



الكيمياء

كتاب الطالب
المستوى الثاني عشر

CHEMISTRY
STUDENT BOOK

GRADE

12

الفصل الدراسي الأول

FIRST SEMESTER

2020 - 2021

(نسخة تجريبية - Trial version)



© وزارة التعليم والتعليم العالي في دولة قطر

يخضع هذا الكتاب لقانون حقوق الطباعة والنشر، ويخضع للاستثناء التشريعي المسموح به قانوناً ولأحكام التراخيص ذات الصلة.

لا يجوز نسخ أي جزء من هذا الكتاب من دون الحصول على الإذن المكتوب من وزارة التعليم والتعليم العالي في دولة قطر.

تم إعداد الكتاب بالتعاون مع شركة تكنولاب.

التأليف: فريق من الخبراء بقيادة الدكتور توم سو وبالتعاون مع شركة باسكو العلمية.

الترجمة: مطبعة جامعة كامبريدج.

الطبعة التجريبية 2020-2021 م



حضرة صاحب السمو الشيخ تميم بن حمد آل ثاني
أمير دولة قطر

النشيد الوطني

قَسَمًا بِمَنْ رَفَعَ السَّمَاءَ	قَسَمًا بِمَنْ نَشَرَ الضِّيَاءَ
قَطْرٌ سَتَبَقَى حُرَّةً	تَسْمُو بِرُوحِ الْأَوْفِيَاءِ
سِيرُوا عَلَى نَهْجِ الْأُلَى	وَعَلَى ضِيَاءِ الْأَنْبِيَاءِ
قَطْرٌ بِقَلْبِي سِيرَةٌ	عِزٌّ وَأَمْجَادُ الْإِبَاءِ
قَطْرُ الرَّجَالِ الْأَوَّلِينَ	حُمَاتُنَا يَوْمَ النَّدَاءِ
وَحَمَائِمُ يَوْمَ السَّلَامِ	جَوَارِحُ يَوْمَ الْفِدَاءِ



المراجعة والتدقيق العلمي والتربوي

إدارة تقييم الطلبة

خبرات تربوية وأكاديمية من المدارس

الإشراف العلمي والتربوي

إدارة المناهج الدراسية ومصادر التعلم

يعدّ كتاب الطالب مصدراً مثيراً لاهتمام الطلاب من ضمن سلسلة كتب العلوم لدولة قطر، فهو يستهدف جميع المعارف والمهارات التي يحتاجون إليها للنجاح في تنمية المهارات الحياتية وبعض المهارات في المواد الأخرى.

وبما أننا نهدف إلى أن يكون طلابنا مميزين، نودّ منهم أن يتّسموا بما يأتي:

- البراعة في العمل ضمن فريق.
- امتلاك الفضول العلميّ عن العالم من حولهم، والقدرة على البحث عن المعلومات وتوثيق مصادرها.
- القدرة على التفكير بشكلٍ ناقدٍ وبنّاء.
- الثقة بقدرتهم على اتّباع طريقة الاستقصاء العلميّ، عبر جمع البيانات وتحليلها، وكتابة التقارير، وإنتاج الرسوم البيانية، واستخلاص الاستنتاجات، ومناقشة مراجعات الزملاء.
- الوضوح في تواصلهم مع الآخرين لعرض نتائجهم وأفكارهم.
- التمرّس في التفكير الإبداعيّ.
- التمسك باحترام المبادئ الأخلاقية والقيم الإنسانية.

يتجسّد في المنهج الجديد العديد من التوجّهات مثل:

- تطوير المنهج لجميع المستويات الدراسيّة بطريقة متكاملة، وذلك لتشكيل مجموعة شاملة من المفاهيم العلميّة التي تتوافق مع أعمار الطلاب، والتي تسهم في إظهار تقدّمهم بوضوح.
- مواءمة محتوى المصادر الدراسيّة لتتوافق مع الإطار العامّ للمنهج الوطنيّ القطريّ بغية ضمان حصول الطلاب على المعارف والمهارات العلميّة وتطوير المواقف (وهو يُعرف بالكفايات) ممّا يجعل أداء الطلاب يصل إلى الحدّ الأقصى.
- الانطلاق من نقطة محوريّة جديدة قوامها مهارات الاستقصاء العلميّ، ما أسّس للتنوّع في الأنشطة والمشاريع في كتاب الطالب.
- توزّع المعرفة والأفكار العلميّة المخصّصة لكلّ عام دراسيّ ضمن وحدات بطريقة متسلسلة مصمّمة لتحقيق التنوّع والتّطور.

■ تعدّد الدّروس في كلّ وحدة، بحيث يعالج كلّ درس موضوعاً جديداً، منطلقاً ممّا تمّ اكتسابه في الدّروس السابقة.

■ إتاحة الفرصة للطلّاب، في كلّ درسٍ، للتحقّق الذاتيّ من معارفهم ولممارسة قدرتهم على حلّ المشكلات.

■ احتواء كلّ وحدة على تقويم للدّرس وتقويم الوحدة التي تمكّن الطّلاب والأهل والمدرّسين من تتبّع التّعلّم والأداء.

العلوم مجموعة من المعارف التي تشمل الحقائق والأشكال والنّظريّات والأفكار. ولكنّ العالم الجيّد يفهم أنّ «طريقة العمل» في العلوم أكثر أهمّيّة من المعرفة التي تحتويها.

سوف يساعد هذا الكتاب الطّلاب على تقدير جميع هذه الأبعاد واعتمادها ليصبحوا علماء ناجحين وليواجهوا مجموعة واسعة من التّحدّيات في حياتهم المهنيّة المستقبلية.

مفتاح كفايات الإطار العام للمنهج التّعليمي الوطني لدولة قطر

الاستقصاء والبحث



التّعاون والمشاركة



التّواصل



التّفكير الإبداعيّ والناقد



حلّ المشكلات



الكفاية العددية



الكفاية اللغويّة



يعد كتاب الكيمياء هذا مصدرًا غنيًا ومثيرًا لاهتمام الطلاب من ضمن سلسلة كتب العلوم لدولة قطر. فهو ممتلئ بأنماط واسعة النطاق، إضافة إلى تفاصيل أخرى دقيقة النطاق أيضًا. وأحد أكثر هذه الأنماط الواسعة النطاق هو الجدول الدوري للعناصر. فعملية تجميع العناصر ضمن مجموعات ذات خصائص كيميائية مشتركة كانت الطريقة التي اكتشف مندلييف فيها السلوك الدوري لهذه العناصر، مثل الأنماط المتكررة للسالبية الكهربائية، تليها الصفوف المتتالية للجدول الدوري.



نماذج نقية من عناصر المجموعة الرابعة (IVA).

تبدأ الوحدة الأولى لهذا الفصل الدراسي بالخصائص الدورية، مثل السالبية الكهربائية، والميل الإلكتروني، ونصف القطر الذري. ثم سنناقش بعد ذلك مجموعتين مهمتين من العناصر بالتفصيل، هما عناصر المجموعة الرابعة IVA (14) وتتضمن الكربون، والسيليكون وكلاهما عنصران حيويان، وعناصر المجموعة السابعة VIIA (17) وهي الهالوجينات، والتي تُعدّ من أكثر العناصر تفاعلاً ونشاطاً.

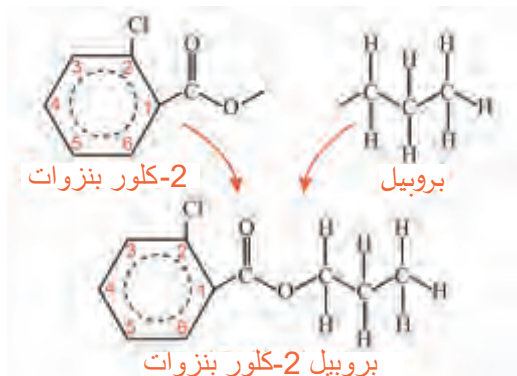
الماجنيتيت



Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	<table><tr><td>1↓</td><td>1↓</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr></table>	1↓	1↓	1	1	1	1
1↓	1↓	1	1	1	1			
Fe ²⁺	[Ar] 3d ⁶ 4s ⁰	<table><tr><td></td><td>1↓</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr></table>		1↓	1	1	1	1
	1↓	1	1	1	1			
Fe ³⁺	[Ar] 3d ⁵ 4s ⁰	<table><tr><td></td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr></table>		1	1	1	1	1
	1	1	1	1	1			

يُشكّل الحديد مركّبات فرومغناطيسية، مثل المعدن، والماجنيتيت.

وتركّز الوحدة الثانية على العناصر الانتقالية، والتي تمتلك إلكترونات في المستويات الفرعية (d). وتتضمن هذه العناصر فلزات مهمة مثل التيتانيوم، والفناديوم، والكروم، والحديد. وتُعدّ خصائص الترابط لهذه العناصر الانتقالية معقدة؛ ويرجع سبب ذلك إلى الطرائق المختلفة التي تندمج بها أفلاك s وأفلاك d الفرعية مع العناصر الأخرى لتشكيل روابط كيميائية. فالفلزات الانتقالية تُشكّل أيونات مُتعدّدة ذات شحنات مختلفة، بالإضافة إلى امتلاكها حالات تأكسد مُشتركة مُتعدّدة.



مركّبات أروماتية تحتوي على تراكيب بنائية حلقة.

يُعدّ تعميق معرفتنا بالكيمياء العضوية الهدف المنشود من دراستنا للوحدة الثالثة. ابتداءً بالأشكال الهندسية الجزيئية، إضافة إلى أن هذه الوحدة ستأخذنا إلى داخل ميكانيكيات (آليات) التفاعلات العضوية، ومفهومَي النيوكلوفيلات والإلكتروفيلات. أما الجزء الأخير للوحدة الثالثة فيناقش الموضوع المثير للاهتمام والمتعلّق بالمركّبات الأروماتية التي تحتوي على حلقة بنزين واحدة.

بعض أقسام هذا الكتاب

أسئلة للمناقشة

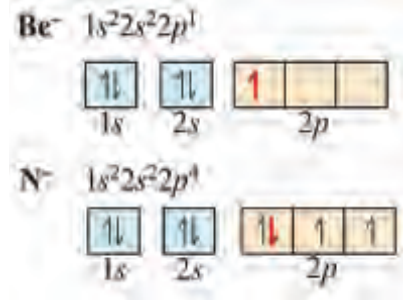
ما عدد الأكاسيد المختلفة التي يمكن أن يكونها عنصر المنجنيز نظريًا؟



أسئلة المناقشة تزود طلاب الصف بفرصة مناقشة المفاهيم والمعلومات الجديدة.

الرّسوم التّوضيحية

مفاهيم مهمّة
وبيانات وأمثلة على
كل فكرة جديدة
معروضة من خلال
الإيضاحات المُفصّلة
والشروحات



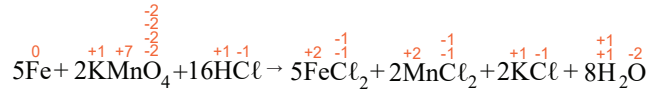
شريط الأفكار المهمّة

تحديد النقاط الرئيسيّة وتذكّرها.

الليجندات (المتراكبات) هي جزيئات أو أيونات سالبة ترتبط بشكل مباشر بأيون فلزّ مركزي ذي شحنة موجبة.

العلاقات والمعادلات

مُثلت المعادلات الكيميائية بشكل واضح مع احتوائها على رموز مُلوّنة تُمثّل المعلومات المُهمّة.



الأمثلة

تُظهر الأمثلة جميع خطوات الحلّ والتفسير للحصول على حسابات صحيحة.

مثال 4

اكتب المعادلات الكيميائية الموزونة التي تصف تفاعل غاز ثاني أكسيد الكربون مع محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH).

الحلّ

• يتفاعل غاز ثاني أكسيد الكربون مع محلول هيدروكسيد البوتاسيوم لتكوين كربونات البوتاسيوم والماء أو كربونات البوتاسيوم الهيدروجينية (بيكربونات البوتاسيوم). وازن المعادلة بعد كتابة

العلم والعلماء

تمّ تطوير معارفنا العلميّة على مدى أكثر من ثلاثة آلاف عام. تُطلّعنا هذه المقالات على إلهام الإنسان وتبصّره في التعامل مع العلم والتكنولوجيا. وستتعرف إلى أشخاص رائعين في هذه الصفحات.

إضاءة على عالم

فريدريك أوجست كيكوله Fridrich August Kekule 1829-1896 م



الشكل 3-83 طابع بريدي ألماني شرقي يعود إلى العام 1979 م، يكرّم كيكوله، ونموذجه الأوّل لمركّب البنزين.

ولد في مدينة تعرف الآن باسم دارمشتات، في ألمانيا، في 7 من شهر سبتمبر في العام 1829 م، حيث لم يكن معروفًا باسمه الأوّل، وكان هو نفسه لا يستخدم هذا الاسم إلّا نادرًا. التحق بجامعة غيسن في العام 1847 م لدراسة الهندسة المعمارية، ولكنه ألهم دراسة الكيمياء في فصله الدرامي الأوّل بعد استماعه لمحاضرات ألقاها الدكتور يوتوس فون ليبينغ. يُعدّ ليبينغ أحد أعظم معلّمي الكيمياء على مرّ العصور ورائد النهج المختبري في التدريس.

الأنشطة

التدرب العملي من خلال المختبر والمشاريع البحثية وسواهما من الأنشطة التي تُرسخ معاني الأفكار الجديدة وتطوّر العمل المخبري.

الدرس 1-3: الأشكال الهندسية للجزيئات

1-3 الأشكال الهندسية للجزيئات والمتشكلات

سؤال الاستقصاء: كيف يمكن أن تساعد النماذج الجزيئية في فهم الأشكال الجزيئية، المتشكلات الفراغية، ومراكز كيرالية؟ (العمل مجموعات ثنائية).

المواد المطلوبة: مجموعة النموذج الجزيئي

إجراءات مخبرية

الجزء: الأشكال الهندسية للجزيئية المتوقعة باستخدام نظرية VSEPR

تقويم الدّرس

يتميّز كل درس بعرض يحتوي على الأسئلة التي تُغطّي جميع المفاهيم والمعلومات في هذا الدرس.

الدرس 2-2: تكوين أيونات متعددة

2-2 تقويم الدّرس

1. أيّ من مجموعات الجسيمات الأتية متساوية إلكترونياً (إيزو إلكترونياً) في توزيعها الإلكتروني؟
 a. V^{3+} و Sc
 b. Ni^{2+} و Fe
 c. Co و Cr^{3+}
 d. Zn^{2+} و Cu^{2+}

2. من أي فلك يتم فقد أول إلكترون من ذرة عنصر انتقاليّ في السلسلة الأولى لتكوين أيون موجب؟
 a. 3s
 b. 4s
 c. 3d
 d. 4d

مراجعة الوحدة

ملخص قصير عند نهاية كل وحدة، وهو مرجع سريع للأفكار والمصطلحات الرئيسية.

الوحدة 1

مراجعة الوحدة

الدرس 1-1 توقع الخصائص الفيزيائية والكيميائية للعناصر

- يتم ترتيب العناصر في الجدول الدوري الحديث اعتماداً على العدد الذري ووفق خصائصها الفيزيائية والكيميائية.
- يمكن توقع خصائص العناصر على أساس موقعها في الجدول الدوري ضمن مجموعات ودورات.
- تزداد طاقة التأين الأولى **First ionization energy** بشكل عام عبر الدورة عند الاتجاه من اليسار إلى يمين الجدول الدوري، وتتناقص بالاتجاه من أعلى المجموعة إلى أسفلها.

تقويم الوحدة

زوّدت كل وحدة بمجموعة من الأسئلة ذات الخيارات المتعدّدة كعيّنة تُحضّر الطالب لاختبار نموذجي.

تقويم الوحدة

7. أيّ من أزواج عناصر المجموعة الرابعة (IVA) الأتية يصف بشكل صحيح التوصيل الكهربائي الخاصة بها؟
 a. الجرافيت (موصل ضعيف) والقصدير (موصل جيّد)
 b. السليكون (موصل ضعيف) والرصاص (موصل جيّد)
 c. الجرمانيوم (شبه موصل) والقصدير (موصل جيّد)

تقويم الوحدة

أسئلة الإجابات القصيرة وأسئلة الإجابات المطوّلة بُنيتا على مستويات ثلاثة من الصعوبة في نهاية كل وحدة.

تقويم الوحدة

28. من حيث النشاط والقدرة على تكوين تفاعلات انعكاسية، ما الذي يجعل كلوريدات الأسيل مثالية لإنتاج الإسترات من الكحولات والفينولات؟

29. ما الناتجان اللذان ينتجان عن عملية التحلل المائي لمركّب كلوريد البروبانويل (propanoyl chloride)؟

الدرس 3-3: المركّبات العضوية الأروماتية

30. من حيث الإلكترونات الموجودة في الروابط من نوع باي (π)، لماذا يُعدّ الرمز (b) هو الأفضل تمثيلاً لجزء البتزين من الرمز (a) في الشكل الموجود إلى اليسار؟

(a) (b)

الوحدة 1

الاتجاهات الدورية في خصائص العناصر

تبدأ الوحدة بمناقشة الخصائص الدورية الأربع المهمة للعناصر، وهي: نصف القطر الذري وطاقة التأين والميل الإلكتروني والسلبية الكهربائية. ثم نناقش بعد ذلك خصائص عناصر المجموعة الرابعة IVA (14) مثل درجات انصهارها، وتوصيلها الكهربائي، وطبيعتها الحمضية – القاعدية، والاستقرار الحراري لأكاسيدها. وتنتهي الوحدة الأولى بالبحث في الهالوجينات، وهي عناصر المجموعة السابعة VIIA (17)، فهذه العناصر نشطة كيميائيًا جدًا، لذلك لم يتم العثور عليها في هيئتها النقية في الطبيعة. نبحث في هذا الدرس في التدرج في خصائص الهالوجينات الفيزيائية، ونشاطها كعوامل مؤكسدة، والاستقرار الحراري للهيدريدات (هاليدات الهيدروجين)، وبعض تفاعلاتها المميزة.

الوحدة 2

خصائص العناصر الانتقالية ومركباتها

يعتمد الكم الكبير والهائل من التكنولوجيا البشرية على الفلزات الانتقالية. فالحديد يُعدّ المكوّن الرئيس الموجود في الفولاذ، كما أن أنواع الفولاذ ذات القوة العالية يضاف إليها الكروم والموليبدنوم والفناديوم. وتأتي قوة الفلزات الانتقالية وخصائصها من اندماجات أفلاك (s) و (p) الممتلئة بشكل جزئي. تتحد هذه العناصر بطرائق مُتعدّدة وذلك لأنها تستطيع ان تكوّن حالات تأكسد مختلفة، ممّا يُفسّر وجود عدة أكاسيد لأكثر الفلزات الإنتقالية مثال الحديد: أكسيد الحديد (III) (Fe_2O_3)، وأكسيد الحديد (II) (FeO).

تُعدّ كيمياء مُركّبات الكربون من أكثر الموضوعات تعقيدًا في العلوم. إذ تبدأ هذه الوحدة بنظرية VSEPR، والأشكال الهندسية للجزيئات. ثم نناقش بعد ذلك المُتشكّلات، فالعديد من المُركّبات العضوية المفيدة لها مُتشكّلات عديدة، ولكل منها خصائصه المختلفة. ويبحث الجزء الذي يلي ذلك من الوحدة الثالثة في ميكانيكيات ثلاثة أنواع من التفاعلات العضوية، حيث سنناقش تفاعلات الإضافة الإلكتروفيلية، وتفاعلات الاستبدال (الإحلال) النيوكلوفيلي، وتفاعلات التميّه. أما الجزء الأخير من هذه الوحدة فيركّز على المُركّبات الأروماتية، والتي تحتوي على حلقة بنزين واحدة على الأقل، (مجموعة فينيل). حيث سنتعلّم التركيب البنائي، وطرائق التسمية، وبعض أنواع التفاعلات النموذجية للمُركّبات العضوية الأروماتية التي تحتوي على حلقة بنزين واحدة.

الوحدة 1

الاتّجاهات الدورية في خصائص العناصر 2

توقع الخصائص الفيزيائية والكيميائية للعناصر	4	الدرس 1-1
الكيمياء الوصفية لعناصر المجموعة الرابعة IVA (14)	15	الدرس 2-1
الكيمياء الوصفية لعناصر المجموعة السابعة VIIA (17)	25	الدرس 3-1

الوحدة 2

خصائص العناصر الانتقالية ومركّباتها 40

التوزيع الإلكتروني وخصائص عناصر السلسلة الانتقالية الأولى	42	الدرس 1-2
تكوين الأيونات المتعدّدة	52	الدرس 2-2
استخدامات الفلزّات الانتقالية وأيوناتها	62	الدرس 3-2

الوحدة 3

الكيمياء العضوية 82

الأشكال الهندسية للجزيئات	84	الدرس 1-3
ميكانيكيات التفاعلات العضوية	109	الدرس 2-3
المركّبات العضوية الأروماتية	121	الدرس 3-3



الوحدة 1

الاتجاهات الدورية في خصائص العناصر

Periodic Trends in Element Properties

في هذه الوحدة

C1201

الدرس 1-1: توقّع الخصائص الفيزيائية والكيميائية للعناصر

الدرس 1-2: الكيمياء الوصفية لعناصر المجموعة الرابعة IVA (14)

الدرس 1-3: الكيمياء الوصفية لعناصر المجموعة السابعة VIIA (17)

مقدمة الوحدة

بحلول العام 1869م، استطاع العلماء اكتشاف 63 عنصراً، ولاحظوا الكثير من أوجه التشابه في مجموعات العناصر. أدركوا أيضاً تدرجاً في الخصائص الفيزيائية والكيميائية لذرات هذه العناصر. إنَّ فهم طبيعة هذا التدرج في الخصائص يساعد العلماء على إجراء التوقعات، يزودهم بتفسيرات متعددة للخصائص الملحوظة لمركبات هذه العناصر.

يراجع الدرس 1 الجدول الدوري الحديث، ويناقش التدرج في أربعة خصائص مهمة للعناصر، وهي: نصف القطر الذري وطاقة التأين الأولى والميل الإلكتروني والسالبية الكهربائية.

يبحث الدرس 2 التدرج في الخصائص الموجودة في عناصر المجموعة الرابعة (IVA)، وهي: درجة الانصهار، والتوصيل الكهربائي، والطبيعة الحمضية - القاعدية، والاستقرار الحراري للأكاسيد.

أمَّا الدرس 3 فيبحث في عناصر المجموعة السابعة (VIIA) والتدرج في خصائصها الفيزيائية، ونشاطها كعوامل مؤكسدة، والاستقرار الحراري للهيدريدات (هاليدات الهيدروجين)، وتفاعل أيونات الهاليد مع نترات الفضة متبوعة بإضافة محلول الأمونيا.

الأنشطة والتجارب

1-1 التدرج في طاقة التأين والميل الإلكتروني والسالبية الكهربائية.

2-1 عناصر المجموعة الرابعة (IVA): الخصائص والاتجاهات.

3-1 عناصر المجموعة السابعة (VIIA): الخصائص والاتجاهات.

الدرس 1-1

توقع الخصائص الفيزيائية والكيميائية للعناصر Predicting Physical and Chemical properties of the elements

13 Aluminium Al 26.982	14 Silicon Si 28.085	15 Phosphorus P 30.974
-------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------

الشكل 1-1 ثلاثة عناصر متتالية، وهي: الألومنيوم، والسيليكون، والفوسفور.

يزودنا الجدول الدوري للعناصر بالمعلومات المتوقعة حول العناصر. افترض أن لديك العناصر الثلاثة المتتالية، كما هو موضح في الشكل 1-1، وهي: الألومنيوم (Al)، والسيليكون (Si)، والفوسفور (P)، حيث نتوقع أن يمتلك عنصر السيليكون خصائص لها قيم تقع ما بين قيم الألومنيوم وقيم الفوسفور.

الألومنيوم	السيليكون	الفوسفور	
26.982 amu	28.086 amu	30.974 amu	الكتلة الذرية النسبية
1.61	1.90	2.19	السالبية الكهربائية
2.70 g/cm ³	2.33 g/cm ³	1.82 g/cm ³	الكثافة

لاحظ أن خصائص السيليكون تقع بين خصائص الألومنيوم والفوسفور، ولاحظ أيضاً أن السالبية الكهربائية تزداد بازدياد الكتلة الذرية لهذه العناصر، أما الكثافة فتقلّ بازدياد الكتلة الذرية، وسوف يستقصي هذا الدرس أسباب هذه التدرجات في الخصائص.

المفردات

First ionization energy	طاقة التأين الأولى
Electron affinity	الميل الإلكتروني
Electronegativity	السالبية الكهربائية

مخرجات التعلم

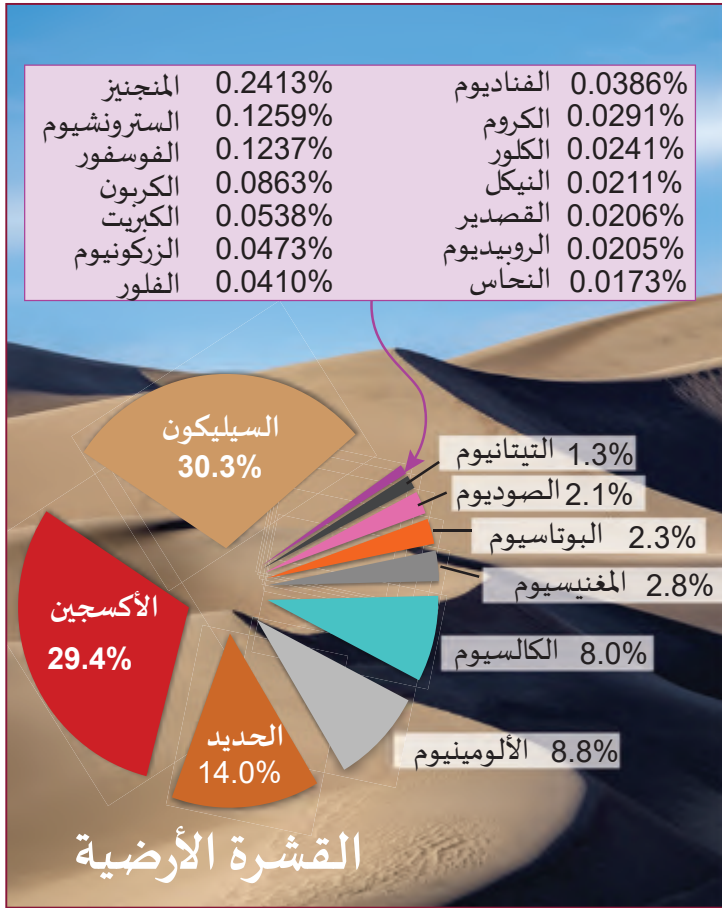
C1201.1 يشرح العوامل المؤثرة في طاقات التأين للعناصر، والتدرج في طاقات التأين بالاتجاه إلى يمين الدورة الواحدة، وإلى أسفل المجموعة الواحدة من الجدول الدوري.

C1201.2 يشرح الاتجاهات الدورية في الميل الإلكتروني والسالبية الكهربائية.

هل تعرف العناصر بشكل جيد؟



أي عنصر هو المكوّن الرئيسي للرمل ويدخل في تركيب أجهزة الحاسوب؟



الشكل 2-1 نسبة وفرة العناصر في القشرة الأرضية.

يتواجد السيليكون والأكسجين في العديد من المعادن وتسمى السليكات $(SiO_4)^{4-}$ ، وهذان العنصران يشكلان 59.7% من القشرة الأرضية. وهذا يشمل جميع الرمل الموجود في دولة قطر.

الشبابيك في غرفة صفك مصنوعة من زجاج جير الصودا الذي يحتوي 70% سيليكا (SiO_2) و 11% صودا (Na_2O) و 9% جير غير مطفأ (CaO) .

بعد الكربون، يعتبر السيليكون من أخف العناصر التي تكوّن أربع روابط كيميائية تساهمية. هذه الخاصية تجعل منه شبه موصل للتيار الكهربائي. جميع الأدوات الإلكترونية تعتمد على السيليكون من بينها الحاسوب والهواتف المحمول وأجهزة التحكم في محرك السيارة والراديو.

ما العنصر الذي تساوي كثافته ضعف كثافة الرصاص، وتكون قيمته أعلى من قيمة الذهب؟



الشكل 3-1 مواد مصنوعة من البلاتين.

يملك مكعب حجمه 1cm^3 من الرصاص، كتلة مقدارها 11.3 g، في الوقت الذي يملك فيه حجم مساوٍ له من البلاتين كتلة مقدارها 21.5 g. لذا، فإن البلاتين أكثر كثافة من الرصاص. إنّه فلز فضي اللون غالي الثمن، ولهذا، فإنّه يُستخدم في صناعة المجوهرات. فلز البلاتين ذو قيمة عالية في الصناعة لأنه ثابت وخامل كيميائياً. الأسطح النشطة الموجودة في المحوّل المحفّز المستخدم في السيارات الحديثة مصنوعة من السيراميك المطلي بالبلاتين؛ وتُستخدم أنواع الطلاء الرقيقة من البلاتين في داخل فوهات محركات الطائرات وفي حواف شفرات الخلاقة.

الجدول الدوري الحديث

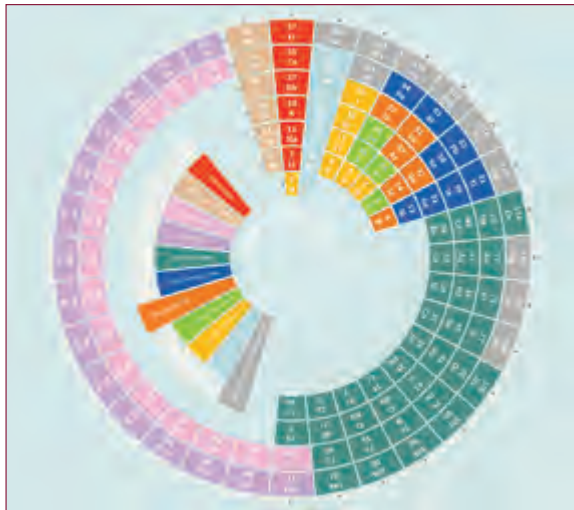
يرتّب الجدول الدوريّ الحديث العناصر بحسب تدرّج متكرّر بالخصائص الكيميائية. يبيّن الشكل (1-4) تدرج نصف القطر الذريّ للعناصر الـ (54) الأولى في الجدول الدوريّ. يتناقص نصف القطر الذري عبر الدورة بالإتجاه من اليسار إلى اليمين ويزيد خلال المجموعة بالإتجاه من أعلى إلى أسفل.

نصف القطر الذريّ للعناصر 54 الأولى																		2 He			
1 H																			32		
3 Li	4 Be	العدد الذريّ — 24 Cr														5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
167	112	نصف قطر ذريّ (x 10 ⁻¹² m) — 166														87	67	56	48	42	38
11 Na	12 Mg															13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
190	145															118	111	98	88	79	71
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr				
243	194	184	176	171	166	161	156	152	149	145	142	136	125	114	103	94	88				
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe				
265	219	212	206	198	190	183	178	173	169	165	161	156	145	133	123	115	108				

الشكل 1-4 التدرج في قيم أنصاف الأقطار الذرية للعناصر الـ (54) الأولى في الجدول الدوري.

عبر دورات الجدول الدوري تقل قيم نصف القطر الذري تدريجياً من اليسار إلى اليمين بزيادة العدد الذري بسبب زيادة الشحنة الموجبة للنواة مع ثبات عدد مستويات الطاقة الرئيسية مما يزيد من قوة جذب النواة للإلكترونات الخارجية. وخلال المجموعات من أعلى لأسفل تزداد قيم نصف القطر الذري بسبب زيادة عدد مستويات الطاقة الرئيسية وبالتالي تضعف قوة جذب النواة للإلكترونات الخارجية.

هناك خصائص أخرى لها سلوكاً مماثلاً مثل طاقة التأين والسالبية الكهربائية والميل للإلكترونات. فما هي هذه الخصائص وكيف تتغير خلال الجدول الدوري؟



الشكل 1-5 جدول دوريّ دائريّ الشكل.

الجدول الدوريّ الحديث مقنع ومفيد للغاية، إلا أنّ هنالك تصاميم أخرى، مثل التصميم الدائريّ (الشكل 1-5)، والتصميم ذي الأبعاد الثلاثة، تم إنشاؤها لتوضيح العلاقات المميّزة بين العناصر على النحو الأفضل.

توقع درجة انصهار الصوديوم، علماً بأنّ درجة انصهار عنصر الليثيوم هي (181 °C) ودرجة انصهار عنصر البوتاسيوم هي (63.5 °C).
تلميح: لاحظ موقع عنصر الصوديوم على الجدول الدوريّ.

طاقة التأين الأولى

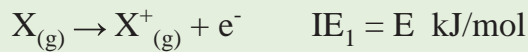
طاقة التأين الأولى (IE_1) **First ionization energy** هي الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون الأقل ارتباطاً من ذرة مفردة متعادلة الشحنة وهي في الحالة الغازية.

طاقة التأين الأولى هي الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون الأقل ارتباطاً من الذرة المفردة في حالتها الغازية.



طاقة التأين الأولى هي إحدى الخصائص الذرية التي تُظهر تدرجات متوقعة، سواء عبر الدورات أو خلال المجموعات في الجدول الدوري (الشكل 6-1)؛ ويُعبّر عن قيم طاقات التأين في العادة بوحدة الكيلو جول لكل مول من الذرات (kJ/mol).

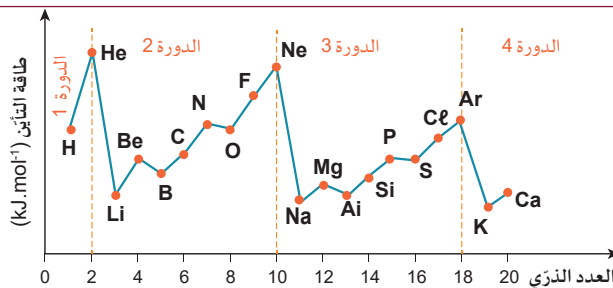
تُمثّل معادلة التأين الأولى لأيّ عنصر (X)، يمتلك طاقة تأين مقدارها (E) كالآتي:



العوامل التي تؤثر في طاقة التأين:

- 1. نصف القطر الذري:** بزيادة عدد مستويات الطاقة الرئيسة (زيادة نصف القطر الذري)، تقلّ قوّة جذب النواة للإلكترونات التكافؤ فيسهل فصلها وتقلّ قيمة طاقة التأين الأولى.
- 2. الشحنة النووية الفعالة:** كلّما ازداد عدد البروتونات ازدادت معه قوّة جذب النواة للإلكترونات التكافؤ، ويصبح فصلها أصعب، فتزيد طاقة التأين الأولى.
- 3. الإلكترونات الحاجبة:** بزيادة عدد مستويات الطاقة الرئيسة الممتلئة بالإلكترونات بين النواة وإلكترونات التكافؤ يزداد تأثير الحجب، فتقلّ قوّة جذب النواة للإلكترونات التكافؤ، فتقلّ قيمة طاقة التأين الأولى.
- 4. التأثيرات الكميّة:** الإلكترونات التي تملأ فلّكاً مكتملاً تحتاج إلى مزيد من الطاقة لنزعها، أمّا الإلكترونات المنفردة الموجودة في الفلّك فتحتاج إلى طاقة أقلّ لنزعها.

بشكل عام، تزداد طاقة التأين كلّما اتجهنا من اليسار إلى اليمين عبر الدورة بسبب زيادة قوة جذب النواة للإلكترونات الخارجية مما يؤدي إلى نقص نصف القطر الذري فيصعب فصلها.



الشكل 6-1 طاقات التأين الأولى لعناصر الدورات 1 و 2 و 3 و 4.

قارن بين طاقات التأين لكل من: K، Kr، Br.



برأيك، كيف يمكن أن تتم المقارنة بين طاقات التأين لكل من K، Kr، Br؟

تابع - طاقة التأين الأولى

الجدول 1-1 طاقات التأين الأولى لعناصر المجموعة الثانية (IIA).

عنصر المجموعة الثانية (IIA)	طاقة التأين الأولى (kJ/mol)
Be	899
Mg	738
Ca	590
Sr	549
Ba	503

تتناقص طاقة التأين الأولى بالاتجاه من أعلى إلى أسفل خلال المجموعة الواحدة في الجدول الدوري، حيث يوضح الجدول 1-1 هذا التدرج عبر المجموعة الثانية (IIA). وذلك للعاملين الآتيين:

1. تزداد أنصاف الأقطار الذرية بازدياد عدد مستويات الطاقة الرئيسية المشغولة بالإلكترونات. وهذا يضع الإلكترونات الخارجية أبعد عن النواة فتقل قوة التجاذب بينها وبين النواة.

2. هنالك المزيد من الإلكترونات الحاجبة التي تقع بين الإلكترونات الخارجية والنواة (يزداد تأثير الحجب).

تتناقص طاقة التأين بشكل عام بالاتجاه من الأعلى إلى الأسفل خلال المجموعة، مع تزايد نصف القطر الذري وزيادة تأثير الحجب.



الاستثناءات في التدرج الدوري لطاقة التأين الأولى

على الرغم من وضوح وجود التدرج لطاقات التأين الأولى عبر المجموعة والدورة، إلا أن هنالك بعض الاستثناءات بين المجموعتين الثانية والثالثة IIA و IIIA، وبين المجموعتين الخامسة والسادسة VA و VIA.

طاقات التأين لعناصر الدورة الثانية مُدرجة في الجدول 2-1.

الجدول 2-1 طاقات التأين الأولى لعناصر الدورة الثانية.

عنصر الدورة 2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
طاقة التأين الأولى (kJ/mol)	520	899	801	1,086	1,402	1,314	1,681	2,081

هل يوجد استثناء مشابه في الدورة الثالثة؟ ماذا عن الدورة الرابعة؟



عنصر البورون (B) لديه نصف قطر (85 pm) أصغر من نصف قطر عنصر البريليوم (Be) (112 pm)، ولدى عنصر البورون شحنة نووية (+5) أكبر من الشحنة النووية للبريليوم (+4). لذا، فإننا نتوقع أن يمتلك عنصر البورون طاقة تأين أولى أكبر من طاقة التأين الأولى لعنصر البريليوم.

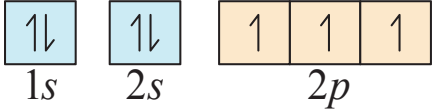
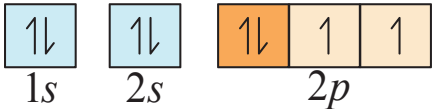
مع ذلك، فإن طاقة التأين الأولى للبورون هي أقل من طاقة التأين الأولى للبريليوم، لأن البورون لديه إلكترون إضافي في المستوى الفرعي (2p) الأبعد نسبياً عن النواة. أما البريليوم فلديه إلكترونات تكافؤ في المستوى الفرعي (2s) الممتلئ بالإلكترونات، ما يعطي العنصر استقراراً أكثر. لهذا، فإن ازدياد الحجب من قبل الإلكترونات الموجودة في المستويين الفرعيين (1s و 2s) يقلل الجذب بالنسبة إلى الإلكترون الموجود في المستوى الفرعي (2p).

Be 1s ² 2s ²	1s	2s	2p
B 1s ² 2s ² 2p ¹	1s	2s	2p

الشكل 7-1 التوزيع الإلكتروني للعنصرين: البورون والبريليوم.

تابع - طاقة التأين الأولى

لوحظ استثناء آخر بين طاقتي التأين الأولى لكل من النيتروجين (1,402 kJ/mol) والأكسجين (1,314 kJ/mol) فاستنادًا إلى قيم نصف القطر الذري والشحنة النووية، يمكننا أن نتوقع أن الأكسجين يمتلك طاقة تأين أولى أكبر من النيتروجين؛ ولكن هذا ليس صحيحًا، بل هو استثناء، سببه الكيفية التي ترتبت بها الإلكترونات الخارجية في أفلاك (2p). لذا، فإنك تلاحظ في الشكل 8-1 أن الإلكترون الإضافي الموجود في

N	$1s^2 2s^2 2p^3$	
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	

الأكسجين يقترن بالإلكترون المنفرد الموجود في فلك (2p) الأول ليشكل زوجًا من الإلكترونات.

إن اقتران إلكترون بآخر وتشكيله زوجًا من الإلكترونات ينتجان تنافرًا

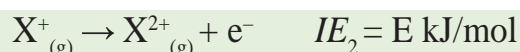
بين الإلكترونين في الفلك الواحد، **الشكل 8-1** التوزيع الإلكتروني لعنصري النيتروجين والأكسجين.

هذا التنافر يقلل من الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون. لهذا، فإن الأكسجين يمتلك طاقة تأين أولى أقل من تلك التي يمتلكها النيتروجين (المستوى الفرعي (p) الممتلئ نصفه بالإلكترونات هو أكثر استقرارًا).

التدرجات في طاقات التأين الثانية والتي تليها

طاقة التأين الثانية (IE_2) هي الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون الأقل ارتباطًا من الأيون الذي يحمل الشحنة +1 عندما يكون في حالته الغازية؛ ويحدث هذا بعد أن يتم نزع الإلكترون الأول بالفعل.

تمثل معادلة التأين الثانية لأيون (X^+) لديه طاقة تأين ثانية (IE_2) كالآتي:



يحتوي الجدول 3-1 قيم طاقات التأين المتتالية لعناصر الدورة الثالثة.

الجدول 3-1 قيم طاقات التأين المتتالية لعناصر الدورة الثالثة بوحدة kJ/mol.

IE	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
IE_1	496	738	578	787	1,012	1,000	1,251	1,520
IE_2	4,562	1,451	1,817	1,577	1,903	2,251	2,297	2,665
IE_3	6,912	7,733	2,745	3,231	2,912	3,361	3,822	3,931
IE_4	9,543	10,540	11,575	4,356	4,956	4,564	5,158	5,770
IE_5	13,353	13,630	14,830	16,091	6,273	7,013	6,540	7,238
IE_6	16,610	17,995	18,376	19,784	22,233	8,495	9,458	8,781
IE_7	20,114	21,703	23,293	23,783	25,397	27,106	11,020	11,995

لاحظ التدرجين الرئيسيين الآتيين:

- عندما يتم نزع الإلكترونات المتتالية من حول النواة لنفس العنصر، تزداد طاقة التأين. لذلك، فإن كل طاقة تأين تالية تكون أكبر من التي قبلها.

$$IE_1 < IE_2 < IE_3 < IE_4 < IE_5 < IE_6 < IE_7$$

- تحدث قفزة كبيرة لقيمة طاقة التأين عندما يتم نزع إلكترون داخلي (ليس إلكترون تكافؤ) من مستوى طاقة رئيس داخلي.

هل يمكنك استنتاج التوزيع الإلكتروني لكل عنصر من العناصر الموجودة في جدول طاقات التأين؟

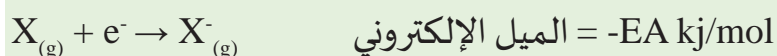
الميل الإلكتروني

الميل الإلكتروني (EA) Electron affinity هو كمية الطاقة المنطلقة أو الممتصة (التغير في الطاقة) عندما يتم إضافة إلكترون إلى ذرة متعادلة كهربائياً وهي في الحالة الغازية لتكوين أيون سالب.

الميل الإلكتروني هو التغير في الطاقة الذي يحدث عندما تكتسب ذرة أو أيون في الحالة الغازية إلكترونًا.



يتم تمثيل الميل الإلكتروني للعنصر X كما يأتي:



الجدول 4-1 قيم الميل الإلكتروني لبعض العناصر المختارة بوحدة kJ/mol.

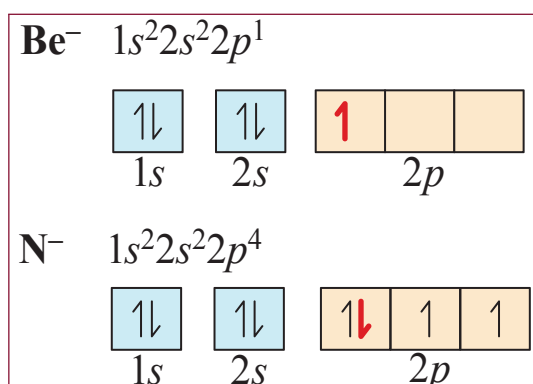
1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H -73							He >0
Li -60	Be >0	B -27	C -122	N >0	O -141	F -328	Ne >0
Na -53	Mg >0	Al -43	Si -134	P -72	S -200	Cl -349	Ar >0
K -48	Ca -2	Ga -30	Ge -119	As -78	Se -195	Br -325	Kr >0
Rb -47	Sr -5	In -30	Sn -107	Sb -103	Te -190	I -295	Xe >0

إنَّ قيم الميل الإلكتروني السالبة شائعة، وتمثِّل نظامًا يُطلق طاقة؛ ويبين الجدول 4-1 قيم الميل الإلكتروني لبعض العناصر المختارة.

لا يوجد تدرج منتظم خلال المجموعة في قيم الميل الإلكتروني، لأنَّ الطاقة المصاحبة لكسب إلكترون واحد تعتمد بشكل كبير على تفاصيل التركيب الإلكتروني؛ في الغالب، تصبح قيمة الميل الإلكتروني سالبة بشكل أكبر عند

الاتجاه من اليسار إلى اليمين عبر الدورة، إلا أنَّ هنالك الكثير من الاستثناءات.

على سبيل المثال، إنَّ قيمة الميل الإلكتروني في الدورة الثانية ذات قيمة سالبة أكبر عند التحرك من الليثيوم إلى الفلور، إلا أنَّ البريليوم والنيروجين كليهما يمتلكان قيمة ميل إلكتروني موجبة، لأنَّ عنصر Be يمتلك



الشكل 9-1 التوزيع الإلكتروني لأيون Be⁻، وأيون N⁻.

توزيعًا إلكترونيًا ممتلئًا وأكثر استقرارًا للإلكترونات التكافؤ (2s²). وأي إلكترون إضافي يجب أن يتوجّه إلى المستوى الفرعي (2p) الفارغ، ويحتاج هذا إلى طاقة إضافية. أمَّا عنصر النيتروجين، فيمتلك توزيعًا إلكترونيًا نصف ممتلئًا وأكثر استقرارًا للإلكترونات التكافؤ هو 2s²2p³ الذي يحتوي على (3) إلكترونات غير مرتبطة، وموجودة في أفلاك (p) مع إضافة إلكترون رابع إلى فلك (p) سيحتاج إلى طاقة، إنَّ هذا الإلكترون سيتعرّض لقوة تنافر كبيرة من قبل الإلكترونات الثلاثة الأخرى غير المرتبطة والموجودة في أفلاك (p) (الشكل 9-1).

من المعروف أنَّ قيم الميل الإلكتروني للغازات النبيلة (عناصر المجموعة الثامنة VIIIA) جميعها موجبة. وإنَّ إضافة أي إلكترون إلى أيّة ذرة غاز نبيل تضع ذلك الإلكترون في مستوى طاقة رئيس جديد غير مشغول بالإلكترونات، وهذا يحتاج إلى طاقة.

أيُّ غاز نبيل يجب أن يمتلك أكبر قيمة طاقة ميل إلكتروني موجبة؟ ولماذا؟

تلميح: استخدم قيم الميل الإلكتروني من مجموعات أخرى.

