



مذكرة الترقى للوظائف الإشرافية  
رئيس قسم-الثانوي ( كيمياء )

الموجه الفني العام للعلوم بالتكليف  
أ. دلال المسعود



وزارة التربية  
التوجيه الفني العام للعلوم

اعداد  
اللجنة الفنية المشتركة للكيمياء

الإشراف العام  
الموجه الفني العام للعلوم بالتكليف  
أ. دلال المسعود

## 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 بأنها 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 تحوي الحد الأدنى من المادة العلمية في مجال الكيمياء واللازمة لاجتياز امتحان الترقّي لوظيفة (رئيس قسم) ونأمل ان نكون قد ساهمنا في تحقيق الهدف المرجو. وتشمل الموضوعات التالية:

- العناصر
- الإيثرات والثيولات
- الكربوهيدرات
- كيمياء تحليلية
- الحسابات المبنية على المادة المحددة للتفاعل

للاستزادة من المادة العلمية يمكن للزملاء الرجوع الى المراجع الموجودة في المذكرة وهي متوفرة في مكاتب المدارس.

نرجو التوفيق للجميع

الموجه الفني العام للعلوم  
أ / منى الانصاري

## قائمة المحتويات

عدد الصفحات	الموضوع	مسلسل
23	العناصر	1
6	الإيثرات والثيولات	2
12	الكربوهيدرات	3
33	الكيمياء التحليلية	4
5	الحسابات المبنية على المادة المحددة للتفاعل	5
2	مراجع	6
80 صفحة	عدد الصفحات الكلية ل	

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 وقتنا الحالي 118 عنصر ، 92 منهم موجود في الطبيعة بشكل طبيعي ويقوم العلماء بتصنيفها على أسس كتلتها الذرية وصفاتها الكيميائية ، من أشهر التصنيفات وأوسعها انتشاراً الجدول الدوري لمندليف ، تقابلها المركبات الكيميائية التي تتكون من مجموعات من الذرات من العناصر المختلفة مترابطة معاً 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 الذرية ( مثل البروتونات، الإلكترونات، النيوترونات، ... إلخ).

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية

2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

### 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 أو الحجم الذري: (Atomic Radius)

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 جزيء. 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. ويمثل الشكل (1) أنصاف أقطار الذرات في الجدول الدوري بوحدة البيكومتر (picometer)  $(10^{-12}m)$ :

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H 37							He 31
Li 152	Be 112	B 85	C 77	N 70	O 73	F 72	Ne 70
Na 186	Mg 160	Al 143	Si 118	P 110	S 103	Cl 99	Ar 98
K 227	Ca 197	Ga 135	Ge 123	As 120	Se 117	Br 114	Kr 112
Rb 248	Sr 215	In 166	Sn 140	Sb 141	Te 143	I 133	Xe 131
Cs 265	Ba 222	Tl 171	Pb 175	Bi 155	Po 164	At 142	Rn 140

الشكل (1): أنصاف أقطار الذرات في الجدول الدوري بوحدة البيكومتر

وقد استخدم العلماء وحدة الأنجستروم ( $\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$ ) في حساب أطوال الروابط الكيميائية بين الذرات والمسافات بين مستويات الذرة، ولتحويل البيكومتر إلى وحدة الأنجستروم نستخدم العلاقة التالية:

$$1 \text{\AA} = \frac{\text{الطول بوحدة البيكومتر}}{100}$$

مثال: لحساب نصف القطر الذري للهيدروجين بوحدة الأنجستروم

$$\frac{\text{الطول بوحدة البيكومتر}}{100}$$

$$\text{\AA} = \frac{37}{100} = 0.37$$

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

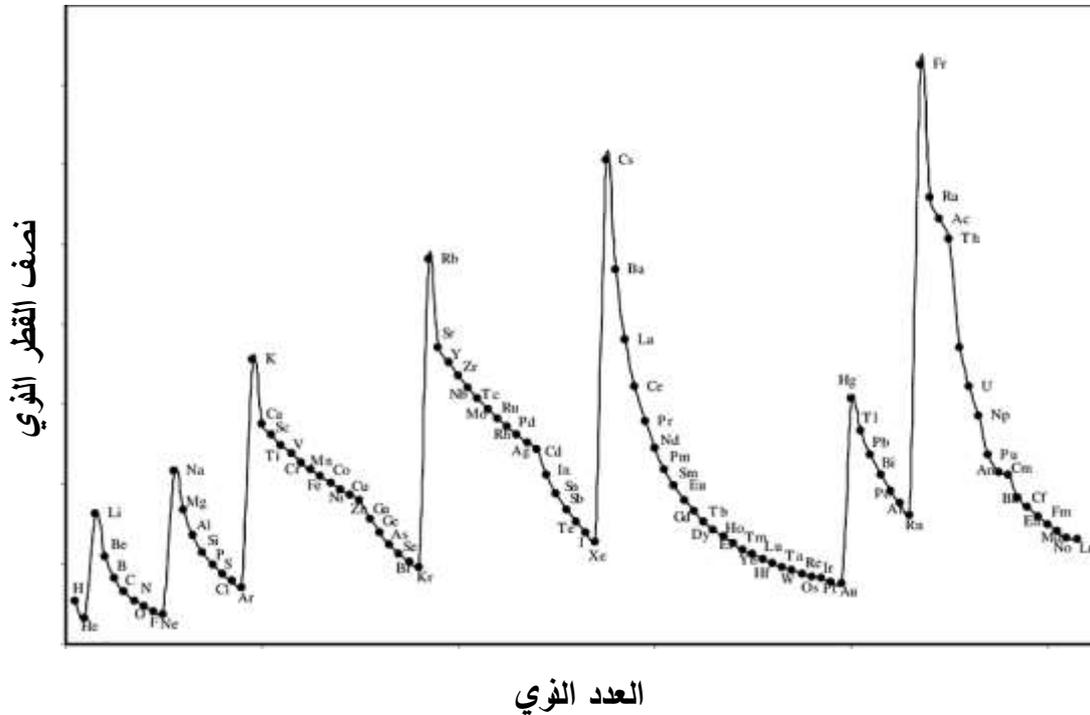
ويوضح الجدول (1) قيم نصف القطر الذري لجزيئات عناصر مجموعة الهالوجينات (VII A) التي تكون روابط تساهمية أحادية بين ذراتها بوحدتي البيكومتر والأنجستروم.

نصف القطر الذري (Å)	نصف القطر الذري (pm)	
0.37	37	H <sub>2</sub>
0.64	64	F <sub>2</sub>
0.99	99	Cl <sub>2</sub>
1.13	113	Br <sub>2</sub>
1.33	133	I <sub>2</sub>

**جدول (1): قيم نصف القطر الذري بوحدتي البيكومتر والأنجستروم للهالوجينات**

أما العناصر التي تشكل جزيئات متعددة الروابط مثل الأكسجين (O=O) والنيتروجين (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 (2) النتائج التجريبية لقياس أنصاف أقطار الذرات (غولدشميدت وبولينغ)، حيث يظهر دورية نصف القطر الذري بدلالة العدد الذري.



**الشكل (2) : تغير نصف القطر الذري في الجدول الدوري للعناصر**

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

ففي الدورة الواحد تتناقص أنصاف أقطار الذرات بازدياد أعدادها الذرية، أي لدى المرور من يسار الجدول إلى يمينه. وبذلك يكون لذرات الفلزات القلوية أكبر هذه القيم، بينما تأخذ ذرات الهالوجينات أصغرها، كما هو موضح في الجدول (2)

الذرة	الرمز	شحنة النواة	التوزيع الإلكتروني	نصف القطر (Å)
الليثيوم	Li	+3	[He]2s <sup>1</sup>	1.52
البريليوم	Be	+4	[He]2s <sup>2</sup>	1.13
البورون	B	+5	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	0.88
الكربون	C	+6	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	0.77
النيتروجين	N	+7	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	0.70
الأكسجين	O	+8	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	0.66
الفلور	F	+9	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	0.64

جدول (2): قيم نصف القطر الذري لعناصر الدورة الثانية بوحدة الأنجستروم

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 (3)

الذرة	الرمز	شحنة النواة	الترتيب الإلكتروني	نصف القطر (Å)
الليثيوم	Li	+3	[He]2s <sup>1</sup>	1.52
الصوديوم	Na	+11	[Ne]3s <sup>1</sup>	1.86
البوتاسيوم	K	+19	[Ar]4s <sup>1</sup>	2.27
الروبيديوم	Rb	+37	[Kr]5s <sup>1</sup>	2.47
السيوم	Cs	+55	[Xe]6s <sup>1</sup>	2.65

جدول (3): قيم نصف القطر الذري لعناصر المجموعة الأولى (1A) بوحدة الأنجستروم

يمكن تفسير تقلص نصف القطر الذري في الدورة الواحد بازدياد شحنة النواة وانخفاض تأثير الحجب، كما يمكن تفسير تزايد في المجموعة الواحدة بوجود طبقة إلكترونية جديدة أبعد عن تأثير النواة.

و تأخذ أنصاف أقطار ذرات العناصر الانتقالية قيماً قريبة من بعضها، كما هو موضح في الجدول (4).

الذرة	الرمز	شحنة النواة	التوزيع الإلكتروني	نصف القطر (Å)
التيتانيوم	Ti	+22	[Ar]3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	1.42
الزركونيوم	Zr	+40	[Kr]4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	1.58
الهافنيوم	Hf	+72	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	1.58

جدول (4): قيم نصف القطر الذري لعناصر المجموعة الرابعة (4B) بوحدة الأنجستروم

## (2) طاقة التأين: (Ionization Energy)

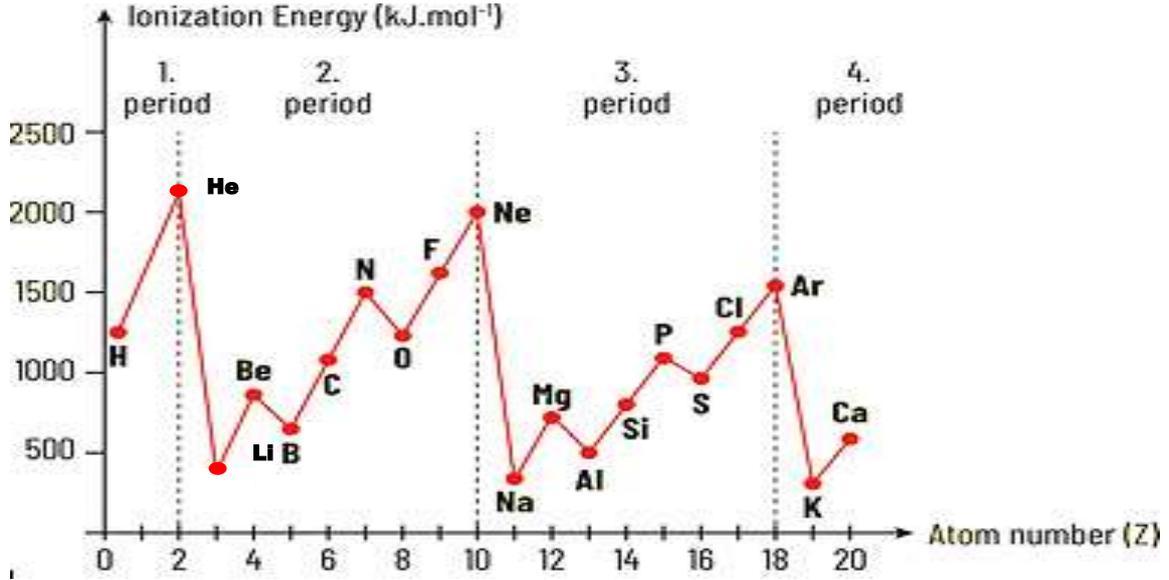
التأين هو عملية تكوين أيون موجب بواسطة نزع إلكترون من ذرة متعادلة كهربائياً وطاقة التأين هي أقل طاقة لازمة لنزع إلكترون من ذرة منعزلة في حالتها الأساسية وفي الحالة الغازية، أي أن طاقة التأين هي الطاقة اللازمة لحدوث التحول الآتي:



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



تقدر طاقة التأين عادة بواسطة الإلكترون فولت (eV) لكل ذرة، أو الكيلوجول لكل مول علماً بأن (1 eV = 96.49 kJ/mol)، ويبين الشكل البياني تغير طاقة التأين الذري الأول بدلالة العدد الذري في الدورات الأربع الأولى، حيث يلاحظ ازدياد طاقة التأين في الدورة الواحدة من اليسار إلى اليمين، كذلك كما هو موضح في الجدول (5) الذي يعطي طاقات التأين الأول لذرات عناصر الدورة الثانية. يقابل هذا التغير ازدياد شحنة النواة وتناقص أنصاف أقطار الذرات في نفس الاتجاه.



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

جدول (5): طاقات التأين الأول لعناصر الدورة الثانية

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

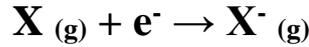
أما في المجموعة الواحدة فتتناقص قيم طاقة التأين الأول من الأعلى إلى الأسفل، كما يبين ذلك الجدول (6) الذي يعطي قيم طاقات التأين الأول لذرات الفلزات القلوية.

طاقة التأين (kJ/mol)	الترتيب الإلكتروني	شحنة النواة	الرمز	الذرة
520	[He]2s <sup>1</sup>	+3	Li	الليثيوم
496	[Ne]3s <sup>1</sup>	+11	Na	الصوديوم
419	[Ar]4s <sup>1</sup>	+19	K	البوتاسيوم
403	[Kr]5s <sup>1</sup>	+37	Rb	الروبيديوم
376	[Xe]6s <sup>1</sup>	+55	Cs	السيوم

جدول (6): طاقة التأين الأول للفلزات القلوية (1A)

### (3) الميل الإلكتروني: (Electron Affinity)

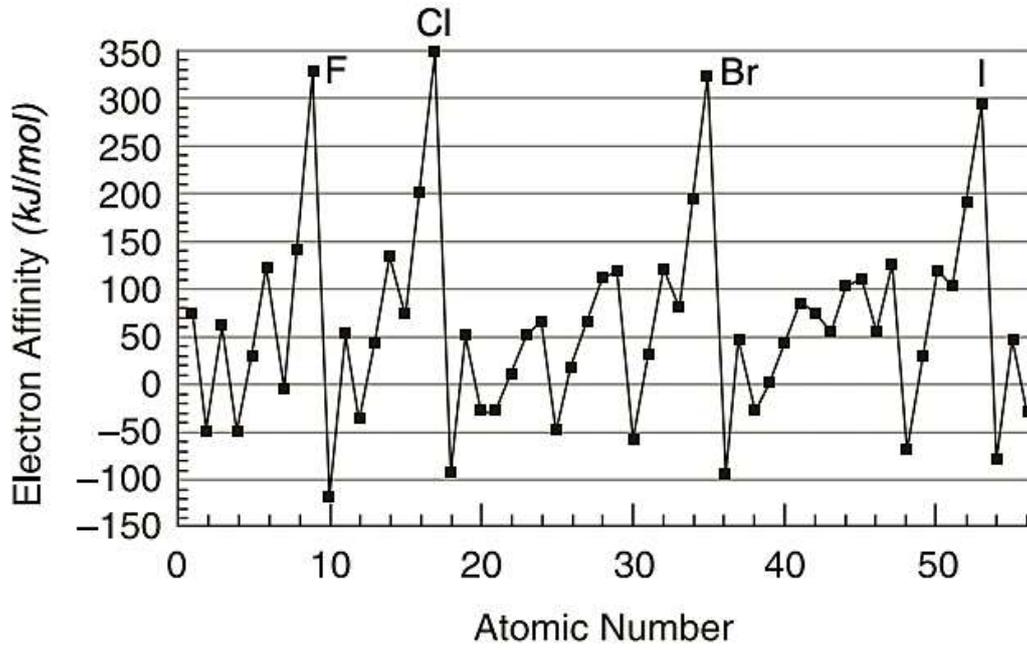
يمكن لذرة متعادلة في الحالة الغازية أن تضم إلكترونًا وتتحول إلى أيون سالب:



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

يعرف الميل الإلكتروني الأول بالطاقة اللازمة لـ (أو الناتجة عن) إضافة إلكترون إلى ذرة متعادلة في الحالة الغازية. ويعين الميل الإلكتروني لذرة بـ  $\Delta H$ ، فعندما تميل ذرة لضم إلكترون تتحرر طاقة، و يكون ( $\Delta H < 0$ ) لهذا التحول. فكلما كانت قيمة الميل الإلكتروني السالبة كبيرة عددياً كلما كان ميل الذرة لضم الإلكترون كبيراً.

توجد صعوبة في قياس الميل الإلكتروني، لذلك لاتعرف قيمها لكل العناصر، ويعطي الشكل البياني قيم الميل الإلكتروني بدلالة العدد الذري. يلاحظ في هذا الشكل أن بعض قيم الميل الإلكتروني موجبة، أي أن الذرة تمتص طاقة من محيطها لإضافة الإلكترون والتغلب على قوى التنافر.



وبين الجدول (7) قيم الميل الإلكتروني لمعظم عناصر جدول التصنيف الدوري حسب زولفيغ (Zollweg).

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

جدول (7): قيم الميل الإلكتروني لمعظم العناصر بوحدة (الكيلو جول/مول)

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 طبقتها الخارجية.

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

**النتيجة:**

ففي الدورة الواحدة يكون الميل الإلكتروني للذرات الواقعة إلى يسار الدورة معدوماً تقريباً (إذ لا يمكن لها أن تضم إلكترونًا) ويكبر هذا الميل في الدورة كلما اتجهنا يميناً وتكون للهالوجينات أكبر القيم (سالبة).

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

**(4) السالبية الكهربائية**

السالبية الكهربائية هي مؤشر لميل الذرة لجذب الإلكترونات. إنه يتناسب مع الفرق بين جهد تأين الذرة الميل الإلكتروني. وضع لينوس بولينغ الكيميائي الأمريكي قيم السالبية الكهربائية على مقياس أقل بقليل من (1.0) للفلزات القلوية إلى حد أقصى (4.0  $\cong$  3.98) للفلور. تميل الفلزات القلوية والفلزات القلوية الأرضية إلى فقد إلكترون للحصول على ترتيب إلكتروني يشابه الغاز النبيل، ولذلك تحتوي المجموعتان الأولى (1A) والثانية (2A) على أقل الذرات في السالبية الكهربائية. على الطرف الآخر من المقياس، تميل الهالوجينات في المجموعة السابعة (7A) إلى اكتساب إلكترون للحصول على الترتيب الإلكتروني للغاز النبيل. وهكذا نجد أن السالبية الكهربائية تزداد من اليسار إلى اليمين عبر الجدول الدوري. تزداد قيم السالبية الكهربائية في الدورة الثانية بالترتيب  $C < N < O < F$ . تتخضع قيم السالبية من أعلى إلى أسفل ضمن المجموعة الواحدة.

Group →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Period																		
1	H 2.20																	He
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
3	Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
4	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.60
6	Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 1.87	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn 2.2
7	Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
* Lanthanoids	La 1.1	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27			
** Actinoids	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr 1.3			

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

قام الكيميائي الأمريكي باولينغ باقتراح طريقة لوضع قيم السالبة الكهربائية للعناصر وكان ذلك سنة 1932، عن طريق المعادلتين الرياضيتين التاليتين:

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

$$\Delta \chi = \chi_A - \chi_B = 0.102 \sqrt{\Delta}$$

حيث:

طاقة الرنين الأيوني	$\Delta$
طاقة تفكك الرابطة لمركب مكون من A و B	$\Delta H_{(A-B)}$
طاقة تفكك الرابطة بين الذرتين A	$\Delta H_{(A-A)}$
طاقة تفكك الرابطة بين الذرتين B	$\Delta H_{(B-B)}$
الفرق في السالبة الكهربائية بين الذرتين A, B	$\Delta \chi$
السالبة الكهربائية للذرة A	$\chi_A$
السالبة الكهربائية للذرة B	$\chi_B$

ووفقاً لتفسيره غالباً ما تكون طاقة الرابطة A – B (أي  $\Delta H_{A-B}$ ) أعلى من وسطي طاقتي الرابطين A – A و B – B. والفرق بينهما  $\Delta H$  سببه طاقة الرنين الأيوني ( $A^+ B^-$ ) والبنية المشتركة (A-B). وقد اقترح باولينغ أن تكون السالبة الكهربائية للهيدروجين  $\chi_H$  القيمة (2.1) وقام بحساب السالبة الكهربائية لبقية العناصر على هذا الأساس.

