فإنه يحتاج إلى ظروف خاصة.

ومع تطور التقنيات التحليلية، أصبح ممكنًا قياس الأطوال الفعلية للروابط، بعدما كان ذلك مستحيلًا في القرن التاسع عشر أثناء دراسة ككيولي لتركيب البنزين. ويوضح الجدول (٨-٢) أن قيم أطوال الروابط كربون-كربون في البنزين تقع بين قيم أطوال الروابط C–C الأحادية وقيم أطوال الروابط C=C الثنائية.

الرابطة	طول الرابطة (nm)
C–C في الإيثان	0.154
C=C في الإيثين	0.134
رابطة كربون-كربون في البنزين	0.139

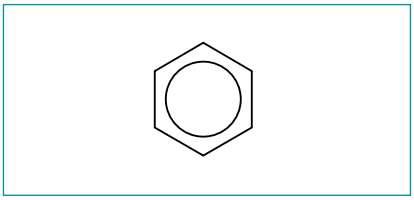
الجدول ٨-٢ مقارنة أطوال روابط الكربون.

وجد الكيميائيون أن البنزين عبارة عن جزيء مستوٍ متماثل تمامًا، وأن الروابط جميعها متطابقة. حيث يحدث تبادل مستمر بين خواص الروابط الأحادية وخواص الروابط الثنائية، ما يعني أن الروابط بين ذرات الكربون غير متمركزة. وتم تفسير ذلك بظاهرة الرنين Resonance حيث يمكن وصف صيغة الجزيء بأكثر من صيغة واحدة وهذا يعني أن التراكيب البنائية الموجودة في الشكل (٨-٣) متكافئة.



الشكل ٨-٣ الرنين في حلقة البنزين.

وقد أصبح مقبولًا لدى الكيميائيين أن ترسم الصيغة البنائية لحلقة البنزين فيها دائرة وسط الحلقة السداسية كما في الشكل (٨-٤).

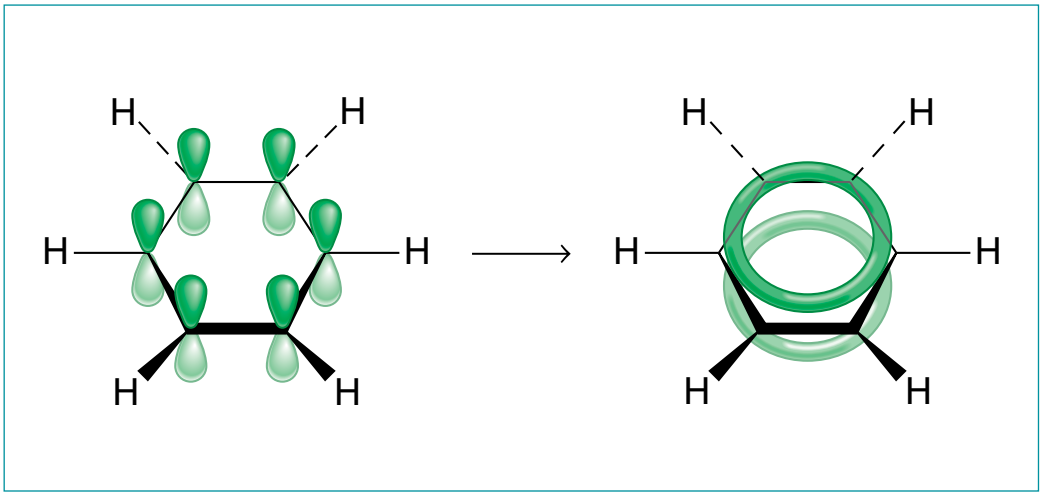


الشكل ٨-٤ الصيغة الهيكلية للبنزين.

ويمكن شرح تركيب البنزين بالنظر إلى نوع التهجين في كل ذرة كربون؛ فكل ذرة كربون في الحلقة السداسية تمتلك تهجينًا من نوع sp^2 (وحدة الترابط الكيميائي الصف الحادي عشر). بحيث تكوّن كل ذرة كربون ثلاث روابط سيجما (σ) وكل واحدة من هذه الروابط التساهمية هي عبارة عن زوج من الإلكترونات موجود أساسًا بين نواتَي الذرّتَين المرتبطتَين فيما بينهما، الأمر الذي يترك إلكترونًا واحدًا غير مرتبط على كل ذرة من ذرات الكربون الست في حلقة البنزين، فتساهم كل ذرة كربون بوساطة إلكترونها غير المرتبط في تكوين رابطة باي (π).

ومع ذلك، لا تكون روابط باي (π) التي يكوّنها البنزين مشابهة لروابط (π) في الرابطة الثنائية C=C في الألكين؛ ففي الألكين، تعمل الرابطة باي (π) على ربط زوج واحد من ذرات الكربون أحدهما بالآخر؛ أمّا في البنزين فتكون إلكترونات الأفلاك p الذرية غير المرتبطة منتشرة على ذرات الكربون الستّ جميعها في الحلقة السداسية، وهذه الإلكترونات الستة الموجودة في الروابط باي (π) توصف بأنها غير متمركزة، الأمر الذي يعطي استقرارًا أكبر لحلقة البنزين.

وتتكوّن الروابط باي (π) في البنزين عن طريق التداخل الجانبي لأفلاك الكربون الذرية p، فلك واحد من كل من ذرات الكربون الست. ولتحقيق التداخل الأقصى، يجب أن يكون جزيء البنزين مستويًا، فتتداخل فصوص الأفلاك الذرية p لتكوين حلقة من الإلكترونات غير المتمركزة فوق مستوى ذرات الكربون الموجودة في جزيء البنزين وتحته، كما هو موضح في الشكل (٨-٥).



الشكل ٨-٥ روابط باي (π) في البنزين. قيمة زوايا الروابط الثلاث الموجودة حول كل ذرة كربون مهجنة sp^2 تساوي 120°.

سؤال

١ **أ.** اذكر عدد الإلكترونات المكوّنة للروابط باي (π) في جزيء البنزين.

ب. اذكر نوع الأفلاك الذرية الذي تأتي منه الإلكترونات المذكورة في الجزئية أ.

ج. اشرح المقصود بالمصطلح "الإلكترونات غير المتمركزة" في البنزين.

د. قارن من حيث تمركز الإلكترونات بين الروابط باي (π) في البنزين والرابطة باي (π) في 3-هكسين.

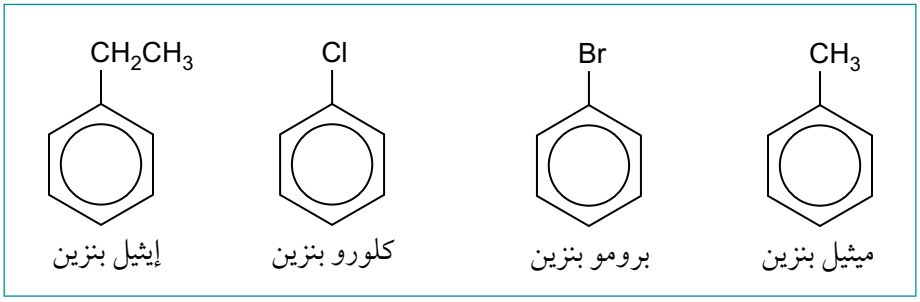
تسمية المركبات الأروماتية

مصطلحات علمية

الأرين Arene: هو هيدروكربون عضوي يحتوي على حلقة بنزين واحدة أو أكثر.

تسمى الهيدروكربونات العضوية التي تحتوي على حلقة بنزين واحدة أو أكثر **بالأرينات Arenes**. وبشكل عام، تُعرف مركبات البنزين بمركبات الأريل أو المركبات الأروماتية.

وتوصف التراكيب البنائية للهيدروكربونات الأروماتية من خلال المجموعات الوظيفية التي تحل محل ذرات الهيدروجين الموجودة على حلقة البنزين الواحدة. فالأرينات التي تحتوي على مجموعات ألكيل تسمى ألكيل أرينات (alkyl arenes)، أما الأرينات التي تحتوي على مجموعات هالوجين فتسمى هالوجينوأرينات Halogenoarenes (الأرينات الهالوجينية) انظر الشكل (٨-٦).



الشكل ٨-٦ صيغ بعض ألكيل أرين وهالوجينوأرين.

ويتضمن الجدول (٨-٣) أسماء بعض مركبات الأريل والاسم الشائع لها، والتي يتوجب عليك حفظها.

الاسم	الصيغة البنائية لمركب الأريل	الصيغة الهيكلية لمركب الأريل	الاسم الشائع
هيدروكسي بنزين	C_6H_5OH	OH	فينول
ميثيل بنزين	$C_6H_5CH_3$	CH_3	تولوين
أمينو بنزين	$C_6H_5NH_2$	NH_2	فينيل أمين (أنيلين)
حمض البنزين الكربوكسيلي	C_6H_5COOH	COOH	حمض البنزويك

الجدول ٨-٣ أسماء بعض مركبات الأريل.

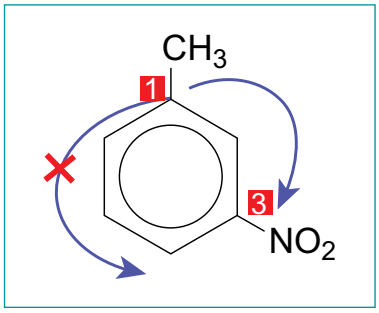
تتم تسمية مركبات البنزين باتباع نظام الأيوباك (IUPAC) وفقًا لعدد المجموعات المستبدلة في حلقة البنزين على النحو الآتي:

أ. مجموعة مستبدلة واحدة (تفرع واحد):

تتم التسمية بكتابة اسم التفرع أولًا ثم إضافة اللاحقة "بنزين"، انظر الشكل (٨-٦)

[اسم التفرع + بنزين]

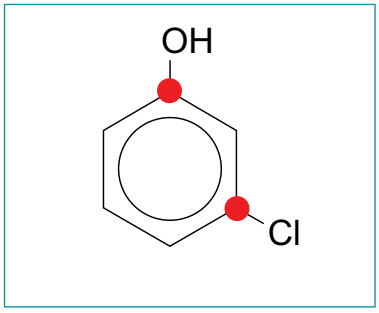
ب. مجموعتان مستبدلتان (تفرعان):



١. نبدأ الترقيم وفق ترتيب الحروف الأبجدية (اللغة الإنجليزية) في الاتجاه الأقرب للتفرع الثاني.

٢. تسمية التفرعات أبجديًا باللغة الإنجليزية يتبعها اللاحقة "بنزين"

وبذلك يكون اسم المركب المقابل: 1 – ميثيل – 3 – نيتروبنزين بدلًا من 1 – ميثيل– 5 – نيتروبنزين.