السالبية الكهربائية

السالبية الكهربائية Electronegativity هي القدرة النسبية للذرة على جذب الإلكترونات الموجودة في الرابطة الكيميائية. وقد طور العالم لويس بولينج (1901-1994م) هذا المقياس، فعين بشكل عشوائي الذرة التي لها القدرة الأكبر على جذب الإلكترونات، وهي ذرة الفلور، والتي تمتلك سالبية كهربائية مقدارها (4.0) تقريبًا، أما قيم السالبية الكهربائية للذرات الأخرى جميعها، فقد تم ترتيبها وفقًا لذلك (الجدول 5-1)، بالإضافة إلى أن السالبية الكهربائية ليس لها وحدة قياس.

السالبية الكهربائية هي مقياس قدرة الذرة على جذب الإلكترونات الموجودة في الرابطة الكيميائية.



الجدول 5-1 قيم السالبية الكهربائية.

1 H 2.20																	2 He
3 Li 0.98	4 Be 1.57											5 B 2.04	6 C 2.55	7 N 3.04	8 O 3.44	9 F 3.98	10 Ne
11 Na 0.93	12 Mg 1.31											13 Al 1.61	14 Si 1.90	15 P 2.19	16 S 2.58	17 Cl 3.16	18 Ar
19 K 0.82	20 Ca 1.00	21 Sc 1.36	22 Ti 1.54	23 V 1.63	24 Cr 1.66	25 Mn 1.55	26 Fe 1.83	27 Co 1.88	28 Ni 1.91	29 Cu 1.90	30 Zn 1.65	31 Ga 1.81	32 Ge 2.01	33 As 2.18	34 Se 2.55	35 Br 2.96	36 Kr 3.00
37 Rb 0.82	38 Sr 0.95	39 Y 1.22	40 Zr 1.33	41 Nb 1.6	42 Mo 2.16	43 Tc 1.9	44 Ru 2.2	45 Rh 2.28	46 Pd 2.20	47 Ag 1.93	48 Cd 1.69	49 In 1.78	50 Sn 1.96	51 Sb 2.05	52 Te 2.1	53 I 2.66	54 Xe 2.60

العدد الذري

24

Cr

السالبية الكهربية

1.66

يتناسب التدرج في قيم السالبية الكهربائية عبر الدورات والمجموعات في الجدول الدوري عكسيًا مع التغيرات في أنصاف القطر الذرية. بشكل عام، عند الاتجاه من اليسار إلى اليمين عبر الدورة في الجدول الدوري، بسبب زيادة العدد الذري، تزداد الشحنة الموجبة للنواة، والتي تعمل على زيادة قوى الجذب ونقص نصف القطر الذري فتزيد قدرة الذرة على جذب إلكترونات التكافؤ فتزداد السالبية الكهربائية.

تزداد السالبية الكهربائية بشكل عام من اليسار إلى اليمين عبر الدورة في الجدول الدوري.



بالإضافة إلى اتجاه المجموعة من الأعلى إلى الأسفل في الجدول الدوري، يزداد عدد مستويات الطاقة الرئيسية، والذي يؤدي إلى زيادة الحجم الذري وزيادة تأثير حجب الإلكترونات ونقص قوة جذب النواة، فتقل قدرة الذرة على جذب إلكترونات التكافؤ وتقل قيم السالبية الكهربائية.

تتناقص السالبية الكهربائية بشكل عام من الأعلى إلى الأسفل خلال المجموعة في الجدول الدوري.



لا تميل الغازات النبيلة إلى جذب الإلكترونات. ولهذا السبب، فإن بعضها لا يمتلك سالبية كهربائية. ولكن، قد تكون بعض ذرات الغازات النبيلة ذات الحجم الكبير روابطًا تساهمية في ظروف خاصة ومحددة، مثل الكربتون والزنون. لذا، فإن من المحتمل أن نحدد قيمة السالبية الكهربائية لهذه العناصر.

مثال 1

باستخدام الجدول الدوري فقط، أي من البريليوم (Be) أو السترونشيوم (Sr) يمكن أن يمتلك طاقة التأين الأولى الأعلى؟

الحل

- يقع البريليوم والسترونشيوم كلاهما في المجموعة نفسها.
- تتناقص طاقة التأين بشكل عام بالإتجاه خلال المجموعة من الأعلى إلى الأسفل بسبب زيادة عدد مستويات الطاقة ليزداد نصف القطر الذري ويزداد تأثير الحجب وتقل قوة جذب النواة للإلكترونات التكافؤ، فيسهل فصلها.
- نتوقع أن يمتلك البريليوم طاقة التأين الأولى الأعلى، لأنه موجود في موقع أعلى من السترونشيوم في المجموعة.

مثال 2

باستخدام الجدول الدوري فقط، أي من البريليوم (Be) أو الأكسجين (O) يمكن أن يمتلك قيمة الميل الإلكتروني السالبة الأكبر؟

الحل

- يقع البريليوم والأكسجين كلاهما في الدورة نفسها.
- تصبح قيمة الميل الإلكتروني بشكل عام ذات قيمة سالبة أكبر، لأن العدد الذري للأكسجين أكبر، فتزداد قوى جذب النواة ويقل نصف القطر الذري، ما يزيد جذب النواة للإلكترون المضاف أكثر من البريليوم.
- نتوقع أن يمتلك الأكسجين قيمة الميل الإلكتروني الأكبر، لأنه موجود في موقع أبعد إلى اليمين من البريليوم في الدورة.

مثال 3

باستخدام الجدول الدوري فقط، أي من الفوسفور (P) والأنتيمون (Sb) يمكن أن يمتلك السالبية الكهربية الأعلى؟

الحل

- يقع الفوسفور والأنتيمون كلاهما في المجموعة نفسها.
- تتناقص السالبية الكهربية بشكل عام بالإتجاه خلال المجموعة من الأعلى إلى الأسفل بسبب زيادة عدد مستويات الطاقة الرئيسة، والتي تؤدي إلى زيادة الحجم الذري مع نقص قوة جذب النواة، فتقل قدرة الذرة على جذب إلكترونات التكافؤ.
- نتوقع أن يمتلك الفوسفور السالبية الكهربية الأعلى لأنه موجود في موقع أعلى من الأنتيمون في المجموعة.



التدرّج في طاقة التأين والميل الإلكتروني والسالبية الكهربائية

1-1

هل يمكن استنتاج التدرّجات في طاقة التأين والميل الإلكتروني والسالبية الكهربائية وهل يمكن تفسيرها من البيانات؟	سؤال الاستقصاء
جداول بيانات، ورقة رسم بياني.	المواد المطلوبة

الخطوات

1. باستخدام قيم طاقة التأين الأولى الموجودة لديك في الجدولين: 1-1 و 2-1، أنشئ الرسم البياني لطاقة التأين الأولى (IE_1) في مقابل العدد الذري لعناصر الدورة الثانية. انشئ رسماً بيانياً ثانياً لطاقة التأين الأولى (IE_1) في مقابل العدد الذري لعناصر المجموعة الثانية (IIA) من الجدول الدوري.
2. اذكر التدرّجات في طاقة التأين لكل رسم بياني عندما يزداد العدد الذري.
3. باستخدام قيم طاقة التأين المتتالية الموجودة في الجدول 3-1، ارسم رسماً بيانياً يوضح التغيّر في طاقة التأين في مقابل عدد الإلكترونات المنزوعة من عنصر الألومنيوم.
4. اكتب توزيع أوفباو الإلكتروني للألومنيوم، وفسّر القفزة الكبيرة في طاقة التأين عندما يتم نزع الإلكترون الرابع.
5. باستخدام جدول بيانات قيم الميل الإلكتروني لعناصر الدورة الرابعة الموجود لديك، ارسم رسماً بيانياً يوضح التغيّر في الميل الإلكتروني في مقابل العدد الذري، وحدّد التدرّج العام لهذه القيم.
6. باستخدام جدول بيانات قيم السالبية الكهربائية لعناصر المجموعة السابعة (VIIA) الموجود لديك، ارسم رسماً بيانياً يوضح التغيّر في السالبية الكهربائية في مقابل العدد الذري، وحدّد التدرّج العام لهذه القيم وفسّرهما من حيث نصف القطر الذري.

الأسئلة

- a. اكتب توزيعات أوفباو الإلكترونات لعناصر الدورة الثانية المستخدمة في الرسم البياني الأول، واذكر كيف يتغيّر عدد مستويات الطاقة الرئيسة المشغولة بالإلكترونات، وكيف يتغيّر عدد الإلكترونات الحاجبة، وكيف تتغيّر الشحنة النووية. ثم اذكر كيف يتغيّر نصف القطر الذري. فسرّ التدرّج في قيم طاقة التأين الأولى عبر الدورة من حيث نصف القطر الذري.
- b. كرّر ما قمت به في السؤال a، لعناصر المجموعة الثانية (IIA).
- c. أعطيت طاقات التأين المتتالية لعنصر ما (من IE_1 إلى IE_5) بوحدة kJ/mol ، على النحو الآتي: 738 و 1,451 و 7,733 و 10,543 و 13,630. اكتب التوزيع الإلكتروني لمستوى الطاقة الأخير لهذا العنصر.
- d. فسرّ سبب امتلاك عنصر المغنيسيوم (Mg) قيمة ميل إلكتروني ذات قيمة موجبة أكثر من عنصر الصوديوم (Na).
- e. قارن بين الميل الإلكتروني والسالبية الكهربائية.

تقويم الدرس 1-1

1. أي من قيم طاقة التأين الأولى الآتية هي الأكثر احتمالاً لعنصر السيليكون، عندما تكون طاقة التأين الأولى لعنصر الفوسفور تساوي 1,012 kJ/mol؟
- a. 495 kJ/mol
b. 786 kJ/mol
c. 1,001 kJ/mol
d. 1,251 kJ/mol
2. أي من المعادلات الآتية تمثل المعادلة التي تصف طاقة التأين الأولى لذرة الكالسيوم؟
- a. $\text{Ca}_{(s)} \rightarrow \text{Ca}^+_{(s)} + e^-$
b. $\text{Ca}_{(g)} \rightarrow \text{Ca}^+_{(g)} + e^-$
c. $\text{Ca}_{(s)} + e^- \rightarrow \text{Ca}^+_{(s)}$
d. $\text{Ca}_{(g)} + e^- \rightarrow \text{Ca}^+_{(g)}$
3. بشكل عام، ما الذي يحدث لقيم طاقات التأين بالاتجاه خلال المجموعة من الأعلى إلى الأسفل، وعبر الدورة من اليسار إلى اليمين في الجدول الدوري على التوالي؟
- a. تزداد، تزداد
b. تزداد، تتناقص
c. تتناقص، تزداد
d. تتناقص، تتناقص
4. ما هو التدرج العام لقيم الميل الإلكتروني عبر الدورة من اليسار إلى اليمين في الجدول الدوري؟
- a. تصبح القيم ذات قيمة سالبة أكبر.
b. تصبح القيم ذات قيمة موجبة أكبر.
c. تبقى القيم ثابتة.
d. ليس هناك أي تدرج عام.
5. لماذا يمتلك النيتروجين قيمة ميل إلكتروني ذات قيمة موجبة أكبر بشكل ملحوظ من الكربون؟
- a. لأن الإلكترون المضاف سيزدوج مع إلكترون آخر في فلك.
b. لأن الإلكترون المضاف سيوضع في مستوى طاقة رئيس غير مشغول بأية إلكترونات من قبل.
c. لأن الإلكترون المضاف سيوضع في فلك غير مشغول بأية إلكترونات من قبل.
d. لأن النيتروجين يمتلك نصف قطر ذري أصغر من نصف القطر الذري للكربون.
6. بشكل عام، لماذا تزداد السالبية الكهربائية عبر الدورة من اليسار إلى اليمين في الجدول الدوري؟

الدرس 1-2

الكيمياء الوصفية لعناصر المجموعة الرابعة IVA (14) Descriptive Chemistry of the Group IVA (14) Elements

a	6 C carbon
b	14 Si silicon
c	32 Ge germanium
d	50 Sn tin
e	82 Pb lead
	114 Fl flerovium

الشكل 10-1 (a) الكربون مثل الجرافيت، (b) السيليكون، (c) الجرمانيوم، (d) القصدير، (e) الرصاص.

• تناقص الخصائص اللافلزية وازدياد الخصائص الفلزية.

بالإضافة إلى كل ما سبق، يكون التركيب الإلكتروني الخارجي العام لعناصر هذه المجموعة هو: ns^2np^2 .

المفردات

Amphoteric

أمفوتيرية (مترددة)

يُشار أحيانًا إلى عناصر المجموعة الرابعة (IVA) باسم مجموعة الكربون. وهذه العناصر مرتّبة وفق تزايد عددها الذري كالآتي:

- الكربون (C) Carbon
- السيليكون (Si) Silicon
- الجرمانيوم (Ge) Germanium
- القصدير (Sn) Tin
- الرصاص (Pb) Lead

• عنصر الفليروفيوم (Fl) Flerovium هو عنصر صناعي مشعّ من صنع الإنسان، وفترة نصف العمر له قصيرة.

يُبين الشكل 10-1 عيّنات لمعظم هذه العناصر. تُظهر عناصر هذه المجموعة عند الاتجاه إلى أسفلها الخصائص الآتية:

- زيادة نصف القطر الذري
- تناقص طاقة التأين

مخرجات التعلّم

C1201.3 يلخّص التدرج ويشرحه في الخصائص الآتية بالاتجاه إلى أسفل المجموعة الرابعة (IVA): درجة الانصهار، والتوصيل الكهربائي للعناصر، الطبيعة الحمضية - القاعدية، والاستقرار الحراري للأكاسيد.

كيف تبدو عناصر المجموعة الرابعة (IVA)؟



هل نستخدم هذه العناصر في صورتها النقية؟
ما أنواع الخصائص التي يمكننا قياسها؟



الشكل 1-11 هذه المنتجات الأربعة يتكوّن كل منها من عنصر نقيّ، وجميعها تنتهي إلى المجموعة الرابعة (IVA).

1. الكربون: يستخدم الكربون النقيّ في شكل الجرافيت لأغراض متعدّدة: يُستخدم مسحوق الجرافيت كمادّة تشحيم جافّة. أمّا فراشي الجرافيت فتُستخدم في المحرّكات الكهربائية لانخفاض عامل احتكاكها وتوصيلها الكهربائيّ. أما أقلام الجرافيت فيستخدمها الفنانون للرسم.



الشكل 1-12 تتكون الرمال في الغالب من السيليكون والأكسجين.

2. السيليكون: هو أحد العناصر الأكثر وفرة في القشرة الأرضيّة، وفي دولة قطر أيضًا. فالرمل هو في الغالب ثاني أكسيد السيليكون Silicon dioxide. والسيليكون من أشباه الموصلات. يصنع النقيّ من السيليكون في صورة بلّورات كبيرة تُقطع إلى شرائح رقيقة وتُستخدم في صناعة الإلكترونيات. يُطبع على هذه الشرائح دوائر كهربائيّة، لإنتاج أجهزة كمبيوتر ومكوّنات إلكترونيّة أخرى.

3. القصدير: القصدير النقيّ هو عنصر ليّن فضيّ اللون يسهل ثنيه. والقصدير موصل جيّد للكهرباء، ودرجة انصهاره منخفضة تبلغ 232°C . إن لحام القصدير المُستخدم في تجميع المكوّنات الإلكترونيّة هو إمّا قصدير نقيّ، وإمّا خليط (سبيكة) من القصدير والرصاص أو عناصر أخرى.

4. الرصاص: كان معروفًا عند الشعوب القديمة لسهولة استخراجها من خاماتها. والرصاص ليّن وسهل التشكيل. وقد استخدم الرومان الرصاص لصنع أنابيب المياه وكؤوس الشراب. ويأتي الرمز (Pb) من الكلمة اللاتينية «Plumbum»، وهو يعني «الفضّة السائلة». ولا يزال الرصاص النقيّ مُستخدمًا حتى يومنا هذا لمنع تسرّب المياه إلى المباني وفي الثّقالة التي يستخدمها الصيادون. والرصاص شديد السميّة ويتسبّب في تلف الدماغ لدى الأطفال، وقد يسمّم البالغين أيضًا.

تدرّج قيم درجات الانصهار

الجدول 1-6 درجة انصهار عناصر المجموعة الرابعة (IVA).

العنصر	درجة الانصهار (°C)
الكربون (الجرافيت والماس)	>3,000
السيليكون	1,414
الجرمانيوم	938
القصدير	232
الرصاص	327



الشكل 1-13 سكب الرصاص المنصهر.

يُبيّن الجدول 1-6 درجات انصهار عناصر المجموعة الرابعة (IVA). تتناقص درجات الانصهار بشكل عام مع ازدياد العدد الذريّ عند الاتجاه من أعلى إلى أسفل المجموعة. يُعزى هذا الاتجاه جزئيًا إلى زيادة نصف القطر الذريّ، فعندما تصبح الذرات أكبر، تضعف الروابط الفلزية أو التساهمية بين الذرات. والقصدير والرصاص هما استثناء.

على الرغم من أن نصف قطر ذرات الرصاص أكبر من نصف قطر ذرات القصدير، إلا أن درجة انصهار القصدير أقل من درجة انصهار الرصاص. ويُعزى ذلك إلى تشوّه الهيكل البلّوري للقصدير، ما يتطلب طاقة أقلّ لكسر الروابط الفلزية بين ذرات القصدير، ما يسمح للقصدير بالانصهار عند درجة حرارة أقل من الرصاص.

درجة انصهار السبائك



يوضّح الجدول 1-6 درجات انصهار القصدير والرصاص النقيّ. ويتكوّن معظم اللحام الصناعيّ من خليط (سبيكة) من القصدير 60% والرصاص 40%. كيف تقارن بين درجة انصهار السبائك ودرجة انصهار العناصر النقية؟

يُبيّن الشكل 1-14 طريقة بسيطة لإجراء قياس تقريبيّ لدرجة الانصهار. وتظهر النتائج حقيقة مدهشة، فقد تبلغ درجة انصهار خليط القصدير والرصاص 185°C تقريبًا وهذا أقلّ بكثير من درجة انصهار أيّ من العناصر النقية. فكيف تشرح هذه الظاهرة؟



الشكل 1-14 يستخدم جهاز قياس درجة الحرارة بالأشعة تحت الحمراء لقياس درجة الانصهار.

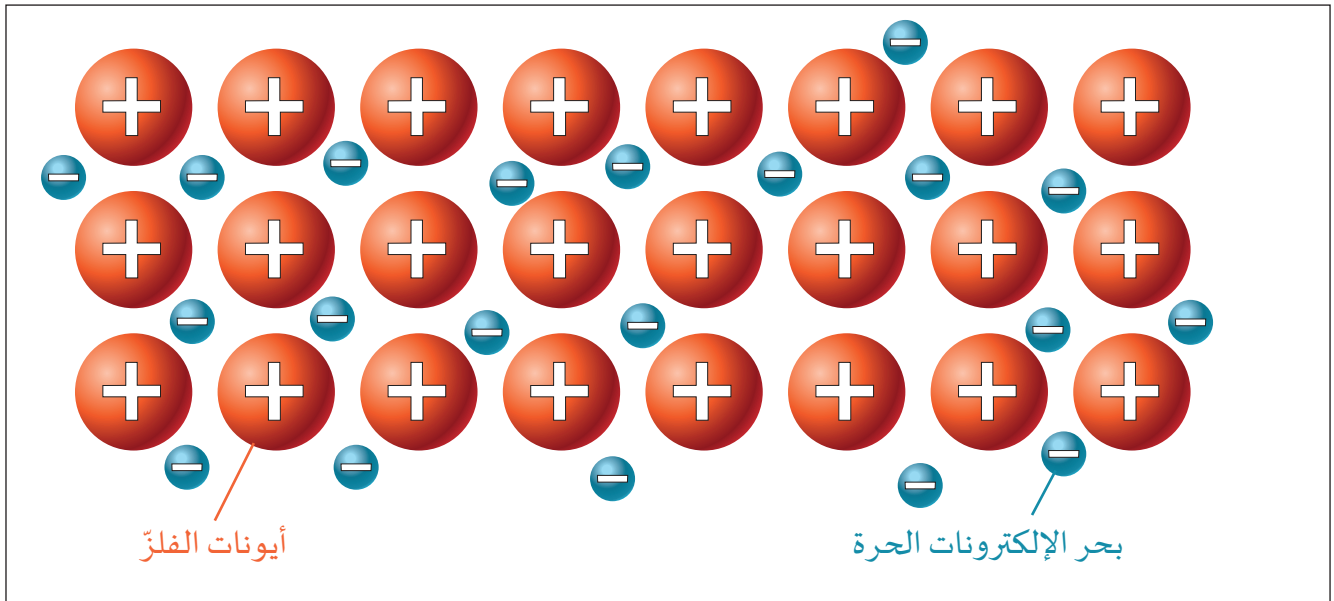
تدرّج التوصيل الكهربائي

الجدول 7-1 التوصيل الكهربائي لعناصر المجموعة الرابعة (IVA).

العنصر	التوصيل الكهربائي	
C (الجرافيت)	موصل جيّد	لا فلزّ
C (الماس)	غير موصل	لا فلزّ
Si	شبه موصل	شبه فلزّ
Ge	شبه موصل	شبه فلزّ
Sn	موصل جيد	فلزّ
Pb	موصل جيد	فلزّ

يُبيّن الجدول 7-1 التوصيل الكهربائي لعناصر المجموعة الرابعة (IVA). باستثناء الشكل التأسليّ للكربون الجرافيت؛ يتبع التوصيل الكهربائي التدرّج من الخصائص اللافلزيّة إلى الفلزيّة عند الاتجاه إلى أسفل المجموعة. ويعزى التوصيل الكهربائي للجرافيت إلى إلكترونات حرّة الحركة حول كلّ ذرّة كربون غير موجودة في روابط الهيكل البلوريّ للماس (شكل تأسليّ آخر للكربون). ومن المتوقع أن يكون عنصرا القصدير والرصاص موصلين جيّدين للكهرباء كونهما فلزين.

لاتنسَ أن الفلزّات تُعدّ موصلة جيّدة للكهرباء نظراً إلى طبيعة الروابط الفلزيّة. تميل الفلزّات إلى أن تكون ذات سالبية كهربائية وطاقات تأيّن منخفضة. لذلك، تكون إلكترونات التكافؤ حول ذرّات الفلزّات حرّة الحركة يمكن إزالتها بسهولة. تنتقل إلكترونات التكافؤ ذات الارتباط الضعيف هذه من ذرّة فلزيّة إلى ذرّة فلزيّة أخرى، بطريقة تترايط بها كلّ ذرّات الفلزّ في الشبكة البلوريّة. لذا، يمنح هذا «البحر» من الإلكترونات المتنقّلة، الشكل 15-1، الفلزّات القدرة على توصيل الكهرباء بصورة جيّدة.



الشكل 15-1 «بحر» من الإلكترونات الحرّة أو المتنقّلة التي تعطي الفلزّات القدرة على توصيل الكهرباء.

تفاعلات الحمض- القاعدة لأكاسيد الكربون والسيليكون

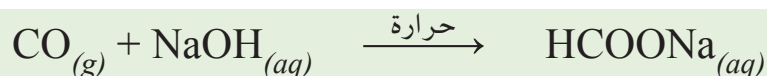
تتدرّج خصائص أكاسيد عناصر المجموعة الرابعة (IVA) عند الاتجاه إلى أسفل المجموعة من الحمضية إلى **الأمفوتيرية (مترددة) Amphoteric**.

الأمفوتيرية صفة تعطى للمادة التي يمكنها ان تتفاعل كحمض أو كقاعدة.

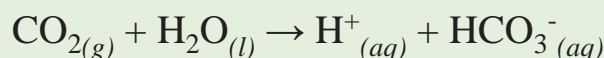


تمتلك معظم هذه العناصر حالات أكسدة (+2) و(+4). ونتيجة لذلك، يمكنها تكوين أول أكسيد (XO) وثاني أكسيد (XO₂). تختلف الأكاسيد وثاني الأكاسيد. لذا، ستتمّ معالجتها بصورة منفصلة.

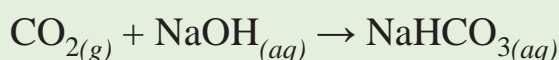
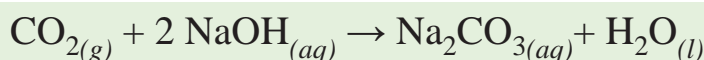
الكربون: أول أكسيد الكربون غير قابل للذوبان بشكل ملحوظ في الماء، ولكنّه يتفاعل مع محلول مركّز من هيدروكسيد الصوديوم لإنتاج محلول ملحيّ من ميثانوات الصوديوم Sodium methanoate. وبذلك، يكون أول أكسيد الكربون في هذا التفاعل حمضاً ضعيفاً.



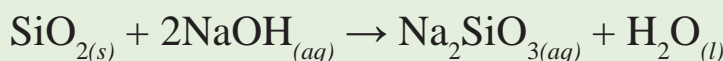
أمّا ثاني أكسيد الكربون فهو قابل للذوبان في الماء، يتفاعل مع الماء لإنتاج المياه الغازية الشائعة وتُسمّى «حمض الكربونيك».



يتفاعل ثاني أكسيد الكربون أيضاً مع الهيدروكسيدات مثل هيدروكسيد الصوديوم لتكوين الكربونات والماء أو الكربونات الهيدروجينية (بيكربونات) اعتماداً على نسب المواد المتفاعلة:



السيليكون: لا يكون السيليكون في العادة أول أكسيد، لكنّ ثاني أكسيده (الكوارتز) يسلك كحمض ضعيف عندما يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم المركّز لتكوين محلول سيليكات الصوديوم Sodium silicate:



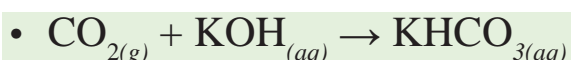
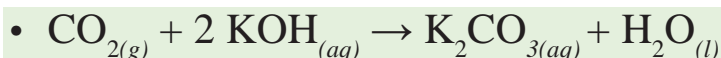
مثال 4



اكتب المعادلات الكيميائية الموزونة التي تصف تفاعل غاز ثاني أكسيد الكربون مع محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH).

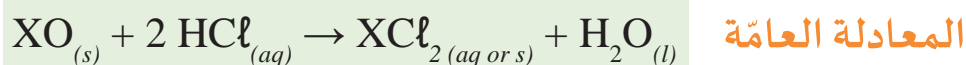
الحلّ

- يتفاعل غاز ثاني أكسيد الكربون مع محلول هيدروكسيد البوتاسيوم لتكوين كربونات البوتاسيوم والماء أو كربونات البوتاسيوم الهيدروجينية (بيكربونات البوتاسيوم). وازن المعادلة بعد كتابة المتفاعلات والنواتج.

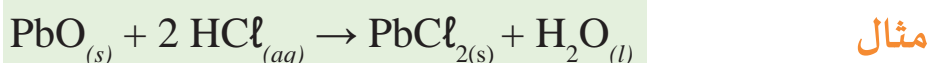


تفاعلات أكاسيد الجرمانيوم والقصدير والرصاص كقواعد

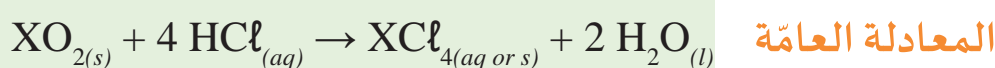
تُعدُّ أكاسيد وثاني أكاسيد الجرمانيوم والقصدير والرصاص أكاسيد أمفوتيرية. تميل هذه الأكاسيد إلى امتلاك طبيعة قاعدية عندما تتفاعل مع الأحماض، مثل حمض الهيدروكلوريك لتكوين الملح والماء. واعتمادًا على الفلز، يمكن أن يكون الملح قابلاً للذوبان أو غير قابل للذوبان في الماء.



يتفاعل أكسيد الرصاص (II) مع حمض الهيدروكلوريك لإنتاج كلوريد الرصاص (II) والماء. وأكسيد الرصاص (II) يُستخدم على نطاق واسع في صناعة الزجاج المحتوي على الرصاص.

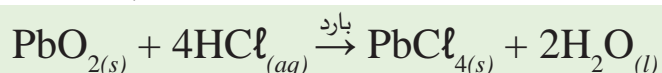


تظهر الطبيعة القاعدية لثاني أكاسيد الجرمانيوم والرصاص والقصدير، عند التفاعل مع حمض الهيدروكلوريك المركّز، حيث تنتج ملحًا عدد تأكسد الفلز فيه (+4):



على سبيل المثال، فإنَّ أكسيد الرصاص (IV) يتفاعل مع حمض الهيدروكلوريك لإنتاج كلوريد الرصاص (IV) والماء. يستخدم كلوريد الرصاص (IV) في صناعة الزجاج الشفاف الحاجب للأشعة تحت الحمراء.

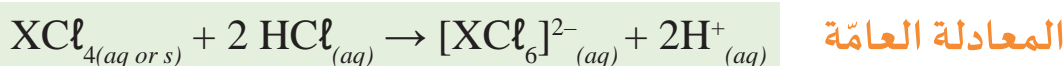
هناك مساران لتفاعل أكسيد الرصاص (IV)، وذلك يرجع إلى برودة الحمض أو سخونته. فإذا كان الحمض عند درجة حرارة الغرفة يتكوّن كلوريد الرصاص (IV) والماء، كما تبين المعادلة الكيميائية الآتية:



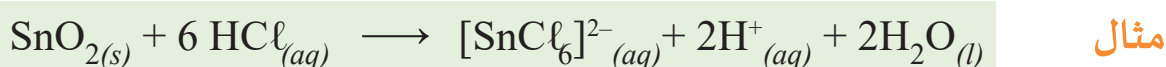
أمّا إذا كان الحمض ساخنًا، فإنَّ كلوريد الرصاص (IV) يتحلّل إلى كلوريد الرصاص (II) وغاز الكلور، بالإضافة إلى وجود الماء، كما تبين المعادلة الكيميائية الآتية:



وإذا ترك كلوريد الفلزّ (IV) الناتج بالاستمرار في التفاعل مع حمض الهيدروكلوريك المركّز، فإنَّ الملح المؤكسد بالكامل سيتفاعل لتكوين أيون مركب معقّد قابل للذوبان في الماء:

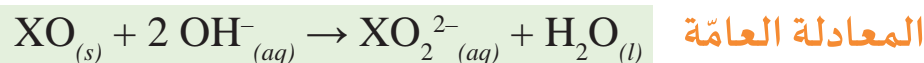


على سبيل المثال، فإنَّ أكسيد القصدير (IV) يتفاعل مع كمية فائضة من حمض الهيدروكلوريك المركّز لإنتاج سداسي كلورو ستانات (IV) الهيدروجين (hydrogen hexachlorostannate IV) $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ والماء، حيث يتفكّك هذا المركّب $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ إلى أيونات H^+ وأيونات $[\text{SnCl}_6]^{2-}$.

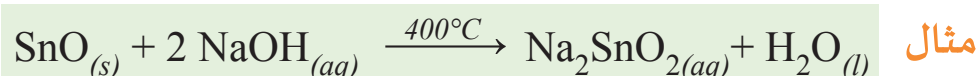


تفاعلات أكاسيد الجرمانيوم والقصدير والرصاص كأحماض

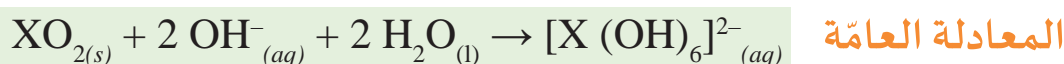
تمتلك أكاسيد الجرمانيوم والقصدير والرصاص طبيعة حمضية عندما تتفاعل مع معظم الهيدروكسيدات، حيث تنتج هذه التفاعلات أيونًا متعدد الذرات مع الفلز في حالة تأكسد (+2). ويكون الماء ناتجًا ثانويًا:



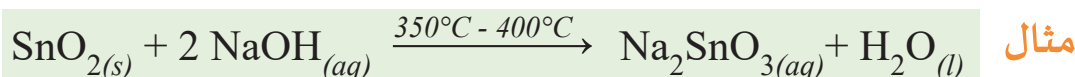
على سبيل المثال، فإن أكسيد القصدير (II) يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم لينتج ستانات (II) الصوديوم والماء. ويتطلب هذا التفاعل طاقة حرارية للحدوث، أي عند درجة حرارة 400°C تقريبًا:



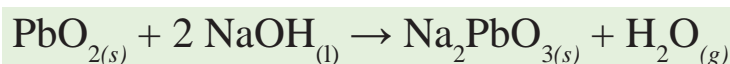
لإظهار الطبيعة الحمضية لثاني أكاسيد هذه الفلزات، يجب أن تتفاعل مع محلول هيدروكسيد الصوديوم الساخن. وينتج هذا التفاعل أيونًا مركبًا معقدًا قابلاً للذوبان في الماء:



على سبيل المثال، فإن أكسيد القصدير (IV) يتفاعل مع محلول هيدروكسيد الصوديوم الساخن لإنتاج ستانات (IV) الصوديوم والماء. يحدث هذا التفاعل عند درجة حرارة 350-400 درجة مئوية:



هناك استثناءات: أكسيد الرصاص (IV) لا يتفاعل بصورة جيدة مع محلول هيدروكسيد الصوديوم، ويحتاج إلى مصهور هيدروكسيد الصوديوم ليحدث تفاعلًا ملموسًا. في حالة عدم وجود الماء، سيحدث تفاعل مختلف، كما تبين المعادلة الآتية:



مثال 5

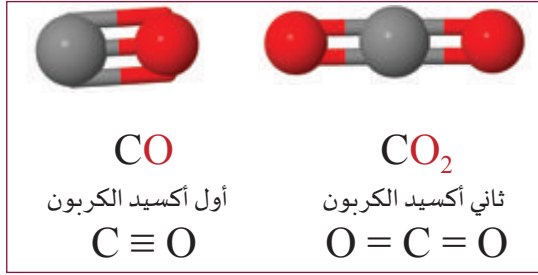


كلوريد القصدير (II) عبارة عن مادة صلبة بلورية بيضاء، صيغتها الجزيئية SnCl_2 ، وهي قابلة للذوبان، ويستخدم في الطلاء الكهربائي لعلب الفولاذ المعروفة بعلب «القصدير». ما هو الأكسيد الذي يتفاعل مع محلول حمض الهيدروكلوريك HCl لإنتاج SnCl_2 ؟

الحل

حالة تأكسد القصدير في SnCl_2 هي (+2). لذلك، يجب أن تكون حالة تأكسد القصدير في أكسيده أيضًا (+2). وعلى ذلك، فإن الصيغة الجزيئية لأكسيد القصدير هي SnO .

الاستقرار الحراري للأكاسيد

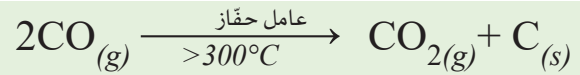


الشكل 16-1 أول وثاني أكسيد الكربون.



الشكل 17-1 ثاني أكسيد السيليكون، (SiO₂)، كبلورات كوارتز.

1. **الكربون:** أول أكسيد (CO) وثاني أكسيد الكربون (CO₂) هي غازات شفافة، عديمة اللون والرائحة. كلاهما مكوّنان من جزيئات تساهمية مستقرة (الشكل 16-1). لاحظ الرابطة الثلاثية في أول أكسيد الكربون والرابطتين الثنائيتين في ثاني أكسيد الكربون. يتفاعل أول أكسيد الكربون عند درجة حرارة تفوق 300 °C بوجود عامل حفّاز، لينتج ثاني أكسيد الكربون والكربون النقي، كما تبين المعادلة الكيميائية الآتية:

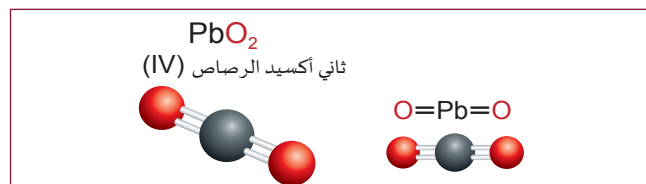


2. **السيليكون:** أكاسيد السيليكون SiO و SiO₂ موادّ صلبة. الكوارتز هو ثاني أكسيد السيليكون (الشكل 17-1). تمتد الروابط التساهمية لأكاسيد السيليكون عبر البلّورات مكوّنة شبكة صلبة. الخاصيّة العامة لمثل هذه الموادّ الصلبة هي أن درجة انصهارها عالية جدًا، حيث ينصهر أول أكسيد وثاني أكسيد السيليكون عند 1703 °C و 1713 °C على التوالي.

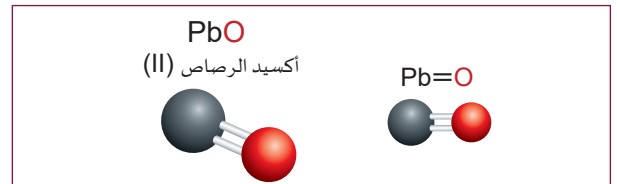
3. **الجرمانيوم:** لا يُعرف الكثير عن أول أكسيد الجرمانيوم، على الرغم من أنه قد يتكوّن من تسخين ثاني أكسيد الجرمانيوم، وهو مادة صلبة. ويمكننا أيضًا أن نستنتج من درجة انصهارها عند 1115 °C أنها تمتلك خصائص أيونيّة.

4. **القصدير:** أكسيد القصدير، والمعروف باسم أكسيد القصدير (II)، مادة صلبة سوداء تبلغ درجة انصهارها 1080 °C. أمّا أكسيد القصدير (IV) فهو عبارة عن مادة صلبة بيضاء تبلغ درجة انصهارها 1630 °C.

5. **الرصاص:** أكسيد الرصاص (II)، الشكل 18-1، مادّة صلبة يتراوح لونها بين الأحمر الفاتح والأصفر الفاتح تبلغ درجة انصهارها 888 °C. أمّا ثاني أكسيد الرصاص (IV)، الشكل 19-1، فهو عبارة عن مادّة صلبة بنية داكنة للغاية تبلغ درجة انصهارها 290 °C فقط. وتشير درجة الانصهار المنخفضة إلى أن أكسيد الرصاص (II) حيث يكون عدد تأكسد الرصاص فيه (+2) أكثر استقرارًا من ثاني أكسيد الرصاص (IV) حيث يكون عدد تأكسد الرصاص فيه (+4). ولذلك، فإن ثاني أكسيد الرصاص (IV) PbO₂ يتحوّل عند تسخينه إلى أكسيد الرصاص (II) PbO.



الشكل 19-1 ثاني أكسيد الرصاص (IV).



الشكل 18-1 أكسيد الرصاص (II).



عناصر المجموعة الرابعة (IVA): الخصائص والاتجاهات

2-1

سؤال الاستقصاء	هل توجد اتجاهات دورية في الخصائص الكيميائية والفيزيائية لعناصر المجموعة الرابعة (IVA)؟
المواد المطلوبة	برنامج الرسوم البيانية، الاتصال بشبكة الإنترنت.

خطوات إجراء النشاط



1. ابحث في درجات انصهار عناصر المجموعة الرابعة (IVA) وضعها في رسم بياني. ثم اشرح اتجاهات التدرج لدرجة انصهار هذه العناصر، من حيث أنواع الروابط الموجودة بين الذرات.
2. ابحث وصنف التوصيل الكهربائي لعناصر المجموعة الرابعة (IVA) في كونها: موصلات جيدة وأشباه موصلات وموصلات ضعيفة. اشرح سبب تصنيف العناصر إلى هذه المجموعات باستخدام أنواع الروابط بين الذرات.
3. ابحث وصنف سلوك أكاسيد المجموعة الرابعة (IVA) من حيث كونها حمضية أو قاعدية. اكتب معادلات كيميائية لوصف السلوك المحدد وشرح هذا السلوك من حيث منح أو استقبال البروتونات.
4. ابحث في درجات انصهار أول أكسيد (XO) عناصر المجموعة الرابعة (IVA) وضعها في رسم بياني. هل يوجد هناك أي اتجاه؟ اشرح درجات الانصهار من حيث الروابط أو قوى الجذب المسؤولة عن تكوين الحالات الصلبة لهذه المركبات.
5. ابحث في درجات انصهار ثاني أكسيد (XO_2) عناصر المجموعة الرابعة (IVA) وارسمها بيانيًا. هل يوجد هناك أي اتجاه؟ اشرح درجات الانصهار من حيث الروابط أو قوى الجذب المسؤولة عن تكوين الحالات الصلبة لهذه المركبات.
6. وثّق المصادر التي حصلت منها على جميع المعلومات، واذكر روابط الويب كاملة إذا تم الحصول على المعلومات عبر الإنترنت.

أسئلة / ملخص

- a. أي من الخصائص التي تمّ البحث عنها، إن وجدت، تُظهر اتجاهات واضحة لعناصر المجموعة الرابعة (IVA)؟
- b. أي من الخصائص التي تمّ البحث عنها، إن وجدت، لا تُظهر اتجاهات واضحة لعناصر المجموعة الرابعة (IVA)؟
- c. ما الخصائص الكيميائية أو الفيزيائية الخمس الأخرى التي يمكن أن نُجري البحث عنها في ما يتعلّق بعناصر المجموعة الرابعة (IVA)؟

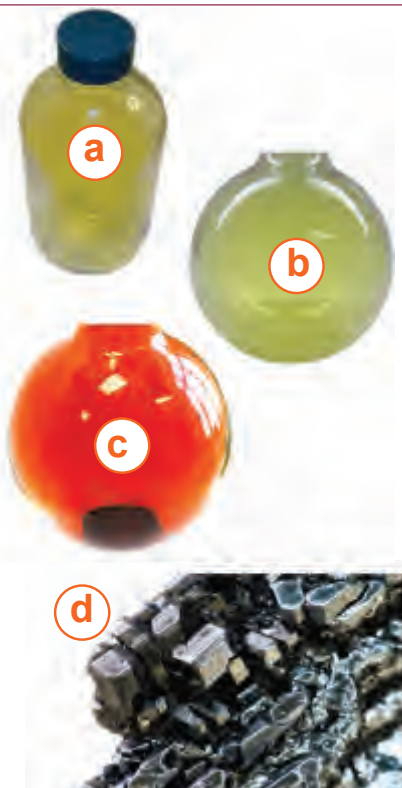
تقويم الدرس 2-1

1. عند الانتقال من أعلى المجموعة الرابعة (IVA) إلى أسفلها، ماذا يحدث عمومًا في ما يتعلق بدرجات انصهار هذه العناصر؟
 - a. تتناقص درجات الانصهار بصورة عامة.
 - b. تزداد درجات الانصهار بصورة عامة.
 - c. تبقى درجات الانصهار ثابتة بصورة عامة.
 - d. لا يوجد اتجاه عام لدرجات الانصهار.
2. أيّة مجموعة من عناصر المجموعة الرابعة (IVA) الآتية موصلة جيّدة للكهرباء؟
 - a. C (الماس)، Si ، Pb
 - b. C (الجرافيت)، Pb، Sn
 - c. C (الجرافيت)، C (الماس)، Pb
 - d. C (الجرافيت)، C (الماس)، Sn
3. ما معنى مصطلح الأمفوتيرية (متردّدة)؟
 - a. أن يكون قاعديًا
 - b. أن يكون حمضيًا
 - c. له طبيعة حمضية وأخرى قاعدية
 - d. ليس له طبيعة حمضية أو قاعدية
4. أيّ من المركّبات الآتية يتكوّن عندما يتفاعل (PbO) مع حمض الهيدروكلوريك (HCl)؟
 - a. $PbCl_2$
 - b. $PbCl_4$
 - c. $Pb(OH)_2$
 - d. $Pb(OH)_4$
5. ما الأيون المركّب المعقّد الذي يتكوّن إذا تُرك (GeO₂) في كمّيّة فائضة من حمض الهيدروكلوريك (HCl) المركز؟
 - a. $[GeCl_4]^{2-}$
 - b. $[GeCl_6]^{2-}$
 - c. $[GeCl_4]^{2+}$
 - d. $[GeCl_6]^{2+}$
6. ما حالات التأكسد الأكثر شيوعًا التي تكوّنّها عناصر المجموعة الرابعة (IVA)؟
7. أيّ من أكاسيد عناصر المجموعة الرابعة (IVA) ليس مادّة صلبة؟
8. اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة، مع رموز الحالة، التي تصف تفاعل أكسيد القصدير (II) (SnO_(s)) مع أيونات الهيدروكسيد (OH⁻).

الدرس 1-3

الكيمياء الوصفية لعناصر المجموعة السابعة (VIIA) (17) Descriptive Chemistry of the Group VIIA (17) Elements

9	F	fluorine
17	Cl	chlorine
35	Br	bromine
53	I	iodine
85	At	astatine
117	Ts	tennessine



الشكل 1-20 (a) غاز الفلور، (b) غاز الكلور، (c) البروم في هيئة سائل وبخار، (d) بلورات اليود.

تُسمّى عناصر المجموعة السابعة (VIIA) مجموعة الهالوجينات **Halogens** (انظر الشكل 1-20)، وإليك عناصر هذه المجموعة مرتّبة بحسب تزايد عددها الذري:

- الفلور (F) Fluorine
- الكلور (Cl) Chlorine
- البروم (Br) Bromine
- اليود (I) Iodine
- الأستاتين (At) Astatine (مادة مشعّة)
- التينيسين (Ts) Tennessine (مادة مشعّة)

عند الانتقال في المجموعة السابعة (VIIA) من الأعلى إلى الأسفل في الجدول الدوري، يزداد نصف القطر الذري للذرات، وتقلّ طاقة تأيئها. تقع الهالوجينات إلى أقصى يمين الجدول الدوري، لذلك، فإنّها جميعًا لافلزّات، وتمتلك جميعها التوزيع الإلكتروني ns^2np^5 لإلكترونات التكافؤ في هيئة ns^2np^5 .

المفردات

Halogens	الهالوجينات
Oxidizing agent	العامل المؤكسد

مخرجات التعلّم

C1201.4 يلخّص التدرّج ويشرحه في الخصائص الآتية أسفل المجموعة السابعة (VIIA):

- الخصائص الفيزيائية.
- نشاط العناصر كعوامل مؤكسدة.
- الاستقرار الحراري للهيدريدات أو هاليدات الهيدروجين.
- تفاعل أيونات الهاليد مع محلول نترات الفضة متبوعة بإضافة محلول الأمونيا.

ما الخصائص المميزة لعناصر المجموعة السابعة (VIIA)؟



هل يمكنك تسمية استخدامين في حياتك اليومية للفلور؟

هل يمكنك تسمية استخدامين في حياتك اليومية للكور أو اليود؟



معجون أسنان بالفلوريد

مبيّض الغسيل

ملح الطعام

الشكل 21-1 منتجات تحتوي على الفلور أو الكلور أو اليود.

