



وزارة التربية
التوجيه الفني العام للعلوم

مقدمة

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على أشرف المرسلين ، وبعد

يتدخل علم الكيمياء في جميع نشاطات حياتنا اليومية من مأكّل ومشرب وملبس ، بل إنّ الحياة نفسها يمكن وصفها بأنّها سلسلة من التفاعلات الكيميائية المتصلة . ومن هنا فإنّ دراسة الكيمياء بفهم وإدراك وبالأخص كيفية تطبيقها وتوظيفها في حياتنا اليومية من الأهمية بمكان في عالمنا المعاصر .

وهذه المذكرة التي بين أيديكم تحوى الحد الأدنى من المادة العلمية في مجال الكيمياء واللازمة لإجتياز امتحان الترقّي لوظيفة (رئيس قسم) ونأمل ان نكون قد ساهمنا في تحقيق الهدف المرجو. وتشمل الموضوعات التالية :

- كيمياء تحليلية .

- كيمياء حيوية

- كيمياء عضوية

- كيمياء غير عضوية

للإستزادة من المادة العلمية يمكن للزملاء الرجوع إلى المراجع الموجودة في المذكرة وهي متوفرة في مكتبات المدارس .

نرجو التوفيق للجميع

الموجه الفني الأول للعلوم

أ /منى الأنصاري

قائمة المحتويات

مسلسل	الموضوع	عدد الصفحات
1	كيمياء تحليلية	29 صفحة
2	كيمياء حيوية * الكربوهيدرات	11 صفحة
3	كيمياء عضوية ** المركبات العضوية الفلزية ** الايثرات والثيولات	16 6
4	كيمياء غير عضوية ** العناصر ** الحسابات المبنية على المادة المحددة	23 4
	الملحقات والمراجع	8 صفحات
	عدد الصفحات الكلية	81 صفحة

الكيمياء التحليلية

يعد فرع الكيمياء التحليلية أحد الفروع الهامة لعلم الكيمياء ، وهو يهتم كل الاهتمام بالحصول علي بيانات دقيقة عن تركيب عينة ما من مادة كيميائية ، بهدف التوصل إلي توصيف كيميائي متكامل لهذه العينة ، والحصول علي تقدير كمي لمكونات هذه العينة. وينقسم التحليل الكيميائي إلي قسمين رئيسيين هما :

1- التحليل الكيفي أو النوعي أو الوصفي (Qualitative analysis)

الغرض منه هو الكشف عن أي مادة (عناصر ، أملاح بسيطة ، أو خليط من عدة مواد) في العينة المحللة.

2- التحليل الكمي (Quantitative analysis)

يختص بتقدير نسبة المادة المراد تقديرها في العينة ، وينقسم التحليل الكمي إلي قسمين :

أ- التحليل الكمي الوزني (Gravimetric analysis)

ب- التحليل الكمي الحجمي (Volumetric analysis)

وبغض النظر عن نوع التحليل المطلوب ، سواء كان تحليلاً كيمياً أو تحليلاً كيمياً ، فإن البيانات المطلوبة يتم الحصول عليها بقياس خاصية فيزيائية من نوع ما بشرط أن تكون هذه الخاصية لها علاقة مباشرة بالمركب المطلوب تحليله أو المراد فحصه .

ومن المعروف أن التحليل الكيميائي الكمي يقدم لنا في المعتاد معلومات عديدة عن مكون أو أكثر من مكونات عينة ما ، والنتائج التي نحصل عليها من عمليات التحليل الكمي لها عديد من الفوائد والتطبيقات في حياة الإنسان العصري ، وخاصة أن التقدم التكنولوجي الحالي مكننا من إجراء تحاليل غاية في الدقة ، وبهذا أمكنا قياس كميات صغيرة جداً من بعض المواد لا تزيد علي عدة أجزاء قليلة من المليون ، وقد تصل إلي عدة أجزاء من البليون ، وقد أفادت هذه القياسات الدقيقة في تحليل كثير من المواد ، مثل قياس نسب الغازات المتصاعدة في الهواء من عوادم السيارات ، مثل أكاسيد الكبريت وأكاسيد النيتروجين وأبخرة الهيدروكربونات بأنواعها المختلفة ، واستخدمت مثل هذه القياسات الدقيقة معياراً وضعت علي أساسه تصميمات الأجهزة المطلوبة للتحكم في كميات الغازات التي تتصاعد في الهواء .

وهناك أمثلة أخرى عديدة لتطبيقات الكيمياء التحليلية في حياتنا اليومية ، ومنها علي سبيل المثال تحليل الدم لتعيين تركيز بعض ما به من أيونات ، مثل أيونات الكالسيوم ، وتساعد مثل هذه التحاليل الدقيقة علي تشخيص بعض الأمراض ، وهي تساعد الطبيب في اقتراح العلاج المناسب لكل مرض.

كذلك يستفاد من هذه التحاليل في مجال الغذاء ، فهي تساعد علي التعرف علي العناصر الكيميائية الموجودة بكل نوع من الطعام والتي يلزم وجودها في جسم الإنسان حتى ينمو سليماً معافى . ويؤدي تحديد نسبة النيتروجين في بعض أنواع الطعام مؤشراً جيداً للتعرف علي نسبة المواد البروتينية الموجود بها ، مما يحدد لنا القيمة الغذائية لهذه الأطعمة .

ويعد التحليل الكمي أحد العوامل الهامة التي تضمن جودة المواد المنتجة في كثير من الصناعات مثل صناعة الدواء وصناعة أنواع الصلب وكثير من أنواع السبائك . كما يلعب التحليل الكيميائي الكمي أيضاً دوراً هاماً في مختلف أنشطة البحوث والتطوير في كثير من مجالات العلوم ، مثل العلوم الكيميائية والعلوم البيولوجية والجيولوجية وعلوم الكيمياء الحيوية وغيرها . وتقسم طرق التحليل الكيميائي الكمي تبعاً للوسيلة المستخدمة في التحليل إلي عدة أقسام كما يلي :

(1) التحليل الكمي الحجمي :

من مثل معايرة محلول مجهول التركيز من زرنخيت الصوديوم Na_3AsO_3 بواسطة محلول قياسي من اليود مع اتخاذ ظهور لون اليود أو تكوين لون أزرق لمتراكب اليود مع دليل النشا كدليل علي انتهاء التفاعل وذلك بانتقال التفاعل من الوسط المختزل (زرنخيت AsO_3^{-3}) إلي الوسط المؤكسد (الزرنخات AsO_4^{-3}) ويطلق علي هذا النوع اسم التحليل الكمي الحجمي لتفاعلات الأكسدة والاختزال . أيضاً يتبع التحليل الكمي الحجمي تنقيط محلول مجهول التركيز من كلوريد الصوديوم بواسطة محلول قياسي من نيترات الفضة مع اتخاذ ظهور العكارة (تكون راسب) كدليل علي انتهاء التفاعل لانتقال وسط التفاعل من صورة راسب ويطلق علي هذا النوع اسم التحليل الكمي الحجمي لتفاعلات الترسيب .

(2) التحليل الكمي الوزني :

وفيه تقدر كمية العنصر أو المركب بعملية وزنيه وذلك بعد فصلها مباشرة مثل ترسيب النحاس من محاليله بالتحليل الكهربائي علي كاثود مناسب مثل البلاتين أو فصلها بعد تحويلها إلي أحد مشتقاتها الثابتة النقية مثل ترسيب النحاس علي صورة ثيوسيانات النحاس II

(3) التحليل الضوئي Photometric analysis :

وفيه تستغل الطاقة الضوئية في التحليل وتقدير التركيز المجهول ويمكن تقسيم التحليل الضوئي إلي عدة أقسام كما يلي :

- أ- التحليل اللوني **Colourimetric analysis**
ب- التحليل الطيفي **Spectrophotometric analysis**
ج- التحليل بالامتصاص خلال العكارة **Turbidimetric analysis**
د- التحليل بالتشتت علي العكارة **Nephthometric analysis**
هـ - التحليل بتقدير طيف اللهب **Phlame Photometric analysis**
و- التحليل بالوميض **Flourimetric analysis**

4- التحليل الغازي Gas analysis

المقصود بهذا النوع من التحليل هو تقدير المادة علي صورة غاز باستخدام الوسائل الاخري مثل الوسائل الحجمية أو الوزنية فنجد عند تقدير شوائب الكربون في فلز ما يتم الحرق بحيث يتحول الكربون إلي ثاني أكسيد الكربون ثم يمرر في أنابيب تحتوي علي جير الصودا فيتم امتصاص الغاز خلالها وبعد إيجاد الفرق في الوزن في هذه الأنابيب قبل وبعد الإمرار يمكن إيجاد وزن الغاز الممتص ومنه يمكن حساب وزن الكربون .

5- التحاليل الكهربية الوزنية Electrogravimetric analysis

وهي الطريقة التي تجمع بين عمليات التحليل الكهربي وعمليات الوزن حيث تنفصل المادة إلي مكوناتها وغالباً ما يكون أحد العناصر أو أكسيده والذي يذهب بطبيعة الشحنة التي يحملها إلي الكاثود والذي يكون مناسباً ليترسب عليه هذا العنصر وبعد تمام التحليل يوزن الكاثود لتعيين الزيادة في الوزن والتي تمثل التقدير المطلوب

6- التحاليل الكيموفيزيائية Physicochemical analysis

وهي الطريقة التي تجمع بين التفاعلات الكيميائية وقياس التغير في الثوابت الكهربية للمحلول أثناء التنقيط لمادة قياسية علي المادة مجهولة التركيز ليتفاعل معها .

أ- التحليل بقياس فرق الجهد **Potentiometric analysis**
بقياس الجهد الكهربي المتغير أثناء التفاعل وذلك لقطب مغمور في المحلول يمكن الاستدلال علي انتهاء التفاعل وبالتالي يمكن حساب تركيز المواد المتفاعلة .

ب- التحليل بقياس التوصيل الكهربائي **Conductometric analysis**
يمكن الاستدلال علي انتهاء التفاعل بقياس التوصيل الكهربي أثناء التفاعل وبالتالي يمكن تقدير التركيز المتفاعلة.

ج- التحليل بقياس الجهد المستقطب **Polarographic method**

ويتم التعرف علي التركيز برسم منحنى الاستقطاب الذي يربط بين الجهد بالفولت وبين التيار بالأمبير وتسمى الخلية الكهربية التي يحدث فيها هذا التفاعل خلية القطب المستقطب

7- التحليل الكروماتوجرافي Chromatographic analysis

هذا النوع من التحليل تستغل فيه اختلاف المواد عن بعضها في ميلها للامتزاز (الادمصاص) أو التوزيع أو التبادل خلال سطح دامص أو سطح دامص مغلف بمذيب مناسب أو خلال مادة كيميائية وبالتالي يمكن أن تتفصل تلك المواد علي هذا السطح بتركيزات مختلفة فيسهل التعرف عليها وتقديرها وتنقسم طرق التحليل الكروماتوجرافي إلي :

أ- التحليل الكروماتوجرافي بالادمصاص Adsorption Chromatography

ب- طريقة التبادل الأيوني Ion exchange Chromatography

ج- طريقة الفصل التجزيئي Partition Chromatography

د- التحليل الكروماتوجرافي بالطبقة الرقيقة Thin layer Chromatography(TLC)

هـ- التحليل الكروماتوجرافي الغازي Gas Chromatography

وسوف نتناول بعض من طرق التحليل الكمي الحجمي من مثل :

1- التحليل الحجمي بقياس الأكسدة والاختزال Oxidimetry and Reductimetry

أولا تفاعلات الأكسدة والاختزال:

من المعلوم عن تفاعلات الأكسدة والاختزال أنها تفاعلات بطيئة من الصعب استخدامها في التحليل الحجمي , لذلك يجب تطبيق بعض الشروط الخاصة على تلك التفاعلات ليصبح بالإمكان استخدامها في التحليل ومن هذه الشروط :

1-درجة الحرارة

من المعروف أن رفع درجة الحرارة يؤدي إلى تسريع التفاعلات البطيئة , إذ أن تأثير الحرارة كبير في سرعة التفاعل . وكقاعدة عامة نقول أن رفع درجة الحرارة بمقدار 10°C يؤدي إلى سرعة التفاعل بمقدار (2 - 3) مرات كتفاعل برمنجنات البوتاسيوم مع حمض الأوكساليك , إذ يجري التفاعل عند درجة حرارة تتراوح ما بين $(70^{\circ}\text{C}$ و $80^{\circ}\text{C})$.



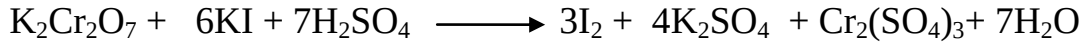
ولذلك نلجأ - في كل مرة نرى فيها أن التفاعل قد تباطأ - إلى رفع درجة الحرارة , لكن بعض التفاعلات لا يمكننا رفع درجة حرارتها , وذلك بسبب تطايرها (كما في التفاعلات اليودومترية) وبسبب الأكسدة الحاصلة من أكسجين الهواء (كما يجري في أثناء أكسدة ايون الحديد الثنائي Fe^{2+} عند معايرة محلول

ملاحظة : المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية

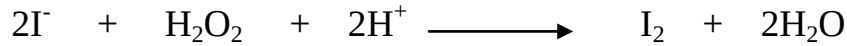
كبريتات الحديد FeSO₄ II بوساطة برمنجنات البوتاسيوم (KMnO₄) لذا يجب أن نبحث عن عامل آخر لتسريع تفاعلات الأكسدة والاختزال .

2- تركيز الأجسام المتفاعلة :

يعني هذا العامل زيادة تراكيز المواد المتفاعلة , ففي التفاعل التالي :



نجد أنه يمكن تسريع التفاعل برفع تركيز أيونات كل من H⁺ و I⁻ في المحلول وحسب قانون فعل الكتلة فإن سرعة التفاعلات الكيميائية في وسط متجانس تتناسب وتركيز الأجسام المتفاعلة : لنأخذ المثال التالي :



وبتطبيق قانون فعل الكتلة على التفاعل بفرض أن تراكيز المواد الثلاث متساوية فإن سرعة التفاعل تساوي :

$$V = k.[I^-]^2.[H_2O_2].[H^+]^2$$

حيث أن :

V تدل على سرعة التفاعل .

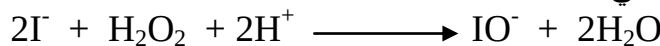
k تدل على ثابت سرعة التفاعل .

فإذا كان تركيز المواد الثلاث المتفاعلة متساويا ويساوي C فإن سرعة التفاعل حسب قانون فعل الكتلة

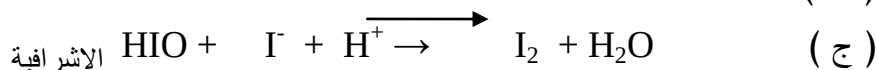
$$V = k . C^5 \quad \text{: تتناسب مع القوة الخامسة للتركيز أي أن}$$

$$V = k . C^2 \quad \text{: إلا أن التجربة تظهر أن سرعة التفاعل لا تتناسب إلا مع مربع التركيز أي أن}$$

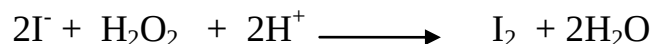
يكمن السبب في هذا في التعقيدات الحاصلة في هذه التفاعلات , فإن التغيرات الحاصلة ليست فقط تغيرات ناتجة عن انتقال الإلكترونات بل في التغيرات الحاصلة في تركيب الأيونات المتفاعلة , وفي بعض التفاعلات توجد مراحل وسطية تحدث أثناء الانتقال من بدء التفاعل حتى حصول المواد النهائية . إن هذه المراحل ذات سرعات مختلفة فمنها البطيء ومنها السريع , ولذلك فإن السرعة تساوي محصلة مجموع هذه السرعات . لنأخذ المثال التالي :



وحتى نصل إلى نهاية هذا التفاعل فإننا نلاحظ عدة مراحل وسطية وهي :



الإشرافية



إن سرعة المرحلة (أ) بطيئة وأبطأ من المرحلتين (ب) و (ج) ولذلك فإن سرعة التفاعل تكون محصلة لجميع تلك المراحل , ولا يمكن التنبؤ بها بمجرد النظر إلى المعادلة الكلية الأولى .

3- العوامل الحافزة

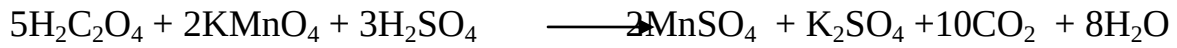
هناك العديد من المركبات الكيميائية تدعى بالعوامل الحفازة . وهذه المواد تسرع التفاعلات , أي تزيد من سرعتها , فالحافز : - لا تتغير كميته وتركيبه في نهاية التفاعل

- لا يبدأ التفاعل ولكنه يغير في سرعة التفاعل

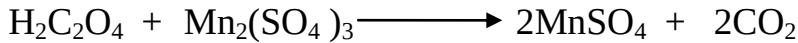
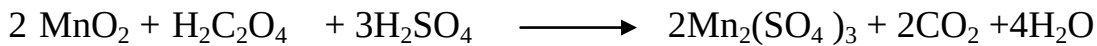
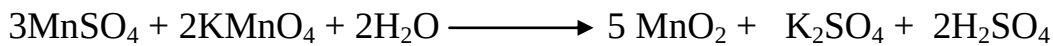
- يوضع بكميات قليلة جدا ليؤثر في سير التفاعل

ويعتبر الماء حافزا مهما , إذ ينشط عددا كبيرا من التفاعلات الكيميائية , وكذلك أيونات الهيدروجين H^+ , وبعض الفلزات وخاصة فلزات العناصر الانتقالية . أما ميكانيكية عمل الحافز فتختلف من حالة إلى أخرى ويمكن أن نلخصها في :
(أ) تشكيل مركبات وسطية

(ب) يكون عبارة عن مكان يزداد عليه تركيز المواد المتفاعلة , وبذلك تزداد سرعة التفاعل . هناك بالإضافة إلى الحافز مواد كيميائية تزيد من فعالية الحافز تسمى منشطات كوجود بعض الأكاسيد مثل حافز الحديد في صناعة النشادر . لنأخذ المثال التالي :



فإذا أضفنا إلى هذا التفاعل كمية صغيرة من كبريتات المنجنيز II , فإن سرعة التفاعل ستزداد وستكون مهمة الحافز على النحو التالي :



والتحليل الحجمي باستعمال العوامل المؤكسدة والمختزلة يعد أحد أهم أنواع التحليل الحجمي و فيه يتم معايرة عامل مؤكسد بعامل مختزل أو العكس وفي هذا النوع من التفاعلات يجب أن يكون بين العاملين فرق كاف بحيث يتضمن تغيرا في عدد التأكسد أو انتقال الكترونات وذلك لجعل التفاعل تاماً وأن يعطي التفاعل نقطة نهاية حادة واضحة.

ويتم انجاز هذا النوع من المعايير باستخدام أدلة مرئية مناسبة أو وسائل كهربائية مختلفة بغرض معرفة نقطة النهاية مثل طرق قياس الجهد الكهربائي وطريقة الامبيرومترية ومن الأقطاب القياسية

المعروفة لقياس جهود جميع الأقطاب الانفرادية قطب الهيدروجين القياسي وقطب الكالوميل القياسي وقطب الفضة / كلوريد الفضة .

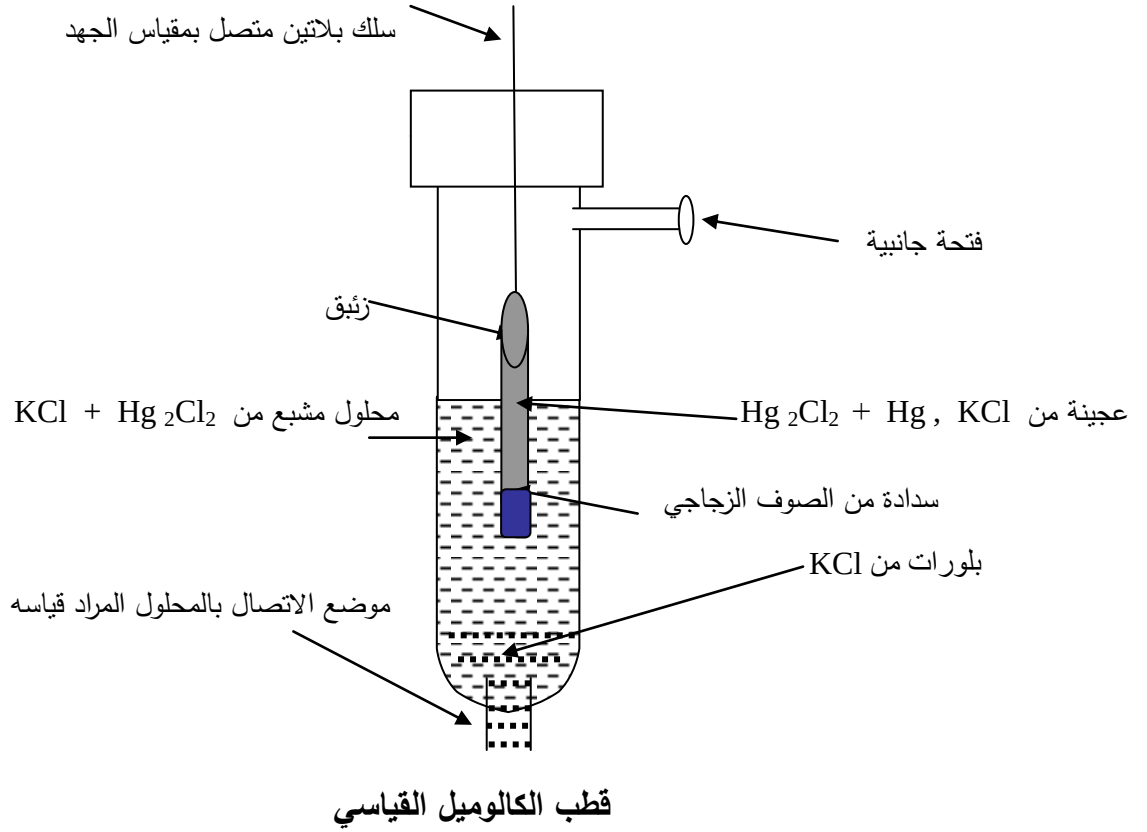
أنظمة الأقطاب القياسية Reference Electrode Systems

سبق أن ذكرنا انه من الضروري أن يقاس جهد أي قطب من الأقطاب بالنسبة إلى قطب الهيدروجين القياسي , الذي يعد جهده مساويا للصفر .ونظرا لصعوبة الحصول على الظروف القياسية المناسبة لقطب الهيدروجين مع خطورة انطلاق غاز الهيدروجين منه في أثناء العمل فقد استقر رأى العلماء على استبدال قطب الهيدروجين بأقطاب أخرى أكثر سهولة في التعامل معها عمليا , بشرط أن يقاس جهدها أولاً بالنسبة لقطب الهيدروجين . وهناك عدة شروط يجب أن تتوفر في أي قطب قياسي ويمكن تلخيص هذه الشروط فيما يلي:

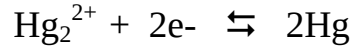
- 1- أن يكون جهد القطب القياسي معروفا بدقه بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي .
- 2- أن يكون جهد القطب القياسي ثابتا , ولا يتغير إلا بتغير درجة الحرارة سواء كان القطب في حالة استعمال أو متروكاً جانباً . وعلى الرغم من وجود أقطاب قياسية عديدة , إلا أننا سنكتفي بذكر قطب الكالوميل.

قطب الكالوميل Calomel Electrode :

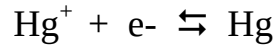
يتكون قطب الكالوميل القياسي من الزئبق وملح كلوريد الزئبق I شحيح الذوبان Hg_2Cl_2 , ومحلول كلوريد البوتاسيوم كما في الشكل المبين ويتغير جهد قطب الكالوميل تبعا لتركيز محلول كلوريد البوتاسيوم الموجود في داخله , ولكن هذا المحلول يكون مشبعا في أغلب الأحوال , وهو النوع الشائع الاستعمال في المختبرات



ويكتب تفاعل نصف خلية هذا القطب كما يلي :



ويمكن إعادة صياغته على النحو التالي :



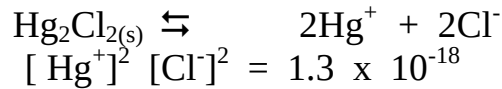
وبتطبيق معادلة نرنست على هذا التفاعل نحصل على :

$$\begin{aligned} E_{\text{Hg}^+/\text{Hg}} &= E^{\circ}_{\text{Hg}^+/\text{Hg}} + 0.059 \log [\text{Hg}^+] \\ &= 0.796 + 0.059 \log [\text{Hg}^+] \end{aligned}$$

ومن المعروف أن المحلول المشبع من كلوريد البوتاسيوم يصل تركيزه إلى نحو 3.5M ، أي أن تركيز

أيون الكلوريد Cl^- في هذا المحلول سيكون أيضا مساويا 3.5M أما كلوريد الزئبق I (الكالوميل

Hg_2Cl_2) فهو شحيح الذوبان في الماء، وحاصل إذابته يساوي 1.3×10^{-18} عند 25°C أي أن



وبذلك يمكن حساب تركيز أيون الزئبق I $[\text{Hg}^+]$ في المحلول المشبع بكلوريد البوتاسيوم كما يلي :

$$[\text{Hg}^+] = \sqrt{\frac{1.3 \times 10^{-18}}{(3.5)^2}} = 3.3 \times 10^{-10} \text{ M}$$

وبالتعويض بهذه القيمة في معادلة نرنست نحصل على :

ملاحظة : المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية

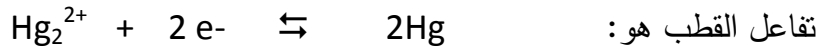
$$\begin{aligned} E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} &= 0.796 + 0.059 \log 3.3 \times 10^{-10} \\ &= 0.796 - 0.560 \\ &= 0.236 \text{ v at } 25^\circ\text{C} \end{aligned}$$

وقد وجد من القياسات العملية أن أفضل قيمة لجهد قطب الكالوميل عند 25°C هي 0.2412 v وربما يعود هذا الفرق بين القيمة العملية والقيمة المحسوبة نظريا إلى عدم التحديد الحقيقي لحاصل إذابة كلوريد الزئبق I، وإلى استبدال التركيزات المعتادة بدلا من استخدام التركيزات الفعالة في معادلة نرنست . ويلاحظ انه عندما يتغير تركيز محلول كلوريد البوتاسيوم من التركيز المشبع إلى واحد مول/ لتر فان قيمة جهد قطب الكالوميل تصبح 0.2801 v علي حين يزداد هذا الجهد إلى 0.3337 v عندما يكون تركيز المحلول 0.1M .

مثال:

احسب ثابت حاصل الإذابة للمركب Hg_2Cl_2 ومولارية محلول KCl علما أن تركيز محلول KCl المشبع يساوي 1M وجهد قطب الكالوميل يساوي 0.28 v و بينما بالنسبة لقطب الكالوميل المشبع SCE فإن $E = 0.25$ و $E^0_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = 0.79$.

الحل



$$E = E^0 + (0.059/n) \log ([\text{Cl}^-]^2/[\text{Hg}_2^{2+}]) \quad \text{وعلي ذلك فإن:}$$

ولو كان $E = 0.25$ فإن $[\text{Cl}^-] = 1\text{M}$ وعلي ذلك فإن تركيز أيون الزئبق I يكون :

$$0.28 = 0.79 + 0.059/2 \log 1/ [\text{Hg}_2^{2+}]$$

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = 5.01 \times 10^{-18}$$

$$\text{Ksp} = [\text{Hg}_2^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 5.01 \times 10^{-18} \times 1^2 = 5.01 \times 10^{-18}$$

وبالنسبة لقطب الكالوميل المشبع فإن : $E = 0.25$

$$E = E^0 + (0.059/n) \log ([\text{Cl}^-]^2/ \text{Ksp})$$

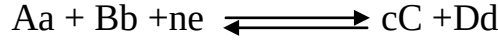
$$0.25 = 0.79 - 0.059/2 \log [\text{Cl}^-]^2/5.01 \times 10^{-18}$$

$$[\text{Cl}^-] = 3.2 \text{ M} = \text{الدوبانية}$$

معادلة نير نست Nernst equation

إن الجهد الفعلي لأي نصف خلية لا يعتمد علي مكونات تفاعل نصف الخلية فحسب بل يعتمد أيضا علي تركيز جميع الايونات التي لها علاقة بنصف التفاعل . فعلي سبيل المثال خلية تتكون من نصفي خلية خارصين ستؤدي إلي حدوث تيار كهربائي عندما تختلف تراكيز أيونات الخارصين في نصفي الخلية .

وان المعادلة التي توضح العلاقة بين الجهد الفعلي لنصف الخلية والتركيز الفعال للمواد المتفاعلة الناتجة لنصف التفاعل تعرف بمعادلة نير نست. يمكن توضيح معادلة عامة لنصف تفاعل بالشكل التالي :



يمكن تطبيق معادلة نير نست علي هذا التفاعل بالشكل التالي:

$$E = E^0 + (2.3RT/nF) \log([A]^a[B]^b / [C]^c[D]^d)$$

حيث أن: E هو الجهد الفعلي بالفولت الناشئ من نصف الخلية.

E^0 هو جهد الاختزال القياسي لنصف الخلية.

R هو الثابت العام للغازات. ، T هي درجة الحرارة المطلقة. ، F هو عدد

فاراداي.

n هو عدد الالكترونات المتضمنة في نصف التفاعل.

ويمكن التعبير عن المقدار (2.3RT/F) عند درجة C 30° بالقيمة 0.060 والتي تساوي 0.059 عند 25°C

كما يمكن التعبير عن المعادلة أعلاه عند إدخال ثابت التوازن K_{eq} التفاعل بالشكل التالي:

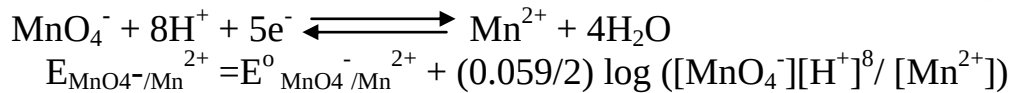
$$E = E^0 + (0.059/n) \log(1/K_{eq})$$

وفي حالة نصف الخلية المتكون من فلز وأيون فلزي مثل الخارصين - أيون الخارصين تصبح المعادلة:

$$E_{Zn} = E^0_{Zn} + (0.059/2) \log([Zn^{2+}]/[Zn_{(s)}])$$

$$E_{Zn} = E^0_{Zn} + (0.059/2) \log([Zn^{2+}])$$

إذ يعتبر مقدار فعالية المواد الصلبة واحداً، وان التراكيز التي يعبر عنها في معادلة نير نست هي التراكيز الفعالة وفي العديد من الحسابات يمكن استخدام التراكيز المولارية بدلا من التراكيز الفعالة بدون خطأ أكثر. ويمكن تطبيق معادلة نيرنست علي تفاعل نصف خلية البرمنجنات في محلول حامضي بالشكل التالي :



مثال :

احسب الجهد الفعلي لنصف خلية Fe^{3+}/Fe^{2+} في حالة العيارية مع ثاني كرومات. في معظم هذه المعايير يثبت تركيز Fe^{3+} تقريبا 0.1M قبل إضافة ثاني كرومات وان تركيز Fe^{3+} يمكن إهماله ويستخدم $10^{-6} M$ للتعبير عن التركيز الذي يمكن إهماله في حالة عدم معرفة القيمة الحقيقية.

ومن المعروف أن قيمة E^0 لنصف خلية Fe^{3+}/Fe^{2+} تساوي 0.77v

الحل

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + (0.059/n) \log ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]) \\ &= 0.77 + 0.059/1 \log(10^{-6}/10^{-1}) \\ &= 0.77 - 0.3 = 0.47\text{v} \end{aligned}$$

مثال :

احسب الجهد الفعلي لنصف خلية $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ عند نهاية المعايرة مع الثاني كرومات. يمكن أن نفترض بان التراكيز هي معكوسة التراكيز الواردة في المثال السابق إذ أن Fe^{2+} قد تحول كميًا إلى Fe^{3+} .

الحل

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} &= E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0 + (0.059/n) \log ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]) \\ &= 0.77 + 0.059/1 \log(10^{-1}/10^{-6}) \\ &= 0.77 + 0.3 = 1.07\text{v} \end{aligned}$$

مثال:

احسب الجهد الفعلي في محلول الذي فيه تركيز البرمنجنات يساوي 10^{-1}M وان تركيز Mn^{2+} تساوي 10^{-4}M وأن الـ PH تساوي 1 علماً أن جهد نصف خلية $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ يساوي 1.51v.

الحل

$$\begin{aligned} E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} &= 1.51 + (0.059/5) \log (10^{-1} \times (10^{-1})^8 / 10^{-4}) \\ &= 1.51 + 0.059/5 \log 10^{-5} = 1.45\text{v} \end{aligned}$$

وفي PH=3 تصبح الحسابات كما يلي:

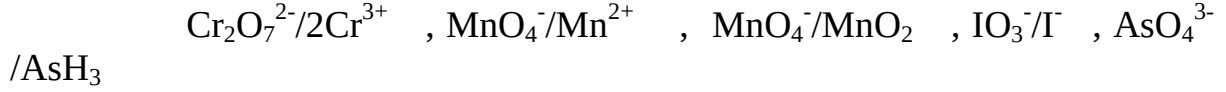
$$\begin{aligned} E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} &= 1.51 + (0.059/5) \log (10^{-1} \times (10^{-3})^8 / 10^{-4}) \\ &= 1.51 - 0.24 = 1.27\text{v} \end{aligned}$$

تأثير الـ PH على جهد نصف الخلية

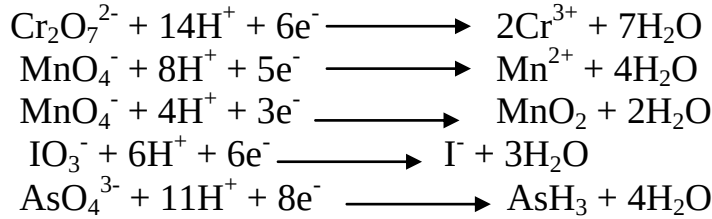
تبين لنا من المثال السابق بان الجهد لأنصاف خلية خاصة يتأثر بتغير تركيز ايون الهيدروجين أو بتغير PH وان مدي شدة هذا التأثير يمكن حسابه لأقطاب متنوعة لمعرفة أي من هذه الأقطاب أكثر تأثر بتغير الـ PH كما أن أنصاف الخلايا التي تتضمن ايون الهيدروجين أو ايون الهيدروكسيد في تفاعل نصف الخلية هي التي تتأثر بدرجة كبيرة عند تغير الأس الهيدروجيني أما أنصاف الخلايا الأخرى ربما تتأثر بتركيز أيون الهيدروجين .