### مثال 1:

احسب قيمة السالبة الكهربائية للكلور (Cl) مع الأخذ في الاعتبار أن طاقة تفكك الرابطة  $Cl_2$  و  $F_2$  و ClF هي 242 و 158 و 255 كيلوجول / مول ، على الترتيب. ( $\chi_F = 3.98$ )

الحل:

$$\Delta = \Delta H_{(ClF)} - \frac{\Delta H_{(F-F)} + \Delta H_{(Cl-Cl)}}{2}$$

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

$$= 255 - \frac{158+242}{2} = 55 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta\chi = \chi_{\text{F}} - \chi_{\text{Cl}} = 0.102 \sqrt{\Delta}$$

$$= \chi_{\text{F}} - \chi_{\text{Cl}} = 0.102 \sqrt{55} = 0.76$$

وبالتعويض بقيمة ( $\chi_{\text{F}} = 3.98$ )

$$\chi_{\text{Cl}} = \chi_{\text{F}} - \Delta\chi$$

$$= 3.98 - 0.76 = 3.22$$

ملحوظة:

القيمة الناتجة للسالبية الكهربائية للكلور (3.22) هي القيمة الحسابية أما القيمة الحقيقية تساوي (3.16)

مثال 2:

إذا علمت أن طاقة تفكك الرابطة (Cl – Cl) تساوي (242 kJ/mol) ، (Br – Br) تساوي (183kJ/mol) ، (Br – Cl) تساوي (219kJ/mol). احسب قيمة السالبية الكهربائية للكلور (Cl) علماً بأن قيمة السالبية الكهربائية حسب مقياس باولنغ تساوي (3.16).

الحل:

$$\Delta = \Delta H_{(\text{Br-Cl})} - \frac{\Delta H_{(\text{Br-Br})} + \Delta H_{(\text{Cl-Cl})}}{2}$$

$$= 219 - \frac{183+242}{2} = 6.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta\chi = \chi_{\text{Cl}} - \chi_{\text{Br}} = 0.102 \sqrt{\Delta}$$

$$= \chi_{\text{Cl}} - \chi_{\text{Br}} = 0.102 \sqrt{6.5} = 0.26$$

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

وبالتعويض بقيمة ( $\chi_{Cl} = 3.16$ )

$$\chi_{Br} = \chi_{Cl} - \Delta\chi$$

$$= 3.16 - 0.26 = 2.9$$

تتغير السالبية الكهربائية في الجدول الدوري للعناصر في نفس اتجاه تغير طاقة التأين والميل الإلكتروني. فتزداد السالبية الكهربائية في الدورة الواحد من اليسار إلى اليمين بسبب تزايد شحنة النواة، وتتناقص السالبية الكهربائية في المجموعة الواحدة من الأعلى إلى الأسفل.

## الحالات الخاصة لبعض عناصر الجدول الدوري

في هذا الجزء سيتم استعراض بعض عناصر الجدول الدوري وهم:

اسم العنصر	رمزه	اسم العنصر	رمزه
الموليبدينوم	42Mo	الثوريوم	90Th
البلاتين	78Pt	اليورانيوم	92U
الأكتينيوم	89Ac		

### 1. الموليبدينوم

صفات عامة	
الاسم	موليبدينوم
العدد الذري	42
الرمز الكيميائي	Mo
سلاسل كيميائية	العناصر الانتقالية
كتلة ذرية	95.94 g/mol
الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل	[Kr] 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>
الترتيب الإلكتروني حسب المستويات الرئيسية	2, 8, 18, 13, 1
عدد النظائر في الطبيعة	7
الخواص البلورية	
البنية البلورية	مكعب مركزي الجسم
المظهر	فلزي فضي
	

اكتشف هذا العنصر الكيميائي السويدي كارل ولهم شيل عام 1778م من مركب يسمى الموليبدينايت - ثاني كبريتيد الموليبدينوم - (MoS<sub>2</sub>). يستخدم الموليبدينوم في صناعة سبائك الصلب (الفولاذ) لزيادة القوة والصلابة والتوصيل الكهربائي ومقاومة التآكل. تُستخدم سبائك "الفولاذ" في أجزاء من المحركات (مثل محرك الطائرات)، وتستخدم السبائك الأخرى في المثاقب وشفرات المنشار.

يستخدم ثاني كبريتيد الموليبدينوم كمادة مضافة لزيوت التشحيم، كما تشمل الاستخدامات الأخرى للموليبدينوم كمواد حفّازة في صناعة البترول، وأحبار لوحات الدوائر، والأصبغ والأقطاب الكهربائية.

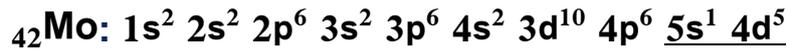
ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

❖ نظائر الموليبدنوم:

يوجد للموليبدنوم (33) نظيراً، (7) نظائر توجد في الطبيعة كما هو موضح في الجدول التالي:

النظير	نسبة التواجد في الطبيعة (%)
$^{92}\text{Mo}$	14.84
$^{94}\text{Mo}$	9.25
$^{95}\text{Mo}$	15.92
$^{96}\text{Mo}$	16.68
$^{97}\text{Mo}$	9.56
$^{98}\text{Mo}$	24.13
$^{100}\text{Mo}$	9.63

❖ الترتيب الإلكتروني للموليبدنوم حسب تحت المستويات:



موليبدات الصوديوم

موليبدات الصوديوم مركب كيميائي له الصيغة الكيميائية  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ، ويكون على شكل بلورات بيضاء .

❖ التحضير:

يحضر مركب موليبدات الصوديوم عن طريق إذابة أكسيد الموليبدنوم السداسي في هيدروكسيد الصوديوم عند  $(50 - 70 \text{ }^\circ\text{C})$  ثم بإجراء عملية تبلور للمحلول الناتج:



❖ الخواص:

- مركب موليبدات الصوديوم يذوب في الماء .
- يتفاعل مع بوروهيدريد الصوديوم ليعطي أكسيد للموليبدنوم:



❖ الاستخدامات

- يستخدم في الكيمياء التحليلية للكشف عن أشباه القلويات .
- يستخدم في الصناعة ضمن مجال مضادات التآكل .

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

## 2. البلاتين

صفات عامة	
الاسم	بلاتين
العدد الذري	78
الرمز الكيميائي	Pt
سلاسل كيميائية	العناصر الانتقالية
كتلة ذرية	195 g/mol
الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>
الترتيب الإلكتروني حسب المستويات الرئيسية	2, 8, 18, 32, 17, 1
عدد النظائر في الطبيعة	6
الخواص البلورية	
البنية البلورية	مكعب مركزي الوجه
المظهر	أبيض فضي
	

البلاتين هو أحد المعادن الخاملة. يتمتع بمقاومة ملحوظة للتآكل، حتى في درجات الحرارة العالية، وبالتالي يعتبر معدناً نبيلًا. غالبًا ما يوجد البلاتين حرًا وغير مرتبط كيميائيًا. تم استخدامه لأول مرة من قبل سكان أمريكا الجنوبية الأصليين قبل بعثة كريستوفر كولومبوس، تمت الإشارة إليه في الكتابات الأوروبية في وقت مبكر من القرن السادس عشر، ولكن لم يبدأ التحقيق من قبل العلماء حتى نشر

أنطونيو دي لولوا تقريرًا عن معدن جديد من أصل كولومبي في عام 1748.

يعتبر البلاتين أحد العناصر النادرة في قشرة الأرض، بمتوسط وفرة يقارب

( $5 \times 10^{-6}$  g/kg). يوجد البلاتين في بعض خامات النيكل والنحاس جنبًا إلى جنب مع بعض

الرواسب، ومعظمها في جنوب إفريقيا، والتي تمثل 80% من الإنتاج العالمي. ونظرًا لندرته في

القشرة الأرضية، يتم إنتاج بضعة مئات من الأطنان فقط سنويًا، ونظرًا لاستخداماتها المهمة، فهي ذات

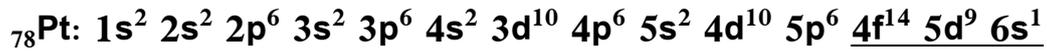
قيمة عالية وهي سلعة معدنية ثمينة.

❖ نظائر البلاتين:

يوجد للبلاتين (34) نظيراً، (6) نظائر توجد في الطبيعة كما هو موضح في الجدول التالي:

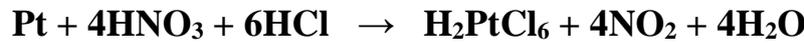
النظير	نسبة التواجد في الطبيعة (%)
$^{190}\text{Pt}$	0.012 (نظير مشع)
$^{192}\text{Pt}$	0.782
$^{194}\text{Pt}$	32.864
$^{195}\text{Pt}$	33.775
$^{196}\text{Pt}$	25.211
$^{198}\text{Pt}$	7.356

❖ الترتيب الإلكتروني للبلاتين حسب تحت المستويات:

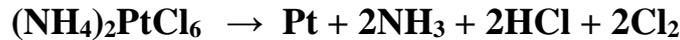


استخلاص البلاتين

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



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



❖ الخواص:

- البلاتين فلز ثمين له لون أبيض فضي.
- لا يصدأ البلاتين ولا يفقد بريقه عند تعرضه للهواء.

❖ الاستخدامات

- يستخدم البلاتين في صناعة المواد الكيميائية كمحفز لإنتاج حمض النيتريك والسيليكون والبنزين. كما أنه يستخدم كمحفز لتحسين كفاءة خلايا الوقود.
- تستخدم صناعة الإلكترونيات البلاتين للأقراص الصلبة للكمبيوتر.

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

### 3. الأكتينوم

صفات عامة	
أكتينوم	الاسم
89	العدد الذري
Ac	الرمز الكيميائي
العناصر الانتقالية الداخلية	سلاسل كيميائية
277 g/mol	كتلة ذرية
[Rn] 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل
2, 8, 18, 32, 18, 9, 2	الترتيب الإلكتروني حسب المستويات الرئيسية
2	عدد النظائر في الطبيعة
الخواص البلورية	
مكعب مركزي الوجه	البنية البلورية
أبيض فضي	المظهر
	

تم اكتشاف هذا العنصر في عام 1899 بواسطة العالم الكيميائي أندريه ديبييرن في باريس. استخرجه من خام اليورانيوم البتشلند أو أكسيد اليورانيوم (U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) الذي يوجد فيه الأكتينوم بكميات ضئيلة. الأكتينوم المستخرج من خامات اليورانيوم هو نظير الأكتينوم (<sup>227</sup>Ac) الذي له نصف عمر يقدر بـ (21.7) سنة. يحدث بشكل طبيعي كواحد من سلسلة النظائر التي تنشأ مع الاضمحلال الإشعاعي

لليورانيوم (<sup>235</sup>U). يحتوي الطن الواحد من خام البتشلند على حوالي (150 mg) من الأكتينوم.

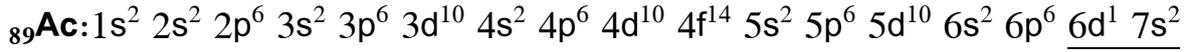
#### ❖ نظائر الأكتينوم:

يوجد للأكتينوم (33) نظيراً، (2) منهم توجد في الطبيعة كما هو موضح في الجدول التالي:

النظير	نسبة التواجد في الطبيعة (%)
<sup>225</sup> Ac	(نسبة ضئيلة جداً)
<sup>227</sup> Ac	(نسبة ضئيلة جداً)

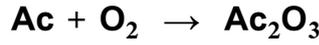
ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

❖ الترتيب الإلكتروني للأكتينوم حسب تحت المستويات:

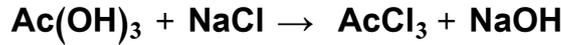


الأكسيد والهيدروكسيد

يتكون أكسيد الأكتينوم  $\text{Ac}_2\text{O}_3$  بأكسدة الفلز حسب المعادلة:

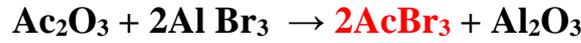
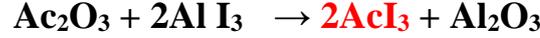
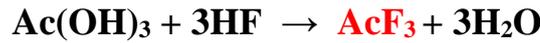


أما الهيدروكسيد فيمكن تحضيره بتفاعل القلويات أو الأمونيا مع محاليل الأكتينوم لتنتج راسب جيلاتيني من هيدروكسيد الأكتينوم حسب المعادلة:



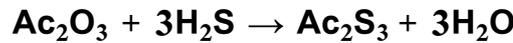
الهاليدات

يمكن تحضير هاليدات الأكتينوم حسب المعادلات التالية:



الكبريتيدات

يمكن تحضير كبريتيدات الأكتينوم بتفاعل خليط من كبريتيد الهيدروجين وكبريتيد الكربون مع أكسيد أو هيدروكسيد الأكتينوم عند درجة حرارة  $(1400^\circ\text{C})$ :



❖ الخواص:

- الأكتينوم عنصر فلزي مشع، يضيء في الظلام بسبب نشاطه الإشعاعي الشديد بضوء أزرق.

❖ الاستخدامات

- يعتبر الأكتينوم مصدرًا قويًا جدًا لأشعة ألفا، ولكنه نادرًا ما يستخدم خارج نطاق الأبحاث العلمية.

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

#### 4. الثوريوم

صفات عامة	
الاسم	ثوريوم
العدد الذري	90
الرمز الكيميائي	Th
سلاسل كيميائية	العناصر الانتقالية الداخلية
كتلة ذرية	232.038 g/mol
الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل	[Rn] 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>
الترتيب الإلكتروني حسب المستويات الرئيسية	2, 8, 18, 32, 18, 10, 2
عدد النظائر في الطبيعة	7
الخواص البلورية	
البنية البلورية	مكعب مركزي الوجه
المظهر	فضي
	

في عام 1829،  
استخرج العالم جون  
جاكوب برزيليوس  
الثوريوم من عينة  
صخرية، وأدرك أنه لم  
يتم الإبلاغ عنه من  
قبل. تبين أن المعدن  
هو سيليكات الثوريوم  
(ThSiO<sub>4</sub>)، وهو  
يعرف الآن باسم  
الثوريت. تم عرض  
النشاط الإشعاعي  
للتوريوم لأول مرة في  
عام 1898 بواسطة  
جيرارد شميدت وأكدته  
ماري كوري. الثوريوم  
موجود على الأرض

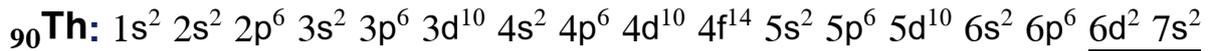
منذ الأزل لأنه يحتوي على نظائر ذات نصف عمر طويل ، مثل النظير السائد (<sup>232</sup>Th) ، الذي يبلغ  
نصف عمره (14) مليار سنة.

❖ نظائر الثوريوم:

يوجد للثوريوم (7) نظائر توجد في الطبيعة كما هو موضح في الجدول التالي:

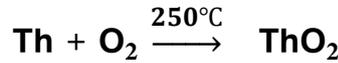
النظير	نسبة التواجد في الطبيعة (%)
$^{227}\text{Th}$	(نسبة ضئيلة جداً)
$^{228}\text{Th}$	(نسبة ضئيلة جداً)
$^{229}\text{Th}$	(نسبة ضئيلة جداً)
$^{230}\text{Th}$	0.02
$^{231}\text{Th}$	(نسبة ضئيلة جداً)
$^{232}\text{Th}$	99.98
$^{234}\text{Th}$	(نسبة ضئيلة جداً)

❖ الترتيب الإلكتروني للثوريوم حسب تحت المستويات:

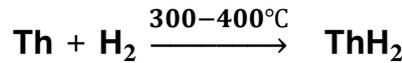


الأكسيد والهيدريد

يتكون أكسيد الثوريوم  $\text{ThO}_2$  بأكسدة الفلز حسب المعادلة:

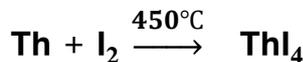
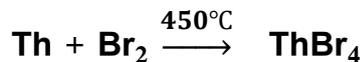
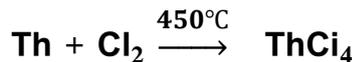
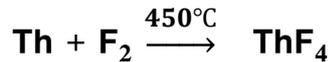


أما الهيدريد فيتم تحضيره بتفاعل الثوريوم مع الهيدروجين حسب المعادلة:



الهاليدات

يمكن تحضير هاليدات الثوريوم حسب المعادلات التالية:



ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

### ❖ الخواص:

- الثوريوم عنصر فلزي ضعيف الإشعاع
- عند تسخين الثوريوم في الهواء، فإنه يحترق بضوء أبيض ساطع.

### ❖ الاستخدامات

- الثوريوم عامل مهم في صناعة السبائك في المغنيسيوم، حيث يضيف مزيداً من القوة والمقاومة في درجات الحرارة العالية.
- تم إضافة ثاني أكسيد الثوريوم سابقاً إلى الزجاج أثناء التصنيع لزيادة معامل الانكسار، مما ينتج عنه زجاج يستخدم في عدسات الكاميرا عالية الجودة.

### 5. اليورانيوم

صفات عامة	
يورانيوم	الاسم
92	العدد الذري
U	الرمز الكيميائي
العناصر الانتقالية الداخلية	سلاسل كيميائية
238.029 g/mol	كتلة ذرية
$[Rn] 5f^3 6d^1 7s^2$	الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل
2, 8, 18, 32, 21, 9, 2	الترتيب الإلكتروني حسب المستويات الرئيسية
5	عدد النظائر في الطبيعة
الخواص البلورية	
معيني قائم	البنية البلورية
رمادي فضي	المظهر
	

تم اكتشاف اليورانيوم في عام 1789 من قبل مارتن كلابروث، الكيميائي الألماني، الذي عزل أكسيد اليورانيوم أثناء تحليل عينات البتسبلند أو أكسيد اليورانيوم ( $U_3O_8$ ) من مناجم الفضة.

لسنوات عديدة، تم استخدام اليورانيوم في المقام الأول كملون للسيراميك وللتلوين في التصوير الفوتوغرافي. لم يتم التعرف على

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

خصائصه المشعة حتى عام 1866، ولم تتجلى إمكانية استخدامه كمصدر للطاقة حتى منتصف القرن العشرين. يستخدم اليورانيوم الآن لتشغيل المفاعلات النووية التجارية التي تنتج الكهرباء وإنتاج النظائر المستخدمة للأغراض الطبية والصناعية والدفاعية في جميع أنحاء العالم.