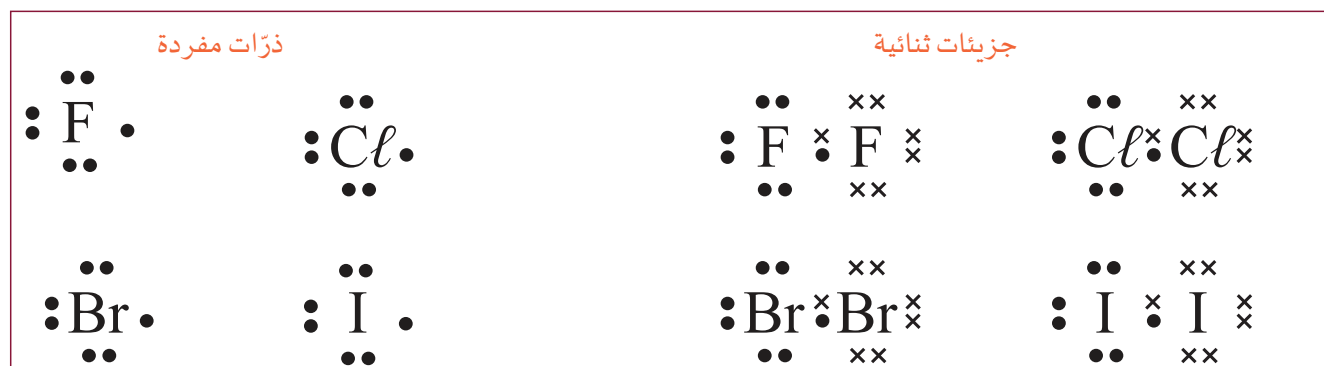
جميع العناصر النقيّة الموجودة في المجموعة السابعة (VIIA)، والتي يُطلق عليها **الهالوجينات Halogens**، تُعدّ موادّ سامة، ونشطة كيميائيًا، وخطرة في الوقت نفسه. أمّا عندما تكون في هيئة مركّبات، فإنّها تكون في غاية الأهمية لحياتنا. ربّما يكون لديك تعامل مباشر مع ثلاثة منها على الأقلّ يوميًا: إنّ مركّب فلوريد الصوديوم (NaF) الموجود في معجون الأسنان يساعد على منع تسوّس الأسنان. أمّا مركّب هيبوكلورايت الصوديوم (NaClO) الموجود في مبيّض الملابس، فإنّه يؤكسد البقع ويجعل الملابس نظيفة وناضجة. ويُعدّ اليود الموجود في الملح من المعادن الرئيسة والضروريّة لجسمك.

الجدول 8-1 حالات عناصر المجموعة السابعة (VIIA)، وخصائص مختارة لها.

النشاط الكيميائي	فلزّ أو لافلز	حالة التأكسد (الشائعة) (المحتملة)	درجة الغليان (°C)	درجة الانصهار (°C)	التوصيف
فائق النشاط، مسبّب للتآكل	لافلزّ قويّ جدًّا	-1	-188	-219	غاز سامّ أصفر اللون، يمتلك السالبية الكهربائيّة الأعلى
نشاط مرتفع جدًّا مسبّب للتآكل	لافلزّ قويّ	-1, +1, +3, +5, +7	-34	-101	غاز أصفر - مخضرّ سامّ
نشاط جيد جدًّا مسبّب للتآكل	لافلزّ	-1, +1, +5,	60	-7	سائل أحمر - بّي كثيف
نشاط جيد	لافلزّ	-1, +1, +5, +7	185	114	صلب أسود - رماديّ له مظهر الفلزّ
*	*	*	*	*	عنصر مشعّ طبيعيّ نادر الوجود
*	*	*	*	*	عنصر مشعّ صناعيّ فترة نصف العمر له قصيرة

الهالوجينات كعناصر نقيّة

توجد الهالوجينات طبيعياً في هيئة جزيئات ثنائية. الفلور (F_2) والكلور (Cl_2) هما غازان عند درجة حرارة الغرفة. أما البروم (Br_2) فهو سائل، واليود (I_2) صلب. يبيّن الشكل 22-1 تمثيل لويس النقطي لهذه الجزيئات الثنائية.



الشكل 22-1 تمثيل لويس النقطي لذرات وجزيئات الهالوجين.

يلاحظ أن البروم واليود كليهما يمتلكان ضغطاً بخارياً مرتفعاً جداً نتيجة وجود هذه المواد كجزيئات غير قطبية ثنائية الذرة ولضعف قوى الترابط بين جزيئاتها.

العبوة التي تحتوي على البروم السائل ستبدو دائماً ممتلئة تقريباً، لأن أبخرة البروم ستملأ الفراغ وتتركز فوق سطح البروم السائل، حيث يتكوّن البخار السام في هيئة غاز بني داكن يملأ العبوة بأكملها.



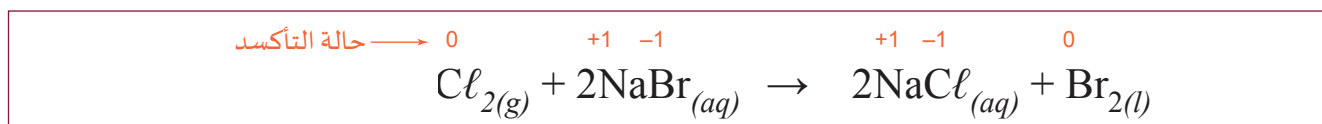
الشكل 23-1 عملية تسامي اليود.

يبيّن الشكل 23-1 تجربة يتم فيها تسخين عيّنة من بلّورات اليود بلطف باستخدام موقد كحوليّ، فيغطى الدورق الذي يحتوي على اليود بصحن زجاجي شفاف يحتوي على ثلج وماء. وعندما ترتفع درجة حرارة البلّورات، سيلاحظ ارتفاع بخار جميل بنفسجي غامق اللون يصدر عن بلّورات اليود؛ إلّا أن هذا البخار سام، ويجب أخذ الحيطة والحذر لئلا يتسرّب أيّ من هذا البخار من وعاء التجربة. لذلك، فإنّ تنفيذ هذه التجربة يتمّ في داخل خزانة الأبخرة.

لدى تسخين دورق بداخله بلّورات يود، يوضع ثلج على الصحن الزجاجي الذي يغطّيه، كما هو مبين في الشكل 23-1 فسر الهدف من ذلك.

تدرّج نشاط العناصر بوصفها عوامل مؤكسدة

العامل المؤكسد Oxidizing agent هو المادة التي تجذب الإلكترونات بعيداً عن مادة أخرى وتأكسدها. العامل المؤكسد يكسب الإلكترونات فيُختزل. ويبين الشكل 24-1 مثالاً على عملية تأكسد بروميد الصوديوم بوساطة الكلور، تتغيّر حالة تأكسد الكلور من (0) إلى (-1)، لأنّ الكلور يجذب نحوّه إلكتروناتاً من أيون البروميد في تفاعل الإحلال الآتي:



الشكل 24-1 التفاعل الذي يؤكسد فيه الكلور أيون البروميد.

تجذب العناصر التي تمتلك سالبية كهربائية عالية الإلكترونات بقوة في الرابطة الكيميائية، لذلك، فهي عوامل مؤكسدة جيّدة. تمتلك عناصر المجموعة السابعة (VIIA) سالبية كهربائية هي الأعلى، لذلك، فهي عوامل مؤكسدة قويّة.

كما هو مبين في الجدول 9-1، تتدرّج قوّة العامل المؤكسد لعناصر المجموعة السابعة (VIIA) بتناسب طرديّ مع السالبية الكهربائية، وتناسب عكسيّ مع نصف القطر الذريّ.

الجدول 9-1 قوّة عناصر المجموعة السابعة (VIIA) بوصفها عاملاً مؤكسداً.

العنصر	العامل المؤكسد	السالبية الكهربائية	نصف القطر الذريّ (pm)
الفلور	الأقوى	4.0	72
الكلور		3.0	99
البروم		2.8	114
اليود	الأضعف	2.5	133

مثال 6

استناداً إلى الجدول الدوريّ فقط، أيّ من عناصر المجموعة السابعة (VIIA) سوف يؤكسد أيون اليوديد، ولا يؤكسد أيون الكلوريد؟

الحلّ

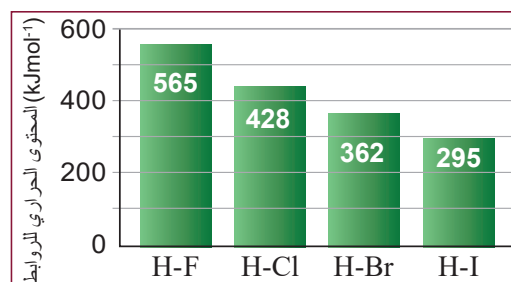
- عناصر المجموعة السابعة (VIIA) التي تقع جميعها فوق عنصر اليود هي عبارة عن عوامل مؤكسدة أقوى من اليود، وهي: الفلور، والكلور، والبروم.
- عناصر المجموعة السابعة (VIIA) التي تقع جميعها تحت الكلور هي عبارة عن عوامل مؤكسدة أضعف من الكلور، وهي: البروم، واليود.
- لذا، فالجواب هو البروم.

الاستقرار الحراري للهاليدات

- الهاليدات مركبات ثنائية تكون أحد العناصر فيها هو أيون هالوجين (هاليد).
- الهاليدات من أهم الأملاح، مثال كلوريد الصوديوم (NaCl) ويوديد البوتاسيوم (KI) وفلوريد المغنيسيوم (MgF₂).
- هاليدات الفلزات تتضمن شحنات أيونات مختلفة مثال كلوريد الحديد (II) (FeCl₂) وكلوريد الحديد (III) (FeCl₃) وكلوريد النحاس (I) CuCl وكلوريد النحاس (II) (CuCl₂).
- الهاليدات العضوية التي تضم مركبات الكلورو فلورو كربون، مثال تلك التي تُستخدم كغاز مبرّد في الثلاجات، الفريون (CCl₂F₂) وهاليدات الألكيل، مثال كلوريد الميثيلين (CH₂Cl₂).
- مركبات هاليدات الهيدروجين هي مركبات تساهمية قطبية. HF، HCl، HBr، HI لديها درجة انصهار منخفضة جدًا، وجميعها مركبات غازية عند درجة حرارة الغرفة. (الجدول 10-1).
- المحتوى الحراري لروابط هذه المركبات يتناقص بالاتجاه خلال المجموعة من أعلى إلى أسفل (الشكل 25-1) وبالتالي تضعف الرابطة (H-X) ويقل الثبات والأستقرار الحراري لمركبات هاليدات الهيدروجين.

الجدول 10-1 درجات انصهار هاليدات الهيدروجين.

المركب	درجة الانصهار (°C)	المركب	درجة الانصهار (°C)
HF	-84	HBr	-87
HCl	-114	HI	-51



الشكل 25-1 المحتوى الحراري للروابط المكوّنة لمركبات هاليدات الهيدروجين

- مركبات هاليدات الهيدروجين قابلة للذوبان بالماء لتشكل محاليل حمضية. هذه المحاليل هي أحماض قوية حيث تزداد قوتها بالاتجاه لأسفل المجموعة نتيجة تفككها في الماء ضعف الرابطة H-X وزيادة طولها لتنتج أيونات الهيدروجين H⁺.
- الطريقة المثلى لتحضير هاليدات الهيدروجين هي عن طريق تفاعل حمض الكبريتيك مع ملح هاليدات الصوديوم على سبيل المثال يحضر كلوريد الهيدروجين من خلال تفاعل حمض الكبريتيك مع كلوريد الصوديوم كما هو مبين بالمعادلة الكيميائية الآتية:



- مركبات هاليدات الفلزات جميعها تكون بلورات أيونية مستقرة لذلك نجد درجة انصهار هذه المركبات عالية نسبيًا.

مثال 7

كيف يكون يوديد الهيدروجين HI أقل ثباتًا واستقرارًا حراريًا من كلوريد الهيدروجين HCl؟

الحل

- الرابطة بين الهيدروجين وأيون اليوديد أكثر طولًا وأضعف من الرابطة بين ذرة الهيدروجين وأيون الكلوريد. لذلك يحتاج يوديد الهيدروجين إلى طاقة أقل لكي يتفكك.

الكشف عن أيون الهاليد باستخدام نترات الفضة ومحللول الأمونيا

يمكن الكشف عن وجود أيونات الفلوريد (F^-) وأيونات الكلوريد (Cl^-) وأيونات البروميد (Br^-) وأيونات اليوديد (I^-) باستخدام محاليل مائية لنترات الفضة ومحللول الأمونيا؛ على سبيل المثال، يتفاعل محللول نترات الفضة مع أيونات الكلوريد لتكوين مركب كلوريد الفضة ($AgCl$) غير القابل للذوبان، والذي يظهر في هيئة راسب أبيض اللون.



الجدول 11-1 الرواسب التي تمت ملاحظتها.

أيون الهاليد	الراسب الذي تمت ملاحظته
الفلوريد (F^-)	لا يوجد
الكلوريد (Cl^-)	أبيض اللون
البروميد (Br^-)	أبيض كريبي
اليوديد (I^-)	أصفر فاتح

يصف **الجدول 12-1** رواسب مركبات كلوريد الفضة وبروميد الفضة ويوديد الفضة، أما في التطبيق العملي، فسيكون من الصعب تمييزها، لذا، يُضاف محللول الأمونيا المخفف إلى هذه الرواسب، فيذوب راسب ($AgCl$) عن طريق تكوين أيون ثنائي أمين الفضة (I) $[Ag(NH_3)_2]^+$ ، أما الراسبان الآخران، وهما (AgI) و ($AgBr$)، فلا يذوبان. أما بإضافة محللول الأمونيا المركز يذوب ($AgBr$) ولا يذوب الراسب (AgI)، ويبين **الجدول 13-1** نتائج هذا الاختبار.

الجدول 12-1 نتائج اختبار محللول الأمونيا.

الراسب	إضافة محللول الأمونيا إلى الراسب المتكوّن
$AgCl$	يذوب لتكوين محللول عديم اللون باستخدام محللول الأمونيا المخفف، يذوب هذا الراسب ليكون محللولاً عديم اللون.
$AgBr$	لم يلاحظ أيّ تغيير باستخدام محللول الأمونيا المخفف. ولكن هذا الراسب يتفاعل مع محللول الأمونيا المركز لتكوين محللول عديم اللون.
AgI	لم يلاحظ أيّ تغيير سواء باستخدام محللول الأمونيا المخفف أو محللول الأمونيا المركز.

مثال 8

أيّ من أيونات الهاليدات يكون موجوداً في المحلول عندما يتكوّن راسب عن طريق إضافة محللول نترات الفضة، ثم يذوب هذا الراسب عند إضافة محللول الأمونيا المخفف إليه؟

الحلّ

- تكون أيونات الكلوريد، والبروميد، واليوديد رواسب عندما تتفاعل مع أيونات الفضة.
- سوف يذوب كلوريد الفضة فقط عند إضافة محللول الأمونيا المخفف إليه.
- إنّ أيونات الكلوريد هي التي كانت موجودة في المحلول الأصلي.



عناصر المجموعة السابعة (VIIA): الخصائص والاتجاهات

3-1

هل يمكن الكشف عن محاليل أيونات الهاليدات؟	سؤال الاستقصاء
محاليل NaCl، NaBr، و NaI تركيز كلٍّ منها 0.5 M، محلول نترات الفضة تركيزه 0.5M ومحلول أمونيا مخفّف، ومحلول أمونيا مركّز، أنابيب اختبار، معدّات عملية الترشيح.	الموادّ المطلوبة

الإجراءات

1. ضع في ثلاثة أنابيب اختبار (5 mL) من محلول نترات الفضة، تركيزه (0.5 M). في كلٍّ منها أضف (5 mL) من محلول كلوريد الصوديوم، تركيزه (0.5 M)، إلى أحد أنابيب الاختبار و (5 mL) من محلول بروميد الصوديوم، تركيزه (0.5 M)، إلى أنبوب آخر، ثمّ (5 mL) من محلول يوديد الصوديوم، تركيز (0.5 M)، إلى آخر أنبوب .
2. اجمع الراسب الناتج عن كلّ أنبوب اختبار باستخدام عمليّة الترشيح، واغسله جيّدًا بالماء المقطّر أو الماء الخالي من الأيونات.
3. نقّذ هذا الجزء من النشاط في خزانة الأبخرة، بطريقة تجعل الرواسب تتفاعل مع محلول الأمونيا بتركيز (0.5 M)، فإذا لم يحدث أيُّ تفاعل مرئي، اجمع الراسب باستخدام عمليّة الترشيح واغسله مرّة أخرى، واجعله يتفاعل مع محلول الأمونيا المركّز.
4. دوّن الملاحظات جميعها.

الأسئلة

- a. اكتب المعادلات الموزونة للتفاعلات الثلاثة التي نقّذتها في الخطوة (1).
- b. فسّر الهدف من اختبار إضافة محلول الأمونيا المخفّف.
- c. فسّر الهدف من اختبار إضافة محلول الأمونيا المركّز.
- d. اكتب المعادلة الموزونة لتفاعل (AgBr) مع الأمونيا، وحدّد بشكل واضح الموادّ الناتجة القابلة للذوبان والمواد الصلبة.

مشروع بحثي



1. ابحث في درجات غليان كلّ من الفلور والكلور والبروم واليود، وارسمها بيانيًا، ثم حدّد طبيعة الحالة (صلبة، سائلة، غازيّة) التي يوجد فيها كلّ هالوجين عند درجة حرارة الغرفة. فسّر التدرّج في قيم درجات الغليان، والتغيّر في الحالات الفيزيائية من حيث القوى النسبيّة لقوى التجاذب البيئيّة الجزيئيّة.
2. ابحث، وحدّد القدرات النسبيّة للهالوجينات عندما تتفاعل كعوامل مؤكسدة، ثم فسّر التدرّج من حيث نصف القطر الذريّ والسالبية الكهربائيّة.
3. ابحث، وارسم بيانيًا طاقات روابط هاليدات الهيدروجين (HF و HCl و HBr و HI)، وفسّر الاستقرار الحراريّ من حيث طاقات الروابط، وشرح أيضًا التدرّج في طاقات الروابط من حيث أطوال الروابط، ثم فسّر التدرّج في أطوال الروابط من حيث نصف القطر الذري.

تقويم الدرس 1-3

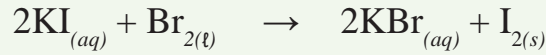
1. أيُّ عنصرين من عناصر المجموعة السابعة (VIIA) يمكنهما تكوين حالة تأكسد تساوي (+7)؟

- a. اليود، والبروم
- b. اليود، والكلور
- c. الفلور، واليود
- d. البروم، والكلور

2. ماذا يحدث لقدرة عناصر المجموعة السابعة (VIIA) على التفاعل كعوامل مؤكسدة بالإتجاه خلال المجموعة من الأعلى إلى الأسفل؟

- a. تزداد
- b. تتناقص
- c. تبقى ثابتة
- d. لا يوجد تدرّج واضح

3. ما العامل المؤكسد في المعادلة الكيميائية الآتية؟



- a. KI
- b. Br₂
- c. KBr
- d. I₂

4. أيُّ من عناصر المجموعة السابعة (VIIA) من صنع الإنسان؟

- a. الأستاتين
- b. الفلور
- c. البروم
- d. التينيسين

5. أي من التوزيعات الآتية يمثل التوزيع الإلكتروني للإلكترونات تكافؤ عناصر المجموعة السابعة (VIIA)؟

- a. ns¹np⁵
- b. ns¹np⁶
- c. ns²np⁵
- d. ns²(n-1)p⁵

6. أي من الآتي صحيح بالنسبة لهاليدات الهيدروجين؟

- a. تكوّن معظم هاليدات الهيدروجين أحماضاً قوية عند إذابتها بالماء
- b. هاليدات الهيدروجين هي سوائل سامة
- c. تكوّن هاليدات الهيدروجين محاليل غير موصلة للتيار الكهربائي
- d. لدى هاليدات الهيدروجين درجات انصهار عالية

7. ابحث، وصف بشكل عام، مستخدماً مصطلحات عامّة، عمل مركّب هيبوكلوريت الصوديوم الموجود في المبيّض على إزالة البقع. يجب أن تتضمّن إجابتك مخطّطاً لجزيء صبغة نموذجي، والتغيّر الذي يحدث.

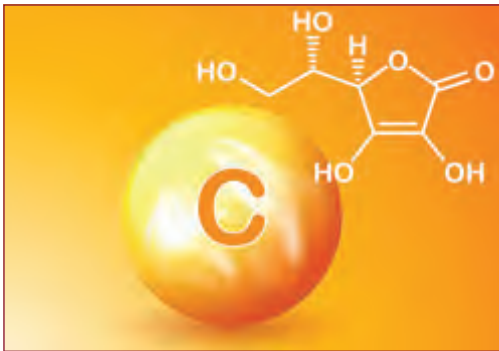


لينوس بولينج 1901-1994 Linus Pauling

إن الإسهامات التي قدّمها لينوس بولينج إلى العلم والبشرية كانت مذهلة، فقد نشر أكثر من 1000 بحث ومقال، وفاز بجائزة نوبل للكيمياء في العام 1954 لعمله على الروابط الكيميائية. لقد أوجد بولينج مقياس السالبية الكهربائية، وطرح أفكارًا كثيرة وأجرى أبحاثًا في عدّة أمراض، مثل فقر الدم المنجلي، ورأى أن لها أساسًا وراثيًا.

الشكل 1-26 لينوس بولينج.

دفعت هذه الفكرة كثيرًا من العلماء الآخرين إلى البحث عن سبب الأمراض في الجينات البشرية، حتى إنه رأى أن الجينات قد تكون مشقّرة على جزيء مزدوج، وكان ذلك قبل 7 سنوات من اكتشاف واتسون وكريك الحمض النووي DNA.



الشكل 1-27 الشكل البنائي لجزيء فيتامين C.

اخترع بولينج مجموعة واسعة من المواد الكيميائية والأجهزة، بما في ذلك المتفجرات ومقياس يقيس مستويات الأكسجين. تمّ استخدام هذا الجهاز في الغوّاصات وفي الحاضنات، وللمرضى تحت التخدير.

في وقت مبكر من ثلاثينيات القرن الماضي، كان بولينج مقتنعًا بأنّ الفيتامينات مهمّة للغاية لصحة الإنسان. مستندًا إلى البحث العلمي والطبي، رأى أن فيتامين C (حمض الأسكوربيك) يمكن أن يؤدي دورًا في علاج السرطان ونزلات البرد. وقد ألّف كتابًا كان الأكثر مبيعًا في العام 1970 وكان بعنوان «فيتامين C ونزلات البرد».



الشكل 1-28 ميدالية جائزة نوبل.

عمل بولينج لعدّة سنوات بعد تفجير أول قنبلة ذرية لتحذير الحكومات من مخاطر وتداعيات المواد المشعّة المستخدمة في التجارب النووية. وقد منح بولينج جائزة نوبل للسلام للعام 1962 عن هذا العمل، ليصبح أول شخص يحصل على جائزتي نوبل غير مشتركيتين.

الوحدة 1

مراجعة الوحدة

الدرس 1-1 توقع الخصائص الفيزيائية والكيميائية للعناصر

- يتم ترتيب العناصر في الجدول الدوري الحديث اعتماداً على العدد الذري ووفق خصائصها الفيزيائية والكيميائية.
- يمكن توقع خصائص العناصر على أساس موقعها في الجدول الدوري ضمن مجموعات ودورات.
- تزداد **طاقة التأين الأولى First ionization energy** بشكل عام عبر الدورة عند الاتجاه من اليسار إلى يمين الجدول الدوري، وتتناقص بالاتجاه من أعلى المجموعة إلى أسفلها.
- **الميل الإلكتروني Electron affinity** للعناصر يصبح بشكل عام ذا قيمة أكثر سالبة عبر الدورة، ولكن لا يوجد اتجاه ثابت للميل الإلكتروني بالاتجاه إلى أسفل المجموعة.
- تزداد **السالبية الكهربائية Electronegativity** بشكل عام عبر الدورة عند الاتجاه من اليسار إلى يمين الجدول الدوري، وتتناقص بالاتجاه من أعلى المجموعة إلى أسفلها.

الدرس 2-1 الكيمياء الوصفية لعناصر المجموعة الرابعة VIA (14)

- تتناقص درجات الانصهار لعناصر المجموعة الرابعة (IVA) بشكل عام بالاتجاه من أعلى المجموعة إلى أسفلها.
- يزداد التوصيل الكهربائي لعناصر المجموعة الرابعة (IVA) بشكل عام بالاتجاه من أعلى المجموعة إلى أسفلها.
- تتدرج خصائص أكاسيد عناصر المجموعة الرابعة (IVA) من الحمضية إلى **الأمفوتيرية Amphoteric** بالاتجاه من أعلى المجموعة إلى أسفلها.
- تتفاعل أكاسيد وثاني أكاسيد عناصر المجموعة الرابعة (IVA) على نحو مختلف ومتغير.
- تصبح الأكاسيد بشكل عام أقل ثباتاً بالاتجاه إلى أسفل المجموعة الرابعة (IVA)، كما يتضح من تناقص درجة الانصهار.

الدرس 3-1 الكيمياء الوصفية لعناصر المجموعة السابعة VIIA (17)

- بالاتجاه إلى أسفل المجموعة السابعة (VIIA)، تتغير العناصر من كونها غازات إلى مواد صلبة.
- يمكن أن تظهر هذه العناصر حالة تأكسد سالبة (-1) فقط، ولكن معظمها (باستثناء الفلور) يمكن أن تظهر حالات تأكسد موجبة متعددة.
- بالاتجاه إلى أسفل المجموعة السابعة (VIIA)، تتناقص قدرة هذه العناصر لتعمل **كعوامل مؤكسدة Oxidizing agent** مع انخفاض السالبية الكهربائية وازدياد نصف القطر الذري.
- الهاليدات هي مركبات مكونة من الهالوجينات. هاليدات الهيدروجين مثال HCl و HBr هي غازات عند درجة حرارة الغرفة وتكوّن محاليل حمضية معظمها قوية عند إذابتها بالماء.
- يمكن الكشف عن أيونات المجموعة السابعة (VIIA) بالتفاعل مع أيونات الفضة، ثم بتفاعل الرواسب مع محلول الأمونيا.

اختيار من متعدد

1. نصف القطر الذري لعناصر الفلور والبروم واليود هو بالتتالي: 147pm و 185pm و 198pm
استخدم هذه المعلومات وحدّد ممّا يأتي قيمة نصف القطر الذري لعنصر الكلور :
 - a. 53pm
 - b. 175pm
 - c. 190pm
 - d. 200pm
2. أيّ مما يأتي هو وحدة القياس الصحيحة لطاقة التأين؟
 - a. mole
 - b. g/mol
 - c. kJ/mol
 - d. لا توجد وحدات
3. أيّ من المعادلات الآتية تصف بشكل صحيح طاقة التأين الثالثة للصوديوم؟
 - a. $\text{Na}_{(s)}^{3+} \rightarrow \text{Na}_{(s)}^{4+} + e^{-}$
 - b. $\text{Na}_{(g)}^{2+} \rightarrow \text{Na}_{(g)}^{3+} + e^{-}$
 - c. $\text{Na}_{(s)}^{3+} + e^{-} \rightarrow \text{Na}_{(s)}^{4+}$
 - d. $\text{Na}_{(g)}^{2+} + e^{-} \rightarrow \text{Na}_{(g)}^{3+}$
4. أيّ مما يأتي هو وحدة القياس الصحيحة للميل الإلكتروني؟
 - a. moles
 - b. g/mol
 - c. KJ/mol
 - d. لا توجد وحدات
5. أيّة معادلة تصف بشكل صحيح الميل الإلكتروني للكبريت؟
 - a. $\text{S}_{(s)} \rightarrow \text{S}_{(s)}^{+} + e^{-}$
 - b. $\text{S}_{(g)} \rightarrow \text{S}_{(g)}^{+} + e^{-}$
 - c. $\text{S}_{(s)} + e^{-} \rightarrow \text{S}_{(s)}^{-}$
 - d. $\text{S}_{(g)} + e^{-} \rightarrow \text{S}_{(g)}^{-}$
6. ما التدرّج الذي يحدث للسالبية الكهربائية بالاتجاه إلى أسفل المجموعة، وعبر الدورة على التوالي؟
 - a. تزداد، تزداد
 - b. تزداد، تتناقص
 - c. تتناقص، تزداد
 - d. تتناقص، تتناقص

7. أيُّ من أزواج عناصر المجموعة الرابعة (IVA) الآتية يصف بشكل صحيح التوصيل الكهربائي الخاصة بها؟

- a. الجرافيت (موصل ضعيف) والقصدير (موصل جيّد)
- b. السليكون (موصل ضعيف) والرصاص (موصل جيّد)
- c. الجرمانيوم (شبه موصل) والقصدير (موصل جيّد)
- d. الجرافيت (موصل ضعيف) والماس (موصل ضعيف)

8. أيُّ أكسيد من أكاسيد المجموعة الرابعة (IVA) ليس أمفوتيرياً؟

- a. القصدير
- b. الرصاص
- c. الكربون
- d. الجرمانيوم

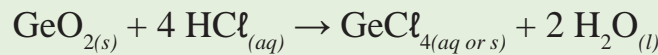
9. أيُّ صيغتين كيميائيتين ممّا يأتي هما لأكاسيد الرصاص الشائعة؟

- a. PbO و PbO_2
- b. PbO و PbO_4
- c. PbO_2 و PbO_4
- d. Pb_2O_3 و PbO_4

10. ما الطبيعة المميّزة التي تُظهرها أكاسيد الكربون عندما تتفاعل مع الماء أو هيدروكسيد الصوديوم؟

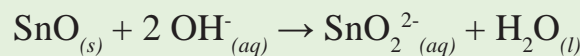
- a. قاعدية
- b. حمضية
- c. متعادلة
- d. أمفوتيرية

11. ما الطبيعة المميّزة التي يُظهرها أكسيد العنصر من المجموعة الرابعة (IVA) في المعادلة الآتية؟



- a. قاعدية
- b. حمضية
- c. متعادلة
- d. أمفوتيرية

12. ما الطبيعة المميّزة التي يُظهرها أكسيد العنصر من المجموعة الرابعة (IVA) في المعادلة الآتية؟



- a. قاعدية
- b. حمضية
- c. متعادلة
- d. أمفوتيرية

13. أيُّ عنصر من عناصر المجموعة السابعة (VIIA) يمكنه تكوين حالة تأكسد (-1) فقط؟

- a. I
- b. F
- c. Cl
- d. Br

14. أيُّ من عناصر المجموعة السابعة (VIIA) الآتية هو أفضل عامل مؤكسد؟

- a. I_2
- b. F_2
- c. Cl_2
- d. Br_2

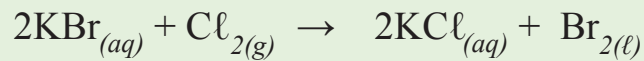
15. أيُّ من أيونات عناصر المجموعة السابعة (VIIA) لا يشكّل راسبًا مع أيونات الفضة؟

- a. اليوديد
- b. الفلوريد
- c. الكلوريد
- d. البروميد

16. أيُّ من هاليدات الفضة (AgX) سيذوب في محلول الأمونيا المخفف؟

- a. AgI
b. AgF
c. AgCl
d. AgBr

17. ما العامل المؤكسد في التفاعل الآتي؟




- a. KCl
b. Cl₂
c. KBr
d. Br₂

18. أي مما يأتي يرتّب العناصر (من اليسار الى اليمين) وفق زيادة درجة الغليان؟

- a. F₂, Cl₂, Br₂, I₂
b. I₂, Br₂, Cl₂, F₂
c. Br₂, Cl₂, F₂, I₂
d. F₂, I₂, Br₂, Cl₂

أسئلة الإجابات القصيرة


الدرس 1-1 توقع الخصائص الفيزيائية والكيميائية للعناصر

19. اكتب معادلة كيميائية موزونة تصف طاقة التأين الأولى لليثيوم، بما في ذلك تدوين الحالة. 


20. أيُّ عنصر من عناصر الدورة الثانية يمتلك أعلى طاقة تأين أولى؟

21. هل تزداد طاقة التأين أو تنخفض عبر الدورة؟ اشرح ذلك من حيث نصف القطر الذري وعدد الإلكترونات الحالبة.

22. اكتب معادلة كيميائية موزونة تصف الميل الإلكتروني لعنصر اليود، واكتب الحالة الفيزيائية.

23. ما الذي يشير إليه الميل الإلكتروني ذو القيمة الموجبة؟ اشرح ذلك من حيث الطاقة والاستقرار الحراري. 

24. ما العلاقة العامة بين السالبية الكهربائية ونصف القطر الذري بالاتجاه إلى أسفل المجموعة في الجدول الدوري؟

25. أيُّ عنصر من كل زوج من العناصر الآتية، له أعلى قيمة للميل الإلكتروني الأكثر قيمة سالبة؟ 

- a. Be أم Li
b. Ne أم B
c. F أم O
d. O أم N

26. * يحتوي العنصر (Y) على قيم IE الآتية بوحدة kJ/mol :

$$IE_1 = 1012, IE_2 = 1903, IE_3 = 2912, IE_4 = 4956, IE_5 = 6273, IE_6 = 22233$$

اكتب التركيب الإلكتروني لأعلى مستوى طاقة مشغول في هذا العنصر.

الدرس 2-1 الكيمياء الوصفية لعناصر المجموعة الرابعة VIA (14)

27. لماذا يستطيع الجرافيت توصيل الكهرباء، ولا يستطيع الماس ذلك، على الرغم من أن كليهما صور متصلة لعنصر الكربون؟

28. أي من عناصر المجموعة الرابعة (IVA) هو من أشباه الموصلات؟

29. لماذا تكون درجة انصهار القصدير أقل من درجة انصهار الرصاص، على الرغم من أن نصف القطر الذري للقصدير أصغر من نصف القطر الذري للرصاص؟

30. اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة التي تصف تفاعل غاز ثاني أكسيد الكربون مع محلول هيدروكسيد الصوديوم لتكوين كربونات الصوديوم بما في ذلك تدوين الحالة.

31. لماذا تكون معظم عناصر المجموعة الرابعة (IVA) أكاسيد وثنائي أكسيد مثل XO و XO₂؟ اشرح ذلك من حيث حالات التأكسد.

32. أي من عناصر المجموعة الرابعة (IVA) يكون أكاسيد أمفوتيرية؟

33. ما نواتج التفاعل بين SnO_(s) و HCl_(aq)؟

34. ما الأيون الذي يُنتج عند تفاعل PbO_(s) مع OH⁻_(aq)؟

35. ما نوع المادة الصلبة التي يكونها ثاني أكسيد السيليكون والتي تجعل درجة انصهاره عالية للغاية؟


الدرس 3-1 الكيمياء الوصفية لعناصر المجموعة السابعة VIIA (17)


36. في أيّة حالة (صلبة، سائلة، غازية) توجد العناصر الأربعة الأولى من المجموعة السابعة (VIIA) في الطبيعة؟

37. ما عدد حالات التأكسد السالبة التي يمكن أن تكونها عناصر المجموعة السابعة (VIIA)؟ وما هي هذه الحالات؟

38. أيهما العامل المؤكسد الأقوى، الكلور أم اليود؟


39. أي من الهالوجينات الأربعة الأولى الأكثر استقرارًا في الحالة الصلبة؟

40. أيُّ من أيونات عناصر المجموعة السابعة (VIIA) يوجد في المحلول الذي يكون راسبًا مع أيونات الفضة لا يتفاعل مع محلول الأمونيا المركز؟ 

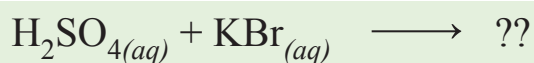
41. اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة التي تصف تفاعل $\text{AgBr}_{(s)}$ مع $\text{NH}_{3(aq)}$ المركز، واكتب الحالة الفيزيائية. 

42. ما العلاقة بين قوّة العامل المؤكسد والسالبية الكهربائية لعناصر المجموعة السابعة (VIIA)؟

43. ما العلاقة بين قوّة العامل المؤكسد ونصف القطر الذري لعناصر المجموعة السابعة (VIIA)؟

44. أيُّ أيون من أيونات عناصر المجموعة السابعة (VIIA) يوجد في المحلول الذي يتفاعل مع أيونات الفضة ويكون راسبًا يتفاعل مع محلول الأمونيا المركز؟ 

45. أكمل ووازن المعادلة الكيميائية الآتية : 





الوحدة 2

خصائص العناصر الانتقالية ومركباتها

Properties of the Transition Elements and their Compounds

في هذه الوحدة

C1202

الدرس 2-1: التوزيع الإلكتروني وخصائص عناصر السلسلة الانتقالية الأولى

الدرس 2-2: تكوين الأيونات المتعددة

الدرس 2-3: استخدامات الفلزات الانتقالية وأيوناتها

مقدّمة الوحدة

العناصر الانتقاليّة الرئيسية هي العناصر التي تقع ضمن الفئة "d" في الجدول الدوريّ الحديث. جميع هذه العناصر عبارة عن فلزّات تتميّز بوجود إلكترونات تكافؤ في المستويين الفرعيين (s) و (d) بحيث يكون المستوى الفرعي (d) ممتلئ جزئيّاً. بعض المراجع لا تعتبر فلزّات المجموعة 12 (Zn، Cd، Hg، Cn) فلزّات انتقاليّة حقيقية، لأنّ إلكترونات التكافؤ تملأ كليّاً أفلاك d و ns ($n \geq 4$) في مستوى الطاقة الأخير.

يوضّح الدرس 1 كيفيّة كتابة التوزيع الإلكتروني لذرّات عناصر السلسلة الانتقاليّة الأولى.

الدرس 2 يستقصي المقدرة الفريدة من نوعها لمعظم العناصر الانتقاليّة على تكوين أكثر من أيون موجب واحد، وكيفيّة كتابة التوزيع الإلكتروني لهذه الأيونات.

الدرس 3 يناقش الاستخدامات المتعدّدة لعناصر انتقاليّة مختارة والدور الذي تؤديه تلك العناصر الانتقاليّة في تكوين أيونات المُركّبات المعقّدة عند ارتباطها بالليجندات (المترابكات).

الأنشطة والتّجارب

1-2 العناصر الانتقاليّة: التوزيع الإلكتروني والخصائص.

2-2 تفاعلات الحديد والفناديوم.

3-2 مُركّبات النحاس (II) المعقّدة

الدرس 1-2

التوزيع الإلكتروني وخصائص عناصر السلسلة الانتقالية الأولى Electron Configurations and Properties of the First Row Transition Elements

العناصر الانتقالية الرئيسية هي مجموعة من عناصر الجدول الدوري، والتي تكوّن الجسر الذي يربط بين عناصر المجموعات الرئيسة فيه: حيث تربط هذه العناصر بين عناصر المجموعتين IIA – IA (2-1) وعناصر المجموعات (18-13) IIIA – VIII A. وقد أعطيت أرقام لمجموعات العناصر الانتقالية الخمس الأولى من IIB إلى VIIB ورقم VIII B للمجموعات الثلاث التالية ثم المجموعتين IB و IIB. أما الجدول الدوري الحديث، فيستخدم قواعد الأيوباك (IUPAC) لترقيم مجموعات العناصر باستخدام الأعداد من 1 إلى 18، كما يبيّن الشكل 1-2.

ترقيم المجموعات بحسب IUPAC																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	← VIII B →				IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VI A	VIIA	VIIIA
1 H							ترقيم المجموعات بحسب النظام القديم											2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	

الشكل 1-2 جدول دوريّ يبيّن الترقيم الحديث والقديم لمجموعاته.

العناصر الانتقالية هي العناصر التي ينتهي توزيعها الإلكتروني بالمستوى الفرعي (d) أو المستوى الفرعي (f) ممتلئة جزئيًا في الحالة الذرية أو الأيونية. عناصر المجموعة (12) IIB لديها توزيع إلكتروني ينتهي بأفلاك المستويين الفرعيين ns و (n-1)d ($n \geq 4$) الممتلئة كليًا بالإلكترونات، ولكنها لا تُعدّ عناصر انتقالية في أكثر الأحيان.

المفردات

Hund's rule

قاعدة هوند

Ligand

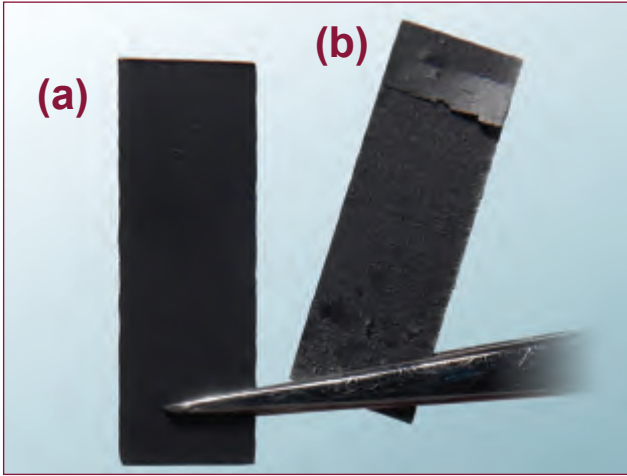
الليجند (المترابك)

مخرجات التعلّم

C1202.1 يربط بين خصائص عناصر السلسلة الانتقالية الأولى والتوزيع الإلكتروني لذرات عناصرها.

C1202.2 يدرك أن العناصر الانتقالية تكوّن عادة أكثر من أيون ثابت واحد، وأن خصائصها الفيزيائية والكيميائية كفلزات تكون متشابهة بشكل عام.

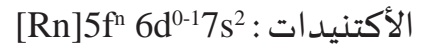
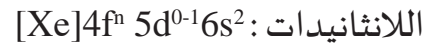
سلسلة عناصر اللانثانيدات والأكتينيدات



الشكل 2-2 (a) عنصر الثوريوم المنقى. (b) عنصر اليورانيوم المنقى.

تقع سلسلة عناصر اللانثانيدات والأكتينيدات في أسفل الجدول الدوري بعيداً عن باقي العناصر الأخرى. تتضمن سلسلة اللانثانيدات والأكتينيدات بعض العناصر الأقل شيوعاً، وجميعها عبارة عن فلزات. تُعرف هذه العناصر بأنها عناصر الفئة "f"، وتسمى "العناصر الانتقالية الداخلية". يمتلئ مستوى الطاقة الفرعي (f) لهذه العناصر بشكل جزئي، ويقع تحت مستويي طاقة رئيسيين لفلك (s) الخارجي. وبالتحرك عبر هاتين السلسلتين من العناصر في الجدول الدوري، فإن عدد

الإلكترونات الموجودة في فلك (s) الخارجي (6s، أو 7s) سيبقى اثنين. التوزيع الإلكتروني العام لهاتين السلسلتين مع اعتبار $1 \leq n \leq 14$ هو :



جميع عناصر اللانثانيدات والأكتينيدات لديها إلكترونان اثنان في الفلك الخارجي (s). لذلك، فإنها تمتلك خصائص فيزيائية وكيميائية متشابهة تماماً. هذه العناصر هي في الحقيقة متشابهة إلى حد كبير. لذلك، فقد واجه العلماء صعوبة في ابتكار طرق للتعرف إلى بعضها بناء على الاختلافات في كتلتها الذرية (انظر الشكل 2-2).

أما مجموعات فئات العناصر "s" و "p" و "d" الموجودة في الجدول الدوري، فإن عدد المجموعات الموجودة في كل فئة على الترتيب (2 و 6 و 10) يتوافق مع الحد الأقصى لعدد الإلكترونات الموجودة في مستويات الطاقة الفرعية (s) و (p) و (d). الغريب أننا نلاحظ في كثير من الجداول الدورية أن عناصر الفئة "f" تحتوي على (15) مجموعة رأسية (عمودية)، أما مستوى الطاقة الفرعي (f) فيحتوي على (14) إلكترونًا كحد أقصى، لأن العنصرين التي تمت تسمية هاتين المجموعتين بناء عليهما (اللانثانيوم La والأكتينيوم Ac) توجد ضمن عناصرهما لذا، تفحص التوزيع الإلكتروني لعنصري اللانثانيوم والأكتينيوم ثم أجب بنفسك عن الأسئلة أدناه استناداً إلى التوزيع الإلكتروني لكل منهما، وإلى ما ناقشناه سابقاً، بغض النظر عن الأساس المنطقي لتصنيف الفلز بأنه فلز انتقالي أو أحد الفلزات الانتقالية الداخلية.



- أصبح تصنيف عنصري اللانثانيوم والأكتينيوم بأتهما من عناصر الفئة "d"، أم إنهما من عناصر الفئة "f"؟ وضح إجابتك.
- ما عنوان المجموعة الذي تقترحه لسلسلة اللانثانيدات والأكتينيدات؟ وضح إجابتك.

التوزيع الإلكتروني لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى

تبدأ العناصر الانتقالية بالعنصر ذي العدد الذري 21، وهو السكنديوم (Sc)، انظر الشكل 3-2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf
73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th
91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs
109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og								

الشكل 3-2 العناصر الانتقالية الرئيسية الموجودة في الجدول الدوري.

يمثل التوزيع الإلكتروني للعنصر الذي يقع قبل عنصر السكنديوم (Sc)، وهو عنصر الكالسيوم (Ca)، بطرق متعددة، كما هو مبين في الجدول 1-2.

الجدول 1-2 طرق مختلفة لتمثيل التوزيع الإلكتروني لعنصر الكالسيوم.

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	التوزيع بحسب الأفلاك (حسب مبدأ أوفباو)
$[Ar] 4s^2$	التوزيع بحسب الأفلاك باستخدام ترميز الغاز النبيل
$[Ar] \begin{array}{ c } \hline 4s \\ \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$	التوزيع المربع-السهم (حسب قاعدة هوند) باستخدام ترميز الغاز النبيل

يُعدُّ السكنديوم أول عنصر يشغل الفئة "d" من الجدول الدوري. والإلكترون الزائد الذي يمتلكه عنصر السكنديوم مقارنة بعنصر الكالسيوم سوف يأخذ توزيع حالة المستوى الاعتيادي الموجودة في المستوى الفرعي (d)، والتوزيع هو $(3d^1)$. تذكر أن لا وجود لمستويات فرعية من نوع (1d) أو $(2d)$. وتذكر أيضًا أن المستوى الفرعي (s) يتكوّن من فلك واحد، أمّا المستوى الفرعي (p) فيتكوّن من ثلاثة أفلاك، ويتكوّن المستوى الفرعي (d) من خمسة أفلاك. ويبين الجدول 2-2 طرق متعددة لتمثيل التوزيع الإلكتروني لعنصر السكنديوم.

الجدول 2-2 طرق مختلفة لتمثيل التوزيع الإلكتروني لعنصر السكنديوم.

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$	التوزيع بحسب الأفلاك (حسب مبدأ أوفباو)
$[Ar] 4s^2 3d^1$	التوزيع بحسب الأفلاك باستخدام ترميز الغاز النبيل
$[Ar] \begin{array}{ c c c c c } \hline 4s & 3d & & & \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & & & \\ \hline \end{array}$	التوزيع المربع-السهم (حسب قاعدة هوند) باستخدام ترميز الغاز النبيل

تطبيق قاعدة هوند

تنص **قاعدة هوند (Hund's rule)** على أن:

- التزاوج بين إلكترونين في فلك من أفلاك مستوى فرعي لا يحدث إلا بعد أن تُشغل أفلاكه فرادى أولاً.
 - كل إلكترون موجود في فلك مشغول بشكل منفرد يمتلك الغزل نفسه (نفس اتجاه الدوران).
- باستخدام قاعدة هوند، يمكننا توقّع ملء المستويات الفرعية (4s) و (3d) لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى بحسب الجدول 3-2.

الجدول 3-2 التوزيع الإلكتروني المتوقع لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى.

العنصر	التوزيع الإلكتروني المتوقع		
	الغاز النبيل الرئيس	4s	3d
$_{21}\text{Sc}$	[Ar]	1↓	1
$_{22}\text{Ti}$	[Ar]	1↓	1 1
$_{23}\text{V}$	[Ar]	1↓	1 1 1
$_{24}\text{Cr}$	[Ar]	1↓	1 1 1 1
$_{25}\text{Mn}$	[Ar]	1↓	1 1 1 1 1
$_{26}\text{Fe}$	[Ar]	1↓	1↓ 1 1 1 1
$_{27}\text{Co}$	[Ar]	1↓	1↓ 1↓ 1 1 1
$_{28}\text{Ni}$	[Ar]	1↓	1↓ 1↓ 1↓ 1 1
$_{29}\text{Cu}$	[Ar]	1↓	1↓ 1↓ 1↓ 1↓ 1
$_{30}\text{Zn}$	[Ar]	1↓	1↓ 1↓ 1↓ 1↓ 1↓

تمتلك ثمانية من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى العشر توزيع إلكتروني مطابق لتوقعات قاعدة هوند، أمّا العنصران الآخران فلا يتبعان هذه القاعدة، وهما الكروم والنحاس (انظر الجدول 4-2).