مثال :

حدد أي من أنصاف الخلايا التالية التي يكون التأثير عليه أكثر شدة وأي منها يكون التأثير عليه أقل شدة نتيجة تغيير معين في الـ PH :



إن تفاعلات أنصاف الخلايا هي :



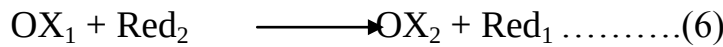
إن قيم m/n هي :

$$\begin{aligned}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+} &= 14/6 = 2.33 \\ \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} &= 8/5 = 1.6 \\ \text{IO}_3^-/\text{I}^- &= 6/6 = 1 \\ \text{AsO}_4^{3-}/\text{AsH}_3 &= 11/8 = 1.38\end{aligned}$$

ووجد أن أكثر نصف خلية تأثيراً بتغيير الـ PH هو $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ وأقل نصف خلية تأثيراً بعد تغيير الـ PH هو IO_3^-/I^-

العلاقة بين الجهد القياسي و ثابت الاتزان :

إن قيمة ثابت الاتزان لتفاعل التأكسد-الاختزال تعتمد علي قيمتي الجهد القياسي للعامل المؤكسد والعامل المختزل وتعتمد أيضا علي عدد الالكترونات المتضمنة في المعادلة الكيميائية المتوازنة للتفاعل. للحصول علي علاقة تتضمن هذه العوامل يمكن أن نستعين بتفاعل للتأكسد-الاختزال:



ويمكن التعبير عن ثابت الاتزان لهذا التفاعل بالشكل التالي :

$$\text{K}_{eq} = ([\text{OX}_2][\text{Red}_1])/([\text{OX}_1][\text{Red}_2])\dots\dots\dots(7)$$

ولنعلم أن تفاعل تأكسد -اختزال يجب أن يحدث توازن كهربائي كلما يحدث اتزان كيميائي وبعبارة أخرى فإن جهد نصف خلية التأكسد يجب أن يساوي جهد نصف خلية الاختزال كلما يحدث اتزان كيميائي في

$$\text{E}_1 = \text{E}_2 \quad \text{نظام التأكسد-الاختزال وعليه يكون في حالة الاتزان:}$$

علما بأن (1) يرمز إلي العامل المؤكسد و (2) يرمز إلي العامل المختزل. ويمكن كتابة معادلة نير نست إلي E_1 و E_2 بالشكل التالي:

$$\text{E}_1 = \text{E}_1^0 + (0.059/n) \log ([\text{OX}_1]/[\text{Red}_1])\dots\dots\dots(8)$$

$$\text{E}_2 = \text{E}_2^0 + (0.059/n) \log ([\text{OX}_2]/[\text{Red}_2])\dots\dots\dots(9)$$

وفي حالة تساوي المعادلة (8) مع (9) وعلماً أن n هو نفسه في الحالتين ويساوي عدد الإلكترونات المتضمنة في التفاعل المتوازن للتأكسد-الاختزال فيمكن التعبير عن ذلك بالشكل التالي:

$$E_1^0 + (0.059/n) \log ([OX_1] / [Red_1]) = E_2^0 + (0.059/n) \log ([OX_2] / [Red_2])$$

بعد إعادة تنظيم المعادلة الأخيرة نحصل على:

$$E_1^0 - E_2^0 = (0.059/n) \log ([OX_2][Red_1] / [OX_1][Red_2])$$

أي أن لوغاريتم الحد أعلاه يساوي لوغاريتم ثابت الاتزان في المعادلة (7)

وعليه يمكن تعويض K_{eq} في المعادلة الأخيرة أعلاه للحصول على ثابت الاتزان :

$$\text{Log } K_{eq} = n/0.059 (E_1^0 - E_2^0) \dots\dots (10)$$

وفي المعادلة السابقة يرمز (1) إلى العامل المؤكسد و (2) يرمز للعامل المختزل. وتعتبر قيمة K_{eq} مقياس لإكمال التفاعل أو مقياس لتراكيز المواد المتفاعلة الباقية عند الاتزان. وبذلك تكون قيمة K_{eq} أكبر كلما يكون التفاعل أكثر اكتمالاً.

مثال :

احسب ثابت الاتزان K_{eq} لتفاعل ثاني كرومات البوتاسيوم مع أيون الحديد II. علماً بأن:

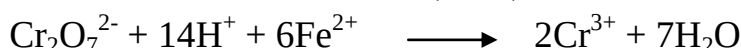
$$E^0 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} = 1.33 \text{ v}$$

$$E^0 \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.77 \text{ v}$$

وان عدد الإلكترونات المتضمنة في التفاعل المتوازن هو 6.

الحل

يمكن التعبير عن هذا التفاعل بالمعادلة النهائية التالية :



ويمكن تطبيق المعادلة 10 لإيجاد ثابت الاتزان:

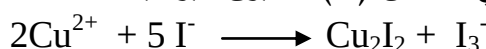
$$\text{Log } K_{eq} = 6/0.059(1.33-0.77) = 56.95$$

$$K_{eq} = 10^{56.95}$$

وبما أن قيمة ثابت الاتزان عالية فإن التفاعل يسير نحو الاكتمال ويعتبر هذا التفاعل تفاعلاً كيمياً.

مثال :

احسب ثابت اتزان التفاعل التالي للنحاس (II) + أيون اليوديد



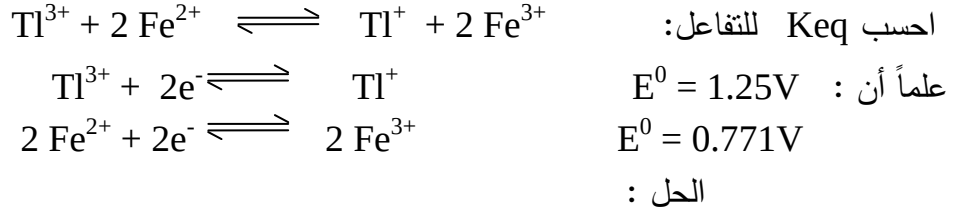
علماً بأن قيمتي E^0 هي 0.86 V , 0.54 ، وأن $2 = n$

الحل

$$\text{Log } K_{eq} = (2/0.059)(0.86-0.54) = 10.85$$

$$K_{eq} = 10^{10.85} = 7.1 \times 10^{10}$$

مثال :



$$\log K_{eq} = \frac{(E^0_1 - E^0_2) \cdot 0.059}{n}$$

$$\log K_{eq} = (1.25 - 0.771) / (0.059/2) = 15.97$$

$$K_{eq} = 9.33 \times 10^{15}$$

منحنيات معايرات تفاعلات الأكسدة والاختزال:

وهناك كم هائل من هذا النوع من التفاعلات التي تستخدم في الكيمياء التحليلية عامة ، وفي المعايرات الحجمية خاصة ، و هي تفاعلات تزيد كثيرا على تفاعلات معايرات التعادل أو الترسيب أو تكوين المترابكات ، و يطلق على مثل هذه التفاعلات اسم تفاعلات و معايرات الريدوكس .

وقد أمكن استخدام أدلة كثيرة خاصة بمعايرات الأكسدة و الاختزال التي تغير لونها في أثناء المعايرة و تساعدنا على تحديد نقطة النهاية أو نقطة التكافؤ بدقة متناهية .

و نظرا لأن نصف تفاعلات الأكسدة و الاختزال تكون في حالة اتزان عند جميع النقط بمجرد البدء في عملية المعايرة ، فإن جهد الاختزال عند كل من هذه النقط يعد ثابتا و له قيمة محددة ؛ و لذلك يتغير جهد الخلية E_{cell} بصفة مستمرة في خلال عملية المعايرة ، و خاصة حول نقطة التكافؤ ، مما يجعلنا نعتبر هذه الطريقة طريقة عيارية دقيقة لتحديد نقطة التعادل بين محلولي المعايرة

ولتحديد هذه النقطة علينا أن نقوم برسم علاقة بين كل من جهد الخلية E_{cell} و بين حجم المحلول المعاير ، و تسمى هذه الطريقة باسم المعايرة الجهدية أو معايرة قياس الجهد " Potentiometric Titration " .

وسوف نركز هنا على تفاعلات الأكسدة و الاختزال بصفة عامة .

تنقسم معايرات تفاعلات الأكسدة و الاختزال إلى قسمين رئيسيين ، و يحتوى كل منها على ثلاثة أقسام أخرى فرعية يمكن تلخيصها فيما يلي :

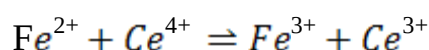
أولا : معايرات لا يدخل فيها أيون الهيدروجين H^{+} (أو أيون الهيدرونيوم H_3O^{+}) بشكل مباشر

في تفاعلات الأكسدة و الاختزال ، و منها :

1- تفاعلات تتساوى فيها مولات كل من المواد المتفاعل و الناتجة من أنصاف تفاعل المادة المؤكسدة و المادة المختزلة . و يعنى هذا أنه لكل تركيز من أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ لا تعتمد قيمة جهد الخلية Ecell على تركيز المحلول المعايير أو كلاهما معا ، وبذلك يكون منحني المعايرة بين جهد الخلية و حجم المحلول المعايير

هو نفس المنحنى الذي نحصل عليه باستخدام تركيزات مختلفة مثل 0.05M، 0.1M، 1M من المادة الداخلة في التفاعل .

ويتضح من ذلك أن قيم جهد الخلية Ecell لا تعتمد على تركيز من أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ أو على تركيز المادة الداخلة في التفاعل أو المحلول المعايير ، ولهذا فإن منحني المعايرة بين جهد الخلية وحجم المحلول المعايير يكون متماثلاً " Symmetrical " حول نقطة التكافؤ ، ومن أمثلة ذلك التفاعل التالي :



2- تفاعلات يوجد بها اتزان وعلاقة تساوى بين مولات المواد الداخلة والمواد الناتجة من أنصاف تفاعلات الأكسدة الاختزال . ولا يعتمد التفاعل فيها على تركيز أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ أو على تركيز المواد المتفاعلة والمحلول المعايير .

وفى حالة عدم وجود علاقة تساوى بين مولات المواد المؤكسدة والمواد المختزلة ، فإن منحني المعايرة بين جهد الخلية Ecell و بين حجم المحلول المعايير لا يصبح متماثلاً ويوصف بأنه غير متماثل حول نقطة التكافؤ " aSymmetrical " ومن أمثلة ذلك التفاعل التالي : $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$

وهو تفاعل لا يعتمد على تركيز أيونات الهيدرونيوم ، و تتساوى فيه مولات المواد المتفاعلة مع مولات المواد الناتجة و لكن لا تتساوى فيه مولات المادة المؤكسدة $2Fe^{3+}$ مع مولات المادة المختزلة Sn^{2+}

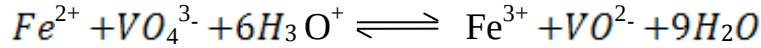
3- هذا النوع من التفاعل لا يوجد فيه تساوى في عدد المولات بين المواد الداخلة في التفاعل والناتجة منه ،

وبصبح منحني المعايرة بين جهد الخلية و حجم المحلول المعايير غير متماثل حول نقطة التكافؤ ولا تعتمد المعايرة على تركيز أيون الهيدرونيوم ، و لكنها تعتمد على تركيز المواد الداخلة في التفاعل والمحلول المعايير . ومن أمثلة هذا النوع من التفاعل : $2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2I^-$

ثانيا : معايرات لتفاعلات الأكسدة الاختزال يشترك فيها كل من أيونات الهيدرونيوم و أيونات الهيدروكسيل بطريقة مباشرة ومنها :

1- وجود علاقة تساوى مولارى بين المواد الداخلة في تفاعل الأكسدة و الاختزال وبين المواد الناتجة منه. و يعنى هذا أن قيمة جهد الخلية في محلول يحتوى على قدر معين و معلوم من أيونات الهيدرونيوم عند نقطة التكافؤ ، لا يعتمد على التركيز الابتدائي للمواد الداخلة في التفاعل أو على التركيز للمحلول

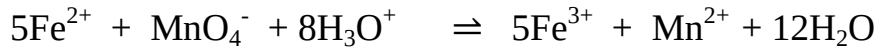
المعايير . ويكون منحنى التعادل بين Ecell وبين حجم المحلول المعايير هو نفسه لمحاليل متغيرة التركيز مثل محلول 1M أو 0.1M، أو 0.05M بالنسبة لكل من المواد الداخلة في التفاعل أو المحلول المعايير. وبما أن قابلية تفاعل الأكسدة و الاختزال للحدوث إلى مالا نهاية في اتجاه واحد سوف تعتمد على تركيز أيون الهيدرونيوم H_3O^+ فإن قيمة جهد الخلية Ecell عند جميع نقط المعايرة سوف تعتمد على قيم تركيزات أيون الهيدرونيوم H_3O^+ ولكل من هذه النقط العيارية ستكون هناك نقطة أو قيمة لتركيز أيون الهيدرونيوم تسمى القيمة الحرجة و التي لا يحدث بعدها تفاعلات أكسدة و اختزال . ويحدث تساوى مولارى بين كل من المواد المؤكسدة و المواد المختزلة ، ويحدث بالتالي تماثل في منحنى المعايرة بين جهد الخلية و بين حجم المحلول المعايير حول نقطة التكافؤ . ومن أمثلة هذا النوع من التفاعل .



2-وجود علاقة تساوى مولارى بين المواد الداخل في التفاعل والمواد الناتجة منه في كل من أنصاف تفاعلات الأكسدة و الاختزال ، وفيه تكون Ecell عند قيمة معينة من البروتونات في المحلول ، وعند جميع نقط المعايرة المقارنة لا تعتمد على التركيزات الابتدائية لكل من المواد الداخلة في التفاعل أو المحلول المعايير أو أحدهما .

أما إذا اعتمدت قيمة جهد الخلية على قيم تركيزات البروتونات في المحلول عند جميع نقط المعايرة المقارنة ، فإنه ستتأشأ حالة توجد عندها قيمة حرجة لتركيز البروتونات لا يحدث عندها تغير في قيم جهد الخلية حول نقطة التكافؤ .

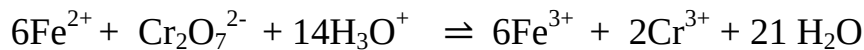
وعند عدم وجود تساوى مولارى بين المواد المؤكسدة و المواد المختزلة ، فإن منحنى التعادل بين جهد الخلية و بين حجم المحلول المعايير سوف يكون غير متماثل حول نقطة التكافؤ . ومن أمثلة هذه التفاعلات :



3-عند عدم وجود تساوى مولارى بين المواد الداخلة في التفاعل و المواد الناتجة منه بالنسبة لأنصاف تفاعلات الأكسدة و الاختزال ، و عند قيمة محددة من تركيز البروتونات ، فإن قيمة جهد الخلية عند جميع نقط المعايرة المقارنة سوف تعتمد على التركيزات الابتدائية للمواد الداخلة في التفاعل وعلى تركيز المحلول المعايير ، أو لكل منهما على حدة .

و عند تغيير قيم تركيزات البروتونات فإن قيمة جهد الخلية عند جميع نقط المعايرة المقارنة سوف تعتمد على تركيز البروتون ، و تكون هناك قيمة حرجة لا يحدث بعدها تغير حول نقطة التعادل .

و عند عدم وجود تساوى مولارى لكل من المواد المؤكسدة و المختزلة فإن منحنى المعايرة بين جهد الخلية و بين حجم المحلول المعايير سوف لا يكون متماثلا حول نقطة التكافؤ ، ومثال على ذلك التفاعل التالى :



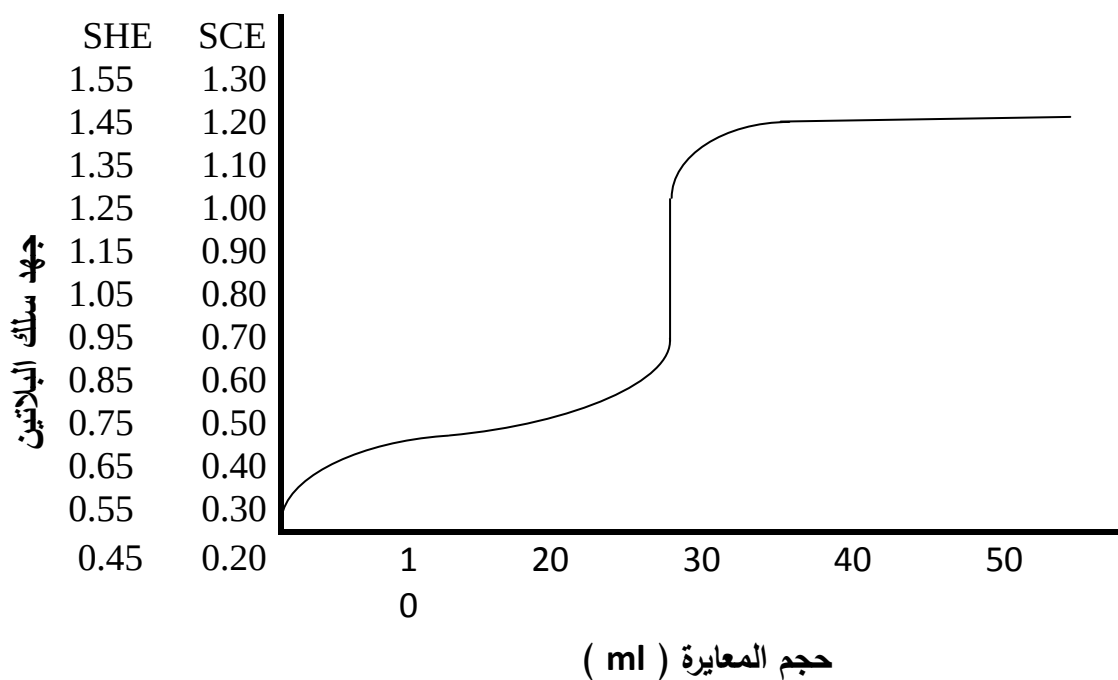
منحنى معايرة الأكسدة والاختزال ومثال لذلك :

يمكن متابعة التغير الذي يحصل للجهد خلال إجراء معايرة التأكسد الاختزال بغمر قطبين في محلول خلال عملية المعايرة وإن أحد القطبين يجب أن يكون قطبا مرجعيا (reference electrode) والقطب الآخر يجب أن يكون دالا (Indicating electrode) وإن الجهد الناشئ من القطب المرجع هو جهد ثابت بغض النظر عن التغيرات التي تحصل في النسب التركيبية للمحلول المغمور فيه هذا القطب.

ولكن الجهد الناشئ من القطب الدال يجب أن يتغير كميّا مع تغير تركيز الأيون في المحلول المقيس. إذ أن تركيز الأيون المطلوب معايرته يتغير لكونه يتفاعل مع محلول المعايرة. وأن فرق الجهد بين القطبين سيتغير مع تغيير حجم محلول المعايرة المضاف .

يوضح الشكل التالي منحنيا نموذجيا لتغير الجهد خلال مسار المعايرة ويشير هذا المنحني إلى معايرة 25ml من 0.1N كبريتات الحديد II مع 0.1N كبريتات السيريوم الرباعي (Ce(IV) في محلول حمض الكبريتيك.

لقد استخدم قطب الكالوميل المشبع SCE في هذه المعايرة ربما لكونه أكثر شيوعا من جميع أقطاب المرجع، تم توضيح قياس الجهد مقابل نصف خلية الهيدروجين القياسي SHE للمقارنة.



إن الجهد في بداية المعايرة حتى نقطة النهاية يتم التحكم به بواسطة جهد الأيون المطلوب معايرته، أما الجهد بعد نقطة النهاية فيتم التحكم به عن طريق جهد أيون محلول المعايرة (Titration) وبالتبعية فإن الانكسار عند نقطة التكافؤ هو الدالة للفرق في قيمتي E^0 .

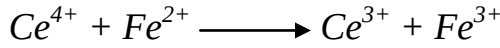
يبلغ الانكسار في تفاعل أيون السيريوم IV- الحديد تقريباً 0.4 لغاية 0.5 فولت

حساب الجهد عند نقاط مختلفة علي منحنى المعايرة قبل نقطة التكافؤ:

سنستخدم معايرة كبريتات الحديد-II-كبريتات السيريوم IV كمثال لحساب الجهد خلال منحنى المعايرة، ومن الصعب حساب التركيز الفعلي لأيون الحديد III في المحلول في بداية المعايرة قبل إضافة كبريتات السيريوم IV ، سنحسب الجهود بعد إضافة 5ml و 20ml و 24.9 ml من محلول كبريتات السيريوم IV .

بعد إضافة 5 ml من محلول المعايرة:

يمكن توضيح تفاعل أيون السيريوم IV مع أيون الحديد II:



$$E^0 Ce^{4+}/Ce^{3+} = 1.44v$$

$$E^0 Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0.77 V , n = 1$$

وفي بداية المعايرة يوجد 2.5 mg من أيون الحديد II في المحلول، وبما أن عدد الإلكترونات المتضمنة 1 فعليه الوزن المكافئ = الوزن الذري لكل من السيريوم والحديد وأن مليمكافئات = المليمولات لكل منهما. بعد إضافة محلول المعايرة فإن المحلول سيحتوي علي الأيونات Fe^{2+} و Fe^{3+} و Ce^{3+} و Ce^{4+} . ويمكن حساب تراكيز Fe^{2+} و Fe^{3+} من المليمولات في البدء والمليمولات المتفاعلة ، ولكن لا يوجد هناك وسيلة بسيطة لحساب تركيز أيون Ce^{4+} الباقي غير المتفاعل من قيم نتائج المعايرة .

وبالتبعية يجب استعمال نظام الحديد-III-الحديد II لحساب الجهد في المحلول قبل الوصول إلي نقطة التكافؤ

$$mmol Fe^{2+} \text{ في البداية} = 25.00 \times 0.100 = 2.5$$

$$mmol Fe^{3+} \text{ and } Ce^{3+} \text{ المتكون} = mmols Ce^{4+} \text{ المضاف} = 5.00 \times 0.1 = 0.5$$

$$mmols Fe^{2+} \text{ غير المتفاعل} = 2.00$$

بما أن مليمولات أيون Fe^{2+} وإيون Fe^{3+} موجود في المحلول نفسه، فإن المليمولات يمكن أن تعوض بدلا من التركيز المولاري في معادلة نيرنست و لذلك يصبح حساب الجهد بالشكل التالي:

$$E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} = 0.77 + (0.059/1) \log(0.5/2.0) \\ = 0.77 + 0.059 \log (0.25) = 0.73 v$$

بعد إضافة 12.20 ml من محلول المعايرة:

$$mmols Fe^{2+} \text{ في البدء} = 2.500$$

$$mmol Fe^{3+} \text{ and } Ce^{3+} \text{ المتكون} = 1.25$$

$$E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} = 0.77 + (0.059/1) \log(1.25/1.25) = 0.77v$$

بعد إضافة 20 ml من محلول المعايرة:

$$\text{mmoles Fe}^{2+} = 2.500 \text{ في البدء}$$

$$\text{mmoles Fe}^{3+} \text{ and } \text{Ce}^{3+} = (\text{mmoles Ce}^{4+} \text{ المضاف}) = 2.00$$

$$\text{mmoles Fe}^{2+} \text{ غير المتفاعل} = 0.5$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = 0.77 + (0.059/1) \log(2.00/0.5) = 0.81\text{v}$$

بعد إضافة 24.90 ml من محلول المعايرة:

$$\text{mmoles Fe}^{2+} = 2.500 \text{ في البدء}$$

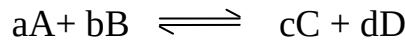
$$\text{mmoles Fe}^{3+} \text{ and } \text{Ce}^{3+} = (\text{mmoles Ce}^{4+} \text{ المضاف}) = 2.49$$

$$\text{mmoles Fe}^{2+} \text{ غير المتفاعل} = 0.01$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = 0.77 + (0.059/1) \log(2.49/0.01) = 0.91\text{v}$$

(أ) عند نقطة التكافؤ:

أن الجهد عند نقطة التكافؤ (E_{eq}) للتفاعلات من النوع العام:



$$E_{eq} = (n_A E_A^0 + n_B E_B^0) / (n_A + n_B) \dots \dots (II) \quad \text{يمكن التعبير عنه بالشكل التالي :}$$

شير الرمز A إلي نصف التفاعل الخاص بالعامل المؤكسد والرمز B يشير إلي نصف تفاعل العامل

المختزل. عندما نطبق هذه العلاقة في معايرة $\text{Ce}^{4+} - \text{Fe}^{2+}$ ستصبح:

$$E_{eq} = (1.44 + 0.77) / (1+1) = 1.105 \text{ v}$$

لا تسري المعادلة (II) أعلاه لتفاعلات المعايرة الأكثر تعقيدا مثل معايرة البرمنجنات-الحديد II.

(ب) بعد نقطة التكافؤ:

بعد نقطة التكافؤ من الصعب حساب كمية أيون الحديد II غير المتفاعل ولكن من السهولة حساب

تركيزي أيوني Ce^{3+} و Ce^{4+} عندما نفترض أن مليمولات Ce^{3+} المتكون تساوي مليمولات Fe^{2+} في بدء

المعايرة وذلك أن كمية Fe^{2+} الباقي غير المتفاعل يمكن أهمله بالمقارنة مع كمية أيون Ce^{3+} المتكون

بعد إضافة 25 ml من محلول المعايرة:

$$\text{mmoles Fe}^{3+} = \text{mmol Ce}^{3+} \text{ المتكونة} = 2.500 \times 0.1 = 2.5$$

$$\text{mmoles Ce}^{4+} \text{ المضاف} = 25.1 \times 0.1 = 2.51$$

$$\text{mmoles Ce}^{4+} \text{ غير المتفاعل} = 0.01$$

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E^0 + (0.095/n) \log(\text{mmoles Ce}^{4+} / \text{mmol Ce}^{3+})$$

$$= 1.44 + (0.059/1) \log(0.01/2.5) = 1.3\text{v}$$

بعد إضافة 30 ml من محلول المعايرة:

$$\text{mmoles Ce}^{4+} \text{ المتكون} = 25.00 \times 0.1 = 2.5$$

$$\text{mmoles Ce}^{4+} \text{ المضاف} = 30.00 \times 0.1 = 3.00$$

$$\text{mmoles Ce}^{4+} \text{ غير المتفاعل} = 0.5$$

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1.44 + (0.059/1) \log(0.5/2.5) = 1.4 \text{ v}$$

حساب التراكيز عند نقاط مختلفة على سطح منحنى المعايرة:

(أ) قبل نقطة التكافؤ:

فعلي سبيل المثال ، احسب تركيز أيون Ce^{4+} الباقي غير المتفاعل بعد إضافة 12.5 ml من محلول $0.1\text{N Ce}(\text{SO}_4)_2$ إلى 25ml من 0.1N FeSO_4 في محلول حمض الكبريتيك بافتراض أن المحلول خفف إلى 100 ml يبلغ الجهد في المحلول 0.77v لنصف خلية $\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{3+}$ يساوي 1.44v .
فنجد أن مليمكافئات أيون Ce^{3+} المتكون سيساوي مليمكافئات أيون Ce^{4+} المضاف بافتراض أن تركيز أيون Ce^{4+} غير المتفاعل يمكن إهماله مقارنة مع تركيز أيون Ce^{3+} :

$$\text{meq Ce}^{3+} \text{ المتكون} = \text{meq Ce}^{4+} \text{ المضاف}$$

$$= 12.50 \times 0.1 = 1.25 \text{ meq}$$

$$\text{Normality (N) of Ce}^{3+} = 1.25 \text{ meq}/100 \text{ ml or } 0.0125 \text{ N}$$

بما أن التغيير في الإلكترونات = 1 لذا فإن التركيز العياري سيساوي التركيز المولاري وبذلك يكون تركيز $\text{Ce}^{3+} = 0.0125\text{M}$ بعد تعويض هذه القيم في معادلة نيرنست نحصل على:

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + (0.059/1) \log([\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}])$$

$$0.77 = 1.44 - (0.059/1) \log([\text{Ce}^{4+}]/0.0125)$$

$$= 1.44 - (0.059) \log([\text{Ce}^{4+}]/10^{-1.9})$$

$$\log([\text{Ce}^{4+}] \cdot 10^{1.9}) = (0.77-1.44)/0.059 = -11.36 = 10^{-11.36}$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = 10^{-11.36}/10^{1.9} = 5.5 \times 10^{-14} \text{ M}$$

(ب) عند نقطة التكافؤ:

إن مليمكافئات أيون Ce^{3+} المتكون سيساوي مليمكافئات أيون Ce^{4+} المضاف وإن مليمكافئات أيون الحديد III المتكون ستساوي مليمكافئات أيون الحديد II في بدء المعايرة. عند معايرة 25ml من FeSO_4 0.1N مع $0.1\text{N Ce}(\text{SO}_4)_2$ بافتراض أن حجم المحلول عند نقطة التكافؤ يساوي 100 ml

$$\text{meq Ce}^{3+} \text{ المتكون} = \text{meq Ce}^{4+} \text{ المضاف}$$

$$= 25 \times 0.1 = 2.5 \text{ meq}$$

$$\text{Meq Fe}^{3+} \text{ المتكون} = \text{meq Fe}^{2+} \text{ البدء}$$

وإن التركيز العياري لـ Ce^{3+} و Fe^{3+} سيصبح:

$$N = 2.5/100 = 0.025N$$

وللايونين:

$$M = N/(eq/mole) = 0.025/1 = 0.025M$$

وبما ان التغير الحاصل بالالكترونات = 1 لذا فان المليمكافئات تساوي المليمولات وان التركيز العياري يساوي التركيز المولاري لجميع المواد المتفاعلة والناجمة.

باستخدام الجهد عند نقطة التكافؤ (E_{eq}):

أن جهد التكافؤ لتفاعل السير يوم الرباعي – الحديد الثنائي المحسوب بتطبيق المعادلة (II) يساوي 1.105 v . إن جهد كل خلية يجب أن يساوي جهد التكافؤ عند نقطة التكافؤ.

$$E_{eq} = 1.105 = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + (0.059/n)\log([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}])$$

وأن:

$$E_{eq} = 1.105 = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + (0.059/n)\log([Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]) \dots\dots\dots(12)$$

باستخدام نصف خلية الحديد-III-الحديد أولاً:

$$1.105 = 0.77 + (0.059/1)\log(0.025/[Fe^{2+}])$$

$$\log(0.025/[Fe^{2+}]) = (1.105-0.77)/0.059 = 0.335/0.059 = 5.68$$

$$(0.025/[Fe^{2+}]) = 10^{5.68}$$

$$[Fe^{2+}] = 5.2 \times 10^{-8}M$$

باستخدام نصف خلية السيريوم IV- السيريوم III يمكن حساب ايون السيريوم IV غير المتفاعل بتطبيق المعادلة (12):

$$1.105 = 1.44 + (0.059/n)\log([Ce^{4+}]/[Ce^{3+}])$$

$$1.105 = 1.44 + (0.059)\log([Ce^{4+}]/0.025)$$

$$(0.059)\log([Ce^{4+}]/0.025) = 1.105 - 1.44 = -0.335 \quad \text{أو أن}$$

$$\log([Ce^{4+}]/0.025) = -(0.335/0.059) = -5.68$$

$$10^{1.6}[Ce^{4+}] = 10^{-5.68}$$

$$[Ce^{4+}] = 5.2 \times 10^{-8} M$$

باستعمال ثابت الاتزان:

يمكن حساب ثابت الاتزان لتفاعل السيريوم IV-السيريوم III بتطبيق المعادلة (12):

$$\log K_{eq} = (1/0.059)(1.44 - 0.77) = 0.67/0.059 = 11.36$$

$$K_{eq} = 10^{11.36}$$

كما يمكن توضيح ثابت اتزان تفاعل السيريوم IV-الحديد II بالشكل التالي:

$$([Ce^{3+}][Fe^{3+}]/([Ce^{4+}][Fe^{2+}])) = 10^{11.36}$$

$$[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}] = 0.025 = 10^{-1.6}$$

إن $10^{-1.6}M$

عند معايرة 25ml من 0.1N $FeSO_4$ مع 0.1N $Ce(SO_4)_2$ بافتراض أن حجم المحلول عند نقطة

التكافؤ يساوي 100 ml .

بما أن مليمكافئات Ce^{4+} غير المتفاعل يجب أن يساوي مليمكافئات Fe^{2+} غير المتفاعلة فإن $[Ce^{4+}] =$

$[Fe^{2+}]$ و بالتعويض عن $[Fe^{2+}]$ بدلالة $[Ce^{4+}]$ نحصل على:

$$(10^{-1.6} \times 10^{-1.6}) / [Ce^{4+}] = 10^{11.36}$$

$$[Ce^{4+}] = 5.2 \times 10^{-8} M$$

وبما أن $[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$

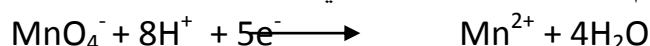
$$[Fe^{2+}] = 5.2 \times 10^{-8} M$$

أدلة معايرات الأكسدة والاختزال:

من الواضح أنه في معايرات الأكسدة والاختزال يمكن تعيين نقطة النهاية للمعايرات عن طريق رسم العلاقة بين الجهد وحجم المحلول كما تم توضيحه من قبل إلا أنه من الأسهل استخدام الأدلة الكيميائية وهناك ثلاثة أنواع من الأدلة التي تستخدم لتمييز نقطة النهاية في معايرات الأكسدة والاختزال:

1- الدليل ذاتي: Self Indicator

برمنجنات البوتاسيوم $KMnO_4$ يمتاز باللون البنفسجي الغامق والذي يتحول بفعل العوامل المختزلة مثل Fe^{2+} إلى Mn^{2+} عديم اللون حسب التفاعل التالي :



لذلك عند استخدام برمنجنات البوتاسيوم كعامل مؤكسد في معايرات الأكسدة والاختزال لا نحتاج إلى دليل خارجي بل نستخدم الخاصية المذكورة أعلاه كدليل ذاتي فعند إضافة البرمنجنات من السحاحة إلى محلول المادة المختزلة مثل Fe^{2+} في الدورق في وسط حمضي فإن المحلول سيظل عديم اللون وذلك لتحول MnO_4^- إلى Mn^{2+} حسب التفاعل أعلاه ولكن عند نقطة النهاية (اختفاء Fe^{2+} وتحوله إلى Fe^{3+}) فإن أول قطرة زائدة من MnO_4^- سوف يحول لون المحلول إلى لون MnO_4^- البنفسجي دالاً على نهاية المعايرة

وعليه فإن الدليل الذاتي هو مادة ملونة تعمل كدليل ذاتي إضافة إلى أن محلولها هو محلول المعايرة .

2- الأدلة النوعية Specific indicators:

وهي مادة تتفاعل بأسلوب خاص مع كاشف واحد في معايرة معينة يؤدي ذلك اتخاذ المحلول لونا معيناً. ويعتبر النشا من أشهر الأمثلة لهذا النوع من الأدلة والذي يعطي مركباً معقداً ذا لون أسود مزرق مع

ملاحظة : المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية

اليود . هذا اللون الناتج يعطي دلالة علي نهاية التفاعل في المعايرات التي يتحرر أو يختفي فيها اليود عند نقطة التكافؤ

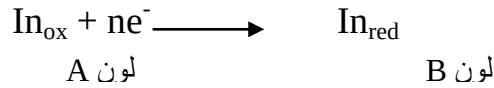
ومن الأمثلة الأخرى أيون الثيوسيانات SCN^- فمثلا في معايرة Fe^{3+} (في الدورق) مع محلول التيتانيوم Ti^{3+} (في السحاحة) نشاهد اختفاء لون الدليل الأحمر القاتم لمعقد الحديد III مع الدليل $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ عند نقطة لنهاية وذلك بسبب أن أول قطرة زائدة من Ti^{3+} بعد نقطة التكافؤ تتفاعل مع Fe^{3+} المرتبط بـ SCN^- لذا يتفكك معقد الدليل حسب التفاعل التالي :



يجب ملاحظة أن الأدلة النوعية والدليل الذاتي يعتمدان في عمليهما (تغيير لون الدليل) علي طبيعة المادة المعايرة والمراد تحليلها ولا يعتمدان علي جهد محلول المعايرة عند نقطة النهاية .

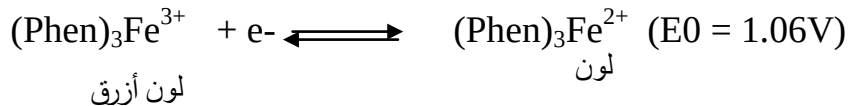
3- أدلة الأكسدة والاختزال الحقيقية True Oxidation – reduction indicators:

هذه مواد يتغير لونها من خلال أكسدتها أو اختزالها ، أي أن لون هذه الأدلة يعتمد علي جهد محلول المعايرة ، علماً بأن لون شكلها المؤكسد يختلف عن لون شكلها المختزل .