كما يمكن استخدام الأسماء الشائعة الموجودة في الجدول (٨-٣) في التسمية لهذه المركبات بحيث يبدأ الترقيم من المجموعة الشائعة، ففي المثال السابق يمكن تسمية المركب كالآتي: 3 – نيترو تولوين.

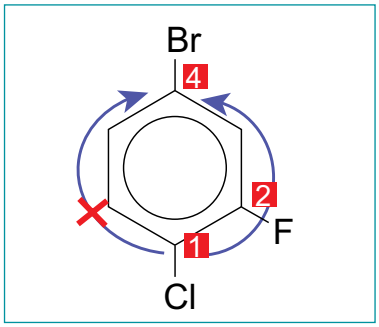
وكمثال آخر، تتم تسمية المركب المقابل: 1 – كلورو– 3 – هيدروكسي بنزين أو 3 – كلورو فينول.

أما في حال وجود مجموعتين شائعتين في حلقة البنزين فإننا نبدأ الترقيم وفق الأولية:

ازدياد الأولية

$$-CH_3 \ , \ -NH_2 \ , \ -OH \ , \ -COOH$$

ج. ثلاث مجموعات مستبدلة (ثلاثة تفرعات):



١. ترقيم التفرعات لتعطي المجموع الأقل من الأرقام.

٢. تسمية التفرعات أبجديًا (اللغة الإنجليزية)، كل مسبوق برقمه.

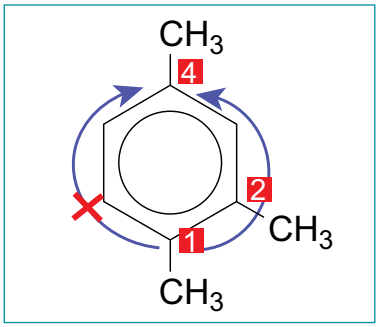
فمثلًا تتم تسمية المركب المقابل كالآتي: 4 – برومو – 1 – كلورو – 2 – فلورو بنزين، حيث يتم تحديد اتجاه الترقيم ليعطي مجموع الأرقام الأقل كما هو موضح أدناه.

X 1 + 4 + 6 = 11

√ 1 + 2 + 4 = 7

X 1 + 3 + 4 = 8

وفي حالة وجود أكثر من مجموعة مستبدلة من النوع نفسه المضمنة في الجدول (٨-٣)، فإننا نعامل كل المجموعات على أنها تفرعات في حلقة البنزين؛ ومثال على ذلك تتم تسمية المركب المقابل: 4،2،1 – ثلاثي ميثيل بنزين.



X 1 + 4 + 6 = 11

√ 1 + 2 + 4 = 7

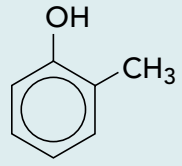
X 1 + 3 + 4 = 8

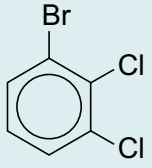
سؤال

(٢) أ. ارسم الصيغة الهيكلية لكل من:

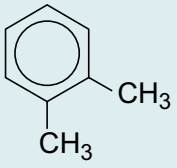
١. 5،3،1 – ثلاثي بروموبنزين ٢. 3،1 – ثنائي كلورو – 5 – نيتروبنزين

ب. سم كل من المركبات الآتية:

١. 

٢. 

٣. 

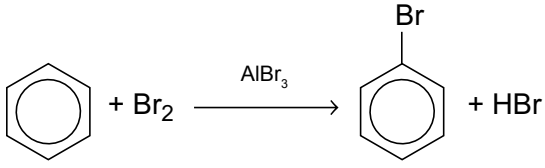
٤. 

٢-٨ تفاعلات الأرينات

عادة ما تؤدي تفاعلات الإضافة إلى حلقة البنزين إلى تعطيل أو الإخلال بـ «الاستقرار الأروماتي» الذي يتحقق عن طريق عدم التمركز التام لإلكترونات الروابط باي (π) في الحلقة، ولذلك تحدث معظم تفاعلات البنزين والأرينات عن طريق استبدال إلكتروفيلي لذرة أو مجموعة ذرات، محل ذرة هيدروجين أو أكثر تكون مرتبطة بحلقة البنزين. وعادة ما يحدث أيضًا الهجوم الابتدائي بوساطة إلكتروفيل ينجذب نحو الكثافة الإلكترونية المرتفعة حول حلقة البنزين.

الهلجنة بوساطة البروم أو الكلور

يتفاعل البنزين مع البروم بوجود بروميد الألومنيوم اللامائي كعامل حفاز، ويتم تفاعل الاستبدال وفق المعادلة الآتية:



مرحلة إنتاج الإلكتروفيل

من النظرة الأولى إلى هذا التفاعل، لا يكون الإلكتروفيل الذي يبدأ بالهجوم على حلقة البنزين ظاهرًا بوضوح، إذ إن الإلكتروفيل يتكوّن عندما يستقطب جزيء من بروميد الألومنيوم جزيئًا من البروم، فيكوّن جزيء Br_2 رابطة تناسقية مع بروميد الألومنيوم بمنحه زوجًا من الإلكترونات من إحدى ذرّتَي البروم إلى الفلك الذري 3p الفارغ الموجود في

الألومنيوم، الأمر الذي يؤدي إلى سحب الإلكترونات من ذرة البروم الأخرى في الجزيء Br_2، فيجعلها مشحونة بشحنة جزئية موجبة، مكوّنًا بذلك الإلكتروفيل.

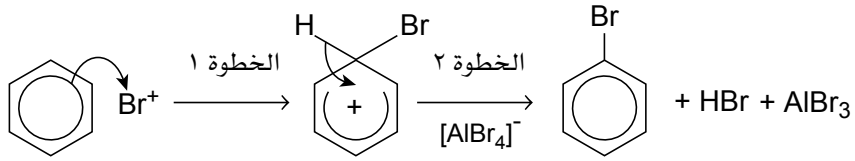
ويمكن الافتراض بأن الإلكتروفيل يكون على هيئة كاتيون Br^+، كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$Br^{\delta+}—Br^{\delta-} \longrightarrow AlBr_3 \longrightarrow Br^+ + [AlBr_4]^-$$

مصطلحات علمية

الاستبدال الإلكتروفيلي Electrophilic substitution: هو استبدال ذرة بذرة أو بمجموعة ذرات أخرى بعد الهجوم الابتدائي من قبل جسيم لديه نقص بالإلكترونات.

في **الخطوة الأولى** تقوم حلقة البنزين "الغنية بالإلكترونات" بجذب الكاتيون Br^+، حيث يتم منح زوج من الإلكترونات من حلقة البنزين إلى كاتيون البروم كما هو موضح في آلية حدوث تفاعل **الاستبدال الإلكتروفيلي Electrophilic substitution** أدناه. تذكّر أن السهم المنحني يوضح حركة زوج الإلكترونات وفق الآتي:



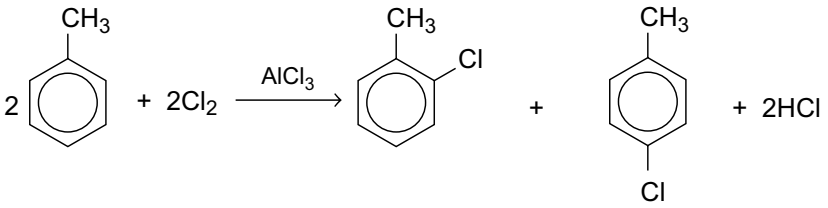
في هذه الخطوة تختل حلقة الإلكترونات غير المتمركزة في البنزين، حيث يوجد الآن أربعة إلكترونات لروابط باي (π) وشحنة موجبة منتشرة على خمس ذرات كربون.

ومع ذلك، تتم استعادة الحلقة غير المتمركزة بشكل تام في **الخطوة الثانية** عندما تنكسر الرابطة C–H بشكل غير متجانس (وحدة مبادئ الهيدروكربونات والهالوجينوألكانات الصف الحادي عشر)، فيتوجّه كلا الإلكترونَين الموجودَين في الرابطة التساهمية C–H إلى نظام الروابط باي (π) في البروموبنزين، ويتكوّن بروميد الهيدروجين (HBr). وتستعيد حلقة البنزين الاستقرار الكيميائي الأروماتي في تفاعل الاستبدال لوجود ستة إلكترونات منتشرة على ذرات الكربون الست.

ويحدث تفاعل مشابه عندما يتم ضخ غاز الكلور إلى البنزين عند درجة حرارة الغرفة وبوجود عامل حفّاز، مثل كلوريد الألومنيوم $AlCl_3$. وينتج من تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي هذا كلوروبنزين C_6H_5Cl وكلوريد الهيدروجين HCl، ويُعرف العاملان الحفازان $AlBr_3$ و $AlCl_3$، المستخدمان في هذين التفاعلَين بأنهما ناقلان للهالوجين.

عند هلجنة ميثيل بنزين أو أي أرينات ألكيل أخرى، تحل ذرة الهالوجين على الموقع 2 أو 4 في حلقة البنزين (الفينيل)، إذ يتم تنشيط هذين الموقعَين من قبل أي مجموعات مانحة للإلكترونات تكون مرتبطة مباشرة بحلقة البنزين.

فعندما يتفاعل ميثيل بنزين مع غاز الكلور، باستخدام كلوريد الألومنيوم اللامائي كعامل حفاز، قد يتكوّن مخلوط من مادتين ناتجتين وفق المعادلة الآتية:



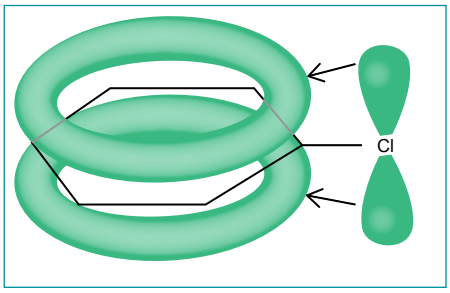
1 – كلورو – 4 – ميثيل بنزين
(4 – كلوروتولوين)

1 –كلورو –2– ميثيل بنزين
(2 – كلوروتولوين)

وإذا تم ضخ فائض كبير من غاز الكلور، يمكن تكوين 4،2 – ثنائي كلوروميثيل بنزين، و3،1 – ثنائي كلورو – 2 – ميثيل بنزين، و 5،3،1 – ثلاثي كلورو – 2 – ميثيل بنزين.

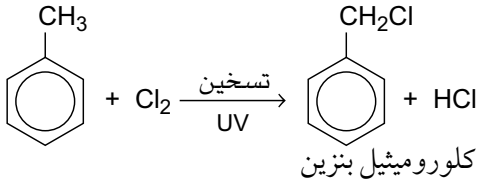
لاحظ أن سلسلة الميثيل الجانبية المتفرعة من حلقة البنزين لا تتأثر بالظروف المستخدمة في التفاعل أعلاه، على الرغم من أن الكلور يتفاعل مع الألكانات بوجود الأشعة فوق البنفسجية (UV) (مبادئ الكيمياء العضوية الصف الحادي عشر).

