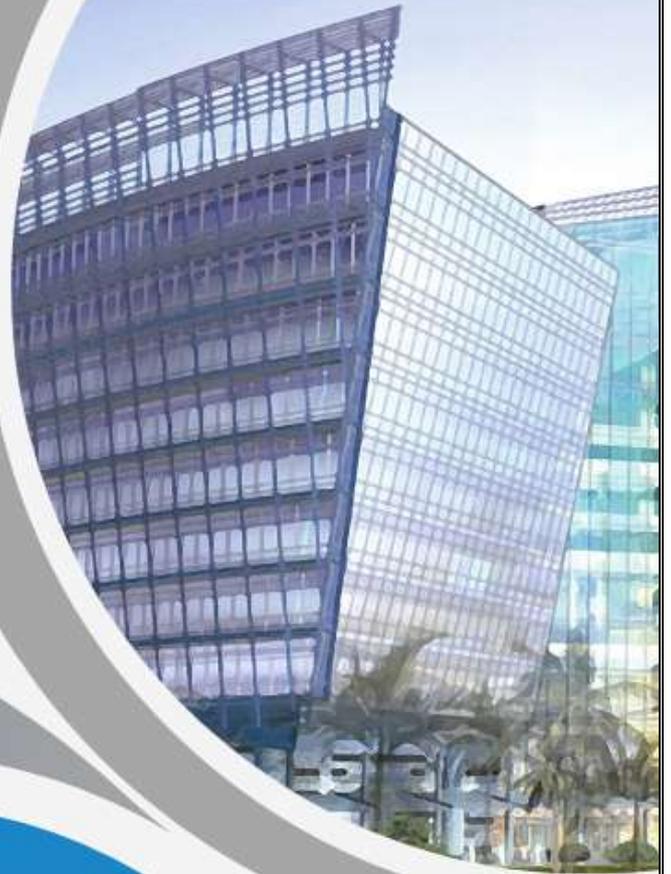




**مذكرة الترقى
للوّظائف الإشرافية
موجه فني
المرحلة الثانوية
كيمياء
2024-2025**



**الموجه الفني العام للعلوم بالتكليف
أ. دلال المسعود**

www.kuwaitscience.com



وزارة التربية
التوجيه الفني العام للعلوم

المذكرة الفنية للوظائف الإشرافية
لمادة الكيمياء
(موجه فني)
العام الدراسي 2024-2025م

اعداد
اللجنة الفنية المشتركة للكيمياء



وزارة التربية
التوجيه الفني للعلوم

مقدمة

الأربعاء ١٦ / ١٠ / ٢٠٢٤ م

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على أشرف المرسلين ، وبعد

يتدخل علم الكيمياء في جميع نشاطات حياتنا اليومية من مأكّل ومشرب وملبس، بل إن الحياة نفسها يمكن وصفها بأنها سلسلة من التفاعلات الكيميائية المتصلة. ومن هنا فإن 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 (موجه فني) ونأمل ان نكون قد ساهمنا في تحقيق الهدف المرجو. وتشمل الموضوعات التالية:

- كيمياء فيزيائية

- كيمياء غير عضوية

- كيمياء عضوية

- كيمياء تحليلية

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

نرجو التوفيق للجميع

الموجه الفني للعلوم بالانابة

أ / دلال المسعود



قائمة المحتويات

عدد الصفحات	الموضوع	مسلسل
3 10 17	كيمياء فيزيائية * الكيمياء الحركية ** كيمياء الحفز *** الكيمياء الكهربائية	1
28 38	كيمياء غير عضوية ** الخواص المترابطة للمحاليل ** العناصر والغازات النبيلة	2
47 53	كيمياء عضوية * الأرينات ** الأمينات	3
63 71	كيمياء حيوية * الأحماض الأمينية ** الأحماض النووية	4
80	ملحقات	5
85	مراجع	6
86 صفحة	عدد الصفحات الكلية	



الكيمياء الحركية

Chemical kinetics

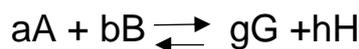
مقدمة:

الكيمياء الحركية:

هي فرع من الكيمياء الفيزيائية يختص بدراسة سرعة التفاعل والعوامل المؤثرة على السرعة. والتفسيرات المختلفة لكيفية حدوث التفاعل، وتوضيح سرعة التفاعل بدلالة ميكانيكية التفاعل، والحركية الكيميائية مكملة لديناميكية الحرارية في إعطاء معلومات يستفاد منها في معرفة طريقة وصول النظام إلى حالة اتزان، وكذلك الآلية التي يتحول بها النظام من مواد متفاعلة إلى نواتج. والنظام المستخدم لدراسة الحركية الكيميائية يكون في الغالب نظام مغلق، لإمكانية الحفاظ فيه على مواد التفاعل

The Reaction Rate معدل التفاعل

يتغير تركيز المواد المتفاعلة في درجة حرارة معينه بمرور الزمن أثناء التفاعل الكيميائي، وأن مقدار التغير الذي يحدث في التركيز في وحدة الزمن هو مقياس لسرعة التفاعل. وقد تقاس السرعة بدلالة التغير الذي يحدث في تغيير ناتج التفاعل الكيميائي في وحدة الزمن. وتوضع إشارة سالبة أو موجبة إلى يسار المقدار المعبر عن معدل التفاعل للتمييز فيما إذا كانت المادة المتفاعلة هي التي تعبر عن المعدل، أم أن التعبير يتم بدلالة زيادة تركيز المادة الناتجة. ويمكن توضيح ذلك بالتفاعل التالي:



أي أن المعدل بالنسبة لهذا التفاعل هي:

$$1/a (- \Delta[A]/ \Delta t) = 1/b (-\Delta [B]/ \Delta t) = 1/g (\Delta [G]/ \Delta t) = 1/h (\Delta [H]/ \Delta t)$$



إذا يمكن التعبير عن معدل التفاعل بالطرق المختلفة الآتية :

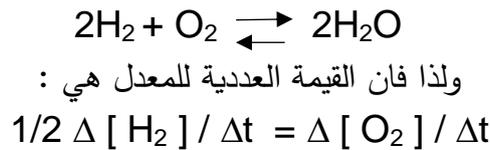
* مواد متفاعلة:- بدلالة نقص تركيز المادة المتفاعلة مع الزمن (إشارة سالبة)

* مواد ناتجة:- بدلالة زيادة تركيز المادة الناتجة مع الزمن (إشارة موجبه)

ونظرا لاعتماد معدل التفاعل على درجة الحرارة ، فانه لا بد من تثبيت درجة الحرارة عند تعيين سرعة التفاعل .

حيث أن معادلة سرعة التفاعل تستند على ثبوت درجة الحرارة .

وعندما يراد تحديد القيمة العددية لمعدل التفاعل ، يدخل عدد المولات التي تشملها معادلة التفاعل في حساب المعدل ، مثال ذلك :



*ويمكن استخدام متغيرات أخرى مثل الضغط أو الحجم أو زاوية الدوران بدلا من التركيز في حساب السرعة، على اعتبار أن هذه المتغيرات ترتبط مباشرة وبصورة طردية بالتركيز

قانون المعدل

هو تعبير عن العلاقة بين معدل التفاعل إلى ثابت معدل التفاعل وتركيز المواد المتفاعلة مرفوع إلى بعض الأسس(قانون المعدل دائما يحسب من خلال التجربة)

رتبة التفاعل Order of the reaction

تعرف رتبة التفاعل الكيميائي بأنها * مجموع الأسس التي ترفع إليها تركيزات المواد المتفاعلة في معادلة السرعة ، أو عدد الجزيئات أو الذرات التي يعتمد على تركيزها معدل التفاعل.

رتبة التفاعل يتم تحديدها من خلال تركيز المتفاعلات وليست تراكيز النواتج

رتبة التفاعل لا يتم تقديرها نظريا من المعادلة الكيميائية الموزونة

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



$$\text{رتبة التفاعل} = k [A]^x [B]^y$$

رتبة التفاعل للمادة A يساوي x و للمادة B يساوي y وتكون رتبة التفاعل الكلية $x + y$ وغالبا ما يبقى تركيز إحدى المواد المتفاعلة ثابتا أثناء التفاعل أو يحدث عليه تغير طفيف بحيث يمكن اعتباره في حكم الثابت . يتم في مثل هذه الأحوال إدخال التراكيز الثابتة في ثابت المعدل التفاعل k ويقال للتفاعل عندئذ بأنه أنتحل مرتبة كاذبة (Pseudo)
(Pseudo – n th order)

ومثال ذلك تحول سكر القصب بفعل عوامل حفازة كالأحماض القوية، حيث يعبر عن معدل التفاعل كما يلي :

$$- \Delta [S] / \Delta t = k [S] [H_2O] [H^+]$$

حيث (S) تعبر عن تركيز سكر القصب و $[H^+]$ تركيز الحامض الذي يعمل كعامل حافز أما $[H_2O]$ فيعبر عن تركيز الوسط الذي يجري فيه التفاعل . وكما هو مبين في معادلة المعدل نجد التفاعل من الرتبة الثالثة. لأن حاصل جمع أسس التراكيز هو ثلاثة. إلا أن $[H^+]$ كعامل حافز يبقى ثابتا , وكذلك $[H_2O]$ يظل ثابتا لقلة ما يعانیه من تغير نتيجة التفاعل ولذا فان التفاعل منتحل الرتبة الأولى . (Pseudo – First order)

والأسس التي يعبر بها عن الرتبة تكون عادة أعدادا صحيحة موجبة . وقد تكون أحيانا أعدادا كسرية أو تكون أعدادا سالبة .

ثابت المعدل Rate Constant

يسمى K في العلاقات السابقة بثابت المعدل Rate Constant , وتعتمد وحداته على رتبة التفاعل.



تفاعلات الرتبة صفر Zero – order reactions

هي التفاعلات التي لا يعتمد فيها المعدل على تركيز المواد المتفاعلة , ومن أمثلتها . تحلل يوديد الهيدروجين على سطح كل من الذهب والموليبدينوم عند تحلل الأمونيا كما يلي :



وعند الضغوط العالية للمواد المتفاعلة فان سطح العامل الحافز والذي يحدث عليه التفاعل يتغطي تماما بالجزيئات المتفاعلة , وعلى هذا فان الزيادة في ضغط (تركيز) الغاز لن يكون له أي تأثير على كمية المادة المتفاعلة على السطح أي أن تركيز المادة المتفاعلة لن يؤثر على المعدل ويصبح التفاعل من الرتبة صفر , وبالنسبة لمادة متفاعلة A تكون معادلة التفاعل :

$$\text{Rate} = K \quad \text{--- قانون المعدل :-}$$

وحدة ثابت المعدل لتفاعلات الرتبة صفر M/ s

$$[A] = [A]_0 - Kt$$

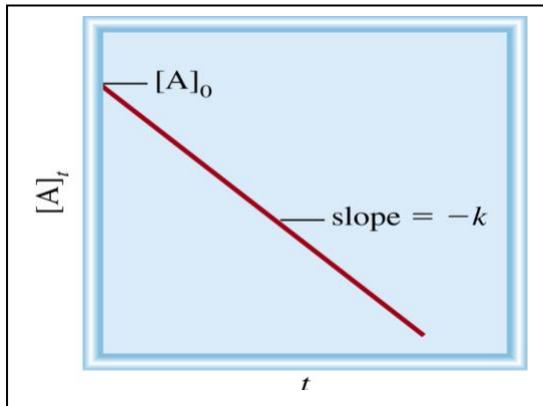
حيث أن t تعبر عن الزمن و [A] تعبر عن التركيز

[A] تعبر عن تركيز المادة A عند الزمن t

[A]₀ تعبر عن تركيز المادة A قبل بداية التفاعل (الزمن صفر)

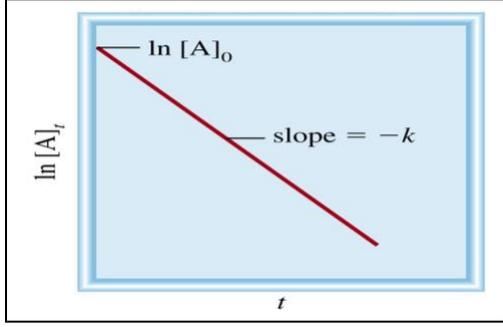
وتفاعلات الرتبة صفر يلاحظ أن تركيز المادة المتفاعلة ثابتة بينما يزداد تركيز المادة الناتجة

العلاقة البيانية بين [A]_t و t ينتج عنها خط مستقيم والميل يساوي -K



تفاعلات الرتبة الأولى:-

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



يعتمد المعدل **Rate** على تركيز ماده واحده مرفوع لأس واحد

$$\text{قانون المعدل :- } \text{Rate} = K[A]$$

وحدة ثابت المعدل لتفاعلات الرتبة الأولى s^{-1} أو $1/s$

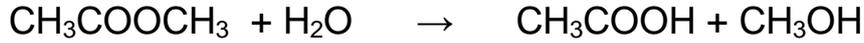
وعند حدوث تغير في التركيز مع الزمن تستخدم العلاقة الرياض

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - Kt$$

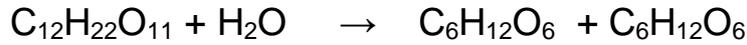
العلاقة البيانية بين $\ln[A]_t$ و t ينتج عنها خط مستقيم والميل يساوى **-K**

أمثلة تفاعلات الرتبة الأولى :

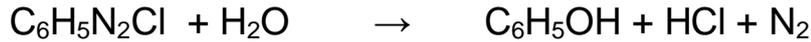
(1) تحلل أسيتات الميثيل



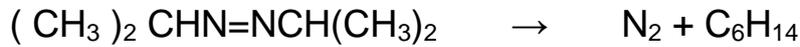
(2) تحلل سكر القصب



(3) تحلل كلوريد بنزين الدايزونيوم



(4) التحلل الحراري للأزوايزوبرويان



تفاعلات الرتبة الثانية:-

يعتمد المعدل **Rate** على تركيز ماده واحده مرفوع لأس (2) أو تركيز مادتين كل ماده تركيزها مرفوع لأس واحد

$$\text{قانون المعدل :- } \text{Rate} = K[A]^2$$

وحدة ثابت المعدل لتفاعلات الرتبة الثانية $M^{-1}s^{-1}$ أو $1/M \cdot s$

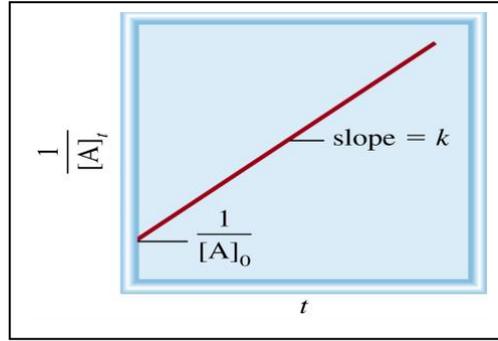
وعند حدوث تغير في التركيز مع الزمن تستخدم العلاقة الرياضية

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



$$1/[A] = Kt + 1/[A]_0$$

العلاقة البيانية بين $1/[A]_t$ و t ينتج عنها خط مستقيم والميل يساوي K



عمر النصف

* يسمى المقدار $t_{1/2}$ بعمر النصف , وهو الزمن اللازم لتفاعل نصف المادة , أو الزمن اللازم لاختزال تركيز المادة المتفاعلة الى النصف , ويلاحظ من المعادلة الأخيرة أنه في حالة تفاعلات الرتبة الأولى فان عمر النصف لا يعتمد على تركيز المادة المتفاعلة .

$$t_{1/2} = [A]_0 / 2K$$

تفاعلات الرتبة صفر

$$t_{1/2} = 0.693 / K$$

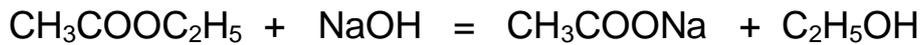
$$t_{1/2} = \ln(2 / K)$$

تفاعلات الرتبة الأولى

$$t_{1/2} = 1 / K [A]_0$$

تفاعلات الرتبة الثانية

- ومن الأمثلة على تفاعلات الرتبة الثانية عملية التصبن **أسيئات** الأيثيل



حيث يتوقف معدل التفاعل على تركيز كل من خلال الأيثيل وهيدروكسيد الصوديوم .

تأثير درجة الحرارة على معدل التفاعل :

وجد عمليا ان الزيادة في درجة الحرارة غالبا تزيد من معدل التفاعل دون تغير في رتبة التفاعل .
زيادة معدل التفاعل عند درجات الحرارة المرتفعة بسبب زيادة ثابت المعدل الناتج عن ارتفاع درجة الحرارة

تفسير سرعة التفاعل الكيميائي

نظرية التصادم Collision Theory

من الملاحظ إن معدل التفاعل يتأثر بكل من تركيز المواد الداخلة في التفاعل ودرجة الحرارة

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



حسب هذه النظرية الجزيئات يجب أن تتصادم مع بعضها البعض لكي يحدث التفاعل وبزيادة عدد التصادمات التي تحدث خلال الثانية الواحدة يزداد معدل التفاعل وبزيادة تركيز المتفاعلات تزداد عدد التصادمات وبالتالي يزداد المعدل وحسب النظرية الحركية لجزيئات الغاز فان زيادة درجة الحرارة تزيد من سرعة الجزيئات . وكلما كانت الجزيئات أسرع تكون التصادمات أسرع والطاقة أكبر لذلك يزداد معدل التفاعل .

طاقة التنشيط E_a : 0

في سنة 1888 إفترض العالم السويدي أرهينيوس أن الجزيئات يجب أن تمتلك حد أدنى من الطاقة لكي يحدث تفاعل . وحسب نظرية التصادم فإن هذه الطاقة تنتج من الطاقة الحركية للجزيئات المتصادمة . وطاقة التنشيط هي أقل طاقه تلزم لبدء حدوث التفاعل الكيميائي وتختلف طاقة التنشيط من تفاعل إلى تفاعل أخر . ولاحظ أرهينيوس أن معظم التفاعلات الكيميائية بزيادة درجة الحرارة يزداد المعدل ولكن ليس بشكل طردي (non linear) وأن معدل التفاعل يعتمد على ثلاث عوامل هي:

1- امتلاك جزء من جزيئاتها طاقة التنشيط أو أكثر

2- عدد التصادمات التي تحدث في الثانية

3- جزء من الجزيئات يكون موجه بدقه

وتمثل هذه العوامل في معادلة أرهينيوس $K = Ae^{-E_a/RT}$

K هي ثابت المعدل و E_a طاقة التنشيط و R ثابت الغازات (8.314 J/mol-K)

T هي درجة الحرارة المطلقة و A مقدار ثابت يتغير بتغير درجة الحرارة

ويمكن عن معادلة أرهينيوس بتعبير أخر عندما نأخذ لوغاريتم للطرفين

$$\ln K = - (E_a/RT) + \ln A$$



كيمياء الحفز catalysis

مقدمة :

تختص كيمياء الحفز بدراسة التفاعلات الحفزية ، والعوامل الحفازة وتحضيرها وخواصها وأيضا الحركية الكيميائية للتفاعلات الحفزية ، سواء في الحالة المتجانسة أو غير المتجانسة .

عملية الحفز : catalysis

هي العملية التي يحدث فيها تغير في سرعة التفاعل الكيميائي تحت تأثير إضافة بعض المواد (الحفازات) ، إما أن تكون هذه العملية متجانسة ، المتفاعلات ومواد الحفز في طور واحد أي في حالة واحدة من حالات المادة . أو تكون غير متجانسة ، طور مواد الحفز يختلف عن طور المتفاعلات أي في أكثر من حالة واحدة من حالات المادة .

عوامل الحفز (الحفازات) : catalysts

هي المواد التي تضاف إلى التفاعل الكيميائي فتغير من سرعته ، فإذا زادت سرعة التفاعل الكيميائي سمي عامل الحفز موجب وإذا قلت سرعة التفاعل الكيميائي سمي عامل الحفز سالب .
لقد وجد أن التغير في سرعة التفاعل يتناسب تناسبا طرديا مع تركيز عامل الحفز وذلك في التفاعلات الحفزية المتجانسة ، كذلك وجد أن عامل الحفز يشارك في التفاعل ذاته حيث تكون المشاركة عن طريق تكوين مرحلة المركب الوسط النشط الذي يظهر في بداية التفاعل ، ثم بعد ذلك في نهاية التفاعل يعود عامل الحفز دون أن يتغير كيميائيا ولكن أحيانا نجد أن عامل الحفز الصلب قد يتغير من بللورات خشنة إلى بللورات ناعمة في نهاية التفاعل
كما يحدث في بللورات ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 عند استخدامها في تحلل كلورات البوتاسيوم نجد أن بللورات MnO_2 تتحول إلى بودرة ناعمة ، وهذا تغيير فيزيائي في الشكل فقط .

بعض الخصائص العامة للحفازات (عوامل الحفز) :

- 1- يجب ان تكون كمية عامل الحفز المطلوبة لإحداث تغير في سرعة التفاعل الكيميائي صغيرة .
- 2- عامل الحفز لا يمكن أن يزيح موضع الاتزان في التفاعلات العكوسة .
لأن عامل الحفز يؤثر بنفس الطريقة والكمية على التفاعل الطردي والعكسي .

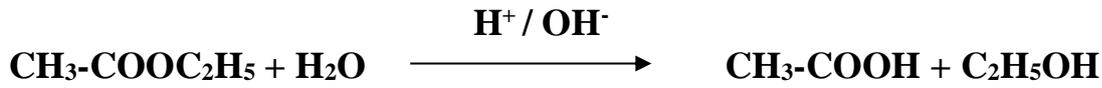
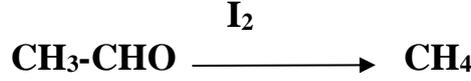
أنواع التفاعلات الحفزية : تقسم التفاعلات الحفزية إلى نوعين :

أ- تفاعلات حفزية متجانسة :

ب - تفاعلات حفزية غير متجانسة :



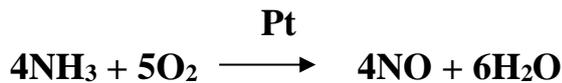
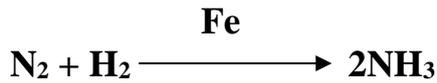
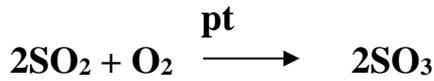
أ – التفاعلات الحفزية المتجانسة :



وهناك أمثلة كثيرة

- 1- تفاعلات تحلل فوق أكسيد الهيدروجين بوساطة الأيونات في المحلول .
- 2- تفاعلات تحول السكريات .
- 3- تفاعلات البلمرة للأوليفينات السائلة بوساطة حمض الكبريتيك .
- 4- تفاعلات البلمرة للأوليفينات البخارية بوساطة فلوريد الهيدروجين .
- 5- تفاعلات الألكلة للبرافينات أو البنزين مع الأولفينات في وجود ثالث كلوريد البورون أو فلوريد الهيدروجين .
- 6- تفاعلات تحضير البروتين والميتابلازم بوساطة الأنزيمات .

ب – التفاعلات الحفزية غير المتجانسة :



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



تكوين مركب وسط نشط في التفاعلات الحفزية المتجانسة

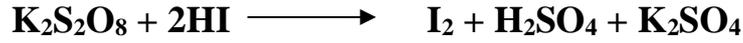
- لقد تبين أن غالبية التفاعلات الحفزية المتجانسة تتم عن طريق تكوين مركب وسط نشط ، ويكون نتيجة اتحاد إحدى المواد المتفاعلة مع عامل الحفز .
مثال أكسدة حمض الأورثو فوسفوروز وذلك بتفاعله مع فوق كبريتات البوتاسيوم بواسطة يوديد الهيدروجين .