### ❖ نظائر اليورانيوم:

يوجد لليورانيوم (35) نظيراً، (5) نظائر منها توجد في الطبيعة كما هو موضح في الجدول التالي:

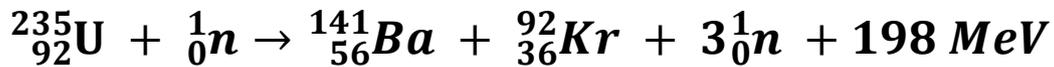
النظير	نسبة التواجد في الطبيعة (%)
$^{233}\text{U}$	(نسبة ضئيلة جداً)
$^{234}\text{U}$	0.0054
$^{235}\text{U}$	0.7204
$^{236}\text{U}$	(نسبة ضئيلة جداً)
$^{238}\text{U}$	99.2742

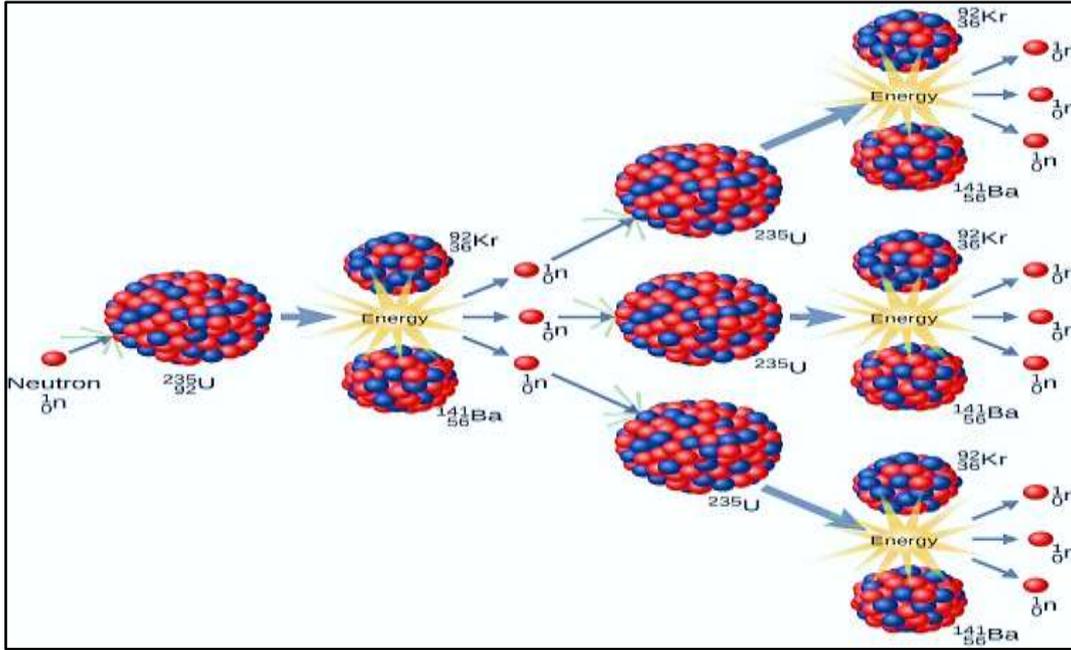
### ❖ الترتيب الإلكتروني لليورانيوم حسب تحت المستويات:



### الانشطار النووي

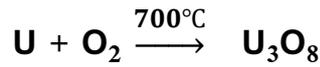
هو انقسام نواة ثقيلة إلى نواتين متوسطتي الكتلة، وإنتاج كميات هائلة من الطاقة نتيجة تفاعل نووي. وإحداث الانشطار تقذف النواة الثقيلة مثل اليورانيوم  $^{235}_{92}\text{U}$  بجسيمات خفيفة نسبياً مثل النيوترونات التي تعد أفضل القذائف لأنها لا تحمل شحنة كما في الرسم التوضيحي، ويمكن تكوين العديد من النواتج خلال عملية الانشطار النووي لليورانيوم والمعادلة التالية أحد أشكالها:



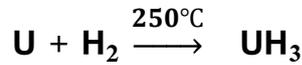


### الأكسيد والهيدريد

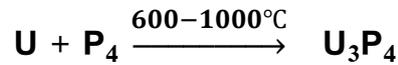
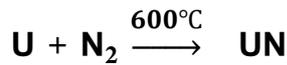
يتكون أكسيد اليورانيوم حسب المعادلة:



أما الهيدريد فيتم تحضيره بتفاعل اليورانيوم مع الهيدروجين حسب المعادلة:



### التفاعل مع النيتروجين والفسفور



### ❖ الخواص:

- اليورانيوم فلز صلب، له كثافة عالية، مرن، ويعتبر من العناصر المشعة.

### ❖ الاستخدامات

- يستخدم اليورانيوم كوقود لمحطات الطاقة النووية والمفاعلات النووية التي تدير السفن البحرية والغواصات، كما يمكن استخدامه في الأسلحة النووية.

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

## الإيثرات + الثيولات Thiols

تأخذ الإيثرات الصيغة العامة R-O-R حيث تعبر R و R` عن مجموعتي ألكيل أو مجموعتي أريل Ar أو مجموعه ألكيل ومجموعه أرايل. وتنقسم الإيثرات إلى قسمين:

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

### تسمية الإيثرات

تسمى الإيثرات وفقاً للطريقة الشائعة بذكر أسماء المجموعتين المرتبطتين بالأكسجين حسب ترتيبهما الأبجدي ثم تضاف كلمة إيثر (Ether)، وإذا كان الإيثر متماثلاً أي أن المجموعتين متشابهتان فإنه يكتب بذكر اسم مجموعة واحدة فقط مسبوقة بكلمة ثنائي (di).



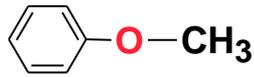
dimethyl ether



diethyl ether

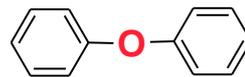


ethyl methyl ether



methoxybenzene

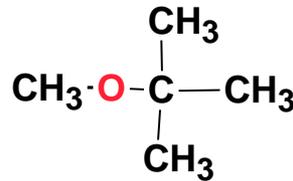
Methyl phenyl ether  
( Anisol )



diphenyl ether



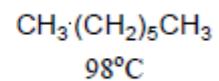
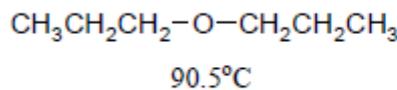
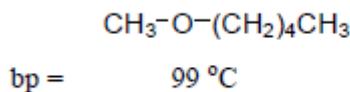
Ethyl n-propyl ether



tert-butyl methyl ether

### الخواص الفيزيائية للإيثرات:

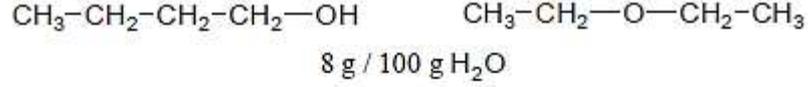
درجات غليان الإيثرات منخفضة جداً نظراً لعدم وجود الرابطة الهيدروجينية بين جزيئاتها مقارنةً بالكحولات التي توجد بين جزيئاتها روابط هيدروجينية تعمل على تماسك هذه الجزيئات وترفع من درجة غليانها كما في شكل (1).



### الشكل (1)

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

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



Dibutyl ether

0.03 g / 100 ml H<sub>2</sub>O

Diphenyl ether

0.39 g / 100 ml H<sub>2</sub>O

Anisole

1.04 g / 100 ml H<sub>2</sub>O

### الشكل (2)

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.

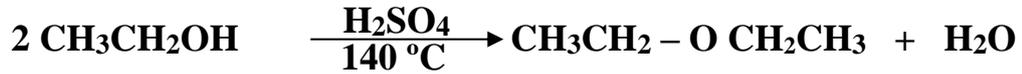
التركيب	الاسم	الكتلة الجزيئية	درجة الغليان	الذوبانية
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	الإيثانول	46	78	يذوب
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	ثنائي ميثيل إيثر	46	24-	يذوب جزئياً
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	بروبان	44	24-	لا يذوب

### تحضير الإيثرات

يمكن تحضير الإيثرات بعدة طرق منها ما يلي:

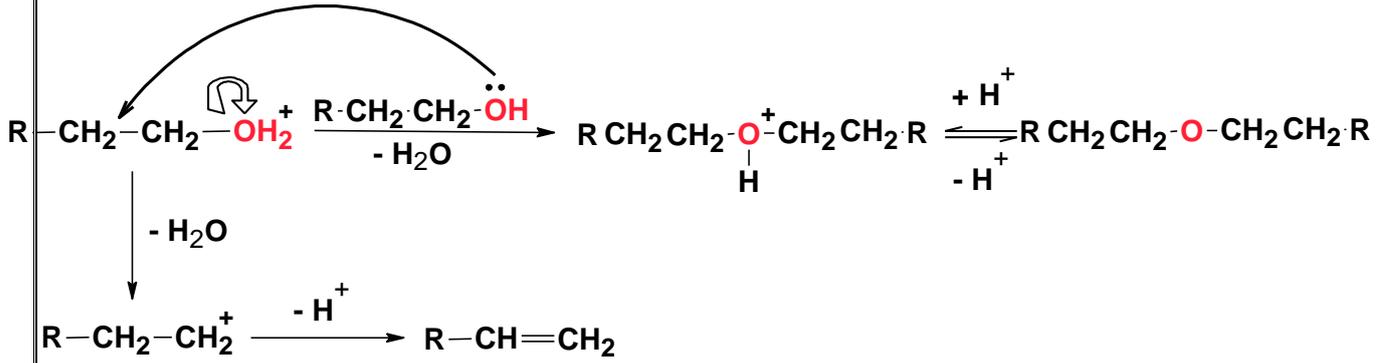
#### 1. نزع الماء من الكحولات:

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 .



وبمقارنة هذا التفاعل بالتفاعل الذي يتم من خلاله تكوين الألكينات تحت ظروف مشابهة نجد أنه يجب استخدام تركيز أقل من حمض الكبريتيك، وذلك منعاً لتحويل جميع جزيئات الكحول إلى أيونات أكسونيوم -OH<sup>+</sup>، إذ أن وجود الكحول الحر يعمل عمل كاشف نيكولوفيلي في تفاعل تكوين الإيثر.

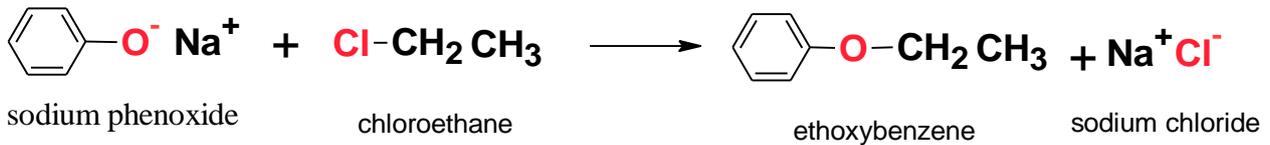
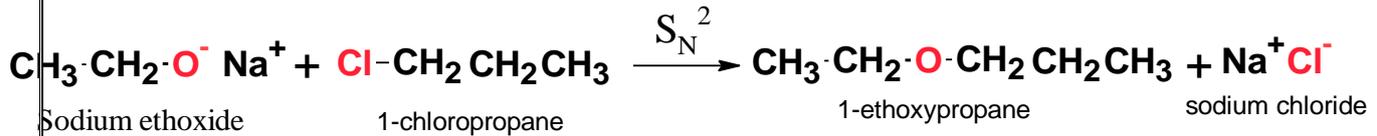
ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين



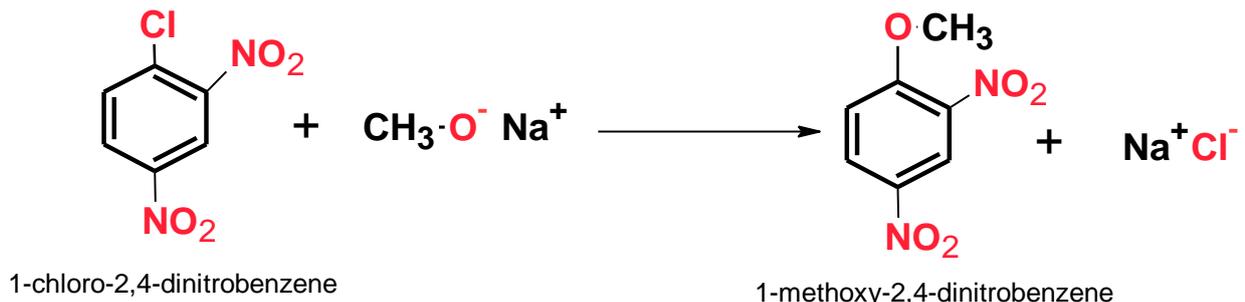
وتستخدم طريقة التحضير هذه في الإيثرات المتماثلة والتي لها كتل جزيئية منخفضة. وتجدر الإشارة إلى أن الكحولات الثانوية والكحولات الثالثية تحت الظروف نفسها تعطي مركبات غير مشبعة كنواتج رئيسية.

## 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:



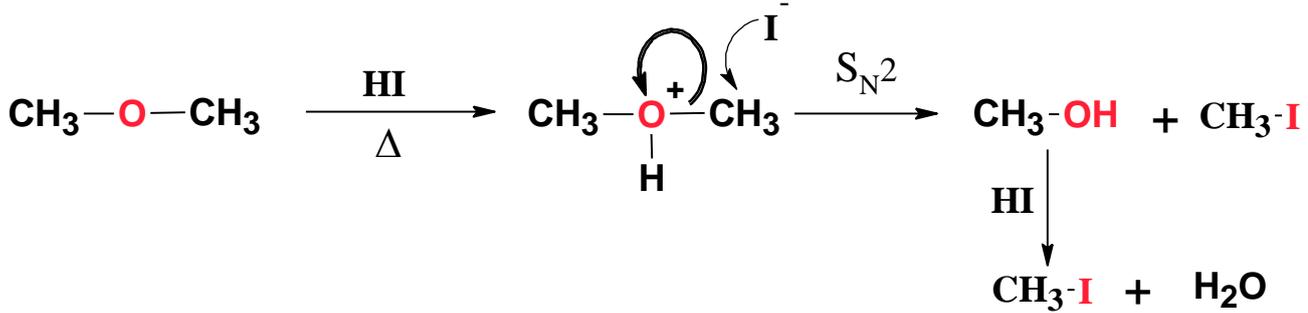
يشق أيون الألكوكسيد السابق ( الملح الصوديومي للكحول ) من كحول أولي أو ثانوي أو ثالثي، ويشترط في هاليد الألكيل أن يكون هاليداً أولاً لأن كلاً من هاليد الألكيل الثانوي وهاليد الألكيل الثالثي سيكون قابلاً لتفاعلات الحذف E<sub>2</sub> بدلاً من تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي S<sub>N</sub>2، هذا وتعتبر هاليدات الأريل ( الهاليدات الأروماتية ) خاملة تجاه تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي، فهي لا تتفاعل مع ألكوكسيدات أو فينوكسيدات الصوديوم، إلا أنه يمكن تنشيط هذا النوع من التفاعل بوضع مجموعات فعالة على الحلقة مثل مجموعة النيترو، والتي تعمل على زيادة فعالية ذرة الهالوجين في المركب الأروماتي تجاه الاستبدال كما يتضح من المعادلة التالية:



ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

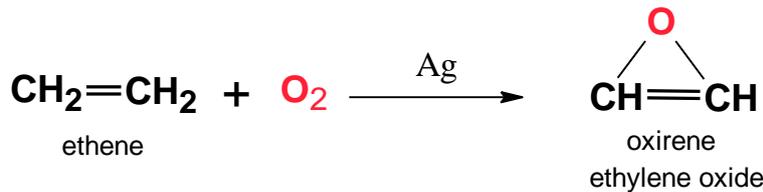
### تفاعلات الإيثرات

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 معطية كحول وهاليد الكيل. هذا وفي حالة وجود حمض زائد فإن الكحول الناتج من جراء التفاعل 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 بالأوكسيرينات ( Oxiranes ) ، وأهم الإيبوكسيدات من الناحية الصناعية في الوقت الحاضر هو أكسيد الإيثيلين (Ethylene oxide) الذي يحضر صناعياً بتفاعل الإيثيلين مع أكسجين الهواء الجوي في وجود عامل مساعد.



ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

### الثيولات

الثيول في الكيمياء عبارة عن مجموعة وظيفية تتألف من ارتباط الكبريت مع الهيدروجين -SH- وتدعى المركبات التي تحوي هذه المجموعة الوظيفية ثيولات.

### تسميه الثيولات

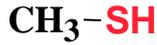
بمقارنه تركيب الثيولات بالايثرات أو الكحولات أو الفينولات نجد أن هناك نوعا من التشابه بينها وذلك باستبدال ذرة الأكسجين بذرة كبريت كما يلي:

**R-SH**  
**Thioether**

**Ar-SH**  
**Thiol**

**R-S-R**  
**Thiophenol**

هذا ويتم تسميه المركبات المشابهة للكحولات والفينولات كما يلي:



methanethiol  
Methylmercaptan



propane-1,3-dithiol

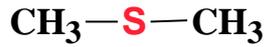


cyclopentanethiol

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



(methyldisulfanyl)methane  
Dimethyl disulfide



(methylsulfanyl)methane  
dimethyl sulfide  
OR Methyl sulfide



(methyldisulfanyl)ethane  
ethyl Methyl disulfide

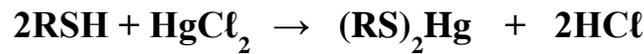
### تفاعلات الثيولات

#### 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 :



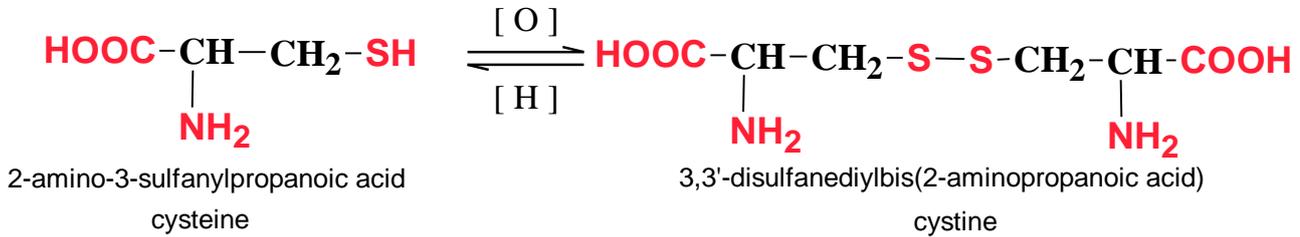
تتفاعل الثيولات أيضاً مع أيونات المعادن الثقيلة مثل أيونات الزئبق كما يلي:



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

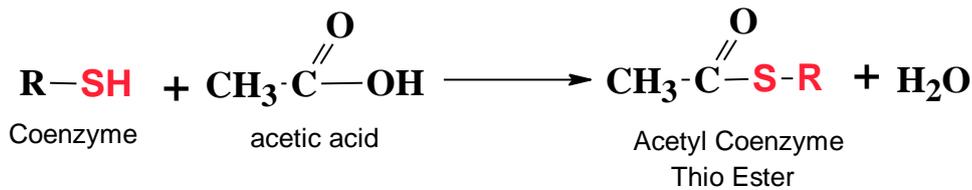
#### 2- تفاعلات الأكسدة والاختزال:

تعتبر أكسدة الثيولات وكذلك اختزالها عمليتان مهمتان 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

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

## الكربوهيدرات Carbohydrates

### تعريفها وتصنيفها

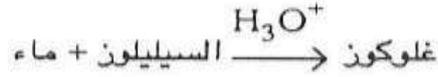
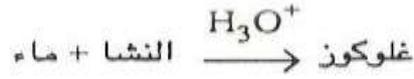
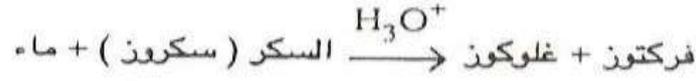
تم صياغة اسم هذه المجموعة من المركبات، ومعناها الحرفي هو ماءات الكربون: ماءات (Hydrate) وكربون (carbo)، ليعبر عن نسب ذرات العناصر الثلاثة، الكربون والهيدروجين والأكسجين. فالصيغ إما أن تكون  $(CH_2O)_n$  أو  $C_n (H_2O)_n$  أو  $C_n (H_2O)_m$ . ولكن هذا المعنى هجر الآن و بقي الاسم يشير إلى طائفة كبيرة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

وهذه المركبات واسعة الانتشار في الطبيعة، فهي من المركبات الأساسية التي تستند إليها الحياة. فالسكر والنشا من مكونات طعام الإنسان الأولي، و السيليلوز في الخشب والورق والقطن منتجات كربوهيدراتية نقية تقريبا، وفي جدر الخلايا الحية وفي جزيئات DNA الحاملة للصفات الوراثية أنواع من الكربوهيدرات المحورة، كما نجد لبعض الكربوهيدرات فوائد علاجية. ويبدأ 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 ( $C_6H_{12}O_6$ ) وتستغل فيها طاقة ضوء الشمس التي يمتصها الكلوروفيل Chlorophyll، وهي الصبغة الخضراء في أجزاء النباتات. ويتحول الجلوكوز بعد صنعه إلى النشا والسيليلوز اللذين يخزانان أو يستغلان في أجزاء النبات.