من أهم أنواع هذه الأدلة : دليل معقد 10,1 فنانثرولين الحديد II ويسمى اختصاراً بفيروين ويعطى الرمز $(\text{Phen})_3\text{Fe}^{2+}$ هذا الدليل يتحول من شكله المؤكسد إلي شكله المختزل في جهد قدره 1.06v ويتغير لونه

من أزرق إلي أحمر .



ولغرض اختيار أدلة الأكسدة والاختزال الحقيقية لابد من توفر شرطين وهما : (1) معرفة جهد قطب الدليل القياسي (2) معرفة جهد تفاعل المعايرة E ، فمثلا في معايرة الحديد II Fe^{2+} مع السيريوم IV Ce^{4+} نجد أن جهد الخلية (المعايرة) عند نقطة التكافؤ يساوي 1.1v ومن الجدول التالي نجد أن الدليل المناسب لهذه المعايرة هو دليل معقد 1.11 فنانثرولين الحديد II (فيروين).

أمثلة لأدلة الأكسدة والاختزال الحقيقية :

اسم الدليل	لون الشكل المؤكسد	لون الشكل المختزل	E ⁰ In
Methylene blue الميثيلين الأزرق	أزرق	عديم اللون	+0.53
Diphenylamine ثنائي فينيل أمين	بنفسجي	عديم اللون	+0.76
حامض ثنائي فينيل أمين Diphenyl amine acid	أحمر بنفسجي	عديم اللون	+0.85
Ferroun فيروين	أزرق فاتح	أحمر	+1.11
Nitroferroun نيتروفيروين	أزرق فاتح	أحمر	+1.25

اختيار الدليل:

يجب أن يتغير لون الدليل عند أو قرب جهد نقطة التكافؤ، فإذا كانت المعايرة ملائمة فانه يعطي تغيرا حادا في الجهد عند نقطة التكافؤ وهذا يجب أن يكون كافيا ليؤدي إلى تبديل لون الدليل.

مثال:

كيف يمكنك أن تختار الدليل الملائم في حالة معايرة الحديد II مع كبريتات السيريوم IV علما بان الجهد عند نقطة التكافؤ لهذا التفاعل يساوي 1.19 v.

الحل

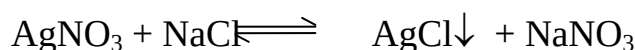
يمكن حساب الجهد عند نقطة التكافؤ أيضا بتطبيق المعادلة بالشكل التالي:

$$E_{eq} = (1.44 + 0.77) / 2 = 1.105v$$

وبذلك يجب أن نلاحظ من الجدول السابق أن الجهد الانتقالي للفيروين يساوي تقريبا E_{eq} لذلك فان دليل الفيروين هو الدليل الملائم لهذه المعايرة.

2- التحليل الحجمي باستعمال تفاعلات المعايرة بالترسيب:

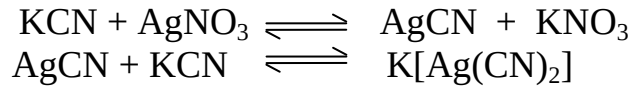
تعتمد هذه التفاعلات علي تشكل الرواسب أثناء المعايرة الحجمية ، ويعتمد انتهاء التفاعل فيها علي تمام ترسيب المادة ، وفي أغلب الأحيان يكون الراسب المتكون بسيطاً يعتمد في أنواعه علي الأيونات المتفاعلة التي هي ليست أيونات الهيدروجين وايونات الهيدروكسيل مثل ما يحدث عند معايرة محلول كلوريد الصوديوم بمحلول قياسي من نترات الفضة وتكون راسب من كلوريد الفضة



$$K_{sp} AgCl = [Ag^+].[Cl^-] = 10^{-10}$$

ومثل هذه المعايير يُعرف بمعايير الترسيب وهي المعايير التي تتضمن تفاعلات تؤدي إلى تكون راسب أو ملح قليل الذوبان . وبالرغم من توافر عدد كثير من التفاعلات التي تترسب خلالها المادة بصورة كمية ولكن عدداً قليلاً من هذه التفاعلات يتوافر لها أدلة وتستخدم في المعايير وهي من المستلزمات الأساسية لمعايرة الترسيب .

وقد يتفاعل الراسب بعد تكوينه مع المادة المرسبة مكوناً أيونات معقدة كما يحدث عندما يترسب سيانيد الفضة الأبيض اللون من معايرة نيترات الفضة مع سيانيد البوتاسيوم . حيث يذوب سيانيد الفضة في وفرة من سيانيد البوتاسيوم مكوناً سيانيد الفضة البوتاسيومي .



وفي جميع هذه التفاعلات يحدث التوازن للتفاعل الترسيبي بسرعة بعد إضافة محلول المعايرة ، ولا يحدث تداخلات ، ويؤدي الدليل إلى ظهور نقطة نهاية واضحة ، كما يكون الراسب غير قابل للذوبان في الوسط و لا تتأثر النتائج بالامتزاز الذي يمكن حدوثه على الراسب وعادة لا يحدث في تفاعلات الترسيب تغيير في تكافؤ المواد المتفاعلة واستعمال تفاعلات الترسيب في التحليل الحجمي أسهل من استعمالها في التحليل الوزني وذلك لأن الراسب في التحليل الوزني يجب أن يكون خالياً من جميع المواد الذائبة ويفصل عنها بالترشيح أما في التحليل الحجمي فليس فصل الراسب ضرورياً خاصة إذا كان الكاشف يتفاعل كيميائياً مع المادة المطلوب تحليلها وتعتمد نظرية الترسيب هنا على قانون التوازن الكيميائي كما تعتمد الحسابات على ثابت التفكك وعلى ثابت حاصل الإذابة .

ولأن نيترات الفضة تستعمل كمرسب في أهم عمليات الترسيب في التحليل الحجمي لذلك سميت باسم (عمليات التحليل الفضي Argentimetric processes) ومن أمثلة هذه العمليات تقدير الهاليدات بترسيبها على صورة هاليدات الفضة ، وذلك بمعايرة محاليل قياسية لنيترات الفضة مع المحاليل المعنية بوجود الدليل المناسب .

منحنى المعايرة Titration curve:

قبل البدء بشرح طرق المعايرة لابد من توضيح كيفية الحصول على منحنى المعايرة ولتوضيح ذلك يمكن إعطاء المثال التالي :

تم معايرة 50 ml من محلول كلوريد الصوديوم ذي التركيز 0.1M مع محلول نيترات الفضة المساوي له في التركيز . احسب pCl بعد إضافة صفر ، 10 ، 49.95 ، 50 ، 52.5 مليلتر من محلول نيترات الفضة علماً بأن ثابت حاصل الإذابة Ksp لكلوريد الفضة يساوي 1.82×10^{-10} .

الحل عند نقطة البداية :

أي في حالة صفر $[\text{Ag}^+] =$ يكون $[\text{Cl}^-]$ بالمحلول مساوياً 0.1

M

$$pCl = -\log[Cl^-] = -\log 0.1 = 1$$

عند إضافة 10 ml من $AgNO_3$

$$[Cl^-] = (50 \times 0.1) - (10 \times 0.1) / 60 + [Ag^+]$$

بما أن قيمة $[Ag^+]$ قليلة جداً لذلك يمكن إهمالها بالنسبة إلى تركيز الكلوريد لذا فإن :

$$[Cl^-] = 6.7 \times 10^{-2}$$

$$pCl = -\log 6.7 \times 10^{-2} = 1.17$$

بعد إضافة 49.95 ml من محلول $AgNO_3$

$$[Cl^-] = (50 \times 0.1) - (49.95 \times 0.1) / 99.95 + [Ag^+]$$

أيضاً يمكن أن تهمل قيمة $[Ag^+]$ وعليه فإن :

$$[Cl^-] = 5 \times 10^{-5}$$

$$pCl = -\log 5 \times 10^{-5} = 4.3$$

عند نقطة التكافؤ (أي إضافة 50 ml من محلول $AgNO_3$)

يتشكل محلول مشبع من كلوريد الفضة يكون فيه $[Ag^+] = [Cl^-]$ أي :

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 1.82 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{1.82 \times 10^{-10}} = 1.35 \times 10^{-5} M$$

$$pCl = -\log 1.35 \times 10^{-5} = 4.87$$

بعد إضافة 52.5 ml من محلول $AgNO_3$

$$[Ag^+] = (52.5 \times 0.1) - (50 \times 0.1) / 102.5 + [Ag^+]$$

بما أن قيمة $[Cl^-]$ قليلة جداً فيمكن إهمالها لذلك فإن :

$$[Ag^+] = 2.4 \times 10^{-3}$$

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

$$10^{-10} = 2.4 \times 10^{-3} \times [Cl^-]$$

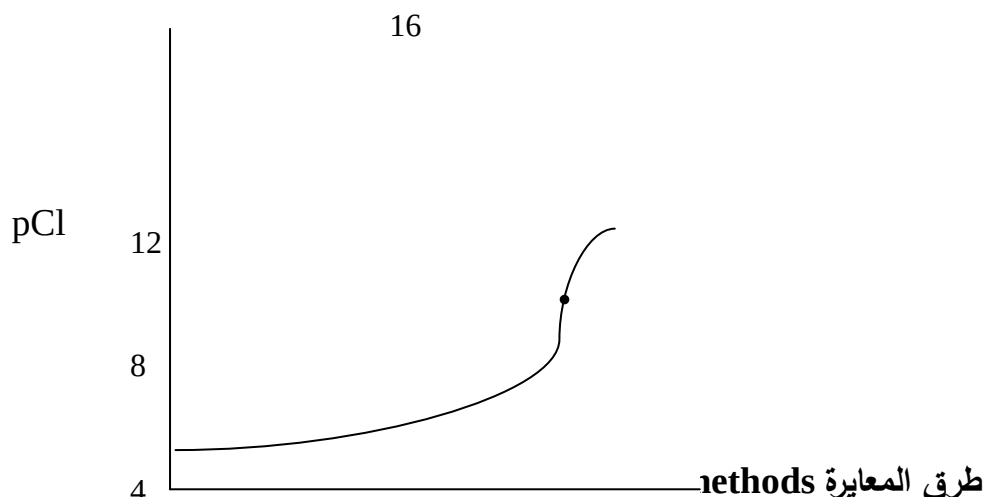
$$[Cl^-] = 7.6 \times 10^{-8}$$

$$pCl = -\log 7.6 \times 10^{-8} = 7.12$$

يمكن توضيح النتائج في الجدول التالي ومن هذا يمكن رسم منحنى المعايرة التالي :

mAgNO ₃	[Cl ⁻]	pCl	[Ag ⁺]	pAg
0	0.1	1	-	-
10	6.7×10^{-2}	1.17	2.5×10^{-9}	8.63
20	4.3×10^{-2}	1.37	3.6×10^{-9}	8.44
30	2.5×10^{-2}	1.60	6.7×10^{-9}	8.21

40	1.1×10	1.69	1.4×10^{-9}	7.85
50	1×10	5.0	1.2×10	4.90
50.1	1×10	6.0	9.9×10	4.0
60.1	1.1×10	7.96	9.1×10	2.04



من أقدم الطرق استعمالاً : حجم نيترات الفضة (ml) ب دم لتحليل الكلوريد والبروميد واليوديد.

المعايرات الفضية (أو الأرجنومترية) Argentometric titrations

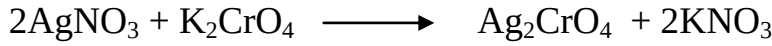
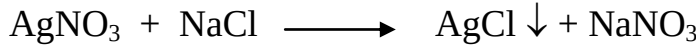
تتطوي هذه المعايرات علي استعمال محلول قياسي لنيترات الفضة ويمكن تحضير محلول قياسي 0.1N مثلاً بطريقة مباشرة أو غير مباشرة ، حيث في الطريقة المباشرة يُذاب 16.992g من نيترات الفضة النقية القياسية في لتر من الماء بينما في الطريقة غير المباشرة يُذاب حوالي 17g من نيترات الفضة النقية في لتر من الماء ثم يعاير هذا المحلول باستخدام محلول 0.1N من كلوريد الصوديوم (5.846 g كلوريد الصوديوم الجاف/لتر من المحلول) .

ويمكن تحديد نقطة النهاية لمعايرة الهاليدات مع الفضة باستخدام ثلاث طرق أساسية تعتمد علي استعمال ثلاثة أنواع مختلفة من الأدلة ، تعتمد الأولى علي تكوين راسب ملون كما في طريقة مور (Mohr method) وتعتمد الثانية علي تكوين معقد ملون ذائب كما في طريقة فولهارد (Volhard's method) والثالثة تعتمد علي تغيير اللون الذي له علاقة بامتزاز (adsorption) الدليل علي سطح جسيمات المادة الصلبة (الراسب) كما في طريقة فاجان (Fajans method)، وفيما يلي نبذة مختصرة عن طريقة مور وطريقة فولهارد.

1) طريقة مور Mohr's method:

ملاحظة : المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية

يمكن استعمال طريقة مور عادة لتحليل الكلوريدات والبروميدات في وسط متعادل . تتضمن الطريقة معايرة الهاليدات مع محلول قياسي من نيترات الفضة (المضاف من السحاحة) باستعمال كرومات البوتاسيوم (K_2CrO_4) دليلاً بحيث يتكون راسب ملون عند نقطة النهاية ، فعلي سبيل المثال في حالة معايرة محلول متعادل من الكلوريد مع محلول قياسي من نيترات الفضة بضاف كمية قليلة من كرومات البوتاسيوم إلى محلول الكلوريد . فعند إضافة محلول الفضة إلى الكلوريد يتسبب كلوريد الفضة وعند نقطة النهاية يتم تفاعل جميع الكلوريد في المحلول وعندئذ عندما يضاف أول قطرة فائضة من محلول نيترات الفضة ستفاعل مع دليل كرومات البوتاسيوم مكوناً راسباً ذا لون أحمر من كرومات الفضة مما يدل علي الوصول إلي نقطة نهاية التفاعل وفقاً للتفاعلات الكيميائية التالية :



وتجري عادة هذه المعايرة في محلول متعادل أو قاعدي ضعيف (PH =6.5-8) وذلك لأن المحلول الحامضي يؤخر نقطة النهاية بسبب تقليل تركيز CrO_4^{2-} في المحلول :

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \longrightarrow 2HCrO_4^-$$

وبما أن $HCrO_4^-$ هو حامض ضعيف لذا يقل تركيز أيون الكرومات CrO_4^{2-} في المحلول وهذا لا يؤدي إلي تكوين راسب أحمر .

ويتسبب عادة هيدروكسيد الفضة أو أكسيد الفضة في الوسط القاعدي القوي ويؤدي هذا إلي تكوين المحلول

باللون الأسود قبل الوصول إلي نقطة النهاية وبذلك لا يمكن رؤية الراسب الأحمر وبالتالي لا يمكن النهاية :

$$2Ag^+ + 2OH^- \rightarrow 2AgOH \rightarrow Ag_2O + H_2O$$

ويمكن استعمال طريقة مور في تعيين الكلوريد في مياه الشرب .

(2) طريقة فولهارد Volhard's method

يستخدم في هذه الطريقة دليل الحديد الثلاثي Fe^{3+} للكشف عن نقطة النهاية والذي يتفاعل مع أيونات الثيوسينات Thiocyanate ion SCN^- (المضاف من السحاحة) وعند نهاية المعايرة يتكون راسب أحمر قاتم مع أول قطرة زائدة من أيون الثيوسينات ، تجرى معايرات فولهارد في وسط حمضي لمنع ترسيب Fe^{3+} وهو الدليل في هذا النوع من المعايرة .

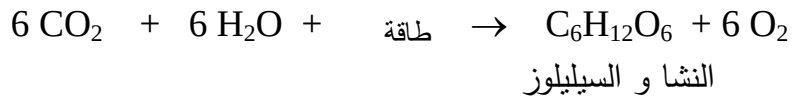
وهذه الطريقة تستخدم في المعايرة المباشرة للفضة باستخدام محلول قياسي من الثيوسينات أو في التقدير غير المباشر لأيون الكلوريد أو البروميد أو اليوديد ، وفي هذه الحالة (غير المباشرة) يتم إضافة المزيد من نيترات الفضة والزيادة منها تتم معايرته بواسطة محلول قياسي من الثيوسينات.

الكربوهيدرات Carbohydrates

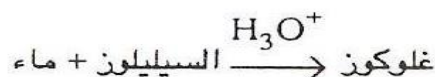
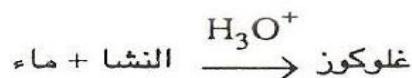
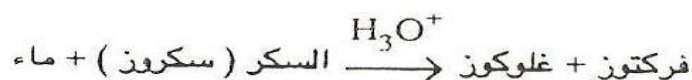
تعريفها وتصنيفها

تم صياغة اسم هذه المجموعة من المركبات ، و معناها الحرفي هو ماءات الكربون ، ليعبر عن نسب ذرات العناصر الثلاثة ، الكربون و الهيدروجين و الأكسجين . فالصيغ إما أن تكون $(CH_2O)_n$ أو $C_n (H_2O)_m$ أو $C_n (H_2O)_n$. و لكن هذا المعنى هجر الآن و بقي الاسم يشير إلى طائفة كبيرة من المركبات عديدة الهيدروكسيل فيها أيضا مجموعة ألدهيد $(CHO -)$ أو مجموعة كيتون $(C = O)$ أو المركبات التي تؤدي بالتميؤ Hydrolysis إلى الألهيدات و الكيتونات عديدة الهيدروكسيل .

وهذه المركبات واسعة الانتشار في الطبيعة ، فهي من المركبات الأساسية التي تستند إليها الحياة . فالسكر و النشا من مكونات طعام الإنسان الأولي ، و السيليلوز في الخشب و الورق و القطن منتجات كربوهيدراتية نقية تقريبا ، و في جذر الخلايا الحية و في جزيئات DNA الحاملة للصفات الوراثية أنواع من الكربوهيدرات المحورة ، كما نجد لبعض الكربوهيدرات فوائد علاجية . و يبدأ صنع الكربوهيدرات في الطبيعة في النباتات الخضراء و بخاصة في الأوراق حيث تجري عملية البناء الضوئي Photosynthesis . ففي هذه العملية المعقدة يتحول ثاني أكسيد الكربون (CO_2) بالتفاعل مع الماء (H_2O) إلى سكر الجلوكوز $(C_6H_{12}O_6)$ و تستغل فيها طاقة ضوء الشمس التي يمتصها الكلوروفيل Chlorophyll ، وهي الصبغة الخضراء في أجزاء النباتات . و يتحول الجلوكوز بعد صنعه إلى النشا و السيليلوز اللذين يخزانان أو يستغلان في أجزاء النبات .



وهذه العملية و ما تؤدي إليه من النواتج المتنوعة أساس حياة جميع الكائنات إذ أن ما يلزم الحيوانات من طاقة يأتيها من تناول النبات كغذاء ، أو افتراس حيوانات أخرى تتغذى على النبات . وقدر أن بلمرات الجلوكوز (النشا و السيليلوز و ما يشابهها) تشكل ما يزيد على 50 % من الكتلة الجافة للمجموع الحيوي (Biomass) ، وهو تعبير يقصد به كل الأحياء. لو أجريت عملية التميؤ على السكر المألوف الذي نتناوله في غذائنا لتحول إلى سكر الجلوكوز و مركب آخر هو سكر أيضا يدعى الفركتوز . أما النشا و السيليلوز فإن ناتج التميؤ منهما هو الجلوكوز .



وهذه المركبات التي تنتج بالتميز و لا يحولها التميز إلى ما هو أبسط منها تدعى السكريات الأحادية Monosaccharides ، أو السكريات البسيطة . و تتبع في تسمية السكريات الأحادية بضع قواعد هي :

- 1- تنتهي جميع الأسماء باللاحقة (وز ose -) .
- 2- تدل بادئة في أول الاسم على عدد ذرات الكربون ، أي قيمة n في الصيغة $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ، و أقل قيمة لها هي 3 في السكريات الثلاثية (تريوز Triose) وهناك السكريات الرباعية ($n = 4$ تيتروز Tetrose) و الخماسية ($n = 5$ بنتوز Pentose) و السداسية ($n = 6$ هيكسوز Hexose) ، و يتبع الجلوكوز و الفركتوز الفئة الأخيرة .
- 3- يشار للسكريات الألدهيدية باسم عام بادئته تدل على الألدريد ، وهو ألدوز Aldose ، و للسكريات الكيتونية باسم عام هو كيتوز Ketose . و يتبع ذلك أن سكرا خماسيا ألديديا يسمى ألدوبنتوز Aldopentose ، أما السكر الثلاثي الكيتوني فهو كيتوتريوز Ketotriose . و الكربوهيدرات التي يعطي المول منها بالتميز مولين من أصناف السكريات الأحادية هي السكريات الثنائية Disaccharides ، و من أمثلتها السكروز سابق الذكر ، كذلك نجد المالتوز و اللاكتوز ، حيث يحتوي كل منها على وحدتين من السكريات السداسية . وإذا كان عدد وحدات السكريات الأحادية بين 3 و 10 ، فإن المركب من السكريات متوسطة العدد Oligosaccharides . أما إذا كان الوحدات كبيرا (مئات أو آلاف) فإن المركب من السكريات المضاعفة أو البلمرات Polysaccharides . و من هذه البلمرات النشا و السيليلوز . و سندرس هذه الأنواع بشيء من التفصيل .

السكريات الأحادية :

السكريات الأحادية عموما مركبات بلورية بيضاء، تذوب في الماء بسهولة لكن لا تذوب في المذيبات العضوية غير القطبية ، و للبعض منها طعم حلو . ومن بين السكريات الأحادية تبرز الهكسوزات الثلاثة ، جلوكوز و جالاكتوز و فركتوز ، لكن الأول هو الأكثر انتشارا ، ففي

الصورة الحرة أو في بنيان السكريات الثنائية و البلمرات ربما كان الجلوكوز أكثر وجودا من أي مركب كربوني آخر . و من بين السكريات الأحادية الأخرى يبرز أحد الألدوبنتوزات وهو رايبوز Ribose لوجوده جزءا من بنيان الحمض النووي RNA . وللتريوزات بعض الأهمية كمركبات وسطية في عمليات الأيض ، و السكران المعنيان هما جليسيرالدهيد و ثنائي هيدروكسي أسيتون . و للأهمية البارزة للجلوكوز ، فإن دراستنا للكربوهيدرات تبدأ بدراسة بنائه و خواصه .

الجلوكوز Glucose :

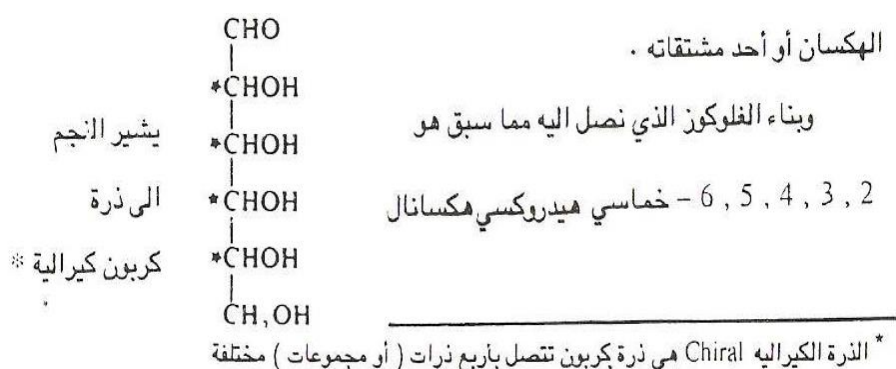
البناء الجزيئي للجلوكوز :

توصلت الدراسة التحليلية و دراسة تفاعلات الجلوكوز إلى مجموعة الصفات التالية :

- 1- الصيغة الجزيئية للجلوكوز هي $C_6H_{12}O_6$.
- 2- تتكون بتفاعله مع انهيدريد الأستيك $(CH_3CO)_2O$ أسيتات خماسية ، وهذا يعني أن خمسا من ذرات الأكسجين توجد في خمس مجموعات هيدروكسيل
- 3- يدل تأكسد الجلوكوز بالعوامل المؤكسدة الضعيفة و تحوله إلى حمض كربوكسيلي على أنه سكر ألدهيدي ،

أي في طرف الجزيء مجموعة ألدهيد (CHO -) .

- 3- استخدام عوامل مختزلة قوية يحول الجلوكوز إلى الهسكان أو أحد مشتقاته .



لكن تفحص هذه الصيغة يبين وجود أربع ذرات كربون كيرالية مختلفة (أشير لها بالنجوم) لذلك فإن عدد المتشاكلات (Isomers) التي يمكن أن توجد هو 2^4 أو 16 ، و لكي نحدد بناء الجلوكوز أكثر علينا أن نبين الترتيب الفراغي الخاص به بين هذه المتشاكلات الكثيرة .

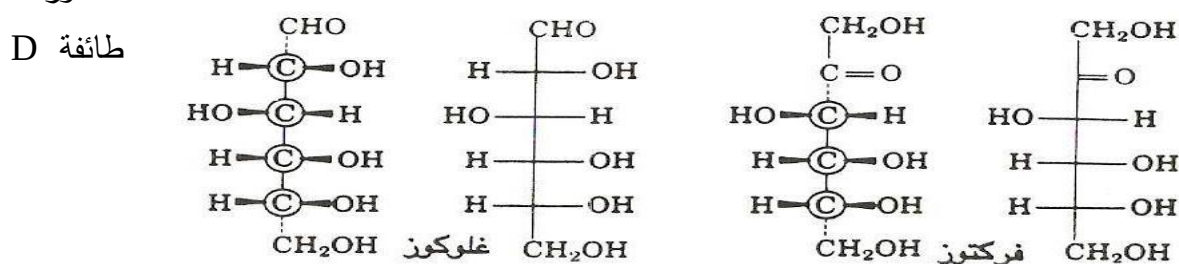
ترتيب السكريات الأحادية : صيغ فيشر :

كان لإميل فيشر Emil Fischer الفضل في تعيين الترتيبات الخاصة بالجلوكوز و غيره من الهكسوزات و السكريات الأحادية الأخرى ، و كان ذلك في أواخر القرن الماضي . و في عام 1891 اقترح أن يُرسم

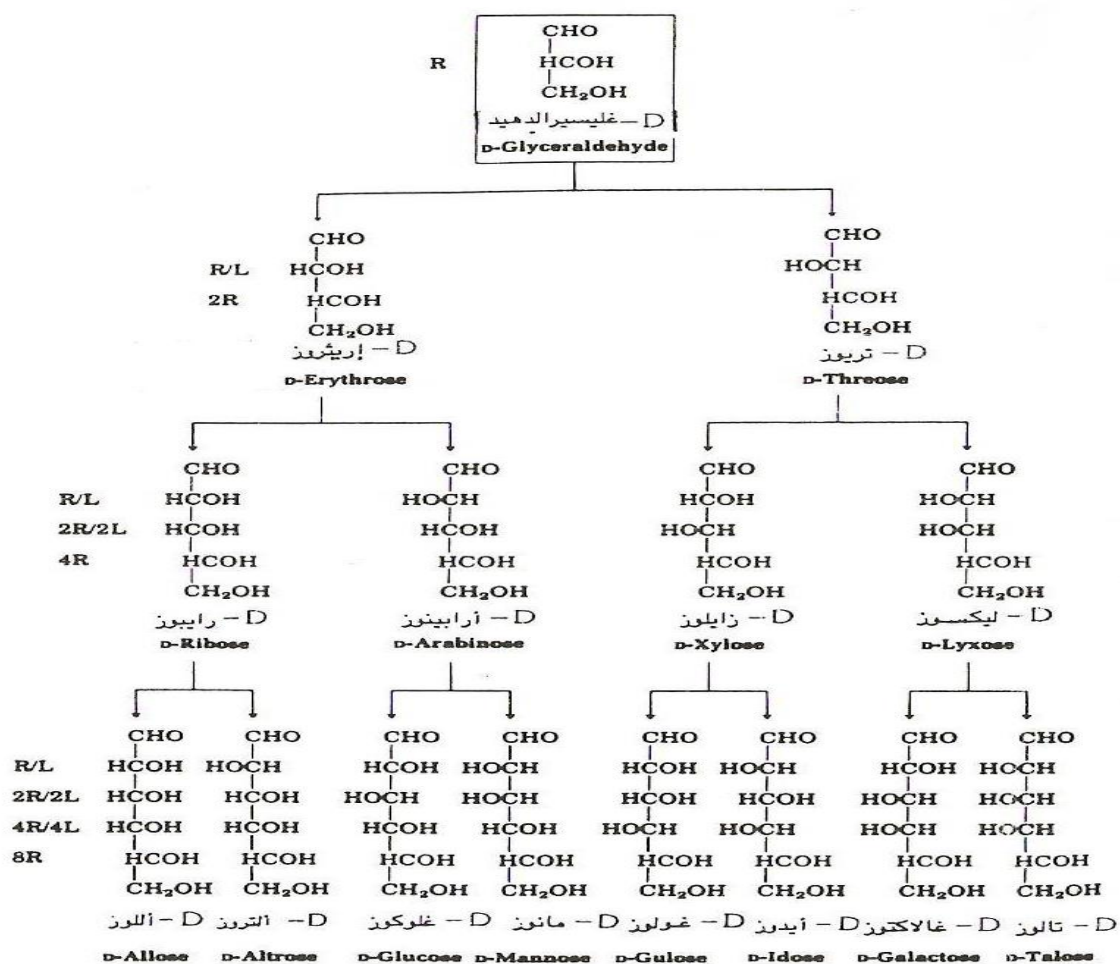
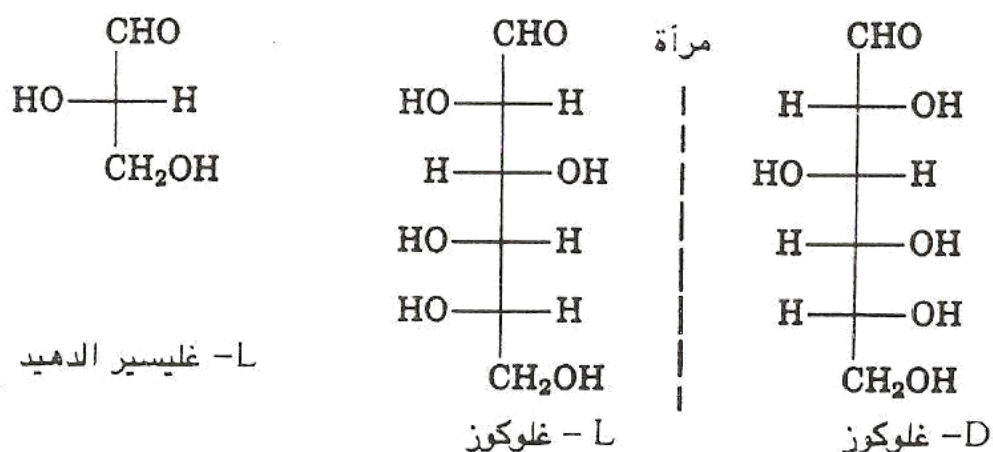
مسقط لذرة الكربون الرباعية على سطح مستو ، واستخدم هذه الصيغ التي عرفت بمساقط فيشر Fischer Projections لتمثيل الصيغ البنائية للسكريات ، وهي ما زالت مستعملة في أيامنا هذه . و أبسط السكريات الأحادية هي جليسير ألدهيد الذي توجد فيه ذرة كربون كيرالية واحدة ، و لذلك له ندين ، أحدهما الموجود بصورة طبيعية ، و الذي نعرف الآن أنه من تصنيف R ، لكن فيشر استخدم له الرمز D ليشير إلى تدويره للضوء المستقطب إلى اليمين . لكن هذا الرمز D كما سنرى لم يعد يقصد به الإشارة إلى اتجاه تدوير الضوء ، وإنما إلى وضع بنائي خاص.

وفي مسقط فيشر مثلت ذرة الكربون الكيرالية بالتقاء الخطين الرأسي و الأفقي ، و الرابطتان الأفقيتان تمثلان رابطتين أمام مستوى الصفحة ، أي تبرزان نحو المشاهد ، أما الرابطتان الرأسيتان فإنهما تمثلان رابطتين خلف مستوى الصفحة ، أي تتجهان بعيدا عن المشاهد . و بالمثل ترسم صيغ الجلوكوز و الفركتوز ، و كما سبق فإن مجموعة الكربونيل في الطرف العلوي أو أقرب إليه .

و حسب الاصطلاح الذي وضعه فيشر فإن الجلوكوز و الفركتوز الموجودان في الطبيعة ينتميان إلى طائفة D لأن كلا من هما يشبه D - جليسير ألدهيد في بناء ذرة الكربون الكيرالية الأبعد عن الطرف العلوي ، أي الذرة الخامسة (قبل الأخيرة) في الجزيء . ففي السكريات الثلاثة تتجه مجموعة الهيدروكسيل على هذه الذرة إلى اليمين في مسقط فيشر ، و نرى في الشكل I صيغ مساقط فيشر لجميع الألدوزات من



و مقابل هذه السكريات هناك طائفة L ، و كل منها صورة مرآة لواحد من طائفة D ، فهناك ثمانية سكريات من الألدوهكسوزات من طائفة D و ثمانية من طائفة L ، و المجموع هو ستة عشر من ضمنها الجلوكوز . و نرى أن ترتيب ذرة الكربون قبل الأخيرة في طائفة L مشابه لما في L - جليسيرألدهيد .



شكل يوضح الألدوزات من طائفة D الحرفان R (يمين) و L (يسار) يشيران إلى اتجاه مجموعات الهيدروكسيل على الصيغ بدءا من اليسار ، و نلاحظ أنها كلها على الذرة 4 في البنتوزات و على الذرة 5 في الهكسوزات .

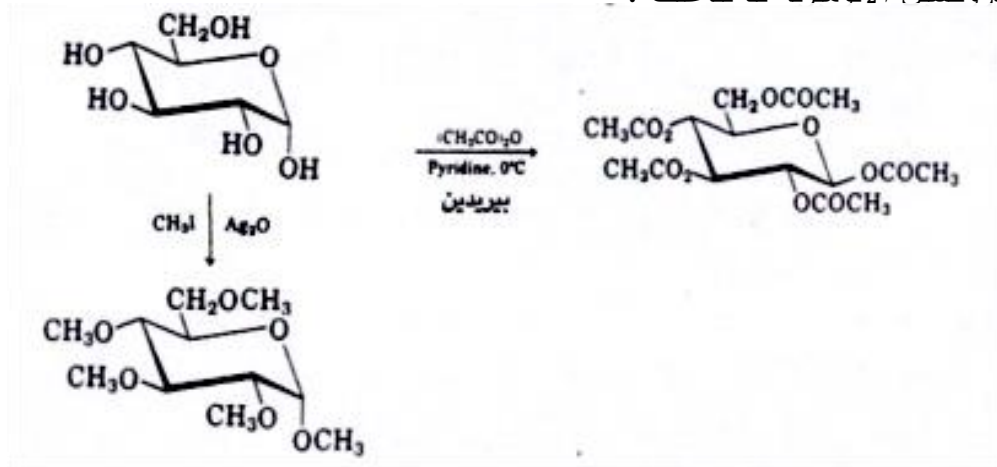
ذكرت بعض السكريات الأحادية في ما سبق ومنها الجلوكوز والفركتوز والجالاكتوز والرايبوز ، وقد تبين أن هذه السكريات الموجودة في الطبيعة ومعظم السكريات الأحادية الطبيعية هي من طائفة D . وقد أشرنا على أن الرمز L-D لا يشير إلى اتجاه تدوير السكر للضوء المستقطب ، فكل من D و D فركتوز من طائفة D ، إلا أن الأول يميني التدوير والثاني يساري التدوير . لكن النشاط الضوئي للسكريات الأحادية الخماسية والسداسية يؤثر بعض المشكلات حول مساقط فيشر التي اخترناها لتمثيلها كما في الشكل السابق

تفاعلات السكريات الأحادية :

في جزيء أي سكر أحادي نوعان من المجموعات الوظيفية ، فهناك مجموعة كربونيل (الدهيد في الألدوزات و كيتون في الكيتوزات) كما أن هناك عددا من مجموعات الهيدروكسيل ، لذلك فإن تفاعلات السكريات الأحادية ناجمة عن هاتين المجموعتين الوظيفيتين .