وبتتبع سير هذا التفاعل وجد أنه في البداية يكون عديم اللون ثم بعد فترة يتكون لون بني يعزى إلى تكوين اليود وفي نهاية التفاعل يعود إلى عديم اللون .
وهذا يدل على أن التفاعل يتم على خطوتين : الأولى يتكون فيها المركب الوسط النشط وهو اليود كما يلي :

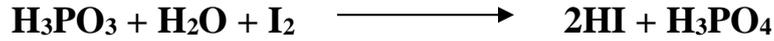
الخطوة الأولى :

تكوين المركب النشط .



الخطوة الثانية :

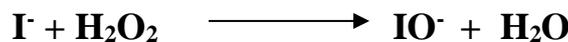
وهي إعادة تنشيط عامل الحفز (يوديد الهيدروجين) وتحول حمض الأورثو فوسفوروز إلى حمض الأورثو فوسفوريك .



مثال آخر : أكسدة أيون الثيو كبريتات بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين في وجود وسط حامضي .



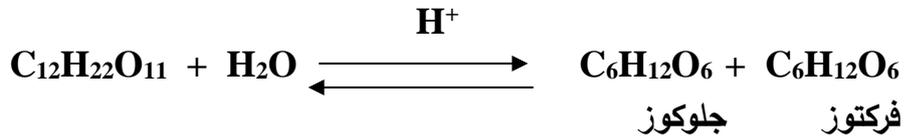
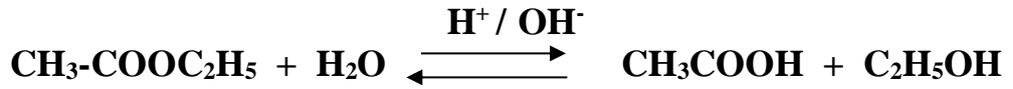
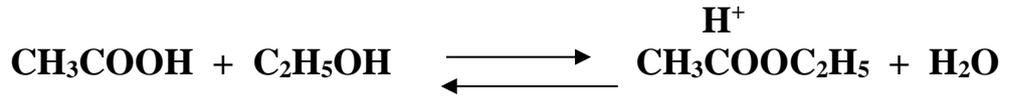
وعامل الحفز هنا أيون اليود (I^-) حيث وجد أن هذا التفاعل يتم على ثلاث خطوات ينتج بها مركبين وسطين نشطين هما IO^- , I^- كما يلي :





أنواع الحفز في التفاعلات الكيميائية المتجانسة :

كثير من التفاعلات في المحاليل يتم اسراعها بوجود كاتيونات الهيدروجين H^+ (حامضي) أو أنيونات الهيدروكسيد OH^- (قاعدية) مثل أسترة الأحماض والكحولات والتحلل المائي للأسترات وكذلك تحلل السكر :



التفاعلات الحفزية الحمضية : وتنقسم إلى ثلاثة أنواع :

- 1- حفز حامضي نوعي : عندما تنشط المادة الأولية أو تحفز بواسطة كاتيونات الهيدرونيوم أو كاتيونات الهيدروجين.
- 2- حفز حامضي عام : عندما تحفز المادة الأولية بأي ناتج للبروتونات معدا كاتيونات الهيدرونيوم أو كاتيونات الهيدروجين .
- 3- حفز باحث عن الإلكترونات : عندما تستخدم أحماض لويس كعامل حفاز مثل $SnCl_4$ ، BF_3 إلخ

التفاعلات الحفزية القاعدية : وتنقسم إلى ثلاثة أنواع

- 1- حفز قاعدي نوعي : ويتم حفز المادة الأولية بواسطة أيون OH^- .
- 2- حفز قاعدي عام : ويتم حفز المادة الأولية بواسطة أي مستقبل للبروتونات معدا أنيون الهيدروكسيد OH^- .
- 3- حفز باحث عن النواة : وذلك باستخدام قواد لويس أي المواد التي تشارك بزوج من الإلكترونات مع ذرة أخرى .



تحضير العامل الحافز : Preparation Of Catalyst

- العامل الحافز إما عامل حافز فلزي . أو عامل حافز مركب .
- عامل الحفز الفلزي يحضر على هيئة مختلفة مثل الغشاء أو السلك أو الشريط وأحيانا على هيئة محلول غروي أو معلق .
- عامل الحفز المركب : يحتوي على مركب واحد أو عدة مركبات وتختلف نسبة أحد المركبين إلى الآخر ، فأحيانا يوجد أحدهما بنسبة ضئيلة جدا ، وهذه النسبة البسيطة تعمل على زيادة وتحسين خواص عامل الحفز ، وتسمى بالمنشط (Promoter)
- وأحيانا تكون النسبة المضافة كبيرة وذلك بهدف الغاء بعض الخواص غير المطلوبة . والعمل على تحسين الخواص الفيزيائية للعامل الحافز وعند ذلك يسمى بالسند أو الحامل carrier , support .

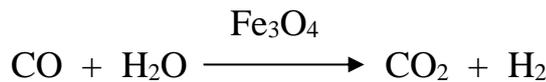
التفاعلات الحفزية غير المتجانسة : Heterogeneous Catalytic Reaction

- وضع مندلييف 1886 نظرية المركب الوسط لتفسير تأثير العوامل الحفازة في التفاعلات غير المتجانسة ، حيث يبين أن خواص الجزيئات على السطح الفاصل من حيث الطاقة تختلف عن بعضها فالعمليات التي ترتد منها الجزيئات على السطح تصاحب انطلاق حرارة تستخدم في تنشيط الجزيئات الأخرى ثم تطورت بعد ذلك فكرة المركب الوسط بواسطة العالم ساباتيير
- ألفة عامل الحفز غير المتجانس :

لو نظرنا إلى أساسيات الحفز غير المتجانس نجد أن عامل الحفز له ألفة طبيعية أو كيميائية مع واحد أو أكثر من المواد المتفاعلة فمثلا نجد أن كلا من Ni , Pd , Pt , Cu تعتبر عوامل حفازة في عمليات الهدرجة (إدخال الهيدروجين) وكذلك إزالة الهيدروجين بينما نجد Al_2O_3 أكسيد الألومنيوم يستخدم في عمليات إدخال الماء وإزالة الماء بالإضافة إلى كبريتات الألومنيوم $Al_2(SO_4)_3$ بينما نجد أن حمض الكبريتيك يعتبر عامل حافز في عمليات إزالة الماء من الكحول ونفس هذه الظاهرة نجدها في عوامل الحفز المؤكسدة مثل البلاتين Pt والبلاديوم Pd نظرا لأنها تكون سطح ممتص بالمركبات مع الأكسجين ولذا تستخدم في تفاعلات الأكسدة الحفزية .

استرجاع عامل الحفز :

ومثال على ذلك إنتاج غاز الماء بواسطة أكسيد الحديد المغناطيسي كما يلي :



وفي هذا التفاعل يحدث أن يختزل أكسيد الحديد المغناطيسي بواسطة أول أكسيد الكربون كما يلي :



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

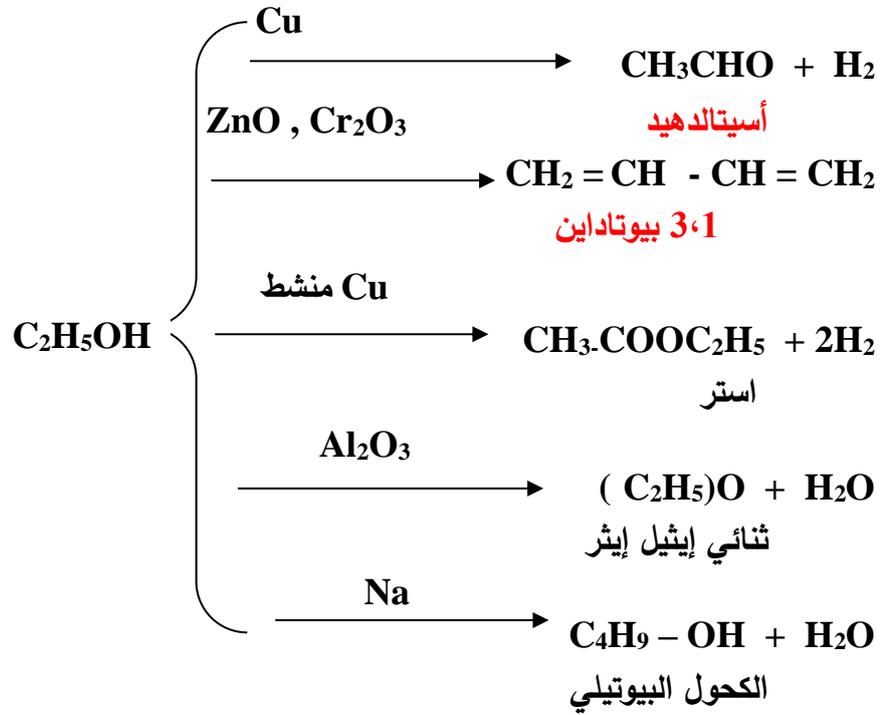


ثم بعد ذلك يتفاعل الحديد مع الماء لينتج الهيدروجين ويسترجع عامل الحفز

$$4\text{H}_2\text{O} + 3\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$$

الطبيعة الخاصة لعامل الحفز في تأثيره :

العوامل الحفازة المختلفة يمكن أن توجه التفاعل الواحد إلى طرق مختلفة للحصول على نواتج مختلفة حسب نوعية وطبيعة عامل الحفز ومثال ذلك أنه يمكن الحصول على خمس مواد مختلفة من الكحول الإيثيلي يعتمد كل ناتج على اختيار عامل الحفز وحالته كمايلي :



والتأثير الخاص لعامل الحفز يعطي إمكانية حصر التفاعل في اتجاه محدد وهذه من أهم الخواص التي تميز الحفز غير المتجانس في تطبيقاته العملية في الصناعة وطبقاً لنظرية المركب الوسطي فالتأثير الإختياري الحفزي يكون مرتبطاً بتكوين المركبات الوسيطة من مختلف التفاعلات الكيميائية والعوامل الحفازة .



عمليات التنشيط في التفاعلات غير المتجانسة : Activation Process in Heterogeneous

Reaction

علمنا مما سبق أن مختلف عوامل الحفز لها خواص مميزة تختلف عن بعضها وأن طاقة التنشيط لبعض التفاعلات تختلف باختلاف عامل الحفز ، وبصفة عامة نجد أن طاقة التنشيط تقل بشدة في التفاعلات غير المتجانسة

نظريات الحفز : Theories of Catlysis

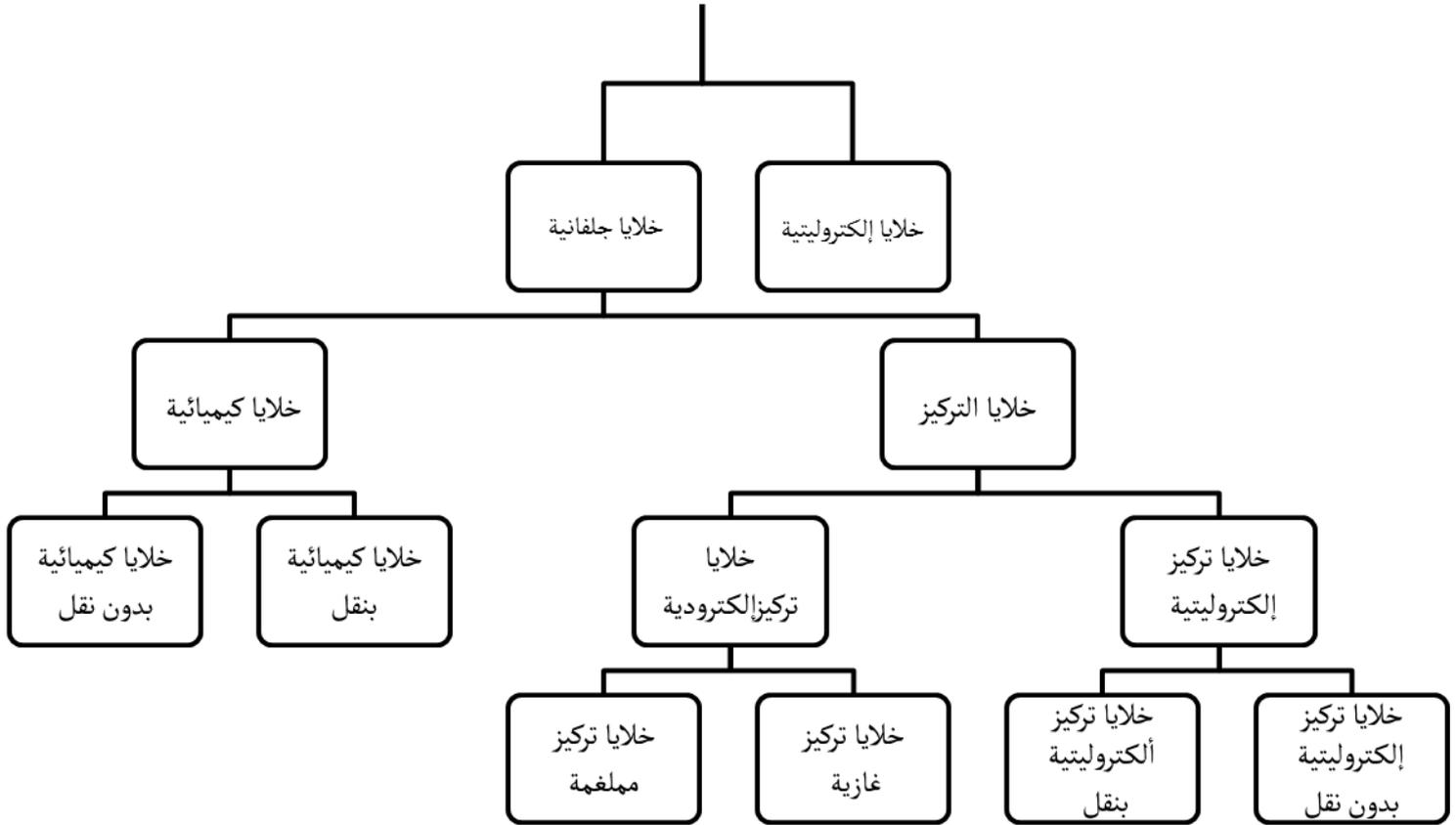
من الصعب أن نجد نظرية واحدة تفسر ميكانيكية الحفز تفسيراً عاماً وشاملاً وذلك لاختلاف عمليات الحفز في طبيعتها اختلافاً كبيراً ومنها :

- 1- نظرية المراكز النشطة .
- 2- نظرية تكوين مركب وسط .
- 3- النظرية الحديثة للحفز بالتلامس .
- 4- نظرية التعددية في الحفز غير المتجانس .
- 5- النظرية الإلكترونية في الحفز غير المتجانس .



الكيمياء الكهربائية

الخلايا الكهروكيميائية



• الطاقة الحرة والشغل المفيد : Free Energy and Useful Work

من أهم تطبيقات التفاعلات الكيميائية إنتاج الطاقة علي شكل مفيد. ويأخذ ذلك طرقاً متعددة ، كالاحتراق مثلاً حيث تستغل الحرارة المنطلقة في توليد بخار يستخدم بدوره في الشغل الميكانيكي ، أو كالشغل الكهربائي المستمد من البطاريات الجافة أو بطاريات التخزين. وتسمى الكمية G الطاقة الحرة free energy لكون ΔG تمثل أكبر كمية من الطاقة التي يمكن إطلاقها عند حدوث عملية ما تحت ضغط ودرجة حرارة ثابتين وهي طاقة حرة - أو بالاحري جاهزة - لأداء شغل مفيد .

• الثرموديناميكا و الاتزان الكيميائي :

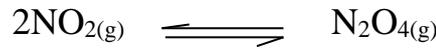
ملاحظة : المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية



من المعروف أنه توجد علاقة بين ΔG° للتفاعل وموقع الاتزان. هذا بالإضافة إلى أن الاتجاه الذي يتقدم به تفاعل نحو الاتزان يتعين بموقع النظام بالنسبة إلى الحد الأدنى للطاقة الحرة. فالتفاعل يتقدم تلقائياً فقط في الاتجاه الذي يؤدي إلى نقص في الطاقة الحرة - أي عندما تكون ΔG سالبة. كل هذه الأمور يمكن جمعها كيميائياً في المعادلة التالية :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2.303RT \log Q \quad (1)$$

ويمثل الرمز Q تعبير فعل الكتلة للتفاعل وفي حالة الغازات تكتب Q باستعمال الضغوط الجزئية أما في التفاعلات التي تحدث في المحاليل فتستعمل التركيزات المولارية وتختبرنا المعادلة (1) كيف تتغير G بتغير درجة الحرارة وبتغير الكميات النسبية للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة فمثلاً في التفاعل



$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2.303RT \log \left(\frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} \right)$$

وعند الاتزان يكون للنواتج والمواد المتفاعلة نفس الطاقة الحرة $\Delta G = 0$ وبذلك تصبح المعادلة (2)

$$0 = \Delta G^\circ + 2.303RT \log \left(\frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} \right)$$

$$\Delta G^\circ = -2.303RT \log \left(\frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} \right)$$

وعند الاتزان لهذا التفاعل :

$$\frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} = K_P$$

أو

$$\Delta G^\circ = -2.303RT \log K_P \quad (2)$$

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



وتطبق المعادلة (2) المشتقة لهذا المثال بالذات علي جميع التفاعلات التي تتضمن غازات ، أما للتفاعلات في المحاليل :

$$\Delta G^{\circ} = -2.303RT \log K_c$$

وتسمى K المحسوبة باستعمال المعادلات (3 و 4) أحيانا بثابت الاتزان الترموديناميكي.

• تلقائية تفاعلات الاكسدة والاختزال

ان المعيار الترموديناميكي لتلقائية تفاعل كيميائي هو أن التغير في الطاقة الحرة ΔG يجب ان يكون قيمة سالبة وأن ΔG أيضا تمثل أقصى كمية من الشغل المفيد يمكن الحصول عليها من تفاعل كيميائي . وتأخذ العلاقة بين ΔG والحد الاقصى للشغل المفيد (W_{\max}) لأي نظام الشكل التالي :

$$G = - W_{\max}$$

يعتمد الشغل المبذول بواسطة خلية كهروكيميائية علي (1) عدد الكولومات المتدفقة و (2) الطاقة المتوفرة لكل كولوم ، ويساوي عدد الكولومات المتدفقة عدد الالكترونات المتضمنة في تفاعل الاكسدة والاختزال (n) مضروبا في الفاراداي (وهو عدد الكولومات في كل مول من الالكترونات) .

$$\text{Work} = (\text{number of coulombs}) \times \frac{\text{Energy available}}{\text{coulomb}}$$

وتعتمد قيمة n علي طبيعة أنصاف التفاعلات التي تحدث في الخلية ويمكن اشتقاقها بمجرد معرفة التفاعلات المعنية فمثلا Zn / Cu يوجد الكترونان في كل من أنصاف التفاعلات لذلك n لهذه الخلية تساوي 2 .

ان الطاقة المتوفرة لكل كولوم هي ببساطة القوة الدافعة الكهربائية emf للخلية ، لان الفولت يساوي الطاقة لكل كولوم .

$$\frac{\text{Energy available}}{\text{coulomb}} = emf$$



كل ما علينا قياسه هو القوة الدافعة القياسية للخلية ومنها نستطيع ان نحسب قيمة ΔG° ولكن يبقى أمر أكثر أهمية ذلك أنه من خلال هذه المعادلة نستطيع أن نشق كميات ثرمو ديناميكية أكثر فائدة .

* ثوابت الاتزان الثرموديناميكية

عند حدوث تفاعلات في محلول فإن :

$$\Delta G^\circ = -2.303RT \log K_c \quad (7)$$

وبدمج المعادلتين 5 و 7 نحصل على

$$\Delta G^\circ = -n\mathcal{F}\mathcal{E}^\circ = -2.303RT \log K_c$$

$$n\mathcal{F}\mathcal{E}^\circ = 2.303RT \log K_c$$

بحل المعادلة لايجاد \mathcal{E}° نحصل على

$$\mathcal{E}^\circ = \frac{2.303RT}{n\mathcal{F}} \log K_c$$

وإذا اخترنا أن نحدد انفسنا لمناقشة التفاعلات التي تحدث عند 25°C (298K) تصيح الكمية

$2.303RT/$ ثابتا

$$\frac{2.303RT}{\mathcal{F}} = \frac{2.303(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{96500 \text{ C mol}^{-1}} = 0.0592 \text{ J C}^{-1}$$

وحيث أن $1\text{V} = 1\text{J/C}$

$$\frac{2.303RT}{\mathcal{F}} = 0.0592 \text{ V}$$

وبذلك عند 25°C تصيح المعادلة

$$\mathcal{E}^\circ = \frac{0.0592}{n} \log K_c$$

وبالحل لايجاد K_c ينتج

$$\log K_c = \frac{n\mathcal{E}^\circ}{0.0592}$$

لذلك نرى أنه من معرفة جهد الخلية القياسي يمكن حساب ثابت الاتزان لتفاعل الخلية فيكون لدينا

لتفاعل خلية Zn/Cu



$$\log K_c = \frac{n \mathcal{E}^0}{0.0592} = \frac{2(+1.10)}{0.0592} = 37.2$$

فتكون

$$K_c \approx 1 \times 10^{37}$$

ومن قيمة ثابت الاتزان هذا نستطيع أن نقول بالتاكيد ان تفاعل خلية Zn/Cu التلقائي سيسير

نحو الاكتمال

● المثال 1

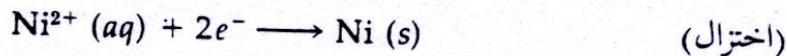
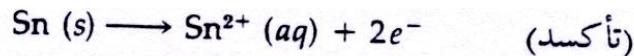
عين إذا كان تفاعل التأكسد والاختزال



تفاعلا تلقائيا , وأحسب ثابت الاتزان له عند 25c

● الحل

نصفا التفاعلات لهذا التفاعل الإجمالي هما



ومن الجدول نجد أن جهد الاختزال لنصف التفاعل المشتمل على Sn و Sn²⁺

$$\mathcal{E}^0_{\text{Sn}} = -0.14\text{V}$$

ولنصف تفاعل النيكل $\mathcal{E}^0_{\text{Ni}} = -0.25\text{V}$ وبتطبيق المعادلة نحصل على :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^0 &= -0.25 - (-0.14) \\ &= -0.11 \text{ V} \end{aligned}$$

وهذا يعني أنه في الظروف القياسية (عند تراكيزات تساوي الوحدة), يكون التفاعل غير تلقائي.

ولازلنا نستطيع أن نحسب ثابت الاتزان بنفس الطريقة كما هو موضح في الفقرة السابقة .حيث أن

الالكترونين ينقلان خلال التفاعل

$$\text{Log } K_c = \frac{2(-0.11)}{0.0592} = -3.7$$

فبأخذ مقابل اللوغاريتمات ينتج:

$$K_c = 2 \times 10^{-4}$$



ومن حجم ثابت الاتزان هذا نستطيع أن نقول أن هذا التفاعل لن يحدث إلى أي مدى ملموس في الاتجاه الأمامي.