وهذه العملية وما 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. وقد ر أن بلمرات الجلوكوز (النشا والسيليلوز وما 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 ومركب آخر هو سكر أيضا يدعى الفركتوز. أما النشا والسيليلوز فإن ناتج التميؤ منهما هو الجلوكوز.

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين



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

1- تصنف السكريات الأحادية إما طبقاً لعدد ذرات الكربون في جزيء السكر، أو تبعاً لعدد ذرات الكربون.

أ. تبعاً لعدد ذرات الكربون:

حيث يشتق الاسم العام للسكر الأحادي بذكر مقطع يشتق من الاسم الإغريقي الدال على عدد ذرات الكربون الموجودة بالجزيء، مع إضافة المقطع "وز" ، ose - ، " في نهاية الكلمة .

الأمثلة:

- $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  ، ترايوز ، triose ، للسكر الذي يحتوي على ثلاث ذرات كربون.
- $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$  ، تيتروز ، tetrose ، للسكر الذي يحتوي على أربع ذرات كربون.
- $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$  ، بنتوز ، Pentose ، للسكر الذي يحتوي على خمس ذرات كربون.
- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  ، هكسوز ، hexose ، للسكر الذي يحتوي على ست ذرات كربون.

ب. تبعاً لنوع مجموعة الكربونيل في الجزيء:

- إذا احتوى الجزيء على مجموعة ألدهيد، يسمى الدوز، Aldose، ويضاف المقطع ألدو، -Aldo ، قبل الاسم الإغريقي الدال على عدد ذرات الكربون، مثل الدوهكسوز، يطلق على السكر الألدهيدي الذي يحتوي على ست ذرات كربون .
- أما إذا احتوى على مجموعة كيتونية، فيسمى كيتوز، Ketose، ويضاف المقطع، كيتو، -Keto ، قبل الاسم الإغريقي الدال على عدد ذرات الكربون، مثل كيتوهكسوز .
- 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

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

Oligosaccharides . أما إذا كان الوحدات كبيراً ( مئات أو آلاف ) فإن المركب من السكريات المضاعفة أو البلمرات Polysaccharides . ومن هذه البلمرات النشا والسيليلوز . وسندرس هذه الأنواع بشيء من التفصيل .

### السكريات الأحادية: Monosaccharides

السكريات الأحادية عموماً مركبات بلورية بيضاء، تذوب في الماء بسهولة لكن لا تذوب في المذيبات العضوية غير القطبية، و للبعض منها طعم حلو. وهي سكريات بسيطة لا تتحلل إلى مواد أبسط منها، ويحتوي الجزيء فيها عادة على ثلاث إلى ثماني ذرات كربون، وأهم أنواعها، السكريات الخماسية، وتعرف بالبنتوزات (Pentoses)، وصيغتها الجزيئية  $C_5H_{10}O_5$ ، مثل سكر الرايبوز، والأرابينوز، والسادسية، وتعرف بالهكسوزات (Hexoses)، وصيغتها الجزيئية  $C_6H_{12}O_6$ ، ومن أمثلتها الهامة الجلوكوز (سكر العنب) والفركتوز (سكر الفواكه).

#### الجلوكوز Glucose:

البناء الجزيئي للجلوكوز:

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

1- الصيغة الجزيئية للجلوكوز هي  $C_6H_{12}O_6$

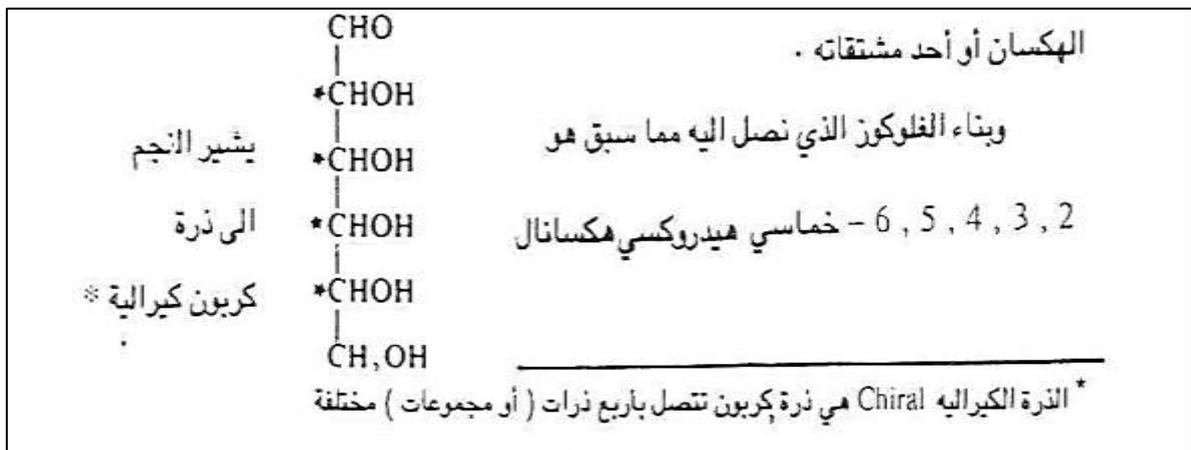
2- تتكون بتفاعله مع انهيدريد الأستيك  $(CH_3CO)_2O$  أسيتات خماسية، وهذا يعني أن خمساً من ذرات

الأكسجين توجد في خمس مجموعات هيدروكسيل.

3- يدل تأكسد الجلوكوز بالعوامل المؤكسدة الضعيفة وتحوله إلى حمض كربوكسيلي على أنه سكر ألدهيدي،

أي في طرف الجزيء مجموعة ألدهيد (CHO -).

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



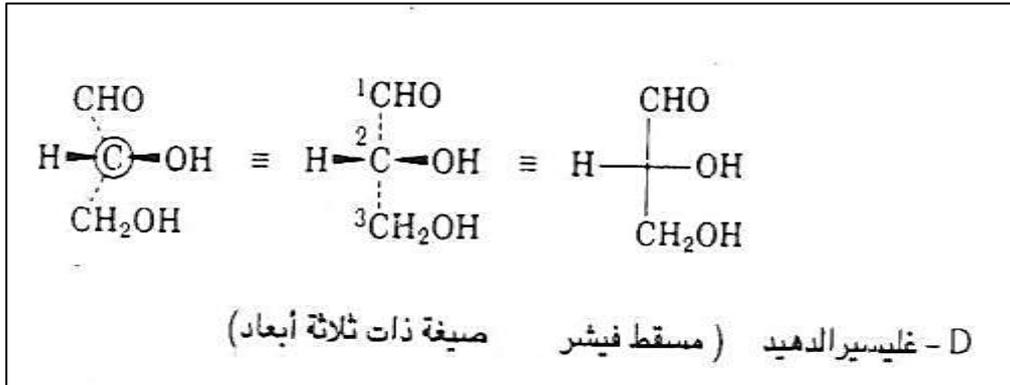
ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

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

(المتشاكلات: عبارة عن مركبات تملك نفس التركيب ولكنها تختلف في تركيب مكوناتها حول ذرة الكربون المتناظرة  $n^2$ )

### ترتيب السكريات الأحادية : صيغ فيشر:

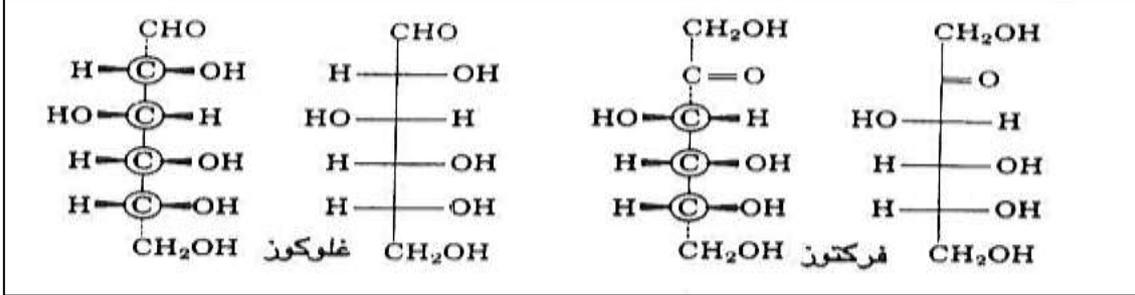
كان لإميل فيشر Emil Fischer الفضل في تعيين الترتيبات الخاصة بالجلوكوز وغيره من الهكسوزات والسكريات الأحادية الأخرى، وكان ذلك في أواخر القرن الماضي. و في عام 1891 اقترح أن يُرسم مسقط لذرة الكربون الرباعية على سطح مستوٍ، واستخدم هذه الصيغ التي عرفت بمساقط فيشر Fischer Projections لتمثيل الصيغ البنائية للسكريات، وهي ما زالت مستعملة في أيامنا هذه. وأبسط السكريات الأحادية هي جليسير ألدهيد الذي توجد فيه ذرة كربون كيرالية واحدة، ولذلك له ندين، أحدهما الموجود بصورة طبيعية، والذي 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.



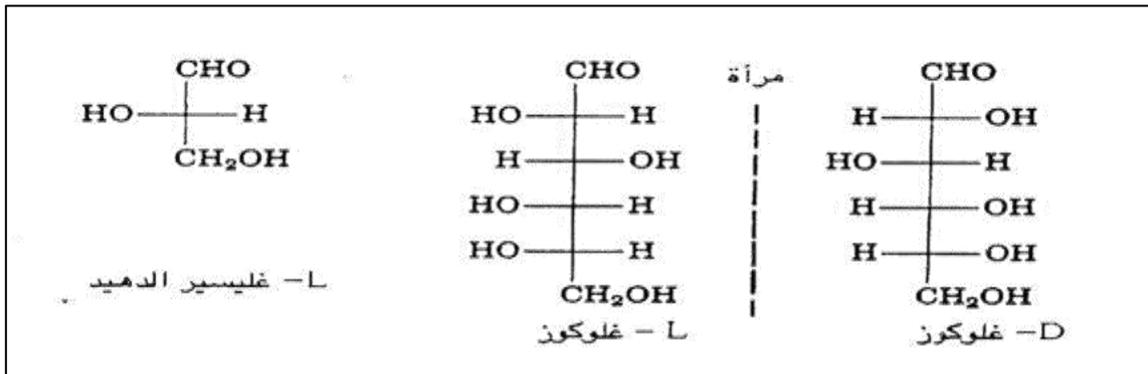
وفي مسقط فيشر مثلت ذرة الكربون الكيرالية بالتقاء الخطين الرأسي والأفقي، والرابطتان الأفقيتان تمثلان رابطتين أمام مستوى الصفحة، أي تبرزان نحو المشاهد، أما الرابطتان الرأسيتان فإنهما تمثلان رابطتين خلف مستوى الصفحة، أي تتجهان بعيدا عن المشاهد. وبالمثل ترسم صيغ الجلوكوز والفركتوز، وكما سبق فإن مجموعة الكربونيل في الطرف العلوي أو أقرب إليه. وحسب الاصطلاح الذي وضعه فيشر فإن الجلوكوز و الفركتوز الموجودان في الطبيعة ينتميان إلى طائفة D لأن كلاً من هما يشبه D - جليسير ألدهيد في بناء ذرة الكربون الكيرالية الأبعد عن الطرف العلوي، أي الذرة الخامسة (قبل الأخيرة) في الجزيء.

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

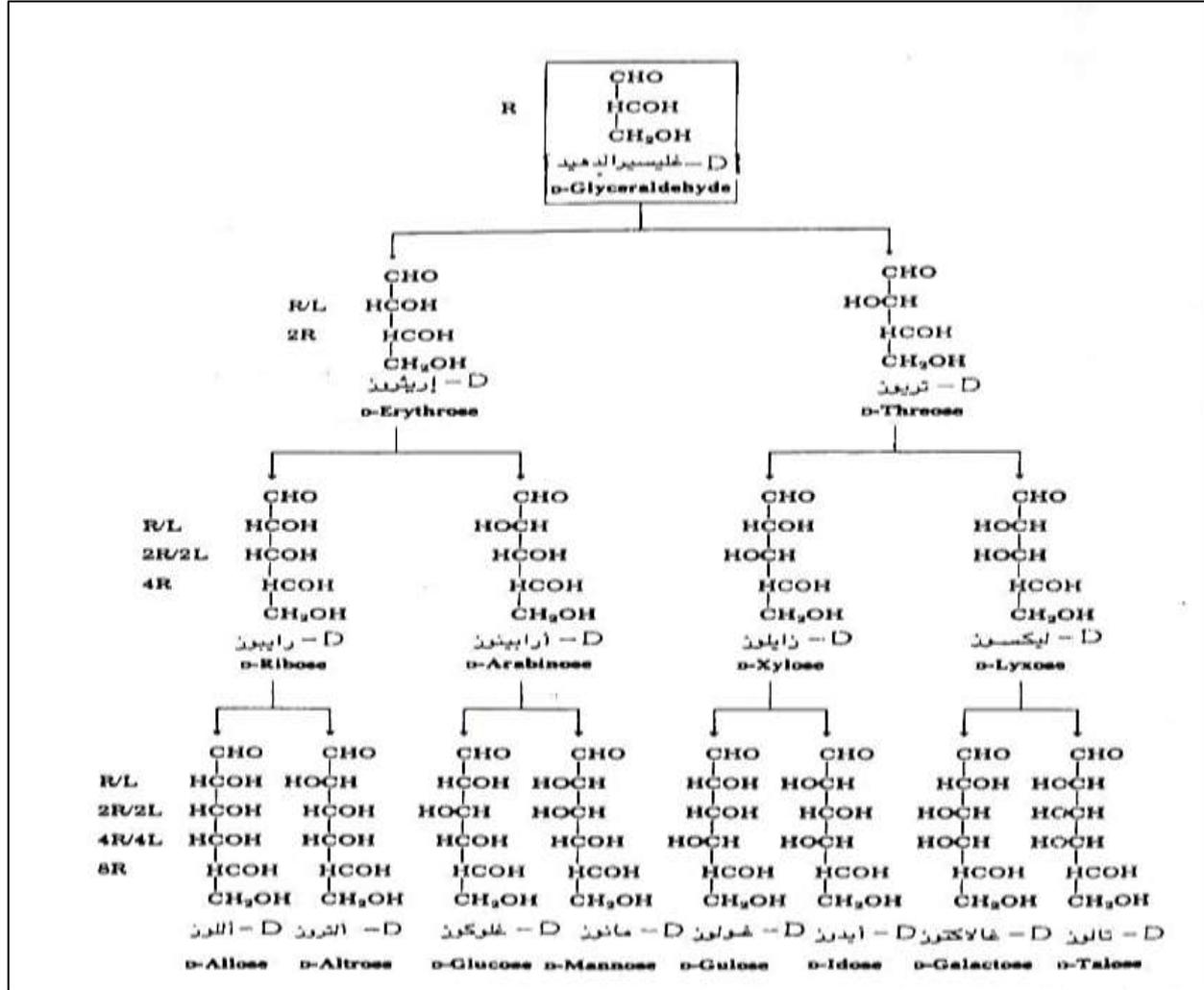
ففي السكريات الثلاثة تتجه مجموعة الهيدروكسيل على هذه الذرة إلى اليمين في مسقط فيشر، ونرى في الشكل I صيغ مساقط فيشر لجميع الألدوزات من طائفة D



ومقابل 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 . ونرى أن ترتيب ذرة الكربون قبل الأخيرة في طائفة L مشابه لما في L - جليسيرألدهيد.



ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين



شكل يوضح الألدوزات من طائفة D الحرفان R (يمين) و L (يسار) يشيران إلى اتجاه مجموعات الهيدروكسيل على الصيغ بدءاً من اليسار، ونلاحظ أنها كلها على الذرة (4) في البنوتوزات وعلى 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 D-L

لا يشيران الآن إلى اتجاه تدوير السكر للضوء المستقطب، فكل من D جلوكوز و D فركتوز من طائفة D، إلا أن الأول يميني التدوير والثاني يساري التدوير. لكن النشاط الضوئي للسكريات الأحادية الخماسية والسداسية يثير بعض المشكلات حول مساقط فيشر التي اخترناها لتمثيلها كما في الشكل السابق.

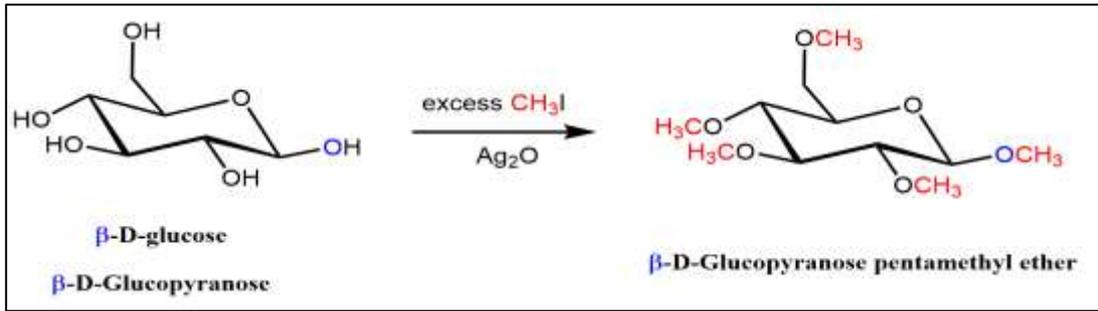
ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

### تفاعلات السكريات الأحادية:

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

#### 1- تكون الإسترات والإثيرات:

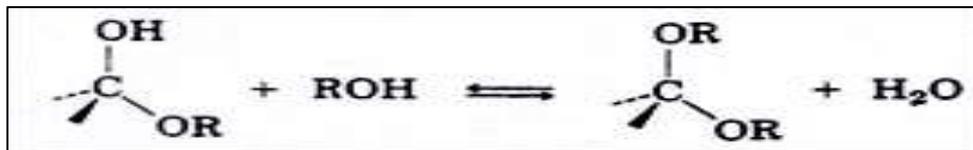
يمكن تحويل أي مجموعة كحول في جزيء السكر إلى إستر بالتفاعل مع كلوريد الحمض المناسب أو أنهيدريده في وجود قاعدة فإذا استخدم أنهيدريد الأستيك مثلاً مع الجلوكوز نجد بحساب كمية الأنهيدريد المستهلكة أن الناتج هو خماسي الأستيات، ومعنى ذلك أن جميع مجموعات الهيدروكسيل، بما في ذلك الهيدروكسيل الأنوميرية قد تفاعلت.