والسبب أن الرابطة كربون–هالوجين الموجودة في الهالوجينوأرينات مثل كلوروبنزين، أقوى من الرابطة المكافئة لها الموجودة في الهالوجينوألكانات مثل كلوروإيثان، الأمر الذي يجعل الهالوجينوأرينات أقل نشاطًا كيميائيًا، وذلك لأن أحد أزواج الإلكترونات غير المرتبطة على ذرة الهالوجين يتداخل قليلًا مع نظام الروابط باي (π) الموجود في حلقة البنزين (الشكل ٨–٧)، فيعطي للرابطة كربون–هالوجين في الهالوجينوأرينات خاصية الرابطة الثنائية الجزئية.



الشكل ٨–٧ تداخل الفلك p للهالوجين مع روابط باي (π) الموجودة في حلقة البنزين.

أما في حالة تم تمرير غاز الكلور في ميثيل بنزين عند درجة الغليان وبوجود الأشعة فوق البنفسجية (تفاعل استبدال بالجذر الحر)، فيحدث التفاعل وفق المعادلة الآتية:



لاحظ أنه لا يحدث استبدال على حلقة البنزين في هذه الظروف. وفي حال وجود فائض كبير من غاز الكلور، فسوف يتم في النهاية استبدال ذرات الهيدروجين الثلاثة جميعها الموجودة على سلسلة الميثيل الجانبية بذرات كلور. يلخص الجدول (٨–٤) تفاعلات هلجنة الارينات في الظروف المختلفة.

المواد المتفاعلة	نوع التفاعل	الظروف	المواد الناتجة
كلور + ميثيل بنزين	استبدال بالجذور الحرة	أشعة UV + تسخين	كلوروميثيل بنزين (+ عمليات استبدال متتالية) HCl +
كلور + بنزين	استبدال إلكتروفيلي	غاز الكلور والعامل الحفاز كلوريد الألومنيوم اللامائي	كلوروبنزين + HCl
كلور + ميثيل بنزين	استبدال إلكتروفيلي	غاز الكلور والعامل الحفاز كلوريد الألومنيوم اللامائي	1 – كلورو – 4 – ميثيل بنزين + 1 – كلورو – 2 – ميثيل بنزين + HCl

الجدول ٨–٤

سؤال

(٣) يتفاعل غاز الكلور مع البنزين بوجود كلوريد الألومنيوم اللامائي كعامل حفاز:

أ. اكتب معادلة التفاعل.

ب. سمّ آلية حدوث التفاعل في الجزئية أ.

ج. ارسم آلية حدوث التفاعل في الجزئية أ، حيث إن Cl^+ يمثل الجسيم المهاجم، وباستخدام أسهم منحنية لتوضيح حركة أزواج الإلكترونات.

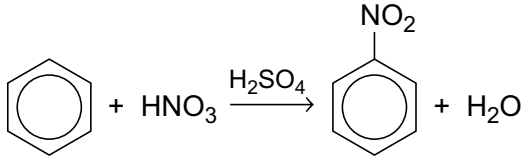
د. ارسم الصيغة الهيكلية للهالوجينوأرين "ثلاثي الاستبدال" الناتج عند إضافة فائض من البروم إلى ميثيل البنزين عند درجة حرارة الغرفة، وبوجود بروميد الألومنيوم اللامائي كعامل حفّاز.

هـ. اقترح كيف يمكن أن يختلف التفاعل الذي حدث في الجزئية د إذا تم تسخين ميثيل بنزين والبروم معًا إلى درجة الغليان بوجود الأشعة فوق البنفسجية (UV).

و. سمّ آلية حدوث التفاعل في الجزئية هـ.

النترتة (Nitration)

تُعدّ نترتة البنزين مثالًا آخر على تفاعل استبدال إلكتروفيلي، وتشير النترتة إلى إدخال مجموعة النيترو $-NO_2$ في جزيء ما، بوجود مخلوط من حمض النيتريك المركز وحمض الكبريتيك المركز عند درجات حرارة تتراوح ما بين 25°C و 60°C وفق التفاعل الآتي:

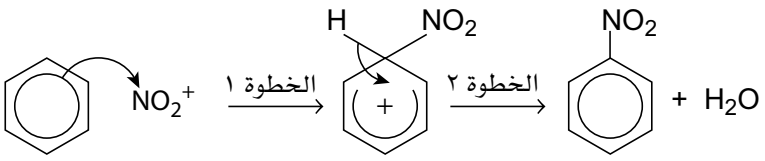


مرحلة تحضير الإلكتروفيل

وفي هذا التفاعل، يكون الإلكتروفيل هو الأيون NO_2^+، والذي يُعرف باسم أيون النيترونيوم. ويتم تحضيره عن طريق خلط حمض النيتريك المركز وحمض الكبريتيك المركز لتكوين مخلوط النترتة، كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+$$

ثم يتم بوساطة عملية التقطير المرتد (وحدة الهيدروكربونات والهالوجينوألكانات الصف الحادي عشر) لمخلوط النترتة مع البنزين عند درجات حرارة تتراوح ما بين 25°C و 60°C لتحضير النيتروبنزين من خلال حدوث تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي في الحلقة على النحو الآتي:



في **الخطوة الأولى** من آلية حدوث التفاعل، ينجذب الإلكتروفيل NO_2^+، إلى الكثافة الإلكترونية المرتفعة لنظام الروابط باي (π) في البنزين، فيتم منح زوج من الإلكترونات من حلقة البنزين إلى ذرة النيتروجين الموجودة في NO_2^+، لتتكوّن رابطة تساهمية جديدة.

في هذه الخطوة، تختل حلقة الإلكترونات غير المتمركزة في البنزين، حيث يوجد الآن أربعة إلكترونات لروابط باي (π) وشحنة موجبة منتشرة على خمس ذرات كربون.

مع ذلك، تتم استعادة الحلقة غير المتمركزة بشكل تام في **الخطوة الثانية** عندما تتكسر الرابطة C—H بشكل غير متجانس، فيتوجّه كلا الإلكترونَين الموجودَين في الرابطة التساهمية C—H إلى نظام الروابط باي (π) في النيتروبنزين، وتستعيد حلقة البنزين الاستقرار الكيميائي الأروماتي في تفاعل الاستبدال لوجود ستة إلكترونات منتشرة على ذرات الكربون الست.

وعند نترنة ميثيل بنزين أو أي أرينات ألكيل أخرى، تحل مجموعة النيترو على الموقع 2 أو 4 من حلقة البنزين، إذ يتم تنشيط هذين الموقعَين من قبل أي مجموعات مانحة للإلكترونات تكون مرتبطة مباشرة بحلقة البنزين.

سؤال

(٤) يمكن استخدام المعادلة أدناه لتوضيح عملية نترتة ميثيل البنزين:

أ. أكمل المعادلة $C_6H_5CH_3 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} ____ + ____$

ب. سمّ المواد الناتجة أحادية الاستبدال التي نتجت في الجزئية أ.

الألكلة (Alkylation) والأسيلة (Acylation) (تفاعل فريدل-كرافت)

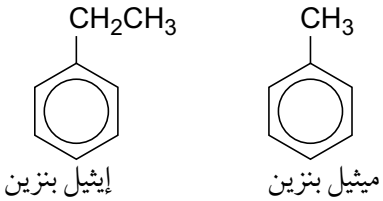
مصطلحات علمية

تفاعل فريدل-كرافت Friedel-Crafts: هو الاستبدال الإلكتروفيلي بمجموعة ألكيل أو مجموعة أسيل على حلقة بنزين.

الألكلة Alkylation: تفاعل كيميائي للاستبدال بمجموعة ألكيل على حلقة بنزين.

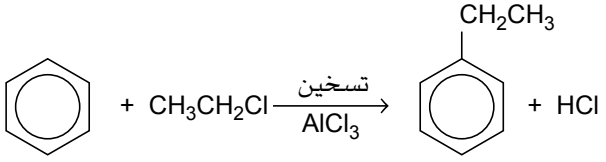
يُعدّ تفاعل فريدل-كرافت **Friedel-Crafts reaction**، والذي سُمّي باسم العالِمَين الكيميائيَّين اللذَين اكتشفاه من تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي.

يحتاج الكيميائيون أحيانًا إلى تغيير تركيب أرين ما لتحضير مادة ناتجة جديدة، ومن الأمثلة على ذلك تصنيع مواد التنظيف أو المواد المتفاعلة اللازمة لتحضير المواد البلاستيكية، مثل البولي فينيل إيثين، والذي يُعرف أكثر باسم البولي ستيرين، لذا يمكنهم استخدام تفاعل فريدل-كرافت لاستبدال الهيدروجين في حلقة البنزين بمجموعة ألكيل، مثل مجموعة الميثيل ($-CH_3$) أو مجموعة الإيثيل ($-C_2H_5$)، كما في المركّبين أدناه:



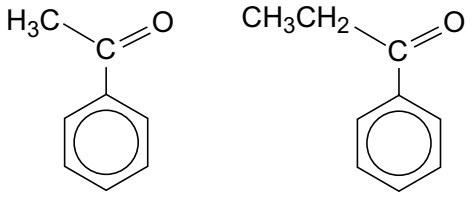
ميثيل بنزين — إيثيل بنزين

وتسمى هذه العملية **الألكلة Alkylation**. وتتم بإضافة كلوريد الألومنيوم كعامل حفاز إلى هالوجينوألكان لتحضير ألكيل بنزين، وفق المعادلة الآتية:



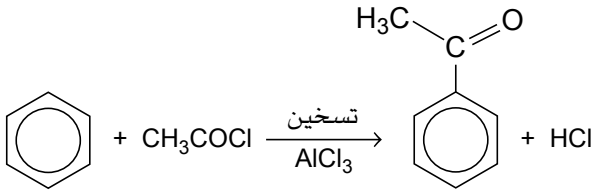
إيثيل بنزين

ويمكن أيضًا استخدام نوع التفاعل نفسه لإدخال مجموعة أسيل **Acyl group** على حلقة البنزين، حيث تحتوي مجموعة الأسيل على مجموعة ألكيل ومجموعة كربونيل (C=O)، كما في المركّبين أدناه:



فينيل إيثانون　　فينيل بروبانون

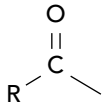
وتسمى هذه العملية **الأسيَلة Acylation**. وتتم بإضافة كلوريد الألومنيوم كعامل حفاز إلى **كلوريد الأسيل Acyl chloride** لتحضير أسيل بنزين، وفق المعادلة الآتية:



فينيل إيثانون

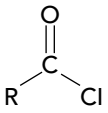
مصطلحات علمية

مجموعة الأسيل Acyl group: تحتوي على مجموعة كربونيل مرتبطة بمجموعة ألكيل.