1- تكون الإسترات والإثيرات :

يمكن تحويل أي مجموعة كحول في جزيء السكر إلى إستر بالتفاعل مع كلوريد الحامض المناسب أو أنهيدريده في وجود قاعدة فإذا استخدم أنهيدريد الأسيتيك مثلا مع الجلوكوز نجد بحساب كمية الأنهيدريد المستهلكة أن الناتج هو خماسي الأسيتات ، ومعنى ذلك أن جميع مجموعات الهيدروكسيل ، بما في ذلك الهيدروكسيل ، لأنه مدبرة قد تفاعلت .



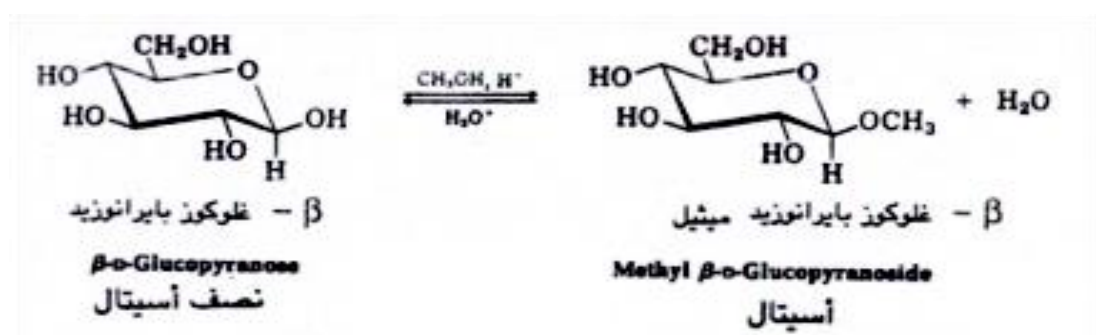
كذلك تتحول مجموعات الهيدروكسيل إلى إثير بالتفاعل مع هاليد الكيل في وجود قاعدة فإذا استخدم يوديد الميثيل مع أوكسيد الفضة ، تحول الجلوكوز إلى مشتق فيه خمس مجموعات إثيرية . وفي كل من المشتقين اختلفت مجموعات الهيدروكسيل التي تجعل السكر ذائبا في الماء إلى حد كبير يجعل من المتعذر أن ينفصل على هيئة بلورية ، لذلك فإن هذه المشتقات تحضر أحيانا لكي يسهل فصلها وتنقيتها بالتبلور لأن ذائبيتها في الماء منخفضة جدا ، لكنها تذوب في المذيبات العضوية .

2- تكون الجلايكوزيدات :

إذا تفاعل نصف الأسيتال المتكون من الدهيد وكحول مع مزيد من الكحول في وجود غاز HCl تحول إلى الأسيتال .



ويحصل تفاعل مشابه بين نصف الأسيتال في جزيء السكر وكحول مثل كحول ميثيل

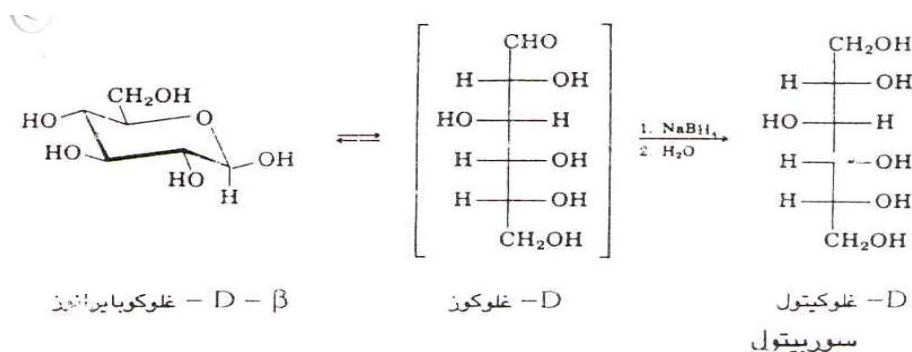


ويدعى الأسيتال المكون من أحد السكريات باسم عام هو جلايكوزيد ويصاغ الاسم الخاص بكل سكر بالاشتقاق من اسمه ومن مجموعة الألكيل فالمركب الناتج في التفاعل السابق هو B جلوكوبيرانوزيد ميثيل ، وهذه المركبات ثابتة في الماء فلا تفتح الحلقة ، لذلك تختفي لذلك تختفي ظاهرة التدوير التبدلي فيها . وهي بالإضافة إلى ذلك سكريات غير مختزلة .

وتنتشر الجلايكوزيدات في الطبيعة ، إذ تحدث ارتباطات جلايكوزيدية بين مركب كربوهيدراتي ومركب هيدروكسيلي قد يكون أحد الستيرويدات أو الفينولات ، ولكثير من هذه المواد فوائد طبية أو تأثيرات حيوية أخرى

3- اختزال السكريات الأحادية : -

لمجموعة الكربونيل في الألدوزات أو الكيتوزات نشاط كيميائي نموذجي كأبي الدهيد أو كيتون بسيط فهي تختزل ببوروهيدريد الصوديوم إلى كحول ، والكحول سداسي الهيدروكسيل الناتج يدعى بالاسم العام ألديتول .

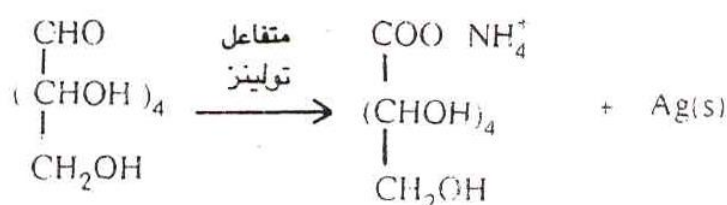


ملاحظة : المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية

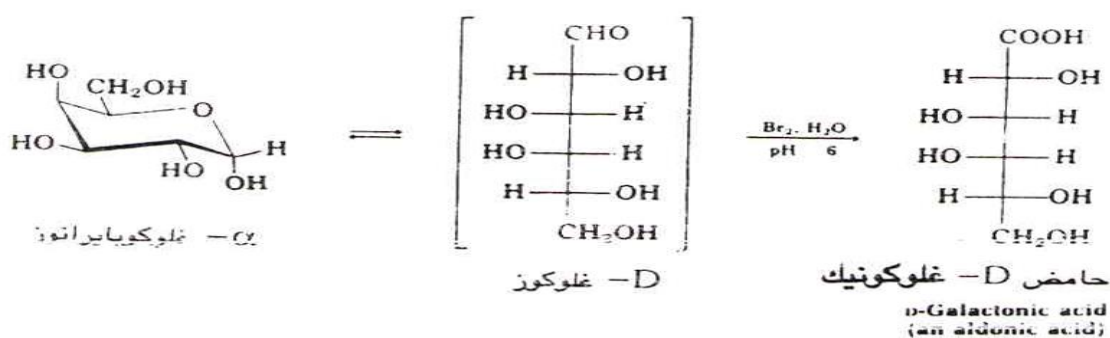
ويوجد سوربيتول في الطبيعة في كثير من أنواع الفواكه وأنواع التوت البري وهو يستخدم بديلاً للسكر لتحلية كثير من أصناف الأطعمة المجهزة والمعلبة.

4- تأكسد السكريات الأحادية:

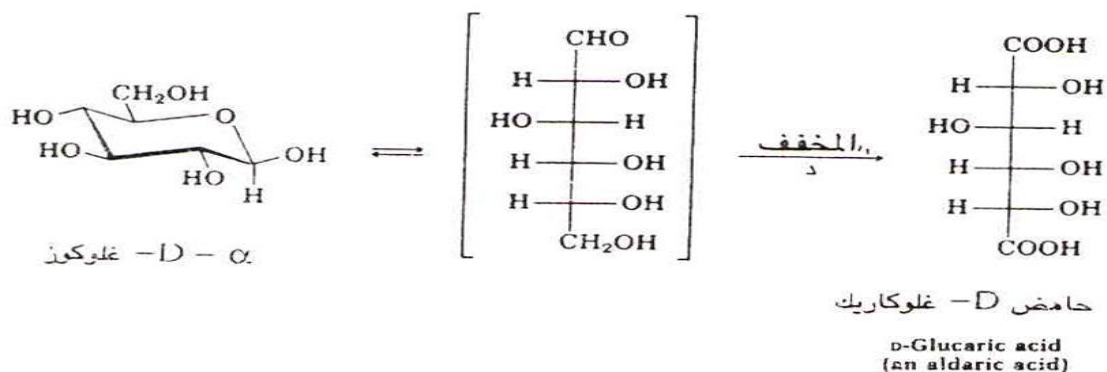
مثلاً تتأكسد الألدهيدات البسيطة تتأكسد الألدوزات إلى حوامض كربوكسيلية، وبكفي لإحداث التأكسد استخدام عوامل مؤكسدة لطيفة كمتفاعل تولينز (Ag^+ في محلول الأمونيا المائي). ومتفاعل فيهلنغ (Cu^{2+} في معقد مع الترترات) ومتفاعل بندكت (Cu^{2+} في معقد السيرات)، وتظهر نتيجة التأكسد بالختزال الأيونات المعدنية إلى فضة تترسب على هيئة طبقة لا معة (مرآة الفضة) أو إلى نحاس (1) في هيئة الاوكسيد Cu_2O وهو راسب أحمر طوي. لذلك تستخدم هذه التفاعلات للاستدلال على وجود السكريات المختزلة، أي التي تحتوي جزيئاتها على ارتباط نصف الأسييتال، والاختبار الذي يجريه مرضى السكري بأنفسهم لفحص البول هو تطبيق لاختبار بندكت، وباستطاعته الكشف عن كمية من السكر في البول لا تزيد عن 0.1%.



ولا يصلح أي من التفاعلات السابقة لتحضير الأحماض، لأن الأغلب أن يتعرض هيكل جزيء السكر لتفاعلات معقدة في الوسط القلوي، لذلك يستخدم في ذلك التحضير محلول البروم في الماء مع ضبط درجة الحموضة بمنظم مناسب.



وإذا استخدم حامض النيتروجين (7) المخفف مع التسخين البسيط تأكسدت مجموعة الألدهيد ومجموعة الكحول على C_6 وتكون حامض ثنائي الكربوكسيل.



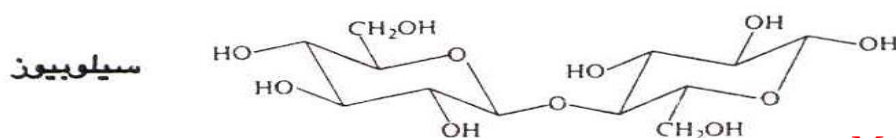
الساكر الثنائية:

رأينا في البند السابق أن تفاعل السكر الأحادي مع الكحول يحول من صورة نصف الأسيتال إلى أسيتال، وبتغير هيدروكسيل C_1 الى مجموعة الكوكسي (OR). فإذا كان الكحول المستخدم سكرًا آخر فإن الغلايكوزيد الناتج هو سكر ثنائي، ولكن الناتج من التفاعل الأخير سيعتمد على موقع التفاعل في كل جزيء وعلى نوع السكر الأحادي، هل هو مثل الأول أم متشكل آخر.

سيلوبيوز Cellubiose :

مع أن الارتباط الغلايكوزيدي بين وحدتي السكر قد يكون بين C_1 في الأول وأي موقع في الثاني، إلا أن الارتباط

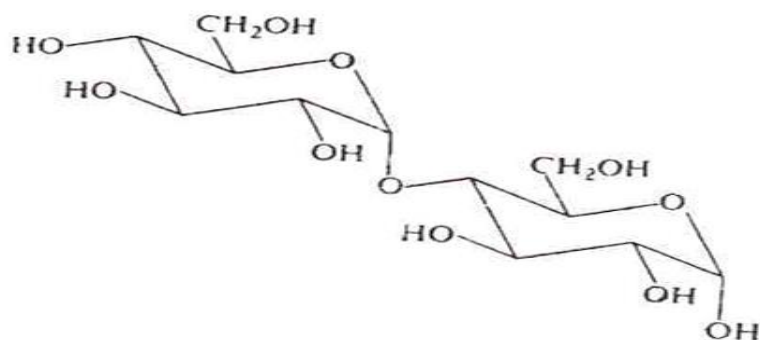
$C_4 - C_1$ منتشر، وقد تكون مجموعة الهيدروكسيل على C_1 ، في موقع α أو β ، فنصف الارتباط الغلايكوزيدي بأنه من نوع α . 1, 4 أو β . 1, 4 . والترتيب الأخير هو ما نجده في السكر الثنائي سيلوبيوز الذي يتكون بالتميو الجزيئي للسيليلوز:



مالتوز Maltose :

مالتوز Maltose :

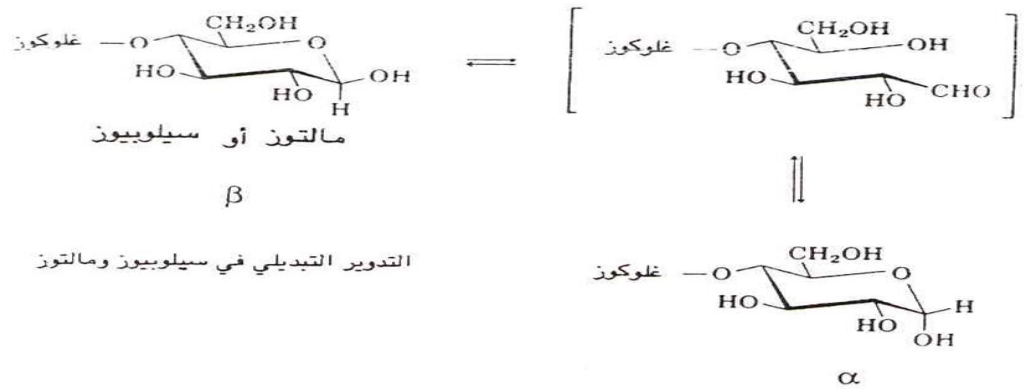
يتحول النشا بالتميو الجزيئي إلى سكر ثنائي، ترتبط وحدتا الغلوكوز فيه بارتباط α . 1, 4 ويدعى هذا



السكر باسم مالتوز.

وإذا تفحصنا صيغة كل من سيلوبيوز ومالتوز نرى أن في كل منهما ارتباط نصف أسيتال على الطرف الأيمن، لذلك فهما سكران مختزلان، لأن كلاً منهما في اتزان مع البناء المفتوح الذي يحتوي على مجموعة الدهيد حرة. وعلاوة على ذلك فإن الاتزان يعني وجود صورتين أنو ميريتين أي α أو β ، لذلك تشاهد ظاهرة التدوير التبادلي في كل منهما. وعلى الرغم من أوجه التشابه الكثيرة بينهما إلا أن الاختلاف في طبيعة الارتباط الغلايكوزيدي

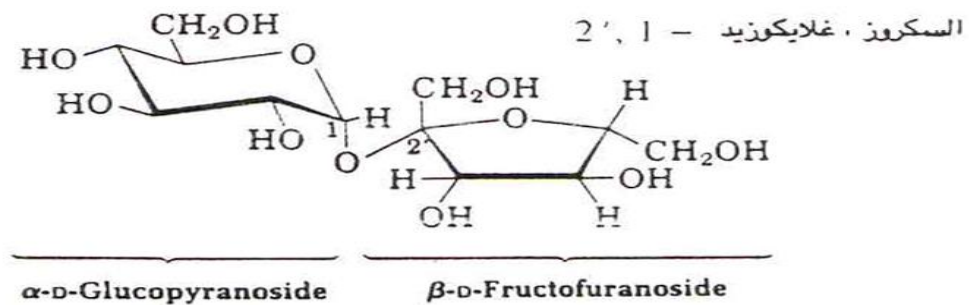
يجعل السكرين مختلفين من الناحية الحيوية، فالسيلوبيوز لا يهضم في جسم الإنسان ولا يحدث فيه التخمر الكحولي الذي تسببه الخميرة yeast، أما المالتوز فيهضم بسهولة ويتعرض لفعل التخمر.



السكروز Sucrose:

ربما كان السكروز، أو سكر المائدة، المادة الكيميائية النقية الأكثر استخداماً في حياتنا علي هيئة نقية في صورته البلورية المألوفة، وهذا السكر الثنائي يعطي بالتدوير كميات متساوية من الغلوكوز والفركتوز، وأثناء عملية التحول يتغير التدوير النوعي من $+66.5$ فيصبح بعد تمام التحول -22 . ويحفز هذا التحول بإنزيم خاص، كما يمكن أجزاؤه بالحفز الحامضي. والمخلوط الناتج أكثر حلاوة من السكروز، وهو ما نسميه في صناعة الحلويات بالقطر. والعسل نفسه هو في معظمه خليط من الغلوكوز والفركتوز والسكروز.

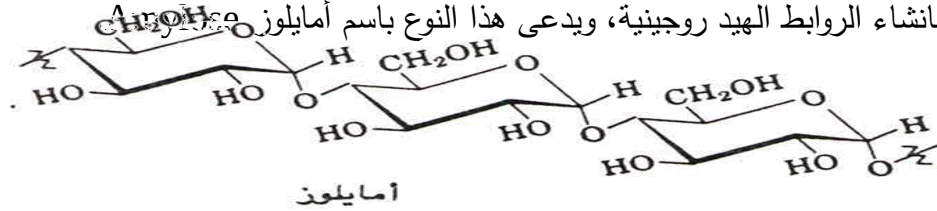
والسكروز غير مختزل، ولا يظهر تبديلاً في التدوير، مما يدفع إلى الاستنتاج بعدم وجود ارتباط نصف أسيتال في أي من الوحدتين المرتبطتين، وإلى أن ارتباطهما تم بين C_1 من الغلوكوز و C_2 من الفركتوز.



مبلمرات الجلوكوز: من مثل النشا والجليكوجين والسيليلوز.

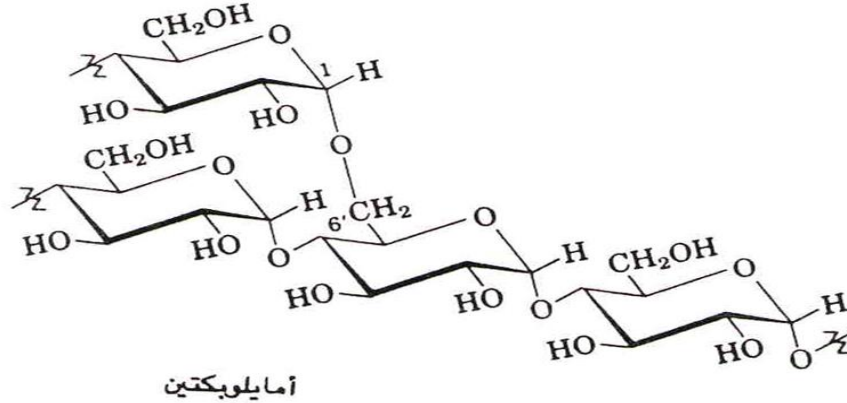
النشا Starch:

يتألف النشا من جزيئات من مبلمر الجلوكوز بعضها خطي وبعضها متفرع، كما أن الوحدات غير ثابت فيها. ومن النشا أنواع، أحدها جزيئاته غير متفرعة تنشأ بارتباط وحدات الجلوكوز بإنشاء ارتباط غلايكوزيدي (α . 1,4)، ولكن هذه الجزيئات الطويلة قد تلتف على نحو لولبي حلزوني يحتفظ بشكله الملتف بإنشاء الروابط الهيدروجينية، ويدعى هذا النوع باسم أميلوز.



وهناك نوع آخر متفرع، تنشأ تفرعاته بإنشاء ارتباطات غلايكوزيدية (α . 1,6) بالإضافة إلى ارتباطات (α . 1,4)، وهذا يجعل هيكل الجزيء متفرعا وكأنه سلسلة رئيسية تخرج منها أعداد كبيرة من السلاسل الأقصر، وهذا النوع يدعى باسم

أميلوبكتين Amylopectin. ولا تلتف جزيئات هذا النوع في لولب، لذلك فإن مجموعات الهيدروكسيل على وحداته معرضة على سطح الجزيء، فهو لذلك يفوق الأميلوز في الذائبية إلى حد قليل.



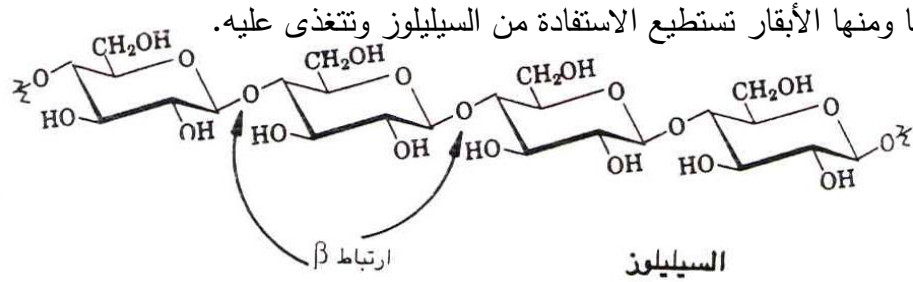
الجليكوجين Glycogen :

يتركز وجود الغلايكوجين في الكبد وفي الأنسجة العضلية، فهناك يتكون ويخزن وتقوم إنزيمات تنهريها للعمل هورمونات خاصة بالحصول على الجلوكوز من مخزون الغلايكوجين أو إيداعه فيه تبعاً لمتطلب الجسم من الطاقة أو إعداد مخزون منها ، ويبدو أن الغلايكوجين يحتوي على سلاسل متفرعة فقط، فلا يوجد فيه ما يناظر الأميلوز في النشا. والتفرعات فيه أشد وأقصر مما في أميلوبكتين فالأوزان الجزيئية التي تميز هذا النوع لا تقل عن 3.0×10^5 وقد تصل إلى 1.0×10^8 وهي تقابل 1800 إلى ستين ألفاً من وحدات الجلوكوز على التوالي، وينشط الكبد أثناء تناول الوجبات الغنية بالكربوهيدرات ويخزن الغلايكوجين ، أما أثناء الصيام مثلاً ، أو في الفترات التي تفصل الوجبات، فإن الأمر ينعكس ويحرر الجلوكوز من الغلايكوجين المخزون.

السيليلوز Cellulose :

يختلف السيليلوز عن النشا والغلایکوجين في أنه مبلمر من وحدات β . غلوكوز، فهو أقرب صلة بالسكر الثنائي سيلوبيوز لكن الارتباطات الغلايكوزيدية متماثلة فهي β . 1,4، والسيليلوز، غير متفرع، كما أن جزيئاته اكبر بسبب عدد وحدات الغلوكوز الكبير، ويمتد الجزي، بشكل خطي، وتربط الجزيئات بعضها ببعض روابط هيدروجينية كثيرة مما يضيفي على ألياف السيليلوز (كما في القطن) قوة.

والاختلاف البسيط بين بناء السيليلوز وبناء الأميلوز (وجود ارتباط β بدلا من ارتباط α) يجعل السيليلوز غير قابل للهضم فلا تؤثر فيه إنزيمات الجسم ، لكن بعض أنواع البكتيريا، وحشرة سوس الخشب تحتوي على انزيمات تحفر تميؤ السيليلوز، لذلك نرى أن الحيوانات التي تعيش في جوفها هذه البكتيريا ومنها الأبقار تستطيع الاستفادة من السيليلوز وتتغذى عليه.

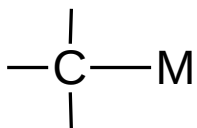


المركبات العضوية الفلزية

Organometallic Compound

المركبات العضوية الفلزية وأهميتها :

الرابطة التي تربط ذرة الهالوجين بذرة الكربون في هاليدات الألكيل رابطة قطبية ، وبذلك تحمل ذرة الكربون فيها شحنة موجبة جزئية مما يجعلها أكثر قابلية لاستقبال الإلكترونات ، ولهذا السبب تتفاعل هاليدات الألكيل مع الفلزات النشطة مثل الليثيوم والصوديوم والبوتاسيوم مكونة الكيلات الفلزات القلوية وهذه المركبات العضوية الفلزية ذات أهمية كبيرة في الاصطناع لأن الجزء الفلزي في معظمها يمكن أن يبدل بعدد كبير من مجموعات أخرى، ولقد اكتشف فرانكلاند (1849) من بين مركبات العناصر العضوية تلك التي تحتوي على فلز . ونظرا لقدرتها غير العادية على التفاعل فإن هذه المركبات اكتسبت أهمية كبيرة وفصلت في طائفة خاصة سميت بالمركبات العضوية الفلزية ، ويتطور الكيمياء العضوية المستمر تم الحصول على مركبات تحتوي على لافلزات . وأصبح من الشائع التحدث عما يسمى بمركبات العناصر العضوية وهي تلك المركبات العضوية التي تحتوي على أي فلز (أو لافلز) والتي ترتبط فيها ذرة هذا العنصر مع الكربون مباشرة .



من مثل : $(CH_3)_4Si$, $(CH_3CH_2)_2Mg$

وبهذا لا يمكن ضم أملاح الأحماض الكربوكسيلية والكوكسيدات الفلزات واسترات حامض الفوسفوريك وغيرها إلى هذه المجموعة من المركبات حيث لا ترتبط ذرات الفلز أو الفوسفور وغيرها مع الشقوق الهيدروكربونية مباشرة .

والفلزات الثنائية أو العديدة التكافؤ يمكنها أن تعطي نوعين من المركبات العضوية الفلزية أحدهما نقي (حيث ترتبط ذرة الفلز بالشقوق الهيدروكربونية وحدها من مثل $(CH_3)_2Hg$) والآخر مختلط (حيث ترتبط ذرة الفلز بالشق العضوي وشق غير عضوي أيضا CH_3HgCl) إن المركبات العضوية الفلزية النقية ، في أغلب الأحوال سوائل تنقطر بدون أن تتحلل أما مركبات الصوديوم والمغنيسيوم العضوية فهي تحلل عند التسخين .

وعن أهمية المركبات العضوية الفلزية نظرا لقدرة تطاير هذه المركبات فقد استخدمت لتحسين الكتلة الذرية والتكافؤ للفلزات المختلفة من مثل الألومنيوم والقصدير والرصاص وكذلك نتيجة لضعف الرابطة بين الفلز والكربون فإن الفلز يتخلل بسهولة عن مكانه لذرات أو شقوق أخرى مما أعطاها فعالية شديدة استخدمت

في الحصول على سلسلة من المواد ولمركبات المغنيسيوم والخاصين أهمية كبيرة في التصنيع العضوي للمركبات

تسمية المركبات العضوية الفلزية : (Nomenclature of organometallic compounds)

تعتمد تسمية المركبات الفلزية على تحديد نوع الفلز والجزء العضوي المرتبط به .

اسم المركب العضوي الفلزي = اسم الألكيل + اسم الفلز

مثال :

$(CH_3)_3Al$	ثلاثي ميثيل الألمنيوم	Trimethylaluminum
--------------	-----------------------	-------------------

مركبات البورون والقصدير والسليكون قد تسمى بأسماء مشتقاتها الهيدريدية المعروفة

BH₃ بوراين Borane أو هيدريد البورون hydridoboron .

SnH₄ ستاناين Stannane أو هيدريد القصدير Tin tetrahydride .

SiH₄ سيلان silane أو هيدريد السيليكون tetrahydridosilicon

أو تسمى حسب النظام السابق . مثال

$(CH_3)_4Si$	رباعي ميثيل سيلان رباعي ميثيل السليكون	Tetramethy silane Tetramethy silicon
--------------	---	---

أما المركبات العضوية الفلزية التي يرتبط بها الفلز ببعض الذرات غير العضوية كالهالوجينات فتسمى بأسماء المركبات الهالوجينية المشتقة منها

اسم المركب العضوي الفلزي المرتبط بهالوجين = اسم الهالوجين + اسم الألكيل + اسم الفلز

CH_3CH_2MgBr	بروميد أيثيل المغنيسيوم	Ethylmagnesium Bromide
----------------	-------------------------	---------------------------

جدول لتسمية بعض المركبات العضوية الفلزية

اسم المركب (انجليزي)	اسم المركب (عربي)	صيغة المركب
Trimethylaluminum	ثلاثي ميثيل الألمنيوم	$(CH_3)_3Al$

$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Al} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Mg}$ $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Mg}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	ثنائي إيثيل المغنيسيوم	Diethyl magnesium
$(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{Li} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	ثلاثي بيوتيل الليثيوم	t –Butyl lithium
$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ $\text{H}_3\text{C}-\text{Hg}-\text{CH}_3$	ثنائي ميثيل الزئبق	Dimethyl mercury
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Zn}$ $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Zn}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	ثنائي إيثيل الزنك	Diethyl zinc
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Cd}$ $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cd}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	ثنائي بروبيل الكاديوم	Dipropyl cadmium
CH_3Cu	ميثيل النحاس	Methyl Copper
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$	رباعي إيثيل الرصاص	Tetraethyl lead
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{B}$	ثلاثي ميثيل بوراين ثلاثين ميثيل بورون	Triethylborine Triethylboron
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	رباعي ميثيل سيلان رباعي ميثيل السليكون	Tetramethy silane Tetramethy silicon
$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$	رباعي ميثيل ستانانين رباعي ميثيل القصدير	Tetramethy Stannane Tetramethy Tin
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_3$	إيثيل ثلاثي ميثيل سيلان إيثيل ثلاثي ميثيل سليكون	Ethyl Trimethy silane Ethyl Trimethy silicon
CH_3HgCl	كلوريد ميثيل الزئبق II	Methylmercury(II) chloride
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$	بروميد بروبيل المغنيسيوم	Propylmagnesium Bromide

ملاحظة : تسمى المركبات التي لها الصيغة العامة R-MgX بكواشف جرينيارد

GRIGNARD REAGENTS

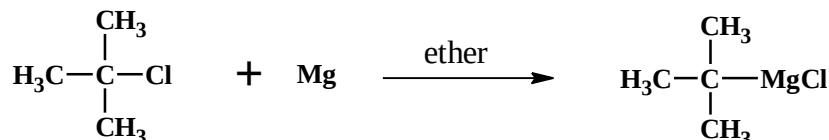
ملاحظة : المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية

(حيث R شق عضوي و Mg المغنيسيوم و X ذرة هالوجين)

تحضير المركبات العضوية الفلزية : Preparation of organometallic compounds

1- من تفاعل هاليد الألكيل مع الفلزات : from Alkyl halides with metals

تعتبر من أفضل الطرق المخبرية لتحضير كواشف جرينيارد ومركبات الليثيوم وتتم بمعاملة الفلز بهاليد الألكيل بوجد الأثير الجاف أو الهيدروكربون .



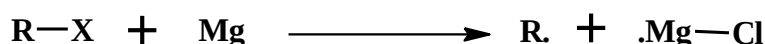
ويلاحظ في هذا التفاعل أنه غير متجانس يحدث بين طورين مختلفين حيث هاليد الألكيل السائل يتفاعل على سطح المغنيسيوم الصلب، ولذلك فإن المساحة السطحية وطبيعة المادة الصلبة لها تأثير كبير في سرعة التفاعل

وتختلف سرعة تفاعل الهاليدات العضوية مع المغنيسيوم ، حيث تتفاعل هاليدات الألكيل بسرعة أكبر من تفاعل الهاليدات الأروماتية . وفي بعض الحالات قد لا تتفاعل الهاليدات المعتدلة النشاط مع المغنيسيوم مباشرة ، وفي مثل هذه الحالات قد يسخن المزيج في بدايته أو يضاف إليه بلورة من اليود كي تساعد في بدء التفاعل .

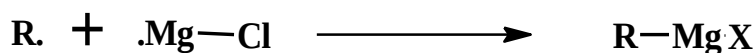
ومعظم تفاعلات تكوين كواشف جرينيارد طاردة للحرارة وقد تحتاج إلى تبريد خارجي لمنع فقدان كمية من الأثير

ميكانيكية التفاعل تتم على خطوتين

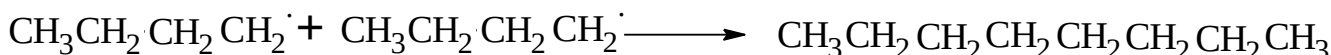
الخطوة الأولى: تفاعل هاليد الألكيل مع المغنيسيوم حيث يتم ارتباط الهاليد مع المغنيسيوم وتكوين جذر الألكيل الحر

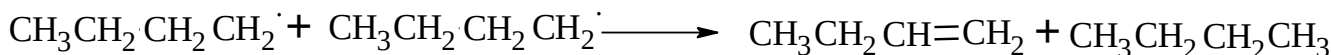


الخطوة الثانية : يتم فيها هجوم جذر الألكيل على جذر هاليد المغنيسيوم لينتج هاليد الألكيل .



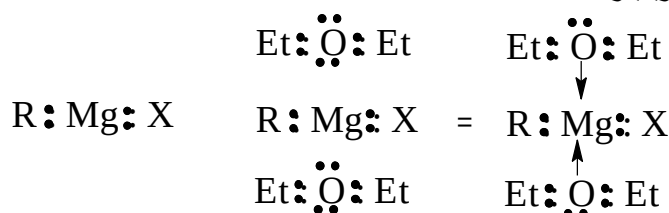
أما النواتج الجانبية المتوقعة في هذا التفاعل فهي تفاعل الجذور الحرة لتكوين ألكان و ألكين مثال :





إن كلوريدات الألكيل المستخدمة في تحضير كواشف جرينيارد عادة تكون بطيئة في تفاعلاتها وأما يوديدات الألكيل تكون غالية التكاليف نوعاً ما ، لذلك فإن البروميدات في الغالب تعتبر أفضل الهاليدات المستخدمة مخبرياً وأن حصة هذه التفاعلات تقارب 90 % .

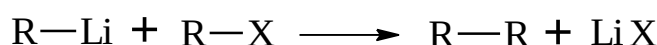
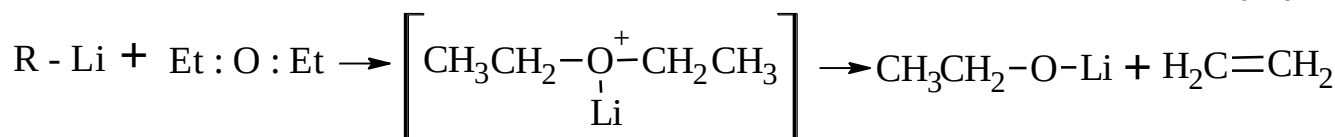
وإن اختيار المذيب المناسب في هذه التفاعلات له أهمية كبيرة في تذويب المغنيسيوم والمساهمة في استقرار المركب الناتج . حيث أن فلز المغنيسيوم يحتوي على إلكترونين في مستوى الطاقة الخارجي يمكن أن يفقدهما وتكوين كاتيون المغنيسيوم Mg^{2+} في مركبات جرينيارد ، لكن الروابط التي يكونها المغنيسيوم لها صفات تساهمية علماً بأن مستوى الطاقة الخارجي للمغنيسيوم لم يعد مكتملاً بعد مما يسبب عدم استقرار هذه المركبات ويجعلها تسلك كحمض لويس تحاول إشباع المستوى الخارجي بتكوين روابط تناسقية مع قواعد لويس المتمثلة بالإثير المستخدم كمذيب للتفاعل ومن هنا يظهر أن الإثير يساهم في استقرارية كواشف جرينيارد



* تحضر **مركبات الليثيوم** بنفس الطريقة من تفاعل هاليدات الألكيل أو هاليدات الأريل مع الليثيوم في الإثير الجاف أو البنزين وأن مردود هذه التفاعلات بصورة عامة مرتفع .