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

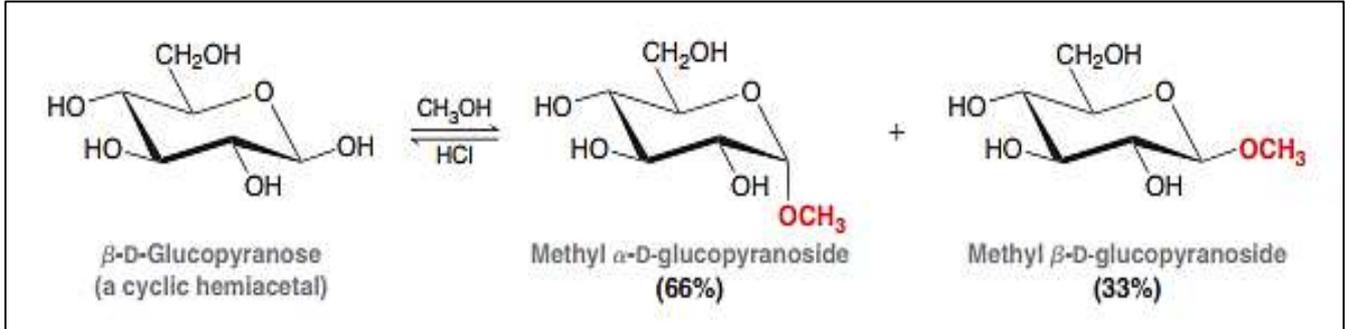
#### 2- تكون الجلايكوزيدات:

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



ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

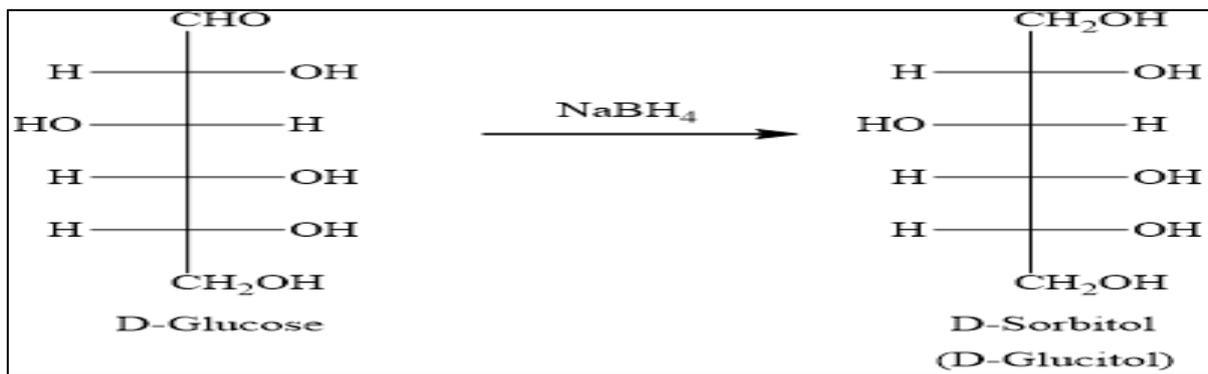
ويحصل تفاعل مشابه بين نصف الأسيثال في جزيء السكر وكحول مثل: كحول ميثيل



ويدعى الأسيثال 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 ظاهرة التدوير التبديلي 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 كأى أدهيد أو كيتون بسيط فهي تختزل ببوروهيدريد الصوديوم ( $\text{NaBH}_4$ ) إلى كحول، والكحول سداسي الهيدروكسيل الناتج يدعى بالاسم العام ألديتول.

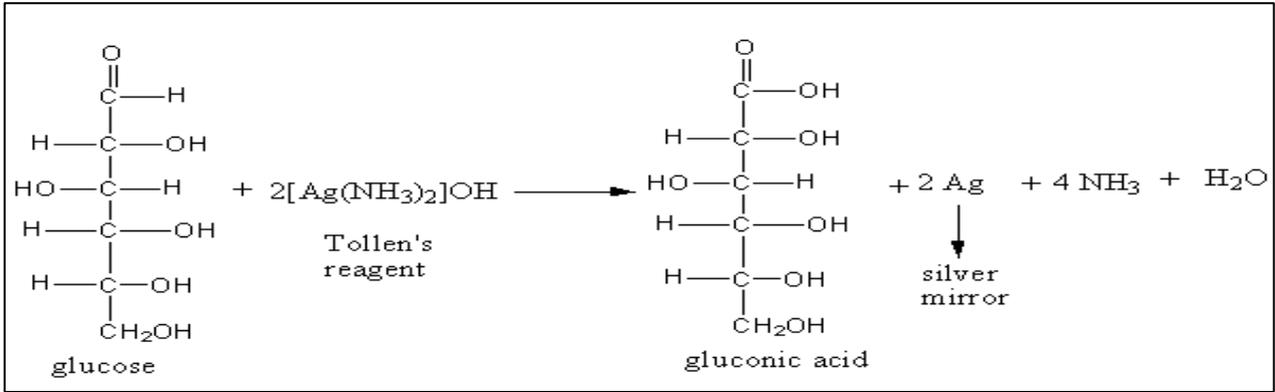


ويوجد السوربيتول في الطبيعة في كثير من أنواع الفواكه وأنواع التوت البري وهو يستخدم بديلاً للسكر لتحلية كثير من أصناف الأطعمة المجهزة والمعلبة.

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

#### 4- تأكسد السكريات الأحادية:

مثلاً تتأكسد الألدهيدات البسيطة تتأكسد الألدوزات إلى حوامض كربوكسيلية، ويختلف ناتج الأكسدة باختلاف العامل المؤكسد ويكفي لإحداث التأكسد استخدام عوامل مؤكسدة ضعيفة مثل: كاشف تولينز ( $Ag^+$  في محول الأمونيا المائي). وكاشف فهلنج ( $Cu^{2+}$  في معقد مع الترترات) وكاشف بندكت ( $Cu^{2+}$  في معقد السيترات)، وتظهر نتيجة التأكسد باختزال الأيونات المعدنية إلى فضة تترسب على هيئة طبقة لامعة (مرآة الفضة) أو إلى نحاس (I) في هيئة الأوكسيد  $Cu_2O$  وهو راسب أحمر طوبي. لذلك تستخدم هذه التفاعلات للاستدلال على وجود السكاكر المختزلة، أي التي تحتوي جزيئاتها على ارتباط نصف الأسيال، والاختبار الذي يجريه مرضى السكري بأنفسهم لفحص البول هو تطبيق لاختبار بندكت، باستطاعته الكشف عن كمية من السكر في البول لا تزيد عن 0.1%.



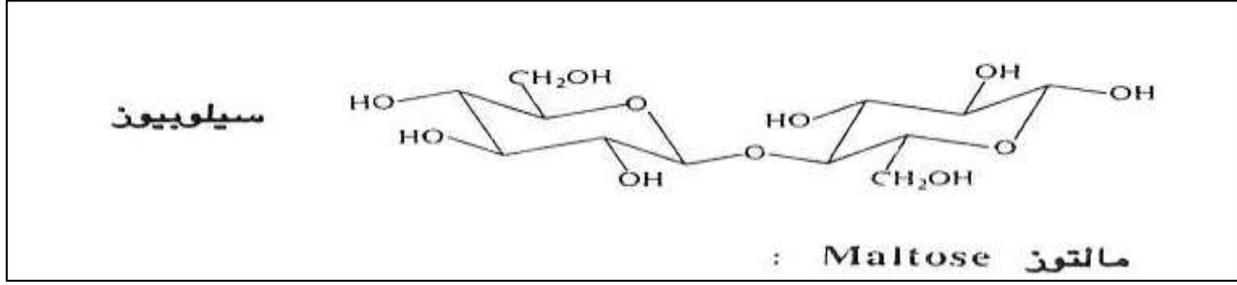
#### السكريات الثنائية: (Disaccharides)

وصيغتها  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . وهذه تعطي جزئين من السكريات الأحادية عند تحللها مائياً، مثل السكروز (Sucrose) والمالتوز (Maltose)، واللاكتوز (Lactose)، والسيلوببوز (Cellobiose). رأينا في البند السابق أن تفاعل السكر الأحادي مع الكحول يحول من صورة نصف الأسيال إلى أسيال، وبتغيير هيدروكسيل  $C_1$  إلى مجموعة ألكوكسي (OR). فإذا كان الكحول المستخدم سكرًا آخرًا 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.

#### سيلوببوز Cellubiose:

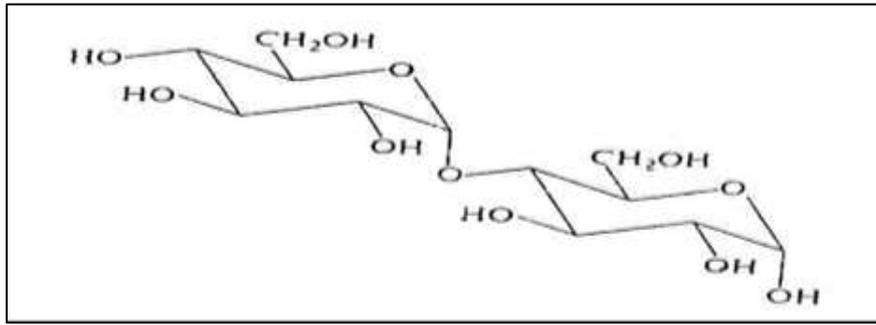
الارتباط الغلايكوزيدي بين وحدتي السكر قد يكون بين  $C_1$  في الأول وأي موقع في الثاني، إلا أن الارتباط  $C_4 - C_1$  منتشر، وقد تكون مجموعة الهيدروكسيل على  $C_1$ ، في موقع  $\alpha$  أو  $\beta$ ، فنصف الارتباط الغلايكوزيدي بأنه من نوع  $\alpha$  . 1، 4 أو  $\beta$  . 1، 4. والترتيب الأخير هو ما نجده في السكر الثنائي سيلوببوز الذي يتكون بالتميؤ الجزئي للسيلوبوز:

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

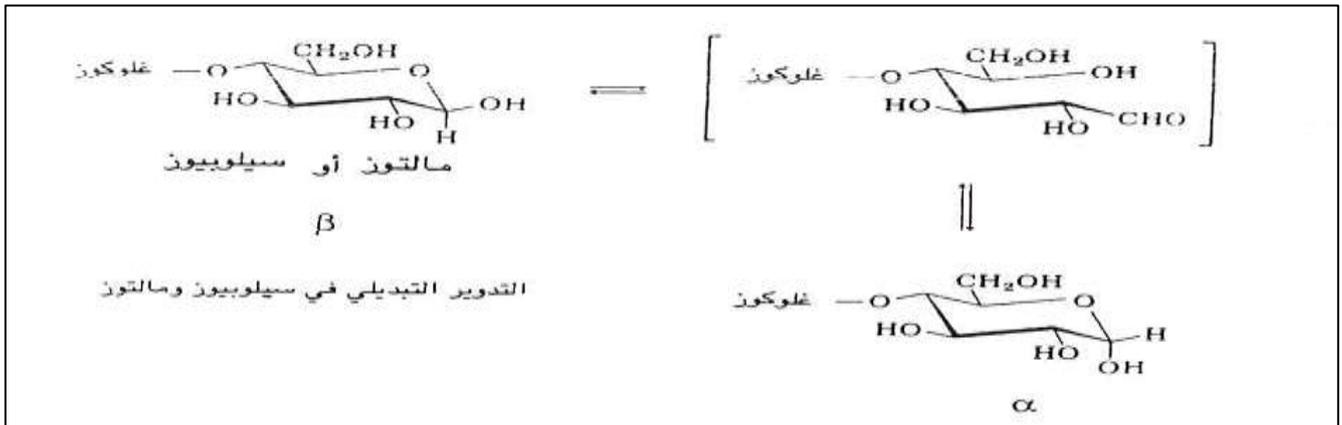


مالتوز Maltose :

يتحول النشا بالتميؤ الجزئي إلى سكر ثنائي، ترتبط وحدتا الجلوكوز فيه بارتباط  $\alpha$  . 1, 4 ويُدعى هذا السكر باسم مالتوز .



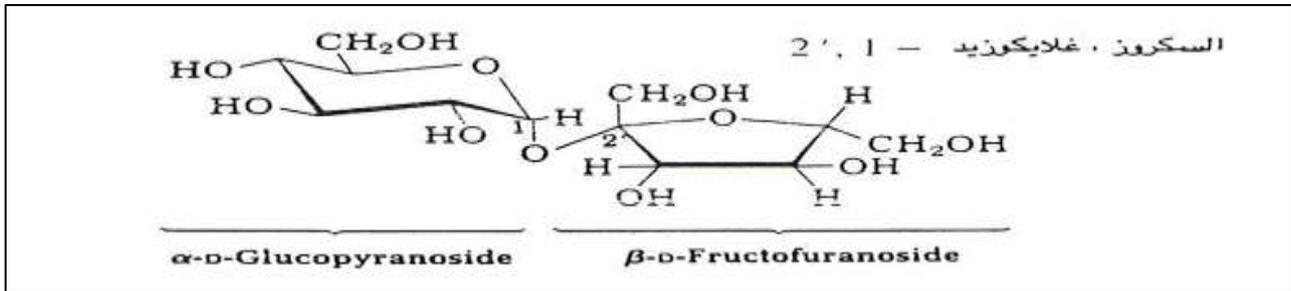
وإذا تفحصنا صيغة كل من سيلوبيوز ومالتوز نرى أن في كل منهما ارتباط نصف أسيتال على الطرف الأيمن، لذلك فهما سكران مختزلان، لأن كلاً منهما في اتزان مع البناء المفتوح الذي يحتوي على مجموعة ألدهيد حرة. وعلى الرغم من أوجه التشابه الكثيرة بينهما إلا أن الاختلاف في طبيعة الارتباط الغلايكوزيدي يجعل السكرين مختلفين 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 .



ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

## السكروز Sucrose:

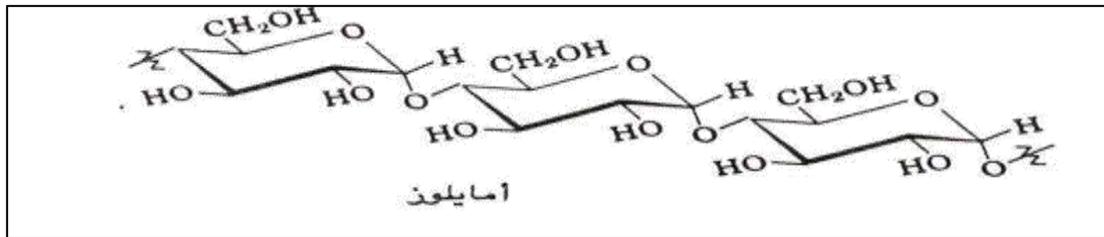
السكروز، أو سكر المائدة، المادة الكيميائية النقية الأكثر استخداماً في حياتنا علي هيئة نقية في صورته البلورية المألوفة، وهذا السكر الثنائي يعطي بالتميز كميات متساوية من الغلوكوز والفركتوز، وأثناء عملية التحول يتغير التدوير النوعي من +66.5 فيصبح بعد تمام التحول -22. ويحفز هذا التحول بإنزيم خاص، كما يمكن 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 تبدلاً في التدوير، مما يدفع إلى الاستنتاج بعدم وجود ارتباط نصف أسيتال في أي من الوحدتين المرتبطتين، وإلى أن ارتباطهما تم بين C<sub>1</sub> من الغلوكوز و C<sub>2</sub> من الفركتوز.



## مبلمرات الجلوكوز: من مثل النشا والجلايكوجين والسيليلوز.

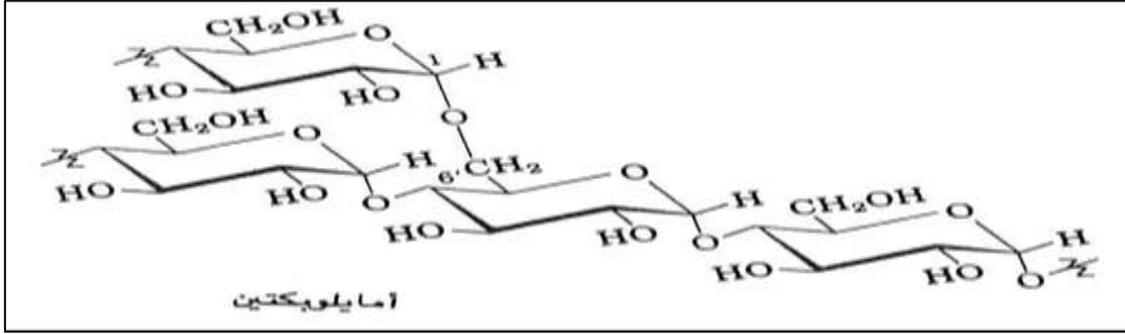
### النشا Starch:

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



وهناك نوع آخر متفرع، تتشأ تفرعاته بإنشاء ارتباطات غلايكوزيدية (6,1 .  $\alpha$ ) بالإضافة إلى ارتباطات (4,1 .  $\alpha$ )، وهذا يجعل هيكل الجزيء متفرعا وكأنه سلسلة رئيسية تخرج منها إعداد 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.

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

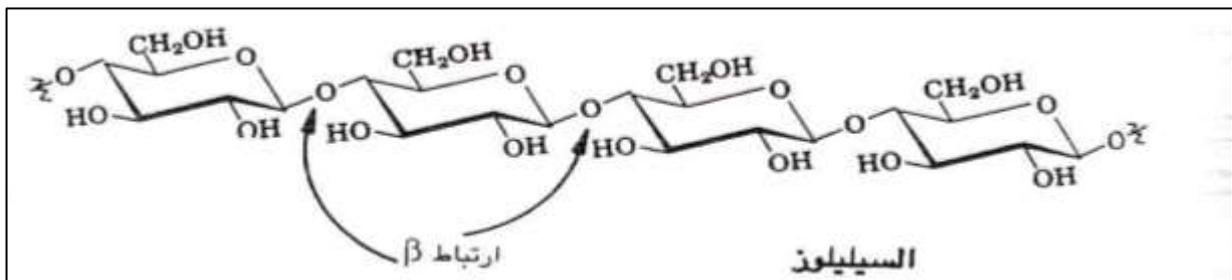


### الغلايكوجين Glycogen :

يتركز وجود الغلايكوجين في الكبد وفي الأنسجة العضلية، فهناك يتكون ويخزن وتقوم إنزيمات تنيرها للعمل هورمونات خاصة بالحصول على الغلوكوز 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 الأمايلوز في النشا. والتفرعات فيه أشد وأقصر مما في أمايلوبكتين فالأوزان الجزيئية التي تميز هذا النوع لا تقل عن  $3.0 \times 10^5$  وقد تصل إلى  $1.0 \times 10^8$  وهي تقابل 1800 إلى ستين ألفاً من وحدات الغلوكوز 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 الغلوكوز من الغلايكوجين المخزون.

### السيليلوز Cellulose :

يختلف السيليلوز عن النشا والغلايكوجين في أنه مبلمر من وحدات  $\beta$ . غلوكوز، فهو أقرب صلة بالسكر الثنائي سيلوبوز لكن الارتباطات الغلايكوزيدية متماثلة فهي  $\beta$ . 4,1، والسيليلوز، غير متفرع، كما أن جزيئاته أكبر بسبب عدد وحدات الغلوكوز الكبير، ويمتد الجزيء، بشكل خطي، وترتبط الجزيئات بعضها ببعض روابط هيدروجينية كثيرة مما يضفي على ألياف السيليلوز (كما في القطن) قوة. والاختلاف البسيط بين بناء السيليلوز وبناء الأمايلوز (وجود ارتباط  $\beta$  بدلاً من ارتباط  $\alpha$ ) يجعل السيليلوز غير قابل للهضم فلا تؤثر فيه إنزيمات الجسم، لكن بعض أنواع البكتيريا، وحشرة سوس الخشب تحتوي على إنزيمات تحفر تميؤ السيليلوز، لذلك نرى أن الحيوانات التي تعيش في جوفها هذه البكتيريا ومنها الأبقار تستطيع الاستفادة من السيليلوز وتتغذى عليه.



ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

## الكيمياء التحليلية

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

أ- التحليل الكمي الوزني (Gravimetric analysis)

ب- التحليل الكمي الحجمي (Volumetric analysis)

وبغض النظر عن نوع التحليل المطلوب، سواء كان تحليلاً كيفياً أو تحليلاً كميّاً، 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 على عدة أجزاء قليلة من المليون، وقد تصل إلى 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 على أساسه تصميمات الأجهزة المطلوبة للتحكم في كميات الغازات التي تتصاعد في الهواء.