الأسيَلة Acylation: تفاعل كيميائي للاستبدال بمجموعة أسيل $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ على حلقة بنزين.

كلوريد الأسيل Acyl chloride: يحتوي على ذرة كلور مرتبطة بمجموعة أسيل.



مهمّ

- عندما تكون حلقة البنزين كتفرع يطلق عليها "فينيل".
- ينتج من تفاعلات فريدل-كرافت إدخال سلسلة جانبية على حلقة البنزين.

سؤال

(٥) **أ.** أكمل المعادلتَين الآتيتَين، اللتَين يمكن استخدامهما لتوضيح عمليتَي ألكلة وأسيَلة البنزين لتكوين المواد الناتجة أحادية الاستبدال:

١. $C_6H_6 + CH_3CH_2CH_2Cl \longrightarrow$ _____ + _____

٢. $C_6H_6 + CH_3CH_2CH_2CH_2COCl \longrightarrow$ _____ + _____

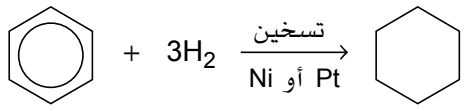
ب. ١. سمّ المادة الناتجة العضوية أحادية الاستبدال في الجزئية أ (١).

٢. سمّ نوع المركب المتكوّن في الجزئية أ (٢).

الهدرجة

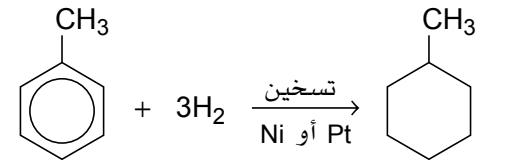
يُعدّ تفاعل هدرجة البنزين مشابهًا لتفاعل ألكين ما مع الهيدروجين بشكل غير اعتيادي. فالألكين غير المشبع يتحوّل إلى ألكان مشبع، حيث يتم إجراء التفاعل بتسخين الألكين مع غاز الهيدروجين ومسحوق النيكل أو البلاتين كعامل حفّاز. يجب الإشارة إلى أن هدرجة الأرينات تحتاج إلى ظروف خاصة مقارنة بهدرجة الألكينات، من حيث درجة الحرارة والضغط.

ويحدث التفاعل نفسه مع البنزين، حيث تتم هدرجته وتحويله إلى هكسان حلقي (سايكلوهكسان)، على النحو الآتي:



بنزين (C_6H_6) — هكسان حلقي (C_6H_{12})

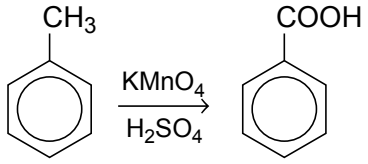
أمّا هدرجة ميثيل البنزين، فتنتج ميثيل هكسان حلقي (ميثيل سايكلوهكسان)، على النحو الآتي:



ميثيل بنزين ($C_6H_5CH_3$) — ميثيل هكسان حلقي ($C_6H_{11}CH_3$)

أكسدة السلسلة الجانبية في الأرينات

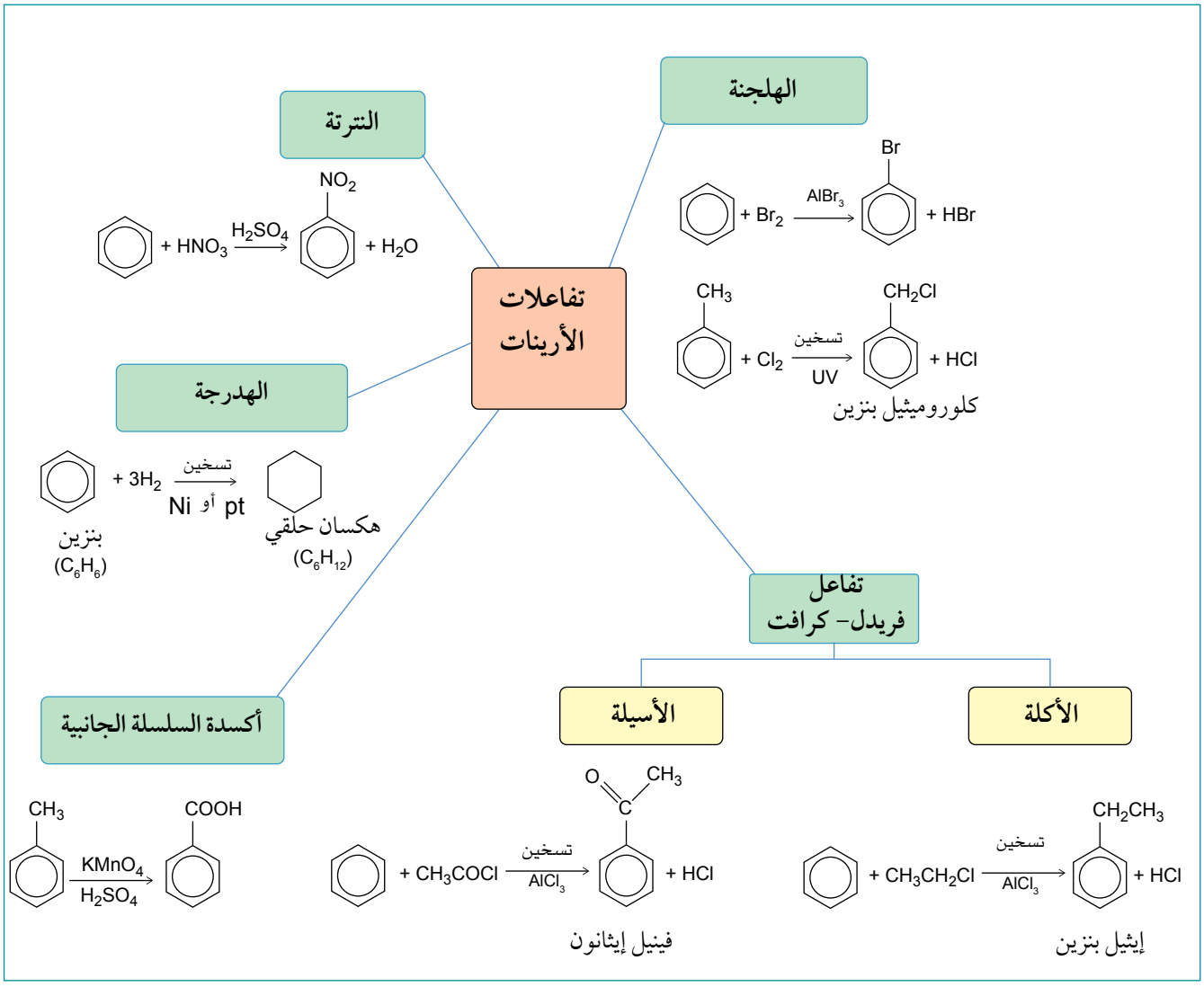
تتأكسد سلسلة الألكيل الجانبية المرتبطة بحلقة البنزين لتكوين حمض كربوكسيلي بوساطة عامل مؤكسد كيميائي مثل منجنات (VII) البوتاسيوم القلوية. فعلى سبيل المثال، ينتج حمض البنزويك عند إجراء عملية تقطير مرتد للميثيل بنزين مع منجنات (VII) البوتاسيوم في وسط قلوي، وبعد ذلك تتم إضافة حمض الكبريتيك المخفف الذي يحوّل ملح البنزوات إلى حمض البنزويك، وفق المعادلة الآتية:



أسئلة

٦ يتم إجراء عملية تقطير مرتد للهكسيل بنزين مع منجنات (VII) البوتاسيوم في وسط قلوي، وبعد ذلك إضافة حمض الكبريتيك المخفف. وقد تم إجراء التجربة نفسها ولكن باستخدام الهكسان والعامل المؤكسِد.
قارن ما يمكن أن يحدث في هاتَين التجربتَين.

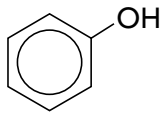
٧ ١. اذكر المواد المتفاعلة والظروف اللازمة لتحويل البنزين إلى هكسان حلقي.
٢. ما نوع التفاعل الذي يُصنّف ضمنه التفاعل الوارد في الجزئية ١ أعلاه؟
أ. إضافة ج. حذف
ب. تكثيف د. استبدال



الشكل ٨-٨ خريطة مفاهيم لتفاعلات الأرينات .

٨-٣ الفينول

يُعدّ الفينول C_6H_5OH مادة بلورية صلبة تنصهر عند درجة حرارة 40°C، وهو يُستخدم لتصنيع العديد من المركبات مثل البولي كربونات (الصورة ٨-٢). والتركيب البنائي للفينول هو:





الصورة ٨-٢ جدران البولي كربونات المصنوعة من الفينول لأحد البيوت الدفيئة في سلطنة عمان.

وتُعدّ درجة انصهار الفينول مرتفعة نسبيًا بالنسبة إلى أريل يمتلك هذه الكتلة الجزيئية، وذلك بسبب الروابط الهيدروجينية الموجودة بين جزيئاته. ومع ذلك، فإن حلقة البنزين الكبيرة وغير القطبية تجعل الفينول قليل الذوبان في الماء، لأن هذه الحلقة تضعف الروابط الهيدروجينية مع جزيئات الماء.

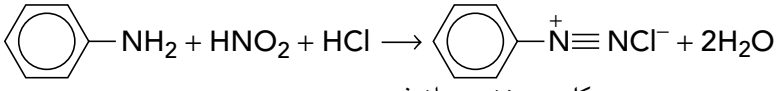
ويتم تحضير الفينول عن طريق تفاعل الفينيل أمين $C_6H_5NH_2$، مع حمض النيتريك (III) HNO_2، عند درجة حرارة أقل من 10°C. ويحدث هذا التفاعل في ثلاث خطوات:

- الخطوة الأولى: يتم تحضير حمض النيتريك (III) (حمض النيتروز) في أنبوبة اختبار وذلك لأنه غير مستقر، باستخدام نترات (III) الصوديوم وحمض الهيدركلوريك المخفف، وفق المعادلة الآتية:

$$NaNO_2 + HCl \longrightarrow HNO_2 + NaCl$$

حمض النيتريك (III)

- الخطوة الثانية: يضاف الفينيل أمين إلى المخلوط ويتم التفاعل وفق المعادلة الآتية:



كلوريد بنزين ديازونيوم
(ملح ديازونيوم)

- الخطوة الثالثة: يتفكك ملح ديازونيوم غير المستقر بسهولة عند تسخينه مع الماء، لإنتاج الفينول، وفق المعادلة الآتية:

$$C_6H_5N_2^+Cl^- + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + HCl + N_2$$

ملح ديازونيوم فينول

حمضية الفينول

يُعدّ الفينول حمضًا ضعيفًا، حيث يفقد أيون H^+ من مجموعة الهيدروكسيل الخاصة به وفق المعادلة الآتية:

$$C_6H_5OH(aq) \rightleftharpoons C_6H_5O^-(aq) + H^+(aq)$$

فينول — أيون الفينوكسيد

ينزاح موضع الاتزان لهذا التفاعل بشكل أكبر نحو الطرف الأيسر للمعادلة.