• تأثير التركيز على جهد الخلية

حددنا نقاشنا حتى الآن لتلك الخلايا التي تحتوي على مواد متفاعلة بتركيزات تساوي الوحدة لأنه في المختبر. لانحدد انفسنا عادة بهذه الظروف وحدها . وقد وجد أن القوة الدافعة الكهربائية للخلية واتجاه تفاعل الخلية يكن ضبطهما بتركيزات الانواع المشتركة في التفاعل وسنفحص ذلك الان وجهه النظر الكمية

سبق وان درست المعادلة التي تلخص كيفية اختلاف الطاقة الحرة للمواد المتفاعلة والناتج في

تفاعل معين بتغير درجة الحرارة والتركيز وذلك في القسم 13.3 للتفاعل العام



تأخذ هذه المعادلة الشكل:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + 2.303RT \log \left(\frac{[E]^e [F]^f}{[A]^a [B]^b} \right)$$

تبين المعادلتان (1) و (2) . العلاقة بين ΔG° و E و E° على التوالي لمعادلة تأكسد واختزال وبتعويض هذه التعبيرات بدلا من ΔG و ΔG° في المعادلة السابقة نحصل على

$$-n\mathcal{E} = -n\mathcal{E}^{\circ} + 2.303RT \log \left(\frac{[E]^e [F]^f}{[A]^a [B]^b} \right)$$

والتي يمكن إعادة ترتيبها لتعطي

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ} - \frac{2.303RT}{n\mathcal{F}} \log \left(\frac{[E]^e [F]^f}{[A]^a [B]^b} \right)$$

وكان اول من قدم هذه المعادلة هو والترنيرنست في عام 1889 لذلك فهي تحمل اسمه وتعرف

بمعادلة نيرنست Nernst equation.

وقد راينا ان القيمة العددية للمقدار $2.303RT/$ عند درجه 25c هي 0.0592 لذلك تصبح معادلة

نيرنست عند هذه الدرجة هي :



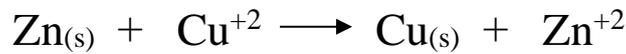
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{0.0592}{n} \log \left(\frac{[E]^e [F]^f}{[A]^a [B]^b} \right)$$

نستطيع ان نرى من المعادلة انه عندما تكون جميع الانواع الايونية موجودة بتركيزات تساوي الوحدة فان الجزء اللوغاريتمي يصبح صفر وتصبح القوة الدافعة الكهربية هي \mathcal{E}^0 بمعنى انه عندما يساوي تركيز الوحدة يكون

$$\mathcal{E}^0 = \mathcal{E}^0$$

وهذا بالطبع يجب ان يكون صحيحا في ضوء

تعريفنا الاساسي لـ \mathcal{E} وعندما لا تكون الانواع الموجودة في الخلية عند وحدة التركيز عندئذ لا تتساوي القيمتين ، ويجب استعمال معادلة نير نست لحساب قيمة \mathcal{E} فمثلا في حالة خلية حيث تفاعل الخليط :



فان معادلة نير نست تأخذ الشكل

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

لاحظ اننا كالمعتاد نحذف تركيزات المواد الصلبة النقية من تعبير فعل الكتلة وحيث انه قد نقل

الالكترونان في التفاعل ($n = 2$)

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - 0.0296 \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

وبذلك يمكن حساب \mathcal{E} لأي مجموعة تركيزات معينة Zn^{+2} والنحاس Cu^{+2} ويوضح هذا الاستعمال لمعادلة

نيرنست بالمثال التالي:

المثال 2:

احسب القوة الدافعة الكهربية لخلية Zn/Cu تحت الظروف التالية:



الحل

رأينا لتونا أن معادلة نير نست لهذا النظام هي

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - 0.0296 \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

ونستطيع أيضا أن نحسب $\mathcal{E}^0_{\text{cell}} = + 1.10 \text{ V}$ للمعادلة كما هي مكتوبة . وبالتعويض عن قيمة \mathcal{E}^0

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



وتركيزات Cu^{+2}, Zn^{+2} في معادلة نيرنست نحصل على

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= 1.10 - 0.0296 \log \frac{(0.40)}{(0.020)} \\ &= 1.10 - 0.0296 \log 20 \\ &= 1.10 - 0.0296(1.30) \\ &= 1.10 - 0.0385 \\ &= 1.06 \text{ V} \end{aligned}$$

وهكذا نرى أنه تحت هذه الظروف من التركيز تكون emf الناتجة من هذه الخلية أقل من تلك الناتجة عند وحدة التركيز.

• تطبيقات معادلة نيرنست

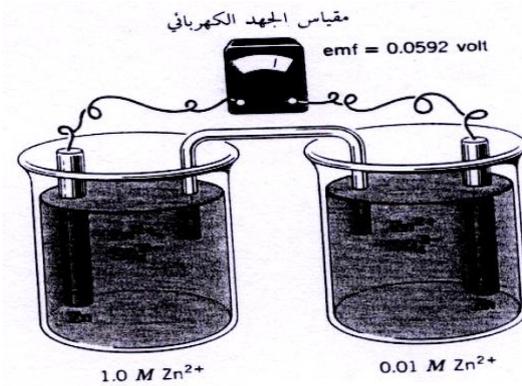
وكما ان القوة الدافعة الكهربائية للخلية تعتمد على تركيزات الايونات المتضمنة في أنصاف تفاعلات فإننا نجد كذلك ان جهد الاختزال لكل نصف تفاعل على حدة يتعين بتركيزات الايونات المتضمنة ويمكن أيضا أن يعطى تأثير التركيز هذا على جهد الاختزال أيضا بواسطة معادلة نيرنست فمثلا إذا اعتبرنا نصف التفاعل



فان معادلة نيرنست عند درجة 25c تأخذ الشكل

$$\mathcal{E}_{Zn} = \mathcal{E}_{Zn}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[Zn^{+2}]}$$

وكالمعتاد فقد حذفنا تركيز المادة الصلبة من تعبير فعل الكتلة

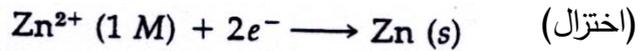


(خلية تركيز)

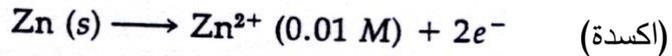


وحيث ان جهد الاختزال لقطب يعتمد على تركيزات الايونات في المحلول فانه من الممكن انشاء خلية تكون فيها اوعية الكاثود والانود محتويه على اقطاب من نفس المادة ولكن في وجود تركيزات مختلفة من الايونات وتسمى مثل هذه الخلية بخلية التركيز .

لدينا خلية مكونة من قطبين من الخارصين مغمورين في محلولين منفصلين لكبريتات الخارصين $ZnSO_4$ يحتويان على تركيزات مختلفة من Zn^{2+} فتركيز الخارصين في الجدول الموجود على الجانب الايسر (0.1M) قدر تركيزه في الجانب الايمن مرة وعندما تكمل الدائرة يحدث تفاعل تلقائي في اتجاه يميل الى تسوية تركيزي Zn^{2+} وبذلك تختفي أيونات Zn^{2+} في الجانب الاكثر تركيزا مكونة $Zn(s)$ لكي تخفف من تركيز Zn^{2+} اما في الجانب الاكثر تخفيفا فسينتج المزيد من Zn^{2+} وهكذا يكون التفاعل في الجانب الاكثر تركيزا هو :



ومن الجانب الاكثر تخفيفا



ومن مناقشاتنا السابقة نعرف أننا نوجد جهد خلية ما بطرح جهد اختزال نصف الخلية الذي يحدث فيه تأكسد من جهد اختزال نصف الخلية الذي يتعرض للاختزال فخلية التركيز هذه

$$\mathcal{E}_{\text{cell}} = \mathcal{E}_{\text{conc}} - \mathcal{E}_{\text{dil}}$$

حيث \mathcal{E}_{dil} , $\mathcal{E}_{\text{conc}}$ هما جهود الأقطاب لنصفي الخلية المركز والمخفف على التوالي ويمكن الحصول عليها من

$$\mathcal{E}_{\text{conc}} = \mathcal{E}_{Zn}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[Zn^{2+}]_{\text{conc}}}$$

$$\mathcal{E}_{\text{dil}} = \mathcal{E}_{Zn}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[Zn^{2+}]_{\text{dil}}}$$

$$\mathcal{E}_{\text{cell}} = (\mathcal{E}_{Zn}^{\circ} - \mathcal{E}_{Zn}^{\circ}) - \frac{0.0592}{2} \left(\log \frac{1}{[Zn^{2+}]_{\text{conc}}} - \log \frac{1}{[Zn^{2+}]_{\text{dil}}} \right)$$

$$\mathcal{E}_{\text{cell}} = -\frac{0.0592}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]_{\text{dil}}}{[Zn^{2+}]_{\text{conc}}}$$

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



ونحسب جهد الخلية بتعويض تركيزات Zn^{+2} في هذا التعبير :

$$\mathcal{E}_{\text{cell}} = - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(0.01)}{(1)}$$
$$= 0.0592 \text{ V}$$

وعموماً ، فلأي حلية تركيز يمكننا أن نكتب :

$$\mathcal{E}_{\text{cell}} = \frac{0.059}{n} \log \frac{[M^{n+}]_{\text{dil}}}{[M^{n+}]_{\text{conc}}}$$

ويكون الجهد الكهربائي الناتج من هذا النوع من الخلايا عادة صغيراً ويتناقص باستمرار كلما اقترب التركيزان في المحلولين من بعضهما وتصبح emf مساوية صفراً عندما يتساوى تركيز الأيونات في كل من قسمي الخلية.



الخواص المترابطة للمحاليل المخففة

Collegative Properties of Dilute Solutions

تعتمد الخواص المترابطة لأي نظام من الأنظمة على عدد الجزيئات التي تؤثر في هذا النظام وليس على طبيعة هذه الجزيئات ، وهي تختلف عن الخواص الأخرى التي تنتج من مجموع خواص مكونات المادة والتي تعرف باسم خواص الإضافة.

الانتشار في السوائل

عند وضع بضع بلورات من مادة ملونه مثل كبريتات النحاس الزرقاء اللون ، في قاع مخبر مملوء بالماء ، فإننا نجد أن الماء حول هذه البلورات يتلون باللون الأزرق ، ثم ينتشر اللون بعد ذلك في كل الماء .

وتبين هذه التجربة أن انتشار المادة الجامدة في السائل يشبه انتشار الغازات ، وهي تبين أيضا أن جزيئات السائل تتحرك في جميع الاتجاهات .

ويحدث نفس الانتشار بين المحاليل ، فعند وضع محلول مركز من كبريتات النحاس أسفل طبقة من الماء النقي نجد أن المحلول كله قد تلون باللون الأزرق نتيجة لانتشار محلول كبريتات النحاس في الماء. وتزداد سرعة الانتشار بزيادة درجة الحرارة وهي تتناسب تناسباً طردياً مع التركيز.

الانتشار الغشائي

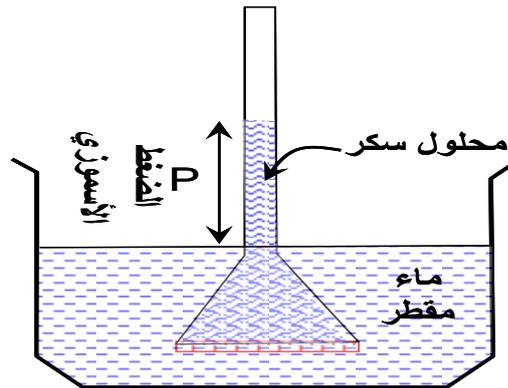
تحدث ظاهره مماثله لظاهرة الانتشار عندما يفصل السوائل غشاء شبه منفذ وإذا وضعنا في كيس من ورق الرق محلول من كلوريد الصوديوم وقليلاً من زلال البيض (الألبومين) ثم غمرنا هذا الكيس في كأس ممتلئ بالماء ، فإننا نجد بعد عدة أيام ، أن أغلب محلول الملح قد مر خلال ورق الرق وانتشر في الماء الموجود خارجه على حين بقي كل الألبومين في داخل الكيس.

وقد وجد فيما بعد أن بعض المواد لها القدرة على المرور في خلال مثل هذه الأغشية شبه المنفذة ، وأطلق عليها اسم المواد البلورية أو شبه البلورية ، مثل السكر ، ملح الطعام ، وكبريتات المغنيسيوم ونترات البوتاسيوم وغيرها ، على حين أن بعض المواد الأخرى لا تستطيع النفاذ من هذه الأغشية وأطلق عليها اسم الغروانيات لأنها تشبه الغراء في خواصها ، مثل الألبومين ، والجيلاتين وغيرها . وتسمى ظاهرة الفصل بين المواد بواسطة الأغشية شبه المنفذة باسم الانتشار الغشائي أو الديليزة (الديليسة) . ويسلك الغشاء شبه المنفذ مسلك شبكة بها ثقب متناهية في الصغر تسمح بمرور جزيئات السائل وأيونات المذاب أو جزيئاته من خلالها ، وتمنع مرور الجسيمات الغروانية كبيرة الحجم ولا يجب الخلط بين الديليزة (الديليسة) والاسموزية ففي الحالة الأخيرة لا يمر من خلال الغشاء إلا جزيئات المذيب فقط .

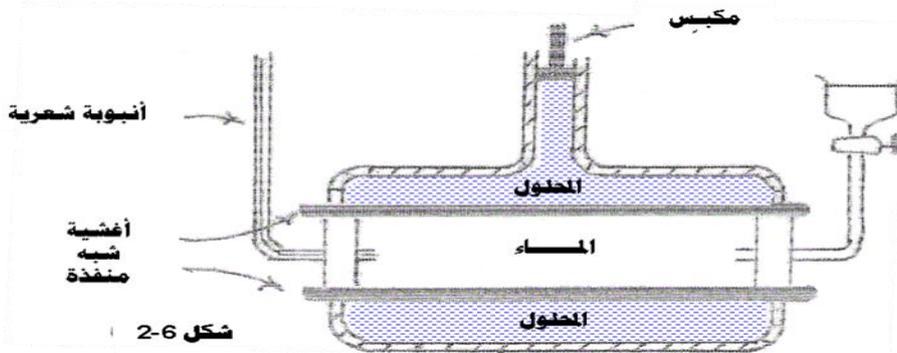
ويعتمد معدل الديليزة على عدة عوامل ، أهمها حجم ثقب الغشاء ، ودرجة الحرارة ، والشحنات الكهربائية التي تحمل الجسيمات ، ودرجة تركيز المحاليل على جانبي الغشاء .
وتعد الديليزة إحدى وسائل تنقية الغروانيات ، فعادة ما تحتوي المواد الغروانية على بعض المواد البلورية ، ويمكن فصل هذه المواد الأخيرة بتكرار عملية الديليزة مع تغيير السائل الواقع خارج الغشاء .

الأسموزية :

يمكن وصف الاسموزية بأنها مرور المذيب خلال غشاء ، من محلول مخفف إلى محلول آخر أكثر تركيزاً ويمكن مشاهدة هذه الخاصية بوضوح إذا أخذنا قمعاً كما في الشكل (6-1) وسددنا طرفه الواسع بشريحة رقيقة من البطاطس ، ثم وضعنا فيه محلولاً مركزاً من السكر في الماء ، ثم وضعنا القمع في كأس به ماء مقطر بحيث يتساوى سطح الماء مع سطح محلول السكر في داخل القمع ، بعد مضي مدة من الزمن نجد أن سطح محلول السكر في داخل القمع قد ارتفع ، ويستمر ارتفاع هذا السطح حتى نصل إلى حالة اتزان بين الضغط الاسموزي وبين وزن عمود السائل في القمع ، وبذلك يمكن اتخاذ ارتفاع هذا العمود مقياساً للضغط الاسموزي للمحلول .



وقد أمكن فيما بعد تحضير أغشيه منفذه جيده لا تسمح بمرور جزيئات المذاب ، وكان أول هذه الأغشية يتكون من حديدو سيانيد النحاس ($Cu_2Fe(CN)_6$) واستخدمت بعد ذلك أغشيه من البوليمرات لها خواص شبه منفذه جيده ، ويمكن قياس الضغط الاسموزي عملياً بطريقة مباشرة باستخدام الجهاز المبين في الشكل (6-2)



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

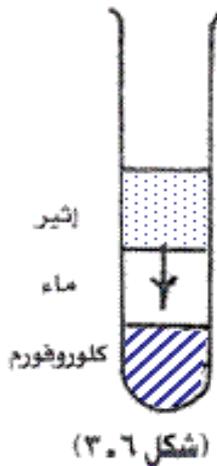
ويفصل الماء عن المحلول في هذا الجهاز أغشية شبه منفذة محمولة أو مرسبة على صفائح مسامية ، ويعادل الضغط الناتج من دخول الماء إلى المحلول بمكبس خاص فوق سطح المحلول ، ويمكن التحكم في ذلك بملاحظة سطح الماء في الأنبوبة الشعرية الجانبية ثابتا عند علامة معينه . وعند الوصول إلى حالة اتزان يصبح الضغط المستعمل بواسطة المكبس مساويا للضغط الأسموزي .

النظريات الخاصة بالأغشية شبه المنفذة:

1) نظرية المنخل :

كان العالم الألماني (تراوبه) هو أول من حضر غشاء شبه منفذ من حديدو سيانيد النحاس عام 1864 وقد قدم تفسيراً لعمل هذا الغشاء باعتبار أن الغشاء شبه المنفذ يعمل مثل منخل به ثقوب صغيرة تسمح بمرور الجزيئات الصغيرة للمذيب ، ولا تسمح بمرور الجزيئات الكبيرة للمذاب . وقد وجد فيما بعد أن بعض هذه الأغشية بها ثقوب كبيرة ، أكبر من حجم جزيئات المذاب ، ومع ذلك فهي لا تسمح بمرور هذه الجزيئات من خلالها .

2) نظرية المحلول :



يمكن تفسير هذه النظرية بالتجربة التالية شكل (6 - 3) إذا وضعنا في أنبوبة واسعة ثلاث سوائل مختلفة بالترتيب التالي ، الكلوروفورم في قاع الأنبوبة ، تعلوه طبقة من الماء ، ويعلو الماء طبقة من الإيثر ، لأنه يذوب في الماء إلى حد ما ، يستطيع النفاذ إلى طبقة الكلوروفورم ، على حين لا يستطيع الكلوروفورم أن ينفذ إلى طبقة الإيثر لأنه لا يذوب في الماء . وتعد طبقة الماء في هذه التجربة ممثله للغشاء شبه المنفذ ، وقد وجد فعلا أن حديدو سيانيد النحاس يمتص الماء من محلول السكر في الماء تاركا جزيئات السكر في المحلول .

3) نظرية البخار :

عند إذابة مذاب في سائل ما فإن سطح المحلول يمثل غشاء شبه منفذ بالنسبة لجزيئات المذاب ، وقد فسر عمل الغشاء شبه المنفذ باعتبار أن جزيئات البخار هي التي تمر من خلال الغشاء ، ونظرا لأن الضغط البخاري للسائل النقي أو المذيب أعلى دائما من الضغط البخاري للمحلول ، فإن عملية التقطير أو مرور البخار سوف تكون دائما من المذيب إلى المحلول . ولا تصلح هذه النظريات لتفسير عمل الأغشية شبه المنفذة تفسيراً كافياً .



المحاليل المنظمة

المحلول المنظم هو المحلول الذي يقاوم التغير في الرقم الهيدروجيني pH عندما تضاف إليه كميات قليلة من حمض قوي أو من قاعدة قوية .
وتقع أهمية هذه المحاليل المنظمة في أن كثيرا من التفاعلات الكيميائية لا تحدث إلا في وسط يكون فيه الرقم الهيدروجيني ثابتا إلى حد ما . ولا يتغير إلا تغيرا طفيفا عند إضافة حمض أو قاعدة إليه .
كذلك هناك كثيرا من العمليات الكيميائية الحيوية التي تحدث في أجسام الكائنات الحية تحتاج إلى مثل هذه المحاليل المنظمة ، ومثال ذلك دم الإنسان فهو من المحاليل المنظمة التي لها رقم هيدروجيني يتراوح بين 7.3 - 7.5 . ويضاف إلى ذلك أن كثيرا من عمليات الكيمياء التحليلية مثل عمليات الترسيب وغيرها تحدث عند قيم بعينها من الرقم الهيدروجيني .
ويتكون المحلول المنظم غالبا من خليط من مادتين ، إحداهما عبارة عن حمض ضعيف ، وملحه الصوديومي أو البوتاسيومي ، أو من قاعدة ضعيفة مع أحد أملاحها ذات الشق الحمضي القوي . أو من حمض قوي وقاعدة ضعيفة أو العكس بشرط أن يكون عدد مولات الضعيف أكثر من مولات القوي.

وفيما يلي بعض الأمثلة للمحاليل المنظمة:

1- حمض الكربونيك + كربونات الصوديوم

2- حمض أسيتيك + أسيتات الصوديوم

3- حمض ستريك + سترات الصوديوم الهيدروجينية

4- هيدروكسيد الأمونيوم + كلوريد الأمونيوم

5- حمض الهيدروفلوريك + فلوريد الصوديوم

6- حمض الهيدروسيانيك + سيانيد الصوديوم

وعادة ما يحتوي المحلول المنظم على تراكيز عالية نسبيا من كل من الحمض الضعيف

وملحه.

7 - وتستخدم العلاقة التالية لحساب تركيز أيون الهيدروجين في المحلول المنظم المكون من

حمض ضعيف وملحه الصوديومي أو البوتاسيومي.

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

8 - وتستخدم معادلة هندرسون لحساب الأس الهيدروجيني لهذا المحلول بإحدى الصورة التالية :

$$pH = pK_a + \log \frac{[الملاح]}{[الحمض]}$$



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{\text{عدد مولات الملح}}{\text{عدد مولات الحمض}}$$

9 - وتستخدم العلاقة التالية :

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{القاعدة}]}{[\text{الملح}]}$$

لحساب تركيز أنيون الهيدروكسيد للمحلول المنظم المكون من قاعدة ضعيفة وملحها ذات الشق الحمضي القوي .

10 - وتستخدم معادلة هندرسون بأحدي الصورة التالية :

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{الملح}]}{[\text{القاعدة}]}$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{\text{عدد مولات الملح}}{\text{عدد مولات القاعدة}}$$

لحساب قيمة الأس الهيدروكسيدي للمحلول المنظم المكون من قاعدة ضعيفة مثل محلول الأمونيا ، وأحد أملاحها ذات الشق الحمضي القوي مثل كلوريد الأمونيوم أو نترات الأمونيوم .

11 - والمحلول المنظم يكون أكثر فعالية (له أقصى سعة تنظيمية) عندما يكون تركيز الحمض (أو القاعدة) مساويا لتركيز الملح وعندها يكون :

$$\text{pK}_b = \text{pOH}$$

أو

$$\text{pK}_a = \text{pH}$$

وبصفة عامة ، يفضل أن تكون النسبة بين $[A^-] / [HA]$ في المحاليل المنظمة ما بين 0.1 ، و 10.0 M وهذا يعطي ما يسمى مدى الرقم الهيدروجيني لأي محلول منظم . وإذا استخدمنا هاتين النسبتين بالنسبة لمحلول منظم يتكون من خليط من حمض أسيتيك و أسيتات الصوديوم ، نجد أن مدى الرقم الهيدروجيني الخاص به يقع بين 3.7 - 5.6

مثال 1 :

احسب النسبة بين تركيز كل من حمض السيانيك وملحه الصوديومي اللازمين لتحضير محلول منظم منهما رقمه الهيدروجيني 3.5 علما بأن ثابت التأيّن لحمض السيانيك $K_a = 1.2 \times 10^{-4}$

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



الحل :

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

$$\begin{aligned} \text{pH} = 3.5 \quad [H^+] &= 10^{-3.5} \\ &= 3.16 \times 10^{-4} \text{ M أو} \end{aligned}$$

$$3.16 \times 10^{-4} = 1.2 \times 10^{-4} \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = 2.63$$

مثال 2 :

إذا كان ثابت تأين حمض الهيدروفلوريك هو 3.53×10^{-4} . احسب قيمة الرقم الهيدروجيني pH لمحلول منظم مكون من خليط من 0.125 مول من هذا الحمض مع 0.25 مول من فلوريد الصوديوم في 200 mL من المحلول .