الجدول 4-2 التوزيع الإلكتروني الفعلي لعنصري الكروم، والنحاس.

العنصر	التوزيع الإلكتروني الفعلي		
	الغاز النبيل الرئيس	(4s)	(3d)
$_{24}\text{Cr}$	[Ar]	1	1 1 1 1 1
$_{29}\text{Cu}$	[Ar]	1	1↓ 1↓ 1↓ 1↓ 1↓

سوف نبين السبب لعدم اتباع عنصري النحاس والكروم قاعدة هوند، بعد أن نلقي نظرة عن قرب على الفلزّات التي تتبع قاعدة هوند: هنالك علاقة وطيدة بين موقع العنصر في الجدول الدوريّ وتوزيعه الإلكتروني. وكما شاهدنا من قبل مع العناصر الأخرى، فإنّ العناصر الانتقالية تتبع النمط الموجود في الجدول الدوريّ.

مثال 1

ما التوزيع الإلكتروني لذرة عنصر الحديد، اكتبه باستخدام ترميز المستوى الفرعي للغاز النبيل الرئيس.

الحلّ

- حدّد أوّل غاز نبيل يمتلك عددًا ذريًّا أدنى من العدد الذريّ لذرة الحديد، وضع رمزه بين قوسين مستطيلين.

The image shows a periodic table with the noble gas [Ar] (Argon) in the center. The elements from Argon (atomic number 18) onwards are highlighted in red, including Fe (26), Co (27), Ni (28), Cu (29), Zn (30), Ga (31), Ge (32), As (33), Se (34), Br (35), Kr (36), and the entire 4d and 5s blocks (elements 37-54). The elements before Argon (H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne) are in black.

- حدّد المستوى الفرعيّ الذي يجب ملؤه بالإلكترونات، والذي يقع قبل موقع ذرّة الحديد في الجدول الدوريّ.

الفئة-s

1

← 1s

2

← 2s

← 3s

← 4s

← 5s

← 6s

← 7s

← 3d

← 4d

← 5d

← 6d

3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

[Ar]4s²

الفئة-d

Fe

- لأنَّ الفلك (4s) لذرة الحديد ممتلئ بالفعل بالكروين اثنين، فإننا نستخدم الترميز (4s²) بعد رمز الغاز النبيل الرئيس.

- حدّد المستوى الفرعيّ الذي يتمّ ملؤه بالإلكترونات عند موقع ذرّة الحديد في الجدول الدوريّ.

الفئة-s

1

←1s

2

←2s

←3s

←4s

←5s

←6s

←7s

[Ar]4s²

الفئة-d

3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

3d Fe

4d

5d

6d

- ابدأ العدّ من بداية عناصر الفئة "d" إلى أن تصل إلى ذرّة الحديد، لتتوقع عدد الإلكترونات الموجودة في المستوى الفرعي (3d) باستخدام مبدأ أوفباو.

- اكتب رمز المستوى الفرعي (3d) مع (6) إلكترونات موجودة فيه. وضعه في ترتيب تصاعدي وفقًا لمستوى الطاقة الرئيس بعد ترميز الغاز النبيل الرئيس.

الفئة-s

1

←1s

2

←2s

←3s

←4s

←5s

←6s

←7s

3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

3d Fe

4d

5d

6d

←1→←2→←3→←4→←5→←6

[Ar]3d⁶4s²

الفئة-d

توضيح التوزيع الإلكتروني لكل من الكروم والنحاس

لا يتبع التوزيع الإلكتروني لكل من الكروم والنحاس ما تتوقعه من استخدام قاعدة هوند (انظر الجدول 5-2)، فهذا ليس نتيجة استثناءات لقاعدة هوند. حيث أن هذه القاعدة هي النمط الأكثر شيوعاً لقاعدة ميكانيكا الكم.

تنص قاعدة الكم على الآتي: عندما تكون الذرة في المستوى الاعتيادي، تشغل الإلكترونات الأفلاك الأقل طاقة، بحيث تعطي الذرة توزيعاً إلكترونياً ذا طاقة كلية هي الأدنى وتصبح أكثر استقراراً. إضافة إلى ذلك، تكون الذرة ذات طاقة كلية في حدّها الأدنى، عندما تكون الأفلاك ممتلئة بشكل كامل أو نصف ممتلئة.

الجدول 5-2 التوزيع الإلكتروني المتوقع مقابل التوزيع الإلكتروني الفعلي لكل من الكروم والنحاس.

العنصر	المتوقع			الفعلي		
	الغاز النبيل الرئيسي	4s	3d	الغاز النبيل الرئيسي	4s	3d
^{24}Cr	[Ar]	1↓	1 1 1 1	[Ar]	1	1 1 1 1 1
^{29}Cu	[Ar]	1↓	1↓ 1↓ 1↓ 1↓ 1	[Ar]	1	1↓ 1↓ 1↓ 1↓ 1↓

تبين حسابات طاقة الكم أنّ التوزيع $[\text{Ar}]4s^13d^5$ بالنسبة إلى الكروم يُعدّ أقل طاقة وأكثر إستقراراً من التوزيع $[\text{Ar}] 4s^23d^4$. وبشكل مماثل بالنسبة إلى النحاس، فإنّ التوزيع $[\text{Ar}]4s^13d^{10}$ يُعدّ أقل طاقة وأكثر إستقراراً من التوزيع $[\text{Ar}] 4s^23d^9$.

يتمّ تفسير الاختلافات في الطاقة بشكل جزئيّ من خلال عمليّة التماثل. لذا، قارن بين التوزيع الإلكتروني المتوقع والتوزيع الإلكتروني الفعليّ الموجودين في الجدول 5-2. يمتلك الكروم ستة أفلاك خارجيّة نصف ممتلئة وهذا يعطي التوزيع الإلكتروني لذرة الكروم الطاقة الأدنى. وبالتالي تكون أكثر استقراراً. أما النحاس، فيمتلك أفلاك (d) ممتلئة كلياً، وفلك (s) الخارجي نصف ممتلئ مما يعطي التوزيع الإلكتروني لذرة النحاس الطاقة الأدنى وبالتالي تكون أكثر استقراراً.

يميل التوزيع ذو النمط الأكثر تماثلاً ($4s^13d^5$) إلى امتلاك طاقة كلية أقلّ من النمط الأقلّ تماثلاً ($4s^23d^4$)، لأنّ الإلكترون يغزل حول محور في واحد من اتجاهين مختلفين. وهذا يفسّر التوزيع الإلكتروني لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى، أما بالنسبة إلى عناصر السلسلة الانتقالية الثانية والثالثة والرابعة فإن ذلك يصبح أكثر تعقيداً. في بعض الأحيان تُرجّح عوامل ميكانيكا الكم عامل التماثل بالنسبة إلى هذه العناصر، ولا تجد لها نمطاً بسيطاً.

تذكّر أن النماذج لا يُتوقع منها في العادة تفسير الطبيعة الفعلية والكاملة للنظام. وفي الواقع، فقد تمّ تصميم النماذج لجعل عمليّة توقّع السلوكيات أسهل مما ستكون عليه بدون استخدام هذه النماذج.



ما عناصر السلسلة الانتقالية التي تمتلك توزيعاً إلكترونياً يختلف عمّا يمكن توقّعه عند استخدام قاعدة هوند بدقّة؟ أي عناصر السلسلة الانتقالية الثانية أم الثالثة؟

أيّ من هذه العناصر يمكن تفسيره باستخدام عمليّة التماثل؟

هل يمكن ملاحظة نمط معيّن بالنسبة إلى العناصر الانتقالية التي تمتلك توزيعاً إلكترونياً شاذاً عن القاعدة؟

الخصائص المميزة لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى

حالات التأكسد

إنَّ الاختلافات في الطاقة بين فلك (s) وأفلاك (d) ضئيلة جدًا في العناصر الانتقالية. لهذا السبب تُكوّن هذه العناصر حالات تأكسد متعدّدة ذات شحنات موجبة (انظر الجدول 6-2). حيث تترتب الإلكترونات بالحد الأدنى من الطاقة اعتماداً على خصائص العنصر الآخر في الرابطة التساهمية. وهذا سبب آخر لتعدد حالات التأكسد الموجبة. وهذا يختلف عن العناصر الفلزية واللافلزية من الفئة "p" والتي تميل إلى أن يكون لدى بعضها حالة تأكسد واحدة شائعة أو أكثر لتكوين أيونات.

الجدول 6-2 حالات التأكسد الشائعة لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+3	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+1	+2
	+3	+3	+3	+3، +4	+3	+3	+3	+2	
	+4	+4، +5	+4، +6	+6، +7					

عندما تُكوّن العناصر الانتقالية أيونات ذات شحنة موجبة، فإنَّ أوّل الإلكترونات ستفقد من المستوى الفرعي (4s). فعلى سبيل المثال: عندما تفقد ذرة حديد من توزيعها الإلكتروني $4s^2 3d^6$ [Ar] إلكترونين لتكوين أيون (Fe^{2+}) ، ستتمّ إزالة كلا الإلكترونين من المستوى الفرعي (4s).

عندما تفقد ذرة حديد ثلاثة إلكترونات، فإنّها تفقد أوّلًا إلكترونين من المستوى الفرعي (4s)، ثمّ تفقد الإلكترون الثالث من المستوى الفرعي (3d) (انظر الجدول 7-2).

نتيجة لتكوين العناصر الانتقالية لحالات تأكسد متعدّدة ذات شحنة موجبة، يمكن لهذه الفلزّات أن تتحد بنسب مختلفة مع أيونات سالبة أو **الجدول 7-2** التوزيع الإلكتروني لعنصر الحديد وبعض أيوناته.

التوزيع الإلكتروني	الذرة/الأيون
[Ar] $4s^2 3d^6$	Fe
[Ar] $4s^0 3d^6$	Fe^{2+}
[Ar] $4s^0 3d^5$	Fe^{3+}

الجدول 8-2 أكاسيد الكروم والحديد المستقرة.

المركّب	الأيون
CrO	Cr^{2+}
Cr_2O_3	Cr^{3+}
CrO_2	Cr^{4+}
CrO_3	Cr^{6+}
FeO	Fe^{2+}
Fe_2O_3	Fe^{3+}

جسيمات ذات حالة تأكسد سالبة.

يبين الجدول (8-2) بعض الأمثلة على أكاسيد مستقرة تكوّنت من الكروم والحديد.

المركّبات في الجدول (8-2) مركّبات مستقرة ولكن ليس كل حالات تأكسد العناصر الإنتقالية تكوّن مركّبات مستقرة.

ما عدد الأكاسيد المختلفة التي يمكن أن يكوّنها عنصر المنجنيز نظريًا؟

الخصائص المميزة لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى

البلورات والمحاليل المائية الملونة

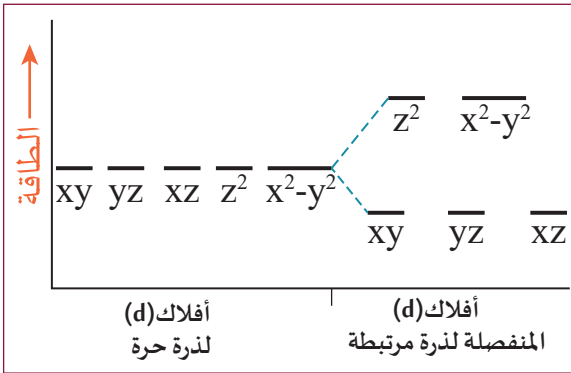


الشكل 4-2 (a) بلورات، (b) محاليل تحتوي على أيونات عناصر انتقالية.

الخاصية الشائعة الملاحظة للكثير من العناصر الانتقالية هي أن البلورات والمحاليل المائية التي تحتوي على أيونات هذه الفلزات تكون في الغالب ملونة (انظر الشكل 4-2).

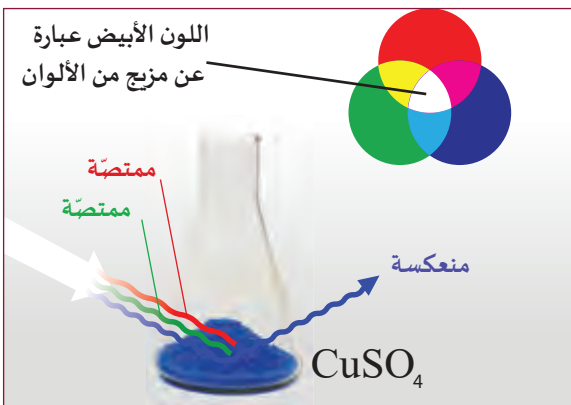
الألوان المختلفة والملاحظة في أيونات الفلز الانتقالي في بلورات أو محاليله، تعود إلى أفلاك (d) الممتلئة بشكل جزئي لهذه الأيونات: تنخفض طاقات أفلاك (d) الخمسة بشكل طبيعي، وهذا يعني أن الأفلاك جميعها لديها الطاقة نفسها. ومع ذلك، فعندما ترتبط أيونات الفلز الانتقالي بجسيمات أخرى، تُسمى **ليجندات** (مترابطات) **Ligands**، تحدث عملية «انفصال» في طاقة أفلاك (d).

الليجندات (المترابطات) هي جزيئات أو أيونات سالبة ترتبط بشكل مباشر بأيون فلز مركزي ذي شحنة موجبة.



الشكل 5-2 عملية «انفصال» أفلاك (d) لذرة مرتبطة.

عند تكوين الروابط مع الليجندات، تصبح بعض أفلاك (d) أكثر طاقة من الأفلاك الأخرى، حيث تختلف الطريقة التي تنفصل بها أفلاك (d) حسب نوع الليجندات التي ترتبط بأيون الفلز المركزي. ويوضح (الشكل 5-2) أحد الأمثلة على الكيفية التي يمكن أن تنفصل بها أفلاك (d) في طاقتها. ويمكن تفسير تكوّن ألوان مركبات العناصر الانتقالية كما يلي:



الشكل 6-2 لماذا كبريتات النحاس CuSO_4 أزرق؟

يتم امتصاص فوتونات لها طاقة محدّدة (طاقة لون محدّد) من قبل إلكترونات (d)، والتي تقفز من أفلاك ذات طاقة منخفضة إلى أفلاك ذات طاقة مرتفعة. عملية انفصال أفلاك (d) تجعل الاختلافات في الطاقة ضمن مدى طاقة الضوء المرئي. لذلك فإن امتصاص ألوان محدّدة ومعينة من الضوء يؤدي إلى ظهور الأيون بلون مميز متمم للون الممتص. وعلى سبيل المثال، سيبدو مركّب كبريتات النحاس أزرق اللون، لأنّ الألوان المكملّة الحمراء والخضراء سيتم امتصاصها من الضوء الأبيض (الشكل 6-2).



العناصر الانتقالية: التوزيع الإلكتروني والخصائص

1-1

سؤال الاستقصاء	هل تمتلك العناصر الانتقالية خصائص مميزة وفريدة من نوعها، بما يُمكن من استخدام هذه الخصائص للتمييز بينها وبين العناصر الأخرى؟
المواد المطلوبة	جدول دوريّ يحتوي على التوزيع الإلكتروني، عينات لبلّورات أو محاليل مائية بعضها يحتوي على أيونات فلزّ انتقاليّ، وبعضها لا يحتوي على هذه الأيونات.

الإجراءات



1. باستخدام قاعدة هوند والجدول الدوريّ:
 - اكتب التوزيع الإلكتروني لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى.
 - قارن بين التوزيع الإلكتروني المتوقع والتوزيع الإلكتروني الفعلي.
 - ما العناصر التي لا تُظهر توزيعًا إلكترونيًا متوقعًا؟
 - قدّم تفسيرًا منطقيًا ومعقولًا لكلّ حالة شاذّة عن القاعدة.
2. أعطيت مجموعة من المحاليل المائية والبلّورات:
 - أيّ منها يحتوي على أيونات عنصر انتقاليّ؟ وما السبب؟
3. أعطيت بلّورات، وصيغًا كيميائية لمركّبين، وعيّنة فلزية واحدة لكلّ من الفناديوم والكروم والمنجنيز والحديد:
 - صنّف ألوان البلّورات في هيئة جدول.
 - ما الذي تستنتجه من الألوان التي تنقلها أيونات العنصر الانتقاليّ إلى بلّوراتها.
 - حدّد حالات التأكسد لكلّ عنصر انتقاليّ موجود في كلّ بلورة.
 - أجر بحثًا عن قيم الكثافة وقيم درجات الانصهار لكلّ من هذه البلّورات، ولخص هذه الخصائص.
 - أجر بحثًا عن قيم الكثافة وقيم درجات الانصهار لمركّبات مشابهة تحتوي على صوديوم وكالسيوم.
 - قارن بين خصائص مُركّبات العنصر الانتقاليّ وخصائص مُركّبات الصوديوم والكالسيوم التي تمّ إجراء بحث عنها، وأصدر تعميمًا إذا أمكن ذلك.
4. باستخدام التوزيع الإلكتروني الفعلي لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى:
 - اقترح حالات تأكسد منطقية ومعقولة لكلّ عنصر.
 - قدّم تفسيرًا منطقيًا ومعقولًا يوضّح السبب الذي يؤدي إلى تكوّن كلّ حالة تأكسد مقترحة.

1. أيُّ عنصر من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى تتوقع أنه يمتلك (7) إلكترونات موجودة في المستوى الفرعي (3d) ؟

a. الكوبالت

b. النحاس

c. السكانيديوم

d. المنجنيز

2. أيُّ زوج من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى الآتية لا تمتلك التوزيع الإلكتروني المتوقع؟

a. الكوبالت والنحاس

b. السكانيديوم والخارصين

c. الكروم والكوبالت

d. الكروم والنحاس

3. ما التوزيع الإلكتروني المتوقع لذرة (Mn) استنادًا إلى موقعها في الجدول الدوري؟

a. $[Ar] 4s^2 3d^5$

b. $[Ar] 4s^0 3d^5$

c. $[Ar] 4s^2 3d^2$

d. $[Ar] 4s^2 3d^4$

4. أيُّ من الجمل الآتية تفسّر بالطريقة الأفضل الأسباب التي تجعل البلّورات والمحاليل المائية لأيونات الفلزّ الانتقاليّ تُظهر لونًا مميزًا في كثير من الأحيان؟

a. ذرات الفلزّات الانتقالية ملوّنة.

b. أفلاك d جميعها تمتلك الطاقة نفسها.

c. الإلكترونات الموجودة في أفلاك (s) الخارجية.

d. الليجندات المرتبطة بهذه الأيونات تفصل أفلاك (d) من حيث الطاقة.

5. أيُّ من العناصر الآتية تكون أيوناته مكوّنة لبلّورات ذات لون أزرق؟

a. الكوبالت

b. النحاس

c. الكالسيوم

d. الكروم

6. أي من التوزيعين الإلكترونيين الآتيين هو الأقل طاقة : $4s^2 3d^4$ أم $4s^1 3d^5$. اعطِ سببًا بسيطًا لتبرّر إجابتك.

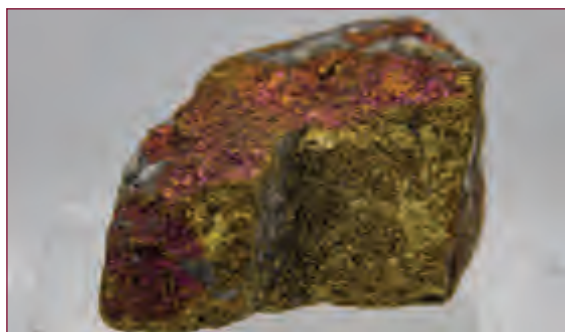
7. أي تفسير، من حيث الطاقة، يوضح بشكل أفضل سبب عدم امتلاك بعض العناصر الانتقالية توزيعًا إلكترونيًا يمكن توقّعه من خلال مواقعها في الجدول الدوري؟

الدرس 2-2

تكوين أيونات متعددة Multiple Ion Formation



الشكل 7-2 النحاس الخام.



الشكل 8-2 الكالكوپيرايت.



الشكل 9-2 ملاكيت مصقول.

يمكن العثور على فلزّ النحاس في حالته الحرّة، ويُسمّى «النحاس الخام» (الشكل 7-2). لكنّ المصدر الأكثر شيوعاً للحصول على فلزّ النحاس يأتي من تنقية أكثر من عشر خامات نحاس مختلفة.

يحتوي خام النحاس الأنقى والأكثر شيوعاً، وهو الكالكوپيرايت، CuFeS_2 ، على عنصر النحاس في حالة تأكسد $(1+)$ (الشكل 8-2).

كان الملاكيت، malachite ، $(\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2)$ واحد من أوليات الخامات التي استُخدمت لإنتاج عنصر النحاس. في الملاكيت يوجد عنصر النحاس في حالة تأكسد $(2+)$. في الغالب لا توجد خامات الملاكيت بكميات كبيرة في الطبيعة؛ وفي الوقت الحاضر، فإنّ للملاكيت قيمة أكبر كونه يحتوي على صبغة خضراء ويُستخدم لإنتاج منتجات للزينة (الشكل 9-2).

المفردات



Isoelectronic

متساوٍ إلكترونياً (أيزو إلكترونياً)

مخرجات التعلّم

C1202.2 يدرك ان العناصر الانتقالية تكوّن عادة أكثر من أيون ثابت واحد، وأن خصائصها الفيزيائية والكيميائية كفلزات تكون متشابهة بشكل عام.

C1202.3 يفسّر كيف يؤثر تعدد حالات تأكسد أيونات العناصر الانتقالية في عملها كعوامل مؤكسدة أو عوامل مختزلة. ويعطي أمثلة على تفاعلات أكسدة واختزال لعناصر انتقالية.

المغناطيسية



الماجنيتيت



Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	1↓	1↓	1	1	1	1
Fe ²⁺	[Ar] 3d ⁶ 4s ⁰		1↓	1	1	1	1
Fe ³⁺	[Ar] 3d ⁵ 4s ⁰		1	1	1	1	1

الشكل 10-2 الماجنيتيت.

يُعدّ الماجنيتيت *magnetite* (الشكل 10-2) معدنًا مثيرًا للاهتمام لعدة أسباب:

- يحتوي التركيب البلوري للماجنيتيت على الحديد في حالتي تأكسد مختلفتين (2+ و 3+).

- الماجنيتيت مغناطيس بشكل طبيعي ويمكن مغنطته أيضًا.

الصيغة الكيميائية المتعارف عليها للماجنيتيت هي Fe₃O₄ حيث يوجد لكل أيونين من أيونات (Fe³⁺)، أيون واحد من أيون (Fe²⁺).

تسبب طاقة (الغزل) الدوران للإلكترونات أن تتصرف كمغناطيسات صغيرة. في معظم المركبات مزدوج الأقطاب المغناطيسية للإلكترونات بالدوران في اتجاهين متعاكسين (مع عقارب الساعة / وعكس عقارب الساعة) أو (الاتجاه إلى الأعلى / وإلى الأسفل) مما يسبب إلغاء التأثيرات المغناطيسية. ومع ذلك، يمكن أن يؤدي المغناطيس الخارجي القوي إلى ترتيب الإلكترونات جزئيًا للتناظر مع المغناطيس الخارجي، وهذا ما يُسمى (الدايامغناطيسية *dimagnetism*).

تحتفظ العناصر الانتقالية النقية التي تحتوي على إلكترونات مفردة بمغناطيسية تلك الإلكترونات غير المزدوجة. تُسمى هذه العناصر (البارامغناطيسية *paramagnetic*) وتجذب مغناطيسًا خارجيًا بضعف، ولكنها لا تحتفظ بمغناطيسيتها بمجرد إزالة المغناطيس الخارجي. من الأمثلة على عناصر بارامغناطيسية هي سكانيديوم وفناديوم والتيتانيوم.

أما الحديد والنيكل والكوبلت فمن العناصر التي تسمى فرومغناطيسيّة *ferromagnetic* إذ أنها تجذب المغناطيس الخارجي بقوة. يبين الشكل 10-2 أن الحديد يحتوي على كثير من الإلكترونات المفردة، حيث تقوم ذرات الحديد المتجاورة بترتيب أقطابها المغناطيسية معًا باتجاه واحد لجذب المغناطيس الخارجي.



ابحث عن عناصر مغناطيسية أخرى.

- هل كل العناصر التي يسهل ملاحظة خواصها المغناطيسية عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة من الفلزات؟
- ما موقع هذه العناصر في الجدول الدوري؟
- ما الصلة بين التوزيعات الإلكترونية لهذه العناصر؟
- هل تصبح العناصر غير المغناطيسية عند درجة الحرارة والضغط القياسيين مغناطيسية عند الظروف العالية جدًا من الضغط؟

تم العثور على البلّورات المجهرية لمركب الماجنيتيت في الكثير من الأنواع المختلفة من الكائنات الحية. تنتج بعض أنواع البكتيريا هياكل تحتوي على الماجنيتيت. وتم التعرف أيضًا إلى بعض أنواع الطيور توجد بلورات الماجنيتيت بكثافة في مناقيرها، حيث يعطي الماجنيتيت إحساسًا مغناطيسيًا ويعمل كبوصلة داخلية تساعد الطيور على معرفة اتجاهاتها. حتى أنه قد تم العثور أيضًا على الماجنيتيت في الدماغ البشري!

مستويات الطاقة في العناصر الانتقالية

الخصائص الكيميائية للعناصر الانتقالية معقدة. عند دراسة السلسلة الأولى من العناصر الانتقالية التي لديها إلكترونات تكافؤ في المستويين الفرعيين (4s) و (3d) نجد الآتي:

- تكون طاقة المستوى الفرعي (4s) أقل من طاقة المستوى الفرعي (3d) الفارغ. حيث يمتلئ المستوى الفرعي (4s) قبل (3d) لكونه أقل طاقة تبعاً لمبدأ أوفباو (Aufbau principle) كما هو موضح في الشكل (a11-2).

- عندما يصبح المستوى الفرعي (3d) مشغولاً بالإلكترونات، تتغير الطاقات النسبية للمستويين الفرعيين (4s) و (3d) وتصبح طاقة المستوى الفرعي (4s) أعلى قليلاً من طاقة (3d)، كما في الشكل (b11-2).

- عندما تفقد الإلكترونات من أفلاك العناصر الانتقالية، فإنها تفقد من المستوى الفرعي (4s) أولاً كون طاقته أعلى.

- عندما تكون إلكترونات (3d) إلى الداخل من أفلاك (4s) تكون طاقة أفلاك (3d)، و (4s) متماثلة تقريباً. تحتوي معظم العناصر الانتقالية على إلكترونات (4s) نفسها (أي إنَّ لديها إلكترونين اثنين)؛ لذلك، فإنَّ الخصائص الكيميائية للعناصر الانتقالية متشابهة جداً.



الشكل 11-2 مستويات الطاقة في أفلاك (s) و (d).

تكوّن العناصر التي لديها إلكترونات تكافؤ في المستويين الفرعيين (s) و (p) مركّبات تحقق التوزيع الإلكتروني للغاز النبيل. حيث يمثل أمتلاء أفلاك (s) و (p) تماماً بالإلكترونات أفضلية من جهة الطاقة.

الجسيمات المتساوية إلكترونياً

يوضّح الجدول 9-2 أمثلة لهذه القاعدة. لاحظ أنَّ Ne و Na^+ و Al^{3+} و O^{2-} جميعها تحتوي على التوزيع الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^6$. ويقال إنَّ هذه الجسيمات متساوية إلكترونياً (أيزو إلكترونية) Isoelectronic.

للفلزات الانتقالية كثير من الإلكترونات التي يجب أن تخسر لتصبح متساوية إلكترونياً (أيزو إلكترونية) مع أحد الغازات النبيلة. على سبيل المثال،

يخسر عنصر الحديد (Fe) ثمانية إلكترونات ليصبح متساوياً إلكترونياً مع الغاز النبيل الأرجون (Ar). ولكن الجدول 9-2 يبيّن أن الأيون Fe^{3+} و الأيون Mn^{2+} هما متساويان إلكترونياً وذلك لأن الأيونين لهما التوزيع الإلكتروني $[\text{Ar}] 3d^5$. هذا يدل على أنَّ هناك توزيعات إلكترونية مستقرّة ولديها طاقة منخفضة، على الرغم من أنها ليست متساوية إلكترونياً مع أحد الغازات النبيلة.

الجدول 9-2 التوزيعات الإلكترونية.

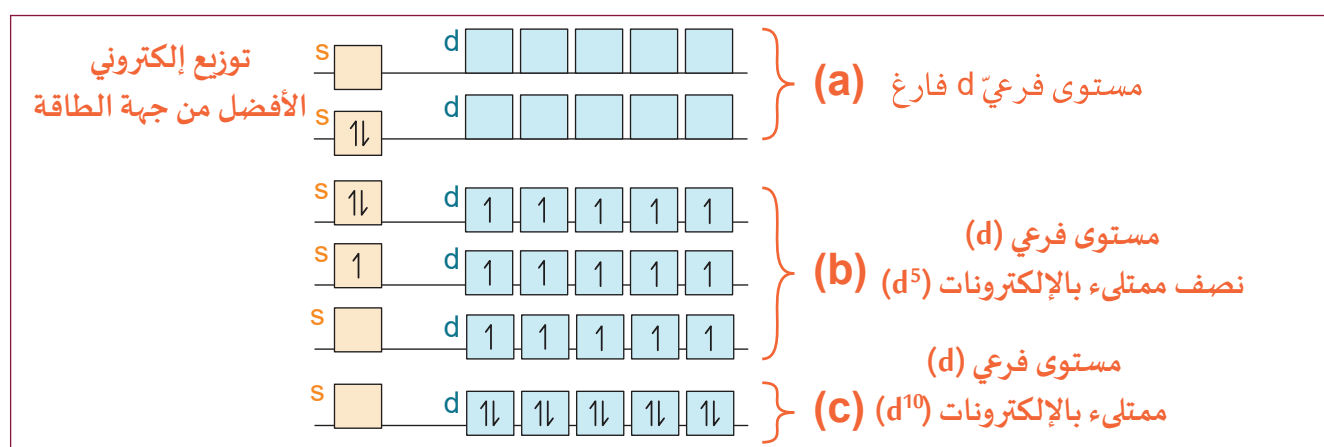
ذرة/أيون	التوزيع الإلكتروني
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$
Na^+	$1s^2 2s^2 2p^6$
Al^{3+}	$1s^2 2s^2 2p^6$
O^{2-}	$1s^2 2s^2 2p^6$
Fe^{2+}	$[\text{Ar}] 3d^6$
Fe^{3+}	$[\text{Ar}] 3d^5$
Mn^{2+}	$[\text{Ar}] 3d^5$

التوزيع الإلكتروني لأيونات الفلزّات الإنتقالية

تكوّن الفلزّات الإنتقالية حالات تأكسد متعدّدة (أيونات مختلفة الشحنة) لأنّ هناك عدّة حالات وسطية عديدة تخفض الطاقة، فتتكوّن بالتالي أيونات أو حالات تأكسد أكثر استقرارًا.

هذه الحالات هي تقريبًا أقلّ طاقة بسبب:

- يكون المستوى الفرعي فارغًا كليًا.
- أو لأنّ كلّ فلكٍ لديه إلكترون واحد فقط (أي مستوى فرعي نصف ممتلئ بالإلكترونات)، وبالتالي يقل التنافر بين الإلكترونات.
- المستوى الفرعي الممتلئ كليًا، والذي تكون فيه جميع الإلكترونات فيه مزدوجة وتحرك في اتجاه متعاكس.



الشكل 12-2 التوزيعات الإلكترونية التي لديها أفضل (أقل) الطاقة.

- بالمقارنة مع العناصر الأخرى، تستطيع العناصر الانتقالية الوصول إلى توزيع إلكتروني أكثر استقرارًا من دون أن تصبح مشابهة في تركيبها الإلكتروني لغاز نبيل.
- للعناصر الانتقالية توزيعات إلكترونية متعدّدة لديها طاقة أقلّ من خلال توزيع متماثل للإلكترونات يقلّل من الطاقة عن طريق خفض التنافر بين الإلكترونات كما هو موضّح في (الشكل 12-2).
- تفسّر التوزيعات الإلكترونية منخفضة الطاقة المتعددة سبب امتلاك هذه العناصر حالات تأكسد متعدّدة، وتكوين أيونات موجبة متعدّدة.

يوضّح الشكل 13-2 التركيب الإلكتروني لأيونات الحديد (Fe) والمنجنيز (Mn). لكلّ من هذه الأيونات أحد التوزيعات الإلكترونية ذات الطاقة المنخفضة. الاختلافات في الطاقة صغيرة وتتأثّر بالعناصر الأخرى في المركّب وبالتكوين البلوري للمركّب. وهذا يفسّر العثور على كلّ من (Fe^{2+}) و (Fe^{3+}) في الماجنيتيت.

	4s	3d
Fe	1↓	1↓ 1 1 1 1
Fe^{2+}		1↓ 1 1 1 1
Fe^{3+}		1 1 1 1 1
Mn	1↓	1 1 1 1 1
Mn^{2+}		1 1 1 1 1

الشكل 13-2 التوزيع الإلكتروني لذرات وأيونات الحديد والمنجنيز.

كتابة التوزيع الإلكتروني للأيونات

- ابدأ بالتوزيع الإلكتروني للذرة.
- لاحظ عدد الإلكترونات التي يجب فقدانها للحصول على شحنة الأيون.
- أزل إلكترونات الفلك (s) الخارجية قبل إزالة الإلكترونات من أفلاك (d).
- طبق قاعدة هوند لتحديد الإلكترونات المتبقية في أفلاك (d).

باستخدام موقع اليورانيوم فقط
في الجدول الدوري، ما هو التوزيع
الإلكتروني المتوقع لذرة اليورانيوم؟
باستخدام موقع العنصر فقط في
الجدول الدوري، ما هو التوزيع
الإلكتروني المتوقع لأيون Tm^{3+} ؟



الجدول 2-10 مثال للتوزيع الإلكتروني لبعض الأيونات.

التوزيع الإلكتروني	ذرة/أيون
$[Ar] 4s^0 3d^2$	V^{3+}
$[Ar] 4s^0 3d^7$	Co^{2+}
$[Ar] 4s^0 3d^5$	Mn^{2+}
$[Ar] 4s^0 3d^4$	Cr^{2+}
$[Ar] 4s^0 3d^3$	Cr^{3+}
$[Ar] 4s^0 3d^2$	Cr^{4+}

مثال 2



اكتب التوزيع الإلكتروني بحسب قاعدة هوند ومبدأ أوفباو لأيون Co^{3+} ؟

الحل

- ابحث أو توقع التوزيع الإلكتروني لذرة الكوبالت. (مبدأ أوفباو)
 - لأيون Co^{3+} ثلاثة إلكترونات أقل مقارنة بذرة الكوبالت.
 - فقدان إلكترونين من المستوى الفرعي الخارجي (s).
 - تمت إزالة الإلكترون الثالث من المستوى الفرعي d.
 - طبق قاعدة هوند على ترميز المربع - السهم*.
- $[Ar] 4s^2 3d^7$ ←
 $[Ar] 4s^0 3d^7$ ←
 $[Ar] 4s^0 3d^6$ ←
 $[Ar] \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline 4s & & 3d & & & \\ \hline \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} \\ \hline \end{array}$ ←

* ملاحظة: يكون ترتيب المستويات الفرعية التقليدي وفق ترتيب ملئها لأول مرة بالإلكترونات.

أيونات العناصر الانتقالية كعوامل مؤكسدة ومختزلة

العامل المؤكسد هو مادة تنتزع الإلكترونات من مادة أخرى، وبذلك يُختزل العامل المؤكسد في التفاعل ويقل عدد تأكسده.

العامل المختزل هو مادة تمنح الإلكترونات لمادة أخرى، وبذلك يتأكسد العامل المختزل في التفاعل يزداد عدد تأكسده.

يمكن أن تعمل ذرات وأيونات العناصر الانتقالية كعامل مؤكسد، أو عامل مختزل، أو كليهما معًا، وذلك اعتمادًا على حالات التأكسد. ينطبق هذا على أي عنصر يمكن أن يظهر حالتي تأكسد أو أكثر بخلاف الصفر. يوضح الجدول 11-2 أمثلة على أنصاف تفاعلات لذرات وأيونات عنصر المنجنيز الانتقالي تبين كيف تعمل كعامل مؤكسد أو عامل مختزل أو كليهما معًا.

الجدول 11-2 أنصاف تفاعلات عوامل مؤكسدة ومختزلة.

	عامل مؤكسد/مختزل	أنصاف تفاعلات
1	عامل مؤكسد	$\text{Mn}^{+4} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{+2}$
2	عامل مختزل	$\text{Mn}^{+4} \rightarrow \text{Mn}^{+7} + 3\text{e}^-$
3	عامل مؤكسد	$\text{Mn}^{+4} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{+3}$
4	عامل مؤكسد	$\text{Mn}^{+4} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^0$
5	عامل مختزل	$\text{Mn}^0 \rightarrow \text{Mn}^{+6} + 6\text{e}^-$

- يمكن أن تعمل أيونات المنجنيز في حالة تأكسد (+4) كعوامل مؤكسدة أو مختزلة عن طريق اكتساب أو فقدان الإلكترونات (1 و 2 في الجدول 11-2) وينطبق هذا على كل ذرة أو أيون يمكن أن يُظهرها حالة تأكسد أقل وأعلى من حالتها الحالية.
- تعمل بعض الجسيمات كعوامل مؤكسدة عن طريق سحب أعداد مختلفة من الإلكترونات من الجسيمات التي تعمل على أكسبتها (3 و 4 في الجدول 11-2).
- يظهر نصف التفاعل (5) أن ذرة المنجنيز (Mn^0) تعمل كعامل مختزل.
- لا تشكل العناصر الانتقالية حالات تأكسد سالبة، وبالتالي لا يمكن أن تكون ذرات العناصر الانتقالية عوامل مؤكسدة. وهذا صحيح لجميع الفلزات.

مثال 3

هل يمكن لأيون النحاس (Cu^+) (I) أن يعمل كعامل مؤكسد أو عامل مختزل أو كليهما معًا؟

الحل

- للنحاس حالات تأكسد نموذجية هي (+1) و (+2) وصفر. لذلك، يُمكن لـ (Cu^+) أن يعمل كعامل مؤكسد عن طريق الحصول على إلكترون لتكوين ذرة نحاس (Cu^0)، وكعامل مختزل بفقدان (Cu^+) إلكترونًا لتكوين أيون (Cu^{2+}) حالة تأكسده (+2).

تحديد العناصر الانتقالية وأيوناتها كعوامل مؤكسدة ومختزلة في تفاعلات الأكسدة والاختزال

- تتفاعل العوامل المؤكسدة والمختزلة عن طريق تبادل الإلكترونات. ولذلك، يوجد كلاهما على جانب المتفاعلات في المعادلة التي تمثل تفاعلاً كيميائياً غير انعكاسي. وللتعرف إلى العوامل المؤكسدة والمختزلة:
- بين حالات التأكسد لجميع العناصر.
- العناصر التي ازدادت حالة تأكسدها تكون قد فقدت الإلكترونات وحدث لها عملية أكسدة، فهي عوامل مختزلة.
- أما العناصر التي انخفضت حالة تأكسدها فقد اكتسبت إلكترونات وحدث لها عملية اختزال، فهي عوامل مؤكسدة.

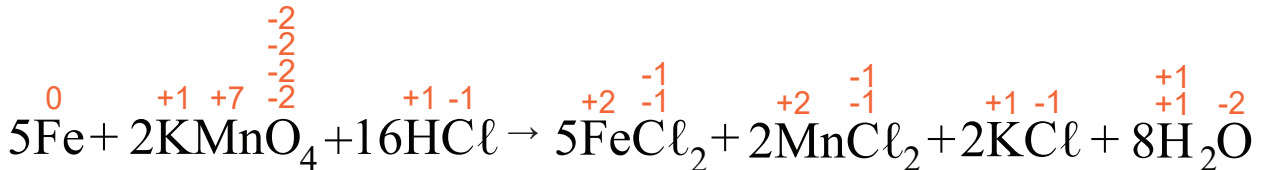
مثال 4

ما العوامل المؤكسدة والمختزلة في التفاعل الآتي؟



الحل

- عين حالات التأكسد لجميع العناصر:



- ازدادت حالة تأكسد عنصر الحديد (Fe) من (0) إلى (2+) وبالتالي (Fe⁰) هو عامل مختزل.
- انخفضت حالة تأكسد المنجنيز من (7+) إلى (2+). حيث مصدر (Mn⁷⁺) هو KMnO₄ وبالتالي KMnO₄ هو عامل مؤكسد.

شيء للتفكير فيه: يُستخدم المصطلحان «الكسب» و«الخسارة» عند الحديث عن نقل إلكترونات. وقد تكون العملية أفضل بأن توصف على أنها «نزع» و«فقدان» الإلكترونات، إذ لا يفقد أي جسيم الإلكترونات ما لم يكن هناك جسيم آخر جاذبيته للإلكترونات أكبر ليستطيع انتزاعها.



اشرح ما يجب أن يحدث في تفاعل واحد ليكون هناك أكثر من عامل مؤكسد أو أكثر من عامل مختزل.



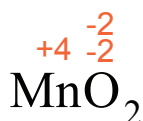
مثال 5

إذا عمل ثاني أكسيد المنجنيز، MnO_2 ، كعامل مؤكسد، فماذا يمكن أن تكون حالة أو حالات التأكسد الناتجة عن المنجنيز في النواتج؟

الحلّ

• تنتزع العوامل المؤكسدة الإلكترونات من المواد الأخرى. في النتيجة تكتسب العوامل المؤكسدة الإلكترونات وتختزل.

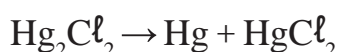
• حالة تأكسد المنجنيز في MnO_2 هي +4.



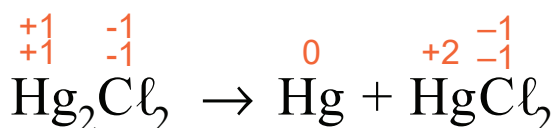
- سيؤدّي اكتساب الإلكترونات إلى انخفاض حالة تأكسد المنجنيز.
- باستخدام الجدول 2-6، يمكننا تحديد حالات تأكسد المنجنيز الشائعة الأقلّ من (+4) لتكون (+3) و(+2). وإذا أختزل أيون المنجنيز إلى عنصر المنجنيز، فستكون حالة التأكسد المحتملة الأخرى هي صفرًا.

مثال 6

حدّد العامل المؤكسد والمختزل في التفاعل الآتي:



الحلّ



- عيّن حالات التأكسد لجميع العناصر.
- ازدادت حالة تأكسد إحدى أيونات الزئبق في Hg_2Cl_2 من +1 إلى +2 وانخفضت حالة تأكسد أيون آخر من +1 إلى الصفر.
- تمّ تحديد Hg_2Cl_2 كعامل مؤكسد وعامل مختزل في هذا التفاعل.

يُسمّى "التفاعل"، حيث تتأكسد وتختزل المادة نفسها على حدّ سواء، بتفاعل عدم التناسب (أكسدة واختزال ذاتي) **disproportionation**.



تفاعلات الحديد والفناديوم

2-2

سؤال الاستقصاء	ما ألوان أيونات الحديد والفناديوم في تفاعلات الأكسدة والاختزال
المواد المطلوبة	كبريتات الحديد (II) هيبتاهيدرات $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ، برمنجنات البوتاسيوم KMnO_4 ، ثيوسيانات البوتاسيوم KSCN ، ميتافانادات الأمونيوم NH_4VO_3 ، حمض الكبريتيك H_2SO_4 ، خارصين، دورق 100 mL، دورق مخروطي، مخبر مدرج، ماصة.

الخطوات



الجزء 1: تفاعل الحديد

1. أضف (25 mL) من محلول كبريتات الحديد (II) إلى دورق سعة (100 mL) و (1 mL) تقريباً من محلول كبريتات الحديد (II) إلى أنبوب اختبار مُعَنَّوَن باسم " Fe^{2+} " وسجّل لون المحلول.
2. سجّل لون محلول برمنجنات البوتاسيوم الحمضيّ وأضف قطرة في كلّ مرة إلى الدورق سعة (100 mL) المحتوي على محلول كبريتات الحديد (II). حرّك الخليط بشكل دائريّ بعد إضافة كلّ قطرة.
3. بعد إضافة 5 قطرات، اسحب باستخدام الماصة (1 mL) تقريباً من هذا المحلول وضعه في أنبوب اختبار ثانٍ مُعَنَّوَن « Fe^{3+} ».
4. استمرّ في إضافة محلول برمنجنات البوتاسيوم الحمضيّ إلى الدورق سعة (100 mL) إلى أن تلاحظ تغييراً دائماً في اللون. سجّل لون هذا المحلول.
5. أضف ثلاث قطرات من محلول ثيوسيانات البوتاسيوم لكلّ من أنبوبي الاختبار وحرّك كلّ أنبوب بشكل دائريّ. سجّل اللون في كلّ أنبوب اختبار.
6. إذا أعطيت المعادلات الكيميائية للتفاعلات، حدّد العوامل المؤكسدة والمختزلة. وبناءً على ملاحظاتك، ضع اللون الذي تظهره كلّ مادة تحت صيغتها في كلّ تفاعل.

الجزء 2: تفاعل الفناديوم

1. ضع (10 g) من الخارصين في دورق مخروطيّ سعة (250 mL).
2. باستخدام الماصة، اسحب (5 mL) من محلول ميتافانادات الأمونيوم وضعها في أنبوب اختبار وسجّل لون المحلول.
3. أضف (150 mL) من محلول ميتافانادات الأمونيوم إلى دورق مخروطيّ سعة (250 mL) يحتوي الخارصين وأبدأ بتحريك الدورق بشكل دائريّ.
4. بعد كلّ تغيير لون ملحوظ، اسحب باستخدام الماصة (5 mL) من المحلول الموجود في الدورق المخروطي سعة (250 mL) وضعها في أنبوب اختبار جديد. قم بإنهاء التجربة عندما يصبح لون المحلول أرجوانياً في أنبوب الاختبار.
5. إذا أعطيت المعادلات الكيميائية للتفاعلات التي حدثت، حدّد العوامل المؤكسدة والمختزلة لكلّ تفاعل.

1. أي من مجموعات الجسيمات الآتية متساوية إلكترونياً (إيزو إلكترونياً) في توزيعها الإلكتروني؟

- a. Sc و V^{3+} .c. Co و Cr^{3+}
b. Fe و Ni^{2+} .d. Zn^{2+} و Cu^{2+}

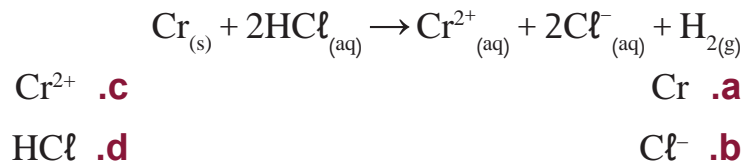
2. من أي فلك يتم فقد أول إلكترون من ذرة عنصر انتقالي في السلسلة الأولى لتكوين أيون موجب؟

- a. 3s .b. 4s
c. 3d .d. 4d

3. أي مما يأتي هو التوزيع الإلكتروني الصحيح للأيون Zn^{2+} ؟

- a. $[Ar]4s^03d^8$.c. $[Ar]4s^03d^{10}$
b. $[Ar]4s^23d^8$.d. $[Ar]4s^23d^{10}$

4. أي من الآتي يمثل العامل المختزل في المعادلة الكيميائية الآتية؟



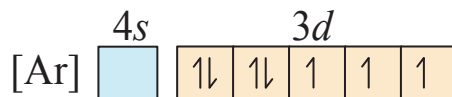
5. طبقاً للجدول 6-2، أي جسيم يمكن أن يعمل كعامل مؤكسد ومختزل في الوقت نفسه؟

- a. Ni^{2+} .c. Sc^{3+}
b. Cu^{2+} .d. Mn^{7+}

6. اشرح سبب عدم قدرة ذرات الفلزّات على العمل كعوامل مؤكسدة؟

7. هل يكون الحديد عاملاً مؤكسداً أو عاملاً مختزلاً إذا تغيرت حالة تأكسده في التفاعل من صفر إلى (2+)؟ اشرح إجابتك.