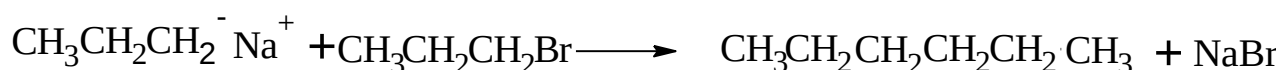
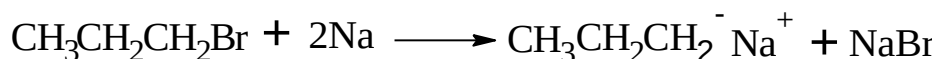
ويلاحظ أنه عندما يكون الفلز أحادي التكافؤ من مثل الليثيوم يتكون كمية مكافئة من هاليد الفلز . وإن استخدام الإثير كوسط لإجراء التفاعلات مع مركبات الليثيوم العضوية ينتج عنه بعض التفاعلات الجانبية غير المرغوب فيها من مثل تكوين الألكين أو ازدواج الناتج مع الهاليد العضوي ليعطي هيدروكربون .



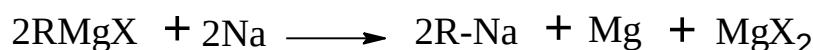
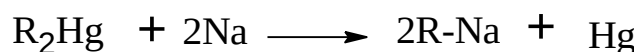
ويمكن تقليل هذه التفاعلات الجانبية بإجراء التفاعل في درجات حرارة منخفضة كالصفر المئوي أو أقل .

وكذلك استعمال كلوريدات أو بروميدات الألكيل بدلا من يوديدات الألكيل لأنها أقل فعالية اتجاه كواشف الليثيوم مما يقلل من تفاعلات الازدواج .

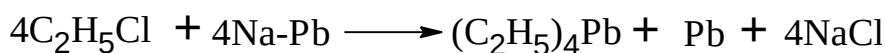
* أما **مركبات الصوديوم و البوتاسيوم** العضوية فلا يمكن تحضيرها بهذه الطريقة , لأنه عند تفاعل الهاليدات العضوية مع الصوديوم أو البوتاسيوم يتكون ألكيل الصوديوم أو البوتاسيوم كنواتج وسطي فعال جدا وحال تكونه فإنه يتفاعل مع جزيئة أخرى من هاليد الألكيل لينتج ألكان , ويعرف هذا بتفاعل وارتز :



هناك طرق أخرى يمكن فيها تحضير ألكيل الصوديوم . وهي تفاعل فلز الصوديوم مع ألكيل الزئبق أو مع كاشف جرينيارد

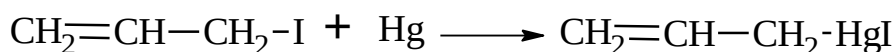


* **تحضير رباعي إيثيل الرصاص** يتم بتفاعل يوديد الأيثيل مع سبيكة الصوديوم – رصاص .

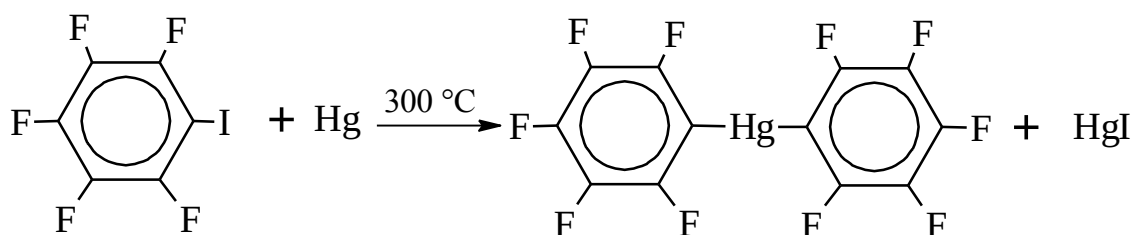


الرصاص الناتج في هذا التفاعل يمكن تحويله إلى سبيكة الصوديوم – الرصاص واستعماله مرة ثانية وقد استخدم هذا المركب كمادة مضافة الي الجازولين لرفع الرقم الأوكتاني للجازولين ، ولكن كثيراً من الدول حظرت استخدامه نظراً لتأثيره السام وتسببه في تلوث هواء المدن

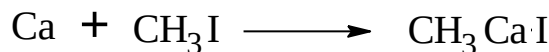
* **تحضير مركبات الزئبق العضوية** لا يتم بسهولة بسبب عدم فعالية هاليدات الألكيل وهاليدات الآرايل تجاه الزئبق ولكن يمكن إجراء التفاعل في يوديد الآليل غير المستقر لينتج يوديد آليل الزئبق بسرعة .



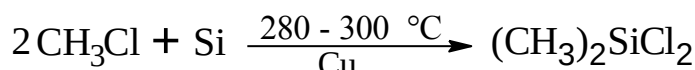
ويمكن للزئبق أن يتفاعل مع الهاليدات الأروماتية النشطة في درجات الحرارة المرتفعة من مثل تفاعل خماسي فلورو- يودو بنزين مع الزئبق في درجة الحرارة 300°C ليعطي (خماسي فلورو) الزئبق



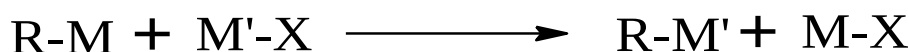
- تحضر مركبات الكالسيوم من تفاعل يوديدات الألكيل مع الكالسيوم ومن الضروري إجراء التفاعل في درجة الحرارة الصفر المئوية مع استخدامات مذيبات مانحة للإلكترونات لتقليل تفاعلات تضاعف الجزيئات (ارتباط كل جزيئين مع بعضهما) ومهاجمة المذيب من قبل الناتج .



* **تحضير مركبات السيليكون العضوية** يمكن من تفاعل فلز السيليكون مع كلوريدات الألكيل مباشرة بدرجة حرارة عالية وبوجود النحاس كعامل مساعد .



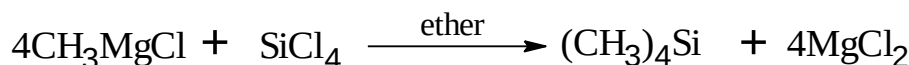
2- **من تفاعل المركب العضوي لفلز مع ملح الفلز الأعلى في جهد الاختزال :**



من مثل تفاعل كواشف جرينيارد (هاليد الكيل المغنيسيوم) مع كلوريد الكاديوم



وبنفس الطريقة يمكن استخدام كواشف جرينيارد لتحضير رباعي الكيل السيليكون وثنائي الكيل الزئبق .

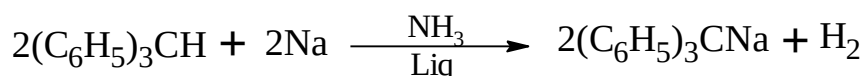
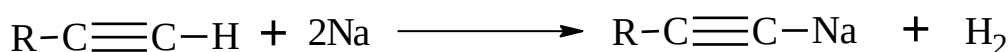


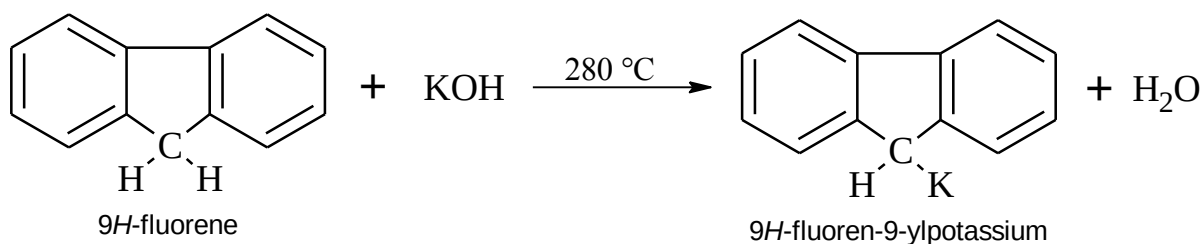
مع التذكير بأن جهود الاختزال القطبية القياسية E° لكل من Hg^{2+} , Cd^{2+} , Si^{4+} , Mg^{2+} هي 2.370 V , - 0.840 , - 0.402 , +0.854 على الترتيب .

3- **من تفاعل الهيدروكربون مع الفلزات ومشتقاتها**

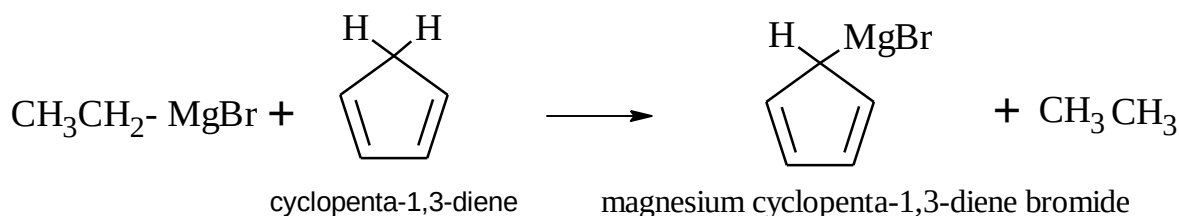
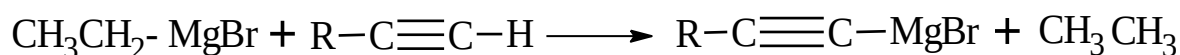
بعض المركبات الهيدروكربونية والتي تحتوي على هيدروجين حمضي (يمكن أن تفقده) من مثل الأسيتيلينات

وثلاثي فينيل ميثان الفلورين يمكن تحويلها إلى مشتقاتها الفلزية بتفاعلها مع الصوديوم أو البوتاسيوم . وقد يستخدم محلول الصوديوم في الأمونيا كوسط ملائم لتحضير مشتقات الصوديوم العضوية .





وبنفس الطريقة يمكن استخدام كواشف جرينيارد مع المركبات التي تحتوي على هيدروجين حمضي من مثل الأسيتيلينات وبنثادايين الحلقي .



الخواص العامة للمركبات العضوية المعدنية: (General properties of organometalli compounds)

إن الخواص الكيميائية والفيزيائية للمركبات العضوية المعدنية تتغير ضمن مجال واسع فهي تابعة لدرجة الخواص الأيونية للروابط كربون – فلز الموجودة .

وتترواح بين الرابطة الأيونية كلية كما في استيليد الصوديوم $\text{HC}\equiv\text{C}^-\text{Na}^+$

وبين الرابطة التساهمية كما في حالة رباعي إيثيل الرصاص $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$

وكما قلت السالبية الكهربائية للفلز ازدادت أيونية الرابطة كربون – فلز

والجدول التالي يوضح النسبة المئوية للخاصة الأيونية لبعض الروابط كربون – فلز

النسبة %	الرابطة	النسبة %	الرابطة
18	C-Zn	51	C-K
15	C-Cd	47	C-Na
12	C-Sn	43	C-Li
12	C-Pb	43	C-Ca
9	C-Hg	35	C-Mg
		22	C-Al

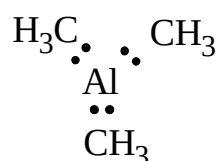
جدول النسبة المئوية للخاصة الأيونية للروابط كربون – فلز

تزداد فعالية المركبات العضوية المعدنية مع الخاصة الأيونية للرابطة كربون – فلز , ولذلك تصنف المركبات العضوية المعدنية للصوديوم والبوتاسيوم بين المركبات الأكثر فعالية فهي تشتعل بشكل تلقائي بالهواء وتتفاعل بعنف مع الماء وغاز ثاني أكسيد الكربون كما يمكن ان نتوقع ان محاليلهم الملحية تكون غير طيارة ولا تذوب بسهولة في المذيبات غير القطبية .

وعلى العكس من ذلك فإن المركبات التي تكون فيها الرابطة كربون – فلز ذات صفة تساهمية اكثر من مثل مركبات الزئبق العضوية $(CH_3)_2Hg$ تكون أقل فعالية وتكون ثابتة نسبيا في الهواء وتكون أكثر تطايرا وتذوب في المذيبات غير القطبية .

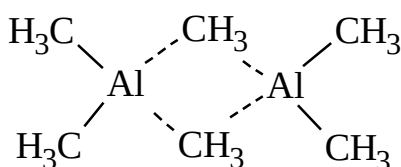
إن حقيقة وجود الخاصة التساهمية جزئيا لروابط الكربون – فلز تعني أن ذرة الفلز لا تملك مستوى طاقة مكتمل

بالكترونات التكافؤ فمثلا تحوي ذرة الألومنيوم في ثلاثي ميثيل الألومنيوم ستة إلكترونات في المستوى الأخير

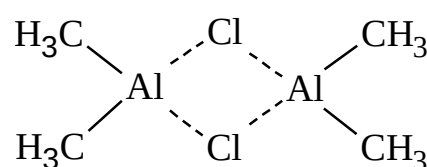


تميل بعض المركبات العضوية المعدنية من هذا النوع وليس جميعها الى تكوين جزيئات على شكل دايمير أو

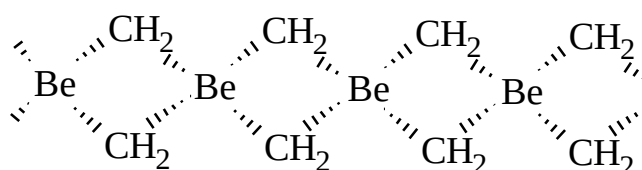
بوليمير يتم الارتباط بين ذرات الفلز بواسطة مجموعات الألكيل أو الهالوجين بحالة وجودها .



ثلاثي ميثيل الألومنيوم (دايمير)

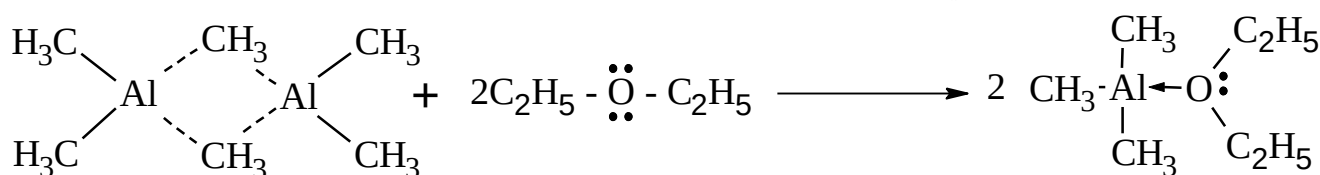


كلوريد ثنائي ميثيل الألومنيوم (دايمير)

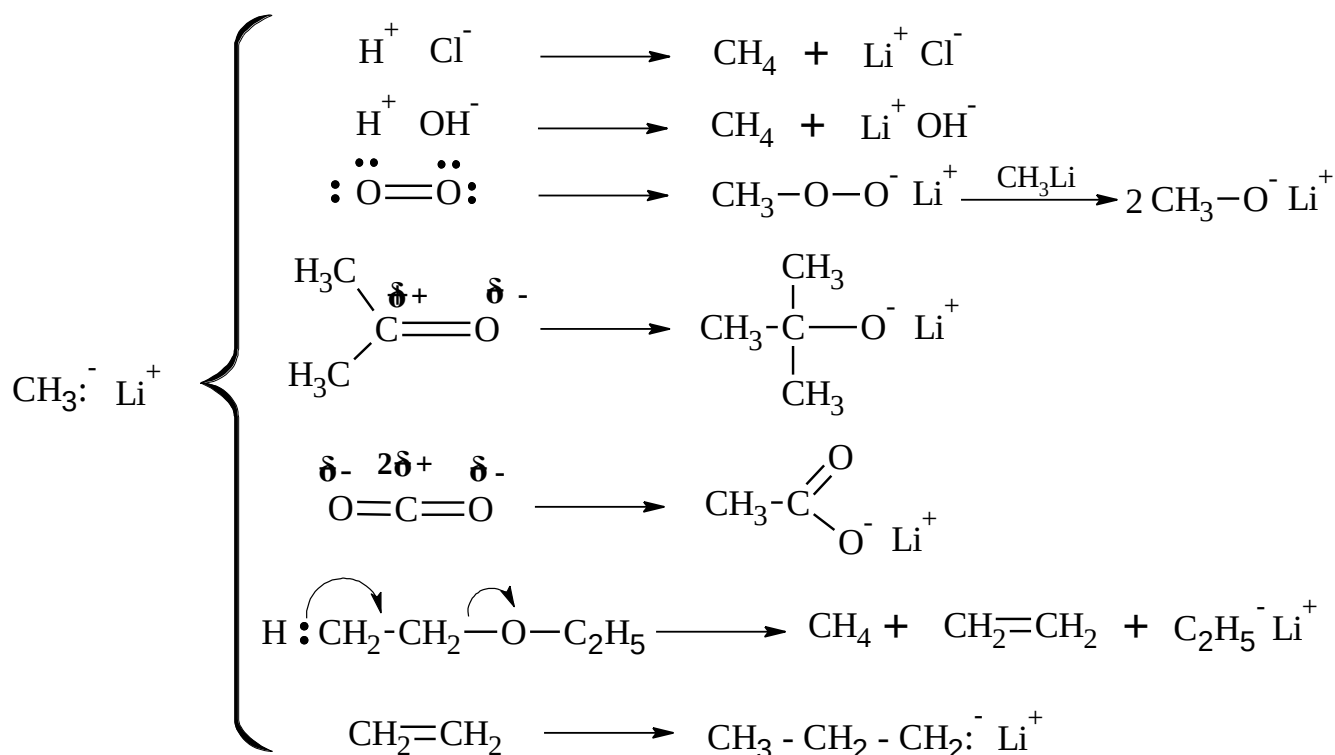


ثنائي ميثيل بيريليوم (بوليمير)

وإن هذه المواد ذات الافلاك الفارغة (لديها نقص في الألكترونات) من مثل البوران B_2H_6 يتفكك
الدايمير في حالة وجود مذيب يحتوي على أزواج من الألكترونات غير المشتركة في تكوين رابطة من
مثل الايثر وتشكل مركب تناسقي بين الفلز والمذيب



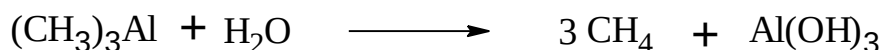
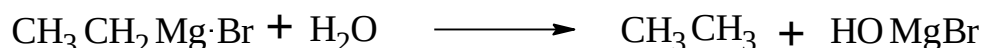
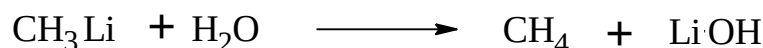
والتفاعلات التالية توضح تفاعلات ميثيل الليثيوم حيث يتميز كل تفاعل بهوم من الكاشف الكتروفيلي
على ذرة الكربون المشحونة بشحنة سالبة في الرابطة كربون - ليثيوم ، وضمن كل تفاعل عدا الاخير
منها يرتبط الليثيوم بالذرة الاعلى في السالبية الكهربائية من الكربون . وتكون جميع هذه التفاعلات سريعة
حتى الدرجة 80 ° مئوية باستثناء التفاعلين الاخيرين يمكن ان تكون عنيفة إذا تم مزج المواد المتفاعلة
بسرعة .



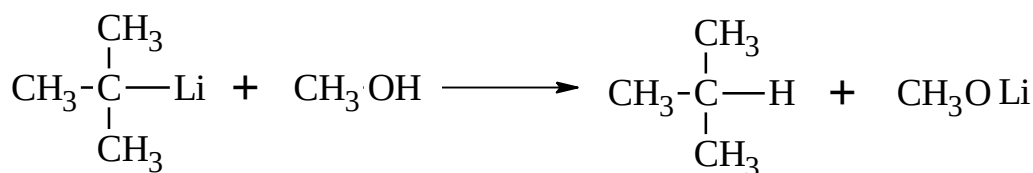
تفاعلات المركبات العضوية الفلزية : Reactions of Organometallic Compounds

1- التحلل المائي (التميؤ) (Hydrolysis)

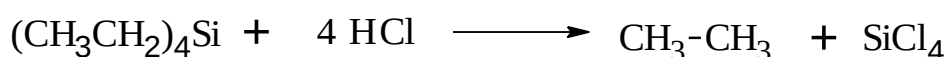
تتفاعل المركبات العضوية الفلزية مع الماء لتكون المركب الهيدروكربوني المقابل وهيدروكسيد الفلز .
 ويزداد نشاط تفاعل هذه المركبات مع الماء كلما قلت السالبية الكهربائية للفلز ، لذلك فإن مركبات
 الليثيوم والمغنيسيوم والألمينيوم الألكيلية تتفاعل بشدة مع الماء



وتتفاعل هذه المركبات مع الكحولات والأحماض الكربوكسيلية

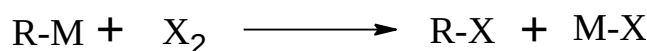


ويكون تحلل مركبات الخارصين والكاديوم العضوية ابطئ أما مركبات السيليكون والقصدير والزنك والرصاص العضوية فهي لا تتأثر بالماء ولكنها تتحلل في المحاليل الحمضية .

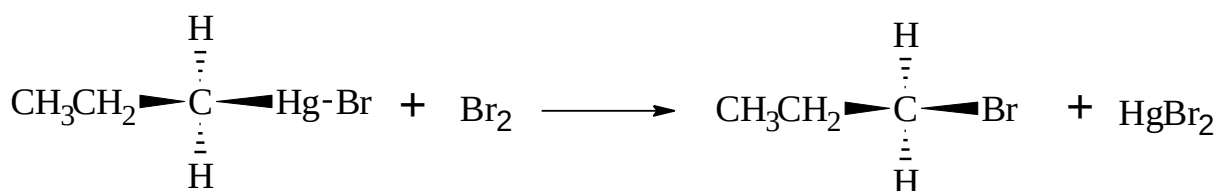


2- التفاعل مع الهالوجينات : Reaction with Halogens

معظم المركبات العضوية الفلزية تتفاعل بشدة مع الكلور أو البروم مكونة هاليدات الألكيل والملح .
 ولا تعتبر هذه التفاعلات ذات أهمية في التحضير العضوي لأن هاليدات الألكيل الناتجة عبارة عن مواد
 أولية استخدمت في تحضير هذه المركبات .



وفي هذه التفاعلات يتفاعل الهالوجين كمادة الكتروفيلية electrophilic ، وأن آلية التفاعل تبدو أنها
 تحدث بطريقتين أحدهما SE_1 (الاستبدال الألكتروفيلي الأحادي الجزيئة والذي يتم على مرحلتين)
 وتكون في المركبات العضوية الفلزية التي تكون فيها الرابطة (C-M) عالية التآين
 والطريقة الثانية SE_2 (الاستبدال الألكتروفيلي الثنائي الجزيئة والذي يتم على مرحلة واحدة)

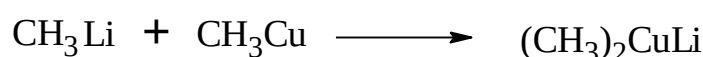


3- التفاعل مع الأكسجين : Reaction with Oxygen

تتفاعل معظم المركبات العضوية بسرعة مع الأكسجين ، وقسم منها نشط جدا ويشتعل في الهواء من مثل الكيل البورون ، ولذلك يجب الحذر بالتعامل مع هذه المركبات وأن تجري جميع تفاعلات المركبات العضوية الفلزية بوجود غاز خامل من مثل الأرجون أو بوجود النيتروجين .

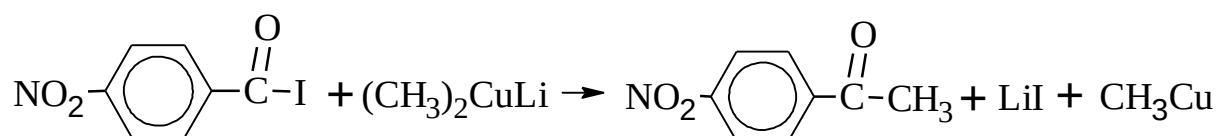
4- التفاعل مع بعض المركبات العضوية الفلزية : Reaction with some Organometallic Compounds

هناك العديد من التفاعلات التي فيما بين المركبات العضوية الفلزية ، وأهمها تفاعل ألكيل الليثيوم مع ألكيل النحاس لتكوين مركبات تسمى ليثيوم ثنائي الكيل النحاس من مثل :



إن لمركبات الليثيوم ثنائي – ألكيل النحاس تطبيقات متزايدة في التحضير العضوي وأهميتها تبرز من خلال مقارنتها بالكواشف الأخرى .

حيث أنها أكثر فعالية وأكثر انتقائية من كواشف جرينيارد ومركبات الليثيوم العضوية ، ولها قابلية على تكوين روابط كربون – كربون بسهولة فهي تتفاعل مع هاليدات الألكيل لتكون الكانات ومع هاليدات الأحماض الكربوكسيلية لتعطي الكيتونات . بينما كواشف جرينيارد ومركبات الليثيوم العضوية لا تتفاعل مع جميع الهاليدات العضوية وإن تفاعلها مع هاليدات الأحماض الكربوكسيلية يعطي كحول . وكذلك بالرغم من الفعالية العالية لمركبات الليثيوم ثنائي الكيل النحاس فهي لا تتفاعل مع المجموعات الوظيفية الجانبية من مثل (-NO₂ , -CN , -CO₂ , -COOR)



**تطبيقات واستعمالات المركبات العضوية الفلزية :

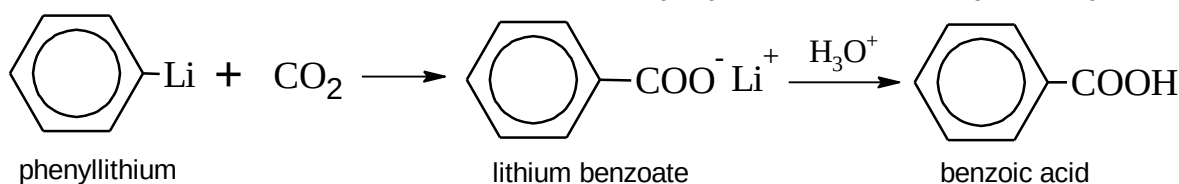
Organometallic compounds uses and applications

إن ارتباط الفلزات بالمركبات العضوية يؤثر بشكل كبير على فعاليتها وبصورة عامة يزداد نشاط المجموعات الوظيفية المتصلة بروابط سيجما (σ) تجاه التفاعلات النيوكلوфильية .

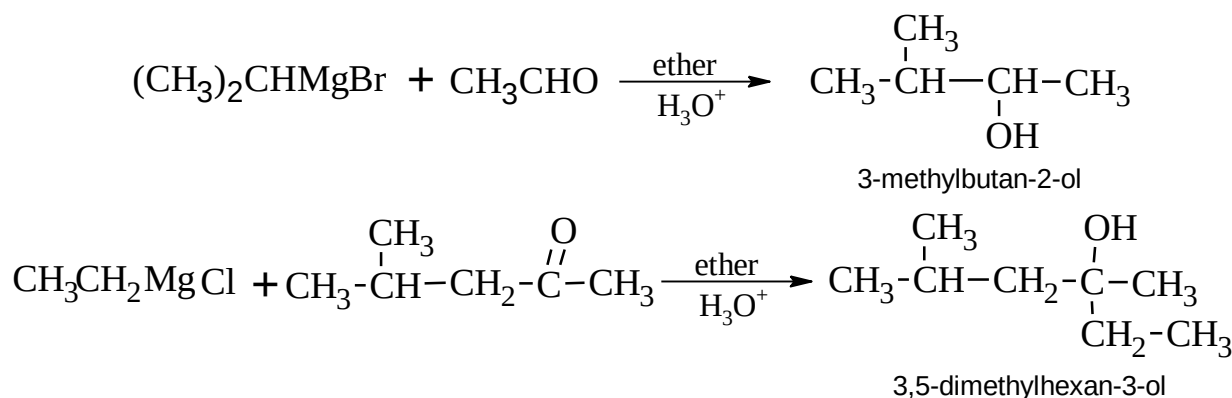
وتعتبر المركبات العضوية الفلزية مركبات مهمة في تحضير المركبات العضوية الأخرى ويمكن تصنيف استخدامات وتطبيقات المركبات العضوية الفلزية حسب نوع الفلز :

1- مركبات الليثيوم والمغنيسيوم العضوية :

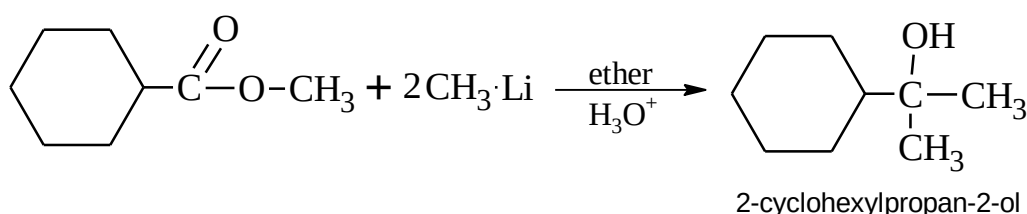
إن مشتقات الليثيوم العضوية كواشف مخبرية شائعة الاستعمال وذلك لسهولة تحضيرها وتوفرها بشكل تجاري بالإضافة إلى فعاليتها العالية حيث تعتبر مشتقات الليثيوم مصدرا للكربانيون Carbanion (RC^- ذرة الكربون تحتوي على زوج من الإلكترونات غير مشترك في تكوين رابطة) وهذه المركبات أكثر فعالية من كواشف جرينيارد ونواتجها الثانوية أقل .



تتفاعل كواشف جرينيارد ومركبات الليثيوم العضوية بسرعة مع مركبات الكربونيل لتنتج الكحولات . حيث تفاعلها مع الألدهيد ينتج كحولا ثانويا ومع الكيتون يعطي كحولا ثالثيا أما الكحولات الأولية فيمكن الحصول عليها من بالتفاعل مع الفورمالدهيد .

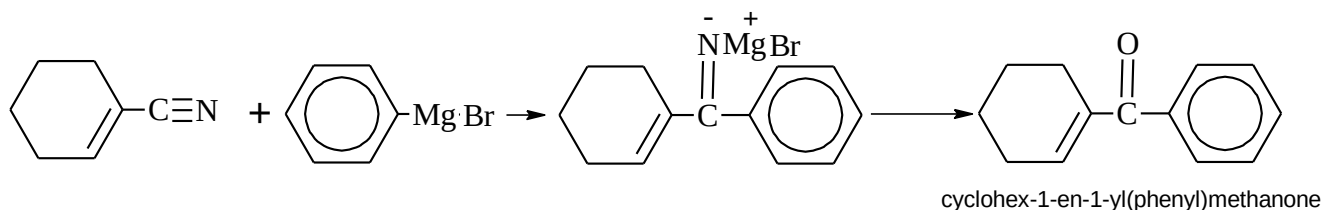


وتتفاعل كواشف جرينيارد ومركبات الليثيوم العضوية مع الأسترات لتكون الكحولات الثالثية ولا يمكن فصل الناتج الوسيط الكيتون وذلك لشدة فعاليته مع الكواشف ولذلك تعتبر من الطرق المهمة في تحضير الكحولات الثالثية .



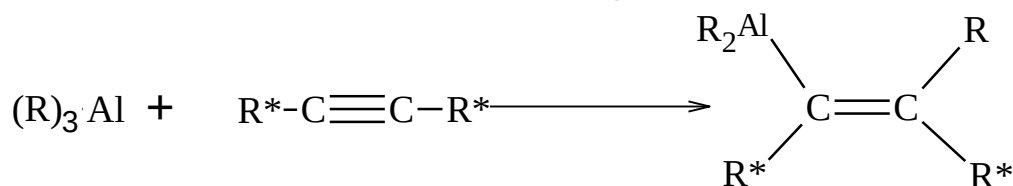
ويمكن لكواشف جرينيارد ومركبات الليثيوم العضوية أن تتفاعل مع مركبات النتريل لتعطي ملح الأمين المقابل والذي لا يتفاعل بسهولة مع هذه الكواشف مرة أخرى بسبب كون الناتج النهائي يتطلب وجود

شحنتين سالبتين على ذرة النيتروجين ، ولكن عند إضافة الحمض سوف يتحول ملح الأمين إلى الأمين أولاً ثم إلى الكيتون المقابل



2- مركبات الألومينيوم العضوية : Organo Aluminium Compounds

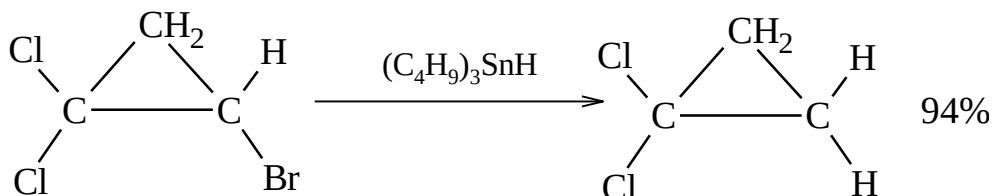
إن سرعة تفاعل مركبات الألومينيوم العضوية في الماء والرطوبة يسبب انبعاث حرارة عالية تكفي لاشتعال المركبات العضوية وتسبب الحرائق وهذه من الاسباب التي قللت من اهمية هذه المركبات واستخدامها ككواشف عضوية فلزية ، ومن أهم استخداماتها تحضير فينيل الالومينيوم وذلك بتفاعل الكيل الألومينيوم مع الألكاين الثنائي الشق العضوي وتضاف إليها لتعطي مركب مقرون (سيس SIS) .
أما في حالة الالكاين احادي الشق العضوي فإن تفاعلها مع ثالث الكيل الألومينيوم ينتج عنه اضافة تعطي مركب مقرون (سيس SIS) وناتج آخر هو الفلزنة بسبب وجود هيدروجين بدول .



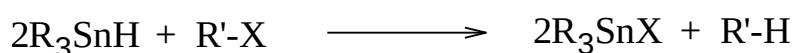
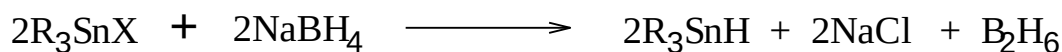
ويعتبر فينيل الألومينيوم مصدرا مهما لأيون الفينيل السالب الذي يسلك سلوكا مشابها لمركبات الليثيوم وكواشف جرينيارد .

3- مركبات القصدير العضوية : Organo Stannous Compounds

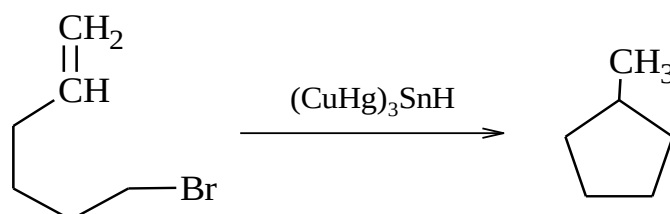
أن أكثر مركبات القصدير العضوية استخداما هو هيدريدات القصدير العضوية وتستخدم في الاختزال النوعي للهاليدات العضوية لتنتج مردودا عاليا من الألكانات المقابلة .
وهي طريقة عامة لاختزال هاليدات الألكيل والأرايل تجري من خلال آلية الجذور الحرة .
إن سرعة اختزال الهاليدات يعتمد اساسا على نوع الهالوجين وقد وجد أن اليود اسهل اختزال من البروم والكلور والفلور $I > Br > Cl > F$



ومن مساويء تلك الطريقة الكلفة العالية لهيدريدات القصدير العضوية اضافة لبعض الصعوبات في عملية فصل الناتج وتنقيته . وقد طور استخدام هذه الكواشف باستخدام كمية قليلة منها مع هيدريد بورون الصوديوم وفي هذه الحالة فإن هيدريد القصدير العضوي يتكون باستمرار من خلال تفاعل هاليد القصدير العضوي (الناتج الثانوي) مع هيدريد بورون الصوديوم :



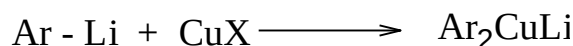
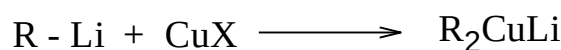
إن استخدام هيدريد القصدير العضوي في اختزال الهاليدات العضوية قد يجري باتجاه آخر نتيجة تكوين جذور حرة وسطية تتفاعل مع أحد المجموعات الوظيفية الموجودة في المركب العضوية بطريقة أسرع من استخلاص أيون الهيدريد .