الحل :

باستخدام المعادلة العامة :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{\text{عدد مولات الملح}}{\text{عدد مولات الحمض}}$$

$$\text{pH} = -\log 3.53 \times 10^{-4} + \log \frac{0.25}{0.125}$$

$$\text{pH} = 3.75$$

12 - يمكن مقارنة التغيرات التي تحدث في قيم الأس الهيدروجيني للمحاليل المختلفة عند إضافة كميات قليلة من حمض قوي أو قلوي قوي إليها ، وذلك بمقارنة ما يحدث عند إضافة كميات قليلة ،



وليكن 0.02 mol من حمض HCl أو من NaOH إلى محلول حجمه لتر واحد ، به 0.2 mol من كل من :

- * حمض ضعيف مثل حمض الأسيتيك أو ملح مثل ملح أسيتات الصوديوم .
- * قاعدة ضعيفة مثل محلول الأمونيا أو ملح مثل ملح كلوريد الأمونيوم .
- * حمض قوي مثل حمض النيتريك .
- * قاعدة قوية مثل KOH .
- * حمض الأسيتيك ، 0.2 mol من أسيتات الصوديوم (محلول منظم ، كما في المثال الموضح فيما بعد) .
- * محلول الأمونيا ، 0.2 mol من كلوريد الأمونيوم (محلول منظم) .



مثال 3 :

حضر محلول منظم بإضافة 500 mL من محلول تركيزه 0.4 M من حمض الفورميك
($K_a = 1.8 \times 10^{-4}$) إلى 800 mL من محلول تركيزه 0.25 M من فورمات البوتاسيوم .
المطلوب :

أ - حساب قيمة الأس الهيدروجيني للمحلول .

ب - حساب قيمة الأس الهيدروجيني للمحلول بعد إضافة 0.02 mol من حمض
الهيدروكلوريك إليه .

ج - حساب قيمة الأس الهيدروجيني للمحلول بعد إضافة 0.02 mol من هيدروكسيد
البوتاسيوم إليه .

قبل حل هذا المثال ، يجب أن نتعرف التغيرات التي تحدث للمحلول المنظم عند إضافة كميات قليلة من
حمض قوي أو قلوي قوي إليه ، ويمكن توضيح ذلك بدراسة التغير الحادث للمحلول المنظم المكون من
حمض ضعيف (HA) وملحه الصوديومي أو البوتاسيوم (NaA أو KA) في الحالات التالية :

أ - عند إضافة كمية قليلة (معتدلة) من حمض قوي مثل حمض الهيدروكلوريك إليه :

* عند إضافة حمض الهيدروكلوريك سوف يزداد عدد مولات الحمض الضعيف (HA) في المخلوط
بنفس عدد مولات الحمض القوي المضاف . ويتم حساب عدد مولات الحمض الضعيف في المحلول
بعد الإضافة كما يلي :

عدد مولات الحمض

عدد مولات حمض HCl المضاف + عدد مولات حمض (HA) الضعيف =

الحمض القوي للمخلوط

* في نفس الوقت سوف يقل عدد مولات الملح (NaA) في المخلوط بنفس عدد مولات الحمض
القوي المضاف . ويتم حساب عدد مولات الملح في المحلول بعد الإضافة كما يلي :

عدد مولات الملح بعد

عدد مولات حمض HCl المضاف - عدد مولات الملح (NaA) =

إضافة الحمض القوي
للمخلوط

ثم يتم التعويض في معادلة هندرسون مرة ثانية باستخدام عدد المولات الجديدة في المحلول .

ب - عند إضافة كميات قليلة (معتدلة) من قلوي قوي مثل هيدروكسيد الصوديوم إلى المحلول
المنظم المكون من حمض ضعيف (HA) وملحه الصوديومي (NaA) .

* سوف يقل عدد مولات الحمض الضعيف (HA) في المخلوط بنفس عدد مولات القلوي القوي المضاف .

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



ويتم حساب عدد مولات الحمض الضعيف في المحلول بعد الإضافة كما يلي :

$$\text{عدد مولات الحمض الضعيف بعد إضافة القلوي القوي للمخلوط} = \text{عدد مولات حمض (HA) الضعيف} - \text{عدد مولات NaOH المضاف}$$

* في نفس الوقت سوف يزداد عدد مولات الملح (NaA) في المخلوط بنفس عدد مولات القلوي القوي المضاف . ويتم حساب عدد مولات الملح في المحلول بعد الإضافة كما يلي :

$$\text{عدد مولات NaOH المضاف} + \text{عدد مولات الملح (NaA)} = \text{عدد مولات الملح بعد إضافة القلوي القوي للمخلوط}$$

ثم يتم التعويض في معادلة هندرسون مرة ثانية باستخدام عدد المولات الجديدة في المحلول .

وعلى ضوء ذلك يمكن حل المثال السابق :

أ - نحسب عدد مولات كل مادة في المحلول المنظم في البداية قبل الإضافة .

$$\text{عدد مولات حمض الفورميك} = 0.4 \times 0.500 = 0.20 \text{ mol}$$

$$\text{عدد مولات فورمات البوتاسيوم} = 0.25 \times 0.800 = 0.20 \text{ mol}$$

ثم نحسب قيمة الأس الهيدروجيني للمحلول المنظم بالعلاقة التالية :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{\text{عدد مولات الملح}}{\text{عدد مولات الحمض}}$$
$$\text{pH} = -\log 1.8 \times 10^{-4} + \log \frac{0.20}{0.20} = 3.745$$

ب - حساب قيمة الأس الهيدروجيني للمحلول بعد إضافة 0.02 mol من حمض الهيدروكلوريك .

$$\text{عدد مولات حمض الفورميك بعد الإضافة} = 0.20 + 0.02 = 0.22 \text{ mol}$$

$$\text{عدد مولات فورمات البوتاسيوم بعد الإضافة} = 0.20 - 0.02 = 0.18 \text{ mol}$$

ثم نحسب قيمة الأس الهيدروجيني للمحلول المنظم بالعلاقة التالية :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{\text{عدد مولات الملح}}{\text{عدد مولات الحمض}}$$
$$\text{pH} = -\log 1.8 \times 10^{-4} + \log \frac{0.18}{0.22} = 3.658$$

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



لاحظ مقدار التغير .

ج - حساب قيمة الأس الهيدروجيني للمحلول بعد إضافة 0.02 mol من هيدروكسيد البوتاسيوم .

$$\text{عدد مولات حمض الفورميك بعد الإضافة} = 0.20 - 0.02 = 0.18 \text{ mol}$$

$$\text{عدد مولات فورمات البوتاسيوم بعد الإضافة} = 0.20 + 0.02 = 0.22 \text{ mol}$$

ثم نحسب قيمة الأس الهيدروجيني للمحلول المنظم بالعلاقة التالية :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{\text{عدد مولات الملح}}{\text{عدد مولات الحمض}}$$

$$\text{pH} = -\log 1.8 \times 10^{-4} + \log \frac{0.22}{0.18} = 3.832$$

لاحظ مقدار التغير .

بنفس الطريقة يمكن حساب التغير في قيمة الأس الهيدروجيني للمحلول المنظم المكون من الأمونيا وملحها ذات الشق الحمضي القوي .

ويمكن تلخيص التغيرات التي تحدث في عدد مولات المحاليل المنظمة المكونة من :

1 - 0.20 mol من حمض الأسيتيك ، 0.20 mol من أسيتات الصوديوم .

2 - 0.20 mol من محلول الأمونيا ، 0.20 mol من كلوريد الأمونيوم .

بعد إضافة 0.02 mol من كل من حمض الهيدروكلوريك أو هيدروكسيد الصوديوم إليها ، في

الجدول التالية:

عدد المولات بعد إضافة 0.02 mol من هيدروكسيد الصوديوم	عدد المولات في المحلول المنظم قبل الإضافة	عدد المولات بعد إضافة 0.02 mol من حمض الهيدروكلوريك
0.18 mol من حمض الأسيتيك + 0.22 mol من أسيتات الصوديوم	0.20 mol من حمض الأسيتيك + 0.20 mol من أسيتات الصوديوم	0.22 mol من حمض الأسيتيك + 0.18 mol من أسيتات الصوديوم
0.22 mol من محلول الأمونيا + 0.18 mol من كلوريد الأمونيوم	0.20 mol من محلول الأمونيا + 0.20 mol من كلوريد الأمونيوم	0.18 mol من محلول الأمونيا + 0.22 mol من كلوريد الأمونيوم

ثم نعوض بعدد المولات الجديدة في القوانين لحساب المطلوب.



العناصر

الحالات الخاصة لبعض عناصر الجدول الدوري

أولاً : العناصر الشاذة في التركيب الإلكتروني

(1) الجادولينيوم

هو عنصر كيميائي في الجدول الدوري رمزه Gd ورقمه الذري 64. الجادولينيوم فلز أبيض فضي من مجموعة عناصر الأتربة النادرة (اللانثانيدات).

خصائص مميزة

رمزه الكيميائي Gd، وعدده الذري 64 ووزنه الذري 157.25. له قوة مغناطيسية عند درجة حرارة الغرفة، ولكنه يفقد مغناطيسيته عندما يسخن قليلاً.

حالة التأكسد (3) السالبة الكهربائية (1.20) مقياس باولنج

التوزيع الإلكتروني



شكل إلكتروني $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$ زينون <http://mail.marefa.org/index.php> عدد الإلكترونات

لكل (2, 8, 18, 25, 9, 2)

(2) النبتونيوم

النبتونيوم يرمز له بالرمز Np وعدده الذري 93، ووزنه الذري 237.0482، فلز مشع له لون الفضة ينصهر عند 640 درجة مئوية. ومن الأكينيدات

حالة التأكسد : 3 , 4 , 5 , 6 (أكسيد متردد) والسالبة الكهربائية 1.36 مقياس باولنج

وجوده:

يوجد النبتونيوم في الوقود النووي المستنفد ، وفي النفايات المشعة العالية المستوى الناتجة عن معالجة الوقود النووي المستنفد ، وفي النفايات الإشعاعية المصاحبة لتشغيل المفاعلات ومحطات معالجة الوقود . ورغم أن النبتونيوم لا يوجد في الأساس بشكل طبيعي في البيئة ، ولكن قد تكون هناك كميات ضئيلة منه مرتبطة بخامات اليورانيوم .

التوزيع الإلكتروني



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



الشكل الإلكتروني $[Rn] 5f^4 6d^1 7s^2$ عدد الإلكترونات في كل مستوى 2, 8, 18, 32, 22, 9, 2

(3) النيوبيوم

النيوبيوم يرمز له بالرمز Nb ، عدده الذري 41 ، ووزنه الذري . 92.906 g/mol (فلز انتقالي)
فلز معدني رمادي يشبه الصلب في مظهره ، وهو قابل للطرق والسحب. وحالة تأكسده (3 , 5) .
وسالبية الكهربية 1.6 مقياس باولنج وهو نادر الوجود ويوجد عادة مصاحباً للحديد في معدن
الكولمبايت. يستعمل في المفاعلات النووية وفي بحوث درجات الحرارة المنخفضة ، كما يستعمل في صنع
سبائك مع الحديد لصنع أنواع خاصة من الصلب.

التوزيع الإلكتروني

Nb (Z=41) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 4p⁶ 5s¹ 4d⁴

شكل إلكتروني $[Kr] 4d^4 5s^1$ عدد الإلكترونات لكل مستوى 2, 8, 18, 12, 1

(4) البروتكتينيوم

(وله الرمز Pa) هو عنصر كيميائي من عناصر الجدول الدوري وله عدد ذري 91.

الصفات المميزة

البروتكتينيوم هو عنصر فلزي فضي ينتمي لمجموعة الاكتينيدات, وله لمعان فضي يراق يحتفظ به لبعض
الوقت في الهواء. كما انه موصل فائق في درجات الحرارة الأقل من 104 كلفن. كتلته الذرية 231.03588
g/mol وحالة التأكسد 5 (أكسيد قاعدي ضعيف) وسالبية الكهربية 1.5 مقياس باولنج

الاستخدامات

نظراً لندرته الشديدة، وإشعاعيته العالية، وسميته فإنه لا توجد استخدامات حالية للبروتكتينيوم خارج نطاق
البحث العلمي.

التوزيع الإلكتروني

**Pa (Z=91) : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 4p⁶ 5s² 4d¹⁰ 5p⁶ 6s²
4f¹⁴ 5d¹⁰ 6p⁶ 7s² 5f² 6d¹**

شكل إلكتروني $[Rn] 5f^2 6d^1 7s^2$ رادون <http://mail.marefa.org/index.php> عدد الإلكترونات

لكل مستوى 2, 8, 18, 32, 20, 9, 2

(5) روثينيوم



الروثينيوم (من اللاتينية روثينيا وتعني روسيا وهي بلد المكتشف) وهو فلز انتقالي نادر ورمزه Ru ، ورقمه الذري 44 ، من مجموعة البلاتين. ويتواجد في الطبيعة مختلطاً بخام البلاتين، ويستعمل كعامل مساعد في بعض سبائك البلاتين. كتلة الذرية 101.07 g/mol وحالة التأكسد 2 ، 3 ، 4 ، 6 ، 8 ، (أكسيد خفيف الحامضيه) والسالبية الكهربائية 2.2 مقياس باولنج

تواجده

الروثينيوم هو اندر العناصر المتواجدة في القشرة الأرضية. يتواجد الروثينيوم بشكل رئيسي برفقة البلاتين في الاورال، جنوب افريقيا، ولاية اوريغن في امريكا وبورنو. ويكون دائما مترافق مع عناصر البلاتين الأخرى.

التوزيع الإلكتروني



شكل إلكتروني $[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$ عدد الإلكترونات لكل مستوى 2, 8, 18, 15, 1

(6) الروديوم

عنصر كيميائي في الجدول الدوري، ورمزه Rh ، ورقمه الذري 45. وهو فلز انتقالي صلب نادر. وهو من مجموعة البلاتين. ويتواجد في الطبيعة مختلطاً مع خام البلاتين و في رمال بعض الأنهار. وهو أعلى المعادن النفيسة على الإطلاق ، ومقاوم ممتاز للتآكل وعاكس بشكل كبير. ويستخدم أصحاب المصانع الروديوم النقي في المراحل الأخيرة من صناعة المجوهرات والأنوار الكاشفة. كما يستخدم في التوصيلات الكهربائية، ويسبك مع البلاتين لصناعة المحركات التوربينية للطائرات. وتساعد مثل هذه السبائك بمثابة حفازات في بعض العمليات الصناعية، مثل صناعة حمض النيتريك ودرجة بعض المركبات العضوية. كتلته الذرية 102.90550 g/mol

حالة التأكسد 2 ، 3 ، 4 (أكسيد مذبذب) وسالبية الكهربائية 2.28 مقياس باولنج

التوزيع الإلكتروني



شكل إلكتروني $[\text{Kr}] 4d^8 5s^1$ عدد الإلكترونات لكل مستوى 2, 8, 18, 16, 1

(7) اللانثانوم

يرمز له بالرمز La وعدده الذري 57 ، ووزنه الذري 138.91 ، له كتله ذرية 138.90547g/mol حالة التأكسد 3 (أكسيد قاعدي قوي) والسالبية الكهربائية 1.10 مقياس باولنج يستعمل في صنع السبائك ومواد دفع الصواريخ

التوزيع الإلكتروني

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



شكل إلكتروني [Xe] 5d¹ 6s² عدد الإلكترونات لكل مستوى 2, 8, 18, 18, 9, 2

(8) البلاديوم

عنصر كيميائي من الجدول الدوري، ورمزه Pd ، ورقمه الذري 46. وهو فلز انتقالي نادر، من مجموعة البلاتين. معدن فضي أبيض طري ويشبه البلاتين كيميائياً. ويستخرج من خامي النحاس والنيكل. ويستخدم كعامل مساعد وفي صناعة المجوهرات. كتلته الذرية 106.42 g/mol حالة التأكسد -1 و +1 (أكسيد قاعدي خفيف) والسالبية الكهربائية 2.20 مقياس باولنج. معظم البالاديوم يستخدم في صناعة السيارات.

التوزيع الإلكتروني



شكل إلكتروني [Kr] 4d¹⁰ عدد الإلكترونات لكل مستوى 2, 8, 18, 18, 0

(9) النحاس

النحاس فلز إنتقالي يرمز له بـ (Cu) عدده الذري 29 ووزنه الذري 63.54 ، وتكافؤه 1,2 وحالة التأكسد 1 , 2 وسالبية الكهربائية 1.90 مقياس باولنج يوجد في الطبيعة بصورة منفردة او متحدة على شكل أكاسيد، ينقى بالتحليل الكهربائي، والنحاس مادة لينة القوام قابلة للطرق تتفاعل مع الجو مكونة نوع من الصدأ يعرف بأوكسيد النحاس لونها أخضر وهي مادة سامة، والنحاس عموماً بطيء التفاعل مع الحوامض المخففة. يعتبر النحاس من اقدم المعادن التي اكتشفها الانسان القديم و طوعها لاستخداماته المختلفة. النحاس مادة جيدة للتوصيل الحراري والتوصيل الكهربائي، لذا تصنع منه المبادلات الحرارية والاسلاك والتوصيلات الكهربائية، كذلك يستخدم النحاس في صنع البطاريات والمعدات الكهربائية والصناعية وأوعية الطهي. يدخل النحاس في تركيب العديد من السبائك حيث يضاف مثلاً للذهب بكميات قليلة لاعطاء الذهب الصلادة الكافية في تصنيع المخشلات، وتصنع منه العملات المعدنية كعملة نحاسية أو يدخل ضمن السبائك، يدخل في صناعة البرونز (سبيكة)، وكذلك في صناعة الأعتدة الحربية، وبعض الأجهزة والمعدات الموسيقية.

التوزيع الإلكتروني



شكل إلكتروني [Ar] 3d¹⁰ 4s¹ عدد الإلكترونات لكل مستوى 2, 8, 18, 1

(10) الفضة

هو عنصر يرمز له بالأحرف Ag إختصاراً لكلمة أرجنتم أو Argentum باللاتيني، و ذلك نسبة إلى الأرجنتين حيث وُجدت الفضة بكثرة. ويعتبر من العناصر الثمينة نسبياً. وجودها في الطبيعة على عدة أشكال منها فلز نقي في النرويج وكندا - والبيرو على شكل معدن الارجنيت Ag₂S- وعلى شكل كلوريد الفضة كما في المكسيك وكندا ويوجد عادة مختلط مع بعض الفلزات الأخرى مثل الذهب والنحاس والرصاص وكتلة الذرية 107.8682 g/mol حالة التأكسد 1 وسالبية الكهربية 1.93 مقياس باولنج

التوزيع الإلكتروني



شكل إلكتروني [Kr] 4d¹⁰ 5s¹ عدد الإلكترونات لكل مستوى 2, 8, 18, 18, 1

ثانياً : الغازات النبيلة

هي العناصر الكيميائية الموجودة في المجموعة الثامنة عشر من الجدول الدوري وهذه السلسلة الكيميائية تحتوي العناصر الآتية : الأرجون Ar ، الهيليوم He ، الكريبتون Kr ، النيون Ne ، الرادون Rn ، الزينون Xe ، بالإضافة إلى عنصر جديد قيد الأبحاث (لم يكتشف بعد) وهو الأنون أوكتيوم وله الرمز المؤقت Uuo وخلافاً لمعظم العناصر الغازية، فإن الغازات النبيلة أحادية الذرة، أي توجد في الطبيعة على شكل ذرات منفردة بدلاً من جزيئات من ذرتين أو أكثر ويتميز تركيب هذه الغازات بوجود ثمانية إلكترونات في المستوى الخارجي لها باستثناء الهيليوم حيث يحتوى المستوى الخارجي فيه على إلكترونين فقط ، وهذا ما يفسر خمول فاعليتها واستقرارها كانت الغازات النبيلة تعرف إلى عهد قريب بالغازات الخاملة نظراً لأنه لم يكن يعرف - حتى قبل عام 1962 أنها تدخل في أي تفاعل كيميائي نظراً لارتفاع جهود تأينها ولأنها أقل العناصر ألفة إلكترونية ولكن الآن أصبح هذا التعبير ليس دقيقاً نظراً لأن عدد منها يدخل في تفاعلات كيميائية ، كما انه كان يطلق عليها أيضا الغازات النادرة على الرغم من أنها توجد في الهواء الجوي بنسبة 1 % بالحجم تقريباً

تاريخ الغازات النبيلة ووجودها في الطبيعة

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



نظراً لعدم نشاط الغازات النبيلة الكيميائي فإنها لم تكتشف حتى 1868, حينما تم اكتشاف الهيليوم بواسطة المطياف في الشمس .

الهيليوم



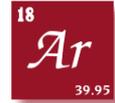
يعد الهيليوم من أخف الغازات المعروفة بعد الهيدروجين , وثاني أكثر الغازات وفرة في الكون يوجد غاز الهيليوم بوفرة كبيرة جداً في النجوم , ويعود ذلك إلى الاندماج النووي للهيدروجين , إلا أن وجوده في الغلاف الجوي للأرض قليل حيث يصل إلى 0.0005 % حجماً . بسبب أن الجاذبية الأرضية لهذا الغاز ليست قوية بما فيه الكفاية لإعاقة انفلاته التدريجي باتجاه الفضاء , ويعود السبب في وجود الهيليوم في الغلاف الجوي الأرضي نتيجة للتفكك التلقائي لبعض النظائر المشعة الثقيلة مع إصدار جسيمات ألفا التي تتحول إلى غاز الهيليوم كما تعد مكامن الغاز الطبيعي والحقول الغازية مصدراً لغاز الهيليوم حيث تبلغ نسبته 2 % وهي المصدر التجاري الرئيسي لهذا الغاز .

النيون:



يوجد هذا الغاز بكميات قليلة في الغلاف الجوي للأرض (بنسبة 0.0018 % حجماً) , وفي صخور قشرة الأرض . وغاز النيون أخف من الهواء .

الأرجون:



هذا الغاز يتميز بخمول كيميائي فقد أطلق عليه اسم الأرجون ومعناه باليونانية خامل أو كسول يوجد الأرجون طبيعياً في الصخور ويتشكل في الهواء الجوي بنسبة 0.93 % حجماً , ويعتبر أعلى الغازات النبيلة في نسبة تواجده يتم إطلاق الأرجون بصفة مستمرة في الغلاف الجوي من انحلال البوتاسيوم المشع في قشرة الأرض ويوجد الأرجون في جو المريخ بنسبة 1.6 %

الكريبتون:

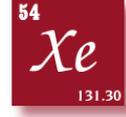


ملاحظة : المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية



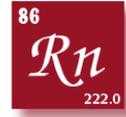
يسمي كريبتون ومعناها باليونانية الخفي
ويوجد القليل من غاز الكريبتون في الغاز الطبيعي وفي البراكين , ولكن معظم وجوده يكون في الغلاف
الجوي للأرض حيث يوجد بنسبة % 0.0001

الزينون:



يسمي زينون وتعني باليونانية غريب
يوجد الزينون بكميات قليلة في الجو بنسبة % 0.0000087 ويعتبر أقل الغازات النبيلة في نسبة
تواجده في الغلاف الجوي للأرض , كما يوجد في جو المريخ بحدود حوالي 0.08 جزء بالمليون .