8. ما الذرة التي لدى أيونها (3+) توزيع إلكترون حَسَب قاعدة هوند بترميز "المرّبع-السهم" باستخدام الغاز النبيل الآتي؟



الدرس 2-3

استخدامات الفلزّات الانتقاليّة وأيوناتها Uses of Transition Metals and Ions



أدّت الفلزّات الانتقاليّة دورًا مهمًّا في تاريخ البشريّة قبل أن يصمّم مندلييف أوّل جدول دوريّ، وقبل حتى أن يكون لدى الجنس البشريّ أيّة معرفة بمفهوم العناصر.

الذهب والفضّة والنحاس فلزّات انتقاليّة، وهي الفلزّات الوحيدة التي يمكن العثور عليها في القشرة الأرضيّة في الحالة المنفردة وبكميّات كبيرة أيضًا. ونتيجة لخصائصها المميّزة والتي يُعدُّ بعضها غير نشط كيميائيًّا، فقد استُخدمت هذه الفلزّات لآلاف السنين في صنع النقود المعدنيّة، والمجوهرات وغيرها من الموادّ الأخرى الثمينة والقيّمة (انظر الشكل 2-14).

الشكل 2-14 (a) وعاء قديم مصنوع من النحاس. (b) نقود رومانيّة قديمة مصنوعة من الفضة. (c) تمثال قديم مصنوع من الذهب.

مخرجات التعلّم

C1202.4 يذكر بعض الاستخدامات الشائعة لبعض العناصر الانتقاليّة، بما في ذلك أمثلة على عملها كعوامل حفّازة، ويربط استخدام العناصر الانتقاليّة مع خصائصها.

C1202.5 يوضّح أن العناصر الانتقاليّة تتحدّ مع كلا الليجندات (المترابكات) الأحادية والثنائية من خلال الروابط التناسقية لتكوين المُركّبات المعقدة، والتي غالبًا ما تكون ملوّنة. ويعطي أمثلة على تفاعلات تبادل الليجندات (المترابكات).

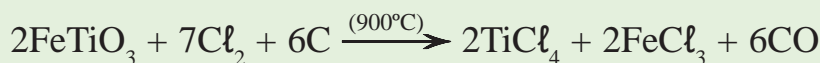
المفردات



Catalyst	عامل حفّاز
Complexes	المُركّبات المعقدة
Complex ion	أيون مركّب معقّد
Monodentate ligands	ليجندات أحاديّة الترابط
Bidentate ligands	ليجندات ثنائيّة الترابط
Polydentate ligands	ليجندات متعدّدة الترابط
Coordination number	عدد التناسق
Counter ion	أيون مقابل

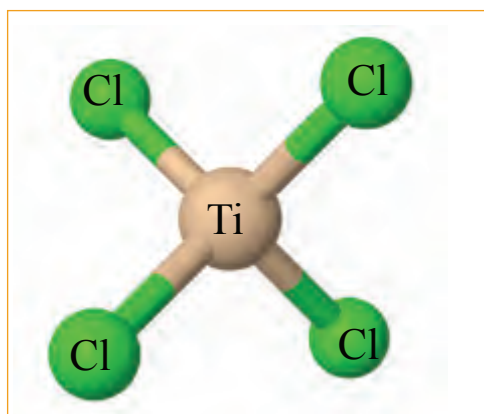
رباعي كلوريد التيتانيوم

رباعي كلوريد التيتانيوم ($TiCl_4$) *Titanium tetrachloride* مُرَكَّب مفيد للغاية وغير اعتياديّ، ينتج في الغالب من تفاعل خام التيتانيوم، وهو الإليمينيت ($FeTiO_3$) *Ilmenite*، مع غاز الكلور والكربون عند درجة حرارة مرتفعة، ويمثل هذا التفاعل بالمعادلة الكيميائية الآتية:



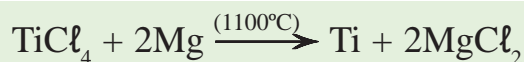
الشكل 15-2 رباعي كلوريد التيتانيوم

عند درجة حرارة الغرفة يُعدُّ مُرَكَّب $TiCl_4$ سائلاً صافياً وعديم اللون. وهو أكثر كثافة من الماء بمقدار 70%، ومتطاير بشكل كبير (انظر الشكل 15-2). وجوده في هيئة سائل ما هو إلا مؤشر ودليل مقنع على أنّ مُرَكَّب $TiCl_4$ هو مُرَكَّب تساهميّ، إذ تُعدُّ هذه خاصيّة غير اعتياديّة بشكل كبير لهاليدات الفلزّات الانتقاليّة، حيث أنّ معظم هاليدات الفلزّات عبارة عن موادّ أيونيّة، أو بوليمرات صلبة عند درجة حرارة الغرفة. ويرجع سبب خاصيّة تطايره هذه بشكل كبير إلى شكل جزيئه الهرميّ ذي الأوجه الأربعة (انظر الشكل 16-2)، ما يؤدّي إلى ضعف نسبيّ في قوى التجاذب البيّنية الجزيئية الناشئة عن قوى لندن التشتّية.



الشكل 16-2 النموذج الجزيئي الهرميّ الشكل ذو الأوجه الأربعة لرباعي كلوريد التيتانيوم.

تنتج معظم كمّيّة فلزّ التيتانيوم (انظر الشكل 17-2) عن طريق تفاعل $TiCl_4$ وفلزّ المغنيسيوم عند درجة حرارة مرتفعة بحسب التفاعل المبيّن بالمعادلة الكيميائية الآتية:



مُرَكَّب ثاني أكسيد التيتانيوم، *Titanium oxide* TiO_2 ، عبارة عن صبغة ناصعة البياض تُستخدم في الدهانات والموادّ البلاستيكيّة ومستحضرات التجميل والعناية بالبشرة. تفاعل رباعي كلوريد التيتانيوم مع الماء ينتج عنه ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 ، وغاز كلوريد الهيدروجين HCl كناتج ثانويّ. كان هذا التفاعل يُستخدم من قبل الطائرات والسفن الحربية في الحرب العالمية الثانية لإنتاج ستار دخانيّ يحجب الأنشطة العسكرية، بحيث يتشكّل TiO_2 في هيئة بلورات صغيرة للغاية، ويُنتج سحابة بيضاء تقاوم التشتّت.



الشكل 17-2 سلك قياس ثقيل من التيتانيوم.

استخدام العناصر الانتقالية كموامل حفّازة

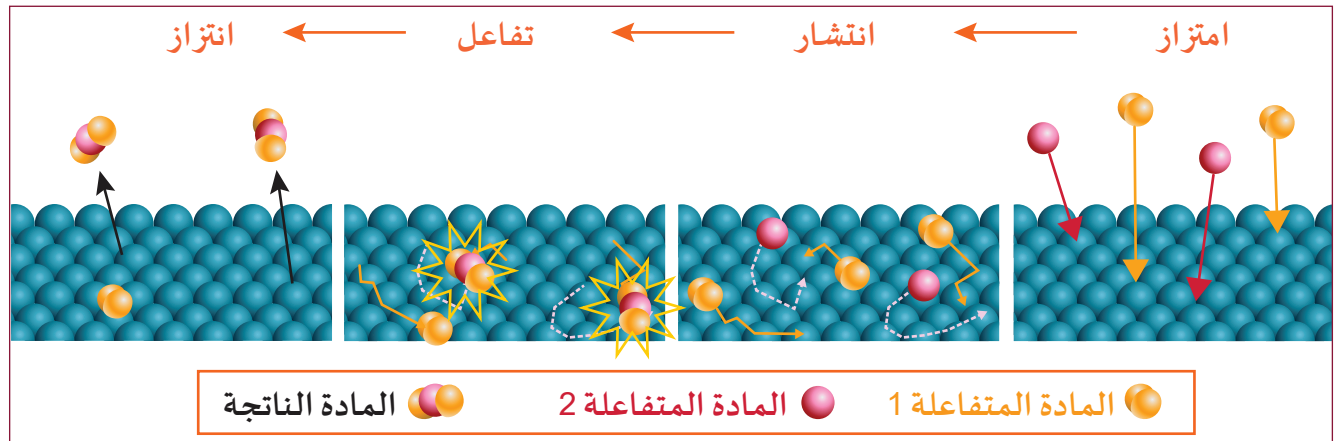
استخدام مهمّ للغاية للفلزّات الانتقاليّة، ويتمثّل في كونها **عوامل حفّازة Catalysts** في التفاعلات الكيميائيّة.

العامل الحفّاز مادة تزيد من سرعة التفاعل الكيميائي من خلال تقليل طاقة التنشيط، دون أن تُستهلك في أثناءه ومن دون أن تتغيّر بشكل ملحوظ.



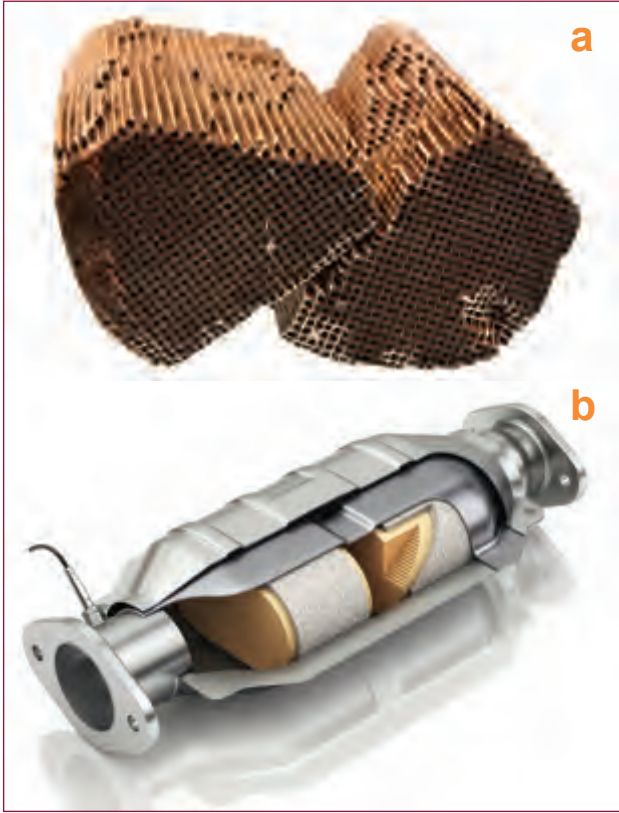
تزوّدنا الموائد الحفّازة بآليّة تفاعل بديلة يُمكن من خلالها أن تتفاعل الموائد المتفاعلة لإنتاج نفس المواد الناتجة التي يمكن أن تنتج عن التفاعل غير المحفّز. يسرّع العامل الحفّاز التفاعل الكيميائي من خلال خفض طاقة تنشيط التفاعل لتصبح أقلّ بكثير ممّا هي عليه في التفاعل غير المحفّز. وتبيّن الخطوات الأربع الآتية كيف تعمل المادّة المحفّزة الصلبة، مثل البلاتين، على إجراء التفاعل:

1. الامتزاز adsorption: يتمّ امتزاز الجزيئات المتفاعلة، مثل NO، على سطح العامل الحفّاز، مثل البلاتين بسبب التجاذبات التي تحدث بين العامل الحفّاز والجزيئات المتفاعلة.
 2. الانتشار diffusion: تنتشر (تهاجر) الجزيئات المتفاعلة على طول سطح العامل الحفّاز إلى أن تصادم.
 3. التفاعل reaction: يُضعف التجاذب الموجود بين العامل الحفّاز والموائد المتفاعلة روابطاً محدّدة موجودة في أحد جزيئي المادتين المتفاعلين أو في كليهما متيحاً بذلك حدوث تفاعل سريع عند التصادم.
 4. الانتزاز (عكس الامتزاز) desorption: تصبح خصائص المادّة الناتجة مختلفة كلياً عن الموائد المتفاعلة، ويرجع سبب التغيّر في الخصائص إلى الاختلافات التركيبية التي تجعل المادّة الناتجة غير منجذبة نحو سطح المادّة الحفّازة كما كانت من قبل. وفي غياب هذا النوع من التجاذب تنفصل جزيئات المادّة الناتجة عن سطح العامل الحفّاز.
- تُعَدُّ الفلزّات الانتقاليّة ومركّباتها عوامل حفّازة جيّدة بسبب قدرتها على تغيير حالة التأكسد، أو امتزاز الموائد الأخرى على سطحها، كما في حالة الفلزّات الإنتقالية. ويوضّح الشكل 2-18 هذه العمليّة.



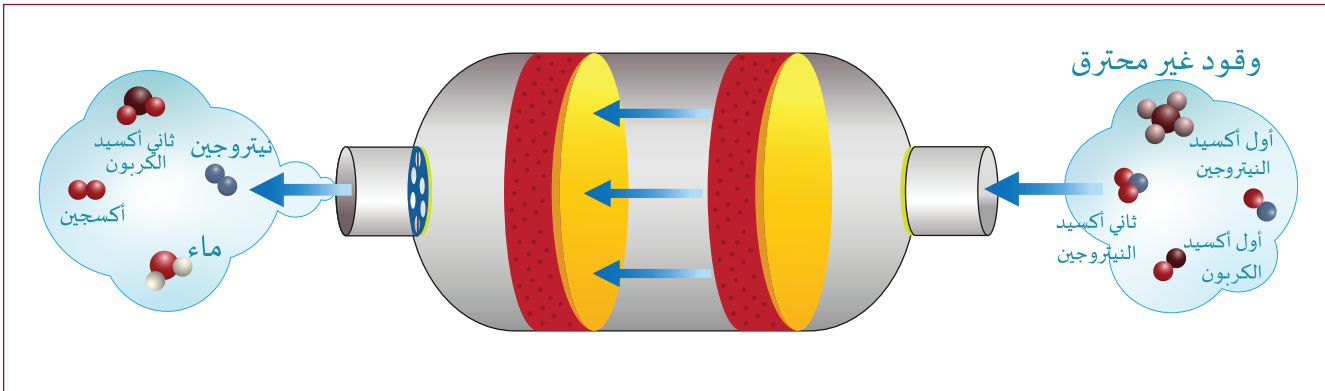
الشكل 2-18 الخطوات الأربع للتفاعل المحفّز.

المحوّلات الحفّازة



الشكل 19-2 (a) مقطع عرضي لمحوّل حفّاز. (b) قطع من موادّ من السيراميك من المحوّل الحفّاز

يُنتج العادم الموجود في المحرّكات التي تعمل بالجازولين (البزين) غازات خطيرة ملوّثة مثل أوّل أكسيد النيتروجين (NO)، وأوّل أكسيد الكربون (CO). وقبل أن ينطلق الغاز العادم إلى البيئة، فإنّه يمرّ عبر جهاز يُسمّى "محوّلاً حفّازاً" (انظر الشكل 19-2a). في داخل هذا المحوّل الحفّاز مادّة من السيراميك ذات مساحة سطح كبيرة مغطّاة بفلزّات انتقاليّة مثل الروديوم، أو البلاتيوم أو البلاتين (انظر الشكل 19-2b). تساعد مساحة السطح الكبيرة على معالجة الغاز العادم بسرعة كبيرة. وتتصرّف الفلزّات الانتقاليّة كعوامل حفّازة لتعمل على تغيير الغازات الملوّثة كيميائيّاً مع الوقود غير المتفاعل إلى جزيئات أقلّ ضرراً، مثل N_2 ، و CO_2 ، و H_2O (انظر الشكل 20-2).



الشكل 20-2 الغازات الداخلة والخارجة عبر المحوّل الحفّاز.

المتبّطات عكس العوامل الحفّازة، فهي تُبطئ التفاعلات الكيميائيّة من خلال جعل عمليّة التفاعل أكثر صعوبة. بالإستعانة بالشكل 18-2، كيف يمكن للمادة المثبّطة أن تجعل عمليّة اندماج الموادّ المتفاعلة في التفاعل الكيميائيّ أكثر صعوبة.



استخدامات الفناديوم والمنجنيز والتيتانيوم

الفناديوم



الشكل 2-21 بلّورات الفناديوم ذات الألوان القزحية.

عند إضافة كمّيات ضئيلة من الفناديوم إلى الفولاذ، فإنّ هذا يزيد من قوّته ومقاومته للتآكل على نحو كبير. يُستخدم الفناديوم أيضًا كعامل حفّاز في عمليّة إنتاج حمض الكبريتيك المستخدم في تكرير النفط. يُعدّ الفناديوم (انظر الشكل 2-21) من الفلزّات النادرة نسبيًا،

ويوجد في القشرة الأرضية بنسبة مقدارها 0.012% فقط.

مُركّبات الفناديوم سامّة، وتؤدي إلى تآكل بعض الأوعية المصنوعة من الفولاذ المقاوم للصدأ. لذا، فإنّ وجود هذه المُركّبات في النفط الخام غير مرغوب فيه. وإذا كان بالإمكان تطوير طرائق فعّالة لإزالة الفناديوم من النفط الخام، فإنّ شركات النفط ستكون قادرة على إنتاج جزء قيّم من البترول وتكرير منتج صديق للبيئة.

المنجنيز

يُستخدم المنجنيز لمنع حدوث الصدأ والتآكل على الفولاذ. يُعدّ المنجنيز المتأين جزءًا من الأصباغ الصناعيّة التي تدخل في الكثير من الألوان، والتي تعتمد على حالة التأكسد لأيونات المنجنيز (Mn)، يُستخدم ثاني أكسيد المنجنيز كمادّة كاثود (مستقبل الإلكترونات) في البطاريّات التي تتكوّن من الخارصين-الكربون، والبطاريّات القلويّة. تُعدّ برمنجنات الفلزّات القلويّة والقلويّة الأرضيّة أيضًا موادّ مؤكسدة قويّة. أمّا في علم الأحياء، فتُعدّ أيونات المنجنيز (II) ضروريّة للكثير من الإنزيمات التي تعمل على استقلاب (أيض) الأكسجين، بما في ذلك عمليّة البناء الضوئيّ التي تحدث في النباتات.



التيتانيوم

يحتلّ عنصر التيتانيوم المرتبة التاسعة من حيث كثرته ووفrته في القشرة الأرضيّة، إذ يشكّل ما يزيد عن 0.565% من كتلتها. والتيتانيوم عنصر قويّ جدّا عندما يكون في هيئته الفلزيّة، إلّا أنّه فلزّ خفيف الوزن وأكثر قوّة من الفولاذ، غير أنّ كثافته أقلّ من نصف كثافة الفولاذ. يُعرف عن عنصر التيتانيوم أنّه مقاوم للتآكل، ولكنّه في الحقيقة فلزّ نشيط وفعّال، ويتأكسد بسرعة ليشكّل طبقة قويّة وقاسية ومقاومة كيميائيًا. وهو فلزّ متوافق مع الأنسجة الحيويّة، يُستخدم بشكل واسع في الزراعات الطبيّة (انظر الشكل 2-22).

الشكل 2-22 (a) يُستخدم التيتانيوم في زراعة الأسنان. (b) صورة أشعة للمرفق تبيّن الصفائح والبراغي المثبتة فيه والمصنوعة من التيتانيوم. (c) كرة الحوض (الورك) ومقبس الزراعة المصنوعة من التيتانيوم.

استخدامات النحاس والنيوبيوم والحديد

النحاس

يُعدُّ النحاس موصلًا جيّدًا للكهرباء ، وهو يأتي في المرتبة الثانية بعد الفضة، وهو الفلزّ الأساسيّ المستخدم لتوصيل الكهرباء. جميع دول العالم تستخدم الموصلات الكهربائيّة المصنوعة من النحاس في ألواح دوائر الحاسوب، وفي داخل المنازل. وتُعدُّ بعض سبائك النحاس مهمّة أيضًا، بما فيها النحاس الأصفر (brass) والبرونز. تتكوّن سبيكة البرونز من النحاس والقصدير، أمّا سبيكة النحاس الأصفر فتتكوّن من النحاس والخرارصين.

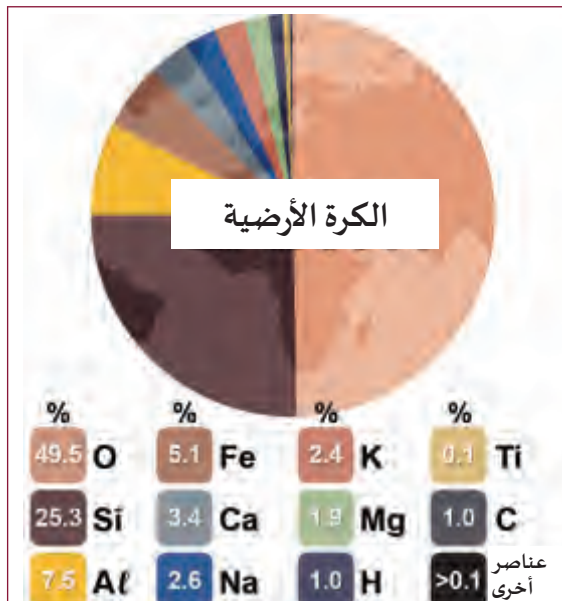
النيوبيوم

النيوبيوم فلزّ فضّي اللون مقاوم للتآكل، يُستخدم في السبائك ذات القوّة الفائقة مثل الفولاذ المقاوم للصدأ. تُستخدم السبائك التي تحتوي على النيوبيوم في محرّكات الطائرات النفاثة والصواريخ، وفي القواطع والعوارض المستخدمة في البناء، وفي منصّات النفط وخطوط أنابيب نقل البترول والغاز. يُستخدم هذا الفلزّ أيضًا في المغناطيسات ذات التوصيل الممتاز المستخدمة في مسرّعات الجسيمات، وفي ماسحات أجهزة التصوير بالرنين المغناطيسي. ويزيد أكسيد النيوبيوم معامل الانكسار، ما يتيح صنع نظارات تصحيحية للنظر ذات عدسات أرق وأقلّ سمكًا.

الحديد

الحديد عنصر نشط في كثير من المُركّبات التي تستخدمها الكائنات الحية مثل بروتين الهيموجلوبين الذي ينقل الأكسجين عبر جميع أنحاء أجسامنا.

ويُعدُّ الحديد العنصر الأكثر إنتاجًا من حيث كتلته من بين العناصر جميعها المستخدمة في التكنولوجيا



الشكل 2-24 النسب المئوية لوجود العناصر في القشرة الأرضية.

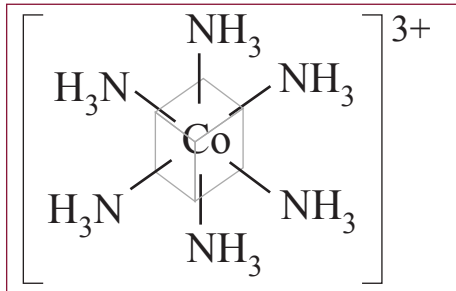
البشريّة. عندما يندمج الحديد في كمّيّة ضئيلة من الكربون يتحوّل إلى فولاذ. يُستخدم الفولاذ الكربوني الاعتياديّ في كلّ شيء تقريبًا، ابتداءً من علب الأطعمة المعدنية، مرورًا بالسيّارات، ووصولًا إلى الجسور والبنائات. وتشتمل سبائك الفولاذ ذي القوّة العالية على عناصر أخرى إضافية موجودة في الحديد.

وحياليًا يتم إنتاج المئات من سبائك الفولاذ التي لها سلسلة عريضة من الخصائص، بما فيها زيادة القوّة، وقابليّة الطّرق والسحب، ومقاومة التآكل. ويُعدّ الفولاذ المادّة التركيبيّة الأكثر أهميّة، والتي تُستخدم في البناء وتشديد الأبراج والجسور وتصنيع هياكل السيّارات والمحرّكات والأدوات بالإضافة إلى ملايين المنتجات المنزليّة.

المُركَّبات المعقَّدة للفلزَّات الانتقاليَّة

يمكن أن ترتبط أيونات الفلزَّات الانتقاليَّة بالليجندات المتعادلة والمشحونة على حدٍّ سواء لتشكيل **مُركَّبات معقَّدة Complexes**. في هذه المُركَّبات المعقَّدة، يشغل أيون الفلزَّ الانتقاليَّ الموقع المركزيَّ، بحيث يمكن أن ترتبط ليجند واحدة أو أكثر بالأيون المركزيَّ. أما **عدد التناسق Coordination number** فهو عدد الليجندات المتَّصلة بأيون الفلزَّ المركزيَّ. واستنادًا إلى شحنة الأيون المركزيَّ والشحنة الموجودة على الليجندات، يمكن أن يكون المُركَّب المعقَّد متعادلاً، أو مشحوناً بشحنة موجبة أو سالبة. وعندما يكون المُركَّب المعقَّد مشحوناً يُسمَّى **أيون المُركَّب المعقَّد Complex ion**.

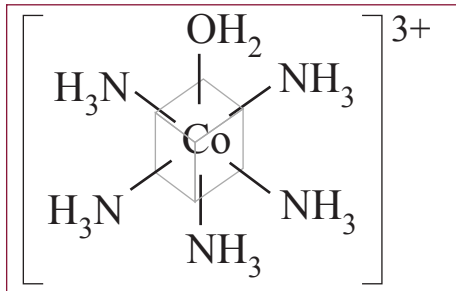
المُركَّبات المعقَّدة هي أنواع متعادلة أو مشحونة، تتكوّن من أيون فلزَّ مركزيّ مرتبط بليجند واحدة أو أكثر.



الشكل 2-25 أيون المُركَّب المعقَّد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

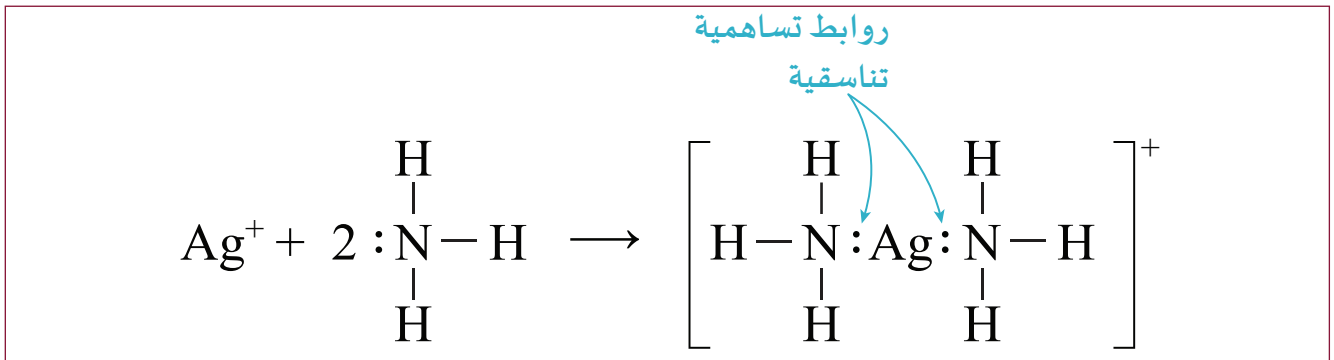
يبين الشكل 2-25 تركيب أيون المُركَّب المعقَّد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. في هذا الأيون المُركَّب المعقَّد، يمثّل Co^{3+} أيون الفلزَّ المركزيَّ، حيث ترتبط به (6) جُزيئات أمونيا (NH_3) بوصفها ليجندات. ويعطي هذا الأيون $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ المحلول لوناً أصفر برتقالياً.

يمكن أن يرتبط بأيون الفلزَّ الانتقاليّ نفسه أكثر من نوع واحد من الليجندات في المُركَّب المعقَّد نفسه. ويبين الشكل 2-26 أيون المُركَّب المعقَّد $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ ، حيث استُبدل الماء H_2O بإحدى ليجندات الأمونيا NH_3 الستة. ويعطي هذا الأيون $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ المحلول لوناً أحمر.



الشكل 2-26 أيون المُركَّب المعقَّد $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$.

ترتبط الليجندات من خلال الارتباط بزوج إلكترونات غير مرتبط منها بالفلك (d) الفارغ الموجود حول الأيون المركزيَّ. وبالتالي، فإنّ هذه الرابطة عبارة عن رابطة تساهمية تناسقية. ويبين الشكل 2-27 زوج الإلكترونات المنفرد غير المرتبط الموجود على كلِّ جُزيء من جزيئي الأمونيا، والذي ارتبط بأيون الفضة المركزيَّ (Ag^+) لتشكيل أيون المُركَّب المعقَّد $[Ag(NH_3)_2]^+$.



الشكل 2-27 الرابطة التساهميّة التناسقيّة الموجودة في أيون المُركَّب المعقَّد $[Ag(NH_3)_2]^+$.

أنواع الليجندات

يمكن أن تمتلك الليجندات أكثر من ذرّة لها زوج من الإلكترونات المنفردة غير المرتبطة. ومثل هذه الليجندات يمكن أن ترتبط بأكثر من زوج من الإلكترونات المنفردة غير المرتبطة مع الأيون المركزي استناداً إلى الموقع الفراغي الهندسي لأزواج الإلكترونات هذه. الذرّة المنفردة الموجودة في الليجند يمكن أن تمتلك أكثر من زوج واحد من الإلكترونات المنفردة غير المرتبطة، ولكنها ترتبط بزوج واحد فقط منها مع الأيون المركزي. وتُسمّى الليجندات التي ترتبط بزوج واحد فقط من الإلكترونات المنفردة غير المرتبطة **الأحادية الترابط** **Monodentate ligands**. ويوجد في الجدول 12-2 بعض الأمثلة على ليجندات أحادية الترابط.

ترتبط الليجندات الأحادية الترابط بزوج واحد فقط من الإلكترونات المنفردة غير المرتبطة مع أيون الفلزّ المركزي الموجود في المركّب المعقّد



الجدول 12-2 بعض الليجندات الأحادية الترابط المختارة.

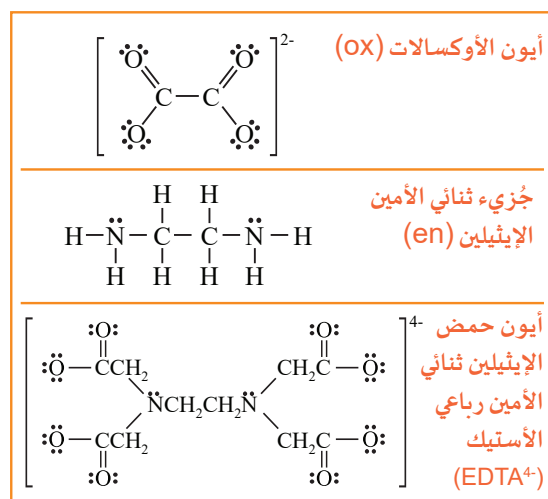
ليجندات أحادية الترابط					
الاسم	تركيب لويس	الليجند	الاسم	تركيب لويس	الليجند
أيون الكلوريد	$\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}^-$	Cl^-	أيون الفلوريد	$\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}^-$	F^-
أيون اليوديد	$\text{:}\ddot{\text{I}}\text{:}^-$	I^-	أيون البروميد	$\text{:}\ddot{\text{Br}}\text{:}^-$	Br^-
الأمونيا	$\text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{H}$ H	NH_3	الماء	$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$	H_2O
أول أكسيد الكربون	$\text{:C}\equiv\text{O:}$	CO	أيون الهيدروكسيد	$\text{:}\ddot{\text{O}}-\text{H}$	OH^-
أيون الثيوسينات	$\text{:}\ddot{\text{S}}-\text{C}\equiv\text{N:}^-$	SCN^-	أيون السيانيد	$\text{:C}\equiv\text{N:}^-$	CN^-

يمكن أن ترتبط بعض الليجندات، مثل أيون الأوكسالات (ox) (انظر الجدول 13-2) بزوجين من الإلكترونات من ذرتين من ذرات الأكسجين الأربعة التي يمتلكها هذا الأيون، وتُسمّى هذه الليجندات التي ترتبط بزوجين من الإلكترونات **الليجندات الثنائية الترابط** **Bidentate ligands**.

جُزئيّ ثنائي أمين الإيثيلين (en) (انظر الجدول 13-2) مثلاً، هو عبارة عن ليجند ثنائي الترابط. إذ لا يمكن أن تُشارك الإلكترونات المنفردة غير المرتبطة جميعها

الموجودة على الليجند أيون الفلزّ المركزي. ويرجع هذا في الغالب إلى المحدّدات الفراغية الهندسية الموجودة بين الأيون المركزي والليجند. يمتلك أيون حمض الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي الأسيتيك (EDTA^{4-}) الذي يحمل الشحنة (-4) المبيّن في الجدول 13-2 عدداً من أزواج الإلكترونات المنفردة غير المرتبطة. يرتبط هذا الأيون في العادة بستّة من أزواج الإلكترونات هذه بالاعتماد على أيون الفلزّ المركزي. وتُسمّى هذه الليجندات التي ترتبط بأكثر من زوجين من الإلكترونات

الليجندات المتعدّدة الترابط **Polydentate ligands**.



ألوان المركبات المعقدة للفلزات الانتقالية

عندما ترتبط الليجندات بأيونات الفلزات الانتقالية، تنفصل أفلاك (d) في طاقتها. يؤدي هذا الانفصال في الطاقة إلى إنتاج عدد من المركبات المعقدة تظهر بلون مميز عند ملاحظتها في الضوء الأبيض. عندما ترتبط ليجندات مختلفة بأيون الفلز الانتقالي، تنقسم أفلاكها من نوع (d) بطاقات مختلفة. وبالتالي، فعند استبدال الليجندات من أيون الفلز المركزي بليجندات أخرى مختلفة، يختلف لون المركب المعقد الجديد عن المركب المعقد الذي يسبقه.

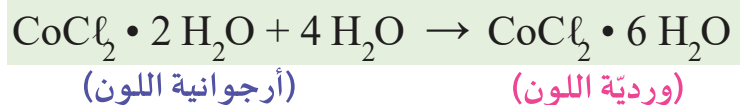
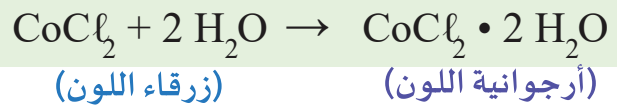


الشكل 28-2 حجر كريم مقصوص ومصقول من: (a) الياقوت، (b) الزمرد.

إن الألوان المميزة التي تظهر بها أحجار الياقوت والزمرد الكريمة يرجع سببها إلى وجود شوائب مكونة من أيونات (Cr^{3+}) في بلورات كل منهما: أحجار الياقوت الكريمة هي بلورات من أكسيد الألومنيوم، Al_2O_3 ، أما أحجار الزمرد الكريمة فهي بلورات من سيليكات ألومنيوم البريليوم، $Be_3Al_2(SiO_3)_6$. وقد استُبدل بما يقارب (1%) من أيونات الألومنيوم في كلتا البلورتين بأيونات الكروم (III) عندما تشكلت هذه البلورات. والأيونات الموجودة في حجارة الياقوت تُقسم أفلاك أيونات الكروم من نوع (d) بشكل مختلف عن الأيونات الموجودة في حجارة الزمرد، ويكون الناتج عبارة عن ألوان مميزة لكل حجر كريم منهما (انظر الشكل 28-2).

إن بلورات كلوريد الكوبالت (II)، $CoCl_2$ ، غير المائية (وتعني بدون ماء) ذات لون أزرق. عندما تتعرض هذه البلورات إلى الرطوبة، سترتبط جزيئات الماء بالتركيب البلوري لبلورات كلوريد الكوبالت (II)، $CoCl_2$ ، كليجندات بأيون Co^{2+} . وعندما تمتص هذه البلورات كمية كافية من الماء لتكوين مركب ثنائي الماء، $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ ، تحدث إزاحة في طاقة أفلاك (d) المنفصلة بالفعل نتيجة وجود أيونات الكلوريد مما يؤدي إلى تكوين بلورات أرجوانية اللون. ومع الاستمرار بامتصاص الرطوبة، تُشكل البلورات في النهاية مركباً سداسي الماء، $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ، فيتغير لون البلورات إلى اللون الوردي. والمعادلات الكيميائية التي تمثل هذه التحولات هي على النحو الآتي:

وضّح كيف يمكن عكس تميّه مركّب سداسي كلوريد الكوبالت (II)، وكيف يمكنك أن تعرف أن عملية إزالة الماء منه كانت مكتملة.



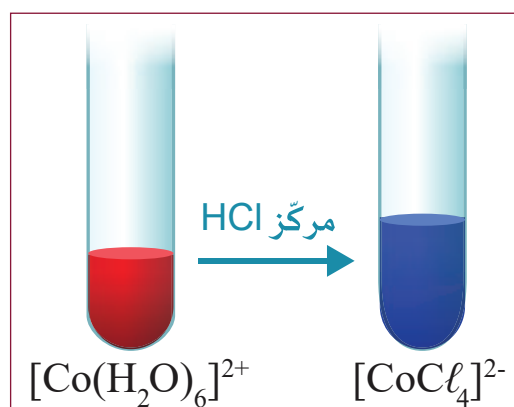
تابع - ألوان المُركّبات المعقّدة للفلزّات الانتقاليّة



الشكل 29-2 مزهرية ووعاء لونهما "أزرق الكوبالت".

تنصهر أيونات الكوبالت في الزجاج فتضفي عليه لونًا أزرق جميلاً (انظر الشكل 29-2)، وينسب هذا اللون الأزرق إلى الكوبالت، لذلك يُسمّى "أزرق الكوبالت". وتنصهر أيونات الفلزّات الأخرى في الزجاج منتجة بذلك ألوانًا مختلفة.

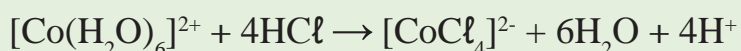
عندما توضع أيونات المُركّبات المعقّدة في المحاليل التي تحتوي على ليجندات محتملة، يمكن أن يحدث تفاعل متبادل، حيث تتبادل الليجندات الموجودة في المحاليل مع الليجندات الموجودة في أيونات مُركّبات المعقّد، إذا كانت الليجندات الجديدة ستكون روابط مع أيون الفلزّ المركزيّ أقوى من الليجندات المرتبطة الموجودة أصلاً.



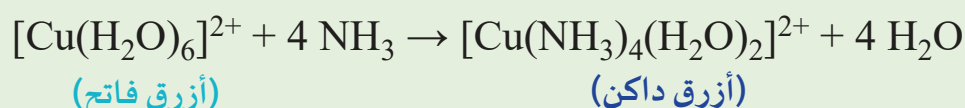
الشكل 30-2 تبادل الليجند كوبالت (II).

على سبيل المثال، تكوّن أيونات الكوبالت (II) المائيّة (Co^{2+}) أيون مركب معقّد الكوبالت (II) سداسي الماء، $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: عند إضافة حمض الهيدروكلوريك المركّز إلى المحلول، ستتبادل أيونات الكلوريد (Cl^-) ، القادمة من حمض الهيدروكلوريك مع ليجندات جزيئات الماء المرتبطة بأيون الكوبالت (II) المركزيّ لتكوين أيون مركب معقّد رباعي كلوريد الكوبالت (II) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ عندها سيتغيّر لون المحلول من اللون الورديّ إلى اللون الأزرق الداكن عندما تحدث عمليّة تبادل الليجندات (انظر الشكل 30-2).

والمعادلة الكيميائيّة التي تصف هذا التفاعل هي على النحو الآتي:



في بعض الأحيان يمكن أن يحدث تبادل جزئيّ بين الليجندات، كما هو الحال عند حدوث تفاعل بين أيون معقّد النحاس سداسي الماء، $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ، والأمونيا، NH_3 . في هذا التفاعل، سيحدث تبادل بين أربع من ليجندات جزيئات الماء الست وأربع جزيئات أمونيا، بحيث يكون لون المحلول في البداية أزرق فاتحًا، ثمّ يتغيّر لونه بسرعة إلى الأزرق الداكن جدًّا نتيجة لتكوّن أيون مركب معقّد جديد. تكون عمليّة تبادل الليجندات في الغالب غير مكتملة عندما يحدث تداخل فراغيّ (غير مرتبط-موضعي) بين الليجندات. هذا يعني أن عمليّة تبادل الليجندات تتوقّف قبل أن يتمّ تبادل الليجندات جميعها إذا احتلّت الليجندات الجديدة مساحة أكبر حول أيون الفلزّ المركزيّ من الليجندات المُستبدلة.



أعداد التناسق للمركبات المعقدة

عدد التناسق للمركب المعقد هو عدد الليجندات المرتبطة (ذرات أو جزيئات أو أيونات) بشكل مباشر بأيون الفلز المركزي. ويتم تحديد هذه الليجندات عن طريق تضمين كل من الصيغة الكيميائية لليجندات وعدد هذه الليجندات الموجودة في داخل القوسين المربعين للصيغة الكيميائية لأيون المركب المعقد. تكون قيمة أعداد التناسق في الغالب ضمن مدى يقع بين 2 إلى 12؛ وأكثر أعداد التناسق شيوعاً هما 4، و6، أما التناسق ذات القيمة الفردية فتكون نادرة جداً. ويمكن أن تكون أيونات المركب المعقد مركبات عن طريق الروابط الأيونية مع الأيونات المشحونة بشحنات متعاكسة أو مع أيونات مركب معقد مشحونة بشحنات متعاكسة، وهذه الأيونات تُسمى **الأيونات المقابلة Counter ions**، وهي أيونات غير مرتبطة بشكل مباشر بأيون الفلز المركزي مثل ارتباط الليجندات به. في الصيغة الكيميائية، توضع رموز الأيونات المقابلة في خارج القوسين المربعين لصيغة أيون المركب المعقد الكيميائي.

مثال 7

حدّد أيون المركب المعقد، والأيونات المقابلة، والشحنة الموجودة على أيون المركب المعقد، والليجندات، وعدد التناسق لأيون الفلز المركزي، والشحنة الموجودة على أيون الفلز المركزي للمركب المعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

الحل

- توجد صيغة أيون المركب المعقد في داخل القوسين المربعين في الصيغة الآتية: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$.
- الأيونات المقابلة هي أيون الكلوريد الموجودان في الصيغة: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.
- يمتلك كل أيون من أيوني الكلوريد شحنة سالبة واحدة (Cl^{-1}). لذا، يجب أن يمتلك أيون المركب المعقد شحنة موجبة تساوي (+2). $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}\text{Cl}_2$
- أيون الكوبالت هو أيون الفلز المركزي، وهو مرتبط بنوعين من الليجندات، هما: (الأمونيا NH_3)، والكلوريد (Cl^{-1}): $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$.
- هنالك 5 جزيئات NH_3 أحادية الترابط موجودة في الأيون المعقد: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ ، وأيون كلوريد واحد أحادي الترابط $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ ؛ لذا، فإن عدد التناسق هو (6) : $(5 \times 1) + (1 \times 1) = 6$.
- يمتلك أيون المركب المعقد شحنة موجبة تساوي (+2)، أما جزيئات الأمونيا فلا تمتلك أية شحنة، وتمتلك أيونات الكلوريد شحنة سالبة تساوي (-1). لهذا، يمكن حساب الشحنة الموجودة على الكوبالت، وهو أيون الفلز المركزي، والتي تساوي (+3):

$$+2 = ((-1) \times 1) + (0 \times 5) + (+3)$$

$$\begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ +3 \end{array} \quad \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{array} \quad [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$$



مُرَكَّبَات النحاس (II) المعقّدة

3-2

هل يمكن تطوير الكشف النوعي عن أيونات النحاس (II) من خلال الملاحظات والتجارب البسيطة في المختبر؟	سؤال الاستقصاء
كبريتات النحاس (II) خماسيّة الماء ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)، محلول أمونيا، محلول هيدروكسيد الصوديوم، ماء مقطّر أو منزوع الأيونات، ميزان إلكترونيّ، دورق سعته (100 mL)، أنابيب اختبار، حامل أنابيب اختبار. ساق زجاجيّة.	الموادّ المطلوبة

الإجراءات المختبريّة



1. زن (5g) تقريبًا من بلّورات كبريتات النحاس (II) خماسيّة الماء، ثمّ ضع هذه البلّورات في دورق سعته (100 mL)، ولاحظ لونها.
2. أضف (50 mL) تقريبًا من الماء المقطّر أو المنزوع الأيونات إلى الدورق، وحركّ بساق زجاجيّة إلى أن تذوب البلّورات جميعها.
3. صبّ (5 mL) تقريبًا من هذا المحلول في أنبوب اختبار، وضع العنوان الآتي له: " $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ "، ثمّ ضع أنبوب الاختبار هذا على حامل الأنابيب.
4. صبّ نصف المحلول في دورق آخر سعته (100 mL).
5. ابدأ بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) إلى أحد الدورقَيْن، قطرة بعد قطرة، وحركّ المخلوط بلطف وحذر بعد إضافة كلّ قطرة. استمرّ بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى أن يحدث تغيّر ملحوظ في معظم أجزاء المحلول.
6. صبّ (5 mL) تقريبًا من هذا المحلول في أنبوب اختبار، وضع العنوان الآتي له: " $\text{Cu}(\text{OH})_2$ "، ثمّ ضع أنبوب الاختبار هذا على حامل الأنابيب.
7. باستخدام محلول الأمونيا ($\text{NH}_3(\text{aq})$)، كرّر الخطوة 5 مع المحلول الموجود في الدورق الآخر الذي يحتوي على محلول كبريتات النحاس (II). في البداية، ستتمّ ملاحظة كلا التفاعلين، ثمّ سيتمّ تفسير هذه الملاحظات في أوراق العمل. استمرّ بإضافة قطرات من محلول الأمونيا إلى أن يتشكّل محلول متجانس.
8. صبّ (5 mL) تقريبًا من هذا المحلول في أنبوب اختبار، وضع العنوان الآتي له: " $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ "، ثمّ ضع أنبوب الاختبار هذا على حامل الأنابيب.
9. باستخدام المحاليل الموجودة في الأنابيب الثلاثة المُعَنَوَنَة، دوّن الملاحظات التي تصف هذه المحاليل. أهي صافية أم عكرة (مشيرة إلى تشكّل راسب في المحلول)؟ ما لون هذه المحاليل؟

ما الملاحظات الإضافية التي يجب إجراؤها وأخذها بالحسبان باستخدام إجراءات مشابهة لتطوير اختبار نوعيٍّ لأيونات النحاس (II) (Cu^{2+})؟



تقويم الدرس 2-3

1. أي من المجموعات الآتية تبين الترتيب الصحيح لخطوات عملية التحفيز؟
 - a. انتزاع ← انتشار ← تفاعل ← امتزاز
 - b. انتشار ← تفاعل ← انتزاع ← امتزاز
 - c. تفاعل ← امتزاز ← انتشار ← انتزاع
 - d. امتزاز ← انتشار ← تفاعل ← انتزاع
2. أي زوج من أزواج الليجندات الآتية يُعدُّ كل واحد منهما أحادي الترابط؟
 - a. الأمونيا (NH_3)، و (EDTA^{4-})
 - b. أيون الفلوريد (F^-)، والأوكسالات (ox)
 - c. أيون الكلوريد (Cl^-)، والإيثيلين ثنائي الأمين (en)
 - d. أيون الهيدروكسيد (OH^-)، وأول أكسيد الكربون (CO)
3. أي من الأسباب الآتية يُعدُّ الأكثر احتمالاً لتغيّر اللون في التفاعل الذي يتضمّن أيوناً مركباً معقّداً؟
 - a. حدوث تبادل لليجند.
 - b. تحوّل المحلول القاعديّ إلى محلول حمضيّ.
 - c. تحوّل المحلول الحمضيّ إلى محلول قاعديّ.
 - d. تغيّر التوزيع الإلكتروني لأيون الفلزّ المركزيّ.
4. أي من الأعداد الآتية يمثّل عدد التناسق الموجود في $[\text{Ni}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ ؟
 - a. 2
 - b. 4
 - c. 5
 - d. 6
5. حدّد الأيون المركّب المعقّد، والأيونات المقابلة، والشحنة الموجودة على أيون المركّب المعقّد، والليجندات، وعدد التناسق لأيون الفلزّ المركزيّ، والشحنة الموجودة على أيون الفلزّ المركزيّ للمركّب المعقّد $[\text{Cu}(\text{Cl})_5]^{3-}$ ؟
6. ما الشحنة الموجودة على أيون الفلزّ المركزيّ في أيون المركّب المعقّد $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ؟
7. ما عدد الليجندات الكلّي الموجودة في أيون المركّب المعقّد $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ ؟
8. حدّد نوع الرابطة التي تكونت بين أيون الفلزّ المركزيّ الموجود في مركّب معقّد ما وليجنداته.
9. لماذا لا تمتلك الليجندات شحنة موجبة في العادة؟



هانز ألبريشت بيثي 1906-2005 Hans Albert Bethe



الشكل 1-31 هانز ألبريشت بيثي.