ويمكن مقارنة قوة الأحماض عن طريق النظر إلى قيم pK_a لها. تذكّر ما يلي: كلما كانت قيمة pK_a مرتفعة كان الحمض أضعف (وحدة الاتزان في المحاليل المائية الصف الثاني عشر). يوضح الجدول (٨–٥) قيم pK_a للفينول والماء والإيثانول.

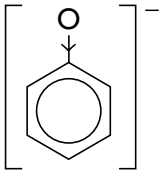
الحمض الضعيف	معادلة الاتزان	pK_a عند 298 K
الفينول	$C_6H_5OH(aq) \rightleftharpoons C_6H_5O^-(aq) + H^+(aq)$	10.0
الماء	$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$	14.0
الإيثانول	$C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5O^- + H^+$	16.0

الجدول ٨–٥ مقارنة حمضية الفينول والماء والإيثانول.

مهمّ

يُعدّ الفينول حمضًا أقوى من الماء والإيثانول، ويُعدّ الماء حمضًا أقوى من الإيثانول، ويكون ترتيبها وفقًا لحمضيتها كما يلي: الفينول (الأكثر حمضية)، ثم الماء، ثم الإيثانول (الأقل حمضية).

يمكن شرح ترتيب الحمضية عن طريق النظر إلى القواعد المرافقة المتكوّنة على الطرف الأيمن للمعادلات المدرجة في الجدول (٨–٤)، حيث يمتلك أيون الفينوكسيد $C_6H_5O^-$ شحنة سالبة تكون منتشرة على الأيون كله فيتداخل أحد أزواج الإلكترونات الحرة (غير المرتبطة) لذرة الأكسجين مع نظام الروابط باي (π) غير المتمركز الموجود في حلقة البنزين.



أيون الفينوكسيد يمتلك شحنة سالبة منتشرة على الأيون كله

$CH_3CH_2 \rightarrow O^-$

أيون الإيثوكسيد يمتلك شحنة سالبة تكون متمركزة على الأكسجين

يؤدي عدم التمركز في نظام روابط باي (π) إلى التقليل من كثافة الشحنة السالبة الموجودة على أيون الفينوكسيد بالمقارنة مع الأيون OH^- أو الأيون $C_2H_5O^-$، لهذا، لن يكون الأيون H^+ منجذبًا بقوة إلى أيون الفينوكسيد بقدر انجذابه إلى أيون الهيدروكسيد أو إلى أيون الإيثوكسيد، ما يجعل أيون الفينوكسيد أقل قابلية لإعادة تكوين جزيئات الفينول غير المتأيّنة من أيونات الهيدروكسيد لتكوين جزيئات الماء، ومن أيونات الإيثوكسيد لتكوين جزيئات الإيثانول.

ويُعدّ الإيثانول حمضًا أضعف من الماء بسبب وجود مجموعة الألكيل (الإيثيل) المانحة للإلكترونات والمرتبطة بذرة الأكسجين في أيون الإيثوكسيد، وهو يؤدي إلى ازدياد تمركز الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين الأمر الذي يجعله يكسب أيون H^+ بسهولة أكبر. وهذا ما يشرح سبب انزياح موضع الاتزان بشكل أكبر نحو الطرف الأيسر للمعادلة، وبالتالي تعزيز عدم تأيّن جزيئات الإيثانول.

أسئلة

(٨) ناقش مبرراتك مع أحد زملائك قبل كتابة إجاباتك عن الجزئيتَين أ و ب.

أ. رتب الجزيئات الآتية وفق حمضيتها، مبتدئًا بالأكثر حمضية:

CH_3COOH C_6H_5OH HCl C_3H_7OH H_2O

ب. هل تتوقع أن يكون الميثانول أكثر أم أقل حمضية من الفينول؟ اشرح إجابتك.

(٩) **أ.** سمّ المواد المتفاعلة الثلاث التي يتم خلطها معًا لتحضير ملح كلوريد الديازونيوم.

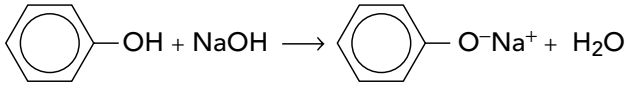
ب. اذكر الظروف المستخدمة في التفاعل الوارد في الجزئية أ.

تفاعلات الفينول

يُعدّ الفينول أحد مركبات الهيدروكسيل وهو يتفاعل بطريقة مماثلة لمركبات الهيدروكسيل الأخرى، مثل الكحولات. والفينول يذوب في الماء بشكل محدود فقط، غير أن هذا كاف لبعض التفاعلات.

تفاعل الفينول مع القواعد

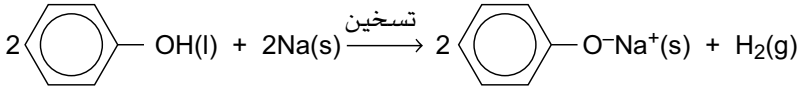
لقد تعملت أن الفينول حمض ضعيف، وبالتالي فإنه سوف يتفاعل مع قاعدة (مادة قلوية) ما، مثل هيدروكسيد الصوديوم NaOH، لتكوين ملح وماء وفق المعادلة الآتية:



ويكون الملح المتكوّن، وهو فينوكسيد الصوديوم، قابلًا للذوبان في الماء.

تفاعل الفينول مع الصوديوم

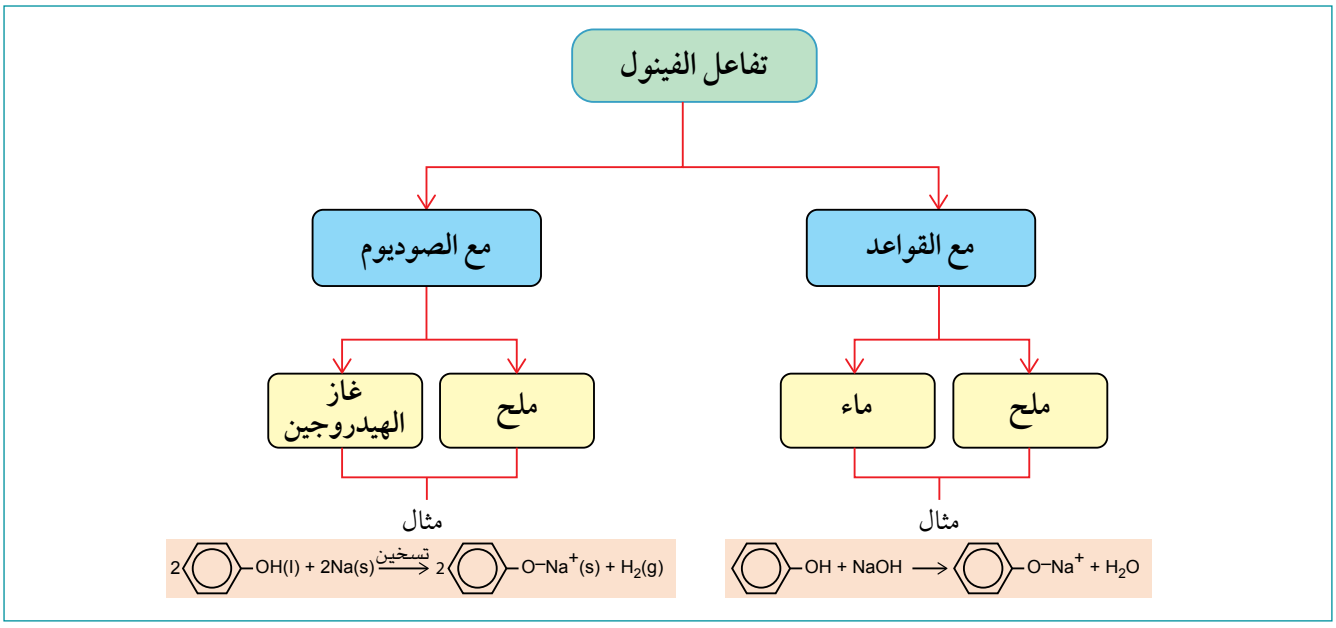
يكون كلا الفينول والصوديوم صلبَين عند درجة حرارة الغرفة؛ وعندما يتم تسخين الفينول في حوض (حمّام) ماء فإنه ينصهر عند درجة الحرارة 40°C، ويتفاعل بشدة مع فلز الصوديوم، فينتج من ذلك انطلاق غاز الهيدرجين، ومرة أخرى تكوّن ملح فينوكسيد الصوديوم وفق المعادلة الآتية:



لاحظ أنه يجب الحذر وتجنب وجود الماء في هذا التفاعل لمنع تفاعله مع فلز الصوديوم.

سؤال

(١٠) اشرح سبب تفاعل الفينول مع هيدروكسيد الصوديوم، وعدم تفاعل الإيثانول مع هيدروكسيد الصوديوم.



الشكل ٨-٩ خريطة مفاهيم لتفاعلات الفينول.

٨-٤ الأمينات

الأمينات عبارة عن قواعد ضعيفة، صيغتها العامة ($R–NH_2$)، حيث تشكل مجموعة الأمين ($–NH_2$) المجموعة الوظيفية لها، وتتكوّن من استبدال ذرة هيدروجين في الأمونيا (NH_3) بمجموعة ألكيل، وقد يحدث استبدال لأكثر من ذرة هيدروجين واحدة.

تصنيف الأمينات

وتصنف الأمينات وفقًا لعدد مجموعات الألكيل المرتبطة إلى ثلاثة أنواع:

١. أمينات أولية وصيغتها العامة ($R–NH_2$).