الرادون :



الرادون غاز مشع يتكون بسبب الانحلال الإشعاعي لعنصر الراديوم. ويتكون الراديوم بدوره نتيجة
للانحلال الإشعاعي لليورانيوم. ينطلق الرادون إلى الجو من التربة والصخور ويتسرب إلى المنازل من
خلال الشقوق الموجودة في أرضيات وجدران الدور السفلي من المبنى .
يسبب الرادون الشديد التركيز، سرطان الرئة، إذا تمَّ استنشاقه بكميات كبيرة. أما خارج المنازل، فيكون
الرادون مخففاً إلى المستويات الآمنة التي لا تضر بالصحة العامة

Ununoctium



أنون أوكتيوم :

أنون أوكتيوم هو اسم مؤقت بمعرفة (IUPAC)

طرق استخلاص الغازات النبيلة:

تحضر الغازات النبيلة عادةً بالتقطير التجزيئي للهواء المسال إذ يحتوي الجزء الأكثر تطايراً على غازات
النيتروجين والهيليوم والنيون . ويمكن التخلص من النيتروجين بالإسالة أولاً ثم بامتزازه على الفحم المنشط
يستخلص غاز الهيليوم من الغاز الطبيعي والحقول الغازية , وتتخلص عملية الاستخلاص بإدخال الغاز
تحت ضغط منخفض (0.3 إلى 0.5 ضغط جوي) وينزع منه الماء والمركبات الهيدروكربونية القابلة
للتكثف , ومن ثم يمرر في جهاز تنقية لإزالة الغبار , وبعد ذلك يمرر إلى أبراج الامتصاص لإزالة غاز
ثاني أكسيد الكربون CO₂ بواسطة محلول من أحادي إيثانول أمين (MEA) وثنائي إيثيلين جليكول ,
وأخيراً يمرر في طبقة من البوكسيت , لفصل الهيليوم الخام يدخل الغاز المنقى إلى وحدات خاصة

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



ويبرد إلى درجة حرارة -156 درجة مئوية بواسطة التبادل الحراري مع الهيليوم الخام والغاز الطبيعي المستنزف , ويتم تمدد التيار المبرد في عمود فاصل حيث يتم تسيل الغاز الطبيعي وفصله , وذلك بواسطة مبردات حلزونية يمر فيها نيتروجين بارد تحت ضغط منخفض ويكون الغاز المتبقي عبارة عن 75 % هيليوم و 25 % نيتروجين

ولتنقية غاز الهيليوم يتم أولاً فصل آثار الهيدروجين في مفاعل مع كمية صغيرة من الهواء , حيث يتم أكسدته إلى ماء فوق محفز من البلاتين , أما النيتروجين فيتم فصله بالتبريد إلى درجة حرارة أقل من -193 درجة مئوية , ويتم تنقيته من الشوائب الأخرى بواسطة الإمتزاز في وحدات خاصة.

أما غاز الأرجون وكذلك النيون والكريبتون والزنبيون فيتم تحضيرها تجارياً كمنتجات ثانوية من وحدات فصل الهواء بالتبريد , ويتم تقطير الهواء باستخدام أعمدة وأبراج مضاعفة خاصة , ويتم بعد ذلك فصل الغازات النبيلة عن طريق عمود في جانب الوحدة , يتم فصل الأرجون لأنه يغلي عند درجة أقل من درجة حرارة غليان الأكسجين , وبعد ذلك يسحب الأرجون من الطرف العلوي للعمود عند نقطة أعلى من مستوى منتج الأكسجين , ويتم تنقيته الأرجون الخام من الشوائب , مثل الأكسجين والنيتروجين في وحدات خاصة , وتتم إزالة الأكسجين على هيئة بخار ماء بإضافة الهيدروجين مع مادة محفزة عند درجة حرارة عالية , يجفف الغاز من بخار الماء الناتج في وحدات تجفيف خاصة , كما تتم إزالة النيتروجين بواسطة التقطير بالتبريد للحصول على الأرجون بنقاوة 99.999%

أما الأنون أوكتيوم فقد أكتشف بقصف أهداف (Pb) بشعاع حادّ من أيونات الكريبتون الغنية بالطاقة

خواص الغازات النبيلة:

جميع الغازات النبيلة عديمة اللون والطعم والرائحة يصعب إسالتها نظراً لانخفاض درجاتها الحرجة . تنوب في الماء بدرجة محسوسة فقابلية ذوبان الأرجون في الماء تفوق قابلية ذوبان الأكسجين . للغازات النبيلة قوى جذب داخلية ضعيفة للغاية بين ذراتها وبالتالي فإن لها درجات ذوبان وغليان منخفضة للغاية (تزداد درجات انصهار وغليان الغازات النبيلة بزيادة العدد الذري) . ولذا فإن هذه العناصر تكون في الحالة الغازية في الظروف العادية , حتى التي لها وزن ذري أكبر من الفلزات الصلبة .

مركبات الغازات النبيلة:

منذ اكتشاف الغازات النبيلة ولأكثر من 70 سنة , كان يعتقد بأنها كانت غير تفاعلية ولا تكون مركبات على الإطلاق , ولكن ثبت الآن أن الغازات النبيلة تكون مركبات كيميائية أصيلة , باستثناء الهيليوم والنيون لم تعرف لهما مركبات حتى الآن

مركبات الزينون:

وفي عام 1962 حضر بارتلت المركب الأصفر البرتقالي $XePtF_6$ وفي نفس العام تم تحضير أحد مركباته بمفاعلة الزينون مع الفلور على درجة حرارة 400 درجة مئوية ,



وقد وجد أن الزينون يتفاعل مع الفلور حتى على درجة حرارة الغرفة بوجود الضوء لتكوين XeF_4



وبعد ذلك تم تحضير العديد من مركبات الغازات النبيلة مع الفلور والأكسجين أهمها:

مركبات الزينون مع الفلور

ثنائي فلوريد الزينون XeF_2

مركب أبيض صلب بلوري درجة غليانه 114 درجة مئوية ، ودرجة انصهاره 129 درجة مئوية.



سداسي فلوريد الزينون XeF_6

عبارة عن بلورات شفافة درجة غليانه 75.6 درجة مئوية ، ودرجة انصهارها 49.5 درجة مئوية.



مركبات الزينون مع الأكسجين

ثلاثي أكسيد الزينون XeO_3

عبارة عن بلورات شفافة متفجرة درجة انصهاره 25 درجة مئوية ، عندما يصل درجة انصهاره يصبح غير مستقر وينفجر



رباعي أكسيد الزينون XeO_4

أيضاً عبارة عن بلورات شفافة متفجرة

مركبات الرادون :

يتفاعل الرادون مع الفلور لينتج فلوريد الرادون RnF وهذا المركب يلمع بضوء أصفر في الحالة الصلبة

مركبات الكريبتون :

يتفاعل الكريبتون مع الفلور إذا تعرض الغازان للإشعاع وهما تحت ضغط منخفض حيث يتكون ثاني فلوريد

الكريبتون KrF_2 وهو مادة بيضاء متبلرة





مركبات الأرجون

في عام 2000 كون مركب أرجون هايدرو فلورايد HArF من قبل باحثين في جامعة هلسنكي عند تعريض الأشعة فوق البنفسجية على أرجون مجمد يحوي على كمية قليلة من الهيدروجين فلورايد , وفي عام 2003 تم اكتشاف ثاني فلوريد الأرجون ArF_2

الأرينات

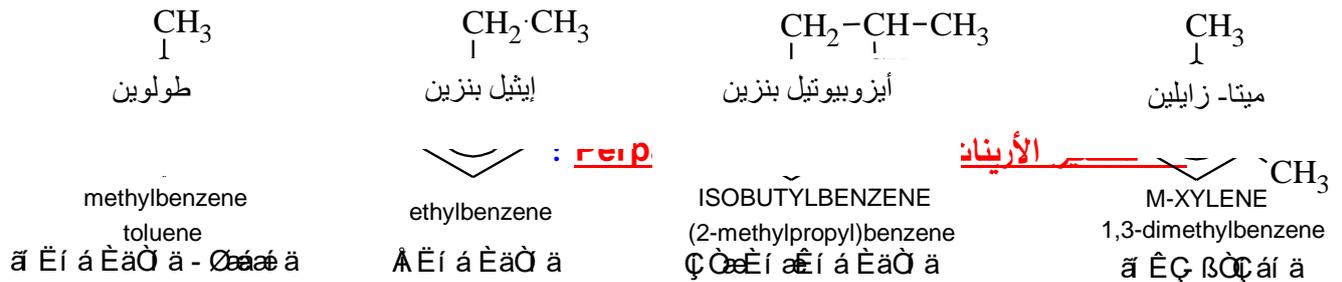
ARENES

تركيب وتسمية الأرينات :

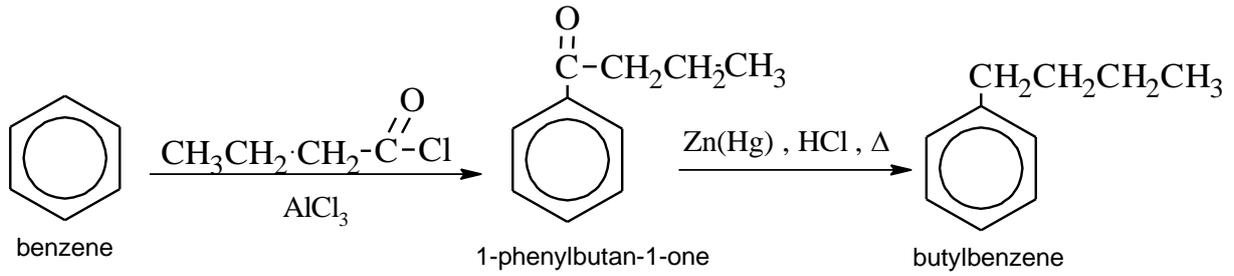
تصنف المركبات العضوية إلى صنفين رئيسيين الأول هو المركبات الأليفاتية والثاني هو المركبات الأروماتية وأبسط مثال عليها هو البنزين ومشتقاته . وهناك عدد كبير من المركبات المهمة تحتوي على كلا الصنفين أي أنها مكونة من جزء أليفاتي وجزء أروماتي وتدعى هذه المركبات **بالأرينات** . وتظهر **الأرينات** الخواص الخاصة بالهيدروكربونات الأروماتية والأليفاتية معاً . وإن الخواص لكل جزء منها يجب أن يتأثر بوجود الجزء الثاني .

ولو أخذنا أبسط مثال للأرينات وهو الطولوين (ميثيل بنزين) . نلاحظ أن مجموعة الميثيل تؤثر على الخواص الكيميائية لحلقة البنزين المتصلة بها حيث أن مجموعة الألكيل هي مجموعة دافعة الكترونيًا (دافعة للإلكترونات) لذلك فهي مجموعة منشطة تزيد من فعالية البنزين تجاه تفاعلات الإحلال الأروماتية الإلكتروفيلية وتوجه الإحلال نحو المواضع أورثو (o) وبارا (p) . لذلك نتوقع أن عملية النيترة والسلفنة تتم بصورة أسهل مما هي عليه في البنزين . أما مجموعة الألكيل المتصلة بالبنزين فإن سلوكها الكيميائي أيضاً يتأثر بوجود حلقة البنزين ويمكن هلجنة مجموعة الألكيل بطريقة أسرع مما يحدث للألكانات وتتم الهلجنة على الكربون المتصلة بالحلقة مباشرة . وهذا يعني أن كل جزء من هذه المركبات يؤثر على فعالية الجزء الآخر ويحدد اتجاه تفاعله .

تسمى هذه المركبات بأسماء شقوق الألكيل (Alky Radicals) المكونة لها . ويذكر اسم شق الألكيل (R) أولاً يتبعها كلمة بنزين مثل : إيثيل بنزين ، بروبيل بنزين إيزوبيوتيل بنزين . إن أبسط ثنائي ألكيل بنزين هو ثنائي ميثيل بنزين ويعرف بالزايلين حيث توجد ثلاث تركيبات له : أورثو وميتا (m) وبارا زايلين :



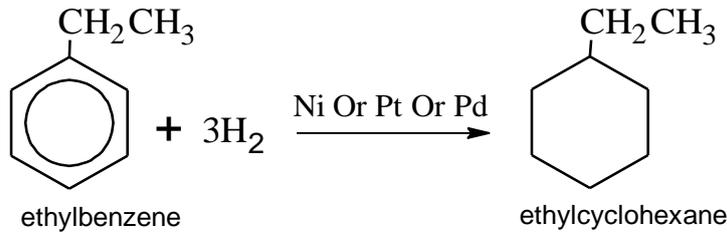
ملاحظة : المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية



**تفاعلات الأرينات Reaction of Arenes :

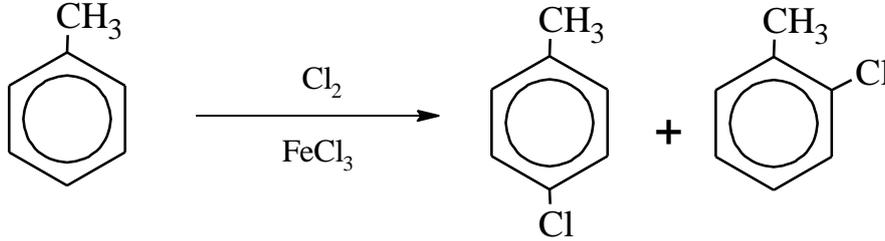
تخضع **الأرينات** إلى نوعين من التفاعلات ، الأولى تتضمن تفاعلات الإحلال الإلكتروفيلي في حلقة البنزين والثانية تتضمن تفاعلات الإحلال الإلكتروفيلي في حلقة البنزين والثانية تتضمن تفاعلات الإحلال بالجذور الحرة على السلسلة الجانبية ، والمعروف أن مجاميع الألكيل المتصلة بحلقة البنزين هي مجاميع دافعة للإلكترونات تزيد من نشاط حلقة البنزين تجاه التفاعلات الباحثة عن الإلكترونات (المحبة للإلكترونات؛ إلكتروفيلية).

- 1 - **الهدرجة** : إن حلقة البنزين بصورة عامة هي أكثر مقاومة للهدرجة من الألكينات والألكاينات . وفي حالة وجود مجموعة ألكيل متصلة بالبنزين فإن هدرجة الرابطة المزدوجة تتم بدون أية صعوبات بينما هدرجة البنزين يمكن أن تتم في ظروف أصعب لينتج هكسان حلقي وأنه ليس عملياً إيقاف عملية الهدرجة واستخلاص الناتج الواسطي لأن الهكسين الحلقي والهكساديين الحلقي المتكون كمرحلة وسطية في عملية هدرجة البنزين يكون أسهل تفاعلاً مع الهيدروجين عما عليه في البنزين . إن وجود مجموعة الألكيل يسهل كثيراً عملية هدرجة البنزين .



- 2 - **الأكسدة** : إن حلقة البنزين عادة مستقرة تجاه العوامل المؤكسدة المعروفة ولكن تحت ظروف معينة فإن مجموعة الألكيل المتصلة بالبنزين تعاني تأكسداً إلى مجموعة كربوكسيل عند معاملتها بمحلول برمنجنات البوتاسيوم أو ثاني كرومات الصوديوم في وسط حمضي . أما الزايلينات فإنها تعطي أحماضاً ثنائية الكربوكسيل في حين الميزايتيلين يعطي حمض ثلاثي الكربوكسيل . يعتبر هذا التفاعل من أهم الطرق المستخدمة في تحضير الأحماض الكربوكسيلية وكذلك يستخدم في تشخيص وتعيين مواقع مجموعات الألكيل في المركبات الأروماتية .

د- الهلجنة Halogenation

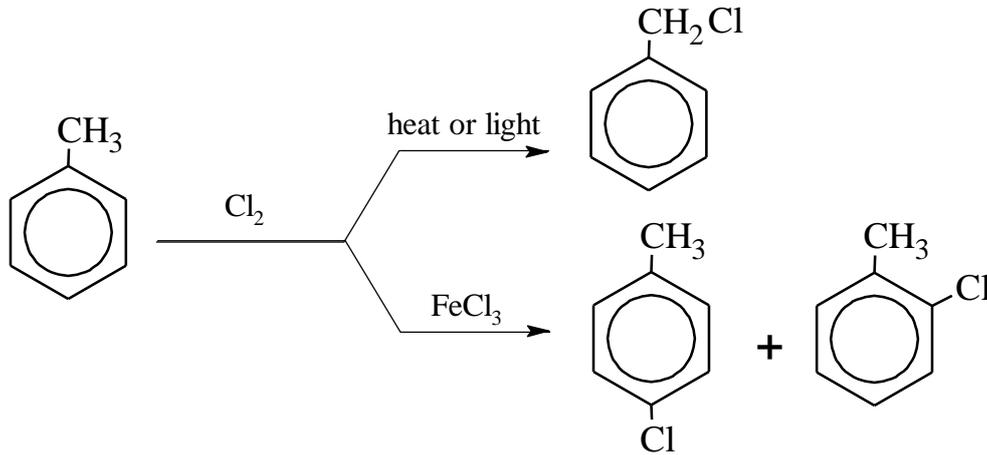


4 - تفاعلات الإحلال لمجاميع الألكيل المتصلة بالبنزين (الهلجنة بالجذور الحرة)

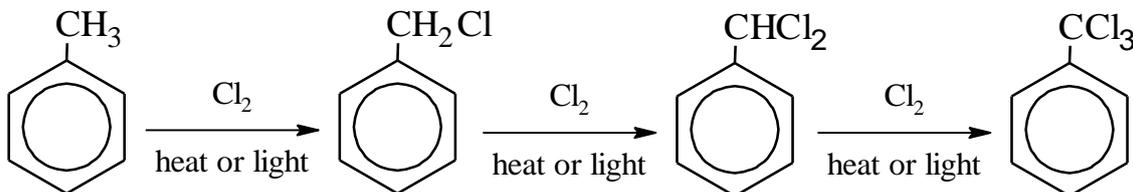
Halogenation through free radicals

إن هلجنة الأرينات يعتمد بصورة أساسية على نوع الظروف المستخدمة في التفاعل ، حيث يوجد موقعان يمكن أن يكونا هدفاً لهجوم الهالوجين :

حلقة البنزين والسلسلة الجانبية المتصلة بحلقة البنزين . فعند استخدام درجة حرارة عالية أو ضوء تتكون جذور حرة تهاجم السلسلة الجانبية أما عند استخدام عوامل مساعدة مثل كلوريد الحديد (III) فإنه يتكون أيون الهالوجين الموجب الذي يسلك ككاشف باحث عن الإلكترونات (محب للإلكترونات) يهاجم البنزين ويتصل بها . وبذلك فإنه يمكن التحكم في تحديد اتجاه التفاعل من خلال ظروف التفاعل .



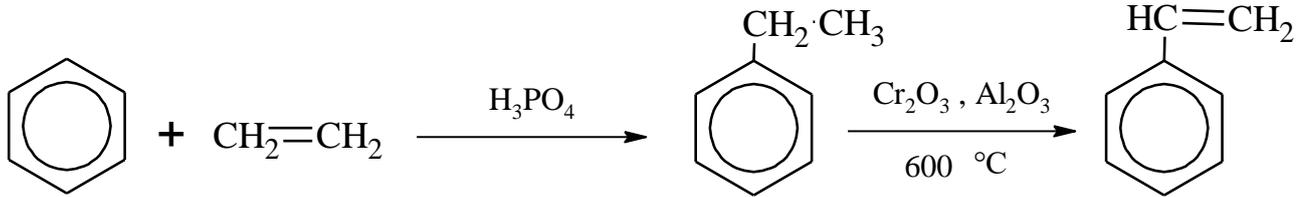
إن هلجنة السلسلة الجانبية في الأرينات ينتج عنها إحلال أحادي إضافة إلى إحلال متعدد للهالوجين (ثنائي أو ثلاثي) .



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

5- تفاعلات الكينيل بنزين : Reaction of alkenyl benzene

تتكون مركبات ألكينيل بنزين من مجموعتين غير مشبعة : حلقة البنزين والسلسلة الجانبية وكلاهما يعتبر مصدرًا للإلكترونات ولذلك توجد منافسة بينهما تجاه الكواشف الباحثة عن الإلكترونات . حلقة البنزين بصورة عامة هي أكثر ثباتًا من السلسلة الجانبية الغير مشبعة ومستقرة بوجود الرنين لذلك فإن معظم التفاعلات الإلكيتروفيلية سوف تحدث على الرابطة المزدوجة الموجودة في السلسلة الجانبية إن أبسط ألكينيل بنزين وأهمها هو ستايرين . ويحضر صناعياً بأكله البنزين أولاً ثم تسخين إيثيل بنزين الناتج إلى درجة حرارة 600 °C بوجود عامل مساعد :



هناك نوعان من التفاعلات يمكن أن يخضع لها ألكينيل بنزين الأول هو تفاعلات الاحلال على حلقة البنزين . والثاني هو تفاعلات الإضافة على الرابطة المزدوجة في السلسلة الجانبية . واهتمامنا سوف يتركز على التفاعل الثاني ومدى تأثير حلقة البنزين على تفاعلات الرابطة المزدوجة في السلسلة الجانبية .

إن استقرارية الحالة الوسطية الناتجة من تفاعلات الإضافة إلى ألكينيل بنزين (سواء كانت أيوناً موجباً أو جذوراً حرة) وثباتها العالي بواسطة الرنين يجعلنا نتوقع أن الإضافة إلى ألكينيل بنزين يكون أسرع من الإضافة إلى الألكين الاعتيادي . من جهة أخرى يلاحظ أن ألكينيل بنزين المتعاقب (conjugated) هو نظام أكثر استقراراً من الألكين الاعتيادي ولذلك فإن الإضافة إلى مجموعة الألكين المتصلة بالبنزين تتم بصورة أبطأ من الإضافة إلى الألكين البسيط .

الأمينات Amines

الأمينات مشتقات عضوية من الأمونيا NH_3 ، حيث يتم الحصول عليها باستبدال ذرة هيدروجين واحدة أو أكثر من ذرات الهيدروجين المتصلة بالنيتروجين في جزئ الأمونيا بمجموعات ألكيلية أو أروماتية . فالأمينات الاليفاتية هي تلك التي تحتوي على مجموعات اليفاتية متصلة مباشرة بذرة النيتروجين ، أما

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



الأمينات الأروماتية فهي تلك التي تحتوي على مجموعة آريل واحدة على الأقل متصلة مباشرة بذرة النيتروجين . وتأخذ الأمينات عموماً الصيغ العامة التالية : R_3N , R_2NH , RNH_2 حيث تعبر R عن مجموعة ألكيل أو آريل .

تعتبر الأمينات ومشتقاتها ذات أهمية كبيرة في الأنظمة الحيوية (Biological systems) إذ تدخل تلك المجموعات الأمينية في تركيب الأحماض الأمينية المكونة للبروتينات و تدخل في تركيب الجزيئات المسؤولة عن الخصائص الوراثية للكائنات الحية (Genetic code) كما تدخل في تركيب عدد كبير من العقاقير الطبية (الأدوية) وتتصف الأمينات الأروماتية بأنها مركبات سامة إذ يمكن أن تمتص عن طريق الجلد مؤدية عواقب وخيمة.

الخواص الفيزيائية للأمينات

الأمينات مركبات قطبية ، وتتميز الجزيئات ذات الكتل الجزيئية الصغيرة منها بأنها غازات عديمة اللون تذوب في الماء (مكونة محاليل قاعدية) مثل CH_3NH_2 ، $(CH_3)_2NH$ ، $(CH_3)_3N$ ، $(CH_3CH_2)_2NH$. أما الأمينات التي تحتوي على عدد كبير من ذرات الكربون (4-11 ذرة كربون) فقد تكون سائلة أو تكون صلبة (أكثر من 11 ذرة كربون) وهذه لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية الأقل قطبية مثل الكحولات و الإيثرات والبنزين . تتميز الأمينات الأولية والأمينات الثانوية بأن لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع نفسها . أما الأمينات الثالثية فليس لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية لعدم ارتباط النيتروجين فيها بذرة هيدروجين . هذا وتعتبر درجة غليان الأمينات الأولية والثانوية عالية نسبياً مقارنة بالمركبات العضوية غير القطبية (الهيدروكربونية المقابلة) بسبب وجود القطبية والروابط الهيدروجينية بين



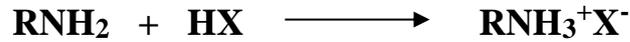
جزيئاتها ولكنها أقل من الكحولات أو الأحماض الكربوكسيلية التي لها الكتلة الجزيئية نفسها كما يتبين في جدول رقم (1) .