لقب زملاء وطلاب الدكتور هانز ألبريشت بيثي (الشكل 2-30) «بواحد من أعظم الفيزيائيين» و «الشخص الأعظم في حلّ المشكلات» في القرن العشرين. ولد في ستراسبورغ ، ألمانيا (الآن جزء من فرنسا)، وبتوجيه من الفيزيائي النظري الألماني الشهير ، أرنولد سمرفيلد Arnold Summerfeld ، حصل بيث على درجة الدكتوراه في العام 1926 من جامعة ميونيخ ، ألمانيا. وكانت أطروحة الدكتوراه «تحليل حيود الإلكترون في البلّورات» وصل في أطروحته إلى إظهار علاقة كبيرة بين سلوك الإلكترونات والأشعة السينية. وقد ساعد عمله هذا على إعطاء مصداقية لنظرية "ميكانيكا الموجة الكمومية".

في ثلاثينيات القرن الماضي ، تعاون بيثي مع جون هازبروك فان فليك John Hasbrouck في تشكيل نظرية المجال البلّوري (CFT). وقد دمجت نظرية CFT لاحقًا في النظرية المدارية الجزيئية (MOT) لتشكيل نظرية مجال الليجندات (LFT) والتي استخدمت في التنبؤ بالروابط الكيميائية في مركّبات العناصر الانتقالية المعقدة.

في العام 1935، بدأ العمل في جامعة كورنيل في إيثاكا ، نيويورك، الولايات المتحدة الأمريكية. وقد عاش هناك إلى أن توفي في العام 2005 عن عمر يناهز 98 سنة.



الشكل 1-32 الانفجار الذري الأول، 16 يوليو 1945.

في ثلاثينيات القرن الماضي، ساعد بيثي على استنباط المعادلات النووية التي أوضحت إنتاج الطاقة في النجوم. وتتويجًا لعمله هذا، فقد منح جائزة نوبل في العام 1967. وخوفًا من أن تكون ألمانيا الدولة الأولى التي ستطوّر أسلحة نووية، غادر بيث كورنيل في خلال الحرب العالمية الثانية للعمل على مشروع مانهاتن في تطوير القنبلة الذرية. بعد انتهاء الحرب، وحتى وفاته ، عمل بيث بلا كلل مع الحكومات لحظر استخدام واختبار هذه الأسلحة والحدّ منها.

الوحدة 2

ملخص

الدرس 1-2 التوزيع الإلكتروني وخصائص عناصر السلسلة الانتقالية الأولى

- تقع الإلكترونات الخارجية لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى في المستويين الفرعيين (4s) و (3d).
- يُمكن كتابة التوزيع الإلكتروني لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى من موقعها في الجدول الدوري بتطبيق قاعدة هوند **Hunds rule**.
- يحتوي الكروم والنحاس على توزيع إلكتروني مختلف عن القواعد المتبعة.
- تظهر في الغالب بلّورات ومحاليل العناصر الانتقالية ذات لون خاص. ينتج اللون عن «انفصال» أفلاك (d) المُستَحَثّة بواسطة جُزئيّات أو أيونات ترتبط بأيون العنصر المركزي، وتُسمى **ليجندات (مترابطات) Ligands**.

الدرس 2-2 تكوين الأيونات المتعدّدة

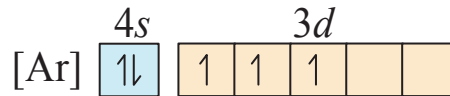
- الجُسيّمات التي لها التوزيع الإلكتروني نفسه تُسمى **متساوية إلكترونيًا (أيزوإلكترونية) Isoelectronic**.
- تشكّل العناصر الانتقالية أيونات مستقرة بتوزيع إلكتروني غير متساوٍ إلكترونيًا مع أي توزيع إلكتروني لأحد الغازات النبيلة.
- يمكن أن يشكّل الكثير من العناصر الانتقالية أيونات موجبة متعدّدة.
- يمكن لأيون العنصر الانتقاليّ أن يعمل كعامل مؤكسد ومختزل إذا كان من الممكن تحقيق حالة تأكسد أصغر أو أكبر للأيون.

الدرس 3-2 استخدامات العناصر الانتقالية وأيوناتها

- يمكن استخدام بعض العناصر الانتقالية **كعوامل حفّازة Catalysts** (عوامل مساعدة) تزيد من سرعة التفاعلات الكيميائية من دون استهلاكها.
- **المُرَكَّبَات المعقّدة Complexes** عبارة عن جزيئات تتكوّن من الرابطة (التساهميّة التناسقيّة) التي تربط ليجند أو أكثر بأيون فلزيّ مركزيّ.
- تُسمى المُرَكَّبَات المعقّدة المشحونة **أيونات مُرَكَّبَات معقّدة Complex ions**.
- ترتبط الليجندات بأيونات الفلزّ المركزيّة من خلال الارتباط بزوج واحد من الإلكترونات مع أيون الفلزّ. تُسمى الليجند التي ترتبط بزوج واحد فقط من الإلكترونات مع أيون الفلزّ **"ليجندات أحاديّة الترابط" Monodentate ligand**.
- عندما ترتبط الليجندات المختلفة بأيون الفلزّ المركزيّ، تُظهر المُرَكَّبَات المعقّدة الناتجة تغيّرات لون مميزة.
- **عدد التناسق Coordination number** للمُرَكَّب المعقّد هو عدد الليجندات المرتبطة مباشرة بأيون الفلزّ المركزيّ.
- **الأيونات المقابلة Counter ion** هي عبارة عن أيونات في المُرَكَّب المعقّد لا ترتبط مباشرة بأيون الفلزّ المركزيّ، ولها شحنة تخالف شحنة أيون المُرَكَّب المعقّد.

اختيار من متعدد

1. ما العنصر الذي يُمثّل توزيعه الإلكتروني حسب قاعدة هوند بترميز "المربع-السهم" باستخدام الغاز النبيل الآتي:



- a. التيتانيوم
- b. الفناديوم
- c. الكروم
- d. المنجنيز

2. ما العنصر الذي له التوزيع الإلكتروني $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$ ؟

- a. الحديد
- b. النحاس
- c. سكانديوم
- d. الكروم

3. أيّ من العناصر الآتية يمكن أن يتمّ العثور عليه في بلّورات ذات لون أزرق؟

- a. الحديد
- b. الصوديوم
- c. الكالسيوم
- d. النحاس

4. ما العنصر الذي له حالات تأكسد موجبة متعددة؟

- a. النيكل
- b. الليثيوم
- c. الباريوم
- d. البوتاسيوم

5. أيّ عنصر يشكّل كلوريدات لها الصيغة العامة XCl و XCl_2 ؟

- a. الزنك
- b. الكوبالت
- c. نحاس
- d. الكروم

6. أيُّ من الأيونات متساوٍ إلكترونياً (أيزو إلكترونياً) مع Mn^{3+} ؟

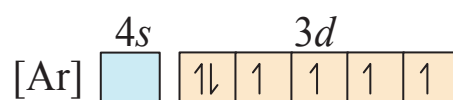
a. Fe^{3+}

b. Ti^{3+}

c. Cr^{+2}

d. Mn^{2+}

7. أيُّ من الأيونات الآتية لديه التوزيع الإلكتروني حسب قاعدة هوند بترميز "المربع-السهم" باستخدام الغاز النبيل:



a. Ti^{4+}

b. Fe^{2+}

c. Ni^{2+}

d. Zn^{4+}

8. ما العامل المؤكسد في المعادلة الكيميائية التالية ؟



a. FeSO_4

b. H_2SO_4

c. KMnO_4

d. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

9. أيُّ من الآتية يمكن أن يكون عاملاً مؤكسداً أو عاملاً مختزلاً؟

a. Cu^0

b. Cr^{3+}

c. Sc^{3+}

d. Zn^{2+}

10. ما التوزيع الإلكتروني لأيون النحاس Cu^+ ؟

a. $[\text{Ar}]4s^13d^9$

b. $[\text{Ar}]4s^23d^8$

c. $[\text{Ar}]4s^03d^{10}$

d. $[\text{Ar}]4s^13d^{10}$

11. أيُّ مما يأتي هو السبب الأصحَّ لعدم كتابة صيغة العامل الحفّاز كمتفاعل في المعادلة الكيميائية؟



- a. تعمل العوامل الحفّازة على تسريع التفاعل الكيميائي.
- b. يتم إنتاج العوامل الحفّازة في أثناء التفاعل الكيميائي.
- c. لا تستهلك العوامل الحفّازة في أثناء التفاعل الكيميائي.
- d. لا تتفاعل العوامل الحفّازة مع المواد المتفاعلة في التفاعل.

12. ماذا يحدث في خلال خطوة الامتزاز في التفاعل المحفّز؟



- a. تخرج جزيئات الناتج من سطح العامل الحفّاز.
- b. تنتشر جزيئات الناتج على طول سطح العامل الحفّاز.
- c. تنتشر جزيئات المواد المتفاعلة على طول سطح العامل الحفّاز.
- d. تُمتصّ جزيئات المواد المتفاعلة على سطح العامل الحفّاز.

13. ما خصائص التيتانيوم التي تجعله مفيداً ليستخدم في الزراعة الطبيّة؟



- a. كثافة منخفضة نسبياً وقويّ ومتوافق بيولوجياً
- b. كثافة منخفضة نسبياً وقوي وقابل للتحلل
- c. كثافة عالية نسبياً وقوي وحيويّ بيولوجياً
- d. كثافة عالية نسبياً وقوي وحيويّ في التحلل

14. أيّ من الآتي يحدّد بشكل صحيح أيون الفلزّ المركزيّ والليجندات في المركّب المعقّد



- a. أيون مركزيّ Br؛ الليجندات NH_3
- b. أيون مركزيّ Fe؛ الليجندات NH_3
- c. أيون مركزيّ Br؛ الليجندات Fe، NH_3
- d. أيون مركزيّ Fe؛ الليجندات Br، NH_3

15. ما شحنة الأيون المركّب المعقّد في $[Fe(CO)_4Cl_2]Cl$ ؟



- a. +1
- b. +2
- c. +4
- d. +6

16. أيّ ممّا يأتي عدد التناسق المرتبط بأيون الفلزّ المركزيّ لا يساوي (6)؟



- a. $[Co(en)_3]^{3+}$
- b. $[Cu(CN)_4]Br_2$
- c. $[Cr(NH_3)_2(ox)_2]Br$
- d. $[Co(H_2O)_4(NH_3)(OH)]Br$

17. ارسم التوزيع الإلكتروني الرئيس حسب قاعدة هوند بترميز "المرّج-السهم" لغاز نبيل يمثل ذرة النحاس.

18. أيّ عنصر له التوزيع الإلكتروني $[Ar] 4s^2 3d^1$ ؟

19. معتمداً على الأفلاك (d)، اشرح السبب الذي يمنع المحلول المائي لأيونات الكالسيوم من إظهار لون مميز.

20. ما عدد الأفلاك نصف الممتلئة والتي سيتم تمثيلها من خلال التوزيع الإلكتروني لذرة الكوبالت (Co)؟

21. باستخدام الجدول 2-6، اكتب الصيغ الممكنة نظرياً لأكاسيد الفناديوم جميعها.

22. ما عدد عناصر السلسلة الأولى الانتقالية التي تحتوي على ذرات تحتوي على إلكترون واحد غير مرتبط على الأقل في المستوى الفرعي (3d)؟

23. ما الاسم الذي يُطلق على الجُسيمات التي ترتبط مباشرة بأيونات الفلز المركزي؟

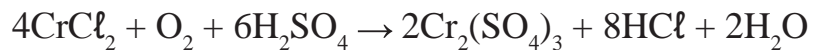
24. ما العنصر الذي يحتوي على أيون (+2) المتساوي إلكترونياً (أيزو إلكترونية) مع أيون (Cu^+) ؟

25. من حيث التوزيع الإلكتروني، اشرح سبب قدرة الكثير من عناصر السلسلة الأولى الانتقالية على تكوين أيونات متعددة؟

26. ارسم التوزيع الإلكتروني الرئيس حسب قاعدة هوند بترميز "المرّج-السهم" لغاز نبيل لأيون (Mn^{4+}) .

27. أيّ عنصر له أيون يحمل شحنة مقدارها (+3) له توزيع إلكتروني $[Ar] 4s^0 3d^4$ ؟

28. حدّد كلّاً من العامل المؤكسد والعامل المختزل في المعادلة الكيميائية الآتية:



29. اشرح السبب في عدم قدرة (Cr^{6+}) على أن يعمل كعامل مختزل، ويستطيع (Mn^{6+}) ذلك في الوقت نفسه.

30. اشرح سبب قدرة (Fe^{2+}) العمل كعامل مؤكسد أو عامل مختزل.

31. ما سبب امتصاص سطح العامل الحفّاز لجزيء؟


32. اذكر اسم جُزيء واحد أو أكثر يقوم المحوّل الحفّاز بتحويل الغازات الخطرة إليه .



33. أيُّ عنصر من عناصر السلسلة الأولى الانتقالية هو أيون الفلز المركزي في جُزيء الهيموجلوبين؟

34. أيُّ عنصر انتقالي هو الفلز الأساس في سبائك البرونز؟


35. أي عنصر هو أكثر عناصر السلسلة الأولى الانتقالية وفرة في قشرة الأرض؟ 

36. ما الفلك الذي يتشارك إلكترونات مع الليجندات لإيون عنصر في السلسلة الأولى الانتقالية، ولماذا يجب أن يكون هذا الفلك فارغاً؟ 

37. ما عدد الليجندات المرتبطة بأيون الفلز المركزي في المركب $[Fe(CN)_6]Cl_4$ ؟ 

38. ما عدد التناسق لأيون الفلز المركزي في المركب $[Ni(CO)_2Cl_2]$ ؟ 

39. ما شحنة أيون الفلز المركزي في الأيون المركب المعقد $[MnF_6]^{4-}$ ؟ 

40. بيّن كيف يُمكن للأيون المركب المعقد $[Co(ox)_3]^{4-}$ أن يرتبط بثلاثة ليجندات مع أن عدد تناسقه يساوي 6؟ 

41. ما شحنة أيون الفلز المركزي في المركب المعقد $[Co(H_2O)_4(NH_3)(OH)]Cl$ ؟ 

42. ما عدد التناسق لأيون الفلز المركزي في الأيون المركب المعقد $[Ni(NH_3)_2(en)]^{2+}$ ؟ 

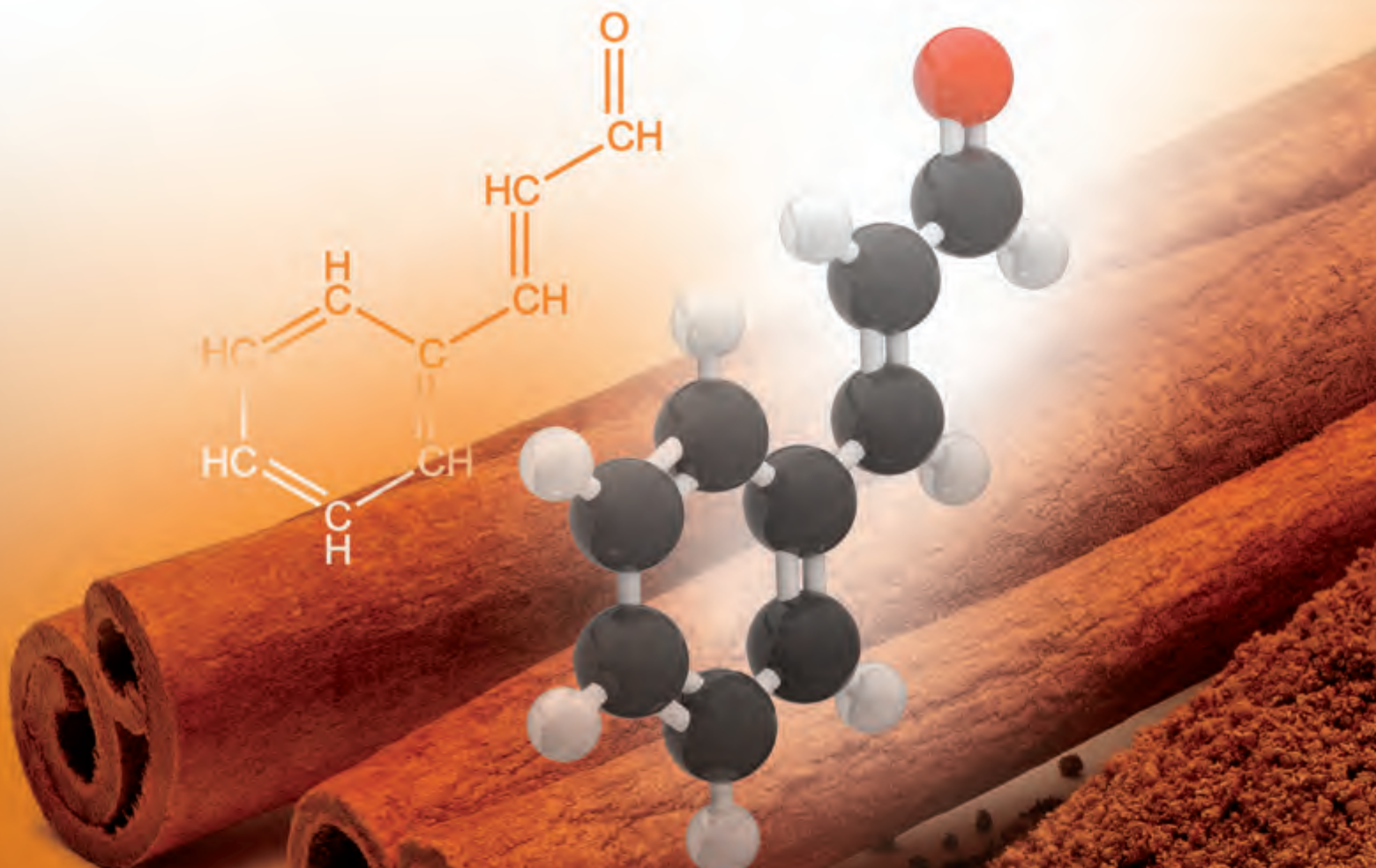
43. ناقش في مجموعات ثنائية ما إذا كان يجب تصنيف السكندريوم والخرصين على أنّهما عناصر انتقالية. مستنداً إلى تعريف العناصر الانتقالية بأنها عناصر الفئة "d" وهي العناصر التي تكون أكثر من أيون مستقر واحد مع مستويات فرعية (d) مملوءة جزئياً، ادعم موقفك بشواهد أخرى.

44. يستخدم الكثير من عناصر السلسلة الأولى الانتقالية المختلفة في العمليات الصناعية في قطر. تشمل أمثلة هذه العمليات المواد الكيميائية لإنتاج وتكرير النفط. حيث يمكن استخدام هذه العناصر كعوامل حفّازة، أو موادّ كيميائية متفاعلة، أو لصنع الأدوات أو المعدات. ابحث عن عنصرين انتقاليين من عناصر السلسلة الأولى واكتب فقرة قصيرة حول كلّ منها تتضمن:

a. العملية الصناعية التي يتم استخدامها فيها.

b. كيف يستخدم العنصر في هذه العملية – حيث يجب أن يكون واحد على الأقل من التطبيقات كحفّاز؟

c. ما هي خصائص العنصر التي تجعله مفيداً في هذا التطبيق بالذات؟



الوحدة 3

الكيمياء العضوية

Organic Chemistry

في هذه الوحدة

C1203

C1204

الدرس 1-3: الأشكال الهندسية للجزيئات

الدرس 2-3: ميكانيكيات التفاعلات العضوية

الدرس 3-3: المركبات العضوية الأروماتية

مقدمة الوحدة

تعتمد خصائص المركّبات العضويّة مباشرة على الأشكال البنائية لجزيئاتها. لذلك يمكن للعلماء توقّع الخصائص الجزيئية اعتمادًا على فهمهم للأشكال البنائية للجزيئات وكيفية تأثيرها في السلوك الفيزيائي والكيميائي. يمكنهم أيضًا تصميم الجزيئات وتكوين وفقًا للخصائص المطلوبة. الدرس 1 يناقش نظرية التنافر بين أزواج إلكترونات التكافؤ (VSEPR)؛ وهي نظرية خوارزمية مهمّة لتوقّع الهندسة الجزيئية.

الدرس 2 يبحث في ميكانيكية ثلاثة تفاعلات محدّدة: تفاعلات الإضافة الإلكتروفيلية في الألكينات، وتفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي لمجموعات الكربونيل وهاليدات الألكيل والتحلل المائي لكلوريد الأسيل.

الدرس 3 يصف الشكل البنائي والتسمية وبعض التفاعلات لثمانية أنواع من المركّبات العضويّة الأروماتية.

الأنشطة والتّجارب

1-3 الأشكال الهندسية للجزيئات والامتشكلات

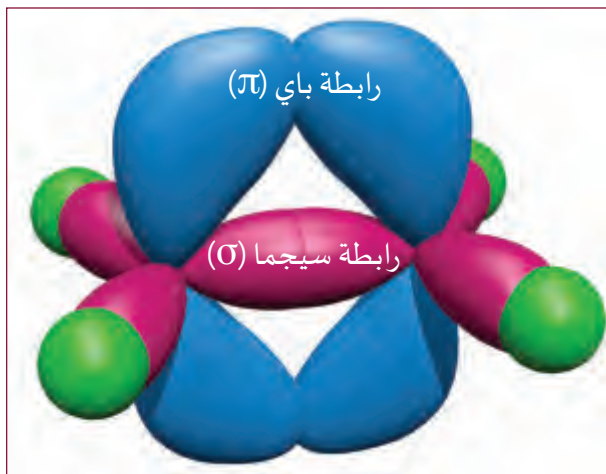
2-3 تفاعلات الإضافة الإلكتروفيلية والاستبدال النيوكليوفيلي

3-3 نمذجة المركّبات الأروماتية

الدرس 1-3

الأشكال الهندسية للجزيئات

Molecular Geometry



الشكل 1-3 تداخل الأفلاك في الإيثين.

معظم الروابط الكيميائية في الجزيئات العضوية روابط تساهمية. تذكر أن الروابط التساهمية هي نتيجة تجاذب الإلكترونات بين نواتين لذرتين في وقت واحد. وأحد نماذج توضيح المشاركة الإلكترونية هو عرض تداخل الأفلاك الذرية والأفلاك المهجنة (المناطق التي يحتمل وجود الإلكترون فيها بنسبة 95%)، كما في (الشكل 1-3) الذي يُمثل الروابط التساهمية في مركب الإيثين (C_2H_4 , Ethene). حيث يُمثل كل لون نوعاً مختلفاً من الأفلاك.

تداخل أفلاك (s) للهيدروجين (اللون الأخضر) مع أفلاك (sp^2) المهجنة للكربون (اللون الوردي) لتكوين الروابط الأحادية من النوع سيجما (σ) بين ذرة كربون وذرة هيدروجين ($C-H$). أما التداخل بين الفلكين (اللون الوردي) في وسط (الشكل 1-3) فيشكل رابطة أحادية من النوع سيجما (σ) بين ذرتي كربون ($C-C$). تمثل المناطق الزرقاء المتداخلة مشاركة الإلكترونات من أفلاك (p) غير المهجنة لتكوين رابطة أخرى بين ذرتي الكربون من النوع باي (π). تقع نوى ذرات الهيدروجين في وسط المناطق الخضراء، أما نواة كل من ذرتي الكربون فتقع في مكان تقاطع المناطق الوردية والزرقاء.

المفردات

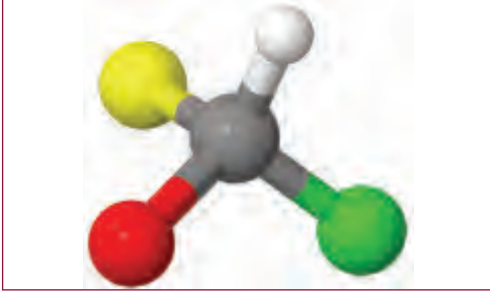


نظرية التنافر بين أزواج إلكترونات التكافؤ (VSEPR)	
Valence shell electron pair repulsion theory	
Electron domain	المجال الإلكتروني
Hybrid orbitals	الأفلاك المهجنة
Electron domain geometry	المجال الهندسي الإلكتروني
Structural isomers	المتشكلات التركيبية (البنائية)
Stereoisomers	المتشكلات الفراغية
Optical activity	النشاط الضوئي
Chiral center	مركز كيرالي (غير متماثل)

مخرجات التعلم

- C1203.1** يصف شكل المركبات العضوية باستخدام تداخل الأفلاك وتنافر الأزواج الإلكترونية. ويقدر قيم زوايا الروابط.
- C1203.2** يصف المتشكلات البنائية، والمتشكلات الهندسية (E-Z) في الألكينات، وكيف تؤدي المراكز غير المتماثلة (المراكز الكيرالية) إلى التشاكل الضوئي.

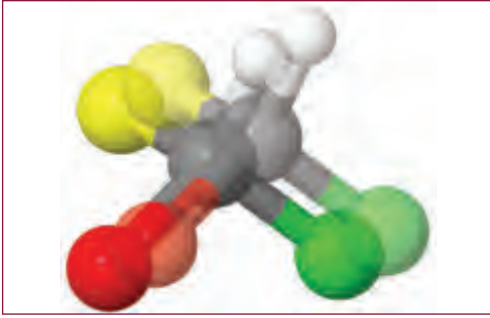
تعتمد الخصائص على الأشكال البنائية



الشكل 2-3 النموذج الأول.

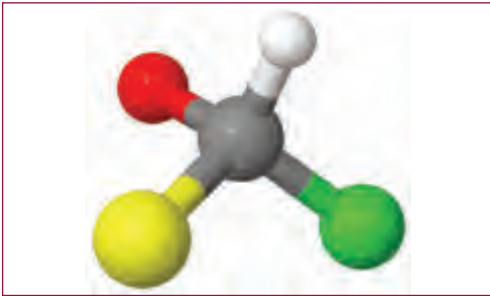
تعتمد خصائص الجزيئات على أشكالها البنائية: كلما كانت الجزيئات أكثر تماثلاً، كانت خصائصها أكثر تشابهاً. لذلك، فإن الجزيئات المتشابهة في الأشكال البنائية قد يكون لديها خصائص فيزيائية متطابقة تقريباً، كدرجة الانصهار، درجة الغليان والكثافة. ومع ذلك، فإن بعض الاختلافات الصغيرة تجعل جزيئات متشابهة تسلك سلوكاً مغايراً في ظروف كيميائية محدّدة.

جزيئات متطابقة



الشكل 3-3 جزيئات متطابقة.

استخدم مجموعة النماذج الجزيئية لتصميم النموذج الظاهر في (الشكل 2-3). النموذج لديه خمس ذرات مختلفة. كُّرر العمل لتصميم نموذج جزيئي مماثل.

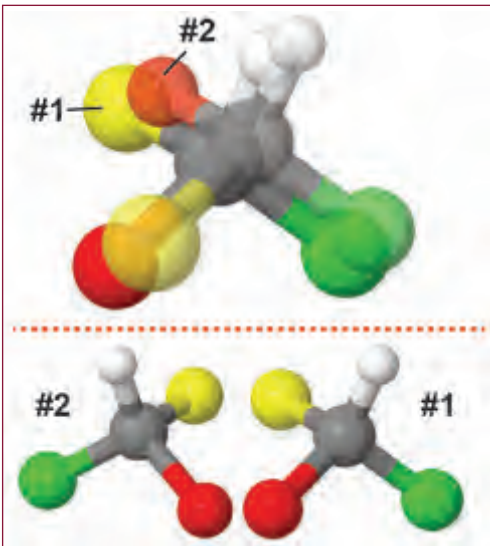


الشكل 4-3 النموذج الثاني.

بعد ذلك، امسك كلا النموذجين، بحيث تكون الذرات المتماثلة في الموقع نفسه. إذا تطابق الجزيء الأول مع الجزيء الثاني تطابقاً تاماً، كما يبيّن (الشكل 3-3)، فإن هذين الجزيئين متطابقان superimposable. الجزيئات المتطابقة هي جزيئات المركّب نفسه. وهذا اختبار للتحقق ممّا إذا كان الشكلان البنائيان للجزيئين متطابقين.

الآن، قم بتبديل أيّ من الذرتين المتصلتين بالذرة المركزية. (الشكل 4-3) يوضّح أنّ موقع الذرات الحمراء والصفراء قد تمّ تبديله. يمكن للمرء أن يظنّ أن هذه الجزيئات لا تزال هي نفسها لأنّ الروابط والعناصر متشابهة.

وإذا حاولت أن تطابق بين النموذج الأول والنموذج الثاني فستجد أن ذلك مستحيل، لأنّ الروابط، وإن كانت هي نفسها، ولكنّ الموقع الفراغي للذرات مختلف. إذا كانت الجزيئات غير متطابقة not superimposable، فهي جزيئات مختلفة. لذلك، يجب تسمية هذه الجزيئات بأسماء مختلفة لأنها قد تتفاعل بشكل مختلف.



الشكل 5-3 جزيئات غير متطابقة ولكنها تبدو متطابقة وكأنها صورة الجزيء الأول للجزيء الثاني في المرآة.

الجزيئات رقم 1 و 2 غير متطابقة. ومع ذلك، فإنّ النظر إلى هذه الجزيئات يوهم أنّها متطابقة، كأنّ الجزيء الأول صورة للجزيء الثاني في المرآة. (الشكل 5-3).

نظرية (VSEPR) والمجالات الإلكترونية

نظرية التنافرين أزواج إلكترونات التكافؤ (VSEPR) هي نموذج ناجح للغاية لتوقع أشكال الجزيئات وقيم زوايا الروابط باستخدام مفاهيم تداخل الأفلاك وتقليل تنافر الأزواج الإلكترونية.

تُسمى مجموعات الإلكترونات في المستوى الفرعي الواحد **المجال الإلكتروني Electron domain**. يمكن أن تكون المجالات الإلكترونية عبارة عن إلكترونات مفردة (غير مشاركة) من ذرة مركزية أو إلكترونات مرتبطة بين ذرة مركزية وذرة جانبية (ذرة مرتبطة بالذرة المركزية). هناك خمسة أنواع من المجالات الإلكترونية، كما هو موضح في الجدول 1-3، حيث تمثل «X» ذرة مركزية و «A» تمثل ذرة جانبية.

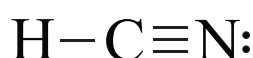
الجدول 1-3 أنواع المجالات الإلكترونية.

تمثيل لويس	نوع المجال الإلكتروني
$\cdot X$	غير مرتبط (مفرد، غير مشارك): إلكترون منفرد
$:X$	غير مرتبط (مفرد، غير مشارك): زوج من الإلكترونات
$X-A$	مرتبط (مشارك): الإلكترونات تكوّن رابطة تساهمية أحادية من نوع سيجما (σ)
$X=A$	مرتبط (مشارك): الإلكترونات تكوّن رابطة تساهمية ثنائية، إحداها رابطة سيجما (σ) والأخرى من نوع باي (π)
$X\equiv A$	مرتبط (مشارك): الإلكترونات تكوّن رابطة تساهمية ثلاثية، واحدة من نوع سيجما (σ) واثنان من نوع باي (π)

مثال 1

مستخدمًا تركيب لويس النقطة لجزيء سيانيد الهيدروجين (HCN) hydrogen cyanide، حدّد عدد المجالات الإلكترونية حول ذرة الكربون. صنّف كلّ مجال إلكتروني بحسب النوع.

المعطى



الحلّ

هناك مجالان للإلكترونات حول ذرة الكربون

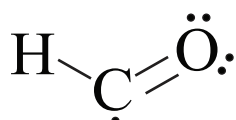
- رقم 1 = مجال إلكتروني مرتبط - رابطة أحادية
- رقم 2 = مجال إلكتروني مرتبط - رابطة ثلاثية



مثال 2

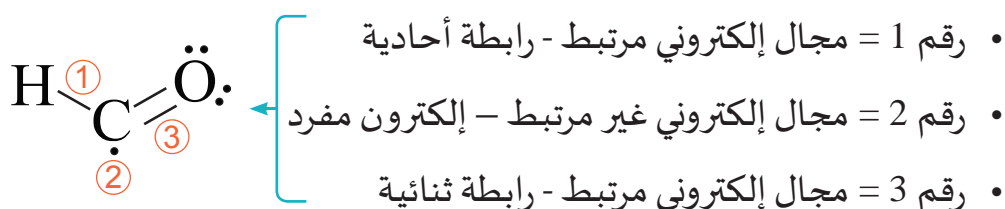
باستخدام تركيب لويس النقطة للشق الحر أكسوميثيل (oxomethyl radical) (CHO) الشديد التفاعل، حدّد عدد المجالات الإلكترونية حول ذرة الكربون، ثمّ صنّف كلّ مجال إلكتروني بحسب النوع.

المعطى



الحلّ

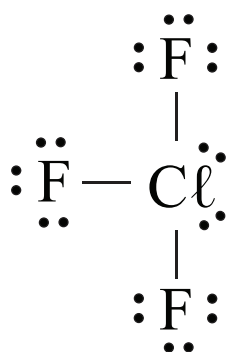
هناك ثلاثة مجالات إلكترونية حول ذرة الكربون



مثال 3

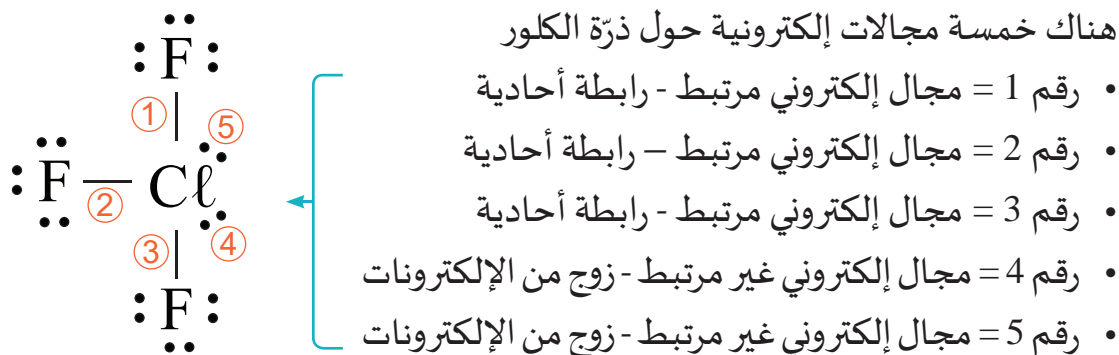
مستخدمًا تركيب لويس النقطة لجزيء ثلاثي فلوريد الكلور (chlorine tri flouride) (ClF₃)، حدّد عدد المجالات الإلكترونية حول ذرة الكلور، ثمّ صنّف كلّ مجال إلكتروني بحسب النوع.

المعطى



الحلّ

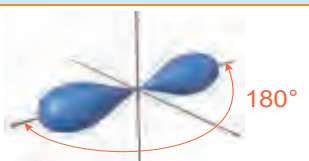

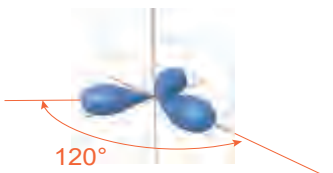
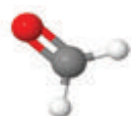
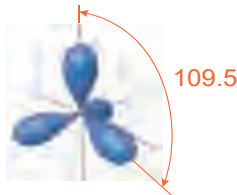

هناك خمسة مجالات إلكترونية حول ذرة الكلور



تهجين الأفلاك

عندما ترتبط الذرات بذرات أخرى في جزيء، تتغير أفلاك إلكترونات التكافؤ لبعض الذرات. بعض الأفلاك حول الذرة المركزية في الجزيء تُهجن إلى أفلاك جديدة ومتحولة، تُسمى **الأفلاك المهجنة Hybrid orbitals**. تتوقع نظرية VSEPR تكوين خمسة أنواع من الأفلاك المهجنة عند تهجين مجموعة من المستويات الفرعية المختلفة (s) و (p) و (d). هذه الأنواع الخمسة من التهجين تشكل **المجال الهندسي الإلكتروني Electron domain geometry** (الجدول 2-3).


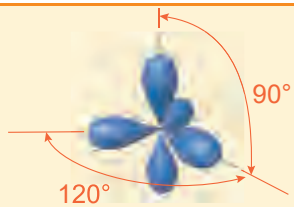
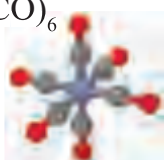
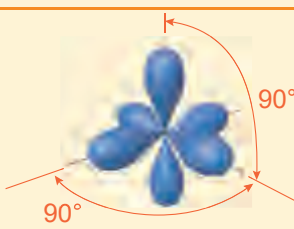
الجدول 2-3 المجال الهندسي الإلكتروني وتهجين الأفلاك.

عدد المجالات الإلكترونية	المجال الهندسي الإلكتروني	أفلاك التهجين	المجال الهندسي الإلكتروني	مثال
2	خطي	sp		<chem>C2H2</chem> 
3	مثلث مسطح	sp ²		<chem>CH2O</chem> 
4	رباعي الأوجه	sp ³		<chem>CH4</chem> 

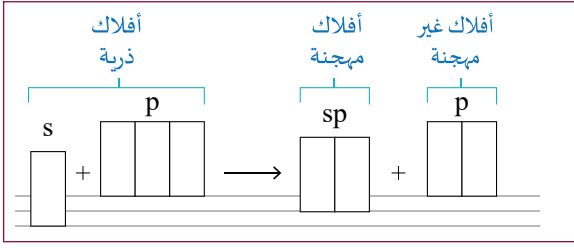
إثرائي : أنواع تهجين أخرى



هذه الأنواع من التهجين لا تنطبق كثيرًا على المركبات العضوية. ولكنها تحدث في بعض المركبات المهمة مثال فلزات الكربونيل .

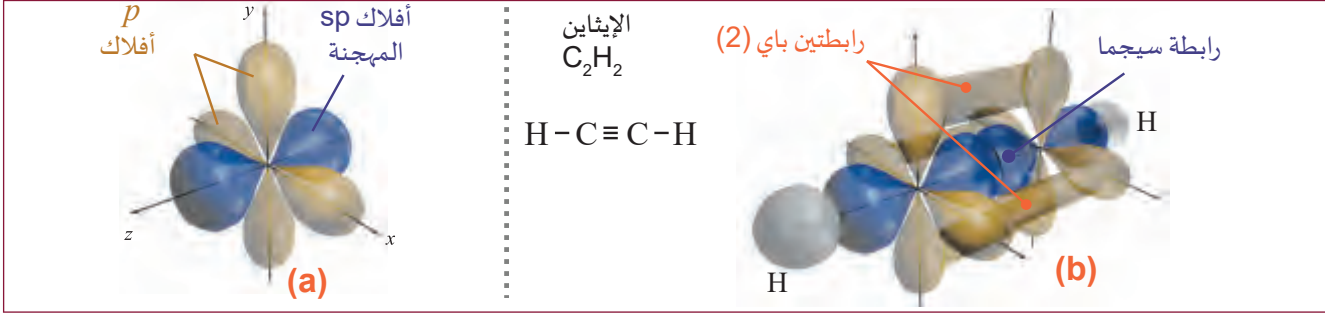
<chem>Fe(CO)5</chem> 		sp ³ d	هرم مزدوج ثلاثي	5
<chem>Cr(CO)6</chem> 		sp ³ d ²	ثمانية الأوجه	6

أفلاك «sp» المهجنة



عندما يندمج فلك (s) مع فلك واحد من (p) من الذرة المركزية، يتكوّن فلكان مهجّنان منفصلان يُسمّى كلّ منهما فلك «sp» المهجّن كما في الألكاينات (الشكل 6-3).

الشكل 6-3 التهجين sp.

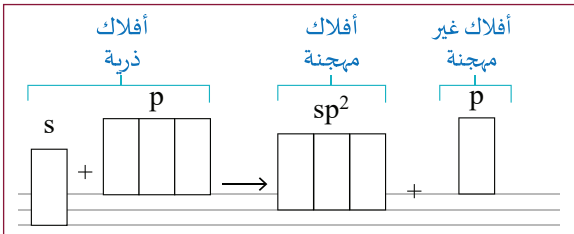


الشكل 7-3 حالة التهجين (sp) لجزيء الإيثاين ذي الشكل الهندسي الخطّي.

عندما يتداخل الفلكان المتبقيان (p) غير المهجّنين مع فلكين (p) آخرين غير مهجّنين من ذرة أخرى تتكوّن رابطتان من النوع باي (π) في الرابطة التساهمية الثلاثية.

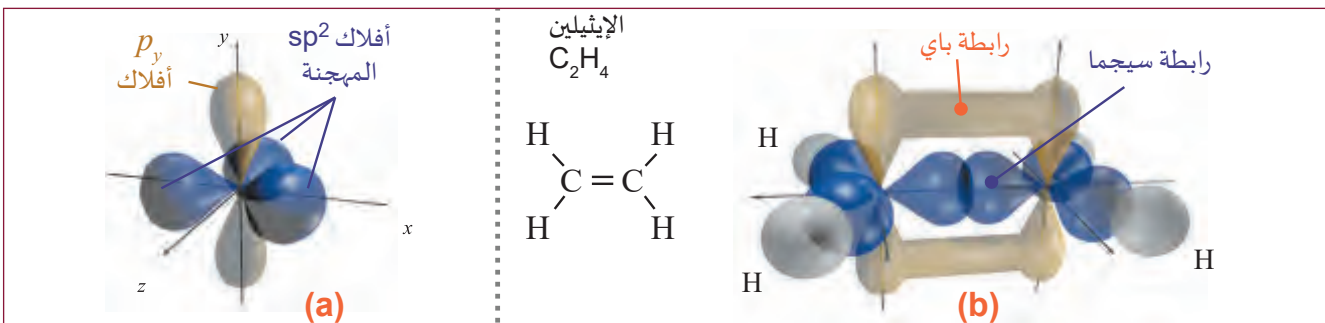
يشغل الفلكان (sp) موقعين حول الذرة المركزية بزواوية 180° من أجل تقليل تنافر الإلكترونات. هذا المجال الهندسي الإلكتروني يُسمّى «الشكل الهندسي الخطّي»، والمثال على ذلك جزيء الإيثاين ethyne (الشكل 7-3).

أفلاك "sp²" المهجنة



عندما يندمج فلك (s) مع فلكين (p) من الذرة المركزية، تتكوّن ثلاثة أفلاك مهجنة منفصلة، يُسمّى كلّ منها أفلاك (sp²) المهجنة كما يوضّح (الشكل 8-3). يمكن أن يؤدي تداخل الفلك (p) المتبقّي غير المهجّن والفلك (p) غير المهجّن من ذرة أخرى إلى تكوين رابطة واحدة

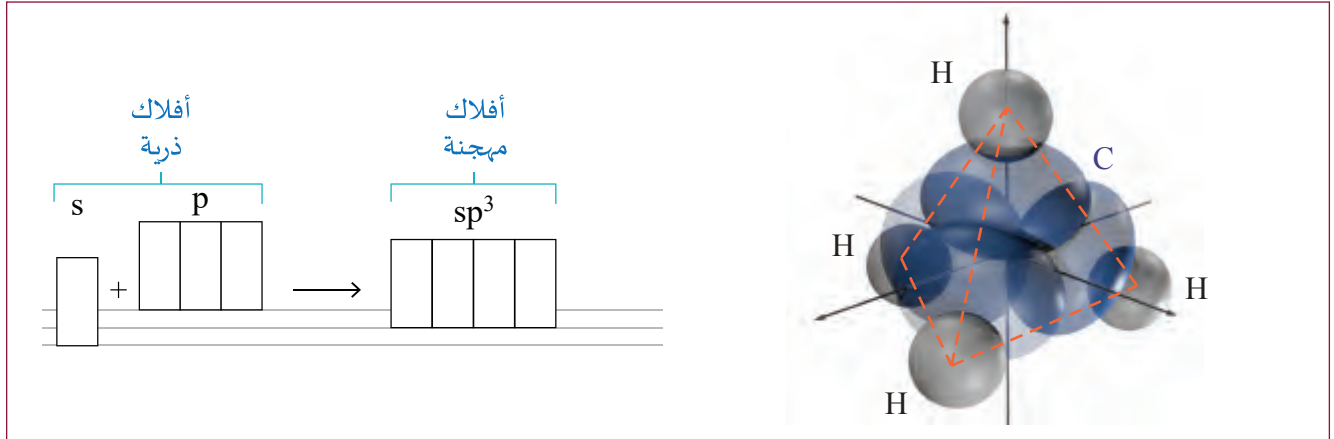
من النوع (π) في الرابطة التساهمية الثنائية، كما هي الحال في الألكينات. الأفلاك (sp²) الثلاثة المهجنة تتباعد بزواوية 120° حول الذرة المركزية لتقليل تنافر الإلكترونات. هذا المجال الهندسي الإلكتروني يُسمّى مثلث مسطح، والمثال على ذلك جزيء الإيثيلين ethylene (الشكل 9-3).



الشكل 9-3 حالة التهجين (sp²) لجزيء الإيثيلين ذي الشكل الهندسي المثلث المسطح.

أفلاك «sp³» المهجنة

أفلاك (sp³) المهجنة تتكوّن عندما تندمج أفلاك (p) الثلاثة مع الفلك (s). تتباعد أفلاك (sp³) الأربعة المهجنة بزوايا 109.5° لتكوّن الشكل الهندسي رباعي الأوجه، وهو الشكل المألوف والمرتبطة بذرات الكربون في الجزيئات العضوية كما في الألكانات. وأفضل مثال على ذلك جزيء الميثان methane كما هو موضّح في (الشكل 10-3).



الشكل 10-3 حالة التهجين sp³ في جزيء الميثان ذي شكل هندسي رباعي الأوجه.