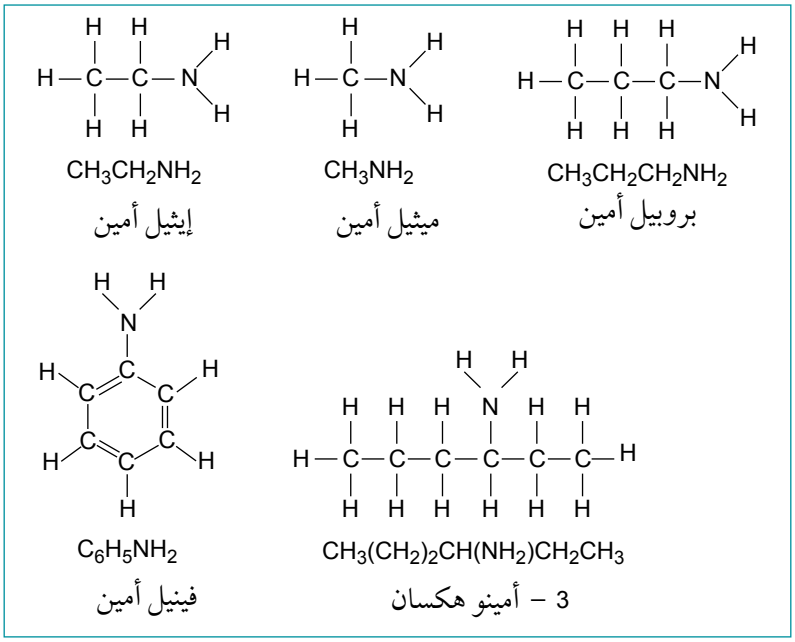
٢. أمينات ثانوية وصيغتها العامة ($R–NH–R'$).

٣. أمينات ثالثية وصيغتها العامة ($R–\underset{\displaystyle R''}{\overset{\displaystyle |}{N}}–R'$).

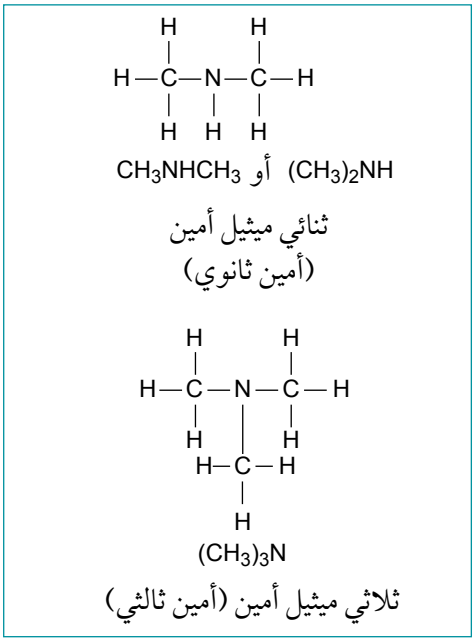
في الأمينات الأولية تكون مجموعة الأمين $–NH_2$ مرتبطة بمجموعة ألكيل واحدة مثل إيثيل أمين CH_3NH_2 أو بمجموعة أريل (فينيل) واحدة مثل فينيل أمين $C_6H_5NH_2$ (الشكل ٨-١٠).

لاحظ أن بعض الأمينات الأولية لا تمتلك مجموعة $–NH_2$ عند أحد طرفَي سلسلة الألكيل، لهذا يجب الإشارة إلى موقع المجموعة $–NH_2$ الموجودة على سلسلة الهيدروكربون عن طريق البدء بالترقيم من طرف الجزيء الأقرب إلى المجموعة، وفي هذه الحالة، تتم الإشارة إلى المجموعة $–NH_2$ كمجموعة "أمينو"؛ فعلى سبيل المثال، المركب الآتي: $CH_3CH_2CH(NH_2)CH_2CH_2CH_3$ يسمى 3 – أمينوهكسان.

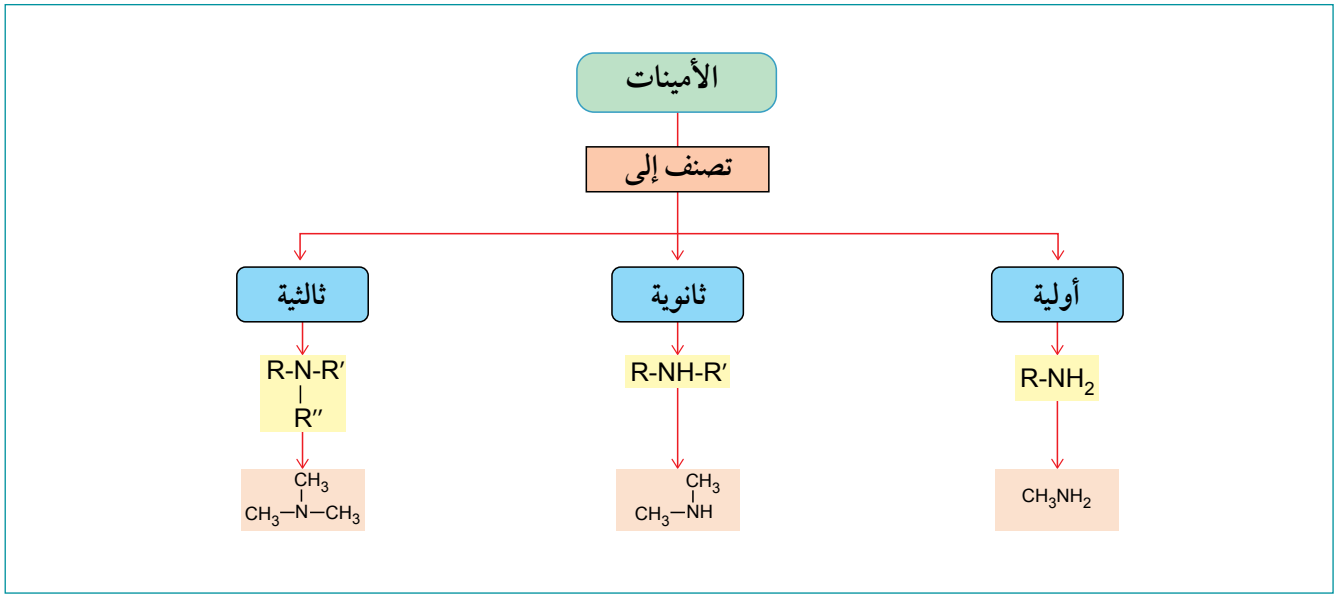
وتمتلك الأمينات الثانوية مجموعتَي ألكيل و/أو أريل مرتبطتَين بمجموعة NH< مثل ثنائي ميثيل أمين $(CH_3)_2NH$ في حين تمتلك الأمينات الثالثية ثلاث مجموعات ألكيل و/ أو أريل مرتبطة بذرة النيتروجين نفسها، مثل ثلاثي ميثيل أمين $(CH_3)_3N$ ويوضح الشكل (٨-١١)، الصيغة الموسعة والبنائية لأمين ثانوي وثالثي.



الشكل ٨-١٠ الصيغ الموسّعة والبنائية لخمسة أمينات أولية.



الشكل ٨-١١ أمين ثانوي وأمين ثالثي.



الشكل ٨-١٢ خريطة مفاهيم تصنيف الأمينات.

قاعدية الأمينات

تسلك الأمونيا والأمينات كقواعد، بسبب زوج الإلكترونات الحرة (غير المرتبطة) الموجودة على ذرة النيتروجين، إذ تمنح ذرة النيتروجين زوج الإلكترونات الخاص بها إلى أيون H^+، مكوّنة بذلك رابطة تناسقية (وحدة الترابط الكيميائي الصف الحادي عشر).

بالنسبة إلى الأمونيا، يكون التفاعل وفق نصف-المعادلة الآتية:

$$NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$$

وبالنسبة إلى أمين أولي، يكون التفاعل وفق نصف-المعادلة الآتية:

$$RNH_2 + H^+ \longrightarrow RNH_3^+$$

ويتفاعل حمض الهيدروكلوريك المخفف مع الأمونيا ومع الأمينات لتكوين أملاح.

بالنسبة إلى الأمونيا يكون التفاعل وفق المعادلة الآتية:

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

كلوريد الأمونيوم

وبالنسبة إلى أمين أولي، يكون التفاعل وفق المعادلة الآتية:

$$CH_3NH_2 + HCl \longrightarrow CH_3NH_3Cl$$

كلوريد ميثيل أمونيوم

وتمتلك الأمونيا والأمينات قوًى مختلفة كقواعد.

مهمّ

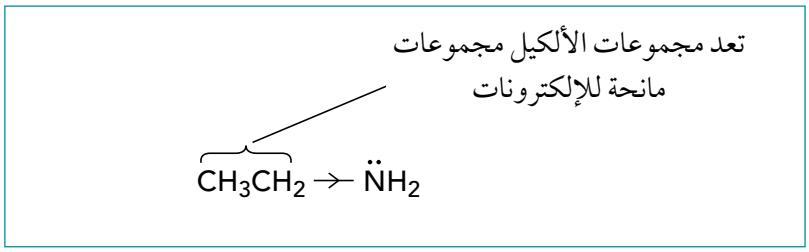
تعتمد قوة الأمونيا والأمينات كقواعد على مدى توافر زوج الإلكترونات الحرة (غير المرتبطة) على ذرة النتيروجين الخاصة بها للارتباط بأيون H^+.

عند مقارنة الأمونيا والإيثيل أمين والفينيل أمين، نجد أن الإيثيل أمين هو الأقوى بين القواعد الثلاث، يليه الأمونيا، وأخيرًا يأتي الفينيل أمين.

فينيل أمين < أمونيا < إيثيل أمين

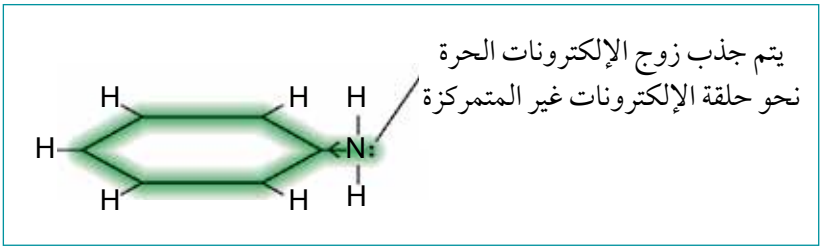
القاعدة الأضعف ← القاعدة الأقوى

ويُعدّ الإيثيل أمين قاعدة أقوى من الأمونيا لأن مجموعة الإيثيل مانحة للإلكترونات، إذ تمتلك تأثيرًا حثيًا موجبًا (وحدة الترابط الكيميائي الصف الحادي عشر) (انظر الشكل ٨-١٣). فعن طريق منح الإلكترونات إلى الذرة N، تجعل مجموعة الإيثيل زوج الإلكترونات متوافرًا ليرتبط بسهولة أكثر مع أيون H^+ مما هو عليه في الأمونيا. فالأمونيا تمتلك ثلاث ذرات H فقط مرتبطة بذرة N، ولا تمتلك أي مجموعة ألكيل.



الشكل ٨-١٣ التأثير الحثي الموجب لمجموعة الإيثيل.