جدول (1) يبين الخواص الفيزيائية للأمينات مقارنة بغيرها من المركبات العضوية :

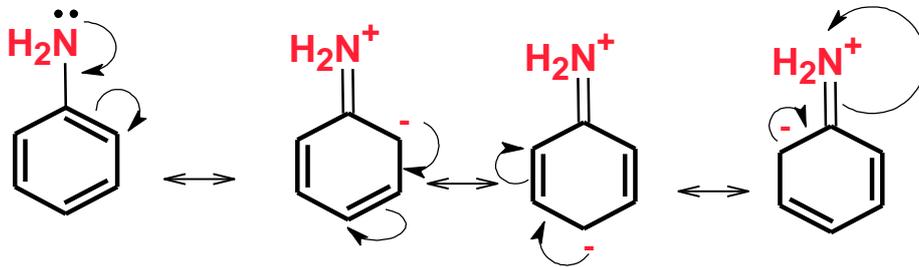
الصيغة البنائية	الاسم	الكتلة الجزيئية	درجة الغليان °C	الذوبانية في الماء
$CH_3CH_2CH_3$	<i>propane</i>	44	- 42	لا يذوب
$CH_3CH_2NH_2$	<i>Ethylamine</i>	45	17	يذوب
CH_3NHCH_3	<i>Dimethylamine</i>	45	7.5	يذوب
CH_3CH_2OH	<i>Ethylalcohol</i>	46	78	يذوب
$HCOOH$	<i>Formic acid</i>	46	100.5	يذوب

الخواص القاعدية للأمينات

الأمينات مركبات قاعدية ، ويعود ذلك إلى وجود زوج من الإلكترونات الحرة على ذرة النيتروجين ، إلا أن قاعدتها ضعيفة مقارنة بهيدروكسيد الصوديوم ، وهي أكثر قاعدية من الماء أو الكحول وينتج من تفاعلاتها مع الأحماض أملاحاً تذوب في الماء .



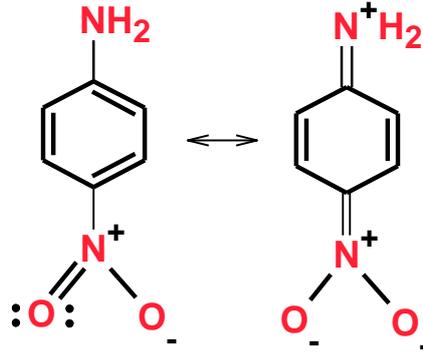
والأمينات الأروماتية أقل قاعدية من الأمينات الأليفاتية ، ويعود السبب في ذلك إلى دخول الزوج الإلكتروني الحر الموجود على النيتروجين في أوضاع رنينية (طنينية) مع إلكترونات الرابطة الثنائية π في حلقة البنزين ، مما يقلل من كثافة الزوج الإلكتروني الحر على ذرة النيتروجين كما يتضح من الأشكال الرنينية (التآرجحية) التالية :



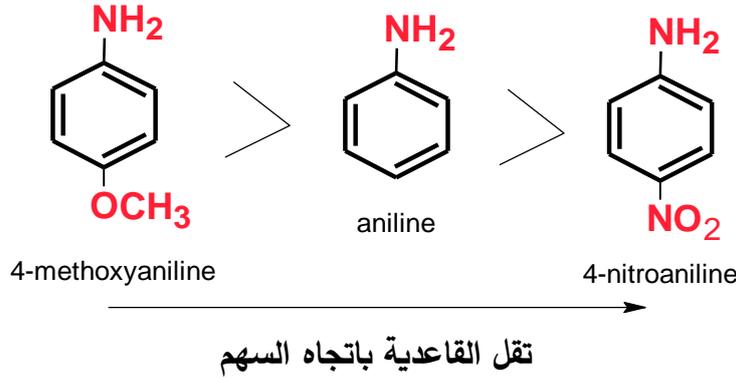
الصيغة البنائية الطنينية لجزيء الأنيلين

هذا وتقل القاعدية في المركبات الأروماتية بصورة أكبر إذا ما وجد على حلقة البنزين مجموعات ساحبة للإلكترونات مثل مجموعة النيترو (NO_2) أو مجموعة

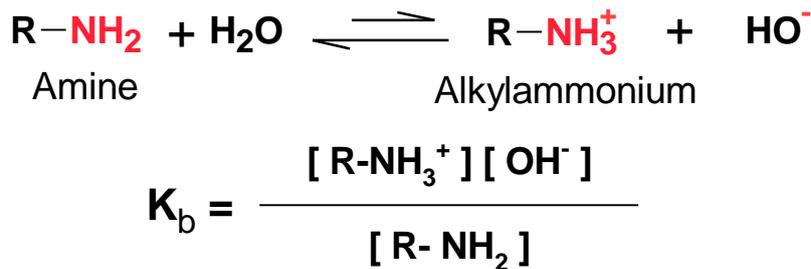
(SO₃H) أو الهاليد (X⁻) .



عند استبدال المجموعة الساحبة للإلكترونات بمجموعات معطية للإلكترونات مثل مجموعة الميثوكسي (- OCH₃) أو مجموعة الأمين (- NH₂) أو مجموعة الألكيل (- R) ، فإن كثافة الزوج الإلكتروني على ذرة النيتروجين ستزداد نسبياً وبذلك تزداد قاعدية الأمين الأورماتي

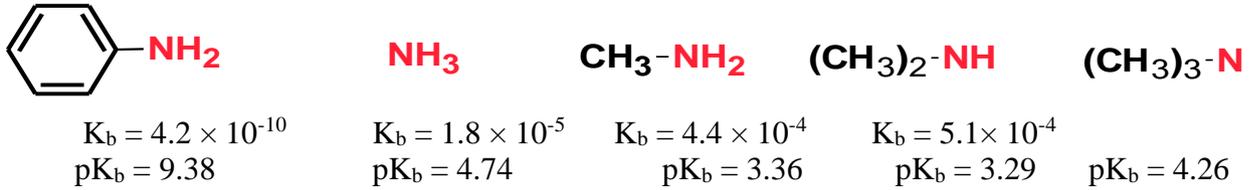


ومن الجدير بالذكر أن زيادة عدد المجموعات الألكيلية المرتبطة بذرة النيتروجين يزيد في قاعدية الأمين نتيجة للتأثير التحريضي الموجب للمجموعات الألكيلية المتصلة بذرة النيتروجين ، ومنه نستنتج أن الأمين الأليفاتي الثانوي أكبر قاعدية من الأمين الأليفاتي الأولي ، إلا أن قاعدية الأمين الثالثي تعتبر أقل من قاعدية الأمين الأولي أو الثانوي ، وذلك يعود إلى الإعاقة الفراغية حيث تعيق المجموعات الألكيلية الثلاث (المتصلة بالنيتروجين) وصول البروتون بسهولة إلى الزوج الإلكتروني الحر على ذرة النيتروجين . هذا وتقاس القاعدية للمركبات الأمينية بوساطة ثابت تآين القاعدة (K_b) والذي يمكن حسابه من قانون فعل الكتلة كما يلي :





فكلما كانت قيمة K_b كبيرة كلما كانت قاعدية الأمين أقوى . كما يمكن قياس قوة القاعدة باللوغاريتم السالب لثابت تأين القاعدة ويرمز له بالرمز (pK_b) وفي هذه الحالة فإنه كلما كانت قيمة pK_b كبيرة كلما كانت قاعدية الأمين صغيرة كما يتضح من الأشكال التالية :



مثال : اذا كان K_p للأنيلين = 4.2×10^{-10} فإن

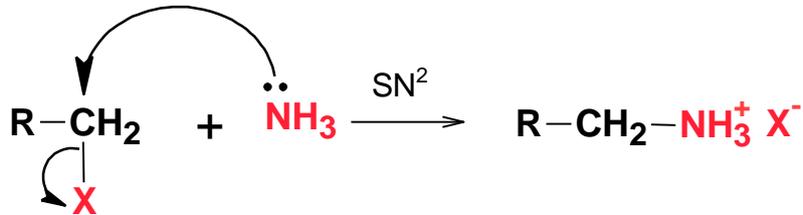
$$pK_b = -\log K_b = -\log 4.2 \times 10^{-10} = 9.38$$

بعض طرق تحضير الأمينات

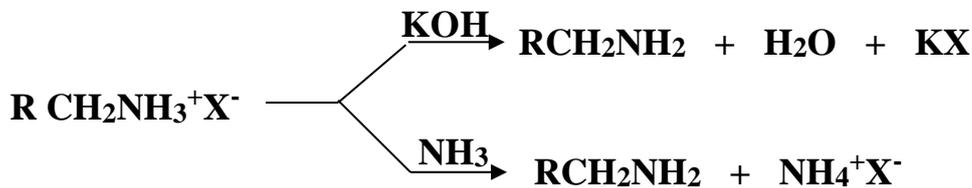
يتم تحضير الأمينات بعدة طرق ومن أهم هذه الطرق ما يلي :

1 - تفاعل هاليدات الألكيل مع الأمونيا :

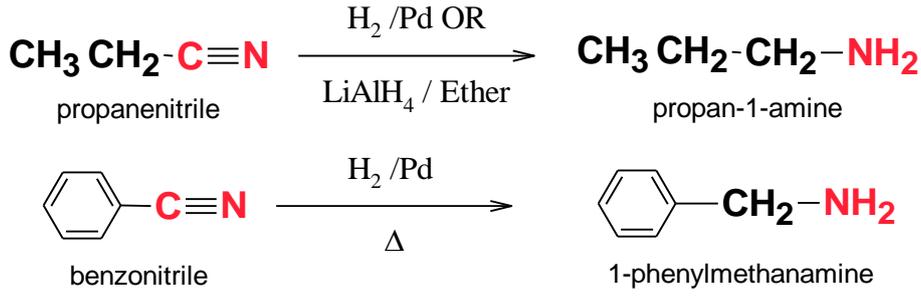
تتفاعل هاليدات الألكيل مع محلول الأمونيا (النشادر) وتتكون أملاح الأمونيوم .



وعند معاملة الملح الناتج بقاعدة قوية أو بمزيد من الأمونيا فإن الأمين يتحرر على شكل أمين أولي



حيث R مجموعة ألكيل و X هاليد



4 - اختزال الأميدات :

تختزل الأميدات بواسطة العوامل المختزلة لتعطي الأمينات المقابلة وفقاً للمعادلات التالية:



بروبان أميد



أمين أولي 1°

بعض تفاعلات الأمينات

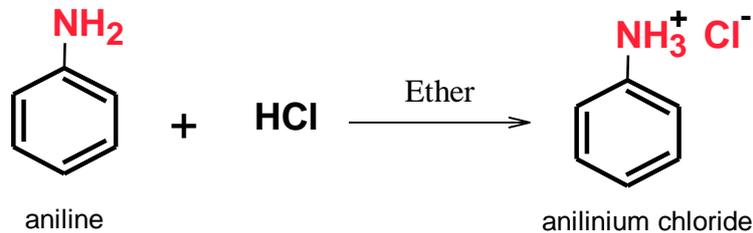
تتفاعل الأمينات مع الأحماض العضوية وهاليدات الألكيل ، كما أنها تتأكسد بالعوامل المؤكسدة وتتميز الأمينات الأروماتية بما يسمى تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي الأروماتي .

1 - تفاعلات الأمينات مع الأحماض المعدنية :

تشمل هذه التفاعلات تفاعلات الأمينات مع الأحماض المعدنية المختلفة كحمض الهيدروكلوريك وحمض النيتروز وحمض الكبريتيك معطية نواتج مختلفة كما يتضح مما يلي :

أ - تفاعلاتها مع حمض الهيدروكلوريك :

تتفاعل الأمينات مع حمض الهيدروكلوريك لتكون أملاحاً وذلك لكون الأمينات مركبات عضوية قاعدية كما يتضح من المثال التالي :

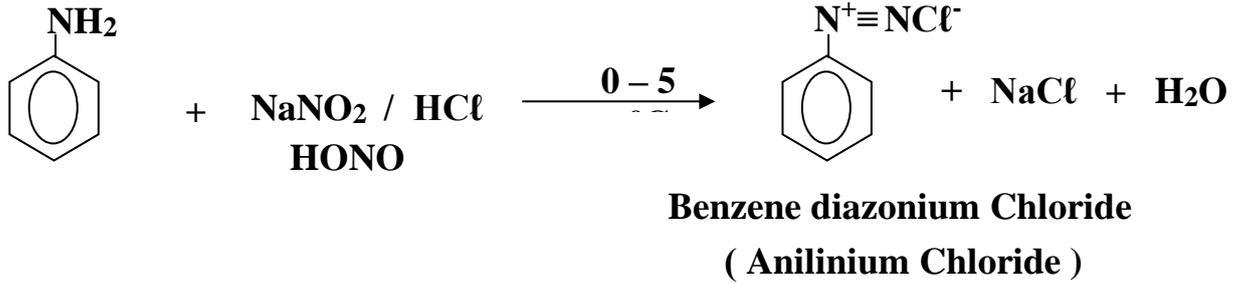


ب (تفاعلاتها مع حمض النيتروز (Nitrous acid)) :

يضاف حمض النيتروز HNO_2 (الناتج من تفاعل HCl مع NaNO_2) إلى الأمينات للتمييز بين الأمينات الأليفاتية الثالثية والثانوية والأولية ، حيث نجد أن الأمينات الثالثية لا تتفاعل مع



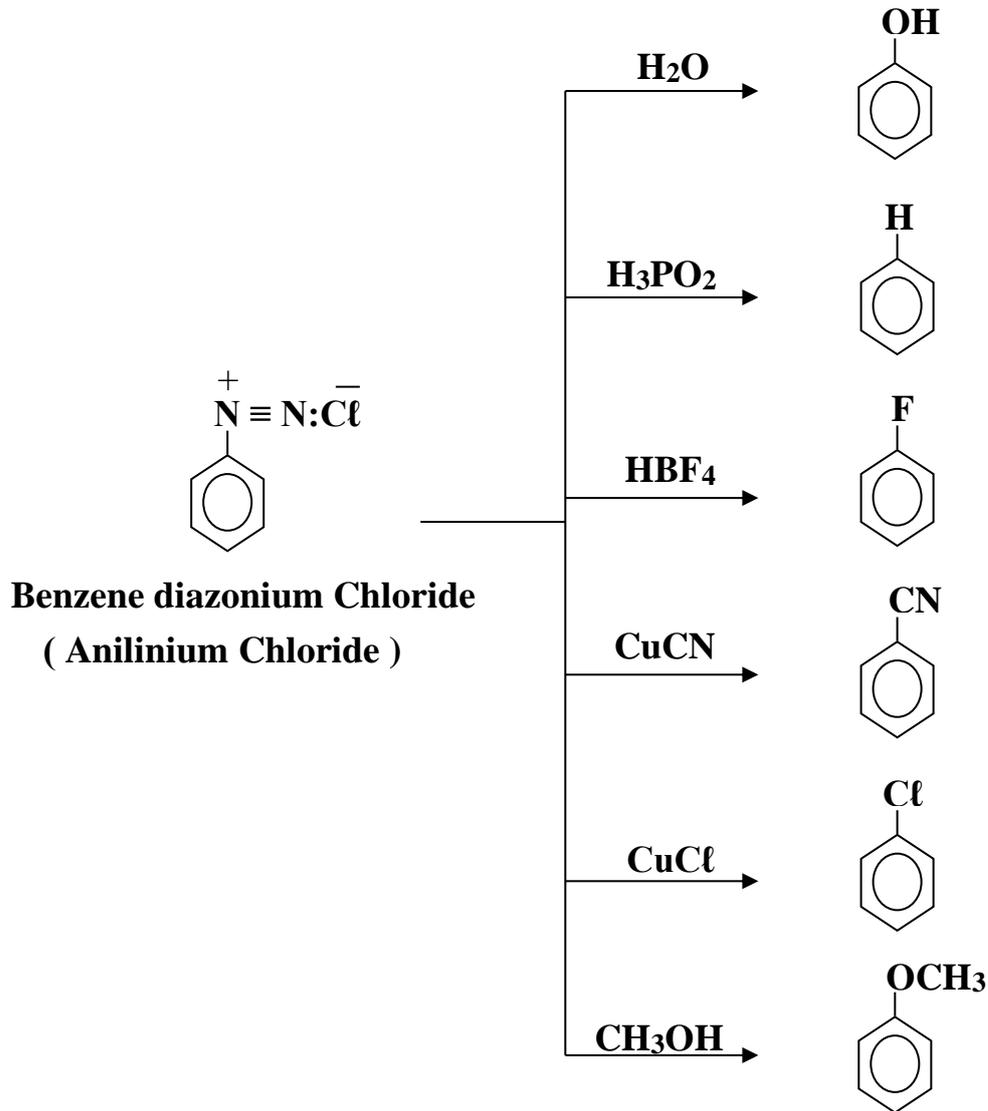
الحمض بينما تعطي الأمينات الثانوية مركب نيتروزو أمين (بقع زيتية) أما الأمينات الأولية فإنها تعطي ملحاً غير ثابت يتكسر إلى خليط من المركبات ويتصاعد النيتروجين على شكل فقاعات .
لكن عندما تتفاعل الأمينات الأولية مع حمض النيتروز فإنه ينتج أملاحاً تسمى أملاح الديازونيوم وهي غير ثابتة ولهذا فإنها تحفظ عند درجات حرارة منخفضة . فمثلاً يتكون ملح الديازونيوم من تفاعل الأنيلين مع حمض النيتروز HNO_2 حديث التحضير وتسمى الأروماتية عملية تكوينه بالدسترة (*diazotization*) .



تعتبر أملاح الديازونيوم الأروماتية مهمة للغاية في تحضير العديد من المركبات العضوية ، إذ يمكن استبدال مجموعة الديازونيوم $N^+ \equiv N$ - المتكونة بسهولة بواسطة كواشف نيكولفيلية عديدة ينتج عنها مركبات أروماتية مختلفة ويتصاعد النيتروجين ومن أهم هذه التفاعلات تفاعل محلول ملح الديازونيوم مع الماء في وسط حمضي حيث ينتج الفينول نتيجة لإحلال OH محل $N^+ \equiv NCl^-$ ويتفاعل أيضاً مع الكحول ROH وينتج الإيثر ويتفاعل مع حمض الهيوفسفوروز H_3PO_2 وينتج البنزين كما يتفاعل مع يوديد البوتاسيوم وينتج يودوبنزين ويتفاعل مع حمض الفلوربورون HF_4 وينتج الفلوروبنزين ، هذا ويمكن إحلال الكلور أو البروم أو مجموعة السيانيد محل $N^+ \equiv NCl^-$ وذلك بتفاعل ملح الديازونيوم مع كلوريد النحاس أو بروميد النحاس أو سيانيد النحاس I على التوالي ، وتعرف هذه الطريقة بطريقة ساندمير Sandmeyer .



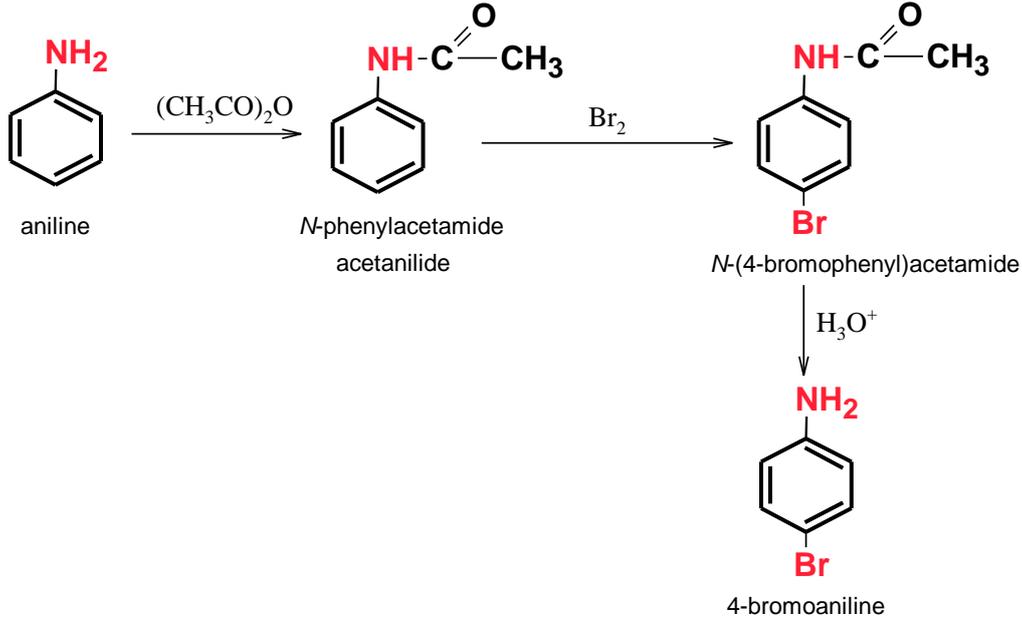
تحضير بعض المركبات الأروماتية بتفاعل أملاح الديازونيوم بالإحلال مع خروج غاز N_2





تفاعلات الهلجنة Halogenation :

تحضر مشتقات الأنيلين الهالوجينية بتفاعل الأنيلين مع انهيدريد حمض الأسيتيك وذلك لحماية مجموعة الأمين ، يلي ذلك معاملة الأميد الناتج بالهالوجين المناسب حيث تتصل ذرة الهالوجين في موقع بارا بالنسبة للمجموعة الحامية هذا ويتم إزالة المجموعة الحامية بإضافة حمض معدني ، ويتكون بارا هالو أنيلين وفقاً للمعادلة التالية :





الأحماض الأمينية

مقدمة :

تتبع أهمية البروتينات من دورها الحيوي في الجسم ، فهي تشكل حوالي نصف وزنه الجاف ، وتتصل بمعظم نشاطاته ، فهي المكون الأساسي لبروتوبلازم الخلايا ، فهي في الجلد والشعر والصوف تقدم له الحماية والدفء ، وفي العضلات للحركة ، وفي العظام تعطيه الهيكل ، وفي الدم والأعصاب للنقل ودرء الأخطار بالتنبيه بوجودها ، ولا ننسى دورها في حفز التفاعلات التي تمد الجسم بالطاقة ومواد النمو ، فهي الإنزيمات التي تجعل هذه التفاعلات ممكنة . واشتق اسم البروتين من الكلمة الإغريقية Proteios وتعني أولي وتشير إلى دورها الرئيسي في الخلايا الحية .

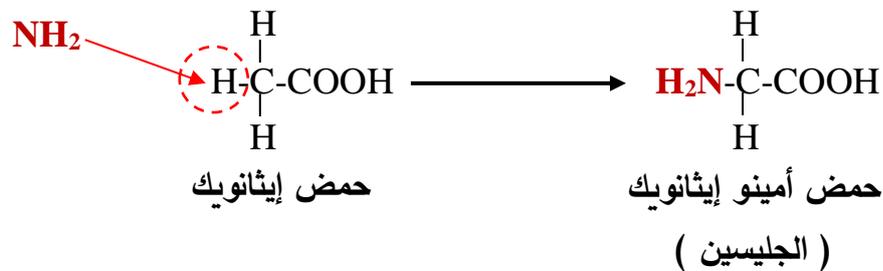
البروتينات كما سنرى مركبات معقدة ذات كتل جزيئية كبيرة ، إلا أنها من ناحية أخرى ذات بناء بسيط ينتج من تكاثف العديد من الأحماض الأمينية .

لذلك لابد من دراسة الأحماض الأمينية وأنواعها وخواصها وطرق تحضيرها كمقدمة لفهم البروتينات والبيبتيدات التي يكون عدد الأحماض الأمينية في جزيئاتها قليلاً ، لكن أقلها اثنان .