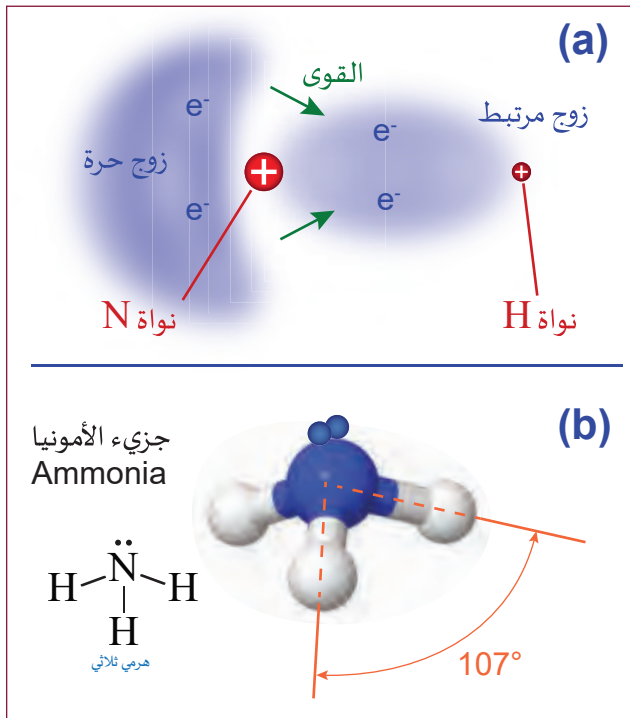
الأزواج الحرّة (غير المرتبطة)

عندما تشغل الأفلاك المهجنة أزواجًا حرّة من الإلكترونات، تضغط زوايا الرابطة حول الفلك قليلاً، كما هي الحال في جزيء الأمونيا NH₃.

• يحتلّ الزوج الحرّ الوحيد مساحة أكبر من مساحة أزواج الإلكترونات المترابطة (الشكل 11-3a).

• يضغط زوج الإلكترونات الحرّ على الأزواج المترابطة، ممّا يسبّب ضغط زاوية الرابطة إلى 107° بدلاً من 109.5° كما في الشكل الهندسي الهرمي الثلاثي (الشكل 11-3b).

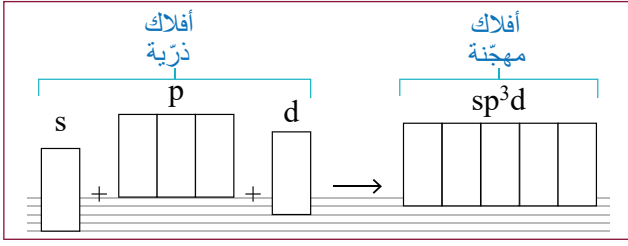
سلوك مماثل نراه في هندسة المجالات الإلكترونية الأخرى. حيث تضغط الأزواج الإلكترونية الحرة على زوايا الرابطة المكوّنة من أزواج إلكترونات مترابطة.



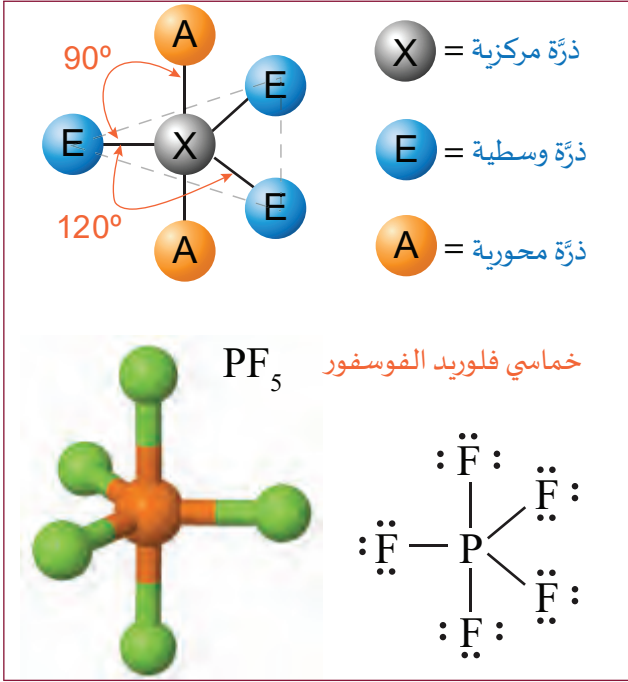
الشكل 11-3 الكثافة الإلكترونية لكل من: (a) زوج إلكتروني حرّ (b) أزواج إلكترونية مرتبطة.

تخيّل جزيء الماء الذي له شكل منحني. اشرح كيف يأتي الشكل المنحني من الشكل الهندسي رباعي الأوجه مستخدماً فكرة الأزواج الحرّة (غير المرتبطة).

إثرائي : أفلاك «sp³d» المهجنة



الشكل 12-3 التهجين sp³d.



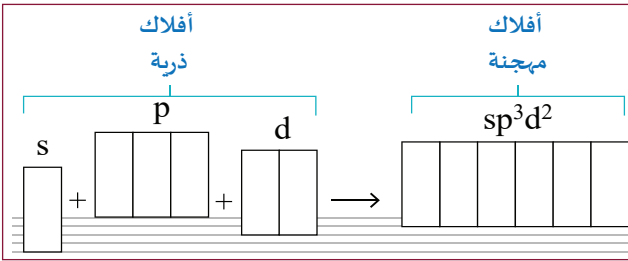
الشكل 13-3 المواضع الوسطية والمحورية في الشكل الهندسي للمجال الإلكتروني هرمي مزدوج ثلاثي.

تتكوّن الأفلاك الخمسة «sp³d» المهجنة عندما يندمج فلك (s)، وثلاثة أفلاك (p)، وفلك واحد (d) (الشكل 12-3). أما الأفلاك (d) الذرية المتبقية فتبقى غير مهجنة.

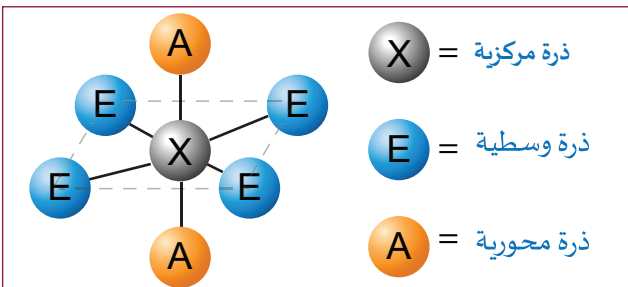
تنتشر الأفلاك المهجنة الخمسة، ممّا يؤدي إلى الشكل الهندسي للمجال الإلكتروني الذي يُسمّى الشكل الهرمي المزدوج الثلاثي. في هذا الشكل الهندسي، توجد ثلاثة أفلاك مهجنة في موقع وسطي بشكل هندسي مثلث مسطح بزوايا 120°. أما الفلكان المهجّنان المتبقيان فقد احتلّا المواضع المحورية بزوايا 90° من الأفلاك الوسطية كما هو موضّح في (الشكل 13-3).

مثال جيد للشكل الهندسي الهرمي المزدوج الثلاثي هو جزيء خماسي فلوريد الفوسفور، PF₅. ذرة الفسفور المركزية تترايط مع ذرات الفلور الخمس من خلال خمس روابط تساهمية أحادية. لذلك، نجد أنّ الشكل الذي يقلل من تنافر الإلكترونات هو الذي يضع ذرات الفلور الخمس في المواضع الوسطية والمحورية.

إثرائي : أفلاك «sp³d²» المهجنة



الشكل 14-3 التهجين sp³d².



الشكل 15-3 المواقع الوسطية والمحورية في الشكل الهندسي ثماني الأوجه.

تتكوّن ستة أفلاك "sp³d²" المهجنة من خلال دمج فلك (s) في ثلاثة أفلاك (p) وفلكي (d) (الشكل 14-3). وتبقى الأفلاك الذرية (d) الثلاثة المتبقية غير مهجنة.

تنتشر الأفلاك المهجنة الستة لتؤدي إلى شكل هندسي للمجال الإلكتروني يُسمّى "ثمانية الأوجه". في هذا الشكل الهندسي، توجد أربعة أفلاك مهجنة تأخذ المواقع الوسطية في شكل مُربّع مسطح بزوايا 90°. أما الفلكان المهجّنان الآخران فيأخذان مواقع محورية بزوايا 90° من المحور الوسطي للأفلاك، كما هو موضّح في (الشكل 15-3).

الشكل الهندسي الجزيئي

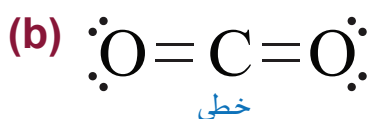
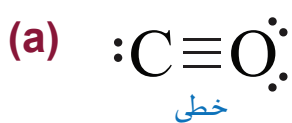
الشكل الهندسي الجزيئي يمثل شكل الجزيء من خلال ملاحظة مواقع الذرات في الجزيء. تُستخدم الإلكترونات الحرة لتوقع الأشكال الهندسية الجزيئية، ولكنها ليست جزءاً من الشكل الهندسي الملاحظ للجزيء.

يمكن توقع الشكل الهندسي للجزيء من الشكل الهندسي للمجال الإلكتروني وليس بالضرورة أن يكونا متشابهين. 

تُستخدم الخطوات الآتية للتنبؤ بالشكل الهندسي الجزيئي للجزيء:

- حدّد الذرة المركزية، وتكون في أغلب الأحيان الذرة ذات السالبية الكهربية الأدنى.
 - حدّد عدد المجالات الإلكترونية حول الذرة المركزية، والذي يمكن توقعه من مخطط تمثيل لويس النقطي.
 - توقع المجال الهندسي الإلكتروني حول الذرة المركزية من عدد المجالات الإلكترونية. الأفلاك المهجنة وقيم زوايا الرابطة المثالية يتم توقعها من المجال الهندسي الإلكتروني.
 - توقع الشكل الهندسي الجزيئي من المجال الهندسي الإلكتروني باستخدام عدد المجالات الإلكترونية المرتبطة وغير المرتبطة حول الذرة المركزية. ويمكن توقع قيم الزوايا التي تمّ ضغطها عند توقع الشكل الهندسي للجزيء.
- قواعد توقع الأشكال الهندسية الجزيئية من المجالات الإلكترونية وعدد المجالات الإلكترونية المرتبطة وغير المرتبطة ويتم شرحها في الصفحات القليلة القادمة.

الأشكال الهندسية الجزيئية من المجال الهندسي الإلكتروني الخطّي

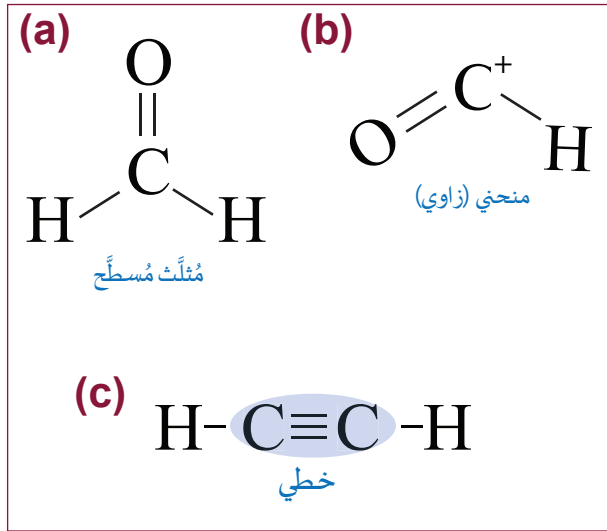


الشكل الهندسي الجزيئي الخطّي هو الشكل الهندسي الجزيئي الوحيد الذي يمكن توقعه من المجال الهندسي الإلكتروني الخطّي. شكل الجزيء يبقى خطيّاً سواء أكان للذرة المركزية رابطة تساهمية واحدة أحادية أم ثنائية أم ثلاثية ومجال إلكتروني حرّ واحد (غير مرتبط) كما هو موضح في (الشكل 3-16a) أو مجالان من الإلكترونات المرتبطة كما هو واضح في (الشكل 3-16b).

الشكل 3-16 الأشكال الهندسية الجزيئية من المجال الهندسي الإلكتروني الخطّي.

الأشكال الهندسية المُسطَّحة ورباعية الأوجه

الشكل الهندسي الجزيئي من الشكل الهندسي للمجال الإلكتروني المثلث المسطح

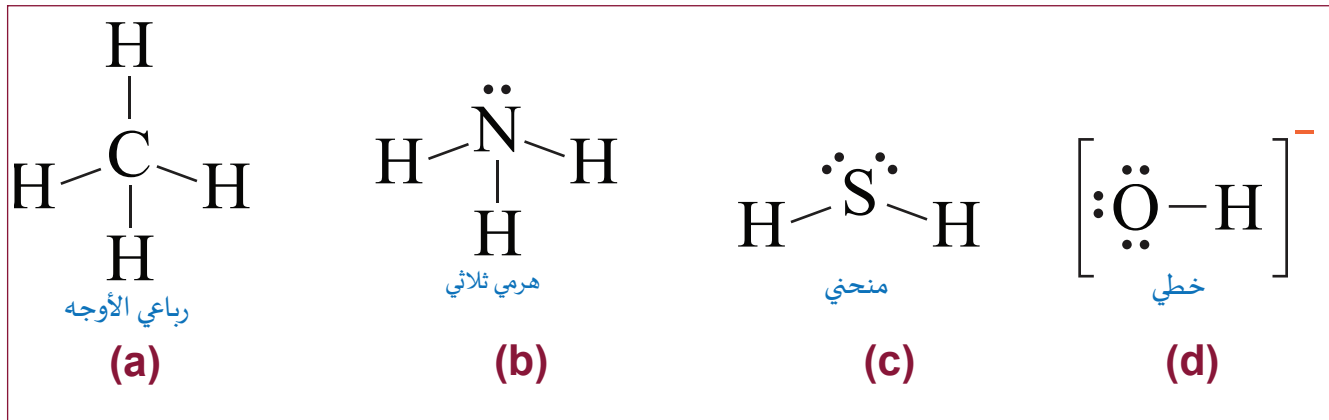


الشكل 3-17 الأشكال الهندسية الجزيئية من المجال الهندسي الإلكتروني المثلث المسطح.

ثلاثة أشكال هندسية جزيئية يمكن توقعها من المجال الهندسي الإلكتروني المثلث المسطح. إذا ترابطت المجالات الإلكترونية الثلاثة، فإن الشكل الهندسي الجزيئي هو أيضًا مثلث مسطح (الشكل 3-17a). أما إذا كان أحد المجالات الإلكترونية الثلاثة غير مرتبط (زوج حر)، فإن شكل الجزيء يكون منحنيًا، وهو يُعرف أيضًا بالشكل الهندسي الزاوي (الشكل 3-17b). ويمكن توقع الشكل الهندسي الجزيئي الخطي من خلال جزيء يحتوي على رابطة تساهمية ثلاثية بين ذرتي كربون مثل تلك في الألكينات (إيثاين) ويكون لكل ذرة مجال إلكتروني بشكل خطي (الشكل 3-17c).

الشكل الهندسي الجزيئي من الشكل الهندسي للمجال الإلكتروني رباعي الأوجه

يتم توقع الشكل الهندسي الجزيئي رباعي الأوجه إذا كانت جميع المجالات الإلكترونية مرتبطة (الشكل 3-18a). أما إذا استبدلت بالمجالات الإلكترونية المرتبطة واحدًا تلو الآخر مجالات إلكترونية غير مرتبطة، فإن الشكل الهندسي الجزيئي يتحوّل إلى هرمي ثلاثي (الشكل 3-18b)، ثم إلى مُنحني (الشكل 3-18c)، وأخيرًا إلى خطي (الشكل 3-18d).





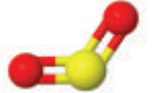



الشكل 3-18 الأشكال الهندسية الجزيئية من المجال الهندسي الإلكتروني الرباعي الأوجه.

ملاحظة

- يتطابق الشكل الهندسي الجزيئي تمامًا مع المجال الهندسي الإلكتروني عندما تكون جميع المجالات الإلكترونية مرتبطة.
- أما الشكل الهندسي الجزيئي الخطي فيكون متوقعًا إذا كان للذرة المركزية مجال إلكتروني مرتبط واحد فقط. لذلك، سيتم استبعاد هذه الحالة من الشرح التالي للأشكال الهندسية الجزيئية.

ملخص الأشكال الهندسية الجزيئية

الجدول 3-3 الأشكال الهندسية الجزيئية وقيم زوايا الرابطة المثالية.

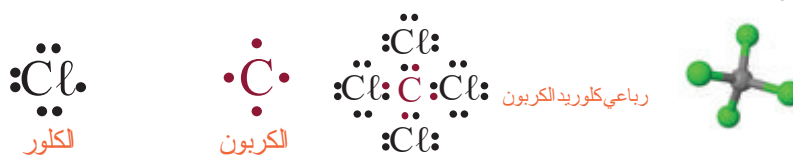
المجالات الإلكترونية	المجالات الإلكترونية المرتبطة	المجالات الإلكترونية غير المرتبطة	شكل المجال الهندسي الإلكتروني	الأشكال الهندسية الجزيئية	قيم زوايا الرابطة المثالية	قيم زوايا الرابطة الفعلية	مثال جزيء أو أيون
2	2	0	خطي	خطي	180°	180°	CO ₂ 
3	3	0	مثلث مسطح	مثلث مسطح	120°	120°	CO ₃ ⁻ 
3	2	1	مثلث مسطح	منحن	120°	119°	SO ₂ 
4	4	0	رباعي الأوجه	رباعي الأوجه	109.5°	109.5°	CH ₄ 
4	3	1	رباعي الأوجه	هرمي ثلاثي	109.5°	107°	NH ₃ 
4	2	2	رباعي الأوجه	منحن	109.5°	104.5°	H ₂ O 

مثال 4

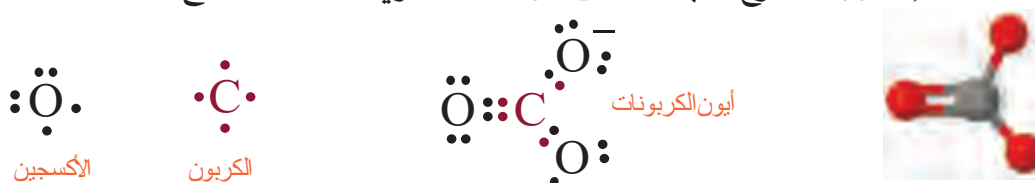
توقع نوع تهجين الأفلاك والشكل الهندسي الجزيئي للمركب رباعي كلوريد الكربون CCl₄ وأيون الكربونات (CO₃²⁻)

الحل

يحتوي الكربون على أربعة إلكترونات تكافؤ، ما يجعل له أربعة مجالات إلكترونية: نوع التهجين (sp³) وشكل الجزيء رباعي الأوجه.



ذرة الكربون المركزية في أيون الكربونات (CO₃²⁻) لديها ثلاثة أزواج إلكترونات مرتبطة، أي إنَّ لذرة الكربون ثلاثة مجالات إلكترونية: نوع التهجين (sp²) وشكل الجزيء مثلث مسطح.





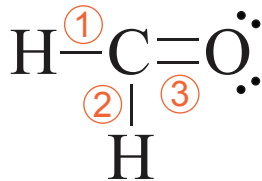
توقع نوع تهجين الأفلاك والشكل الهندسي الجزيئي لجزيء الفورمالدهيد (HCHO).
ارسم الجزيء بقيم زوايا تقريبية صحيحة مبينًا الإلكترونات غير المرتبطة إن وجدت.

الحل

الخطوة 1: تحديد الذرة المركزية.

يملك الهيدروجين أدنى سالبية كهربائية بين الذرات الثلاث المكونة لهذا الجزيء. ولكن يستحيل أيضًا أن يكون الهيدروجين هو الذرة المركزية لأنه يشكل رابطة تساهمية أحادية واحدة فقط. وبالتالي، فإنّ الكربون يُحدّد على أنه الذرة المركزية.

الخطوة 2: تحديد عدد المجالات الإلكترونية حول ذرة الكربون.

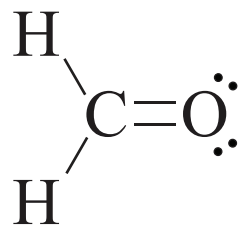


من خلال تركيب لويس النقطة للجزيء، توجد 3 مجالات إلكترونية حول ذرة الكربون. يمكن توقع حالة التهجين للأفلاك من خلال عدد المجالات الإلكترونية. ولأنّ هناك ثلاثة مجالات إلكترونية، فإنّ نوع تهجين ذرة الكربون هو (sp^2).

الخطوة 3: توقع الشكل الهندسي للمجال الإلكتروني.

«مثلث مسطح» هو الشكل الهندسي للمجال الإلكتروني المتوقع لـ 3 مجالات إلكترونية حول الذرة المركزية.

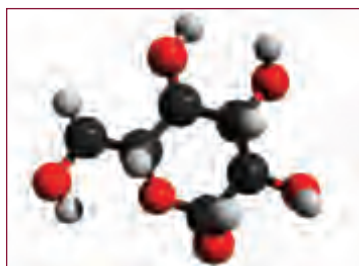
الخطوة 4: توقع الشكل الهندسي الجزيئي.



إذا كانت جميع المجالات الإلكترونية مرتبطة، فإنّ الشكل الهندسي الجزيئي هو شكل المجال الإلكتروني نفسه. وبالتالي، فإنّ شكل الجزيء المتوقع هو مثلث مسطح. أمّا قيم الزوايا المثالية بين الروابط في شكل المجال الإلكتروني لمثلث مسطح فهي 120° .

المجالات الإلكترونية حول ذرة الكربون في الفورمالدهيد ليست متطابقة. لذلك، فإنّ من المتوقع أن تكون قيم الزوايا بين الروابط قريبة من 120° . لذلك، فإنّنا نتوقع أن تكون قيم الزوايا أقلّ أو أكثر بقليل من 120° . توقع قيمة منطقية للزوايا ثم ابحث عن قيم زوايا الرابطة المقاسة للفورمالدهيد لتقييم توقعك.





الشكل 19-3 الشكل الحلقي للجلوكوز.

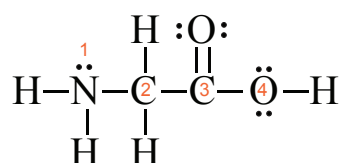
أشكال الجزيئات العضوية

الكثير من الجزيئات العضوية كبيرة، ولها أشكال معقدة، مثل الجلوكوز (الشكل 19-3). يمكن توقع أشكال هذه الجزيئات من خلال تحليل الشكل الهندسي للذرات الداخلة في تركيب سلاسلها وحلقاتها كلاً على حدة.

يتم تحليل أشكال الجزيئات الكبيرة عن طريق تحديد الشكل الهندسي الجزيئي لكل ذرة داخلية.

لوضع تصوّر مناسب لشكل جزيء عضوي مُعقّد، نتبع الخطوات نفسها المستخدمة لجزيء بسيط ونعيد هذه الخطوات لكل ذرة داخلية. عادة ما تكون الذرات الداخلية في أكثر الأحيان ذرة كربون أو أكسجين أو نيتروجين.

على سبيل المثال لنأخذ الحمض الأميني الجلايسين **glycine** ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$). ارسم تركيب لويس النقطي لهذا الجزيء ورقم الذرات الداخلية لنبيّن العملية بشكل أوضح.

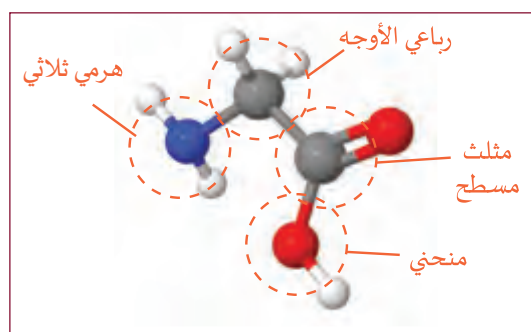


التحليل لكل ذرة داخلية مبين في (الجدول 4-3)

تعتبر قيم زوايا الرابطة مثالية إلى أن يثبت أنه هناك احتمال آخر مثال في جزيء الأمونيا NH_3 حيث يضغط زوج الإلكترونات الحر على الزاوية ويغيّر قيمتها.

الجدول 4-3 جدول الشكل الهندسي الجزيئي المتوقع.

الذرة الداخلية	عدد المجالات الإلكترونية	الشكل الهندسي للمجال الإلكتروني	قيم زوايا الرابطة المثالية	عدد المجالات الإلكترونية المرتبطة	عدد المجالات الإلكترونية غير المرتبطة	الشكل الهندسي الجزيئي المتوقع
رقم 1: (N)	4	رباعي الأوجه	109.5°	3	1	هرمي ثلاثي
رقم 2: (C)	4	رباعي الأوجه	109.5°	4	0	رباعي الأوجه
رقم 3: (C)	3	مثلث مسطح	120°	3	0	مثلث مسطح
رقم 4: (O)	4	رباعي الأوجه	109.5°	2	2	منحني



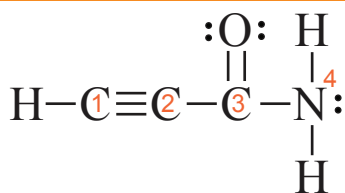
الشكل 20-3 الشكل الجزيئي من الأشكال الهندسية الذرية الفردية.

وبالجمع بين الأشكال الهندسية الفردية نصل إلى التركيب البنائي الموضّح في (الشكل 20-3).

لفهم أشمل للشكل الجزيئي، يجب أن نأخذ بعين الاعتبار تأثر المجموعات الذرية المجاورة بعضها ببعض. في الجزيئات المعقدة، يمكن أن يسبب التنافر الكهروستاتيكي من الذرات المجاورة غير المرتبطة تغييراً في قيم زوايا الرابطة.

أشكال الجزيئات العضوية - أمثلة

مثال 6

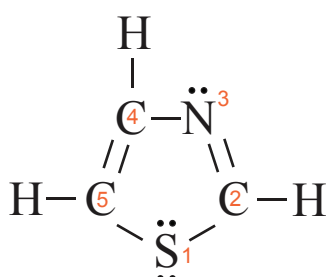


الأشكال الهندسية الجزيئية للذرات الأربع الداخلية للبروبانين اميد (CH₃CCONH₂) propynamide.

الحل التحليل والأشكال الهندسية في الجدول أدناه.

الشكل الهندسي الجزيئي المتوقع	عدد المجالات الإلكترونية غير المرتبطة	عدد المجالات الإلكترونية المرتبطة	قيم زوايا الرابطة المثالية	الشكل الهندسي للمجال الإلكتروني	عدد المجالات الإلكترونية	الذرة الداخلية
خطي	0	2	180°	خطي	2	رقم 1: (C)
خطي	0	2	180°	خطي	2	رقم 2: (C)
مثلث مسطح	0	3	120°	مثلث مسطح	3	رقم 3: (C)
هرمي ثلاثي	1	3	109.5°	رباعي الأوجه	4	رقم 4: (N)

مثال 7



التركيب المكوّن لجزيء الفيتامين B1 (الثيامين thiamine) هو الثيازول thiazole. تتكوّن حلقاته من إلكترونات غير متمركزة. أحد التراكيب الرنينية للثيازول مبين إلى اليسار. استخدم هذا التركيب لتوقع الشكل الهندسي الجزيئي للذرات الحلقة الداخلية الخمس.

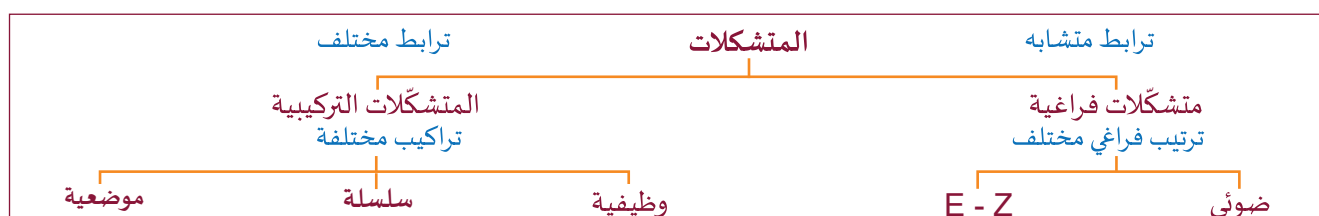
الحل التحليل والأشكال الهندسية في الجدول أدناه.

الشكل الهندسي الجزيئي المتوقع	عدد المجالات الإلكترونية غير المرتبطة	عدد المجالات الإلكترونية المرتبطة	قيم زوايا الرابطة المثالية	الشكل الهندسي للمجال الإلكتروني	عدد المجالات الإلكترونية	الذرة الداخلية
منحني	2	2	109.5°	رباعي الأوجه	4	رقم 1: (S)
مثلث مسطح	0	3	120°	مثلث مسطح	3	رقم 2: (C)
منحني	1	2	120°	مثلث مسطح	3	رقم 3: (N)
مثلث مسطح	0	3	120°	مثلث مسطح	3	رقم 4: (C)
مثلث مسطح	0	3	120°	مثلث مسطح	3	رقم 5: (C)

تشير القياسات التجريبية لقيمة زاوية الرابطة C—S—C إلى أنها 109.5°. وهذا أصغر بكثير من الزاوية المثالية المتوقعة 120°. اشرح سبب هذا الفرق الكبير.

المتشكلات

المتشكلات (أيزومرات) Isomers مركبات لها الصيغة الجزيئية نفسها، لكن بتركيب بنائية مختلفة. في **المتشكلات البنائية (التركيبية) Structural isomers** تتصل الذرات بطريقة بنائية مختلفة، أي إنها تتصل وتتربط وترابط بترتيب مختلف. أما في **المتشكلات الفراغية Stereoisomers** فتتربط جميع الذرات بالترتيب نفسه، ولكن بعض الذرات المرتبطة لديها اتجاهات فراغية مختلفة مقارنة بالذرات الأخرى. أنواع المتشكلات موضحة في (الشكل 3-21).



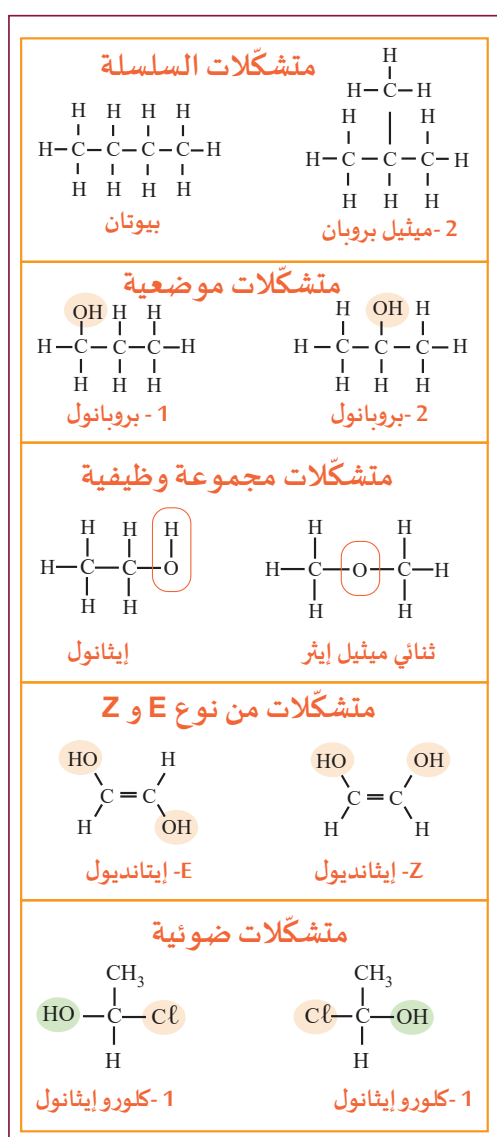
الشكل 3-21 أنواع المتشكلات.

المتشكلات البنائية (التركيبية) Structural Isomers

- **متشكلات السلسلة Chain isomers** ترتب سلسلة الكربون بشكل مختلف؛ مثل البيوتان، و-2-ميثيل البروبان.
- **المتشكلات الموضعية Position isomers** ترتبط المجموعات الوظيفية بمواقع مختلفة، مثل مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بذرة الكربون رقم 1، أو ذرة الكربون رقم 2 في السلسلة.
- **المتشكلات الوظيفية Functional isomers** ترتب الذرات نفسها في مجموعات وظيفية مختلفة، حيث يبين المثال أحد أنواع الكحول (R-OH)، والإثير (R-O-R).

المتشكلات الهندسية Stereoisomers

- **المتشكلات الهندسية من النوع (E) ومن النوع (Z)** تحتوي على الأقل رابطة ثنائية تمنع ذرتي الكربون المرتبطتين بالرابطة الثنائية في السلسلة من الدوران بعضها حول بعض، فمن المحتمل أن تكون المجموعتان الوظيفيتان في الجانبين المتعاكسين للسلسلة من النوع (E)، أو في الجانب نفسه للسلسلة من النوع (Z).
- **المتشكلات الضوئية Optical Stereoisomers** تحتوي على الأقل على ذرة كربون واحدة، وتسمى "المركز الكيرالي" (غير المتماثل). وترتبط بهذه الذرة مجموعات مختلفة (أو ذرات مختلفة) بكل موقع من مواقع الترابط الأربعة. اتجاه المجموعات الأربعة المختلفة قد يتغير أيضًا. وعلى سبيل المثال، فإن 1-كلورو إيثانول (1-chloroethanol) يُعدُّ متشكلاً ضوئياً.



الشكل 3-22 أمثلة على أنواع المتشكلات المختلفة.

متشكلات السلسلة الكربونية للألكانات

تمت تسمية الألكانات وفقًا لأطول سلسلة كربون، وذلك استنادًا إلى البادئات الموجودة في قواعد IUPAC. إنَّ معظم الألكانات التي تحتوي على أكثر من أربعة ذرات كربون لها سلسلة جانبية، وهي تُعدّ تفرعًا من السلسلة الرئيسية: سلسلة الكربون الجانبية التي تتكوّن من ذرة كربون واحدة (-CH_3) تسمّى مجموعة "ميثيل". حيث تمثّل (-ميث) ذرة كربون واحدة، والخاتمة (-يل) تعني أنها متفرّعة من السلسلة الرئيسية، أما سلسلة الكربون الجانبية التي تتكوّن من ذرتي كربون فهي مجموعة "إيثيل"، وسلسلة الكربون الجانبية التي تتكوّن من ثلاث ذرات كربون هي مجموعة "بروبيل".

الجدول 5-3 بادئات تسمية الألكانات والسلاسل الجانبية.

البادئة بحسب IUPAC	عدد ذرات الكربون	السلاسل الجانبية (مجموعات R-)
ميث	1	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ ميثيل
إيث	2	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ إيثيل
بروب	3	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ بروبيل
بيوت	4	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ بيوتيل
بينت	5	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ بينتيل
هيكس	6	
هيبت	7	
اوكت	8	
نون	9	
ديك	10	

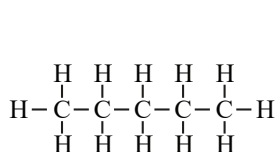
- عدّ أطول سلسلة كربون؛ وذلك لتحديد البادئة، ثم أضف الخاتمة (ان) لتسمية المركب.
- عيّن أرقام ذرات الكربون، بحيث تأخذ السلسلة المتفرّعة الأولى أقل رقم محتمل.
- اذكر أسماء السلاسل الجانبية وفق ترتيب أبجدي إنجليزي مع أرقامها.
- استخدم البادئات مثل (ثنائي)، و (ثلاثي) للسلاسل الجانبية المتعددة من النوع نفسه.

مثال 8

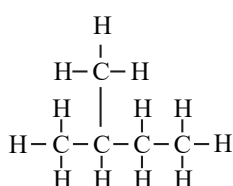
ارسم وسمّ متشكلات السلسلة الكربونية الثلاثة للمركب ذي الصيغة الجزيئية C_5H_{12}

الحلّ:

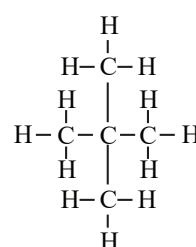
- أبسط المتشكلات لسلسلة كربونية خطية تحتوي على خمسة ذرات كربون هي للمتشكل بنتان Pentane.
- المتشكل الذي لديه سلسلة من أربعة ذرات كربون ومتفرّع واحد هو 2-ميثيل بيوتان 2-methylbutane.
- المتشكل الذي لديه سلسلة كربونية من ثلاثة ذرات كربون ومتفرعين هو 2, 2-ثنائي ميثيل بروبان 2,2-dimethylpropane.



بنتان



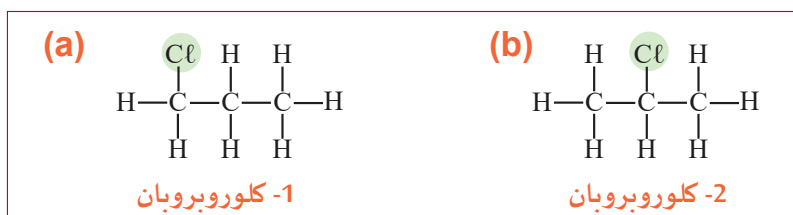
2 - ميثيل بيوتان



2,2 - ثنائي ميثيل بروبان

المتشكلات الموضعية

المتشكلات الموضعية مركبات لها الصيغة الجزيئية نفسها، ولكن المجموعات الوظيفية فيها تكون في مواضع مختلفة. وعلى سبيل المثال، 1-كلورو بروبان (1-chloropropane) فيه ذرة كلور واحدة مرتبطة بذرة الكربون رقم 1 في السلسلة (الشكل 3-23a)، أما 2-كلورو بروبان (2-chloropropane) تكون فيه ذرة كلور واحدة مرتبطة بذرة الكربون رقم 2 في السلسلة (الشكل 3-23b).



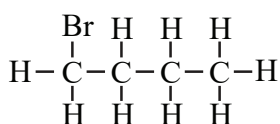
الشكل 3-23 المتشكلات الموضعية (a) 1-كلورو بروبان، و (b) 2-كلورو بروبان

مثال 9

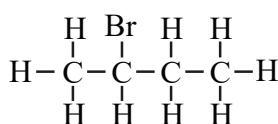
ارسم وسمّ متشكّلات موضعيتين للمركب ذي الصيغة الجزيئية $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$

الحل: المتشكّلات للمركب ذي الصيغة الجزيئية

$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ مبيّنان إلى اليسار.



1-بروموبوتان
1-Bromobutane

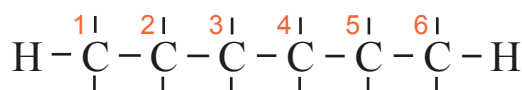


2-بروموبوتان
2-Bromobutane

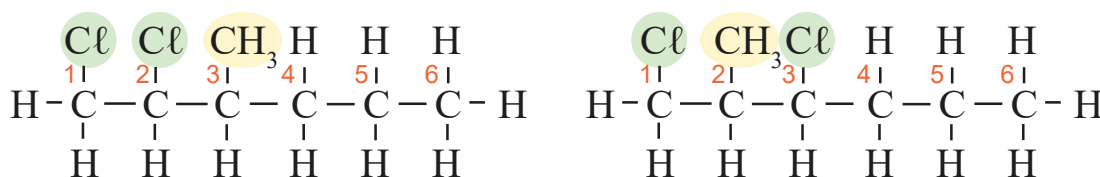
مثال 10

ارسم المخططات البنائية لكل من: 1,2-ثنائي كلورو-3-ميثيل هكسان (1,2-dichloro-3-methylhexane) و 1,3-ثنائي كلورو-2-ميثيل هكسان (1,3-dichloro-2-methylhexane) ثم حدد نوع التشاكل بين المركبين.

الحل: كلا الجزئين هكسان، لذا فإن لكل منهما سلسلة رئيسية مكونة من ست ذرات كربون. نرقّم ذرات الكربون من 1-6.

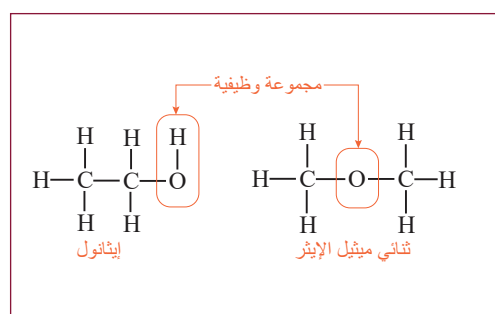


المركب "1,2-ثنائي كلورو-3-ميثيل هكسان" يعني أن ذرتي الكلور مرتبطتان بذرتي الكربون رقم 1، ورقم 2، و"3-ميثيل" تعني أن مجموعة الميثيل مرتبطة بذرة الكربون رقم 3.



المركب "1,3-ثنائي كلورو-2-ميثيل هكسان" يعني أن ذرتي الكلور مرتبطتان بذرتي الكربون رقم 1، ورقم 3، و"2-ميثيل" تعني أن مجموعة الميثيل مرتبطة بذرة الكربون رقم 2. هذان المركبان متشكّلات موضعيتين.

المتشكلات الوظيفية



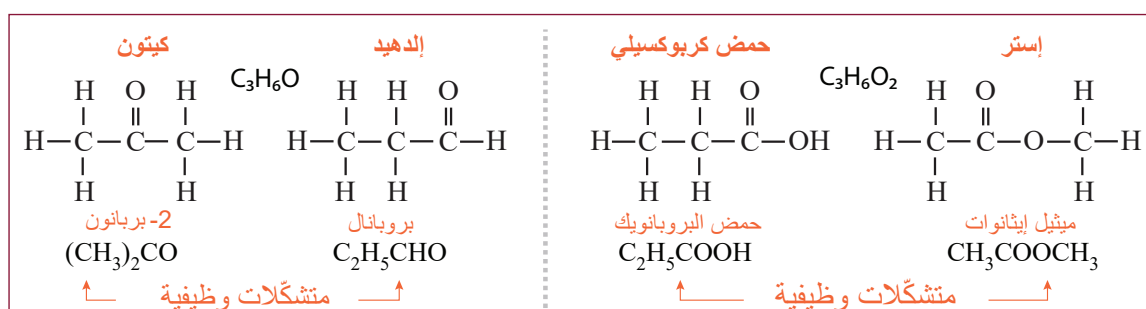
الشكل 24-3 متشكلان وظيفيان الإيثانول والإيثر.

المتشكلات الوظيفية مركّبات لها الصيغة الجزيئية نفسها، لكنّ لها مجموعات وظيفية مختلفة. وهذا يعني أن المتشكلات الوظيفية تنتمي إلى المتشكلات البنائية. فعلى سبيل المثال، يبين (الشكل 24-3) اثنين من المتشكلات الوظيفية اللذين لهما الصيغة الجزيئية C_2H_6O :

أحدهما يحتوي على مجموعة هيدروكسيل الوظيفية ($-OH$)

كما في المركّب الإيثانول، أمّا الآخر فيحتوي على مجموعة

إيثر الوظيفية ($-O-$) كما في المركّب ثنائي ميثيل الإيثر. هنالك زوجان آخران من أصناف المركّبات العضوية لهما متشكلات وظيفية، وهما: الكيتونات ($-CO-$) والألدهيدات ($-CHO$)، وكذلك الأحماض الكربوكسيلية ($-COOH$) والإستر ($-COO-$) كما هو مبين في الشكل 25-3.



الشكل 25-3 مركّبات عضوية شائعة لها متشكلات وظيفية.

مثال 11

حدّد المتشكل الوظيفي للبيوتانال (C_4H_8O)، (Butanal).

الحلّ:

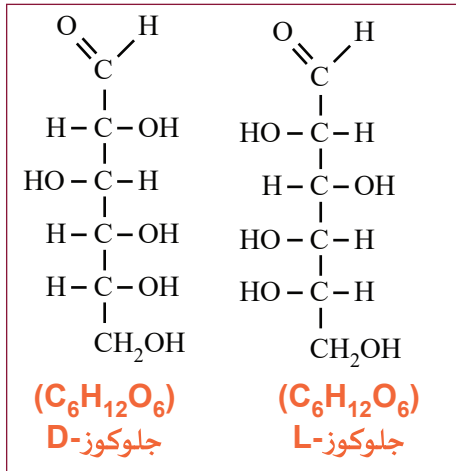
من (الشكل 25-3) نلاحظ أن الكيتونات هي متشكلات وظيفية للألدهيدات. وقد تمّ تكوين المتشكل بتحريك مجموعة الكربونيل (CO) من نهاية السلسلة إلى منتصفها. إنّ وضع مجموعة الكربونيل على أية ذرة كربون تقع في منتصف السلسلة يعطيها الاسم نفسه. لذلك، فإن 2-بيوتانون (2-butanone) هو الكيتون الوحيد الذي يُعدّ متشكلًا وظيفيًا للبيوتانال.



المتشكلات الفراغية



الشكل 26-3 مفهوم المتشكلات الفراغية.



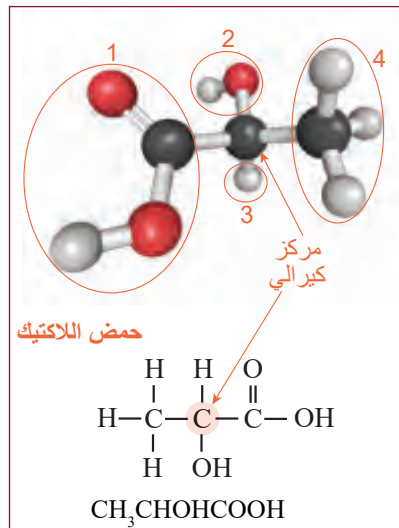
الشكل 27-3 متشكلاين فراغيّان لجزيء الجلوكوز.

يُعدُّ الجزيئان من **المتشكلات الفراغية Stereoisomers** عندما ترتبط جميع الذرات بالذرات نفسها في كلّ جزيء، ولكن بعض الذرات المرتبطة لديها اتجاهات فراغية مختلفة مقارنة بالذرات الأخرى. لدى المتشكلات الفراغية الترابط نفسه، مع الاختلافات في التركيب. نشاط النمذجة في بداية هذا الدرس يبين تصميم متشكّلين فراغيّين (الشكل 26-3).

لمركّب الجلوكوز glucose متشكّلان فراغيّان شائعان يُعرف أحدهما بالجلوكوز-D والآخر بالجلوكوز-L. ربما سمعت عن «السكر اليساري» ذي الطعم الحلو الذي لا يملك سعرات حرارية. هذا السكر اليساري هو أحد متشكلات الفراغية للجلوكوز. ومن المعروف أنّ الجلوكوز-L لا يمكن هضمه لأنّ الإنزيم سكريز sucrase، يعمل فقط على المتشكّل الفراغي الجلوكوز-D. مع ذلك، فإنّنا نستمتع بالطعم الحلو، لأنّ مستقبلات «الحلاوة» العصبية حساسة لكلّ من جزيئات الجلوكوز D و L. يبيّن (الشكل 27-3) التركيب البنائي لجزيء الجلوكوز-L ولجزيء الجلوكوز-D. هل يمكنك أن ترى الاختلاف بينهما؟

المراكز الكيرالية (غير المتماثلة)

الجزيء الكيرالي (غير متماثل) لا يوجد في مستوى متماثل. في بعض الجزيئات العضوية، يوجد على الأقل ذرة كربون مرتبطة بأربع مجموعات أو ذرات مختلفة، وهذا يُسمّى **المركز الكيرالي (مركز غير متماثل) Chiral center**.



الشكل 28-3 الذرة المركزية في حمض اللاكتيك هي مركز كيرالي.

يكون المركز كيرالي (غير متماثل) في الغالب ذرة كربون لها شكل هندسي جزيئي رباعي الأوجه ترتبط بها أربع مجموعات أو ذرات مختلفة في كل من المجالات الإلكترونية الأربعة. وفي (الشكل 27-3). الجزيئين الجلوكوز-D والجلوكوز-L متشكّلين فراغيّان كيراليان (غير متماثلين).