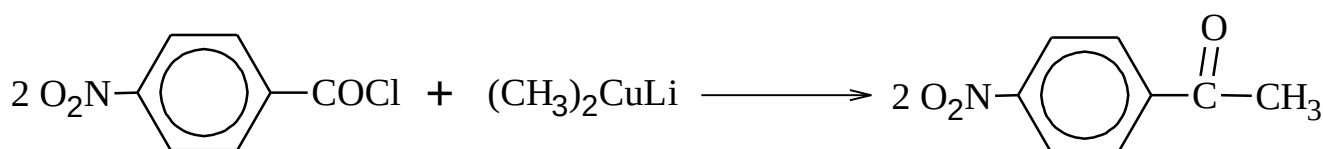
4- مركبات النحاس العضوية : Organo Copper Compounds

النحاس احد فلزات العناصر الانتقالية فمشتقاته العضوية تحتوي بصورة عامة على روابط سيجما نحاس - كربون وبذلك فإنها تشابه في صفاته فلزات المجموعات الرئيسية ، إن أهم مشتقات النحاس العضوية واكثرها شيوعا مركبات ثنائي الكيل نحاس الليثيوم . وقد حلت محل مركبات الليثيوم وكواشف جرينيارد في تفاعلات عديدة ويمكن تحضير هذه المركبات من تفاعل

مركبات الليثيوم مع هاليد النحاسوز (هاليد النحاس I)



تتفاعل مركبات ثنائي الكيل نحاس الليثيوم مع كلوريدات الاحماض الكربوكسيلية لتنتج الكيتونات .



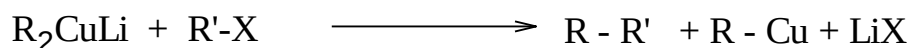
إن كواشف جرينيارد ومركبات الليثيوم تتفاعل أيضا مع كلوريدات الأحماض الكربوكسيلية وبسهولة ولكن الناتج عادة هو كحول ثالثي يتكون من تفاعل الكيتون في الخطوة الأولى مع جزيئة أخرى من كاشف جرينيارد .

أما مشتقات النحاس العضوية بصورة عامة أقل فعالية من كواشف جرينيارد تجاه مجموعات الكربونيل ولذلك تتوقف عند تكوين الكيتون وتعتبر طريقة جيدة لتحضير الكيتونات , ويضاف الى ذلك فإن مركبات النحاس

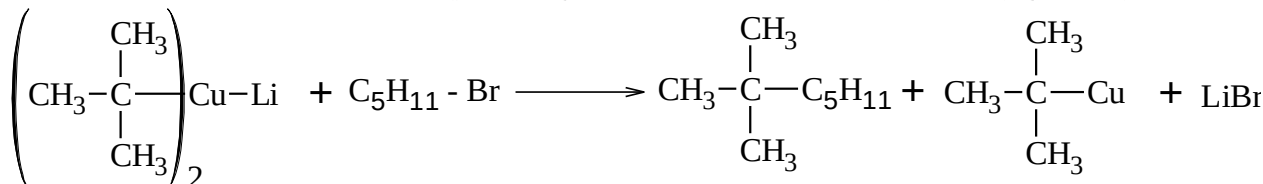
العضوية لا تتفاعل مع العديد من المجموعات العضوية التي تتفاعل مع كواشف جرينيارد ومركبات

الليثيوم ومنها $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$, —CN , —COOR , —NO_2 .

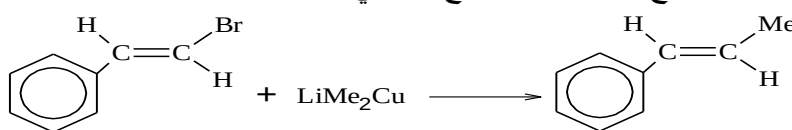
وتستخدم كواشف النحاس العضوية في تفاعلات الألكلة وذلك بتفاعل ثنائي ألكيل نحاس الليثيوم مع هاليدات الألكيل .



ولكي تكون الطريقة ناجحة يجب ان تكون مجموعة الألكيل في هاليد الألكيل أولية بغض النظر عن كون المجموعة المتصلة بالنحاس أولية أو ثانوية أو ثالثة ويمكن الحصول على مردود عالي من نواتج التضاعف (الازدواج) باستخدام يوديدات الألكيل والأريل مع زيادة في مشتقات النحاس العضوية .



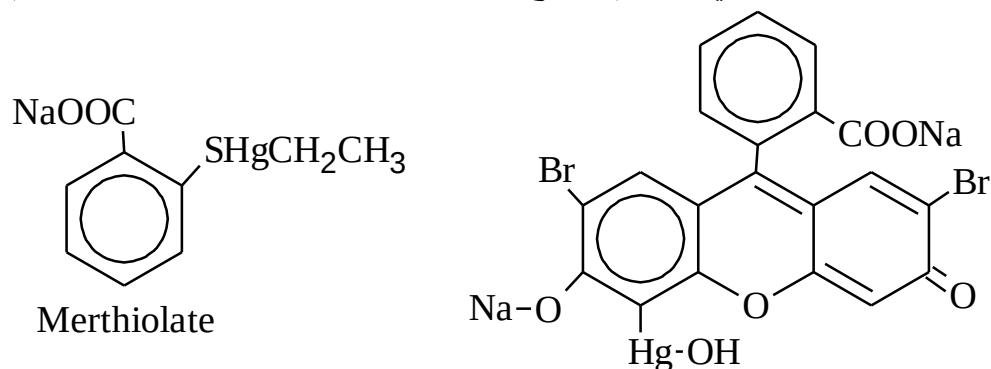
إن كواشف النحاس العضوية لها القابلية على استبدال الهاليدات غير الفعالة نسبيا في هاليدات الفينيل والآريل بمجموعات الألكيل مع الاحتفاظ بالتوزيع الفراغي :



6- بعض التطبيقات المهمة الأخرى للمركبات العضوية الفلزية :

من التطبيقات المهمة لاستخدامات مركبات العضوية الفلزية استعمال مركبات رباعي ايثيل الرصاص لرفع رقم الأوكتان في الجازولين , وكذلك استعمال مركبات الزئبق بصورة واسعة للجراثيم والفطريات وهي مركبات سامة جدا وبالأخص للنباتات .

ومن أشهر هذه المركبات تلك التي تستخدم كعلاج أو دواء من مثل الميرثايوليت والميركوروبروم



Mercurochrome

وفي الختام إن مركبات المركبات العضوية الفلزية تعتبر مجالا معقدا وكبيرا , حيث جميع العناصر المعروفة يوجد لها مشتق عضوي واحد على الأقل وكل مركب له صفاته الكيميائية والفيزيائية الخاصة به , وفي الحقيقة أن البحوث الجارية في هذا المجال يمكن اعتبارها كبدائية فقط .

الأثيرات Ethers

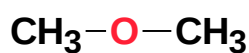
والثيولات Thiols

تأخذ الإثيرات الصيغة العامة $R-O-R'$ حيث تعبر R و R' عن مجموعتي ألكيل أو مجموعتي أريل Ar أو مجموعته ألكيل ومجموعه أريل. وتنقسم الإثيرات إلى قسمين :

- 1- إثيرات متماثلة (Symmetrical ether) عندما تكون المجموعة R مماثلة للمجموعة R' .
- 2- إثيرات غير متماثلة (Unsymmetrical ether) عندما تكون المجموعتان مختلفتان.

تسمية الإثيرات

تسمى الإثيرات وفقاً للطريقة الشائعة بذكر أسماء المجموعتين المرتبطتين بالأكسجين حسب ترتيبهما الأبجدي ثم تضاف كلمة إثير (Ether) ، وإذا كان الإثير متماثلاً أي أن المجموعتين متشابهتان فإنه يكتفي بذكر اسم مجموعته واحده فقط مسبقة بكلمة ثنائي di .



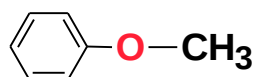
dimethyl ether



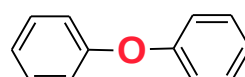
diethyl ether



ethyl methyl ether



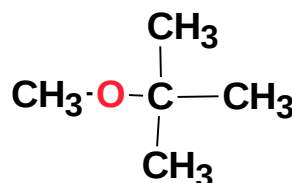
methoxybenzene
Methyl phenyl ether
(Anisole)



diphenyl ether



Ethyl n-propyl ether



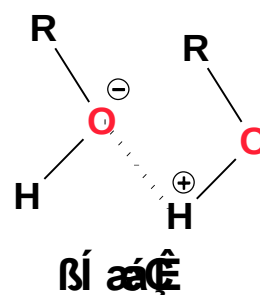
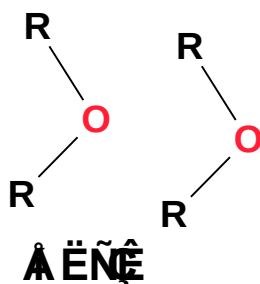
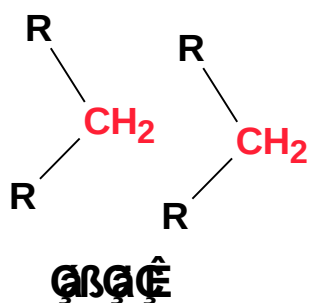
tert-butyl methyl ether

الخواص الفيزيائية للإثيرات :

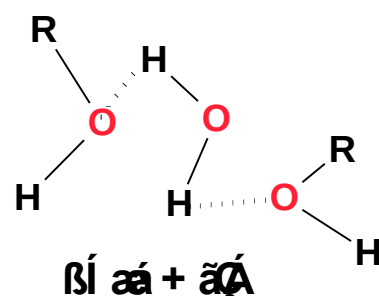
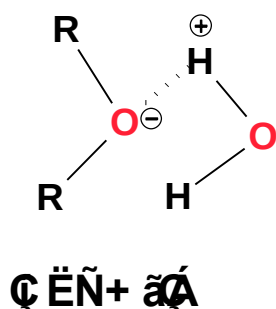
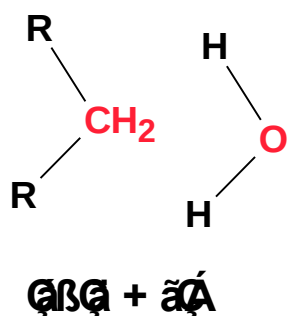
درجات غليان الإثيرات منخفضة جداً نظراً لعدم وجود الرابطة الهيدروجينية بين جزيئاتها مقارنة بالكحولات التي

توجد بين جزيئاتها روابط هيدروجينية تعمل على تماسك هذه الجزيئات وترفع من درجه غليانها كما في شكل

رقم (1) . والإثيرات مركبات ذات قطبيه ضعيفة وهي تذوب في المذيبات القطبية كالماء (خاصة الإثيرات الدنيا) وذلك نتيجة لتكوين روابط هيدروجينية بين ذرات الأكسجين في الأثير وبين ذرات الهيدروجين في جزيئات الماء كما في الشكل (2) . وتقل عادة درجة الذوبانية في الماء تدريجياً بازدياد عدد ذرات الكربون في الجزيء .



Ô **Rá** (**1**) **i** **Eí** ä **aä** **PõEÉi** ä **ãBQÊ** æ **aÄÑÊ** æ **ai** æ **E í i** Ë **GÑEÖGä** **Iñe** i **ái** **E**



Ô R á (2) í È ï ä æ þ Œ É Ğ Ġ Ģ Ĥ æ Ċ Ė Ñ Ê æ Ĩ Í æ Ħ İ ĩ Ę Ğ Ě Ġ É Ý Ĩ Ğ Á

التركيب	الاسم	الكتلة الجزيئية	درجة الغليان	الذوبانية
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Ethanol	46	78	يذوب
CH_3OCH_3	Methylether	46	24-	يذوب جزئياً
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	Propane	44	24-	لا يذوب

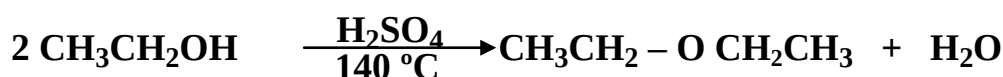
وبمقارنه كل من الإيثرات والكحولات بالالكانات نجد أن درجة غليان الأخيرة منخفضة جداً كما أنها لا تذوب في الماء .
والجدول التالي يبين مدى الاختلاف بين هذه المركبات المتقاربة في كتلتها الجزيئية والمختلفة في تركيبها الكيميائي .

تحضير الايثرات

يمكن تحضير الإيثرات بعدة طرق منها ما يلي :

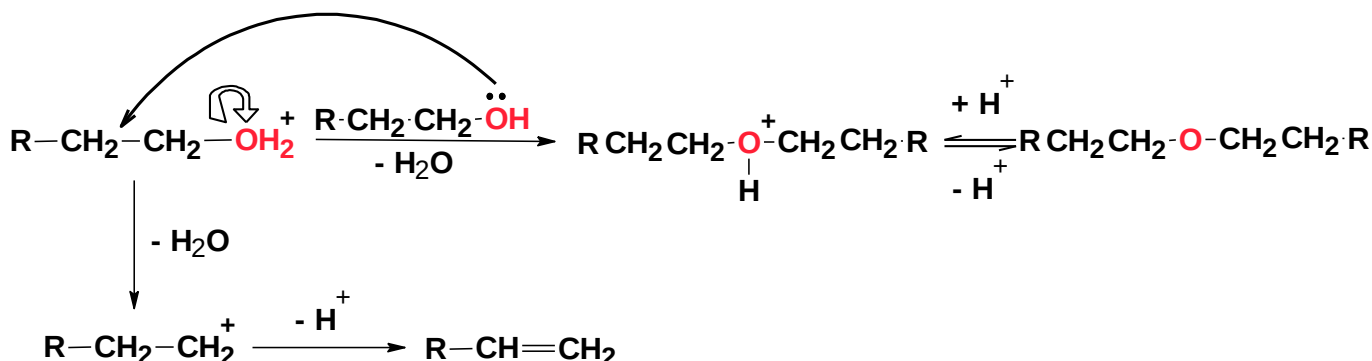
1. نزع الماء من الكحولات :

في هذه الطريقة يتم تحضير الإيثر بتفاعل جزيئين من جزيئات الكحول مع بعضها بوجود حمض الكبريتيك عند درجة حرارة عالية وينفصل جزيء الماء نتيجة لذلك .



ملاحظة : المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشراعية

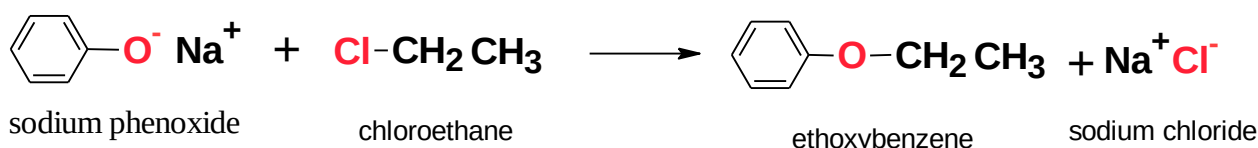
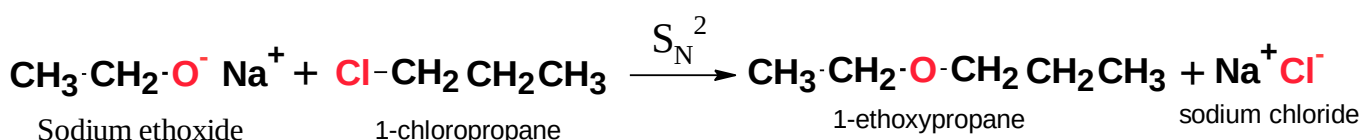
وبمقارنه هذا التفاعل بالتفاعل الذي يتم من خلاله تكوين الألكينات تحت ظروف مشابهة نجد أنه يجب استخدام تركيز أقل من حمض الكبريتيك ، وذلك منعاً لتحول جميع جزيئات الكحول إلى أيونات اكسونيوم -OH_2^+ ، إذا أن وجود الكحول الحر يعمل عمل كاشف نيكولوفيلي في تفاعل تكوين الإيثر .



وتستخدم طريقة التحضير هذه في الإيثرات المتماثلة والتي لها كتل جزيئية منخفضة . وتجدر الإشارة إلى أن الكحولات الثانوية والكحولات الثالثية تحت الظروف نفسها تعطي مركبات غير مشبعة كنواتج رئيسيه .

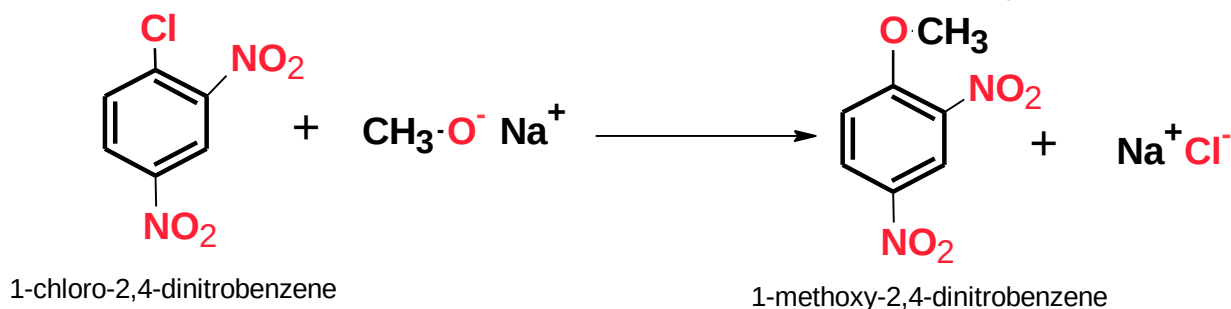
2 - طريقة ويليامسون لتحضير الإيثر : Williamson synthesis of ethers

يتم في هذه الطريقة تحضير الإيثرات المتماثلة وغير المتماثلة وذلك بإضافة الكوكسيد أو فينوكسيد الصوديوم إلى هاليدات الألكيل كما يتضح في الأمثلة التالية :



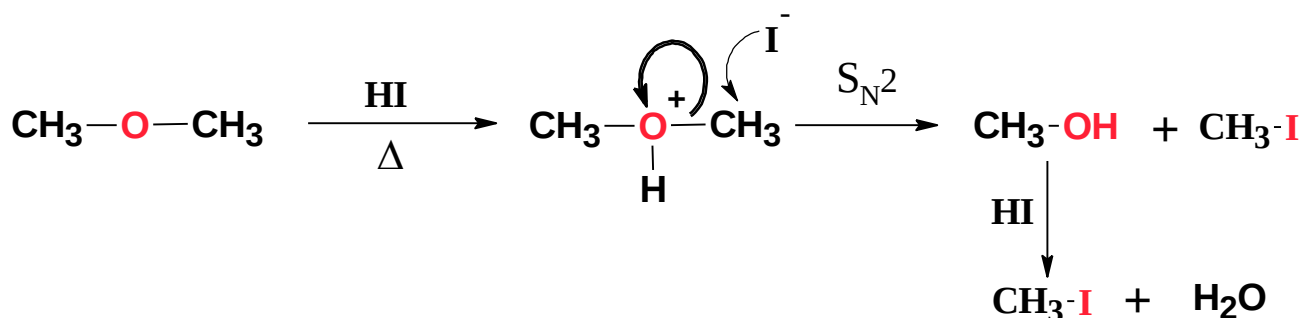
يشترك أيون الألكوكسيد السابق (الملح الصوديوم للكحول) من كحول أولي أو ثانوي أو ثالثي ، ويشترط في هاليد الألكيل أن يكون هاليداً أولياً لأن كلاً من هاليد الألكيل الثانوي وهاليد الألكيل الثالثي سيكون قابلاً لتفاعلات الحذف E_2 بدلاً من تفاعلات الاستبدال النيكولوفيلي $\text{S}_\text{N}2$ ، هذا وتعتبر هاليدات الأريل (الهاليدات الأروماتية) خاملة تجاه تفاعلات الاستبدال النيكولوفيلي ، فهى لا تتفاعل مع الكوكسيدات أو فينوكسيدات الصوديوم ، إلا أنه يمكن تنشيط هذا النوع من التفاعل بوضع مجموعات فعالة على الحلقة

مثل مجموعة النيترو ، والتي نعمل على زيادة من فعالية ذرة الهالوجين في المركب الأروماتي تجاه الاستبدال كما يتضح من المعادلة التالية :



تفاعلات الإيثرات

الإيثرات لها نشاط كيميائي ضعيف إذ أنها لا تتفاعل مع القواعد أو العوامل المختزلة أو العوامل المؤكسدة وكذلك لا تتفاعل مع المعادن النشطة ، و إنما تتفاعل مع الأحماض القوية مثل حمض الهيدروبروميك HI وحمض الهيدروبروميك HBr وحمض الهيدروكلوريك HCl عند درجات حرارة عالية معطيه كحول وهاليد الكيل . هذا وفي حاله وجود حمض زائد فإن الكحول الناتج من جراء التفاعل السابق يتحول إلى هاليد الألكيل المقابل .

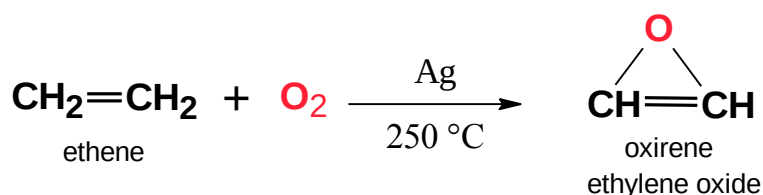


الإيثرات الحلقية Cyclic ethers

تتكون الإيثرات الحلقية إما من حلقات صغيرة الحجم تسمى الإيبوكسيدات أو من حلقات أكبر حجماً . والإيبوكسيدات عبارة عن مركبات حلقية ثلاثية لها صفات مميزة (عن الإيثرات الحلقية الأكبر حجماً) ، وتسمى حسب نظام IUPAC بالأوكسيريانات (Oxiranes) ، وأهم الإيبوكسيدات من الناحية الصناعية في الوقت الحاضر هو أكسيد الإيثيلين

(Ethylene oxide) الذي يحضر صناعية بمعامله الإيثيلين بأكسجين الهواء الجوي في وجود عامل

مساعد .



الثيولات

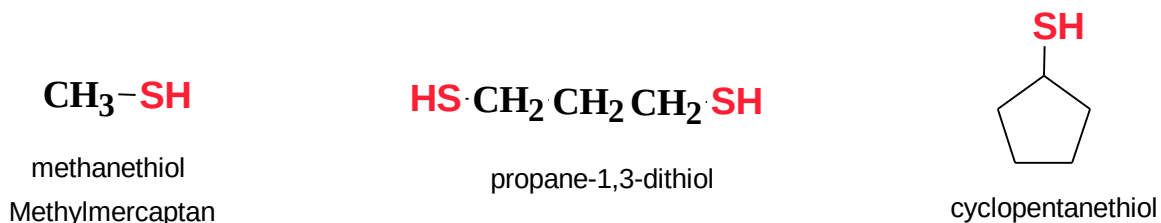
الثيول في الكيمياء عبارة عن مجموعة وظيفية تتألف من ارتباط الكبريت مع الهيدروجين SH- وتدعى المركبات التي تحوي هذه المجموعة الوظيفية ثيولات ، ولهذه المركبات تسمية قديمة لا تزال مستعملة وهي مركبتانات مفردتها مركبتان.

تسميه الثيولات

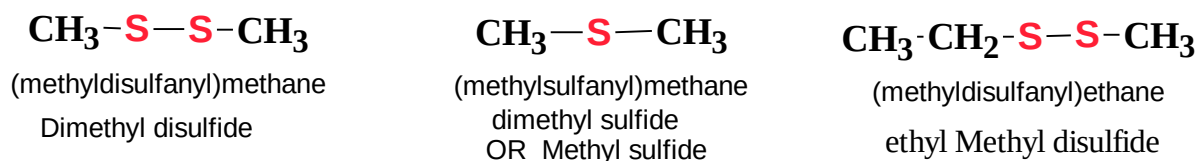
بمقارنه تركيب الثيولات بالايثرات أو الكحولات أو الفينولات نجد أن هناك نوعا من التشابه بينها وذلك باستبدال ذرة الأكسجين بذرة كبريت كما يلي :



هذا وتتم تسميه المركبات المشابهة للكحولات والفينولات كما يلي



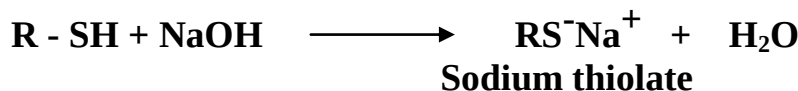
أما تسميه المركبات المشابهة للإيثرات أي R-S-R أو R-S-S-R فتتم بطريقة مشابهة لتسميه الإيثرات كما يلي :



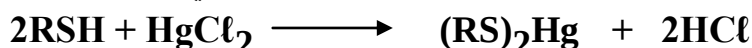
تفاعلات الثيولات

1- تكوين الأملاح :

تتصف مجموعته SH- بصفه حمضية ضعيفة ، إلا أنها أقوى حموضة من OH- في الكحولات ، لذا فهي تتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم كما يلي :



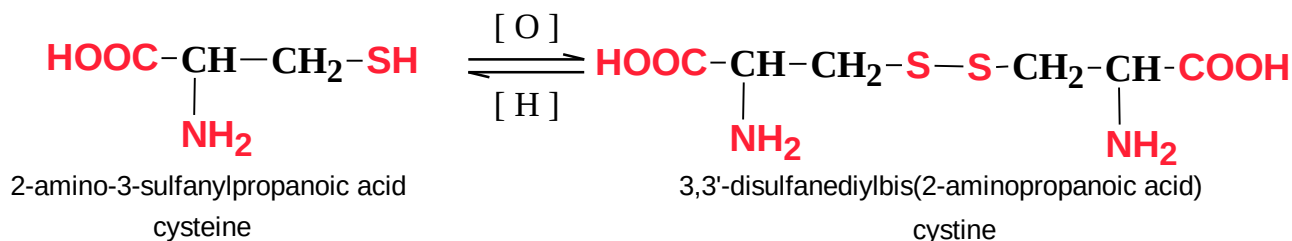
تتفاعل الثيولات أيضا مع أيونات المعادن الثقيلة مثل أيونات الزئبق كما يلي:



ونظراً لكون مجموعته SH- تدخل في تركيب الأنزيمات والبروتينات في جسم الإنسان ، فإن التفاعل السابق قد يحدث داخل خلايا الجسم فيتسبب في ترسيب البروتينات أو تعطل الإنزيمات .

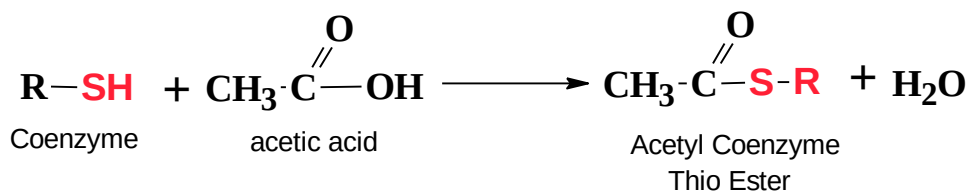
2- تفاعلات الأكسدة والاختزال :

تعتبر أكسدة الثيولات وكذلك اختزالها مهمة من الناحية الحيوية إذ يمكن تحويل الحمض الأميني سيستين إلى سيستائين عند الأكسدة وتحويل السيستائين إلى سيستين عند الاختزال كما يلي :



3- تفاعلات الأسترة :

عند معاملة الثيولات بالحمض فإنه يتكون الأستر المقابل Thio esters كما يحدث في تكوين الأنزيمات المساعدة والتي تعمل على هضم الكربوهيدرات والدهنيات والبروتينات والتربينات وفقاً لما يلي :



مساعدة إنزيم

العناصر

العناصر هي مجموعة جزئية من المواد في الطبيعة ، تتكون من ذرات من مادة واحدة وتوجد إما بشكل طبيعي في الأرض أو يقوم الإنسان بتكوينها ، وجد منها حتى عام 2004م 116 عنصر ، 91 منهم موجود في الطبيعة بشكل طبيعي ويقوم العلماء بتصنيفها على أسس كتلتها الذرية وصفاتها الكيميائية ، من أشهر التصنيفات وأوسعها انتشارا الجدول الدوري لمندليف ، تقابلها المركبات الكيميائية التي تتكون من مجموعات من الذرات من العناصر المختلفة مترابطة معا لتكوين شكل جديد من المادة بخصائص جديدة ، وأي مادة موجودة هي إما عنصر من هذه العناصر أو مركب مكون من هذه العناصر ، وذلك باستثناء الجسيمات دون ذرية.

دورية الخواص في جدول التصنيف الدوري للعناصر

يظهر العديد من الخواص الفيزيائية والكيميائية للعناصر تغيرات دورية بدلالة العدد الذري. ويقصد بالدورية هنا أن صفات مميزة تتكرر على فواصل معينة عندما ترسم كتابع للعدد الذري للعنصر. تظهر هذه الدورية بشكل واضح في درجات الانصهار ودرجات الغليان والناقلية الكهربائية والكثافة وحرارات الانصهار . . . إلخ. وهناك بعض الخواص الدورية التي تساعد معرفتها على فهم السلوك الكيميائي للعناصر وتوضح فوائد الترتيب الدوري. نذكر منها ما يلي:

(1) نصف القطر الذري ونصف القطر الأيوني:

أدت مفاهيم الميكانيكا الموجي إلى الاستعاضة عن فكرة نصف قطر الذرة بمفهوم كثافة احتمال وجود الإلكترون في السحابة الإلكترونية. وبالتالي فقد أصبح تعريف نصف قطر الذرة المنعزلة غير واضح. لذلك لا تقاس أنصاف الأقطار للذرات وهي منعزلة بل على أنها جزء من جزء. إذن يصبح من الصعب وضع مجموعة واحدة من القيم تدعى أنصاف الأقطار الذرية المطلقة فمن الضروري أن تحدد الظروف التي توجد فيها الذرة.

يعرف نصف قطر ذرة ما بأنه نصف المسافة بين ذرتين متماثلتين في رابطة كيميائية. فتستنتج مثلا أنصاف أقطار الذرات التالية H و F و Cl و Br و I من أطوال الروابط في الجزيئات H₂ و F₂ و Cl₂ و Br₂ و I₂ على التوالي :

الجزئ	طول الرابطة (Å)	نصف القطر الذري (Å)
H ₂	0.74	0.37
F ₂	1.42	0.71
Cl ₂	2.0	1.0
Br ₂	2.30	1.15
I ₂	2.66	1.33

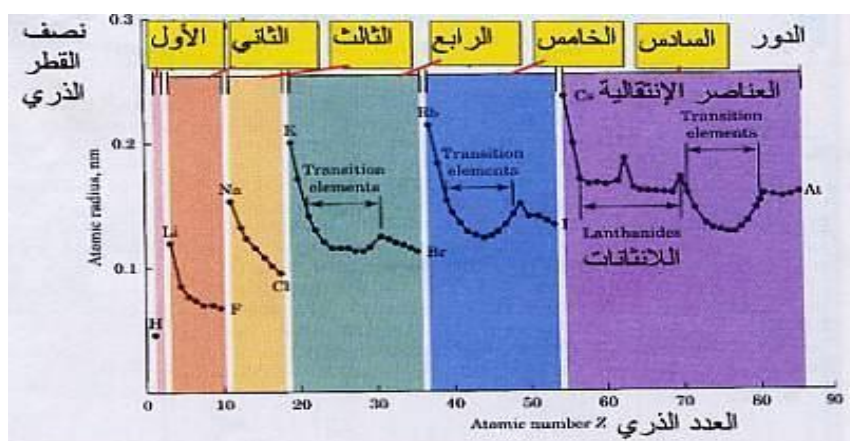
ملاحظة : المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية

أما العناصر التي تشكل جزيئات متعددة الروابط مثل الأكسجين ($O=O$) والآزوت (النيتروجين) ($N=N$) فيمكن استنتاج أنصاف أقطارها من أطوال الروابط في مركبات محتوية على ذرات أنصاف أقطارها معروفة.

وتجدر الملاحظة إلى أن قيمة نصف قطر ذرة عنصر ما تتغير نسبيا حسب طبيعة المركب المحتوي على هذا العنصر. ويمكن استنتاج أنصاف أقطار ذرات العناصر ثنائية أو ثلاثية الروابط من مركباتها.

يبين الشكل (1) النتائج التجريبية لقياس أنصاف أقطار الذرات (غولدشميدت وبولينغ)، حيث يظهر بوضوح دورية تغير نصف القطر الذري بدلالة العدد الذري.

الشكل (1) : تغير نصف القطر الذري في جدول التصنيف الدوري للعناصر



ففي الدورة الواحد تتناقص أنصاف أقطار الذرات بازدياد أعدادها الذرية، أي لدى المرور من يسار الجدول إلى يمينه. وبذلك يكون لذرات معادن القلي أكبر هذه القيم، بينما تأخذ ذرات الهالوجينات أصغرها، كما هو موضح في الجدول.

الجدول : نصف القطر الذري لعناصر الدورة الثانية

الذرة	الرمز	شحنة النواة	التوزيع الإلكتروني	نصف القطر (nm)
الليثيوم	Li	+3	(He)2s ¹	0.123
البريليوم	Be	+4	(He)2s ²	0.089
البورون	B	+5	(He)2s ² 2p ¹	0.080
الكربون	C	+6	(He)2s ² 2p ²	0.077
النيتروجين	N	+7	(He)2s ² 2p ³	0.074

0.074	(He)2s ² 2p ⁴	+8	O	الأكسجين
0.072	(He)2s ² 2p ⁵	+9	F	الفلور

أما في المجموعة الواحدة، فإن أنصاف أقطار الذرات تتزايد بازدياد العدد الذري، أي لدى المرور من أعلى المجموعة إلى أسفلها، كما هو موضح في الجدول.

الجدول : نصف القطر الذري للمعادن القلوية (المجموعة 1)

الذرة	الرمز	شحنة النواة	التوزيع الإلكتروني	نصف القطر (nm)
الليثيوم	Li	+3	(He)2s ¹	0.123
الصوديوم	Na	+11	(Ne)3s ¹	0.157
البوتاسيوم	K	+19	(Ar)4s ¹	0.203
الروبيديوم	Rb	+37	(Kr)5s ¹	0.216
السيزيوم	Cs	+55	(Xe)6s ¹	0.236

يمكن تفسير تقلص نصف القطر الذري في الدورة الواحد بازدياد شحنة النواة كما يمكن تفسير تزايد في المجموعة الواحدة بوجود طبقة إلكترونية جديدة أبعد عن تأثير النواة. و تأخذ أنصاف أقطار ذرات العناصر الانتقالية قيما قريبة من بعضها وتزداد أحيانا بازدياد العدد الذري كما يلاحظ جيدا في الدوريتين الخامس والسادس، كما هو موضح في الجدول.