الأحماض الأمينية Amino Acids :

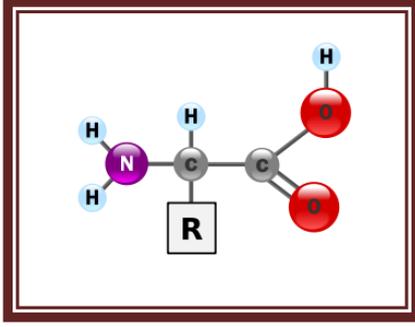
عند التحلل المائي الكامل للبروتينات البسيطة في وسط حمضي أو قلوي تنتج الأحماض الأمينية فقط ، لذلك تعتبر الأحماض الأمينية هي اللبنة الأساسية لبناء جميع البروتينات .

لذلك تعرف الأحماض الأمينية بأنها هي أحماض كربوكسيلية حلت فيها مجموعة أمينو أو أكثر محل ذرة أو أكثر من ذرات الهيدروجين المتصلة بذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكربوكسيل .



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

نلاحظ أن الحمض الأميني يحتوي على مجموعتين وظيفيتين هما مجموعة الأمينو ($-NH_2$)



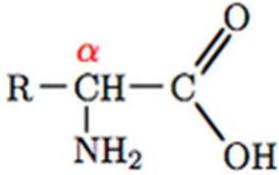
ومجموعة الكربوكسيل ($-COOH$) مرتبطين معاً بذرة كربون مرتبطة بدورها بشق ألكيل ($-R$) جانبي Side chain يكون مختلف من حمض أميني إلى آخر.

*** تصنيف الأحماض الأمينية :

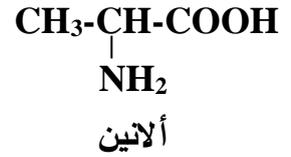
1- حسب موقع مجموعة الأمينو في السلسلة الكربونية كما يلي :

(أ) أحماض ألفا- أمينية α -Amino Acids :

حيث تتصل مجموعة الأمينو بالكربون الثانية بعد كربون مجموعة الكربوكسيل ويرقم بألفا C_α مثل جلايسين و ألانين .



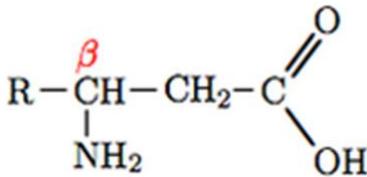
حمض ألفا - أميني



(ب) أحماض بيتا-أمينية β -Amino Acids :

حيث ترتبط مجموعة الأمينو بالكربون الثالثة بعد كربون مجموعة

الكربوكسيل ويرقم بيتا C_β مثل حمض بيتا- ألانين (β -Alanine) .



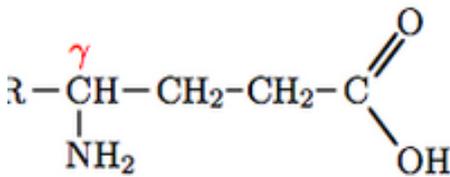
حمض بيتا - أميني

(ج) أحماض جاما-أمينية γ -Amino Acids :

حيث ترتبط مجموعة الأمينو بالكربون الرابعة بعد كربون مجموعة

الكربوكسيل ويرقم بجاما C_γ

مثل حمض جاما- أمينو بيوتيريك (γ -Aminobutyric acid) .



حمض جاما-أميني



- حسب مجموعة R كما يلي :

تختلف مجموعات R في التركيب والحجم وفي ميلها للاتحاد والتفاعل مع الماء .

(أ) تصنيف الأحماض الأمينية حسب الطبيعة الكيميائية للسلسلة الجانبية :

تعتبر المجموعة الجانبية R هي التي تحدد هوية الحمض الأميني ، لذلك تقسيم الأحماض الأمينية إلى ذات سلسلة هيدروكربونية :

- أليفاتية Aliphatic

- أروماتية Aromatic

- مختلفة الحلقة Heterocyclic

(ب) تصنيف الأحماض الأمينية حسب القطبية الكهربائية :

تقسم الأحماض الأمينية حسب قطبيتها الكهربائية ، وذلك حسب حالة التأين :

I- الأحماض الأمينية غير القطبية Nonpolar (عديمة الشحنة)

1- تعتبر مجموعات R غير قطبية في هذا الصنف من الأحماض الأمينية .

2- تميل أن تكون غير محبة للماء وغير متجاذبة مع الماء .

3- تميل هذه الأحماض إلى التجمع للداخل .

4- تحتوي هذه الأحماض على 5 أحماض أمينية لها مجاميع R اليفاتية وهي ألانين ، أيزوليوسين

، ليوسين ، برولين ، فالين .

5- كذلك تحتوي هذه الأحماض على 2 أحماض أمينية لها مجاميع R مكونه من حلقات أروماتية

هما فينيل ألانين ، التربتوفان .

6- كذلك تحتوي هذه الأحماض على حمض أميني واحد يحتوي على الكبريت وهو ميثايونين .

II- الأحماض الأمينية القطبية Polar :

(أ) الأحماض الأمينية القطبية Polar غير المشحونة :

1- هذه الأحماض أكثر ذوبانية في الماء وذلك لأنها تحتوي على مجموعات فعالة لها المقدرة على

تكوين روابط هيدروجينية مع الماء .

2- المجموعات الفعالة عادة ما تكون على الجزء الخارجي للبروتينات (طرفي السلسلة الكربونية) .

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



3- تحتوي هذه الأحماض على السيرين ، ثيرونين ، تايروسين ، أسبارجين ، جلوتامين ، سيستين ، جلايسين .

4- تعود قطبية السيرين ثيرونين تايروسين الى مشاركة مجموعة الهيدروكسيل .

5- تعود قطبية أسبارجين جلوتامين الى مشاركة مجموعة الأميد .

6- تعود قطبية السيستين إلى مشاركة مجموعة السلفهايدريل او الثايول .

7- أما جلايسين فيحتوي على ذرة هيدروجين ضعيفة التأثير على درجة القطبية العالية لمجموعة ألفا أمين وألفا كربوكسيل .

(ب) الأحماض الأمينية القطبية Polar سالبة الشحنة (حمضية) :

1- تحتوي هذه الأحماض على 2 أحماض أمينية لها مجموعات R ذات الشحنة السالبة .

2- تحتوي هذه الأحماض على الحمضان الأمينيان الاسبارتك و الجلوتاميك .

(ج) الأحماض الأمينية القطبية Polar موجبة الشحنة (قاعدية) :

1- الأحماض الأمينية التي تحتوي على مجموعات R ذات الشحنة الموجبة .

2- تحتوي هذه الأحماض على اللايسين (يحتوي على مجموعتين أمينيتين موجبتين الشحنة)

الأرجنين (يحتوي على مجموعة الجواندين موجبة الشحنة)

الهستيدين (يحتوي على مجموعة الأمايدزول ضعيفة التآين)

(ج) تصنيف الأحماض الأمينية حسب أهميتها الغذائية وتوفرها في جسم الإنسان :

1- أحماض أمينية أساسية Essential لا يصنعها جسم الإنسان ، ويجب تناولها في الغذاء .

مثال الليوسين والليسين .



2- أحماض أمينية شبه أساسية Semi-essential يستطيع الجسم تخليقها ولكن ليس بكميات كافية ، خاصة في مرحلة النمو، ويحبذ أن تتوفر في الغذاء . مثال الأرجينين و الهستيدين

. Histidine

3- أحماض أمينية غير أساسية Nonessential متوفرة في الجسم السليم بكميات دائمة ، ولا تستلزم وجودها في الغذاء . مثال الجليسين و البرولين Proline .

(د) تصنيف الأحماض الأمينية حسب مصيرها في جسم الإنسان :

1- أحماض أمينية جلوكوجينية وهي التي تعطي الجلوكوز مثل أرجينين ، الجليسين ، سيرين ، حمض الجلوماتيك .

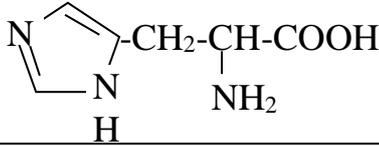
2- أحماض أمينية كيتوجينية وهي التي تعطي الأجسام الكيتونية مثل الليوسين .

3- أحماض أمينية جلوكوجينية وكيتوجينية وهي التي تعطي كلا من الجلوكوز والأجسام الكيتونية مثل الليسين ، ايسوليوسين ، فينيل ألانين ، ثيروسين ، تربتوفان .

أمثلة لبعض الأحماض الأمينية

م	اسم المركب	الصيغة البنائية
1	جليسين (حمض أمينو إيثانويك) Glycine	H_2N-CH_2-COOH
2	ألانين (حمض 2-أmino بروبانويك) Alanine	$CH_3-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$
3	أرجينين Arginine	$H_2N-\underset{\substack{ \\ NH}}{C}-NH-(CH_2)_3-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$
4	أسباراجين Asparagine	$H_2N-\overset{\substack{O \\ }}{C}-CH_2-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$



$\text{HOOC-CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Aspartic acid حمض أسبارتيك	5
$\text{HS-CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Cystiene سستين	6
$\text{HOOC-CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Glutamic acid حمض جلوتاميك	7
$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Glutamine جلوتامين	8
	Histidine هيسيتدين	9
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Lysine لايسين	10

جدول يوضح بعض الأحماض الأمينية وصيغتها التركيبية

*** خواص الأحماض الأمينية :

تعتبر المجموعتان الوظيفيتان هما المحددتان للسلوك الكيميائي للحمض الأميني ، فمجموعة الكربوكسيل مميزة للأحماض العضوية وتعزي الخواص الحمضية ، أما مجموعة الأمينو فهي مميزة للقواعد العضوية وتعزي الخواص القاعدية . ويمكن أن يحتوي الحمض الأميني على أكثر من مجموعة كربوكسيل ، أو أكثر من مجموعة أمينو .

يكون الحمض الأميني متعادلاً إذا كان عدد مجموعات الكربوكسيل يساوي عدد مجموعات الأمينو ، أما إذا كان عدد مجموعات الكربوكسيل أكثر من عدد مجموعات الأمينو فإن الحمض الأميني يسلك سلوكاً حمضياً ، أما إذا كان عدد مجموعات الكربوكسيل أقل من عدد مجموعات الأمينو فإن الحمض الأميني يسلك سلوكاً قاعدياً .

تعتبر الأحماض ألفا- الأمينية الأكثر شهرة وانتشاراً في الطبيعة إلا أن التحليل لكثير من البروتينات أدى إلى التعرف على 20 نوعاً فقط من الأحماض الأمينية من النوع ألفا . وتتوفر أيضاً

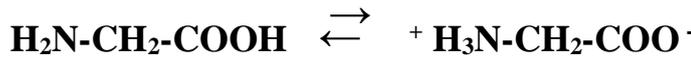


مجموعة من الأحماض الأمينية المخلقة (المصنعة) كيميائياً ولها العديد من الاستعمالات في مجال الصناعة الكيميائية والصيدلية والغذائية .

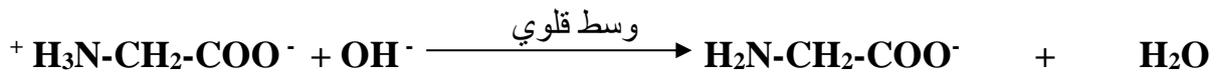
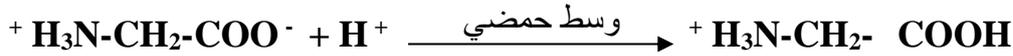
والاختلافات بين الأحماض الأمينية تنشأ من تفاصيل بناء شق الألكيل (R -) ، فهو قد يكون شق ألكيل بسيط أو يحتوي في بناءه على حلقة أروماتية أو حلقة غير متجانسة أو على مجموعة كربوكسيل أو هيدروكسيل أو أمينو وغيرها .

نظراً لوجود مجموعة الكربوكسيل الحمضية ومجموعة الأمينو القاعدية في الحمض الأميني ، فإن هذه الأحماض تسلك سلوكاً متردداً ، فهي تتأين في الوسط الحمضي تأين القواعد الضعيفة ، وتتأين في الوسط القاعدي تأين الأحماض الضعيفة .

فمثلاً الأحماض الأمينية أحادية الكربوكسيل أحادية الأمينو تُكوّن في المحاليل المائية أيونات ثنائية القطب .



وهذا النوع من الأيونات ولو أنه متعادل ، إلا أنه في وجود حمض يتحول إلى أيون موجب الشحنة ، وفي وجود قلوي يتحول إلى أيون سالب الشحنة كما يتضح من المعادلتين التاليتين :



والأحماض الأمينية مواد بلورية بيضاء ولها درجات انصهار مرتفعة ، وتذوب بسهولة في الماء ، ولكنها شحيحة الذوبان في أغلب المذيبات العضوية .

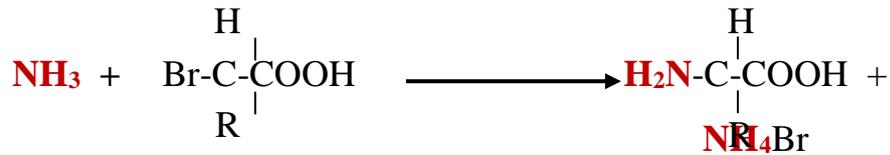


*** تحضير الأحماض الأمينية :

هناك طرق عديدة لتحضير الأحماض الأمينية خصوصاً عندما كانت الحاجة تدعو إلى مقارنة بناءات الأحماض الأمينية الناتجة من تميؤ البروتينات بناءات معروفة وذلك للتوصل إلى تكوين البروتين وبناءه .

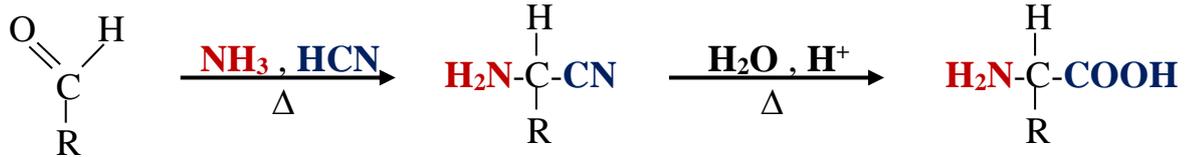
ومن هذه الطرق :

(أ) تفاعل حمض α - هالو مع وفرة من الأمونيا تصل إلى سبعين ضعفاً .



(ب) طريقة ستريكر Strecker synthesis يتحول الألدريد إلى حامض أميني إذا سخن مع

الأمونيا وسيانيد الهيدروجين ، وبعد ذلك يسخن المخلوط في وجود حمض ليحدث التميؤ للسيانيد .





الأحماض النووية Nucleic Acid

تمهيد :

الأحماض النووية هي عبارة عن جزيئات جسمية توجد في جميع الخلايا الحية في صورة طليقة أو متحدة مع البروتين ، وبدأ علماء (الكيمياء الحيوية) أبحاثهم على الأحماض النووية منذ حوالي مائة عام مضت حين إستطاعوا فصلها من أنوية الخلايا فالأحماض النووية توجد في كل الخلايا الحية حيث أنها ليست فقط مسؤولة عن حمل وانتقال التعليمات الجينية (الصفات الوراثية) ولكنها تتحكم أيضاً في ترجمة هذه التعليمات عند تكوين البروتينات المختلفة بالخلايا وذلك بتحكمها في ترتيب وتتابع الأحماض الأمينية لكل بروتين يتكون بكل خلية والأحماض النووية لها وزن جزيئي مرتفع وهي عبارة عن نيوكلييدات (بولي نيوكلييدات) وحداتها البنائية هي النيوكلييدات.

وكانت الدراسات الكيميائية في بادئ الأمر تجري على أحماض النيوكليك من مصدرين : أحدهما الخميرة، ووجد أنها تحتوي على سكر ريبوز ولذلك سميت بأحماض الريبو نيوكليك (RNA) والثاني من الغدة التيموسية بالعجول ووجد أنها تحتوي على سكر دي - أوكسي - ريبوز ، ولذلك سميت بأحماض الدي - أوكسي - ريبونيوكليك (DNA) مما أدى إلى الإعتقاد لبعض الوقت بأن الحمض الأول خاص بالنباتات والثاني خاص بالحيوانات ، ثم اتضح أن (DNA) موجود بالنواة وأن (RNA) موجود في السيتوبلازم. ونتيجة للدراسات الحديثة بطرق التحليل المحسنة أمكن العثور على كميات صغيرة من (DNA) في السبقيات والبلاستيدات الخضراء كما أمكن التعرف على (RNA) في النواة متصلاً بالنوية. وعند معاملة الحمض النووي المستخلص من الخميرة بمحلول عياري من الصودا الكاوية يتحلل مائياً إلى مركبات يطلق عليها (نيوكلييدات) وبمعاملة هذه الأخيرة بحمض هيدروكلوريك تتحلل مائياً إلى مكوناتها الثلاث الرئيسية وهي : قاعدة نيتروجينية - وسكر خماسي - وحمض فسفوريك .

أنواع الأحماض النووية Kinds of Nucleic Acid

يوجد نوعين من الأحماض النووية كما تقدم..هما:

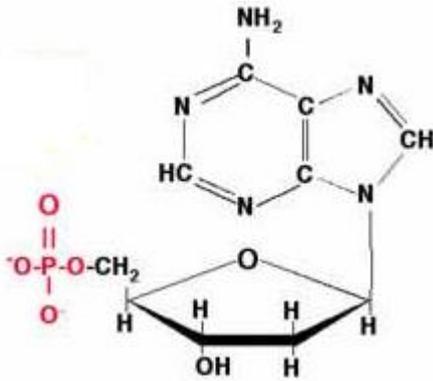
أ/ الحمض الرايبونيوكليتيدي (RNA) Ribonucleic Acid

ب/ الحمض الديوكسي ريبونيوكليتيدي (DNA) Deoxyribonucleic Acid

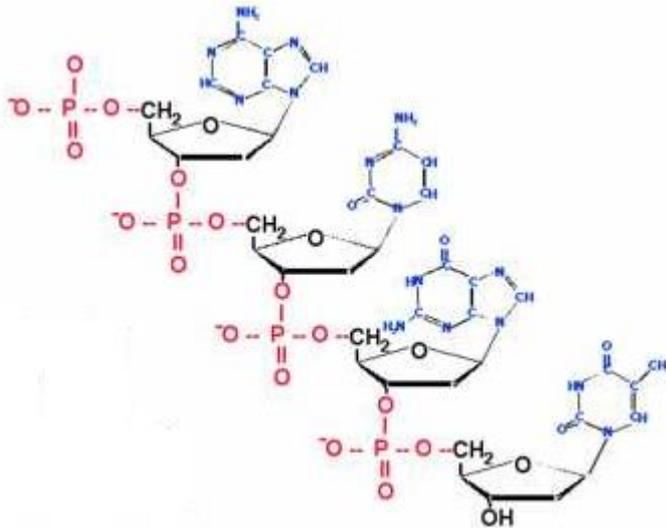
ملاحظة : المقررات الدراسية لمجال الكيمياء جزء لا يتجزأ من مذكرة الوظائف الإشرافية

ويتكون البناء الأساسي لهذه الأحماض من سلاسل بها جزيئات حمض فسفوريك وسكر بالتبادل ويتصل بكل جزيء من جزيئات السكر قاعدة نيتروجينية إما من نوع البيورين أو البيريميدين ، والسكر الموجود بجزيء الحمض الرايبونيوكلتيدي (RNA) هو سكر الرايبوز بينما في جزيء الحمض الديوكسي رايبونيوكلتيدي (DNA) فهو سكر الديوكسي رايبوز..شكل (1) ، شكل (2)

شكل التالي يوضح هيكل بناء الـ (DNA) (1)



شكل التالي يوضح هيكل بناء الـ (DNA) أو الـ (RNA) (2)



مكونات الأحماض النووية :

يتكون حمض نيوكليك من ثلاثة أنواع من المركبات كما ذكرنا:

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



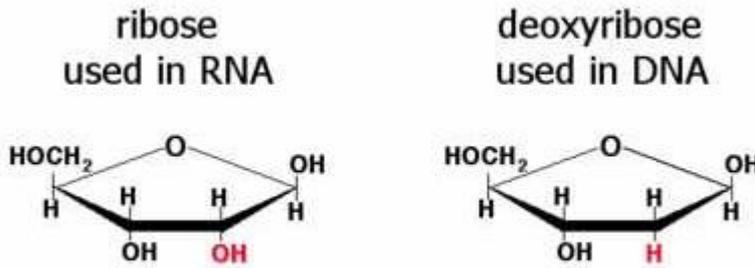
حمض الفسفوريك.

سكر خماسي الكربون أحدهما هو D - رايبوز ويوجد في حمض (RNA) ، والثاني ديوكسي

رايبوز ويوجد في حمض (DNA).