وتُعدّ الأمونيا قاعدة أقوى من الفينيل أمين لأن أحد الأفلاك الذرية p على ذرة النيتروجين في الفينيل أمين يتداخل مع نظام الروابط باي (π) في حلقة البنزين، الأمر الذي يؤدي إلى أن زوج الإلكترونات الحرة لذرة النيتروجين في الفينيل أمين يصبح غير متمركز في حلقة البنزين، فيجعل زوج الإلكترونات الحرة أقل توافرًا لتكوين رابطة تناسقية مع أيون H^+ مما هو عليه في الأمونيا (انظر الشكل ٨-١٤).



الشكل ٨-١٤ زوج الإلكترونات الحرة في الفينيل أمين.

أسئلة

(١١) سمّ المركبات الآتية:

أ. $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$

ب. $(CH_3CH_2CH_2)_2NH$

ج. $C_2H_5NH_3^+Cl^-$

(١٢) تنبأ بما إذا كان ثنائي إيثيل أمين قاعدة أقوى أم أضعف من الإيثيل أمين. اشرح إجابتك.

تحضير الأمينات

يمكن تحضير مخلوط من الأمينات (أولي وثانوي وثالثي) من خلال تفاعل استبدال نيوكليوفيلي عند تفاعل بروموألكان مع الأمونيا. ولتحضير أمين أولي مثل الإيثيل أمين (مع تجنّب تكوين الأمينَين الثانوي والثالثي)، يتم استخدام البروموإيثان مع فائض من الأمونيا الإيثانولية الساخنة (محلول الأمونيا الذائبة في الإيثانول)، المحضرة عند ضغط مرتفع في أنبوبة محكمة الإغلاق، ويتم التفاعل وفق المعادلة الآتية:

$$CH_3CH_2Br + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{إيثيل أمين}}{CH_3CH_2NH_2} + HBr$$

أمّا بروميد الهيدروجين، HBr، الذي قد يتفاعل مع الإيثيل أمين، فتتم إزالته باستخدام فائض من الأمونيا، ليتكون بروميد الأمونيوم NH_4Br.

ويقلل فائض الأمونيا من فرص مهاجمة البروموإيثان من قبل الإيثيل أمين الذي يُعدّ نيوكليوفيلًا أيضًا.

أما إذا كان الهدف هو تحضير أمين ثانوي، فيمكن البدء بهالوجينوألكان وأمين أولي، وجعلهما يتفاعلان معًا مرة أخرى في الإيثانول، وتسخين المخلوط في أنبوبة محكمة الإغلاق، وعند ضغط مرتفع؛ فعلى سبيل المثال، يتفاعل الإيثيل أمين مع البروموإيثان وفق المعادلة الآتية:

$$CH_3CH_2NH_2 + CH_3CH_2Br \longrightarrow (CH_3CH_2)_2NH + HBr$$

ويسمى الأمين الثانوي المتكوّن في هذا المثال ثنائي إيثيل أمين.

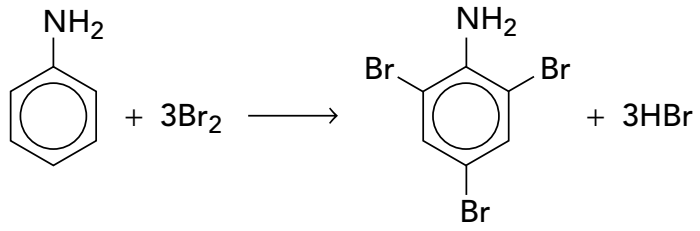
سؤال

(١٣) **أ.** اكتب معادلة تمثل تكوين البروبيل أمين من هالوجينوألكان.

ب. اذكر الظروف اللازمة للتفاعل في الجزئية (أ).

تفاعل الفينيل أمين مع البروم المائي

تمتلك ذرة النيتروجين في المجموعة $-NH_2$ في الفينيل أمين زوجًا من الإلكترونات الحرة التي يمكن أن تتداخل مع إلكترونات باي (π) في حلقة البنزين وتصبح بالتالي غير متمركزة داخل حلقة البنزين، بحيث يتوسع نظام الروابط باي (π) ليتضمن الرابطة C—N. إن الكثافة الإلكترونية الإضافية في حلقة البنزين تجعل الهجوم عليها من قبل الإلكتروفيل أكثر سهولة، فعند تفاعل الفينيل أمين مع البروم المائي ينتج من ذلك 6،4،2 – ثلاثي برومو فينيل أمين، ويحدث هذا التفاعل عند درجة حرارة الغرفة وفق المعادلة الآتية:



6،4،2 – ثلاثي برومو فينيل أمين

(6،4،2 – ثلاثي برومو أنيلين)

سؤال

(١٤) **أ.** أي من المركبَين الآتيَين قد يكون أكثر عرضة للهجوم من قبل إلكتروفيل ما: البنزين أم الفينيل أمين؟ اشرح إجابتك.

ب. اكتب معادلة كيميائية عامة لتوضيح معادلة تفاعل الفينيل أمين مع فائض من إلكتروفيل ما، والذي يتم تمثيله بالرمز X^+.

ملخّص

البنزين C_6H_6 عبارة عن جزيء يمتلك شكلًا سداسيًا مستويًا.
تمتلك الأرينات استقرارًا كبيرًا من حيث الطاقة بسبب الإلكترونات الستة غير المتمركزة للروابط باي (π) الموجودة فوق مستوى حلقة البنزين وتحته.
الآلية الرئيسية لحدوث تفاعلات الأرينات هي الاستبدال الإلكتروفيلي، والتي تؤمن للأرينات الاحتفاظ بإلكترونات باي (π) غير المتمركزة الخاصة بها. ويمكن استبدال ذرات الهيدروجين الموجودة على حلقة البنزين بمجموعة متنوعة من الذرات أو المجموعات الأخرى، بما فيها ذرات الهالوجين ومجموعة النيترو ($-NO_2$)، بالإضافة إلى مجموعات الألكيل أو الأسيل في تفاعل فريدل-كرافت.
على الرغم من أن اسم الأرين ينتهي باللاحقة "ين"، إلّا أن الأرينات لا تسلك مثل الألكينات، فالأرينات تخضع بشكل نموذجي إلى تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي، في حين تخضع الألكينات إلى تفاعلات الإضافة الإلكتروفيلية.
في بعض الأحيان قد يؤثر وجود حلقة البنزين على التفاعلات الاعتيادية للسلاسل الجانبية المتفرعة منه؛ فعلى سبيل المثال، يتأكسد ميثيل البنزين بوساطة عملية التقطير المرتد مع محلول قلوي من منجنات (VII) البوتاسيوم لتكوين حمض البنزويك.
عندما تكون مجموعة OH– مرتبطة مباشرة بحلقة البنزين، فإن المركب الناتج يسمى فينول.
تُعدّ الفينولات أحماضًا ضعيفة، لكنها أكثر حمضية من الماء والكحولات، وتعود حمضية الفينول إلى أن الشحنة السالبة الموجودة على أيون الفينوكسيد تكون غير متمركزة ضمن نظام إلكترونات الروابط باي (π) في حلقة البنزين.
عندما يتفاعل الفينول مع هيدروكسيد الصوديوم، يتكوّن ملح (فينوكسيد الصوديوم) وماء، وينتج من تفاعل فلز الصوديوم مع الفينول فينوكسيد الصوديوم وغاز الهيدروجين.
تحتوي الأمينات الأولية على المجموعة $-NH_2$.
تُصنّف الأمينات إلى أمينات أولية وثانوية وثالثية.
تسلك الأمينات كقواعد مثل الأمونيا؛ فبسبب وجود زوج من الإلكترونات الحرة (غير المرتبطة) على ذرة النيتروجين الخاصة بها، يمكنها أن تكسب بروتونات (H^+) بسهولة، وتتفاعل لتكوين أملاح.
يُعدّ الإيثيل أمين قاعدة أقوى من الأمونيا، وذلك بسبب وجود مجموعة الإيثيل المانحة للإلكترونات.
يُعدّ الفينيل أمين قاعدة أضعف من الأمونيا، والسبب في ذلك هو أن زوج الإلكترونات غير المرتبطة على ذرة N في الفينيل أمين يكون غير متمركز ضمن حلقة البنزين.
يتم تحضير الأمينات الأولية والثانوية عن طريق تفاعل الهالوجينوألكانات مع الأمونيا في الإيثانول.
يتفاعل الفينيل أمين مع البروم المائي عند درجة حرارة الغرفة.

أسئلة نهاية الوحدة

١ **أ.** اكتب الصيغة الهيكلية للبنزين.

ب. اكتب الصيغة الجزيئية للبنزين.

ج. ١. ارسم الصيغة الموسعة الكاملة لتركيب ككيولي للبنزين، موضحًا الذرات جميعها ومستخدمًا روابط ثنائية وأحادية.

٢. ارسم الصيغة الهيكلية لتركيب ككيولي، والتركيب غير المتمركز للروابط باي (π) في البنزين.

٢ **أ.** صف الترابط الكيميائي في البنزين، مضمّنًا إجابتك وصفًا للنموذج المستخدم لترتيب الإلكترونات في هذا الجزيء.

ب. يزيل الهكسين الحلقي لون ماء البروم، أمّا البنزين فليس له أي تأثير على لون ماء البروم؛ اشرح هذا الفرق في النشاط الكيميائي تجاه ماء البروم.

٣ يتفاعل البنزين مع البروم بوجود عامل حفاز.

أ. اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة لهذا التفاعل.

ب. سمّ العامل الحفّاز المستخدم.

ج. يتفاعل البنزين أيضًا مع الهالوجينوألكانات، ويسمى هذا التفاعل تفاعل فريدل-كرافت.

١. مستخدمًا 1 – كلوروبروبان، اكتب صيغة العامل الحفّاز اللازم لبدء التفاعل مع البنزين.

٢. سمّ المادة العضوية الناتجة من هذا التفاعل؟

٣. اكتب معادلة كيميائية لتمثيل التفاعل بين 1 – كلوروبروبان والبنزين.

٤ يمكن نترتة البنزين للحصول على النيتروبنزين:

أ. سمّ آلية حدوث هذا التفاعل.

ب. إذا كان الجُسيم الذي يهاجم البنزين هو الأيون NO_2^+، فكيف يتم تكوين هذا الأيون في مخلوط التفاعل؟ سمّ المواد المستخدمة، واكتب معادلة التفاعل الكيميائي الذي يؤدي إلى تكوين الأيون NO_2^+.

ج. أعطِ قيم درجة الحرارة المناسبة لحدوث هذا التفاعل.

د. استخدم الأسهم المنحنية لرسم آلية حدوث هذا التفاعل، لتوضيح كيفية تفاعل البنزين مع الأيون NO_2^+ لتحضير النيتروبنزين.

٥ يُعدّ الفينول أحد مركبات الأريل.