الجدول : نصف القطر الذري لعناصر (المجموعة 4)

الذرة	الرمز	شحنة النواة	التوزيع الإلكتروني	نصف القطر (nm)
التيتانيوم	Ti	+22	(Ar)3d ² 4s ²	0.132
الزركونيوم	Zr	+40	(Kr)4d ² 5s ²	0.145
الهافنيوم	Hf	+72	(Xe)5d ² 6s ²	0.144

(2) طاقة التأين

التأين هو عملية تكوين أيون موجب بواسطة نزع إلكترون من ذرة متعادلة كهربائياً وطاقة التأين (أو كمون التأين) هي الطاقة الأصغرية اللازمة لنزع إلكترون من ذرة منعزلة في حالتها الأساسية وفي الحالة الغازية، أي أن طاقة التأين هي الطاقة اللازمة لحدوث التحول الآتي:

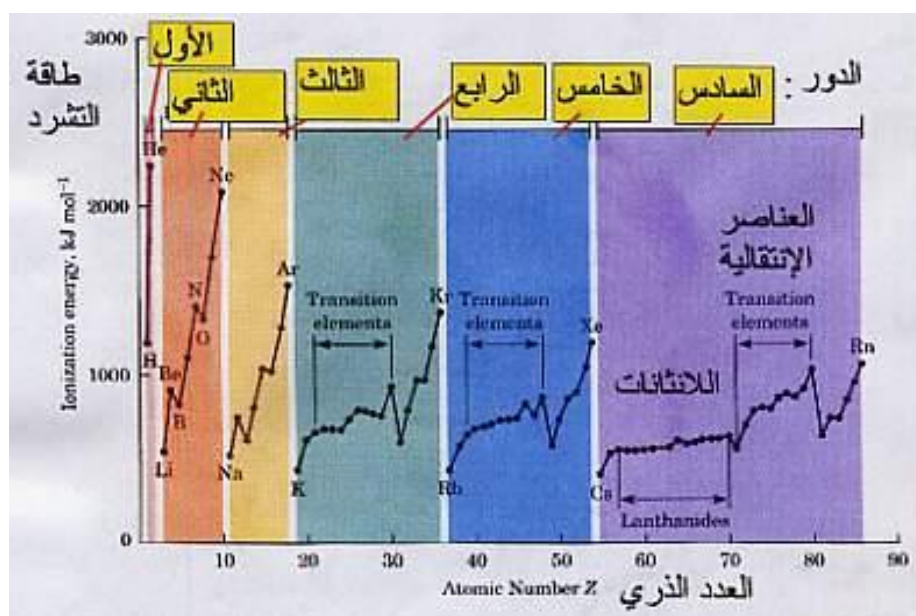


تسمى هذه الطاقة عادة طاقة التأين الأول، أما طاقة التأين الثاني فهي الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون الثاني:



تقدر طاقة التأين عادة بواسطة الإلكترون فولت لكل ذرة، أو الكيلوجول لكل مول، ويبين الشكل (2) تغير طاقة التأين الذري الأول بدلالة العدد الذري من أجل الدورات الستة الأولى ، حيث يلاحظ ازدياد طاقة التأين في الدورة الواحد من اليسار إلى اليمين، كما هو موضح في الجدول الذي يعطي طاقات التأين الأول لذرات عناصر الدورة الثاني . يقابل هذا التغير ازدياد شحنة النواة وتناقص أنصاف أقطار الذرات في نفس الاتجاه.

الشكل(2): طاقات التأين الأول لذرات العناصر في الجدول الدوري



الجدول: طاقات التأين الأول لعناصر الدورة الثانية

الذرة	الرمز	شحنة	التوزيع الالكتروني	طاقة التأين
-------	-------	------	--------------------	-------------

ملاحظة : المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية

(KJ/mol)		النواة		
520	$1s^2 2s^1$	+3	Li	الليثيوم
899	$1s^2 2s^2$	+4	Be	البريليوم
801	$1s^2 2s^2 2p_x^1$	+5	B	البورون
1086	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$	+6	C	الكربون
1402	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$	+7	N	الآزوت
1314	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$	+8	O	الأكسجين
1981	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$	+9	F	الفلور
2081	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$	+10	Ne	النيون

أما في المجموعة الواحدة فتتناقص قيم طاقة التآين الأول من الأعلى إلى الأسفل، كما يبين ذلك الجدول الذي يعطي قيم طاقات التآين الأول لذرات معادن القلي.

الجدول : طاقة التآين الأول للمعادن القلوية (المجموعة 1)

الذرة	الرمز	شحنة النواة	التوزيع الإلكتروني	طاقة التآين (KJ/mol)
الليثيوم	Li	+3	$(He)2s^1$	520
الصوديوم	Na	+11	$(Ne)3s^1$	496
البوتاسيوم	K	+19	$(Ar)4s^1$	419
الروبيديوم	Rb	+37	$(Kr)5s^1$	403
السيوم	Cs	+55	$(Xe)6s^1$	376

(3) الميل الإلكتروني

يمكن لذرة متعادلة في الحالة الغازية أن تضم إلكترونات و تتحول إلى أيون سالب :

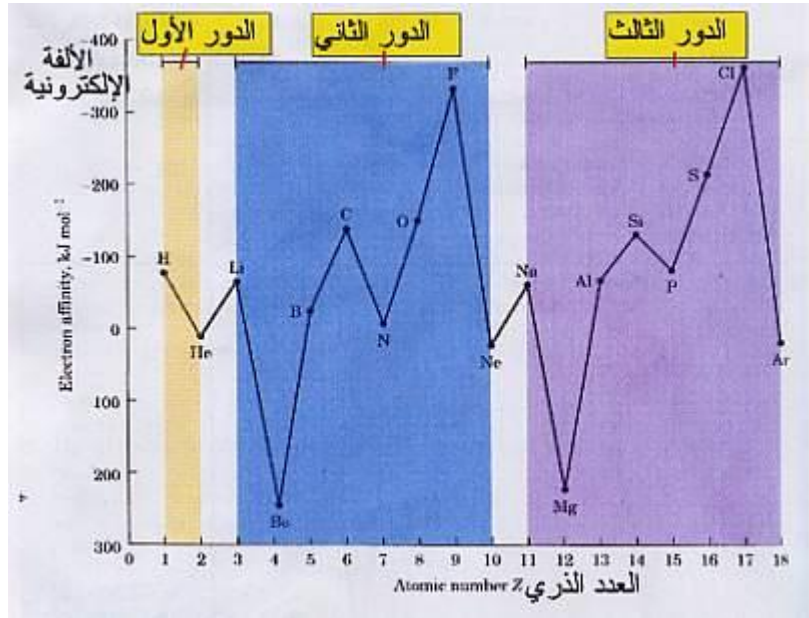


يصاحب ذلك عادة تحرير أو امتصاص طاقة، يقيس مقدارها مدى شدة ارتباط الإلكترون الإضافي بالذرة المتعادلة.

تعرف الميل الإلكتروني الأول بالطاقة اللازمة لـ (أو الناتجة عن) إضافة إلكترون إلى ذرة ممتعادلة في الحالة الغازية. ويعين الميل الإلكتروني E (أو A_e) لذرة بـ ΔH التحول الذي تضم أثناءه ذرة منعزلة في حالتها الأساسية إلكترونًا لتصبح أيون سالب. فعندما تميل ذرة لضم إلكترون تتحرر طاقة، و يكون ($\Delta H < 0$) لهذا التحول . فكلما كانت قيمة الميل الإلكتروني السالبة كبيرة عدديا كلما كان ميل الذرة لضم الإلكترون كبيرا.

توجد صعوبة في قياس الميل الإلكتروني، لذلك لاتعرف قيمها لكل العناصر، ويعطي الشكل (3) قيم الميل الإلكتروني لعناصر الدورات الثلاثة الأولى بدلالة العدد الذري. يلاحظ في هذا الشكل أن بعض قيم الميل الإلكتروني موجبة، أي أن الذرة تمتص طاقة من محيطها عند ضمها إلكترونًا.

الشكل(3): الميل الإلكتروني لعناصر الدورات الثلاثة الأولى



يلاحظ من الشكل (3) أنه رغم عدم الانتظام عبر الدورة الواحد فإن الميل الإلكتروني تصبح سالبة ضعيفة (طاقة محررة قليلة) ، تتغير من المجموعة 1 إلى المجموعة 17 جزئياً كأنها ناتجة عن تزايد شحنة النواة . يمكن أن نلاحظ أن لعنصري الليثيوم والصوديوم (المجموعة 1) ميل إلكتروني سالب لكنه ضعيف، أي أن لهذين العنصرين ميلا ضعيفا لضم الإلكترونات.

وبين الجدول قيم الميل الإلكتروني لمعظم عناصر جدول التصنيف الدوري حسب زولفيغ (Zollweg).

الجدول : قيم الميل الإلكتروني لمعظم العناصر حسب زولفيغ (الكيلو جول / مول)

H -74.5																	He +21.2
Li -59.8	Be -36.7											B -17.3	C -122.3	N +20.1	O -141	F -337.4	Ne +28.9
Na -52.2	Mg -21.2											Al -19.3	Si 131	P -68.5	S -196.8	Cl -349.2	Ar +35.7
K -45.4	Ca +186	Sc +70.5	Ti +1.93	V -60.8	Cr -93.5	Mn +93.5	Fe -44.5	Co -102	Ni -156	Cu -173	Zn -8.7	Ga -35.3	Ge -139	As -103	Se -203	Br -324.1	Kr +40.5
Rb -37.6	Sr +145	Y +38.6	Zr -43.5	Nb -109	Mo -114	Tc -95.5	Ru -145	Rh -162	Pd -98.5	Ag -193	Cd +26.1	In -19.3	Sn -99.5	Sb -90.5	Te -189	I -295.2	Xe +43.5
Cs -36.7	Ba +46.4	La -53.1	Hf +60.8	Ta -14.4	W -119	Re -36.7	Os -139	Ir -190	Pt -247	Au -270	Hg +18.6	Tl -30.4	Pb -99.5	Bi -91.5	Po -127	At -270	Rn

يلاحظ من هذا الجدول أن الميل الإلكتروني للغازات الخاملة موجبة

، على عكس عناصر مجموعة الهالوجينات. يفسر هذا الفرق بالاستقرار المعروف لذرات الغازات الخاملة المتميزة ببنية إلكترونية خارجية مشبعة والتي لا تقبل إضافة إلكترون آخر إلى الذرة إلا بامتصاص للطاقة، ومن ناحية أخرى، فإن بنية عناصر مجموعة الهالوجينات تزداد استقراراً بتثبيت إلكترون ثامن تشبع به طبقته الخارجية. ويعبر عن الميل الإلكتروني بالإلكترون فولت لكل ذرة، أو بالكيلو جول /مول.

النتيجة:

ففي الدورة الواحد تكون الميل الإلكتروني للذرات الواقعة إلى يسار الدورة معدومة تقريباً (إذ لا يمكن لها أن تضم إلكترونات) وتكبر هذه الميل في الدورة كلما اتجهنا يمينا وتكون للهالوجينات أكبر القيم (سالبة).

أما في المجموعة الواحدة فتتناقص قيم الميل الإلكتروني بازدياد العدد الذري (مع ملاحظة شذوذ الفلور).

(4) السالبية الكهربائية

عندما تتكون رابطة بين ذرتين مختلفتين A و B تتزاح الثنائية الإلكترونية المشتركة بينهما إلى الذرة التي تتميز بميل أكبر لجذب الإلكترونات نحوها . يتوقف تفضيل ثنائية إلكترونية مشتركة بين ذرتين، لإحدى الذرتين المرتبطتين على الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون من ذرته المعتدلة (طاقة التأين) والطاقة المحررة لدى انضمام هذا الإلكترون للذرة الأخرى. فتمضي الثنائية الإلكترونية معظم وقتها بجوار الذرة ذات طاقة التأين الأكبر والميل الإلكتروني الأكبر.

لهذا يعين لكل ذرة مقدار يوضح درجة جذبها للإلكترونات الربط في الجزيء، ويقاس مدى ميل الذرة لجذب الشحنة الإلكترونية. يدعى هذا المقدار بالسالبية الكهربائية.

يعتبر الكيميائي الأمريكي "بولينغ" (Linus Pauling) أول من اقترح طريقة لتقييم السالبية الكهربائية للعناصر وكان ذلك سنة 1932 ووفقا لتفسيره غالبا ما تكون طاقة الرابطة $A - B$ (أي ΔH_{A-B}) أعلى من وسطي طاقتي الرابطتين $A - A$ و $B - B$. والفرق بينهما ΔH سببه الرنين الموجود بين البنية الأيونية ($A^+ B^-$) والبنية المشتركة ($A-B$):

$$\Delta = \Delta H_{A-B} - \frac{(\Delta H_{A-A} + \Delta H_{B-B})}{2}$$

وقد اقترح "بولينغ" على هذا الأساس المعادلة التالية:

$$\Delta/96 = (X_A - X_B)^2$$

حيث تمثل X_A السالبية الكهربائية لـ A و X_B السالبية الكهربائية لـ B ، على أن تحسب Δ بوحدة الكيلو جول/مول. وبما أن للسالبية الكهربائية مفهوم نسبي فقد اقترح "بولينغ" أن تكون السالبية الكهربائية للهيدروجين X_H القيمة 2.1 وحسب السالبية الكهربائية للعناصر على هذا الأساس.

وتجدر الإشارة إلى أن هنالك عدة محاولات لتقييم السالبية الكهربائية للعناصر، نخص بالذكر منها سلم "ميليكان" (Millikan) الذي يعرف السالبية الكهربائية للعنصر كوسطي لمجموع طاقة تشرده EA و IA :

$$X_A = \frac{E_A + I_A}{2}$$

من الملاحظ أن قيم السالبية الكهربائية حسب تعريف "ميليكان" تعتمد على الخواص الذاتية للعنصر على عكس تعريف "بولينغ" الذي يأخذ بعين الاعتبار نوعية العنصرين المرتبطين. وقد تم حديثا حساب القيم العددية للسالبية الكهربائية على اعتبار أن قيمة السالبية الكهربائية للهيدروجين $X_H = 2.2$ ، ويبين الجدول القيم الحديثة للسالبية الكهربائية.

الجدول: القيم الحديثة للسالبية الكهربائية

مجموعات الاتحاد الدولي (IUPAC)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
Li 1.0	Be 1.5																
Na 1.0	Mg 1.2																
K 0.9	Ca 1.0	Sc 1.2	Ti 1.3	V 1.5	Cr 1.6	Mn 1.6	Fe 1.6	Co 1.7	Ni 1.8	Cu 1.8	Zn 1.7	Ga 1.8	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.5	Br 2.7	Kr 3.0
Rb 0.9	Sr 1.0	Y 1.1	Zr 1.2	Nb 1.3	Mo 1.4	Tc 1.4	Ru 1.4	Rh 1.4	Pd 1.4	Ag 1.5	Cd 1.5	In 1.5	Sn 1.7	Sb 1.8	Te 2.0	I 2.2	Xe 2.6
Cs 0.9	Ba 1.0	Lu 1.1	Hf 1.2	Ta 1.3	W 1.4	Re 1.5	Os 1.6	Pt 1.4	Au 1.4	Hg 1.4	Tl 1.4	Pb 1.5	Bi 1.7	Po 1.8	At 1.9	Rn 2.0	
Fr 0.9	Ra 1.0	Lr 1.1	Rf 1.2	Db 1.3	Sg 1.4	Bh 1.5	Hs 1.6	Mt 1.7	un 1.8	uu 1.9	ub 2.0	uq 2.1	uh 2.2	uo 2.3			

الأكسيدات
1.1
الأكسيدات
1.0-1.2

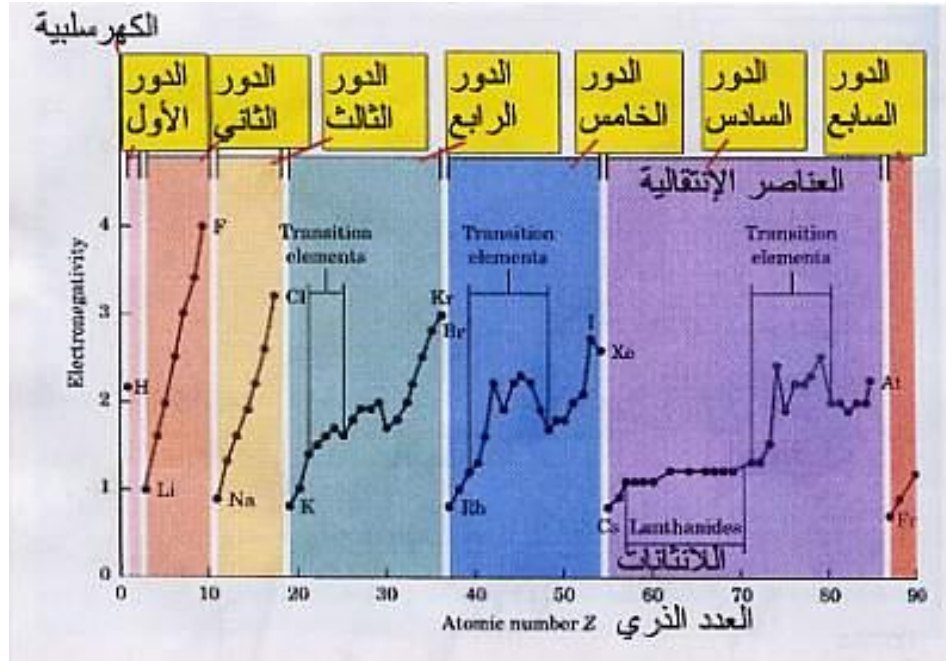
تتغير السالبية الكهربائية في جدول التصنيف الدوري لعناصر في نفس اتجاه تغير طاقة التأين والميل الإلكتروني. فترداد السالبية الكهربائية في الدورة الواحد من اليسار إلى اليمين بسبب تزايد شحنة النواة . وتتناقص السالبية الكهربائية في المجموعة الواحدة من الأعلى إلى الأسفل.

يعطي هذا المفهوم الجديد فكرة أوضح وأدق عن الصفات المعدنية و اللامعدنية للعناصر، وهكذا توجد المعادن في أقصى يسار الجدول الدوري (كهرسلبية منخفضة) ، وتوجد اللامعادن في يمين الجدول الدوري (كهروسالبية مرتفعة).

يبين الشكل (4) الدورية في السالبية الكهربائية، حيث يظهر بوضوح تأثير شحنة النواة وتأثير فعل الحجب في المستويات الداخلية وتأثير نصف القطر الذري.

الشكل (4): الدورية في السالبية الكهربائية

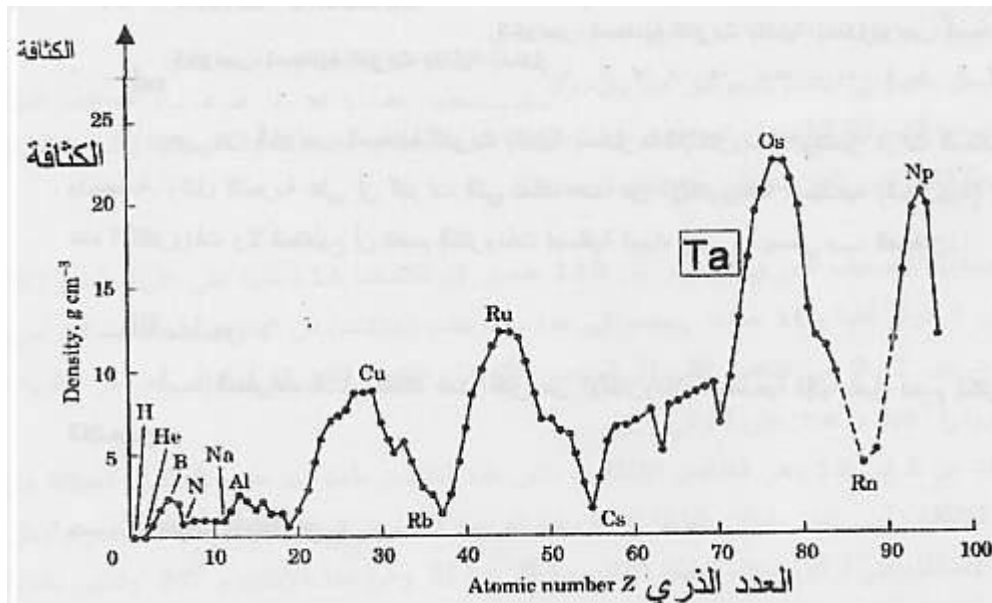
ملاحظة : المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية



(5) الكثافة ودرجات الغليان

تعتبر الخواص الفيزيائية للعناصر أيضا عن قانون الدورية. ويبين الشكل (5) تغير كثافة العناصر في الدرجة 25⁰ م بدلالة العدد الذري (يلاحظ عدم انتظام: تتابع النهايات الكبرى والصغرى).
الشكل (5): تغير كثافة

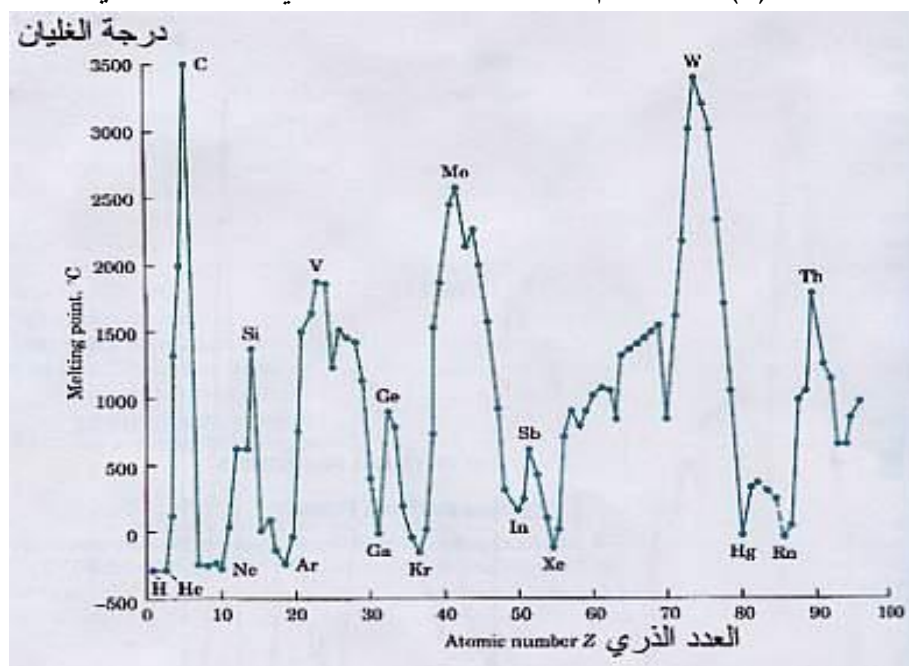
العناصر في الجدول الدوري



ملاحظة : المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية

ويبين الشكل (6) تغير قيم درجات غليان العناصر بدلالة العدد الذري (يلاحظ أيضا عدم انتظام: تتابع النهايات الكبرى والصغرى).

الشكل (6) : تغير قيم درجات غليان العناصر في الجدول الدوري



الحالات الخاصة لبعض عناصر الجدول الدوري

(1) الموليبدينوم

صفات عامة	
الإسم، الرقم، والرمز	موليبدينوم 42, Mo ,
سلاسل كيميائية	transition metals
المجموعة، الدورة، المستوى الفرعي	d , 6 , 5 ,
المظهر	معدني رمادي 
كتلة ذرية	95.94 g/mol
شكل إلكتروني	$[Kr] 4d^5 5s^1$
عدد الإلكترونات لكل مستوى	2, 8, 18, 13, 1

اكتشف هذا العنصر الكيميائي السويدي كارل ولهم شيل عام 1778م. والعدد الذري للموليبدينوم 42 ووزنه الذري 95.94 ودرجة غليانه 4612°م. رمزه هو: "Mo" ، فلز صلب أبيض فضي ، ودرجة انصهاره العالية التي تصل إلى 2617°م تجعله واحداً من أقوى وأكثر الفلزات المقاومة للصدأ استخداماً. وعند سبكه (مزجه) مع الفولاذ، يعطي

الموليبدينوم الفلز قوة وصلابة، خصوصاً عند درجات الحرارة المرتفعة، كما أنه يزيد أيضاً المقاومة الحرارية والكيميائية لفلزات معينة ذات أساس نيكلي عندما يخلط معها. يستخدم الموليبدينوم في صناعة

cubic body centered	البنية البلورية
2, 3, 4, 5, 6 (الحامضية الأكسيد شديد)	حالة التأكسد
2.16 (باولنج مقياس)	كهرسالبية
1st: 684.3 kJ/mol 2nd: 1560 kJ/mol 3rd: 2618 kJ/mol	طاقة التأين
145 بيكومتر	نصف قطر ذري
190 بيكومتر	(حسابيا) ذري نصف قطر
pm145	نصف القطر التساهمي

أجزاء الطائرات والصواريخ، كما أنه عنصر مهم في التغذية لنباتية. ولمركبات الموليبدينوم استخدامات صناعية كثيرة، خصوصاً مادة مساعدة (حفّازة) في تكرير النفط، بالإضافة إلى استخدام كبريتيد الموليبدينوم للتشحيم مخففاً للاحتكاك عند درجة حرارة عالية تحت ظروف تتحلل فيها أغلب الزيوت. ويستخدم أكسيد الموليبدينوم في صناعة الفولاذ الذي لا يصدأ لصنع عدد الورش. يوجد

الموليبدينوم في معدن الموليبدينيت وبعض المعادن الأخرى .

التوزيع الإلكتروني للموليبدينوم

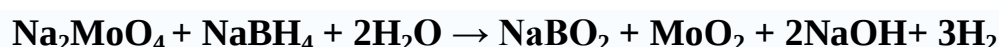


موليبدات الصوديوم

موليبدات الصوديوم مركب كيميائي له الصيغة Na_2MoO_4 ، ويكون على شكل بلورات بيضاء.

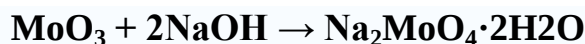
الخواص :

- مركب موليبدات الصوديوم منحل في الماء.
- يتفاعل مع بورهيدريد الصوديوم ليعطي أكسيد للموليبدينوم ذا حالة أكسدة أدنى [1]:



التحضير

يحضر مركب موليبدات الصوديوم من تفاعل حل أكسيد الموليبدنوم السداسي في هيدروكسيد الصوديوم ما بين 50 - 70 °س، ثم بإجراء عملية تبلور للمحلول الناتج



الاستخدامات

- يستخدم في الكيمياء التحليلية للكشف عن أشباه القلويات، وأيضاً للتمييز بين الأنثيموان والقصدير.
- يستخدم في الصناعة ضمن مجال مضادات التآكل.

(2) الأكتينيوم

هو عنصر كيميائي من عناصر الجدول الدوري وله الرمز Ac, العدد الذري 89.

الصفات المميزة

صفات عامة	
الإسم, الرقم, الرمز	أكتينيوم 89, Ac,
سلاسل كيميائية	أكتينيدات
المجموعة, الدورة, المستوى الفرعي	f, 7, 3,
المظهر	silvery
كتلة ذرية	g/mol (227)
شكل إلكتروني	Rn] 6d ¹ 7s ²
الخواص الذرية	
البنية البلورية	شكل مكعب متمركز
حالة التأكسد	3 أكسيد طبيعي
سالبية كهربية	1.1 مقياس باولنج
طاقات التأين	1st: 499 kJ/mol 2nd: 1170 kJ/mol
نصف قطر ذري	pm 195

الأكتينيوم عنصر فلزي نشيط إشعاعياً, ولونه فضي. ونظراً لنشاطه الإشعاعي الكبير, فإن الأكتينيوم يلمع في الظلام بضوء أزرق عجيب. ويتواجد في ركام معدن اليورانيوم على شكل 227- Ac, و α و β وله عمر نصف يبلغ 21.773 سنة. ويحتوي الطن من ركام اليورانيوم على عشر جرام تقريباً من الأكتينيوم.

الاستخدامات

الأكتينيوم لها نشاط إشعاعي يفوق الراديوم 150 مرة, مما يجعله ذو قيمة كمصدر نيوترون. وفيما عدا ذلك لا

يوجد له تطبيقات صناعية أخرى. الأكتينيوم-255 يستخدم في الطب لإنتاج Bi-213 في المولدات, كما يستخدم بمفرده في علاج المناعة بالإشعاع

تواجد الأكتينيوم

يتواجد الأكتينيوم بكميات ضئيلة في ركام اليورانيوم, ولكنه غالبا ما يتم تصنيع مللي جرامات منه عن طريق الإشعاع النيتروني من Ra-226 في المفاعل النووي. أيضا يتم تحضير فلز الأكتينيوم من فلوريد الأكتينيوم بواسطة بخار الليثيوم عند درجة حرارة من 1100 إلى 1300°C.

نظائر الأكتينيوم

يتكون الأكتينيوم المتواجد طبيعيا من نظير واحد فقط, 227-Ac. ويوجد للأكتينيوم 36 نظير إشعاعي وأكثرهم ثباتا هو Ac-227 وله عمر نصف يبلغ 12.772 عام , Ac-225 وله عمر نصف يبلغ 10.0 أيام,

Ac-226 وله عمر نصف يبلغ 29.37 ساعة. وباقي النظائر المشعة لها عمر نصف اقل من 10 ساعات وأغلبها له عمر نصف اقل من دقيقة. وأقل نظائر الأكتينيوم في عمر النصف هو Ac-217 والذي يضمحل عن طريق اضمحلال ألفا وأسر إلكترون, وله عمر نصف 69 نانو ثانية.

الاحتياطات:

الأكتينيوم-227 نشيط إشعاعيا بشدة, وبالتالي فإن له تأثير ضار على الصحة. الأكتينيوم-227 يشبه البلوتونيوم في الخطر الإشعاعي. والتعرض لأي كمية من الأكتينيوم-227 ولو كانت ضئيلة يسبب أضرار للجسم.

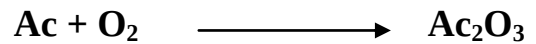


التوزيع الإلكتروني

مركباته الكيميائية

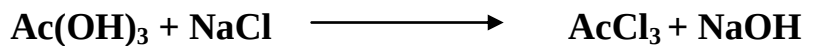
(1) الأكسيد والهيدروكسيد

يتكون أكسيد الأكتينيوم Ac_2O_3 بأكسدة الفلز حسب المعادلة:



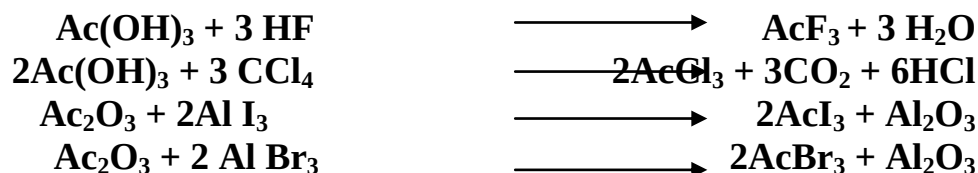
أما الهيدروكسيد فيمكن تحضيره بتفاعل القلويات أو الأمونيا مع محاليل الأكتينيوم لتنتج راسب

جيلاتيني من هيدروكسيد الأكتينيوم حسب المعادلة :



(2) الهاليدات

يمكن تحضير هاليدات الأكتينيوم حسب المعادلات التالية



(3) الكبريتيدات

يمكن تحضير كبريتيدات الأكتينيوم بتفاعل خليط من كبريتيد الهيدروجين وكبريتيد الكربون مع أكسيد أو هيدروكسيد الأكتينيوم عند درجة حرارة 1400م والكبريتيد أسود اللون ويذوب في الحموض المخففة .



(3) اليورانيوم

يرمز له بالرمز U وعدده الذري 92 ووزنه الذري 238.93، فلز مشع ينصهر عند 1150 درجة مئوية ويغلي عند 3818 درجة مئوية. اكتشف في العام 1789م بواسطة (م. كلابورث (M. Klaproth) ويوجد في عدة معادن خاصة كالبثشبلند (اليورانايث) والكارنوتايت وغيره ، ومن أبرز صفاته: ثقيل، أبيض فضي، سام، فلزي وقطعة من معدن اليورانيوم الصافي تبدو قريبة من معدن الفضة أو الفولاذ ولكنها ثقيلة جداً نسبة إلى حجمها. تبلغ كثافته نحو 20 جرام / سنتيمتر مكعب ، أي أن 1 متر مكعب من اليورانيوم يزن نحو 20 طن! فهو أثقل المعادن الموجودة في الطبيعة..

استخلاصه

صفات عامة	
الاسم، الرقم، الرمز	يورانيوم ، U ، 92
سلسلة كيميائية	أكتينيدات
المجموعة، الدورة، المستوى الفرعي	7، f، n/a
المظهر	رمادي معدني 
كتلة ذرية	(238.02891) غ/مول
شكل إلكتروني	$[Rn] 5f^3 6d^1 7s^2$
عدد الإلكترونات لكل مستوى	2, 8, 18, 32, 21, 9, 2

أولا يتم تكسير الخام إلى قطع صغيرة ثم يتم تجميعها عن

طريقة الطفو باستخدام حمض الفوليك، ثم يتم تحميصها

في الهواء حتي يتم تحويلها إلى الأكاسيد المقابلة، بعد ذلك

يتم تصفيتها في مزيج من حمض الكبريتيك وبرمنجانات

البوتاسيم حتى نتأكد من أكسدة اليورانيوم الموجود بالخام

يتم ترسيب اليورانيوم بإضافة هيدروكسيد الصوديوم حتي يتحول الي الصيغة غير الذائبة ويطلق عليها اسم الكعكة

الصفراء yellow cake، بعد ذلك يتم إضافة حمض النيتريك حتى يتحول إلى نترات اليورانيوم) الذي يتم إمرار

بخار الفلور عليه متحولاً إلى بخار من فلوريد اليورانيم (UF_4) ثم يتم استخلاص اليورانيوم النقي بواسطة الاختزال عن طريق عنصر الكالسيوم ويتم استخلاص نظائر اليورانيوم أيضا بطريقة مماثلة.

أهم النظائر

❖ (نظير ذري 235) وهو قابل للانشطار (fissile) ويتواجد في خام اليورانيوم بنسبه صغيره 0.7

بالمائة و يستخدم في المفاعلات النووية وتصنع منه القنابل الذرية و يعمل كبادئ للقنبلة الهيدروجينية ،

❖ (نظير ذري 238) ويتواجد في الخام بنسبة كبيره 99.3 وهو

غير قابل للانشطار (fissile non) وهو ما يتم تخصيبه

الخواص الذرية	
البنية البلورية	orthorhombic
حالة التأكسد	6, 5, 4, 3 (amphoteric oxide)
كهرسلبية	1.38 مقياس باولنج
طاقة التأين	الأولي: 597.6 كيلو جول لكل مول
نصف عمر	4.468 مليار سنة

ملاحظة : المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء

- للاستخدام في المفاعلات النووية و يستخدم في الدراسات
والتشخيص ويستعمل أيضاً في تحسين الزراعة والعلاج الكيماوي ويستخدم في تتبع وصول الدواء
لاماكنه داخل الجسم الحي .ويستخدم في المفاعلات المولدة للوقود النووي breeder reactor
❖ (نظير ذري 233) قابل أيضا للانشطار بالنوترونات ويمكن استخدامه في المفاعلات الذرية
التي تعمل بغاز الهيليوم المولدة للحرارة العالية Thermal nuclear reactor ،
❖ (نظير ذري 234) ويتواجد كشوائب داخل الخام

فتره نصف العمر

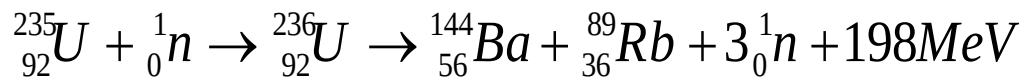
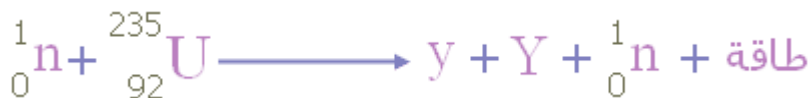
عنصر اليورانيوم ذو نشاط إشعاعي، إذ أن ذراته تتفتت ببطء مطلقة طاقة في شكل إشعاع حيث تبلغ
فترة نصف العمر له حوالي 4.9×710 سنة بالنسبة إلى (نظير ذري 235)، و حوالي 7.04×810
سنة بالنسبة إلى

(نظير ذري 238)، في حالة استخدام اليورانيوم في الأغراض السلمية يجب أن لا تتعدى نسبة
اليورانيوم المخصب عن 4 بالمائة. وعامل التحفيز النيوتروني يجب أن يكون أقل من الواحد أما في
حالة استخدامه في الحالات التفجيرية يجب أن يصل نسبة اليورانيوم المخصب إلى 80 بالمائة وعامل
التحفيز النيوتروني يجب أن يكون أكبر من الواحد، حيث إن **عامل التحفيز النيوتروني** هو عدد
النيوترونات المستخدمة في انشاء سلسلة التفاعلات chain reaction في المفاعل النووي.