وقواعد نيتروجينية تتبع البيورينات أو البيريميديئات ،،،،، شكل (3)

شكل التالي يوضح سكر الرايبوز والديوكسي رايبوز



البيورينات والبيريميديئات Purines & Pyrimidine

1- قواعد بيورينية : وتنتج من التحام حلقة إيميدازول الخماسية مع حلقة البيريميدين وأهم هذه القواعد

أدينين Adenine

جوانين Guanine

2- قواعد بيريميدينية : وهذه القواعد مشتقة من البيريميدين بإستبدال ذرات الهيدروجين الموجودة على

كربون رقم 2،4،5 بمجاميع أمينو أوهيدروكسيل أو ميثيل وأهم هذه القواعد

سيتوزين Cytosine

يوراسيل Uracil

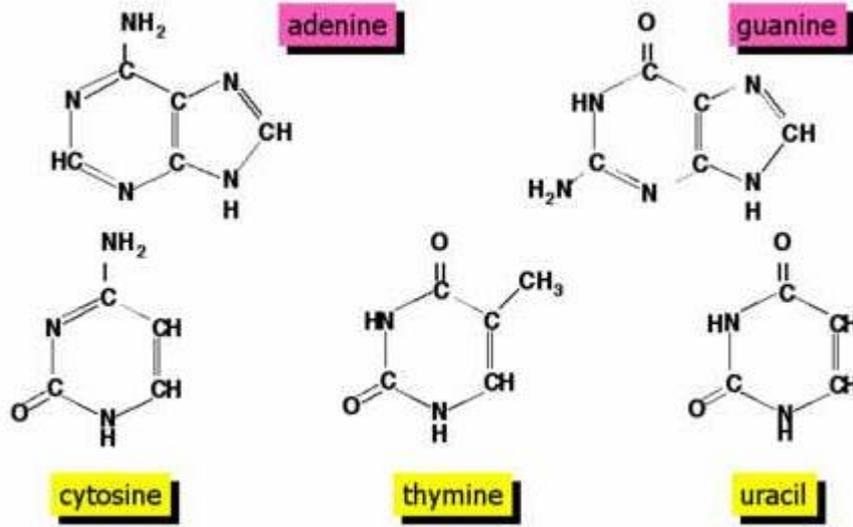
ثايمين Thymine

ويحتوي كلاً من الحمضيين النوويين DNA و RNA على القاعدتين الأزوتيتين من البيورين وهما الأدينين Adenine والجوانين Guanine ونجد أيضاً أن كلاً من الحمضيين النوويين DNA و RNA

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

يحتوي على قاعدة آزوتية من نوع البيريميدين وهي سايتوزين Cytosine ولكنهما يختلفان في القاعدة الأزوتية الثانية من نوع البيريميدين فبينما يحتوي الحمض النووي RNA على القاعدة الأزوتية يوراسيل Uracil يحتوي الحمض النووي DNA على القاعدة الأزوتية ثايمين Thymine شكل (5)

الشكل التالي: يوضح كل من القواعد النيتروجينية (البيرينية والبيريميدينية)

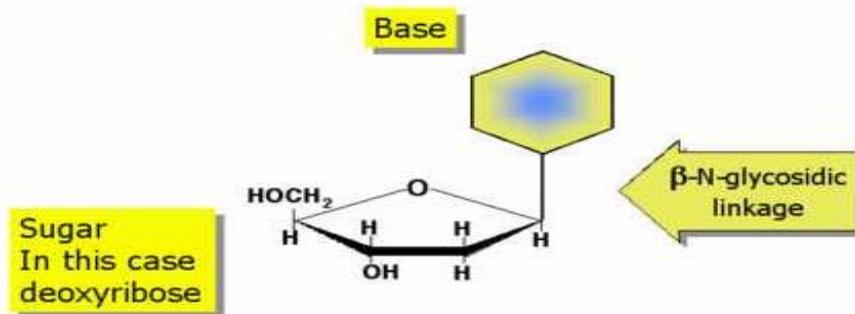


مجموعة الفوسفات Phosphate Group

تربط مجموعة الفوسفات بين مجموعات السكر الخماسية في سلاسل كل من الحمضين (DNA) و (RNA)

النوكليوزيدات Nucleosides

النوكليوزيدات هي مركبات ناتجة من اتحاد أحد جزيئات القواعد الأزوتية من نوع البيرين أو البيريميدين مع جزيء السكر بيتا- رايبوز أو بيتا- ديوكسي رايبوز برابطة جلي وكسيدية (بيتا) ، وفيها تتصل القاعدة الأزوتية مع مجموعة هيدروكسيل هيمي أسيتال على ذرة الكربون الأولى للسكر. ومكان اتصال القاعدة الأزوتية بالسكر هو ذرة النيتروجين رقم 9 في البيرينات (الأدينين والجوانين) بينما في البيريميدين فمكان الاتصال مع السكر هو ذرة النيتروجين رقم 1 الشكل التالي :



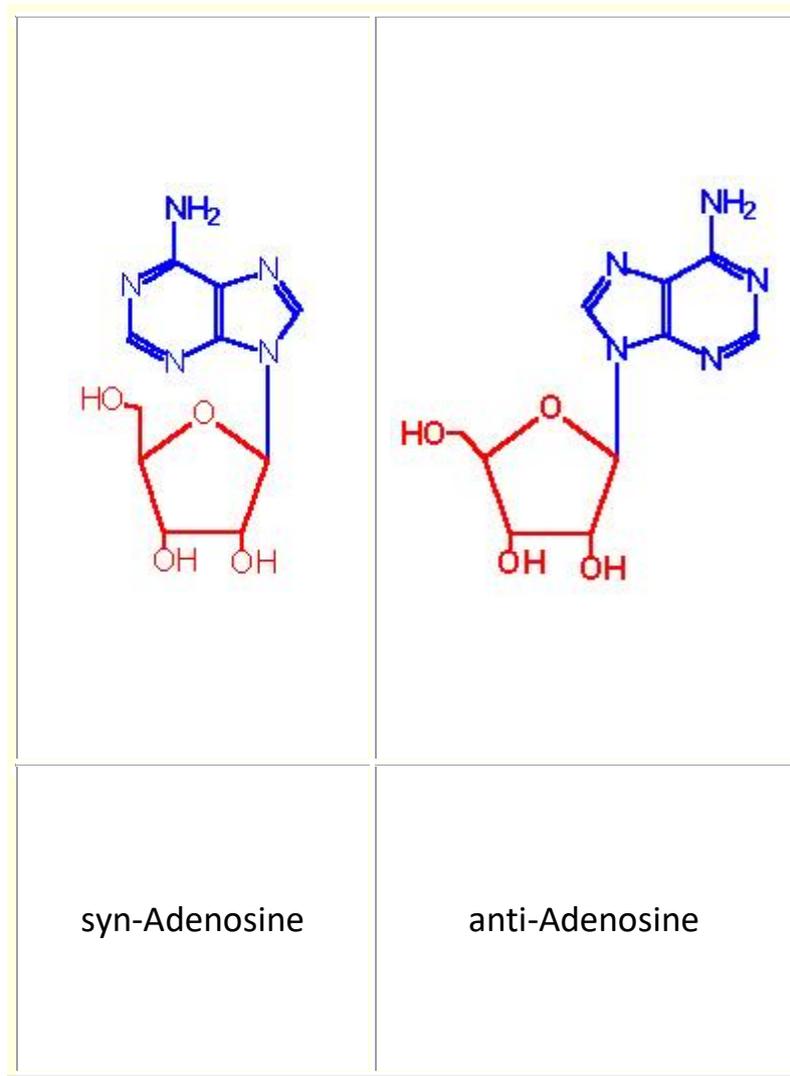
شكل النوكليوزيد

ملاحظ

Nucleotides النيوكليوتيدات

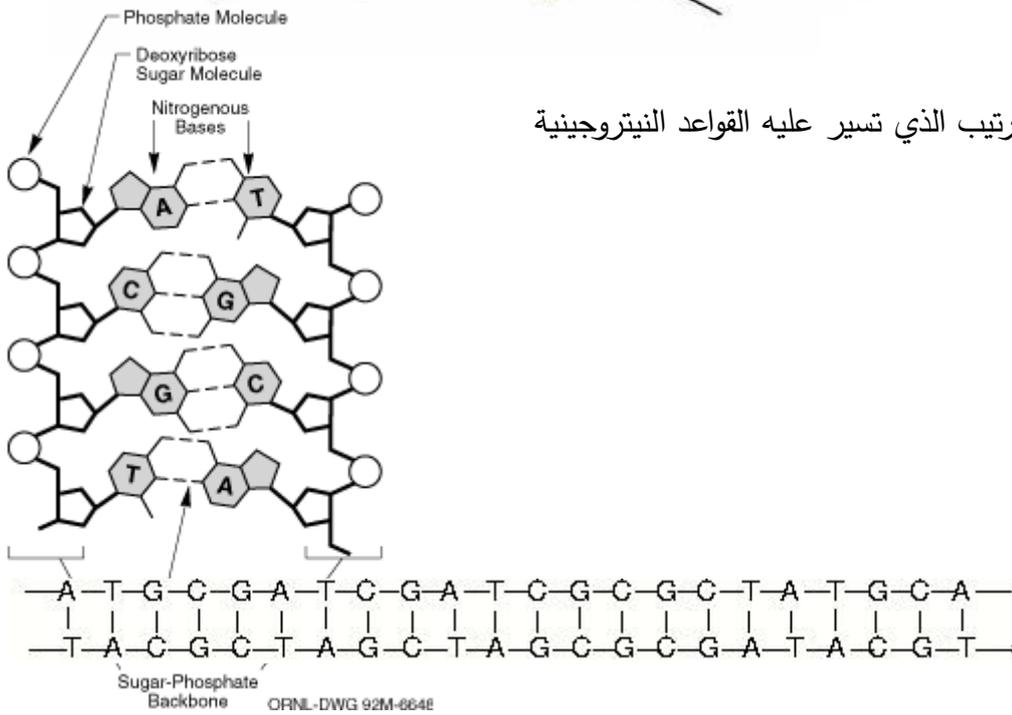
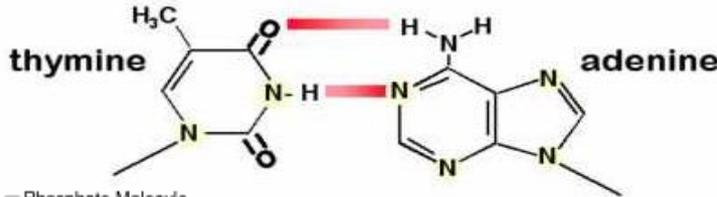
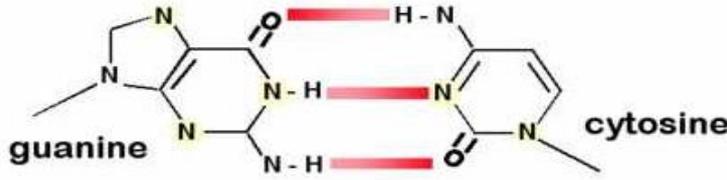
النيوكليوتيدات هي إسترات حمض الفوسفوريك للنيوكلويزيدات وهناك واحد من أهم النيوكليوتيدات الموجودة طبيعياً وهو الأدينوسين أحادي الفوسفات وهذا المركب (AMP) مع إثنين من مشتقاته وهما أدينوسين ثنائي الفوسفات (ADP) وأدينوسين ثلاثي الفوسفات (ATP) يلعب دوراً هاماً في حفظ الطاقة وفي الإستفادة من الطاقة المنطلقة خلال عمليات التمثيل الغذائي بالخلايا والأهمية الفسيولوجية لهذه المركبات تكمن في قدرتها على إعطاء واكتساب مجموعات فوسفاتية في التفاعلات البيوكيميائية الشكل التالي وتسمى النيوكليوزيدات والنيوكليوتيدات تبعاً للقاعدة النيتروجينية الموجودة بها وهناك عدة أنظمة للتسمية موضحة في الشكل التالي:

شكل (7)



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

نظام الروابط الهيدروجينية



شكل يوضح الترتيب الذي تسير عليه القواعد النيتروجينية

ويمكن تشتيت سلسلتي الحمض النووي DNA عن بعضهما إذا انخفض رقم pH المحلول عن 4 أو إذا ارتفع عن 11. حيث أن الأحماض النووية عبارة عن الكتروليتات عديدة (Polyelectrolytes) مع وجود شحنة سالبة واحدة لكل وحدة نيوكليوتيدية (هذه الشحنة ناتجة عن تآين الفوسفات ثنائي الاستر) في نطاق pH من 4 إلى 11 . بينما عند pH أقل من 4 نجد أن المجموعات الامينية لقواعد الازدين والجوانين والسيوتوزين تكتسب بروتوناً مع تحطم نظم الروابط الهيدروجينية . أما عند أعلى من 11 فإن بروتونات مجموعات الهيدروكسيل على الجوانين والسيوتوزين والثايمين (الناتجة من التغيرات الكيتونية الاينولية Keto – enol tautomers) تنفصل مع تحطم الروابط الهيدروجينية . أما بالنسبة لتأثير الحرارة على الحمض النووي RNA نجد أن الوضع يختلف لان الحمض النووي RNA المستخلص من معظم المصادر يكون ذو سلسلة مفردة (Single – Stranded) مع وجود أماكن قصيرة بها طيات

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

على نفس السلسلة مكونة أماكن بها ازدواجيات بالسلسلة (Double – Stranded regions) لذا فإن شكل المنحنى الخاص بتأثير الحرارة على درجة امتصاصه للضوء فوق البنفسجي (Melting profile) يتميز بزيادة قليلة في الامتصاص عند زيادة الحرارة وهذه الزيادة تكون غير حادة. ويجدر بالذكر أن الصفات الجينية في عدد قليل من أنواع الفيروسات تحمل على الحمض النووي RNA ذو السلسلتين مزدوجتين وان نظام ازدواج القواعد الأزوتية به G – C و A – U .

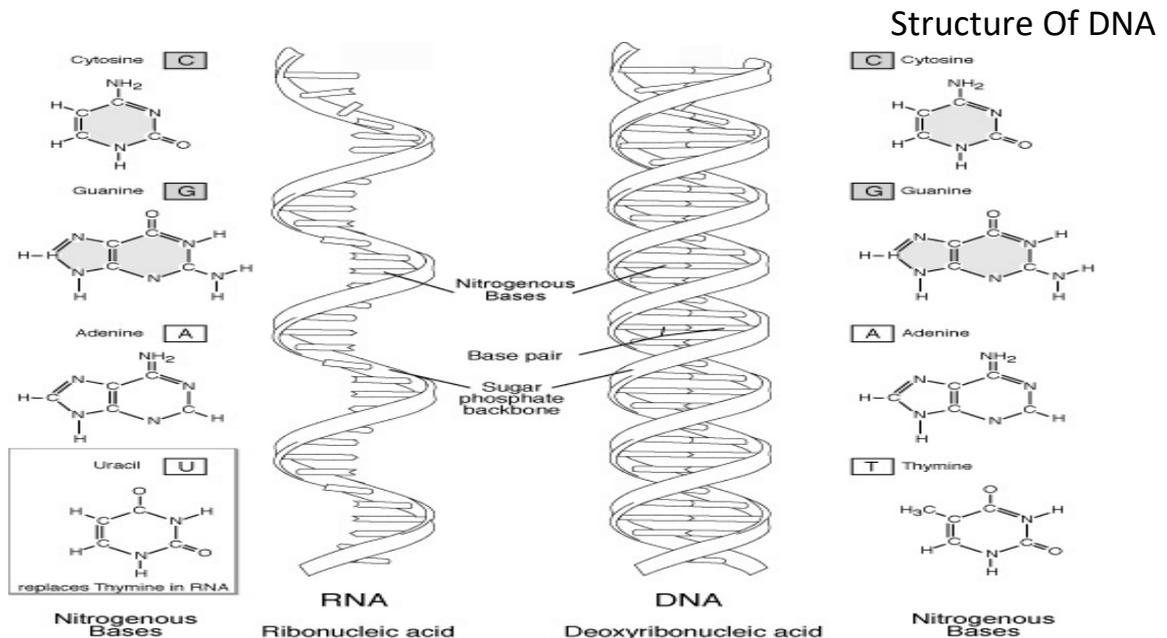
تركيب حامض الرايبونوكليك Structure Of RNA

يكون الـ (RNA) بين 5-10% من الوزن الكلي للخلية وهناك 3 أنواع رئيسية من هذا الحامض النووي :

- RNA الرسول (Messenger RNA)
- RNA الرايبوسومي (Ribosomal RNA)
- RNA الناقل (Transfer RNA)

ولكل نوع من الأنواع الثلاثة وزن جزيئي وتركيب خاص به من القواعد النيتروجينية. ويحتوي كلاً من الحمضيين النوويين DNA و RNA على القاعدتين الأزوتيتين من البيورين وهما الأدينين Adenine والجوانين Guanine ونجد أيضاً أن كلاً من الحمضيين النوويين DNA و RNA يحتوي على قاعدة أزوتية من نوع البيريميدين وهي سايتوزين Cytosine ولكنهما يختلفان في القاعدة الأزوتية الثانية من نوع البيريميدين فبينما يحتوي الحمض النووي RNA على القاعدة الأزوتية يوراسيل Uracil يحتوي الحمض النووي DNA على القاعدة الأزوتية ثايمين Thymine شكل (11).

الشكل التالي : يوضح الفرق بين الحمض النووي DNA و RNA تركيب الحمض النووي الدوكسي ريبوز





ملحقات

خواص العناصر الرئيسية

Density (g/mL) الكثافة (جم/ مل)	Boiling Pt (° C) درجة الغليان (درجة مئوية)	Melting Point (° C) درجة الانصهار (درجة مئوية)	Atomic Mass عدد الكتلة	At. No. العدد الذري	Symbol الرمز	Element العنصر
10.07	3200	1050	227.028	89	Ac	Actinium
2.6989	2467	660.37	26.9815	13	Al	Aluminum
13.67	2607	994	(243)	95	Am	Americium
6.691	1950	630.74	121.75	51	Sb	Antimony
.0017837	-185.7	-189.2	39.948	18	Ar	Argon

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



التوجيه الفني العام للعلوم – مذكرة الوظائف الإشرافية – كيمياء – موجه فني 2024-2025

5.73	613	817	74.9216	33	As	Arsenic
-	337	302	(210)	85	At	Astatine
3.5	1640	725	137.33	56	Ba	Barium
14.78	-	986	(247)	97	Bk	Berkelium
1.848	2970	1278	9.01218	4	Be	Beryllium
9.747	1560	271.3	208.980	83	Bi	Bismuth
2.34	3675	2079	10.81	5	B	Boron
3.12	58.78	-7.2	79.904	35	Br	Bromine
8.65	765	320.9	112.41	48	Cd	Cadmium
15.1	1484	839	40.08	20	Ca	Calcium
14	-	900	(251)	98	Cf	Californium
2.267	4827	3550	12.011	6	C	Carbon
6.657	3426	799	140.12	58	Ce	Cerium
1.873	669.3	28.40	132.905	55	Cs	Cesium
.003214	-34.6	-100.98	35.453	17	Cl	Chlorine
7.18	2672	1857	51.996	24	Cr	Chromium
8.9	2870	1405	58.9332	27	Co	Cobalt
8.96	2567	1083.4	63.546	29	Cu	Copper
13.51	-	1340	(247)	96	Cm	Curium
8.550	2562	1412	162.50	66	Dy	Dysprosium
-	-	-	(252)	99	Es	Einsteinium
9.066	2863	159	167.26	68	Er	Erbium
5.243	1597	822	151.96	63	Eu	Europium
-	-	-	(257)	100	Fm	Fermium

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



التوجيه الفني العام للعلوم – مذكرة الوظائف الإشرافية – كيمياء – موجه فني 2024-2025

.001696	-188.54	-219.62	18.9984	9	F	Fluorine
-	677	27	(223)	87	Fr	Francium
7.9004	3266	1313	157.25	64	Gd	Gadolinium
5.904	2403	29.78	69.72	31	Ga	Gallium
5.323	2830	937.4	72.59	32	Ge	Germanium
19.3	3080	1064.43	196.967	79	Au	Gold
13.31	4602	2227	178.49	72	Hf	Hafnium
.0001785	- 268.934	-272.2	4.0026	2	He	Helium
8.795	2695	1474	164.930	67	Ho	Holmium
.00008988	-252.87	-259.14	1.0079	1	H	Hydrogen
7.31	2080	156.61	114.82	49	In	Indium
4.93	184.35	113.5	126.905	53	I	Iodine
22.42	4130	2410	192.22	77	Ir	Iridium
7.874	2750	1535	55.847	26	Fe	Iron
.003733	-152.30	-156.6	83.80	36	Kr	Krypton
6.145	3457	921	138.906	57	La	Lanthanum
-	-	-	(260)	103	Lr	Lawrencium
11.35	1740	327.502	207.2	82	Pb	Lead
.534	1342	180.54	6.941	3	Li	Lithium
9.840	3395	1663	174.967	71	Lu	Lutetium
1.738	1090	648.8	24.305	12	Mg	Magnesium
7.32	1962	1244	54.9380	25	Mn	Manganese
-	-	-	(258)	101	Md	Mendelevium

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



التوجيه الفني العام للعلوم – مذكرة الوظائف الإشرافية – كيمياء – موجه فني 2024-2025

13.546	356.58	-38.842	200.59	80	Hg	Mercury
10.22	4612	2617	95.94	42	Mo	Molybdenum
6.90	3068	1021	144.24	60	Nd	Neodymium
.0008999	- 246.048	-248.67	20.179	10	Ne	Neon
20.25	3902	640	237.048	93	Np	Neptunium
8.902	2732	1453	58.69	28	Ni	Nickel
8.57	4742	2468	92.9064	41	Nb	Niobium
.0012506	-195.8	-209.86	14.007	7	N	Nitrogen
-	-	-	(259)	102	No	Nobelium
22.57	5027	3045	190.2	76	Os	Osmium
.001429	- 182.962	-218.4	15.9994	8	O	Oxygen
12.02	2970	1554	106.42	46	Pd	Palladium
1.82	280	44.1	30.9738	15	P	Phosphorus
21.45	3827	1772	195.08	78	Pt	Platinum
19.84	3232	641	(244)	94	Pu	Plutonium
9.32	962	254	(210)	84	Po	Polonium
.862	760	63.25	39.0983	19	K	Potassium
6.64	3512	931	140.908	59	Pr	Praseodymium
7.22	2460	1168	(145)	61	Pm	Promethium
15.37	4027	1560	231.036	91	Pa	Protactinium
5.5	1140	700	226.025	88	Ra	Radium
.00973	-61.8	-71	(222)	86	Rn	Radon
21.02	5627	3180	186.207	75	Re	Rhenium

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



التوجيه الفني العام للعلوم – مذكرة الوظائف الإشرافية – كيمياء – موجه فني 2024-2025

12.41	3727	1966	102.906	45	Rh	Rhodium
1.63	686	38.89	85.4678	37	Rb	Rubidium
12.41	3900	2310	101.07	44	Ru	Ruthenium
7.520	1791	1077	150.36	62	Sm	Samarium
2.989	2831	1541	44.9559	21	Sc	Scandium
4.79	684.9	217	78.96	34	Se	Selenium
2.33	2355	1410	28.0855	14	Si	Silicon
10.50	2212	961.93	107.868	47	Ag	Silver
0.971	882.9	97.81	22.9898	11	Na	Sodium
2.54	1384	769	87.62	38	Sr	Strontium
2.07	444.7	112.8	32.06	16	S	Sulfur
16.654	5425	2996	180.948	73	Ta	Tantalum
11.50	4877	2172	(98)	43	Tc	Technetium
6.24	989.8	449.5	127.60	52	Te	Tellurium
8.229	3123	1356	158.925	65	Tb	Terbium
11.85	1457	303.5	204.383	81	Tl	Thallium
11.72	4790	1750	232.038	90	Th	Thorium
9.321	1947	1545	168.934	69	Tm	Thulium
7.31	2270	231.968	118.71	50	Sn	Tin
4.54	3287	1660	47.88	22	Ti	Titanium
19.3	5660	3410	183.85	74	W	Tungsten
			(262)	105	Unp	Unnilpentium
			(263)	106	Unh	Unnilhexium
			(261)	104	Unq	Unnilquadium

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



18.95	3818	1132.3	238.029	92	U	Uranium
6.11	3380	1890	50.9415	23	V	Vanadium
.005887	-107.1	-111.9	131.29	54	Xe	Xenon
6.965	1194	819	173.04	70	Yb	Ytterbium
4.469	3338	1522	88.9059	39	Y	Yttrium
7.133	907	419.58	65.39	30	Zn	Zinc
6.506	4377	1852	91.224	40	Zr	Zirconium

المراجع

1- الكيمياء العامة :

د. ابراهيم صادق الخطيب

د. مصطفى تركي اعبيد

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

2- أسس الكيمياء الفيزيائية :

د. أحمد مدحت اسلام

د. مصطفى محمود عمارة

دار الفكر العربي - القاهرة - 1999 ميلادي .

3- أسس الكيمياء العضوية:

د. سالم بن سليم الذياب .

مؤسسة نافثة التجارية - الرياض 2003 ميلادي .

4- الكيمياء العضوية :



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

الحلي و د. محمد فرج الفلاح الجزء الأول والجزء الثاني

منشورات جامعة قار يونس بنغازي الطبعة الأولى 1996

5 - الكيمياء العضوية:

تأليف : ب.بافلوف و أ.تيرينتييف

منشورات دار مير للطباعة والنشر الطبعة الثالثة 1979

6 -الكيمياء العضوية :

تأليف د. صالح القادري و د . محمد حريثاني

سوريا - جامعة حلب 2001 مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية

7- الكيمياء الغير عضوية:

(1) مجلة العلوم، المجلد 15 .العدد 5 ، مايو/أيار 1999

(2) كيمياء العناصر الانتقالية د/ عائض سعد مرزن الشهري د/ محمد علي

خليفة الصالح د/ حسين محمد عبد الفتاح علي

(3) الكيمياء العامة وغير العضوية د/ سامي طوبيا د/ نظير عريان

8- الكيمياء التحليلية:

1- الكيمياء التحليلية الحجمية والوزنية

أ.د. محمد مجدي واصل - مكتبة ابن سينا للنشر والتوزيع - القاهرة 2006م

2- أسس الكيمياء التحليلية غير الآلية والآلية

أ. د. احمد مدحت إسلام وآخرون -القاهرة- دار الفكر العربي 2003م

3-الكيمياء التحليلية /التحليل الحجمي والوزني



أ.د. عبد الحكيم طه قنديل – القاهرة – دار الفكر العربي 2002م

4- الكيمياء التحليلية / التحليل الحجمي والوزني

د. محمد علي خليفة الصالح – جامعة الملك سعود – الرياض 1997م

مواقع الانترنت

<http://www.chemistrydaily.com/chemistry> •

<http://ar.wikipedia.org/wiki> •

<http://www.byto.com/vb> •

<http://www.marefa.org/index.php> •