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

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

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

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 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 الكمي تبعاً للوسيلة المستخدمة في التحليل إلى 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 على انتهاء التفاعل وذلك بانتقال التفاعل من الوسط المختزل (زرنخيت  $AsO_3^{3-}$ ) إلى الوسط المؤكسد (الزرنخات  $AsO_4^{3-}$ ) ويطلق على 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 نترات الفضة مع اتخاذ ظهور العكارة (تكون راسب) كدليل على انتهاء التفاعل لانتقال وسط التفاعل من صورة راسب ويطلق على هذا النوع اسم التحليل الكمي الحجمي لتفاعلات الترسيب.

### **(2) التحليل الكمي الوزني:**

وفيه تقدر كمية العنصر أو المركب بعملية وزنية وذلك بعد فصلها مباشرة مثل: ترسيب النحاس من محاليله بالتحليل الكهربائي على كاثود مناسب مثل البلاطين، أو فصلها بعد تحويلها إلى أحد مشتقاتها الثابتة النقية مثل ترسيب النحاس على صورة ثيوسيانات النحاس (II)

### **(3) التحليل الضوئي Photometric analysis :**

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

أ- التحليل اللوني Colourimetric analysis

ب- التحليل الطيفي Spectrophotometric analysis

ج- التحليل بالامتصاص خلال العكارة Turbidimetric analysis

د- التحليل بالتشتت على العكارة Nephtometric analysis

هـ - التحليل بتقدير طيف اللهب flame Photometric analysis

و- التحليل بالوميض Flourimetric analysis

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

#### **4) التحليل الغازي Gas analysis**

المقصود بهذا النوع من التحليل هو تقدير المادة على صورة غاز باستخدام الوسائل الأخرى مثل الوسائل الحجمية أو الوزنية فنجد عند تقدير شوائب الكربون في فلز ما عندما يتم حرقه بحيث يتحول الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون ثم يمرر في أنابيب تحتوي على 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 الكهربائي وعمليات الوزن حيث تنفصل المادة إلى مكوناتها وغالباً ما يكون أحد العناصر أو أكسيده والذي يذهب بطبيعة الشحنة التي يحملها إلى الكاثود والذي يكون مناسباً ليرسب 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 على المادة مجهولة التركيز ليتفاعل معها.

#### **أ- التحليل بقياس فرق الجهد Potentiometric analysis**

بقياس الجهد الكهربائي المتغير أثناء التفاعل وذلك لقطب مغمور في المحلول يمكن الاستدلال على انتهاء التفاعل وبالتالي يمكن حساب تركيز المواد المتفاعلة.

#### **ب- التحليل بقياس التوصيل الكهربائي Conductometric analysis**

يمكن الاستدلال على انتهاء التفاعل بقياس التوصيل الكهربائي أثناء التفاعل وبالتالي يمكن تقدير التركيز المتفاعلة.

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

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

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

## 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 على هذا السطح بتركيزات مختلفة فيسهل التعرف عليها وتقديرها وتنقسم طرق التحليل الكروماتوجرافي إلى:

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:

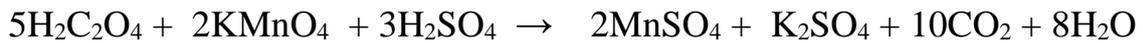
## 1- التحليل الحجمي بقياس الأكسدة والاختزال Oxidimetry and Reductimetry

أولاً: 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°C و 80°C).



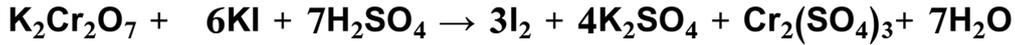
ولذلك نلجأ - في كل مرة نرى فيها أن التفاعل قد تباطأ - إلى رفع درجة الحرارة، لكن بعض التفاعلات لا يمكننا رفع درجة حرارتها، وذلك بسبب تطايرها (كما في التفاعلات اليودومترية) وبسبب الأكسدة الحاصلة من أكسجين الهواء (كما يجري في أثناء أكسدة ايون الحديد الثنائي Fe<sup>2+</sup> عند معايرة محلول كبريتات

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

الحديد (II)  $FeSO_4$  بواسطة برمنجنات البوتاسيوم ( $KMnO_4$ ) 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 وترتكز 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 متساوياً ويساوي  $C$  فإن سرعة التفاعل حسب قانون فعل الكتلة تتناسب مع القوة الخامسة للتركيز أي أن :

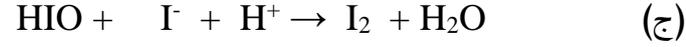
$$V = k \cdot C^5$$

إلا أن التجربة تظهر أن سرعة التفاعل لا تتناسب إلا مع مربع التركيز أي أن :  $V = k \cdot C^2$  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:



ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

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



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 الحافزة. 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 جداً ليؤثر في سير التفاعل

ويعتبر الماء حافزاً مهماً، إذ ينشط عدداً كبيراً من التفاعلات الكيميائية، وكذلك أيونات الهيدروجين  $\text{H}^+$ ، 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

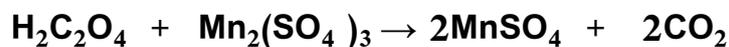
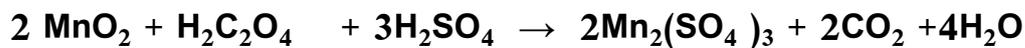
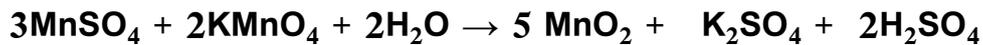
بالإضافة إلى الحافز مواد كيميائية تزيد من فعالية الحافز تسمى منشطات كوجود بعض الأكاسيد مثل

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:



ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية

2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

والتحليل الحجمي باستعمال العوامل المؤكسدة والمختزلة يعد أحد أهم أنواع التحليل الحجمي وفيه يتم معايرة عامل مؤكسد بعامل مختزل أو العكس وفي هذا النوع من التفاعلات يجب أن يكون بين العاملين فرق كاف بحيث يتضمن تغييراً 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 مثل: قطب الهيدروجين القياسي وقطب الكالوميل القياسي وقطب الفضة / كلوريد الفضة.

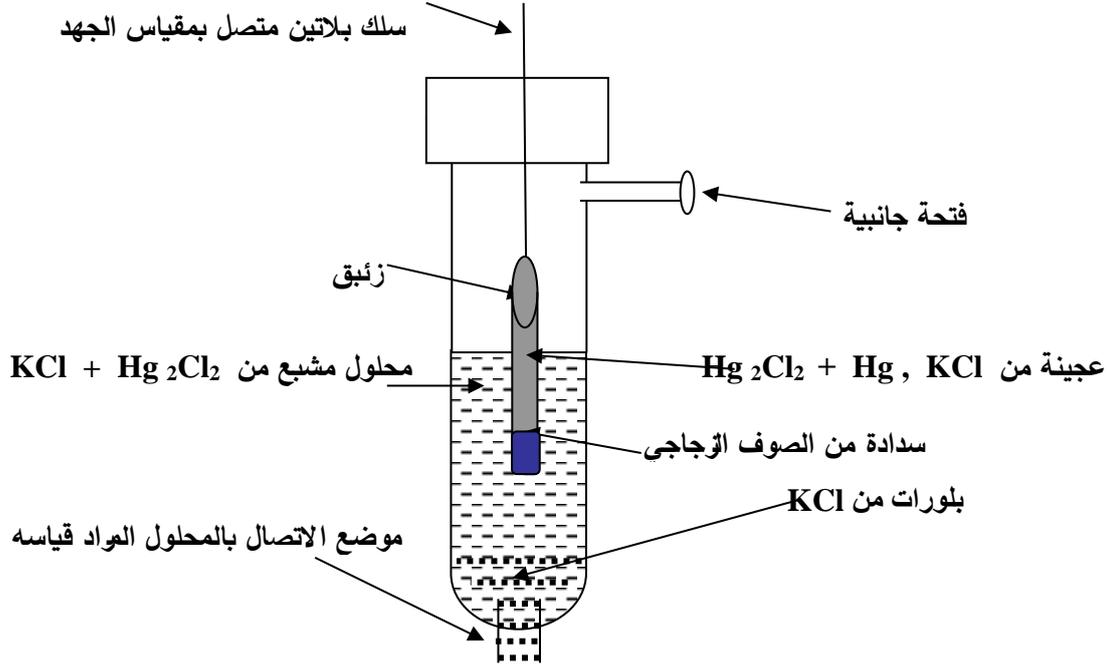
### أنظمة الأقطاب القياسية Reference Electrode Systems

سبق أن ذكرنا انه من الضروري أن يقاس جهد أي قطب من الأقطاب بالنسبة إلى قطب الهيدروجين القياسي، الذي يعد جهده مساوياً للصفر. ونظراً 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 عملياً، 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 معروفاً بدقة بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي.
- 2- أن يكون جهد القطب القياسي ثابتاً، 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 تبعاً لتركيز محلول كلوريد البوتاسيوم الموجود في داخله، ولكن هذا المحلول يكون مشبعاً في أغلب الأحوال، وهو النوع الشائع الاستعمال في المختبرات.

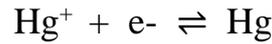


### قطب الكالوميل القياسي

ويكتب تفاعل نصف خلية هذا القطب كما يلي:



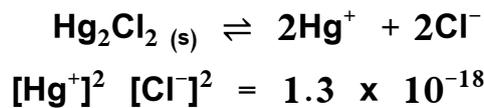
ويمكن إعادة صياغته على النحو التالي:



وبتطبيق معادلة نيرنست 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 إلي نحو 3.5M ، أي أن تركيز ايون الكلوريد  $\text{Cl}^-$  في هذا المحلول سيكون أيضاً مساوياً 3.5M أما كلوريد الزئبق I (الكالوميل  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) فهو شحيح الذوبان في الماء، وحاصل إذابته يساوي  $1.3 \times 10^{-18}$  عند  $25^\circ\text{C}$  أي أن:



ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

وبذلك يمكن حساب تركيز ايون الزئبق I [Hg<sup>+</sup>] في المحلول المشبع بكلوريد البوتاسيوم كما يلي:

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

وبالتعويض بهذه القيمة في معادلة نرنست نحصل على:

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

وقد وجد من القياسات المعملية أن أفضل قيمة لجهد قطب الكالوميل عند 25°C هي 0.2412 V وربما يعود هذا الفرق بين القيمة العملية والقيمة المحسوبة نظرياً إلى عدم التحديد الحقيقي لحاصل إذابة كلوريد الزئبق I ، وإلى استبدال التركيزات المعتادة بدلاً من استخدام التركيزات الفعالة في معادلة نرنست.

ويلاحظ أنه عندما يتغير تركيز محلول كلوريد البوتاسيوم من التركيز المشبع إلى واحد مول/ لتر فإن قيمة جهد قطب الكالوميل تصبح 0.2801 V على حين يزداد هذا الجهد إلى 0.3337 V عندما يكون تركيز المحلول 0.1M .

#### مثال:

احسب ثابت حاصل الإذابة للمركب Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ومولارية محلول KCl علماً بأن تركيز محلول KCl المشبع يساوي 1M وجهد قطب الكالوميل يساوي 0.28 V وبالنسبة لقطب الكالوميل المشبع SCE فإن E<sup>0</sup><sub>Hg<sup>+</sup>/Hg</sub> = 0.79 و E = 0.25 .

#### الحل:



$$E = E^0 + (0.059/n) \log ([Cl^-]^2/[Hg_2^{2+}]) \quad \text{وعلى ذلك فإن:}$$

ولو كان E = 0.25 فإن [Cl<sup>-</sup>] = 1M وعلى ذلك فإن تركيز أيون الزئبق I يكون:

$$0.28 = 0.79 + 0.059/2 \log 1/[Hg_2^{2+}]$$

$$[Hg_2^{2+}] = 5.01 \times 10^{-18}$$

$$K_{sp} = [Hg_2^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 5.01 \times 10^{-18} \times 1^2 = 5.01 \times 10^{-18}$$

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

وبالنسبة لقطب الكالوميل المشبع فإن :  $E = 0.25$

$$E = E^{\circ} + (0.059/n) \log ([Cl^{-}]^2 / K_{sp})$$

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

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

### معادلة نيرنست Nernst equation

إن الجهد الفعلي لأي نصف خلية لا يعتمد على مكونات تفاعل نصف الخلية فحسب بل يعتمد أيضاً على تركيز جميع الأيونات التي لها علاقة بنصف التفاعل. فعلى سبيل المثال خلية تتكون من نصفي خلية خارصين ستودي إلى حدوث تيار كهربائي عندما تختلف تراكيز أيونات الخارصين في نصفي الخلية. وأن المعادلة التي توضح العلاقة بين الجهد الفعلي لنصف الخلية والتركيز الفعال للمواد المتفاعلة الناتجة لنصف التفاعل تعرف بمعادلة نيرنست. يمكن توضيح معادلة عامة لنصف تفاعل بالشكل التالي:



يمكن تطبيق معادلة نيرنست على هذا التفاعل بالشكل التالي:

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

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

$E^{\circ}$  : هو جهد الاختزال القياسي لنصف الخلية

$R$  : هو الثابت العام للغازات ،  $T$  هي درجة الحرارة المطلقة ،  $F$  هو عدد فاراداي

$n$  : هو عدد الإلكترونات المتضمنة في نصف التفاعل

ويمكن التعبير عن المقدار  $(2.3RT/F)$  عند درجة  $(30^{\circ}C)$  بالقيمة  $(0.060)$  والتي تساوي  $(0.059)$  عند

$(25^{\circ}C)$ ، كما يمكن التعبير عن المعادلة أعلاه عند إدخال ثابت التوازن  $K_{eq}$  التفاعل بالشكل التالي:

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

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

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

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

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

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



$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + (0.059/2) \log ([MnO_4^-][H^+]^8 / [Mn^{2+}])$$

### مثال 1:

احسب الجهد الفعلي لنصف خلية  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  في حالة العيارية مع ثاني كرومات. في معظم هذه المعايير يثبت تركيز  $Fe^{3+}$  تقريباً (0.1M) قبل إضافة ثاني كرومات وأن 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  $E^{\circ}$  لنصف خلية  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  تساوي 0.77V

### الحل:

$$\begin{aligned} E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} &= E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + (0.059/n) \log ([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]) \\ &= 0.77 + (0.059/1) \log(10^{-6}/0.1) \\ &= 0.77 - 0.3 = 0.47V \end{aligned}$$

### مثال 2:

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

### الحل:

$$\begin{aligned} E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} &= E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} + (0.059/n) \log ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]) \\ &= 0.77 + (0.059/1) \log(0.1/10^{-6}) \\ &= 0.77 + 0.3 = 1.07V \end{aligned}$$

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

### مثال 3:

احسب الجهد الفعلي في محلول الذي فيه تركيز البرمنجنات يساوي  $(10^{-1}M)$  وتركيز  $Mn^{2+}$  يساوي  $(10^{-4}M)$  وأن الـ pH تساوي 1 علماً بأن جهد نصف خلية  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  يساوي (1.51V).

### الحل:

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1.51 + (0.059/5) \log (10^{-1} \times (10^{-1})^8 / 10^{-4})$$

$$= 1.51 + 0.059/5 \log 10^{-5} = 1.45V$$

وفي pH = 3 تصبح الحسابات كما يلي:

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1.51 + (0.059/5) \log (10^{-1} \times (10^{-3})^8 / 10^{-4})$$

$$= 1.51 - 0.24 = 1.27V$$

### تأثير الـ pH على جهد نصف الخلية

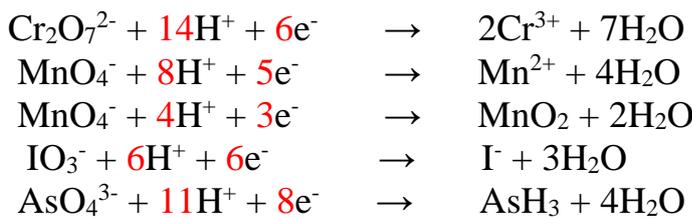
تبين لنا من المثال السابق بان الجهد لأنصاف خلية خاصة يتأثر بتغير تركيز ايون الهيدروجين أو بتغير pH وان مدى شدة هذا التأثير يمكن حسابه لأقطاب متنوعة لمعرفة أي من هذه الأقطاب أكثر تأثراً بتغير الـ pH كما أن أنصاف الخلايا التي تتضمن أيون الهيدروجين أو أيون الهيدروكسيد في تفاعل نصف الخلية هي التي تتأثر بدرجة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

### مثال:

حدد أيّاً من أنصاف الخلايا التالية التي يكون التأثير عليها أكثر شدة وأياً منها يكون التأثير عليها أقل شدة نتيجة تغيير معين في الـ pH :



إن تفاعلات أنصاف الخلايا هي:



ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

إن قيم m/n هي:

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+} = 14/6 = 2.33$$

$$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 8/5 = 1.6$$

$$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2 = 4/3 = 1.33$$

$$\text{IO}_3^-/\text{I}^- = 6/6 = 1$$

$$\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsH}_3 = 11/8 = 1.38$$

ووجد أن أكثر نصف خلية تأثيراً بتغير الـ pH هو  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  واقل نصف خلية تأثيراً بعد تغيير الـ

pH هو  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$

### العلاقة بين الجهد القياسي و ثابت الاتزان:

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



ويمكن التعبير عن ثابت الاتزان لهذا التفاعل بالشكل التالي:

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

ولنعلم أن تفاعل تأكسد - اختزال يجب أن يحدث توازن كهربائي كلما حدث اتزان كيميائي، بعبارة أخرى فإن جهد نصف خلية التأكسد يجب أن يساوي جهد نصف خلية الاختزال كلما حدث اتزان كيميائي في نظام التأكسد-الاختزال وعليه فإن:  $E_1 = E_2$

علماً بأن (1) يرمز إلى العامل المؤكسد و (2) يرمز إلى العامل المختزل. ويمكن كتابة معادلة نيرنست إلى  $E_1$  و  $E_2$  بالشكل التالي:

$$E_1 = E_1^0 + (0.059/n) \log ([\text{OX}_1]/[\text{Red}_1])\dots\dots\dots(8)$$

$$E_2 = E_2^0 + (0.059/n) \log ([\text{OX}_2]/[\text{Red}_2])\dots\dots\dots(9)$$

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:

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

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  $K_{eq}$  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 لتركيز المواد المتفاعلة الباقية عند الاتزان. وبذلك تكون قيمة  $K_{eq}$  أكبر كلما كان التفاعل أكثر اكتمالاً.

### مثال 1:

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

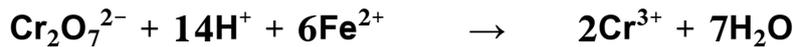
$$E^0 \text{ Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} = 1.33 \text{ V}$$

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

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:

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

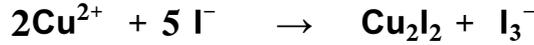
$$K_{eq} = 10^{56.95} = 8.9 \times 10^{56}$$

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

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

**مثال 2:**

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



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

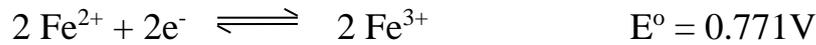
**الحل:**

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

$$K_{\text{eq}} = 10^{10.85} = 7.04 \times 10^{10}$$

**مثال 3:**

احسب  $K_{\text{eq}}$  للتفاعل:



**الحل:**

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

$$\text{Log } K_{\text{eq}} = (2/0.059) (1.25 - 0.771) = 16.24$$

$$K_{\text{eq}} = 1.74 \times 10^{16}$$

**منحنيات معايرات تفاعلات الأكسدة والاختزال:**

وهناك كم هائل من هذا النوع من التفاعلات التي تستخدم في الكيمياء التحليلية عامة، وفي المعايرات الحجمية خاصة، وهي تفاعلات تزيد كثيراً على تفاعلات معايرات التعادل أو الترسيب أو تكوين المتراكبات، ويطلق على مثل هذه التفاعلات اسم تفاعلات ومعايرات الريدوكس. وقد أمكن استخدام أدلة كثيرة خاصة بمعايرات الأكسدة والاختزال التي تغير لونها في أثناء المعايرة وتساعدنا على تحديد نقطة النهاية أو نقطة التكافؤ بدقة متناهية. ونظراً لأن نصف تفاعلات الأكسدة والاختزال تكون في حالة اتزان عند جميع النقط بمجرد البدء في عملية المعايرة، فإن جهد الاختزال عند كل من هذه النقط يعد ثابتاً و له قيمة محددة؛ و لذلك يتغير جهد الخلية  $E_{\text{cell}}$  بصفة مستمرة في خلال عملية المعايرة، وخاصة حول نقطة التكافؤ مما

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

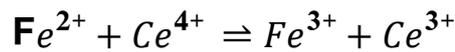
يجعلنا نعتبر هذه الطريقة طريقة عيارية دقيقة لتحديد نقطة التعادل بين محلولي المعايرة، ولتحديد هذه النقطة علينا أن نقوم برسم علاقة بين كل من جهد الخلية  $E_{cell}$  وبين حجم المحلول المعيار، وتسمى هذه الطريقة باسم معايرة قياس الجهد " Potentometric Titration ". وسوف نركز هنا على تفاعلات الأكسدة والاختزال بصفة عامة.