أ. ١. اكتب الصيغة الجزيئية للفينول.

٢. اكتب الصيغة الهيكلية للفينول.

ب. يتفاعل مصهور الفينول مع فلز الصوديوم؛ سجّل ملاحظة واحدة عن هذا التفاعل، واكتب المعادلة الكيميائية الموزونة له.

تابع

ج. يتفاعل الفينول مع محلول هيدروكسيد الصوديوم؛ سمّ نوع هذا التفاعل، واكتب المعادلة الكيميائية الموزونة له.

د. ينتج من التفاعلَين المذكورَين في الجزئيتَين ب و ج المادة العضوية الناتجة نفسها؛ سمّ هذه المادة.

٦ يُعدّ كلا الإيثيل أمين والفينيل أمين مركبَين من مركبات النيتروجين العضوية القاعدية:

أ. ارسم الصيغة الموسّعة لكل منهما، والمتضمنة لأزواج الإلكترونات الحرة.

ب. اكتب المعادلة الكيميائية الرمزية الموزونة للتفاعل الذي يحدث بين الإيثيل أمين وحمض الهيدروكلوريك لتكوين ملح.

ج. حدد الميزة البنائية لكل من المركبَين والتي تؤخذ بالحسبان لتحديد قاعدية كل منهما.

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
أفسر الصيغ العامة والبنائية والموسعة والهيكلية للبنزين ومركبات الأريل البسيطة وأسميها وأستخدمها.	٨–١			
أصف الشكل الهندسي لجزيئات البنزين وزوايا الروابط فيها في ضوء روابط سيجما (σ) وروابط باي (π) وأشرحها.	٨–١			
أصف تفاعلات الأرينات مثل البنزين وميثيل البنزين: الاستبدال الإلكتروفيلي بالكلور والبروم؛ النترتة؛ ألكلة وأسيَلة فريدل–كرافت؛ هدرجة حلقة البنزين لتكوين هكسان حلقي؛ الأكسدة الكاملة لسلسلة جانبية (متفرعة) لتكوين حمض البنزويك.	٨–٢			
أصف آلية حدوث تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي في الأرينات، وتأثير عدم تمركز الإلكترونات في مثل هذه التفاعلات.	٨–٢			
أفسر الفرق في النشاط الكيميائي بين الكلوروإيثان والكلوروبنزين.	٨–٢			
أتنبأ بما إذا كان تفاعل الهلجنة سيحدث على السلسلة الجانبية (المتفرعة) أو على حلقة البنزين في الأرينات، وذلك وفقًا لظروف التفاعل.	٨–٢			
أصف التفاعلات (المواد المتفاعلة والظروف) التي يمكن عن طريقها تحضيرالفينول، وأصف تفاعلاته مع القواعد، ومع فلز الصوديوم Na(s).	٨–٣ ٨–٤			
أشرح حمضية الفينول والحمضية النسبية لكل من الماء والفينول والإيثانول.	٨–٣			
أصنّف الأمينات إلى أمينات أولية وثانوية وثالثية.	٨–٤			
أصف قاعدية الأمينات، والقاعدية النسبية لكل من الأمونيا والإيثيل أمين والفينيل أمين وأشرحها.	٨–٤			
أصف تحضير أمينات الألكيل.	٨–٤			
أصف تفاعل الفينيل أمين مع البروم المائي.	٨–٤			

المصطلحات العلمية

الأرين Arene: هو هيدروكربون عضوي يحتوي على حلقة بنزين واحدة أو أكثر. ص (١٠٠)

الاستبدال الإلكتروفيلي Electrophilic substitution: هو استبدال ذرة بذرة أو بمجموعة ذرات أخرى بعد الهجوم الابتدائي من قبل جسيم لديه نقص بالإلكترونات. ص (١٠٣)

الأسيَلة Acylation: تفاعل كيميائي للاستبدال بمجموعة أسيل $R-\underset{\underset{|}{}}{C}=O$ على حلقة بنزين. ص (١٠٧)

أفلاك ذرية غير متساوية في الطاقة Non-Degenerate orbitals: أفلاك ذرية موجودة في مستوى الطاقة الفرعي نفسه، وانقسمت ضمن هذا المستوى الفرعي إلى مستويين يمتلكان كميات من الطاقة مختلفة قليلًا فيما بينها. ص (٣٣)

أفلاك ذرية متساوية في الطاقة Degenerate orbitals: مجموعة من الأفلاك الذرية الموجودة في مستوى الطاقة الفرعي نفسه وتمتلك كمية الطاقة نفسها. ص (٣٢)

الألكلة Alkylation: تفاعل كيميائي للاستبدال بمجموعة ألكيل على حلقة بنزين. ص (١٠٦)

الامتزاز Adsorption: عملية تكوّن روابط بين جسيمات المادة المتفاعلة والذرات الموجودة على سطح العامل الحفّاز. ص (٦٣)

الإنتروبي Entropy (S): هي عدد الترتيبات المحتملة للجسيمات وطاقاتها في نظام معيّن. ص (٧٧)

الانتزاز Desorption: عملية تكسر الروابط التي تُمسك جسيمات المادة الناتجة على سطح العامل الحفّاز، وتحريرها. ص (٦٤)

التحفيز المتجانس Homogeneous catalysis: نوع من التحفيز يكون فيه العامل الحفّاز ومخلوط التفاعل في الحالة الفيزيائية نفسها. ص (٦٢)

التحفيز غير المتجانس Heterogeneous catalysis: نوع من التحفيز يكون فيه العامل الحفّاز في حالة فيزيائية مختلفة عن الحالة الفيزيائية لمخلوط التفاعل. ص (٦٢)

التغير في الإنتروبي القياسية Standard entropy ($\Delta S^{\ominus}$) change: هو التغير في الإنتروبي عندما تتحوّل المواد المتفاعلة إلى مواد ناتجة عند 298 K و 100. kPa. ص (٨٥)

تفاعل فريدل-كرافت Friedel-Crafts: هو الاستبدال الإلكتروفيلي بمجموعة ألكيل أو مجموعة أسيل على حلقة بنزين. ص (١٠٦)

ثابت معدل سرعة التفاعل Rate constant: هو ثابت التناسب k، الموجود في معادلة معدل سرعة التفاعل. ص (٤٣)

رتبة التفاعل الجزئية Order of reaction: هي الأس المرفوع إليه تركيز المادة المتفاعلة في معادلة معدل سرعة التفاعل. ص (٤٦)

الرتبة الكلية للتفاعل Overall order of reaction: مجموع الأسس المرفوع إليها تركيز كل مادة متفاعلة في معادلة معدل سرعة التفاعل. ص (٤٦)

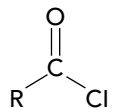
طاقة جبس الحرة Gibbs free energy: هي التغير في الطاقة الذي يربط بين التغير في الإنتروبي والتغير في المحتوى الحراري لتفاعل ما (لنظام ما). ص (٨٦)

عدد التناسق Co-ordination number: عدد الروابط التناسقية التي تكوّنها الليجندات مع ذرة أو أيون عنصر انتقالي في معقد ما. ص (٢٥)

عمر النصف $t_{1/2}$، Half-life: هو الزمن الذي يستغرقه تركيز مادة متفاعلة في تفاعل ما لينخفض إلى نصف قيمته الابتدائية. ص (٤٩)

العنصر الانتقالي Transition element: هو أحد عناصر الفئة d الذي يكوّن أيونًا واحدًا مستقرًا أو أكثر، ويكون الفلك (d)له ممتلئًا جزئيًا. ص (٢١)

كلوريد الأسيل Acyl chloride: يحتوي على ذرة كلور مرتبطة بمجموعة أسيل.



ص (١٠٧)

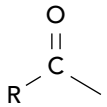
الليجند Ligand: جزيء أو أيون يحتوي على زوج منفرد (غير مرتبط) واحد أو أكثر من الإلكترونات، والتي تكوّن روابط تساهمية تناسقية مع ذرة أو أيون عنصر انتقالي مركزي. ص (٢٥)

ليجند أحادي المخلب Monodentate ligand: ليجند يكوّن رابطة تناسقية واحدة مع فلز أو أيون فلز انتقالي مركزي موجود في معقد. ص (٢٦)

ليجند ثنائي المخلب Bidentate ligand: ليجند يكوّن رابطتَين تناسقيتَين مع فلز أو أيون فلز انتقالي مركزي موجود في معقد. ص (٢٨)

ليجند متعدد المخالب Polydentate ligand: جزيء منفرد أو أيون منفرد يمكنه تكوين أكثر من رابطتَين تساهميتَين تناسقيتَين مع فلز أو أيون فلز مركزي في معقد. ص (٢٨)

مجموعة الأسيل Acyl group: يحتوي على ذرة كلور مرتبطة بمجموعة أسيل.



ص (١٠٧)

معادلة جبس Gibbs equation: هي المعادلة التي توضح العلاقة بين التغير في طاقة جبس الحرة $\Delta G^{\ominus}$ والتغير في المحتوى الحراري للنظام $\Delta H^{\ominus}$ والتغير في إنتروبي النظام $\Delta S^{\ominus}$:

$$\Delta G^{\ominus} = \Delta H_r^{\ominus} - T\Delta S_{system}^{\ominus}$$

ص (٨٦)

معادلة معدل سرعة التفاعل Rate equation: معادلة توضح العلاقة بين ثابت معدل سرعة التفاعل، وتراكيز الجسيمات التي تؤثر في معدل سرعة التفاعل. ص (٤٣)

معدل السرعة الابتدائية للتفاعل

Initial rate of reaction: معدل سرعة التفاعل عند ابتداء التجربة والذي يتم حسابه من المماس المرسوم على المنحنى عند الزمن (اللحظة) صفر. ص (٥٩)

المعقد Complex: جزيء أو أيون ترتبط فيه الليجندات بالذرة المركزية أو الأيون المركزي لفلز انتقالي بوساطة روابط تساهمية تناسقية. ص (٢٥)

الجدول الدوري للعناصر

الدورة	المجموعة I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1								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	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	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	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 –	113 Nh نيهونيوم nihonium –	114 Fl فليروفيوم flerovium –	115 Mc موسكوفيوم moscovium –	116 Lv ليفرموريوم livermorium –	117 Ts تينيسين tennessine –	118 Og أوغانيسون oganesson –

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 –

المفتاح
العدد الذري
الرمز
الاسم
الكتلة الذريّة النسبية

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.


تم بحمد الله

رقم الإيداع:
٢٠٢٣/٧٢١٦

طبع بالمطابع الفنية، سلطنة عُمان - هاتف: ٢٤٨١٤١٥٣

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

ISBN 978-99992-56-12-4
9 789999 256124 >

www.moe.gov.om

CAMBRIDGE
UNIVERSITY PRESS