التوزيع الالكتروني لليورانيوم $U (Z=92) : [Rn] 5f^3 6d^1 7s^2$

الانشطار النووي: هو انقسام نواة ثقيلة إلى نواتين متوسطتي الكتلة ، وانتاج كميات هائلة من الطاقة
نتيجة تفاعل نووي.

ولاحداث الانشطار تفذف النواة الثقيلة مثل $^{235}_{92}U$ يورانيوم . 235 بجسيمات خفيفة نسبياً مثل
النيوترونات التي تعد أفضل القذائف لأنها لا تحمل شحنة، ويمكن تمثيل الانشطار النووي لليورانيوم
بصورة عامة بالمعادلة والشكل :





(4) الكوريوم

هو أحد العناصر الاصطناعية الموجودة في الجدول الدوري وله الرمز Cm ورقم ذري 96 وهو عنصر قلزي بعد اليورانيوم ونشط إشعاعيا من سلسلة الأكتينيدات، يتم إنتاجه بقذف البلوتونيوم بجسيمات ألفا (أيونات الهيليوم) وقد تم تسميته على اسم ماريا سكلودوفسكا كوري وزوجها بيري كوري. مشع له لون الفضة ينصهر عند 1340 درجة مئوية، اكتشف عام 1944م بواسطة (ج. سيبورج G. Seaborg ومعاونيه، وينتج بقذف البلوتونيوم بجسيمات ألفا، ويستعمل في التوليد الحراري للكهرباء لتشغيل المعدات في الأماكن النائية

صفات عامة

الإسم، الرقم، الرمز	كوريوم 96, Cm ,
سلاسل كيميائية	أكتينيدات
المجموعة، الدورة، المستوى الفرعي	7, f ,
المظهر	فضي
كتلة ذرية	g/mol (247)
شكل إلكتروني	Rn] 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²
عدد الإلكترونات لكل مستوى	2, 8, 18, 32, 25, 9, 2

خصائص الكوريوم المميزة

تم تصنيع النظير كوريوم-248 لكميات ضئيلة للغاية لا تتعدى الملي جرامات، ولكن الكوريوم -242 والكوريوم-244 تم تصنيعهم بكميات تصل إلى عدة جرامات، مما أتاح الفرصة للتعرف على بعض خواص العنصر. ويمكن الحصول على كميات معقولة من الكوريوم-244 بتعريض البلوتونيوم لقذائف من النيوترون. ويمكن أن تتواجد كميات قليلة من الكوريوم

في اليورانيوم كمنتج ثانوي لاضمحلاله الطبيعي. ولا توجد كثير من التطبيقات التجارية التي يستخدم فيها الكوريوم، ولكن من الممكن مستقبلا أن يستخدم في النظائر المشعة للمولدات الكهروحرارية. يتراكم الكوريوم في خلايا العظام ويدمر إشعاعه لب العظام وهذا يؤدي لتوقف إنتاج خلايا الدم الحمراء.

الخواص الذرية

البنية البلورية	سداسي متلاحم
حالة التأكسد	3 أكسيد متردد الخواص
كهربية	1.3 مقياس باولنج
طاقة التأين	الأولي: 581 كيلو جول لكل مول

ملاحظة: المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية

ومثل العناصر الأرضية النادرة فإن الكوريوم يشبه الجادولينيوم كيميائياً، ولكن له بناء بلوري أكثر تعقيداً.

كما أنه نشيط كيميائياً، وهو فلز له لون أبيض فضي وموجب كهربى أكثر من الألومنيوم (معظم مركبات الكوريوم ثلاثية التكافؤ تميل للاصفرار). الكوريوم-242 يستخدم كمصدر طاقة متنقل وهذا لأنه يمكن أن يولد تقريباً 2 وات من الطاقة الحرارية لكل جرام. كما يستخدم أيضاً في منظمات ضربات القلب، ومهمات الفضاء الخارجي.

نظائر الكوريوم

تم التعرف على 19 من النظائر المشعة للكوريوم، وأكثر هذه النظائر استقراراً كوريوم-247 وله فترة عمر نصف تبلغ $10^{1.56} \times 7$ عام، الكوريوم-248 وله فترة عمر نصف $10^{1.4} \times 7$ سنة، كوريوم-250 وله فترة عمر نصف تبلغ 9000 سنة، كوريوم-245 وفترة عمر النصف له 8500 سنة. وباقي النظائر لها فترة عمر نصف أقل من 30 سنة، ومعظمها له فترة عمر نصف أقل من 33 يوم. وللکوريوم 4 نظائر نووية، وأكثرها استقراراً كوريوم-244 $244\text{m t } 34\text{ ms}$. وتتراوح الكتل الذرية لنظائر الكوريوم من 233.051 وحدة كتل ذرية كوريوم-233 إلى 252.085 وحدة كتل ذرية كوريوم-252.



التوزيع الإلكتروني

مركباته:

(1) الأكاسيد :

بجانب ثالث أكسيد الكوريوم Cm_2O_3 فإنه قد تم تحضير الأكسيد CmO_2 وذلك بتسخين ثالث أكسيد الكوريوم في تيار من الأكسجين عند درجة حرارة 650م حسب المعادلة :



(2) الهاليدات :

تم تحضير الهاليدات التالية للكوريوم وهي CmBr_3 , CmCl_3 , CmF_4 , CmF_3 / حسب

المعادلات التالية:



ملاحظة : المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية

وهذه المركبات تتشابه في التركيب مع المركبات المناظرة للأمريسيوم.
إن وجود مركبات مثل رابع فلوريد الكوريوم CmF_4 و أكسيد الكوريوم CmO_2 لهو دليل قاطع على الاختلاف عن كيميائ اللانثانيدات والذي قد يرجع إلى قلة ثبات المستوى 5f في حالة الأكتينيدات عن المستوى 4f

(5) الثوريوم

هو عنصر كيميائي من عناصر الجدول الدوري وله الرمز Th, وعدده الذري 90. ونظرا لأنه فلز له نشاط إشعاعي طفيف, ويوجد بصورة طبيعية فإنه يعتبر من أنواع الوقود النووي البديلة لليورانيوم

الصفات المميزة		صفات عامة
في حالة نقاءه فإن الثوريوم فلز أبيض فضي يحافظ على لمعانه لشهور عديدة. بينما عند وجود شوائب أكسيدية به فإن لمعانه يخبو في الهواء ويصبح رمادي ثم أخيرا يتحول للأسود. ولأكسيد الثوريوم (Th_2O) (يسمى أيضا ثوريا) درجة ذوبان عالية جدا مقارنة بباقي الأكاسيد (3300°C). وعند تسخينه في الهواء, فإن فلز الثوريوم يشتعل ويحترق بلهب أبيض.	الاسم، الرقم، الرمز	ثوريوم ، Th ، 90
	سلسلة كيميائية	أكتينيدات
	المجموعة، الدورة، المستوى الفرعي	7، f، n/a
	المظهر	أبيض فضي
	كتلة ذرية	232.03806 (2) غ/مول
	شكل إلكتروني	$[\text{Rn}] 6d^2 7s^2$
	عدد الإلكترونات لكل مستوى	2, 8, 18, 32, 18, 10, 2

إستخدامات الثوريوم:

- ❖ يستخدم لعمل سبيكة مع الماغنسيوم يكون لها مقاومة عالية لقوة الشد والزحف فى درجات الحرارة العالية.
- ❖ يستخدم الثوريوم لتغطية أسلاك التنجستين المستخدمة فى المعدات الإلكترونية, مما يحسن الإنبعاث الإلكتروني للكاثود عند تسخينه.
- ❖ يستخدم الثوريوم فى إلكترونيات لحام القوس التنجستين الغازي والخزفيات المقاومة للحرارة.
- ❖ تستخدم تقنية تحديد العمر بواسطة يورانيوم-ثوريوم لتحديد عمر الحفريات الأدمية.
- ❖ كمادة خصبة لإنتاج الوقود النووي. وبالتحديد, فى مفاعل مضخم الطاقة يجب الأخذ فى

الخواص الذرية	
البنية البلورية	شكل مكعب
حالة التأكسد	4 أكسيد قاعدي ضعيف
كهربية	1.3 مقياس باولنج
طاقة التأين	1st: 587 kJ/mol
	2nd: 1110 kJ/mol
	3rd: 1930 kJ/mol
نصف قطر ذري	180 بيكومتر

الإعتبار إستخدام الثوريوم حيث انه متوافر عن اليورانيوم, كما أن بعض تصميمات المفاعلات النووية تأخذ فى الإعتبار مساهمة الثوريوم فى دورة وقودها النووي.

❖ الثوريوم يعتبر واقى أشعة قوي, بالرغم من أنه لم يستخدم كواقى أشعة بطريقة فعلية مثل الرصاص أو اليورانيوم المستنزف.

- ❖ يمكن إستخدام الثوريوم فى المفاعلات تحت الحرجة بدلا من اليورانيوم كوقود. وهذا ينتج عنه نفايات أقل ولا يمكن أن يذوب.

التواجد

مونازايت, معدن نادر يحتوى على الثوريوم والفوسفات, وهو المصدر الأساسي للثوريوم ويوجد الثوريوم بكميات ضئيلة فى معظم الصخور وأنواع التربة, ولكنه يتواجد ثلاث مرات أكثر من اليورانيوم, ويوجد بكمية تماثل الرصاص. وتحتوى التربة بصفة عامة على 6 أجزاء فى المليون من الثوريوم فى المتوسط. ويتواجد الثوريوم فى عدة معادن, وأكثرها شهرة المونازايت والذي يحتوى على 12% تقريبا من أكسيد الثوريوم.

النظائر

يتكون الثوريوم الموجود طبيعياً من نظير واحد ^{232}Th . ويوجد للثوريوم 25 نظير مشع وأكثرهم ثباتاً ^{232}Th وله عمر نصف مقداره 14.05 مليار سنة، ^{230}Th وله عمر نصف مقداره 75380 سنة، ^{229}Th وله عمر نصف مقداره 7340 سنة، ^{228}Th وله عمر نصف مقداره 1.92 سنة. أما بقية النظائر فلها عمر نصف أقل من 30 يوم ومعظم هذه النظائر أقل من 10 دقائق. وللعنصر أيزومر نووي واحد.

الاحتياطات

يشتعل مسحوق فلز الثوريوم تلقائياً في الهواء، ولذا يجب التعامل معه بحرص شديد. كما يزيد معدل احتمال الإصابة بسرطان الرئة، والبنكرياس، والدم عند التعرض لدخان الثوريوم. كما أن تعرض الجسم من الداخل للثوريوم يؤدي لزيادة معدل الإصابة بأمراض الكبد. ولا يوجد للعنصر أي دور حيوي آخر معروف



التوزيع الإلكتروني

(6) البلاتين

تاريخ البلاتين ووجوده في الطبيعة

يعود أصل تسمية البلاتين إلى الأسبانية (Platina) وتعني الفضة القليلة، اكتشف العالم الإيطالي جوليوس سكاليجر البلاتين عام 1557 م، إلا أنه لم يُكتشف بكميات كبيرة إلا في عام 1750م، عندما وجد الأسبان ترسبات خام البلاتين في جنوب أمريكا. ويوجد الخام الذي يسمى أيضاً البلاتين الطبيعي في حواشي الرمل الحامل للذهب. ويسميه المنقبون الذهب الأبيض. ويحوي البلاتين الطبيعي من 60% إلى 85% بلاتيناً نقياً. كما يمكن الحصول على البلاتين من الخام الذي يتحد فيه البلاتين مع الكبريت أو الزرنيخ.

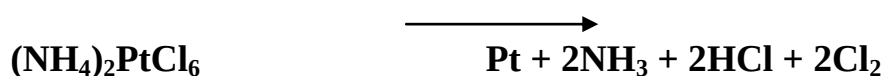
دائماً ما يوجد البلاتين في الطبيعة مختلطاً بخمسة فلزات أخرى بنسب متفاوتة وهي البلاديوم والأوزميوم والاردييوم والروثينيوم والروديوم. وينحصر وجود هذه الفلزات الستة والتي يطلق عليها اسم مجموعة فلزات البلاتين في الصخور المافية Mafic rocks مثل الجابرو. والسرينتين، وقد يوجد معها الذهب والفضة، ولكن مجموعة فلزات البلاتين تصاحب الذهب والفضة في ركازاتها العرقية، ولكن تصاحب الذهب أحياناً في الروافد، وذلك لمقاومتها الشديدة للتحلل الكيميائي مثل الذهب.

استخلاص البلاتين

بعد طحن الخامات المحتوية على معدن البلاتين وتحميصها والفصل المغناطيسي لها يتم الحصول على الخام المركز الذي يعالج بالماء الملكي ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ 1:3) والذي يذيب البلاتين كما يلي :



بعد ذلك يضاف محلول NH_4Cl فيترسب البلاتين في صورة $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ثم بعد ذلك يتم حرق الراسب في بوتقة ليتحول الى البلاتين كما يلي:



خواص البلاتين

البلاتين فلز ثمين أبيض فضي . وهو من أثقل المواد المعروفة حيث يعادل وزن كمية معينة منه وزن واحد وعشرين ضعفاً لكمية مساوية من الماء.

وللبلاتين خواص متميزة تجعله ذا قيمة عالية . فالذهب والفضة هما العنصران الوحيدان اللذان يتفوقان عليه في سهولة التشكيل، حيث يمكن تشكيله واستخدامه بكل الطرق الممكنة. كما يمكن سحبه على شكل أسلاك رفيعة،

أو طرقه على شكل صفائح رقيقة.

ولا يصدأ البلاتين ولا يفقد بريقه عند تعرضه للهواء، وذلك لأنه لا يتفاعل بسهولة مع الأكسجين أو مركبات الكبريت الموجودة في الهواء . ولا تستطيع الحموض القوية التي تذيب معظم الفلزات التأثير في البلاتين . وأفضل طريقة لإذابة البلاتين هي استخدام خليط من حمض النيتريك وحمض الهيدروكلوريك (الماء الملكي)

وهو يتحد بسهولة مع الزرنيخ والفوسفور والسليكون . ويشكل البلاتين أيضاً سبائك مع معظم الفلزات . وأفضل السبائك تتكون من اتحاد البلاتين مع الأيريديوم والنيكل والأوزميوم والبلاديوم والروديوم والروثنيوم.

يمكن الحصول على البلاتين على هيئة مسحوق ذي دقائق صغيرة مما يجعله عامل حفاز نشط ، ويتم الحصول على مسحوق البلاتين الأسود بإضافة الكحول الإيثيلي الى محلول PtCl_2 في وجود KOH ثم تسخين المزيج أو تدفنته.

استخدامات البلاتين

تستخدم المختبرات الكيميائية في معظم الأحيان حاويات بلاتينية، مثل بواتق وأطباق البلاتين التي تستخدم في التحاليل الكيميائية لتذويب العينات بالاحماض المختلفة وذلك لأن الفلز يقاوم الحرارة والتآكل بوساطة العديد من المواد الكيميائية . وللسبب نفسه تُستخدم القطع البلاتينية في بعض الأحيان على نطاق واسع في إنتاج المعدات . كما يستخدم البلاتين في عمل الأسلاك والألواح الرقيقة التي تستخدم في أغراض مختلفة.

ويستخدم البلاتين بمثابة حفّاز فعال، أي مادة تزيد من سرعة التفاعلات الكيميائية دون أن يطرأ أي تغير عليها . اكتشف الكيميائي الألماني جوهان وفجنانج دوبيرنير في العشرينيات من القرن التاسع عشر أنّ البلاتين يعمل حفّازاً. فقد لاحظ أن بعض الغازات العضوية تتأكسد بسرعة أكبر، عندما توضع بملامسة البلاتين .

يستخدم صانعو محركات السيارات البلاتين في نبيطة تحكم على الانبعاث تسمى المحوّل الحفّاز، كما يستخدم في كثير من التوصيلات الكهربائية وفي شموع الإحتراق في الآت الإحتراق الداخلي. ويساعد البلاتين على تحويل بعض الملوثات المضرة إلى مواد غير ملوثة . وتستخدم صناعة الزيت أيضاً البلاتين للمساعدة في تفكيك أجزاء النفط لإنتاج بترول ذي عدد أوكتان أكبر . ويستخدم البلاتين أيضاً حفّازاً في صناعة مواد كيميائية عديدة، مثل حمض الخل وحمض النيتريك . ويستخدم صانعو الزجاج البلاتين لتحضير القوالب اللازمة لتشكيل الليف الزجاجي . كما يُستخدم البلاتين أيضاً وعلى مدى واسع في صناعة المجوهرات الثمينة.

ويعدّ البلاتين مثالي الاستخدام في أطر الجواهر، وذلك لما يتمتع به من قوة وصلابة ولون، بالإضافة إلى عدم تأثره بالمواد المزيلة للبريق . ويمكن استخدامه لإعداد تصاميم لأطر أنيقة. ويستعمل البلاتين أيضاً في صناعة أفضل الأدوات الجراحية . كما انه يستخدم في طب الأسنان.

وتُشكل سبيكة من البلاتين والأيريديوم سطحاً ممتازاً للنقش الدقيق. وتستخدم نفس سبيكة البلاتين والأيريديوم في صنع أوزان ومقاييس معيارية، ونقاط تماس للمعدات الكهربائية ورؤوس أقلام الحبر. وتستعمل أملاح البلاتين في بعض الصور الضوئية. كذلك تستخدم بعض المركبات الكيميائية الحاوية للبلاتين في علاج بعض حالات السرطان

التوزيع الالكتروني: $\text{Pt (Z=78) : [Xe] } 4\text{F}^{14}5\text{d}^96\text{S}^1$

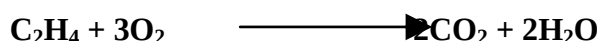
الحسابات المبنية على المادة المحددة

Calculation Based On Limiting Reactant

افرض أن لديك 10 دنانير وتريد أن تشتري 12 قلم حبر ، ثمن كل واحد دينار واحد فهل يكفي المبلغ لديك لشراء دزنية الأقلام هذه ؟ بالطبع لا يكفي ، فما بحوزتك من النقود لا يكفي إلا لشراء عشرة أقلام . أو بعبارة أخرى أنت محدد بشراء عشرة أقلام فقط .

ونفس الشيء يحصل في التفاعلات الكيميائية ، فلو رجعت إلى الأمثلة السابقة لوجدت أن الحسابات فيها قد اعتمدت على وجود عدد محدد من المولات أو كتلة محددة معروفة من إحدى المواد مع افتراض وجود كمية وافرة من المواد المتفاعلة لأخرى تكفي للتفاعل مع المادة ذات الكتلة المعلومة ويبقى لديها فائض بعد التفاعل .

لذلك ليس من الضروري خلط مادتي التفاعل بنسب محددة فيمكن خلط هذه المواد بنسب مختلفة عن النسب التي تحددها المعادلة الموزونة ، في التفاعل التالي :

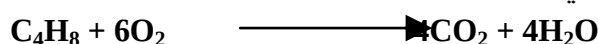


النسب التي تحددها المعادلة الموزونة 1 مول C_2H_4 إلى ثلاث مولات O_2 . فلو كان لدينا في بداية التفاعل 10 مول O_2 و 2 مول C_2H_4 فسوف يسير التفاعل حتى يتم استهلاك جميع C_2H_4 والذي يستهلك معه 6 مول من O_2 ويبقى 4 مولات من الأوكسجين O_2 زائد غير متفاعلة . وإذا طلب حساب كمية CO_2 و H_2O الناتجين فسوف يتم حسابهما على أساس تفاعل 2 مول C_2H_4 وليس على أساس وجود 10 مول O_2 لذلك تسمى المادة C_2H_4 بالمادة المحددة للتفاعل والأوكسجين بالمادة الزائدة أو المادة الفائضة .

مثال (1) :

احسب كتلة CO_2 الناتجة من تفاعل 16.8 غرام C_4H_8 مع 250.3 غرام O_2 .

الحل : معادلة التفاعل هي :



نحسب عدد المولات في كل C_4H_8 و O_2 في التفاعل :

$$\text{عدد مولات } \text{C}_4\text{H}_8 = \frac{16.8 \text{ g } \text{C}_4\text{H}_8}{56 \text{ g / mol } \text{C}_4\text{H}_8} = 0.3 \text{ mol } \text{C}_4\text{H}_8$$

$$\text{عدد مولات } \text{O}_2 = \frac{250.3 \text{ g } \text{O}_2}{32 \text{ g / mol } \text{O}_2} = 7.8 \text{ mol } \text{O}_2$$

لكن كل مول C_4H_8 يحتاج إلى 6 مولات O_2 أي 0.3 مول C_4H_8 يحتاج إلى :

$$0.3 \text{ mol } C_4H_8 \times \frac{6 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol } C_4H_8} = 1.8 \text{ mol } O_2$$

لكن الموجود في مادة من مادة الأكسجين O_2 7.8 مول ، إذن فالأكسجين مادة زائدة و C_4H_8 هي المادة المحددة .

والآن نحسب كتلة CO_2 المطلوبة من المادة المحددة أي من تفاعل 16.8 غرام C_4H_8 مع الأكسجين :

$$0.3 \text{ mol } C_4H_8 \times \frac{4 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } C_4H_8} \times \frac{44.0 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2}$$

$$52.8 \text{ g } CO_2 = \text{كتلة } CO_2 \text{ الناتجة}$$

مثال (2) في التفاعل التالي :



إذا خلط 11.5 مولا من C_6H_6O مع 1776 غرام O_2 :

1- احسب عدد مولات CO_2 الناتجة .

2- احسب عدد المولات الزائدة من المادة الفائضة .

3- احسب كتلة H_2O الناتجة .

الحل :

نحسب عدد مولات الأكسجين الموجودة في 1776 غرام

$$O_2 \text{ عدد مولات} = \frac{1776}{32} = 55.5 \text{ mol } C_4H_8$$

من المعادلة نجد أن كل مول C_6H_6O يتفاعل مع 7 مولات O_2 ، إذاً عدد مولات O_2

اللازمة هي :

$$11.5 \text{ mol } C_6H_6O \times \frac{7 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol } C_6H_6O} = 80.5 \text{ mol } O_2$$

أي بلزم 80.5 مول O_2 للتفاعل مع 11.5 مول C_6H_6O ، ولكن عدد مولات O_2 الموجودة

هي 55.5 مولا فقط ، إذن فالأكسجين هو المادة المحددة للتفاعل .

والآن يجب أن نحسب عدد مولات CO_2 وكتلة H_2O الناتجين من الاعتماد على المادة

المحددة O_2 .

ملاحظة : المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية

$$= 47.57 \text{ mol CO}_2 - 1 \quad \text{عدد مولات CO}_2 \text{ الناتجة} = 55.5 \text{ mol O}_2 \times$$

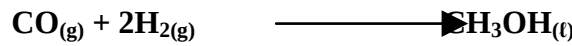
$$= 55.5 \text{ mol O}_2 \times \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6\text{O}}{7 \text{ mol O}_2} = 7.93 \text{ mol C}_6\text{H}_6\text{O} - 2 \quad \text{عدد مولات C}_6\text{H}_6\text{O اللازمة}$$

$$= 11.50 - 7.93 = 3.57 \text{ mol C}_6\text{H}_6\text{O} \quad \text{عدد مولات C}_6\text{H}_6\text{O الزائد} .$$

$$= 55.5 \text{ mol O}_2 \times \frac{3 \text{ mol H}_2\text{O}}{7 \text{ mol O}_2} = 23.786 \text{ mol H}_2\text{O} - 3 \quad \text{عدد مولات H}_2\text{O الناتجة}.$$

$$= 23.786 \text{ mol H}_2\text{O} \times \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 428.15 \text{ g H}_2\text{O} \quad \text{كتلة H}_2\text{O الناتجة} .$$

مثال (3) يحضر الميثانول في الصناعة حسب المعادل التالية :



إذا خلط 100.0 غرام من CO مع 100 غرام H₂ ، احسب :

1- كتلة المادة الفائضة من التفاعل .

2- كتلة الميثانول الناتج.

الحل :

نحسب عدد مولات كلا من CO و H₂ الموجودة في التفاعل

$$= \frac{100.0 \text{ g}}{28 \text{ g/mol}} = 3.57 \text{ mol CO} \quad \text{عدد مولات CO الموجودة}$$

$$= \frac{100.0 \text{ g}}{2 \text{ g/mol}} = 50 \text{ mol H}_2 \quad \text{عدد مولات H}_2 \text{ الموجودة}$$

من معادلة التفاعل يتبين أن كل 1 مول CO يتفاعل مع 2 مول H₂

$$= 3.57 \text{ mol CO} \times \frac{2 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol CO}} = 7.14 \text{ mol H}_2 \quad \text{عدد مولات H}_2 \text{ اللازمة للتفاعل}$$

مع مولات CO الموجودة .

ولكن الموجود من H₂ أكثر من ذلك بكثير (50 مول) .

إذن فاهيدروجين مادة فائضة ، و CO هي المادة المحددة للتفاعل .

(1): لحساب كتلة المادة الفائضة نحسب أولاً عدد مولات H₂ الفائضة :

$$= 50 - 7.14 = 42.86 \text{ mol H}_2 \quad \text{عدد مولات H}_2 \text{ الفائضة} .$$

$$\text{كتلة } H_2 \text{ الفائضة} = 42.86 \text{ mol} \times \frac{2.0 \text{ g } H_2}{1 \text{ mol } H_2} = 85.72 \text{ g } H_2$$

$$(2) : \frac{1 \text{ mol } CH_3OH}{1 \text{ mol } CO} \times 3.57 \text{ mol } CO = 3.57 \text{ mol } CH_3OH$$

الناتج .

$$\text{كتلة الميثانول الناتج} = 3.57 \text{ mol } CH_3OH \times \frac{32 \text{ g } CH_3OH}{1 \text{ mol } CH_3OH} = 114.24 \text{ g } CH_3OH$$

ملحقات

خواص العناصر الرئيسية

Density (g/mL)	Boiling Pt (° C)	Melting Point (° C)	Atomic Mass	At. No.	Symbol	Element
الكثافة (جم/مل)	درجة الغليان (درجة مئوية)	درجة الانصهار (درجة مئوية)	عدد الكتلة	العدد الذري	الرمز	العنصر
10.07	3200	1050	227.028	89	Ac	Actinium
2.6989	2467	660.37	26.9815	13	Al	Aluminum
13.67	2607	994	(243)	95	Am	Americium
6.691	1950	630.74	121.75	51	Sb	Antimony
.0017837	-185.7	-189.2	39.948	18	Ar	Argon
5.73	613	817	74.9216	33	As	Arsenic
-	337	302	(210)	85	At	Astatine
3.5	1640	725	137.33	56	Ba	Barium
14.78	-	986	(247)	97	Bk	Berkelium
1.848	2970	1278	9.01218	4	Be	Beryllium
9.747	1560	271.3	208.980	83	Bi	Bismuth
2.34	3675	2079	10.81	5	B	Boron
3.12	58.78	-7.2	79.904	35	Br	Bromine
8.65	765	320.9	112.41	48	Cd	Cadmium
15.1	1484	839	40.08	20	Ca	Calcium

التوجيه الفني العام للعلوم – مذكرة الوظائف الإشرافية – كيمياء – رئيس قسم 2018 / 2019 م

14	-	900	(251)	98	Cf	Californium
2.267	4827	3550	12.011	6	C	Carbon
6.657	3426	799	140.12	58	Ce	Cerium
1.873	669.3	28.40	132.905	55	Cs	Cesium
.003214	-34.6	-100.98	35.453	17	Cl	Chlorine
7.18	2672	1857	51.996	24	Cr	Chromium
8.9	2870	1405	58.9332	27	Co	Cobalt
8.96	2567	1083.4	63.546	29	Cu	Copper
13.51	-	1340	(247)	96	Cm	Curium
8.550	2562	1412	162.50	66	Dy	Dysprosium
-	-	-	(252)	99	Es	Einsteinium
9.066	2863	159	167.26	68	Er	Erbium
5.243	1597	822	151.96	63	Eu	Europium
-	-	-	(257)	100	Fm	Fermium
.001696	-188.54	-219.62	18.9984	9	F	Fluorine
-	677	27	(223)	87	Fr	Francium
7.9004	3266	1313	157.25	64	Gd	Gadolinium
5.904	2403	29.78	69.72	31	Ga	Gallium
5.323	2830	937.4	72.59	32	Ge	Germanium
19.3	3080	1064.43	196.967	79	Au	Gold
13.31	4602	2227	178.49	72	Hf	Hafnium
.0001785	-268.934	-272.2	4.0026	2	He	Helium
8.795	2695	1474	164.930	67	Ho	Holmium
.00008988	-252.87	-259.14	1.0079	1	H	Hydrogen

ملاحظة : المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية

7.31	2080	156.61	114.82	49	In	Indium
4.93	184.35	113.5	126.905	53	I	Iodine
22.42	4130	2410	192.22	77	Ir	Iridium
7.874	2750	1535	55.847	26	Fe	Iron
.003733	-152.30	-156.6	83.80	36	Kr	Krypton
6.145	3457	921	138.906	57	La	Lanthanum
-	-	-	(260)	103	Lr	Lawrencium
11.35	1740	327.502	207.2	82	Pb	Lead
.534	1342	180.54	6.941	3	Li	Lithium
9.840	3395	1663	174.967	71	Lu	Lutetium
1.738	1090	648.8	24.305	12	Mg	Magnesium
7.32	1962	1244	54.9380	25	Mn	Manganese
-	-	-	(258)	101	Md	Mendelevium
13.546	356.58	-38.842	200.59	80	Hg	Mercury
10.22	4612	2617	95.94	42	Mo	Molybdenum
6.90	3068	1021	144.24	60	Nd	Neodymium
.0008999	-246.048	-248.67	20.179	10	Ne	Neon
20.25	3902	640	237.048	93	Np	Neptunium
8.902	2732	1453	58.69	28	Ni	Nickel
8.57	4742	2468	92.9064	41	Nb	Niobium
.0012506	-195.8	-209.86	14.007	7	N	Nitrogen
-	-	-	(259)	102	No	Nobelium
22.57	5027	3045	190.2	76	Os	Osmium
.001429	-182.962	-218.4	15.9994	8	O	Oxygen

12.02	2970	1554	106.42	46	Pd	Palladium
1.82	280	44.1	30.9738	15	P	Phosphorus
21.45	3827	1772	195.08	78	Pt	Platinum
19.84	3232	641	(244)	94	Pu	Plutonium
9.32	962	254	(210)	84	Po	Polonium
.862	760	63.25	39.0983	19	K	Potassium
6.64	3512	931	140.908	59	Pr	Praseodymium
7.22	2460	1168	(145)	61	Pm	Promethium
15.37	4027	1560	231.036	91	Pa	Protactinium
5.5	1140	700	226.025	88	Ra	Radium
.00973	-61.8	-71	(222)	86	Rn	Radon
21.02	5627	3180	186.207	75	Re	Rhenium
12.41	3727	1966	102.906	45	Rh	Rhodium
1.63	686	38.89	85.4678	37	Rb	Rubidium
12.41	3900	2310	101.07	44	Ru	Ruthenium
7.520	1791	1077	150.36	62	Sm	Samarium
2.989	2831	1541	44.9559	21	Sc	Scandium
4.79	684.9	217	78.96	34	Se	Selenium
2.33	2355	1410	28.0855	14	Si	Silicon
10.50	2212	961.93	107.868	47	Ag	Silver
0.971	882.9	97.81	22.9898	11	Na	Sodium
2.54	1384	769	87.62	38	Sr	Strontium
2.07	444.7	112.8	32.06	16	S	Sulfur
16.654	5425	2996	180.948	73	Ta	Tantalum

11.50	4877	2172	(98)	43	Tc	Technetium
6.24	989.8	449.5	127.60	52	Te	Tellurium
8.229	3123	1356	158.925	65	Tb	Terbium
11.85	1457	303.5	204.383	81	Tl	Thallium
11.72	4790	1750	232.038	90	Th	Thorium
9.321	1947	1545	168.934	69	Tm	Thulium
7.31	2270	231.968	118.71	50	Sn	Tin
4.54	3287	1660	47.88	22	Ti	Titanium
19.3	5660	3410	183.85	74	W	Tungsten
			(262)	105	Unp	Unnilpentium
			(263)	106	Unh	Unnilhexium
			(261)	104	Unq	Unnilquadium
18.95	3818	1132.3	238.029	92	U	Uranium
6.11	3380	1890	50.9415	23	V	Vanadium
.005887	-107.1	-111.9	131.29	54	Xe	Xenon
6.965	1194	819	173.04	70	Yb	Ytterbium
4.469	3338	1522	88.9059	39	Y	Yttrium
7.133	907	419.58	65.39	30	Zn	Zinc
6.506	4377	1852	91.224	40	Zr	Zirconium

المراجع

1- الكيمياء العامة :

د. ابراهيم صادق الخطيب

د. مصطفى تركي اعبيد

دار المسيرة للنشر والتوزيع والطباعة – عمان – الأردن – 2004 ميلادي .

2- أسس الكيمياء الفيزيائية :

د. أحمد مدحت اسلام

د. مصطفى محمود عمارة

دار الفكر العربي – القاهرة – 1999 ميلادي .

3- أسس الكيمياء العضوية:

د. سالم بن سليم الذياب .

مؤسسة نافثة التجارية – الرياض 2003 ميلادي .

4- الكيمياء العضوية :

(تأليف: د.عبدالكريم محمد و د.حلمي حسن الحسيني و. د.مهدي مجيد

الحلي و د. محمد فرج الفلاح الجزء الأول والجزء الثاني

منشورات جامعة قار يونس بنغازي الطبعة الأولى 1996

5 - الكيمياء العضوية:

تأليف : ب.بافلوف و أ.تيرينتييف

منشورات دار مير للطباعة والنشر الطبعة الثالثة 1979

6-الكيمياء العضوية :

تأليف د. صالح القادري و د . محمد حريثاني
سوريا - جامعة حلب 2001 مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية
7- الكيمياء الغير عضوية:

- (1) مجلة العلوم، المجلد 15 . العدد 5 ، مايو/أيار 1999
 - (2) كيمياء العناصر الانتقالية د/ عائض سعد مرزن الشهري د/ محمد علي خليفة الصالح د/ حسين محمد عبد الفتاح علي
 - (3) الكيمياء العامة وغير العضوية د/ سامي طوبيا د/ نظير عريان
- 8- الكيمياء التحليلية:

- 1- الكيمياء التحليلية الحجمية والوزنية
أ.د. محمد مجدي واصل - مكتبة ابن سينا للنشر والتوزيع - القاهرة 2006م
- 2- أسس الكيمياء التحليلية غير الآلية والآلية
أ.د. احمد مدحت إسلام وآخرون -القاهرة- دار الفكر العربي 2003م
- 3-الكيمياء التحليلية /التحليل الحجمي والوزني
أ.د. عبد الحكيم طه قنديل - القاهرة- دار الفكر العربي 2002م
- 4- الكيمياء التحليلية / التحليل الحجمي والوزني
د. محمد علي خليفة الصالح - جامعة الملك سعود - الرياض 1997م

مواقع الانترنت

- (4) <http://www.chemistrydaily.com/chemistry>
- (5) <http://ar.wikipedia.org/wiki>
- (6) <http://www.byto.com/vb>
<http://www.marefa.org/index.php>