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

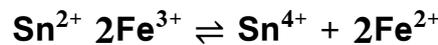
**أولاً: معايرات لا يدخل فيها أيون الهيدروجين  $H^+$  ( أو أيون الهيدرونيوم  $H_3O^+$  ) بشكل مباشر في تفاعلات الأكسدة و الاختزال، و منها :**

1- تفاعلات تتساوى فيها مولات كل من المواد المتفاعل والنااتجة من أنصاف تفاعل المادة المؤكسدة والمادة المختزلة. ويعنى هذا أنه لكل تركيز من أيونات الهيدرونيوم  $H_3O^+$  لا تعتمد قيمة جهد الخلية  $E_{cell}$  على تركيز المحلول المعيار أو كلاهما معا ، وبذلك يكون منحنى المعايرة بين جهد الخلية و حجم المحلول المعيار هو نفس المنحنى الذي نحصل عليه باستخدام تراكيزات مختلفة مثل 0.05M، 0.1M، 1M من المادة الداخلة في التفاعل.

ويتضح من ذلك أن قيم جهد الخلية  $E_{cell}$  لا تعتمد على تركيز من أيونات الهيدرونيوم  $H_3O^+$  أو على تركيز المادة الداخلة في التفاعل أو المحلول المعيار، ولهذا فإن منحنى المعايرة بين جهد الخلية وحجم المحلول المعيار يكون متماثلاً " Symmetrical " حول نقطة التكافؤ، ومن أمثلة ذلك التفاعل التالي:

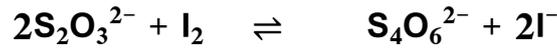


2- تفاعلات يوجد بها اتزان وعلاقة تساوى بين مولات المواد الداخلة والمواد الناتجة من أنصاف تفاعلات الأكسدة والاختزال. ولا يعتمد التفاعل فيها على تركيز أيونات الهيدرونيوم  $H_3O^+$  أو على تركيز المواد المتفاعلة والمحلول المعيار. وفي حالة عدم وجود علاقة تساوى بين مولات المواد المؤكسدة والمواد المختزلة، فإن منحنى المعايرة بين جهد الخلية  $E_{cell}$  وبين حجم المحلول المعيار لا يصبح متماثلاً ويوصف بأنه غير متماثل حول نقطة التكافؤ " aSymmetrical " ومن أمثلة ذلك التفاعل التالي:



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

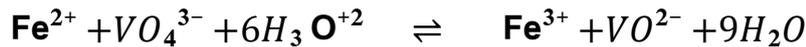
3- هذا النوع من التفاعل لا يوجد فيه تساوى في عدد المولات بين المواد الداخلة في التفاعل والناتجة منه، ويصبح منحنى المعايرة بين جهد الخلية و حجم المحلول المعايير غير متماثل حول نقطة التكافؤ ولا تعتمد المعايرة على تركيز أيون الهيدرونيوم، ولكنها تعتمد على تركيز المواد الداخلة في التفاعل والمحلول المعايير. ومن أمثلة هذا النوع من التفاعل:



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

1- وجود علاقة تساوى مولاري بين المواد الداخلة في تفاعل الأكسدة والاختزال وبين المواد الناتجة منه. ويعنى هذا أن قيمة جهد الخلية في محلول يحتوي على قدر معين ومعلوم من أيونات الهيدرونيوم عند نقطة التكافؤ،

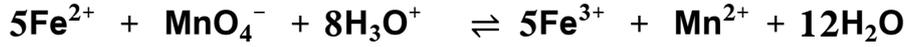
لا يعتمد على التركيز الابتدائي للمواد الداخلة في التفاعل أو على التركيز للمحلول المعايير. ويكون منحنى التعادل بين  $E_{cell}$  وبين حجم المحلول المعايير هو نفسه لمحاليل متغيرة التركيز مثل محلول 1M أو 0.1M، أو 0.05M بالنسبة لكل من المواد الداخلة في التفاعل أو المحلول المعايير. وبما أن قابلية تفاعل الأكسدة والاختزال للحدوث إلى مالا نهاية في اتجاه واحد سوف تعتمد على تركيز أيون الهيدرونيوم  $H_3O^+$  فإن قيمة جهد الخلية  $E_{cell}$  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 والتي لا يحدث بعدها تفاعلات أكسدة واختزال. ويحدث تساوى مولارى بين كل من المواد المؤكسدة والمواد المختزلة، ويحدث بالتالي تماثل في منحنى المعايرة بين جهد الخلية وبين حجم المحلول المعايير حول نقطة التكافؤ. ومن أمثلة هذا النوع من التفاعل.



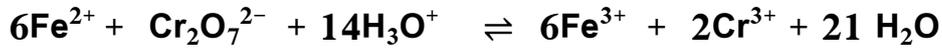
2- وجود علاقة تساوي مولاري بين المواد الداخلة في التفاعل والمواد الناتجة منه في كل من أنصاف تفاعلات الأكسدة والاختزال، وفيه تكون  $E_{cell}$  عند قيمة معينة من البروتونات في المحلول، وعند جميع نقط المعايرة المقارنة لا تعتمد على التركيزات الابتدائية لكل من المواد الداخلة في التفاعل أو المحلول المعايير أو أحدهما. أما إذا اعتمدت قيمة جهد الخلية على قيم تركيزات البروتونات في المحلول عند

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

جميع نقط المعايرة المقارنة، فإنه ستنشأ 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 والمواد المختزلة، فإن منحنى التعادل بين جهد الخلية وبين 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 والمواد الناتجة منه بالنسبة لأنصاف تفاعلات الأكسدة والاختزال، وعند 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. وعند تغيير قيم تركيزات البروتونات فإن قيمة جهد الخلية عند جميع نقط المعايرة المقارنة سوف تعتمد على تركيز البروتون، وتكون هناك قيمة حرجة لا يحدث بعدها تغير حول نقطة التعادل. وعند عدم وجود تساوى مولارى لكل من المواد المؤكسدة والمختزلة فإن منحنى المعايرة بين جهد الخلية وبين حجم المحلول المعايير سوف لا يكون متماثلاً حول نقطة التكافؤ، ومثال على ذلك التفاعل التالي:

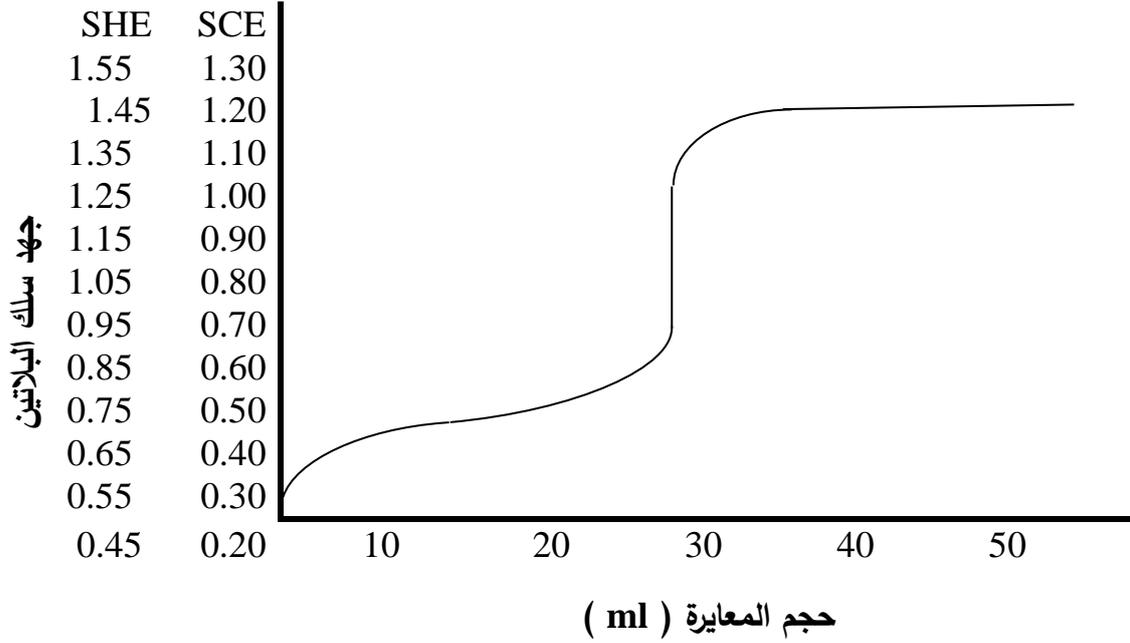


#### منحنى معايرة الأكسدة والاختزال ومثال لذلك:

يمكن متابعة التغير الذي يحصل للجهد خلال إجراء معايرة التأكسد الاختزال بغمر قطبين في محلول خلال عملية المعايرة وان أحد القطبين يجب أن يكون قطباً مرجعياً (reference electrode) "قطب معلوم الجهد" والقطب الآخر يجب أن يكون دالاً (Indicating electrode) وأن 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 كميّاً مع تغير تركيز الأيون في المحلول المراد قياسه. 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 منحنياً نموذجياً 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 شيوعاً من جميع أقطاب المرجع، تم توضيح قياس الجهد مقابل نصف خلية الهيدروجين القياسي SHE للمقارنة.



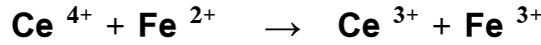
إن الجهد في بداية المعايرة حتى نقطة النهاية يتم التحكم به بواسطة جهد الأيون المطلوب معايرته، أما الجهد بعد نقطة النهاية فيتم التحكم به عن طريق جهد أيون محلول المعايرة (Titration) وبالتبعية فإن الانكسار عند نقطة التكافؤ هو الدالة للفرق في قيمتي  $E^0$ . يبلغ الانكسار في تفاعل أيون السيريوم IV - الحديد تقريباً 0.4 لغاية 0.5 فولت.

#### حساب الجهد عند نقاط مختلفة على 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):



$$E^{\circ} \text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} = 1.44 \text{ V}$$

$$E^{\circ} \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0.77 \text{ V} \quad , n = 1$$

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 مللي مكافئات = المللي مولات لكل منهما.

بعد إضافة محلول المعايرة فإن المحلول سيحتوي على الأيونات  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$  و  $\text{Ce}^{3+}$  و  $\text{Ce}^{4+}$ . ويمكن حساب تراكيز  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$  من المللي مولات في البدء والمللي مولات المتفاعلة، ولكن لا يوجد هناك وسيلة بسيطة لحساب تركيز أيون  $\text{Ce}^{4+}$  الباقي غير المتفاعل من قيم نتائج المعايرة. وبالتالي يجب استعمال نظام الحديد (III) – الحديد (II) لحساب الجهد في المحلول قبل الوصول إلى نقطة التكافؤ

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

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

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

بما أن مللي مولات أيون  $\text{Fe}^{2+}$  وأيون  $\text{Fe}^{3+}$  موجود في المحلول نفسه، فإن المللي مولات يمكن أن تعوض بدلاً من التركيز المولاري في معادلة نيرنست ولذلك يصبح حساب الجهد بالشكل التالي:

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} &= 0.77 + (0.059/1) \log (0.5/2.0) \\ &= 0.77 + 0.059 \log (0.25) = 0.73 \text{ V} \end{aligned}$$

بعد إضافة (12.20 ml) من محلول المعايرة:

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

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

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

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

بعد إضافة (20 ml) من محلول المعايرة:

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

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

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

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

بعد إضافة (24.90 ml) من محلول المعايرة:

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

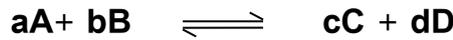
$$\text{mmoles Fe}^{3+} \text{ and Ce}^{3+} \text{ المتكون} = (\text{المضاف Ce}^{4+} \text{ mmoles}) = 2.49$$

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

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

(أ) عند نقطة التكافؤ:

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



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

يشير الرمز A إلى نصف التفاعل الخاص بالعامل المؤكسد والرمز B يشير إلى نصف تفاعل العامل المختزل. عندما نطبق هذه العلاقة في معايرة  $\text{Ce}^{4+} - \text{Fe}^{2+}$  ستصبح:

$$E_{eq} = (1.44 + 0.77) / (1+1) = 1.105 V$$

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  $\text{Ce}^{3+}$  و  $\text{Ce}^{4+}$  عندما نفترض أن مللي مولات  $\text{Ce}^{3+}$  المتكون تساوي مللي مولات  $\text{Fe}^{2+}$  في بدء المعايرة وذلك أن كمية  $\text{Fe}^{2+}$  الباقي غير المتفاعل يمكن إهماله بالمقارنة مع كمية أيون  $\text{Ce}^{3+}$  المتكون.

بعد إضافة (25 ml) من محلول المعايرة:

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

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

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

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E^0 + (0.095/n) \text{ Log (mmoles Ce}^{4+} / \text{mmol Ce}^{3+} ) \\ = 1.44 + (0.059/1) \text{ Log (0.01/2.5)} = 1.3\text{V}$$

بعد إضافة (30 ml) من محلول المعايرة:

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

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

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

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

حساب التراكيز عند نقاط مختلفة على سطح منحنى المعايرة:

(أ) قبل نقطة التكافؤ:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$([\text{Ce}^{4+}] ) \cdot 10^{1.9} = 10^{-11.36}$$

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

**(ب) عند نقطة التكافؤ:**

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

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

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

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

وأن التركيز العياري لـ  $\text{Ce}^{3+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$  سيصبح:

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

ولأيونين:

$$M = N / (\text{eq/mole}) = 0.025 / 1 = 0.025M$$

وبما ان التغير الحاصل بالالكترونات = 1 لذا فان المللي مكافئات تساوي المللي مولات وأن التركيز العياري يساوي التركيز المولاري لجميع المواد المتفاعلة والنتيجة.

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

إن جهد التكافؤ لتفاعل السيريوم الرباعي - الحديد الثنائي المحسوب بتطبيق المعادلة (II) يساوي (1.105 V) إن جهد كل خلية يجب أن يساوي جهد التكافؤ عند نقطة التكافؤ.

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

وأن:

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

باستخدام نصف خلية الحديد (III) - الحديد (II) 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 أيون السيريوم (IV) غير المتفاعل بتطبيق المعادلة (12):

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

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

أو أن

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

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

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

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

باستعمال ثابت الاتزان:

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

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

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

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

كما يمكن توضيح ثابت اتران تفاعل السيريوم (IV) – الحديد(II) بالشكل التالي:

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

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

عند معايرة (25ml) من  $\text{FeSO}_4$  (0.1N) مع  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  (0.1N) بافتراض أن حجم المحلول عند نقطة التكافؤ يساوي (100 ml). بما أن مللي مكافئات  $\text{Ce}^{4+}$  غير المتفاعل يجب أن يساوي ملي مكافئات  $\text{Fe}^{2+}$  غير المتفاعلة فإن  $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$  وبالتعويض عن  $[\text{Fe}^{2+}]$  بدلالة  $[\text{Ce}^{4+}]$  نحصل على:

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

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

وبما أن

$$[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$$

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

### 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  $\text{KMnO}_4$  يمتاز باللون البنفسجي الغامق والذي يتحول بفعل العوامل المختزلة مثل  $\text{Fe}^{2+}$  إلى  $\text{Mn}^{2+}$  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  $\text{Fe}^{2+}$  في الدورق في وسط حمضي فإن المحلول سيظل عديم اللون وذلك لتحويل  $\text{MnO}_4^-$  إلى  $\text{Mn}^{2+}$  حسب التفاعل أعلاه ولكن عند نقطة النهاية (اختفاء  $\text{Fe}^{2+}$  وتحوله إلى  $\text{Fe}^{3+}$ ) فإن أول قطرة زائدة من  $\text{MnO}_4^-$  سوف يحول لون المحلول إلى لون  $\text{MnO}_4^-$  البنفسجي

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

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:

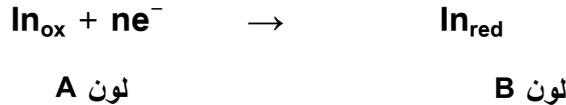
هي مادة تتفاعل بأسلوب خاص مع كاشف واحد في معايرة معينة يؤدي ذلك اتخاذ المحلول لوناً معيناً. ويعتبر النشا من أشهر الأمثلة لهذا النوع من الأدلة والذي يعطي مركباً معقداً ذا لون أسود مزرق مع اليود. هذا اللون الناتج يعطي دلالة على نهاية التفاعل في المعايرات التي يتحرر أو يختفي فيها اليود عند نقطة التكافؤ، ومن الأمثلة الأخرى أيون الثيوسيانات  $SCN^-$  فمثلاً في معايرة  $Fe^{3+}$  (في الدورق) مع محلول التيتانيوم  $Ti^{3+}$  (في السحاحة) نشاهد اختفاء لون الدليل الأحمر القاتم لمعقد الحديد (III) مع الدليل  $Fe(SCN)^{2+}$  عند نقطة النهاية 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:



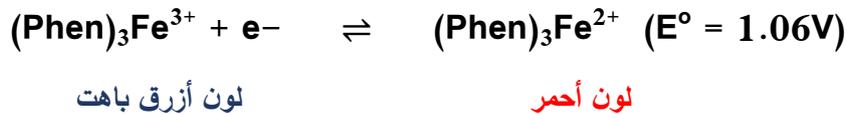
يجب ملاحظة أن الأدلة النوعية والدليل الذاتي يعتمدان في عمليهما (تغيير لون الدليل) على طبيعة المادة المعايرة والمراد تحليلها ولا يعتمدان على جهد محلول المعايرة عند نقطة النهاية.

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

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



من أهم أنواع هذه الأدلة: دليل معقد  $[Fe(C_{12}C_8N_2)_3]SO_4$  ويسمى اختصاراً بفيروين (ferroin) ويعطى الرمز  $(Phen)_3Fe^{2+}$  هذا الدليل يتحول من شكله المؤكسد إلى شكله المختزل في جهد قدره (1.06V) ويتغير لونه من أزرق إلى أحمر.



ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

ولغرض اختيار أدلة الأكسدة والاختزال الحقيقية لابد من توفر شرطين وهما:

(1) معرفة جهد قطب الدليل القياسي.

(2) معرفة جهد تفاعل المعايرة E

فمثلاً 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 (فيروين).

#### أمثلة لأدلة الأكسدة والاختزال الحقيقية :

اسم الدليل	لون الشكل المؤكسد	لون الشكل المختزل	$E^0In$
Methylene blue المثلين 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
Ferroin فيروين	أزرق باهت	أحمر	+1.11
Nitroferroin نيتروفيروين	أزرق فاتح	أحمر	+1.25

#### اختيار الدليل:

يجب أن يتغير لون الدليل عند أو قرب جهد نقطة التكافؤ، فإذا كانت المعايرة ملائمة فإنه يعطي تغيراً حاداً في الجهد عند نقطة التكافؤ وهذا يجب أن يكون كافياً ليؤدي إلى تبديل لون الدليل.

#### مثال:

كيف يمكنك أن تختار الدليل الملائم في حالة معايرة الحديد (II) مع كبريتات السيريوم (IV) علماً بأن الجهد عند نقطة التكافؤ لهذا التفاعل يساوي (1.19 V).

#### الحل:

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

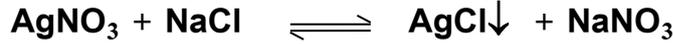
$$E_{eq} = (1.44+0.77)/2 = 1.105V$$

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

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

## 2- التحليل الحجمي باستعمال تفاعلات المعايرة بالترسيب:

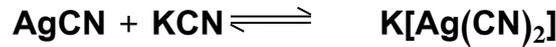
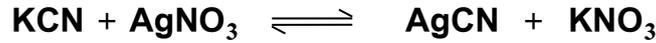
تعتمد هذه التفاعلات على تشكل الرواسب أثناء المعايرة الحجمية، ويعتمد انتهاء التفاعل فيها على تمام ترسيب المادة، وفي أغلب الأحيان يكون الراسب المتكون بسيطاً يعتمد في أنواعه على الأيونات المتفاعلة التي هي ليست أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل مثل ما يحدث عند معايرة محلول كلوريد الصوديوم بمحلول قياسي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



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

ومثل هذه المعايرات يُعرف بمعايرات الترسيب وهي المعايرات 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 المعايرات 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 نترات الفضة مع سيانيد البوتاسيوم. حيث يذوب سيانيد الفضة في وفرة من سيانيد البوتاسيوم مكوناً سيانيد الفضة البوتاسيوم.



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 بالإمتزاز 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 كميّاً مع المادة المطلوب تحليلها وتعتمد نظرية الترسيب هنا على قانون التوازن الكيميائي كما تعتمد الحسابات على ثابت التفكك وعلى ثابت حاصل الإذابة. ولأن نترات الفضة تستعمل كمرسب في أهم عمليات الترسيب في التحليل الحجمي لذلك سميت باسم (عمليات التحليل الفضي) ( Argentimetric processes) ومن أمثلة هذه العمليات ترسب الهاليدات على صورة هاليدات الفضة، وذلك بمعايرة محاليل قياسية لنترات الفضة مع المحاليل المعنية بوجود الدليل المناسب.

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

### 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 نترات الفضة المساوي له في التركيز. احسب pCl بعد إضافة صفر , 10 , 49.95 , 50 , 52.5 مليلتر من محلول نترات الفضة علماً بأن ثابت حاصل الإذابة  $K_{sp}$  لكلوريد الفضة يساوي  $1.82 \times 10^{-10}$ .

الحل:

عند نقطة البداية:

أي في حالة صفر  $[Ag^+] =$  يكون  $[Cl^-]$  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 50ml من محلول  $AgNO_3$ ):

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

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

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

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

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

بعد إضافة ( 52.5 ml ) من محلول  $AgNO_3$ :

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

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

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

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

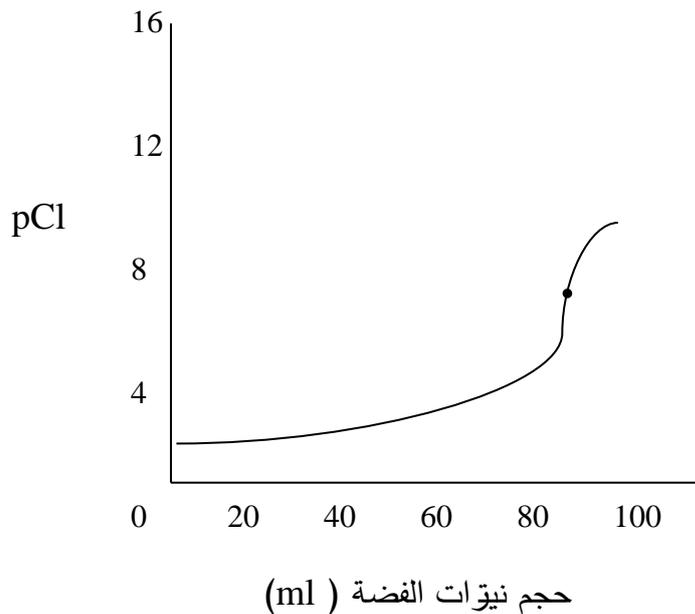
$$1.82 \times 10^{-10} = 2.4 \times 10^{-3} \times [Cl^-]$$

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

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

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

mAgNO <sub>3</sub>	[Cl <sup>-</sup> ]	pCl	[Ag <sup>+</sup> ]	pAg
0	0.1	1	-	-
10	$6.7 \times 10^{-2}$	1.17	$2.5 \times 10^{-9}$	8.63
20	$4.3 \times 10^{-2}$	1.37	$3.6 \times 10^{-9}$	8.44
30	$2.5 \times 10^{-2}$	1.60	$6.7 \times 10^{-9}$	8.21
40	$1.1 \times 10^{-1}$	1.69	$1.4 \times 10^{-9}$	7.85
50	$1 \times 10^{-1}$	5.0	$1.2 \times 10^{-10}$	4.90
50.1	$1 \times 10^{-1}$	6.0	$9.9 \times 10^{-11}$	4.0



ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

## طرق المعايرة Titration methods

من أقدم الطرق استعمالاً في التحليل الحجمي الطرق الفضية التي تستخدم لتحليل الكلوريد والبروميد واليوديد.

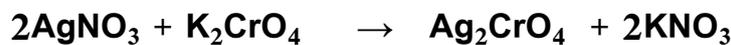
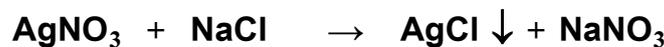
### المعايرات الفضية (أو الأرجنومتريّة) Argentometric titrations

تنطوي هذه المعايرات على 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 نترات الفضة النقية القياسية في لتر من الماء بينما في الطريقة غير المباشرة يُذاب حوالي (17g) من نترات 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 على استعمال ثلاثة أنواع مختلفة من الأدلة، تعتمد الأولى على تكوين راسب ملون كما في طريقة مور (Mohr method) وتعتمد الثانية على تكوين معقد ملون ذائب كما في طريقة فولهارد (Volhard's method) والثالثة تعتمد على تغيير اللون الذي له علاقة بامتزاز (adsorption) الدليل على 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:

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



ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

وتجري عادة هذه المعايرة في محلول متعادل أو قاعدي ضعيف (PH =6.5-8) وذلك لأن المحلول الحمضي يؤخر نقطة النهاية بسبب تقليل تركيز  $\text{CrO}_4^{2-}$  في المحلول :



وبما أن  $\text{HCrO}_4^-$  هو حمض ضعيف لذا يقل تركيز أيون الكرومات  $\text{CrO}_4^{2-}$  في المحلول وهذا لا يؤدي إلى تكوين راسب أحمر. ويطرسب عادة هيدروكسيد الفضة أو أكسيد الفضة في الوسط القاعدي القوي ويؤدي هذا إلى تكوين المحلول باللون الأسود قبل الوصول إلى نقطة النهاية وبذلك لا يمكن رؤية الراسب الأحمر وبالتالي لا يمكن تمييز نقطة النهاية ويمكن استعمال طريقة مور في تعيين الكلوريد في مياه الشرب:



## (2) طريقة فولهارد Volhard's method

يستخدم في هذه الطريقة دليل الحديد الثلاثي  $\text{Fe}^{3+}$  للكشف عن نقطة النهاية والذي يتفاعل مع أيونات الثيوسينات  $\text{SCN}^-$  Thiocyanate ion (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  $\text{Fe}^{3+}$  وهو الدليل في هذا النوع من المعايرة.

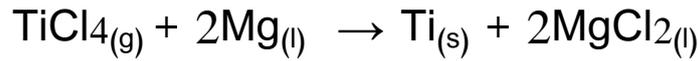
وهذه الطريقة تستخدم في المعايرة المباشرة للفضة باستخدام محلول قياسي من الثيوسينات أو في التقدير غير المباشر لأيون الكلوريد أو البروميد أو اليوديد، وفي هذه الحالة (غير المباشرة) يتم إضافة المزيد من نترات الفضة والزيادة منها تتم معايرته بواسطة محلول قياسي من الثيوسينات.

الحسابات المبنية على المادة المحددة

Calculation Based On Limiting Reactant

افرض أن لديك 10 دنائير وتريد أن تشتري 12 قلم حبر، ثمن كل قلم ديناراً واحداً فهل يكفي المبلغ لديك لشراء هذا العدد من الأقلام؟ بالطبع لا يكفي، فما بحوزتك من النقود لا يكفي إلا لشراء عشرة أقلام فقط. أو بعبارة أخرى أنت محدد بشراء عشرة أقلام فقط.

الآن ضع في اعتبارك مثلاً كيميائياً لمتفاعل محدود: إنتاج التيتانيوم النقي. هذا المعدن خفيف إلى حد ما (45% أخف من الفولاذ و60% أثقل فقط من الألمنيوم) وله قوة ميكانيكية كبيرة (قوية مثل الفولاذ ومرتين مثل الألمنيوم). نظراً لأنه شديد المقاومة أيضاً للتآكل ويمكنه تحمل درجات الحرارة المرتفعة، فإن للتيتانيوم العديد من التطبيقات في صناعة الطيران. على الرغم من أن التيتانيوم هو العنصر التاسع الأكثر شيوعاً في قشرة الأرض، إلا أنه من الصعب نسبياً استخلاصه من خاماته. في الخطوة الأولى من عملية الاستخراج، تتفاعل معادن أكسيد التيتانيوم المحتوية على الكربون الصلب وغاز الكلور لتكوين رباعي كلوريد التيتانيوم (TiCl<sub>4</sub>) وثاني أكسيد الكربون. يتم بعد ذلك تحويل رباعي كلوريد التيتانيوم إلى تيتانيوم معدني عن طريق التفاعل مع معدن المغنيسيوم عند درجة حرارة عالية:



نظراً لأن خامات التيتانيوم والكربون والكلور كلها غير مكلفة إلى حد ما، فإن ارتفاع سعر التيتانيوم (حوالي 100 دولار للكيلوغرام) يرجع إلى حد كبير إلى التكلفة العالية لمعدن المغنيسيوم. في ظل هذه الظروف، يكون معدن المغنيسيوم هو المتفاعل المحدد في إنتاج التيتانيوم المعدني.

مع (1.0 Kg) من رباعي كلوريد التيتانيوم و (200 g) من معدن المغنيسيوم، ما مقدار معدن التيتانيوم الذي يمكن إنتاجه وفقاً للمعادلة أعلاه؟

يتطلب حل هذا النوع من المشكلات تنفيذ الخطوات التالية:

- 1- حدد عدد مولات كل مادة متفاعلة.
- 2- قارن النسبة الجزيئية للمواد المتفاعلة مع النسبة الموجودة في المعادلة الكيميائية الموزونة لتحديد المادة المحددة للتفاعل.
- 3- احسب عدد مولات الناتج التي يمكن الحصول عليها من المادة المحددة للتفاعل.
- 4- تحويل عدد مولات الناتج إلى كتلة بالجرامات.

1. لتحديد عدد مولات المواد المتفاعلة الموجودة، احسب أو ابحث عن كتلتها المولية:

( $M_{\text{wt}} \text{Mg} = 24 \text{ g/mol}$  ،  $M_{\text{wt}} \text{TiCl}_4 = 189.7 \text{ g/mol}$ ). يتم حساب عدد مولات كل منها على النحو التالي:

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

$$\frac{\text{كتلة } TiCl_4}{\text{الكتلة المولية } TiCl_4} = \text{عدد مولات } TiCl_4$$

$$TiCl_4 \text{ من مول من } 5.27 = \frac{1 \text{ مول من } TiCl_4}{189.7 \text{ g } TiCl_4} 1000 \text{ g } TiCl_4 =$$

$$\frac{\text{كتلة } Mg}{\text{الكتلة المولية } Mg} = \text{عدد مولات } Mg$$

$$Mg \text{ من مول من } 8.33 = \frac{1 \text{ مول من } Mg}{24 \text{ g } Mg} 200 \text{ g } Mg =$$

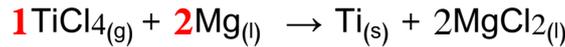
2. عدد مولات المغنيسيوم أكبر من عدد مولات رباعي كلوريد التيتانيوم، ولكن النسبة هي فقط على النحو التالي:

$$\frac{\text{mol } Mg}{\text{mol } TiCl_4} = \frac{8 \cdot 33 \text{ mol}}{5 \cdot 27 \text{ mol}} = 1 \cdot 58$$

ونظراً لأن نسبة المعاملات في المعادلة الكيميائية الموزونة هي:

$$\frac{2 \text{ mol } Mg}{1 \text{ mol } TiCl_4} = 2$$

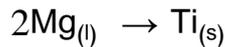
فإنه لا يوجد ما يكفي من المغنيسيوم للتفاعل مع كل رباعي كلوريد التيتانيوم، فيكون المغنيسيوم هو المادة المحددة للتفاعل، ويكون رباعي كلوريد التيتانيوم هو المادة الزائدة. يمكن تحديد المادة المحددة للتفاعل بطريقة أخرى وذلك بقسمة العدد الفعلي للمولات لكل مادة من المواد المتفاعلة على المعامل المتكافئ من المعادلة الموزونة كما يلي:



$$TiCl_4: \frac{5 \cdot 27 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = 5.27 \quad Mg: \frac{8 \cdot 33 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} = 4.16$$

المادة المتفاعلة ذات القيمة الأقل هي المادة المحددة للتفاعل، وهي المغنيسيوم في هذه الحالة.

3. بما أن المغنيسيوم هو المادة المحددة للتفاعل، فإن عدد مولات المغنيسيوم يحدد عدد مولات التيتانيوم التي يمكن تكوينها كنتيجة من التفاعل:



$$Ti \text{ مولات } 4.16 = \frac{1 \text{ mol } Ti}{2 \text{ mol } Mg} \times Mg \text{ مول } 8.33 =$$

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

4. حساب كتلة التيتانيوم (Ti) التي تم الحصول عليها من الخطوة رقم (3)، باستخدام العلاقة الرياضية التالية:

$$(M_{wt} \text{ Ti} = 47.86 \text{ g/mol})$$

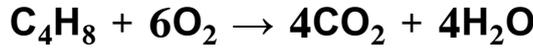
$$\text{كتلة Ti} = \text{عدد مولات Ti} \times \text{الكتلة المولية Ti}$$
$$= 47.86 \times 4.16 = 199.09 \text{ جرام}$$

مثال (1):

احسب كتلة  $\text{CO}_2$  الناتجة من تفاعل  $\text{C}_4\text{H}_8$  (16.8 g) مع  $\text{O}_2$  (250.3 g).

الحل:

معادلة التفاعل الموزونة هي:



- 1- حدد عدد مولات كل مادة متفاعلة.
- 2- قارن النسبة الجزيئية للمواد المتفاعلة مع النسبة الموجودة في المعادلة الكيميائية الموزونة لتحديد المادة المحددة للتفاعل.
- 3- احسب عدد مولات الناتج التي يمكن الحصول عليها من المادة المحددة للتفاعل.
- 4- تحويل عدد مولات الناتج إلى كتلة بالجرامات.

1- نحسب عدد المولات في كل  $\text{C}_4\text{H}_8$  و  $\text{O}_2$  في التفاعل:

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

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

2- قسمة العدد الفعلي للمولات لكل مادة من المواد المتفاعلة على المعامل المتكافئ من المعادلة الموزونة

$$\text{C}_4\text{H}_8: \frac{0.3 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = 0.3 \quad \text{O}_2: \frac{7.8 \text{ mol}}{6 \text{ mol}} = 1.3$$

المادة المتفاعلة ذات القيمة الأقل هي المادة المحددة للتفاعل، وهي  $\text{C}_4\text{H}_8$  في هذه الحالة، ويكون  $\text{O}_2$  هي المادة الزائدة.

3- بما أن  $\text{C}_4\text{H}_8$  هو المادة المحددة للتفاعل، فإن عدد مولات  $\text{C}_4\text{H}_8$  يحدد عدد مولات  $\text{CO}_2$  التي يمكن تكوينها كناتج من التفاعل:

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين



$$\text{عدد مولات CO}_2 = 0.3 \text{ مول C}_4\text{H}_8 \times \frac{4 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_8} = 1.2 \text{ مول CO}_2$$

4. حساب كتلة ثاني أكسيد الكربون (CO<sub>2</sub>) التي تم الحصول عليها من الخطوة رقم (3)، باستخدام العلاقة الرياضية التالية:  
(علماً بأن M<sub>wt</sub> CO<sub>2</sub> = 44 g/mol)

$$\text{كتلة CO}_2 = \text{عدد مولات CO}_2 \times \text{الكتلة المولية CO}_2$$

$$= 44 \times 1.2 = 52.8 \text{ جرام}$$

مثال (2):



إذا خلط (11.5) مول من C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O مع (1776 g) O<sub>2</sub>

- 1- احسب عدد مولات O<sub>2</sub>.
- 2- حدد المادة المحددة للتفاعل والمادة الزائدة.
- 3- احسب عدد مولات CO<sub>2</sub> الناتجة.
- 4- احسب كتلة H<sub>2</sub>O الناتجة.

الحل:

1- نحسب عدد مولات الأكسجين الموجودة في 1776 جرام:

$$\text{عدد مولات O}_2 = \frac{1776}{32} = 55.5 \text{ mol}$$

2- تحديد المادة المحددة للتفاعل والمادة الزائدة:

$$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}: \frac{11.5 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = 11.5 \quad \text{O}_2: \frac{55.5 \text{ mol}}{7 \text{ mol}} = 7.93$$

المادة المتفاعلة ذات القيمة الأقل هي المادة المحددة للتفاعل، وهي O<sub>2</sub> في هذه الحالة، ويكون C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O هي المادة الزائدة.

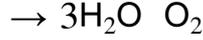
3- حساب عدد مولات CO<sub>2</sub> الناتجة:



ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

$$\text{عدد مولات CO}_2 = 7.93 \text{ مول O}_2 \times \frac{6 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol O}_2} = 47.58 \text{ مول CO}_2$$

4. حساب كتلة H<sub>2</sub>O الناتجة: (علماً بأن M<sub>wt</sub> H<sub>2</sub>O = 18 g/mol)



$$\text{عدد مولات CO}_2 = 7.93 \text{ مول O}_2 \times \frac{3 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol O}_2} = 23.79 \text{ مول H}_2\text{O}$$

$$\text{كتلة H}_2\text{O} = \text{عدد مولات H}_2\text{O} \times \text{الكتلة المولية H}_2\text{O}$$

$$= 18 \times 23.79 = 428.22 \text{ جرام}$$

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

## المراجع

### 1- الكيمياء العامة:

د. ابراهيم صادق الخطيب

د. مصطفى تركي اعبيد

دار المسيرة للنشر والتوزيع والطباعة - عمان - الأردن - 2004 م.

### 2- أسس الكيمياء الفيزيائية:

د. أحمد مدحت اسلام

د. مصطفى محمود عمارة

دار الفكر العربي - القاهرة - 1999 م.

### 3- أسس الكيمياء العضوية:

د. سالم بن سليم الذياب.

مؤسسة نافثة التجارية - الرياض 2003 م.

### 4- الكيمياء العضوية:

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

الجلي 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

ملاحظة: 1- المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية  
2- هذه المذكرة تعتبر جانب معين ومساعد للمرشحين

## 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 وآخرون
- (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 على خليفة الصالح - جامعة الملك سعود - الرياض 1997م

## مواقع الانترنت

- <http://www.chemistrydaily.com/chemistry>
- <http://www.byto.com/vb>