المجموعات الأربع حول المركز الكيرالي يمكن أن لا تكون ذرات مفردة بل قد تكون مجموعة من الذرات كما هو موضّح في جزيء حمض اللاكتيك (Lactic acid) المُبيّن (بالشكل 28-3)

- 1 • مجموعة كربوكسيل (COOH—)
- 2 • مجموعة هيدروكسيل (OH—)
- 3 • ذرة هيدروجين (H—)
- 4 • مجموعة ميثيل (CH₃—)

النشاط الضوئي

يشير **النشاط الضوئي Optical activity** على قابلية مركب على شكل سائل أو محلول أو بلوري على إدارة مستوى الضوء المستقطب المستوي. وتكون المركبات نشطة ضوئياً نتيجة لتأثر الضوء المستقطب بالسحب الإلكترونية الموجودة حول المركز الكيرالي (غير المتماثل)، ولهذا السبب، فإن الجزيئات التي تمتلك مركزاً كيرالياً مثل الجلوكوز، وحمض اللاكتيك تُعدّ متشكلات ضوئية Optical isomers.

الضوء المستقطب

الضوء عبارة عن موجة كهرومغناطيسية. يشتمل الضوء العادي على الكثير من الموجات التي يكون فيها مستوى الاهتزاز لكل موجة مختلفاً بشكل عشوائي. ونسمي الضوء العادي "الضوء غير المستقطب"، لأننا نجد في المتوسط خليطاً متساوياً من الاستقطابات جميعها.

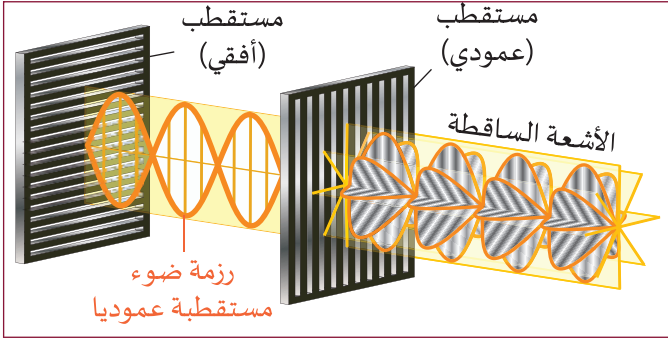
يتم استقطاب الضوء عن طريق مروره عبر مستقطب، فالمستقطب يمرر فقط الموجات التي تهتز في مستوى منفرد. ويبين (الشكل 29-3) الضوء الذي تم استقطابه بشكل عمودي. بمجرد أن يتم استقطاب الضوء في مستوى عمودي، فإن هذا الضوء لن يتمكن من المرور عبر المستقطب الذي استدار بزاوية مقدارها 90° ، وذلك لتمرير المستوى الأفقي فقط.

مقياس الاستقطاب (البولارميتر)

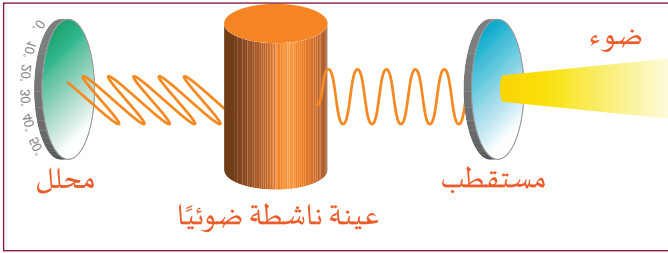
يستخدم البولارميتر polarimeter لتحديد نوعية المركب أكان نشطاً ضوئياً أم لا؟ يقارن البولارميتر استقطاب الضوء قبل مروره عبر عينة وبعد المرور، فالمركبات النشطة ضوئياً تغير من اتجاه الاستقطاب (الشكل 30-3).

ويقاس البولارميتر التغير في زاوية الاستقطاب، كما يخبرنا أنّ عملية إدارة الضوء المستقطب قد تمت باتجاه حركة عقارب الساعة أو بعكس اتجاه حركة عقارب الساعة، وذلك بالنسبة إلى الضوء المستقطب المستوي الساقط.

ومن الاستخدامات الشائعة لجهاز البولارميتر قياس تركيز محلول لمركب نشط ضوئياً، حيث تناسب استدارة مستوى الاستقطاب مع التركيز. ويبين (الشكل 31-3) البولارميتر المستخدم في المختبرات الكيميائية.



الشكل 29-3 عملية استقطاب الضوء.

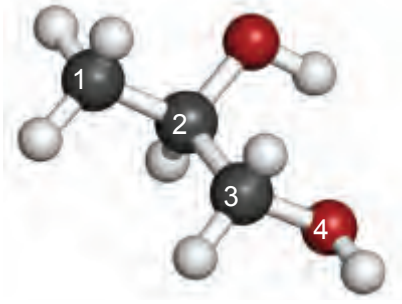


الشكل 30-3 مبدأ عمل البولارميتر.



الشكل 31-3 البولارميتر المستخدم في المختبرات الكيميائية.

مثال 12



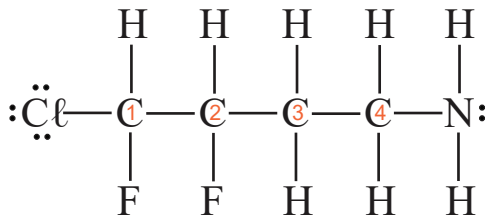
الجزيئات النشطة ضوئياً تُسمى جزيئات كيرالية (لديها مركز غير متماثل). هل بروبيلين جليكول ($C_3H_6(OH)_2$ propylene glycol) هو جزيء كيرالي؟ إذا كان الأمر كذلك، فأية ذرة كربون هي مركز كيرالي؟

المجموعات المرتبطة بالكربون رقم 2

- $-CH_2OH$
- $HO-$
- $H-$
- $-CH_3 =$

الحل بروبيلين جليكول هو جزيء كيرالي، وبالتالي، فهو نشط ضوئياً. ذرة الكربون رقم 2 هي مركز كيرالي لأنها مرتبطة بأربع مجموعات مختلفة.

مثال 13



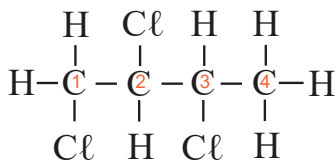
يمكن أن تحتوي الجزيئات على أكثر من مركز كيرالي (مراكز غير متماثلة). أي من ذرات الكربون الموضحة في الجزيء الموجود إلى اليسار هي مراكز كيرالية؟

المجموعات المرتبطة بالكربون رقم 2	المجموعات المرتبطة بالكربون رقم 1 :
• $H-$	• $H-$
• $-CHClF$	• $Cl-$
• $F-$	• $F-$
• $-C_2H_4NH_2$	• $-C_3H_5FNH_2$

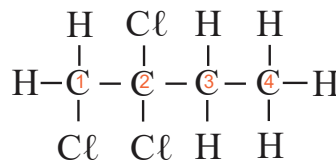
الحل ذرتا الكربون رقم 1 و رقم 2 هما مركزان كيراليان لأن لكل منهما 4 مجموعات مختلفة مرتبطة بها.

مثال 14

(a) 3,2,1-ثلاثي كلورو بيوتان



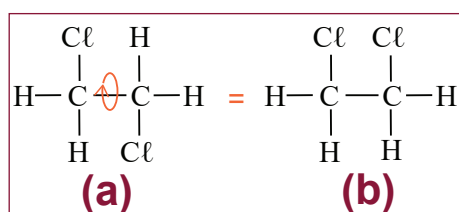
(b) 2,2,1-ثلاثي كلورو بيوتان



الجزيء (a) و الجزيء (b) نوعان من المتشكلات التركيبية للمركب ثلاثي كلورو البيوتان، ($C_4H_7Cl_3$ trichlorobutane). أي من هذين الجزيئين هو جزيء كيرالي؟ اشرح اختيارك.

الحل الجزيء (a) هو المتشكل الكيرالي لأن لديه مراكز كيرالية على ذرة الكربون رقم 2 وعلى ذرة الكربون رقم 3. لهاتين الذرتين أربعة أنواع من المجموعات المختلفة مرتبطة بهما. أمّا الجزيء (b) فهو غير كيرالي لعدم وجود ذرة كربون لديها أربع مجموعات مختلفة مرتبطة بها.

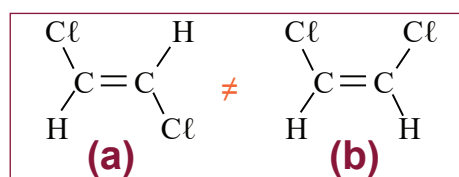
المتشكلات الفراغية وترميز E-Z في الألكينات



الشكل 32-3 1,2-ثنائي كلوروإيثان
1,2-dichloroethane

هناك عدد قليل من الرموز المختلفة للتسميات المستخدمة للتمييز بين الاتجاهات الفراغية المختلفة للمتشكلات الفراغية. يتم استخدام الرموز المختلفة لخصائص مختلفة مثل الاتجاه الفراغي النسبي للذرات أو لإدارة الضوء في النشاط الضوئي. حيث يتم استخدام ترميز E-Z مع المتشكلات الفراغية للألكينات. تذكر أن الألكينات تحتوي على رابطة ثنائية بين ذرتي الكربون.

انظر في التركيب البنائي لجزيء 1,2-ثنائي كلوروإيثان (1,2-dichloroethane) كما هو موضح في الشكل (32-3a). الرابطة التساهمية الأحادية من النوع سيجما (σ) بين ذرتي الكربون تسمح بالدوران. لذلك، فإن التركيب البنائيين المبينين في (الشكل 32-3a) وفي (الشكل 32-3b) هما تركيبان متشابهان، أي يمثلان الجزيء نفسه. انظر الآن إلى التركيب البنائي للمركب 1,2-ثنائي كلوروإيثين (1,2 dichloroethene) في (الشكل 33-3a).



الشكل 33-3 المتشكلات الفراغية.

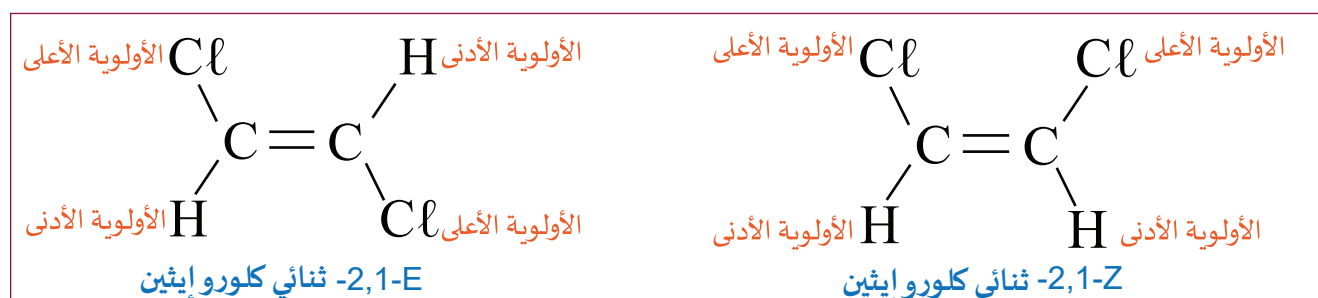
يحتوي هذا الجزيء على رابطة من النوع باي (π) بين ذرتي الكربون. هذا النوع من الروابط يقيّد الدوران حول محور معين. لذلك فإن التركيب البنائيين (a) و (b) هما متشكلاتان فراغيان مختلفان ولا يمثلان المركب نفسه. لذلك يجب إعطاؤهما إسمين مختلفين.

يمكن أن تكون هناك مجموعتان من الذرات مرتبطة بذرة كربون متّحدة مع ذرة كربون أخرى برابطة ثنائية. باستخدام الرموز E-Z، يتم تعيين أولوية المجموعات المرتبطة بذرات الكربون. أعلى أولوية تذهب إلى المجموعة التي تحتوي على أكبر عدد ذري. كلّ من ذرات الكربون في الشكل 33-3 مرتبطة بذرة هيدروجين واحدة وذرة كلور.

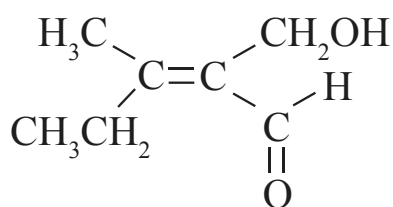
يمكن تعيين أولوية المجموعات باستخدام جدول تحليل الأولوية (PAT):

الأولوية الأدنى	العدد الذري = 1	H
الأولوية الأعلى	العدد الذري = 17	Cl

الرمز (E) – يُكتب مع بداية اسم المتشكل الفراغي عندما تكون المجموعتان اللتان لديهما أولوية عالية في اتجاهين متعاكسين على جانبي الرابطة الثنائية للجزيء. أما الرمز (Z) - فيُستخدم عندما تكون المجموعتان اللتان لديهما أولوية عالية في الاتجاه نفسه على جانبي الرابطة الثنائية للجزيء (الشكل 34-3).



الشكل 34-3 متشكلات E-Z للمركب 1,2-ثنائي كلوروإيثين (1,2-dichloroethene).



هل الجزيء الموجود إلى اليسار هو المتشكّل الفراغي (E) أو (Z)؟

الحلّ

الجزيء يحتوي على رابطة ثنائية بين ذرتيّ كربون. كلّ ذرّة كربون من هاتين الذرتين مرتبطة بمجموعات مختلفة. لذلك، ولتحديد نوع المتشكّل الفراغي، علينا أن نأخذ بالاعتبار المجموعات المرتبطة مباشرة بكل من الذرتين. ترتبط ذرّة الكربون إلى اليسار بمجموعتين: الأولى هي مجموعة CH_3 — التي تحتوي على ذرّة كربون واحدة مرتبطة مباشرة بثلاث ذرات هيدروجين، والمجموعة الثانية هي مجموعة CH_2CH_3 —. وترتبط ذرّة الكربون إلى اليمين بذرّة كربون هي نفسها مرتبطة مباشرة بذرتيّ هيدروجين وذرّة كربون أخرى. رتب الذرات في قائمة بحسب الأولوية في جدول تحليل الأولوية. المجموعة التي لديها أول ذرّة مرتبطة بذرّة الكربون إلى اليسار ولها أعلى عدد ذري يكون لها الأولوية الأعلى. وبالتالي، فإنّ هذه المجموعة لديها الأولوية الأعلى.

الأولوية الأدنى	العدد الذري = 1	H H H	—CH ₃
الأولوية الأعلى	العدد الذري = 6	C H H	—CH ₂ CH ₃

أما ذرّة الكربون إلى اليمين فلديها أيضًا مجموعتان من ذرات كربون مرتبطة بها بشكل مباشر. مرة أخرى انظر إلى الذرات المرتبطة مباشرة بهذه الذرّة.

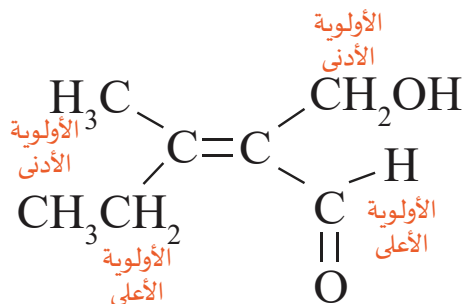
يحتوي الكربون الموجود في مجموعة CH_2OH — على ذرتيّ هيدروجين وذرّة أكسجين واحدة مرتبطة به مباشرة. يحتوي الكربون الموجود في مجموعة COH — على ذرّة هيدروجين واحدة وذرّة أكسجين واحدة مرتبطة به مباشرة برابطة ثنائية. تحسب الذرات المرتبطة برابطة ثنائية مرتين. رتب تلك الذرات في قائمة وفقًا للأولوية في جدول تحليل الأولوية (PAT).

الأولوية الأدنى	العدد الذري = 1	O H H	—CH ₂ OH
الأولوية الأعلى	العدد الذري = 8	O O H	—COH

الذرّة الأولى في كلّ قائمة هي الأكسجين، لذلك، انتقل إلى الذرّة الثانية في كلّ قائمة.

الأكسجين لديه أولوية أعلى من الهيدروجين. لذلك، يتمّ إعطاء مجموعة COH — الأولوية الأعلى.

المجموعتان اللتان لديهما الأولوية الأعلى موجودتان إلى الجانب نفسه من الجزيء، ولهذا يكون المتشكّل الفراغي لهذا الجزيء من النوع (Z).



استكشف الطرائق التي يمكن استخدامها لتذكرك معنى (E) مقابل معنى (Z). هل يمكنك التوصل إلى طريقة خاصة بك؟



الأشكال الهندسية للجزيئات والمتشكلات

1-3

سؤال الاستقصاء

كيف يمكن أن تساعد النماذج الجزيئية في فهم الأشكال الجزيئية، المتشكلات الفراغية، ومراكز كيرالية؟ (العمل مجموعات ثنائية).

المواد المطلوبة

مجموعة النموذج الجزيئي

إجراءات مخبرية



الجزء I: الأشكال الهندسية الجزيئية المتوقعة باستخدام نظرية VSEPR

أكمل الجدول أدناه الموجود في أوراق العمل لـ: CCl_4 , CO_3^{2-} , CH_3COCH_3 .
قم بتصميم نماذج لكل من الجزيئات والأيونات، واطلب من المعلم تقويم النموذج.

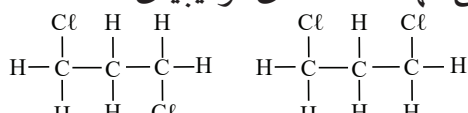
الشكل الهندسي الجزيئي المتوقع	عدد المجالات الإلكترونية المرتبطة	عدد المجالات الإلكترونية المرتبطة	قيم زوايا الرابطة المتوقعة	قيم زوايا الرابطة المثالية	الشكل الهندسي للمجال الإلكتروني	عدد المجالات الإلكترونية	الذرة الداخلية

الجزء II: المتشكلات التركيبية

1. صمّم نماذج لـ 5,1-ثنائي كلوروبنتان (1,5 dichloropentane) و 3,3-ثنائي كلوروبنتان (3,3-dichloropentane).

2. صف، من حيث الربط، سبب تصنيف هذين الجزيئين على أنهما متشكّلتان تركيبياً.

3. صمّم نموذجين مختلفين للجزيء 3,1-ثنائي كلورو بروبان (1,3-dichloropropane) ولديهما التركيبان الآتيان:



4. إذا قمت باستدارة أحد روابط الكربون - الكربون من النوع سيجمما (σ) على محور 180° ، برهن أن هذين التركيبين متطابقان ويمثلان الجزيء نفسه.

الجزء III: المتشكلات الفراغية E-Z

1. صمّم المتشكّلتين الفراغيتين - (Z) - (E) للجزيء 1-كلورو-1-فلورو-2-ميثيل-1-بيوتين (1-chloro-1-fluoro-2-methyl-1-butene).

باستخدام النماذج و PAT، صف للمعلم سبب تسمية أحد هذين المتشكّلتين الفراغيتين (E) والآخر (Z).

الجزء IV: مراكز كيرالية (مراكز غير متماثلة)

1. صمّم نموذجاً من سلسلة مفتوحة للمركّب فركتوز (Fructose) كما التركيب الموجود في أوراق العمل. باستخدام النموذج، صف للمعلم ذرات الكربون التي تُعدّ مراكز كيرالية (مراكز غير متماثلة).

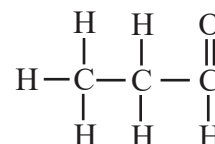
2. ضع دائرة حول جميع المراكز الكيرالية (غير المتماثلة) على التركيب الموجود في أوراق العمل للمركّب بنزوات كوليستريل (cholesteryl benzoate).

إستنتاج: صف الفرق بين المتشكلات التركيبية والمتشكلات الفراغية.

تقويم الدرس 1-3

1. ما الشكل الهندسي للمجال الإلكتروني المتوقع لذرة ذات 3 مجالات إلكترونية؟
 a. خطي
 b. رباعي الأوجه
 c. مثلث مسطح
 d. هرمي مزدوج ثلاثي
2. ما نوع تهجين الأفلاك الذي ينتج عنه الشكل الهندسي للمجال الإلكتروني المثلث المسطح؟
 a. sp
 b. sp^2
 c. sp^3
 d. sp^3d
3. أي من الجزيئات الآتية هو متشكّل وظيفي للجزيء الآتي؟

الجزيء 1



a)	b)	c)	d)
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{O} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C}- & \text{C}- & \text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{O}-\text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C}- & \text{C}- & \text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C}- & \text{C}- & \text{O}-\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{O}-\text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C}= & \text{C}- & \text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & & \text{O} \end{array}$

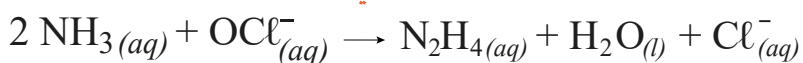
4. ما عدد مجموعات الذرات المختلفة التي يجب أن ترتبط بالذرة لجعلها مركزًا كيراليًا (غير متماثل)؟
 a. 1
 b. 2
 c. 3
 d. 4

5. صف، من حيث الربط، الفرق بين المتشكّلات التركيبية والمتشكّلات الفراغية.
6. ما نوع الرابطة التي يجب أن يحتوي عليها الجزيء إذا تمّ استخدام ترميز E-Z للتمييز بين متشكّلين فراغيين اثنين ذات صلة؟
7. صف، من حيث المجموعات ذات الأولوية الأعلى والأدنى، الفرق بين الأشكال (E) و (Z) لمتشكّلين فراغيين.
8. أي من مجموعات الذرات الآتية تأخذ الأولوية الأعلى لمتشكّل فراغي من النوع (E - Z)؟
 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ أو $-\text{COOH}$ ؟
 ادعم اختيارك بإظهار جدول تحليل الأولوية (PAT).

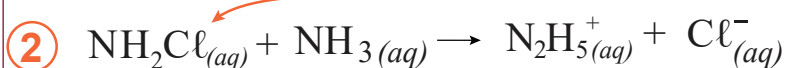
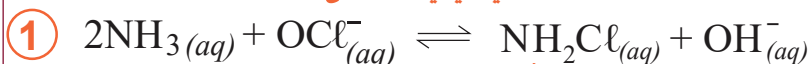
الدرس 2-3

ميكانيكيات التفاعلات العضوية Organic reactions mechanisms

التفاعل الكلي (الكامل)



ميكانيكية التفاعل



الشكل 35-3 ميكانيكية تفاعل من ثلاث خطوات.

تحدث الكثير من التفاعلات الكيميائية في خطوات متعددة. ويتمحور هذه الدرس حول ميكانيكيات التفاعل التي تصف كيفية حدوث التفاعلات في عدة خطوات. وخير مثال على ذلك التفاعل بين الأمونيا (NH_3) وأيون هيبوكلوريت (OCl^-) كما هو مبين في الشكل 35-2.

مخرجات التعلم

C1203.3 يصف ميكانيكيات (آليات) تفاعلات

الإضافة الإلكتروفيلية في الألكينات،

وتفاعلات الاستبدال (الإحلال)

النيوكليوفيلية في مركّبات مثل هاليدات

الألكيل (مركّبات الألكانات الهالوجينية)

C1203.4 يصف الخصائص الكيميائية لمركّبات

مجموعة الكربونيل من خلال

ميكانيكية (آلية) تفاعل الاستبدال

النيوكليوفيلي، ويوضح كيف يعتمد

نشاطها الكيميائي على السالبة

الكهربائية للمجموعة أو المجموعات

المرتبطة بها.

C1203.5 يوضح التحلل المائي لكلوريد

الأسيل (على سبيل المثال في كلوريد

الإيثانويل) ويفهم بأنها عوامل مفيدة

في تفاعل أسيلة الكحولات والفينولات.

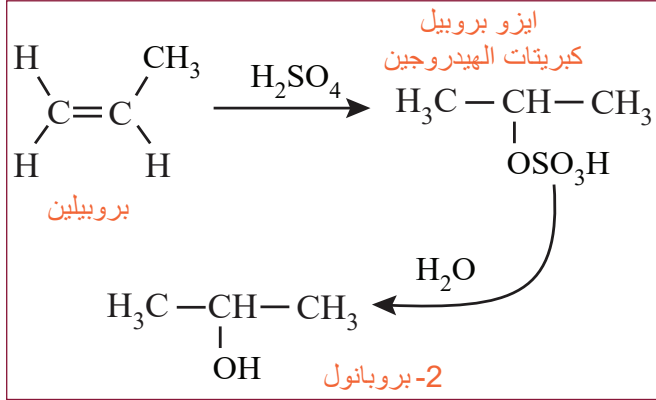
تصبح المواد المتفاعلة نواتج في ثلاث خطوات. تُسمّى تفاصيل التفاعل هذه «ميكانيكية التفاعل». نادرًا ما يمكن ملاحظة خطوات ميكانيكية التفاعل بدون توافر المعدات المتخصصة. وفي كثير من الأحيان، لا يمكن ملاحظة الخطوات على الإطلاق. يجب استنتاج الخطوات في أغلب الأحيان بناءً على الملاحظات التي يمكن توافرها (مثل الوقت)، واختبارات على المتفاعلات (مثل استبدال المواد المتفاعلة)، أو بالاعتماد على نظرية كيميائية معروفة.

المفردات

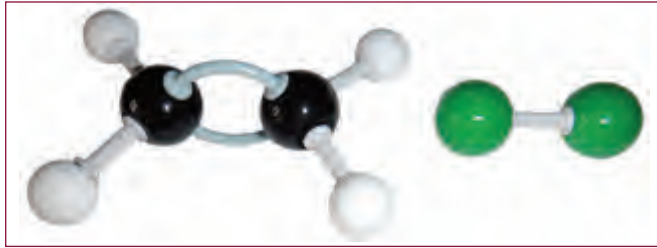


Carbocation	كاربوكاتيون
Markovnikov's Rule	قاعدة ماركوفينكوف
Leaving group	المجموعة المغادرة
Acylation	الأسيلة

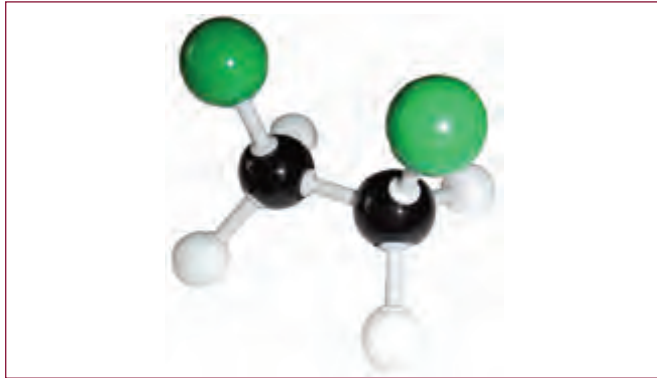
ما هي ميكانيكية التفاعل؟



الشكل 36-3 تفاعل إنتاج 2-بروبانول.



الشكل 37-3 نماذج المتفاعلات.



الشكل 38-3 نموذج الناتج.

تخيل أنك تقوم بهذه الخطوات لعملية لا يمكن رؤيتها. تشبه كل خطوة مكتوبة خطوة في ميكانيكية التفاعل، حيث تتضمن بعض الميكانيكيات خطوة واحدة فقط، أمّا الميكانيكيات الأخرى فيمكن أن تتكوّن من خطوات متعددة.



الشكل 39-3 لماذا تتطابق هذه النماذج الثلاثة؟

تستخدم ميكانيكيات التفاعل في كثير من التخصصات وفروع المعرفة لوصف كيفية حدوث العملية، على سبيل المثال يتم الإنتاج التجاري للمركب كحول إيزوبروبيل (2-بروبانول) isopropyl alcohol من خلال تفاعلين اثنين كما يوضح (الشكل 36-3).

تستخدم ميكانيكيات التفاعل الكيميائي في كثير من الأحيان الصيغ والتراكيب. ولفهم ميكانيكيات التفاعل على نحو أفضل نقوم بالخطوات الآتية:

1. قم بإعداد النماذج الجزيئية كما هو مبين في (الشكل 37-3).

2. بدءًا من ذرات صيغ هذين الجزيئين، اكتب التعليمات، ورقم كل خطوة، حول كيفية إعداد الجزيء في (الشكل 38-3). وهذا يشمل الروابط التي «ستنكسر» والروابط التي «ستتكون».

3. يمكنك استخدام أية روابط إضافية وليس ذرات، من مجموعة النماذج.

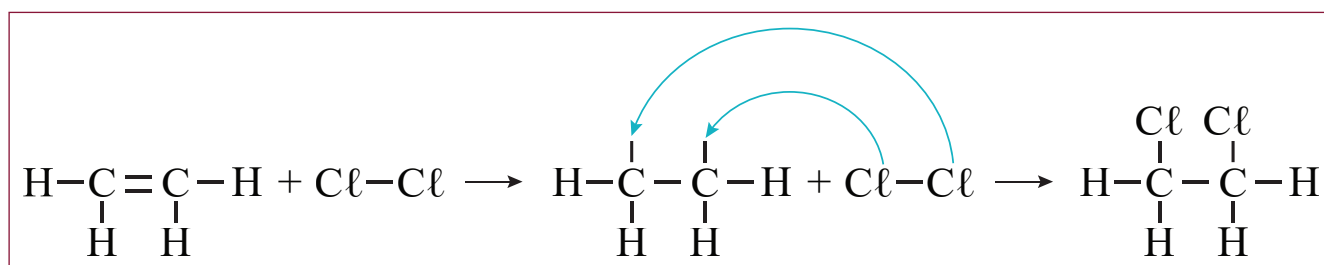
اختبر جودة كتابة الخطوات بإعطائها لزميل في الصف وأطلب منه اتباع تعليمات الخطوات كما هي مكتوبة. هل أنتجت الخطوات نموذجًا ناجحًا؟

باستخدام المعلومات التي نوقشت
 حول المتشكلات في الدرس 1،
 بين السبب الذي يجعل النماذج
 الثلاثة في الشكل 39-3 تمثل
 جزيئات متطابقة وليس متشكلات
 فراغية مختلفة.

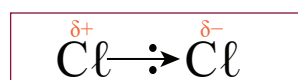


تفاعلات الإضافة الإلكتروفيلية في الألكينات

الإلكتروفيل هو جسيم مشحون بشحنة موجبة (مثل: H^+ , Cl^+ , NO_2^+)، وقد يكون متعادل الشحنة يستطيع قبول زوج من الإلكترونات من رابطة كيميائية (مثل: $AlCl_3$, BF_3). يوضح الشكل 3-40 أن الكلور يُضاف إلى الرابطة الثنائية في الألكين. ترتبط الإلكتروفيلات في العادة بالنيوكليوفيلات. والنيوكليوفيل هو نوع يستطيع منح زوج من الإلكترونات لتكوين رابطة كيميائية. وتعدُّ ذرات الكربون في الشكل 3-40 نيوكليوفيلات.



الشكل 3-40 مثال على إضافة إلكتروفيل إلى الألكينات.

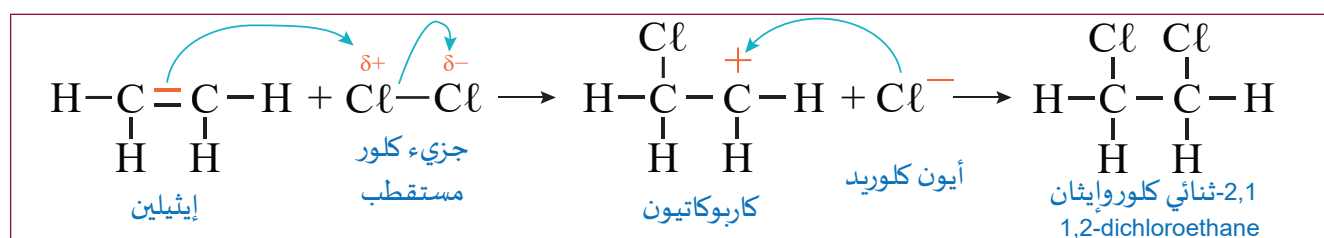


الشكل 3-41 جزيء الكلور المستقطب.

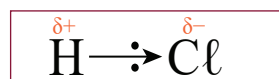
تُعدُّ الإلكترونات في رابطة (π) المكوّنة للرابطة الثنائية في الألكين الموقع النيوكليوفيلي في الجزيء. على الرغم من أن الكلور جزيء غير مستقطب، فإن كثافته الإلكترونية تنزاح نحو محيط الرابطة (π) لتشكل ثنائي القطب المستحث (الشكل 3-41).

تندفع الكثافة الإلكترونية لذرة الكلور الأقرب إلى إلكترونات الرابطة (π) نحو ذرة الكلور الأخرى. وهذا ينتج موقعاً إلكتروفيلياً على إحدى ذرات الكلور مكوّناً ($Cl^{\delta+}$)، حيث يمكن أن يُضاف إلى رابطة (π) النيوكليوفيلية. وبالتالي، فإن النتيجة تكون **كاربوكاتيون Carbocation** (أيون كربوني موجب الشحنة) وأنيون كلوريد (سالب الشحنة) (الشكل 3-42).

لاحظ أن الأسهم المنحنية في ميكانيكيات التفاعلات تشير إلى حركة الإلكترونات وتبدأ من زوج إلكتروني حر أو رابطة (π) نحو الإلكتروفيل أو مركز لشحنة موجبة لديها قدرة استقبال للإلكترونات.



الشكل 3-42 ميكانيكية تفاعل إضافة إلكتروفيلي بين الإيثيلين والكلور.



الشكل 3-43 جزيء كلوريد الهيدروجين المستقطب بشكل طبيعي.

أخيراً، يُربط أيون الكلوريد السالب بذرة الكربون الموجبة الشحنة في الكاربوكاتيون لإكمال تفاعل الإضافة.

تفسّر الميكانيكية نفسها تفاعلات إضافة هاليدات الهيدروجين (HX) إلى الألكينات. ومن المعروف أن هاليدات الهيدروجين بطبيعتها هي ثنائية القطب (الشكل 3-43).

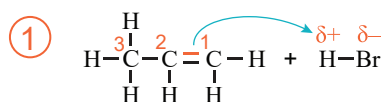
قاعدة ماركوفنيكوف

عند إضافة هاليد الهيدروجين (HX) إلى ألكين غير متمثل حول الرابطة الثنائية، تضاف ذرة الهيدروجين إلى ذرة الكربون التي ترتبط بأكبر عدد من ذرات الهيدروجين. وهذا ما يُعرف **بقاعدة ماركوفنيكوف (Markovnikov's Rule)**. وهو يعني ضمناً أن ذرة الكربون الموجبة في الكربوكاتيون (حيث ترتبط ذرة الهالوجين) التي تتكون عند كسر الرابطة الثنائية هي ذرة الكربون التي تحتوي على أقل عدد من ذرات الهيدروجين.

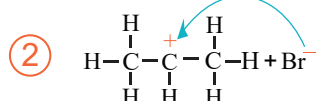
مثال 16

أكتب ميكانيكية التفاعل وحدد الإلكتروفيل لتفاعل الإضافة للمركب بروميد الهيدروجين (HBr) إلى 1-بروبين (1-propene CH_3CHCH_2).

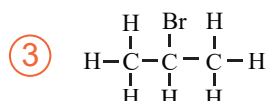
الحل



1. يرتبط بذرة الكربون رقم 1 عدد من ذرات الهيدروجين هو أكبر مما يرتبط بذرة الكربون رقم 2. وعند تطبيق قاعدة ماركوفنيكوف، تضاف ذرة الهيدروجين من HBr إلى ذرة الكربون رقم 1، وتضاف ذرة الهالوجين إلى الكربون رقم 2.



2. جزيء HBr قطبي يعمل فيه H^+ إلكتروفيل لهاجم الرابطة باي ذات الكثافة الإلكترونية العالية ويتكون الكربوكاتيون.

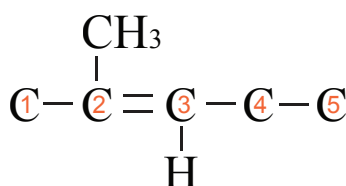


3. يهاجم أيون Br^- ذرة الكربون الموجبة ويكون الناتج 2-بروموبروبان (2-bromopropane).

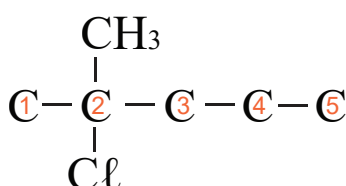
مثال 17

توقع ناتج تفاعل الإضافة الإلكتروفيلية عند إضافة كلوريد الهيدروجين (HCl) إلى 2-ميثيل-2-بنتين (2-methyl-2-pentene $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHC}_2\text{H}_5$).

الحل



ارسم الصيغة البنائية لـ 2-ميثيل-2-بنتين مع ترقيم ذرات الكربون. أظهر ذرات الهيدروجين الموجودة على ذرات الكربون المرتبطة بالرابطة الثنائية فقط.

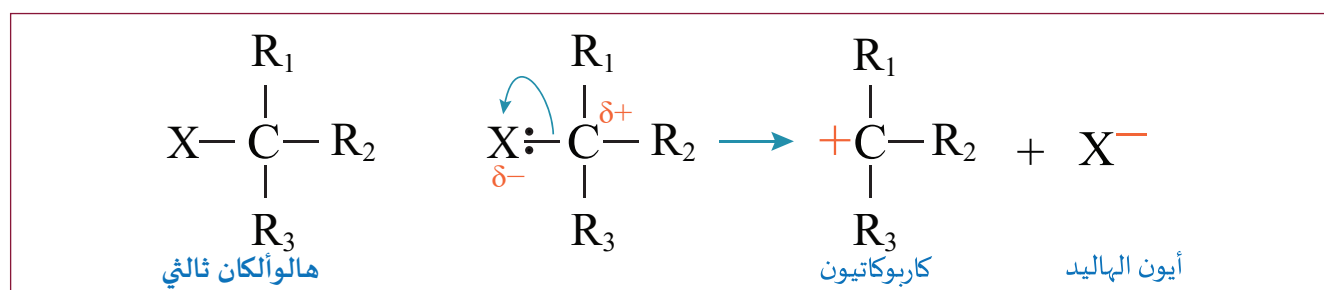


ذرة الكربون رقم 3 ترتبط بذرة هيدروجين واحدة، بينما لا ترتبط ذرة الكربون رقم 2 بأية ذرة هيدروجين. لذلك، سيضاف الهيدروجين إلى الكربون رقم 3، وستضاف ذرة الهالوجين إلى الكربون رقم 2. وسيكون الناتج 2-كلورو-2-ميثيل بنتان (2-chloro-2-methylpentane).

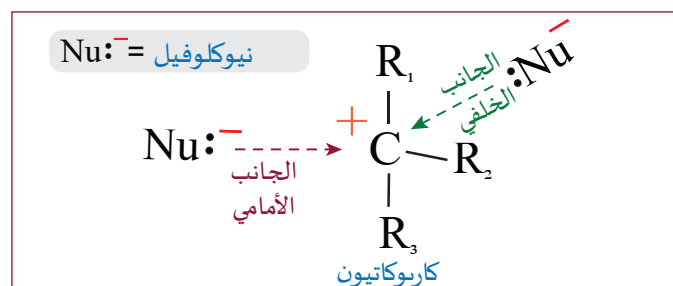
ميكانيكية تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي S_N1

تحدث في العادة ميكانيكيتان منفصلتان لتفاعلات الاستبدال (الإحلال) النيوكليوفيلي في الهالوألكانات. وتُسمَّى هاتان الميكانيكيتان S_N1 و S_N2 . حيث ترمز الحروف «S» و «N» إلى الاستبدال (Substitution) والنيوكليوفيلي (Nucleophilic) على التوالي. وتشير الأعداد «1» و «2» إلى الخطوة الأولى للميكانيكيات التي يوجد فيها جزيء واحد أو جزيئان على التوالي. لذلك، فإنَّ حدوث أيٍّ من الميكانيكيتين سيعتمد على عدة عوامل. وبتأثير بعض الظروف، يمكن أن تحدث كلتا الميكانيكيتين في وقت واحد.

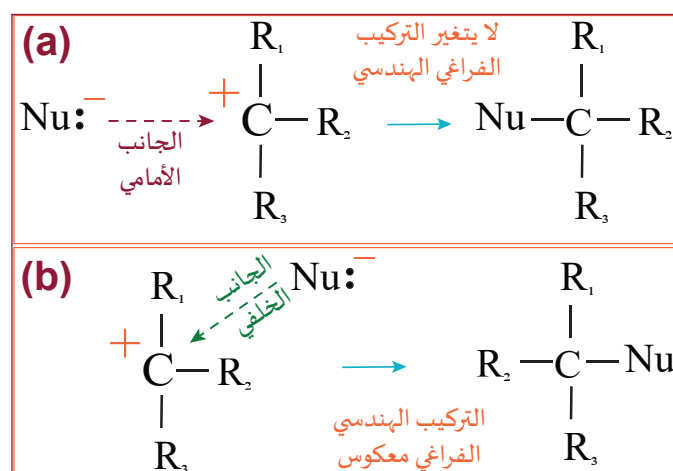
تحدث ميكانيكية S_N1 في خطوتين: الخطوة الأولى في ميكانيكية S_N1 عندما يكون الهالوألكان الثلاثي ذرة كربون موجبة (كاربوكاتيون). وهذا يحدث في الغالب عندما يتفاعل هالوألكان مع مذيب، مثال الماء. كما في (الشكل 3-45)، يرمز الحرف «R» إلى مجموعة ألكيل، ويرمز الحرف «X» إلى ذرة الهالوجين.



الشكل 3-44 تشكّل كاربوكاتيون في الخطوة الأولى من ميكانيكية (S_N1).



الشكل 3-45 مهاجمة الكاربوكاتيون من الجانب الأمامي والخلفي في ميكانيكية S_N1 .



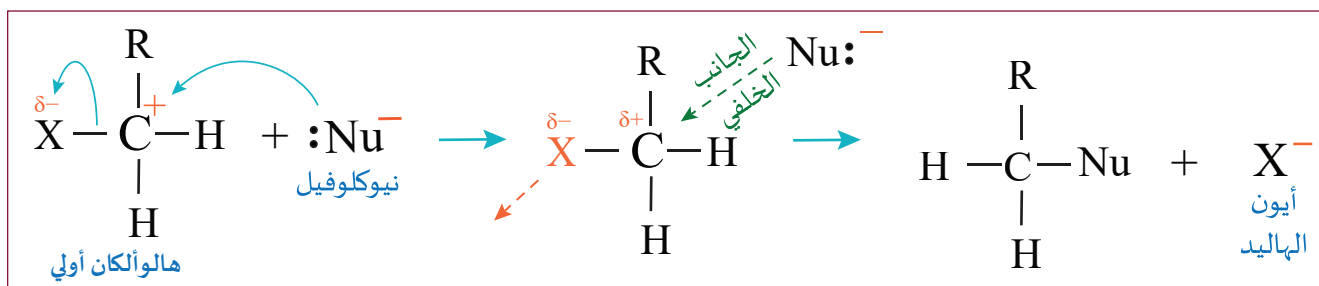
الشكل 3-46 (a) الشكل الفراغي كما هو عند مهاجمة الجانب الأمامي و (b) يعكس الشكل الفراغي عند مهاجمة الجانب الخلفي.

تنطوي الخطوة الثانية على مهاجمة النيوكليوفيل للكاربوكاتيون، حيث يمكن أن تحدث المهاجمة إما من الجانب الأمامي (الموقع السابق لذرة الهالوجين) على ذرة الكاربوكاتيون أو من الجانب الخلفي كما يظهر (الشكل 3-45).

هناك أهمية لمهاجمة النيوكليوفيل في الاتجاهين المحتملين في ميكانيكية S_N1 . فإذا كان لذرة الكربون في الكاربوكاتيون مركز كيرالي، فإنَّ مهاجمة الجانب الأمامي سينتج متشكلاً فراغياً له التركيب الهندسي الفراغي نفسه مثل الكاربوكاتيون (الشكل 3-46a). وتنتج المهاجمة من الجانب الخلفي متشكلاً، له تركيب هندسي فراغي معكوس (الشكل 3-46b). ويمكن أن تحدث كلتا المهاجمتين في وقت واحد، فيُنتج ذلك خليطاً من متشكّلات فراغية. أما إذا لم يكن لذرات الكربون في الكاربوكاتيون مركز كيرالي فلا تتكوّن متشكّلات فراغية.

ميكانيكية تفاعل الاستبدال النيوكلوفيلي S_N2

تحدث ميكانيكية S_N2 في خطوة واحدة، وتتضمن جزئين. وتكون المهاجمة من الجانب الأمامي مقيدة، لأن ذرة الهالوجين لا تزال مرتبطة بهالوألكان أولي. ولأن المهاجمة من الجانب الخلفي فقط ممكنة، فإن المركب العضوي الناتج عن الاستبدال S_N2 سيظهر بنية فراغية معكوسة مقارنة بالهالو ألكان الأصلي (الشكل 3-47).



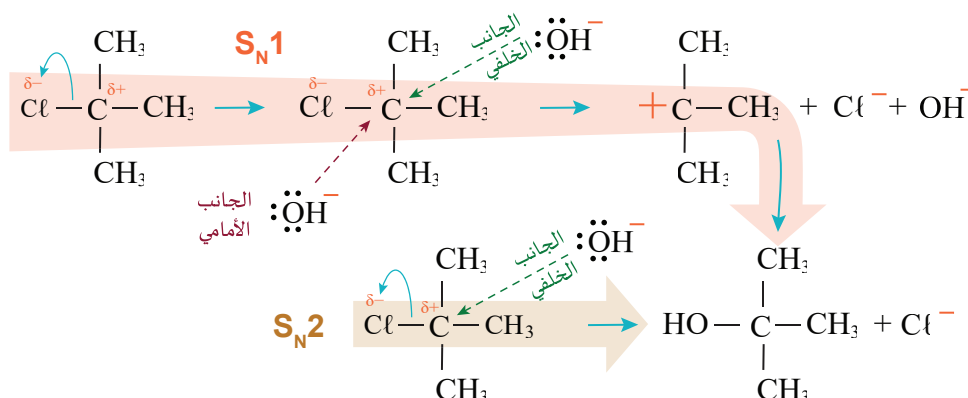
يعتمد استمرار التفاعل عن طريق ميكانيكية تفاعل S_N1 أو S_N2 على عدة عوامل. تشمل بعض العوامل الأكثر شيوعاً نوع RX ، والمذيب، والمجموعة المغادرة، وطبيعة النيوكليوفيل. وبشكل عام، فإن هاليد الألكيل الثالثي يخضع لميكانيكية S_N1 ، أما هاليد الألكيل الأولي فيخضع لميكانيكية S_N2 .

مثال 18

ارسم جزئين متطابقين للمركب 2-كلورو-2-ميثيل-بروبان (2-chloro-2-methylpropane). عيّن على الجزيء الأول المكان الذي يمكن أن يهاجم فيه أيون OH^- (الجانب الأمامي والجانب الخلفي) من خلال تفاعل استبدال S_N1 . وعلّن على الجزيء الثاني المكان الذي يمكن أن يهاجم فيه أيون OH^- من خلال ميكانيكية تفاعل الاستبدال S_N2 .

الحل

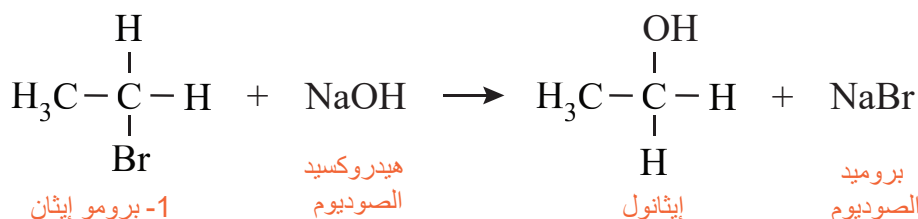
تحدث ميكانيكية الاستبدال S_N1 أولاً عن طريق تكوين كربوكاتيون. وهذا يؤدي إلى المهاجمة من الجانب الأمامي والجانب الخلفي بواسطة أيون الهيدروكسيد.



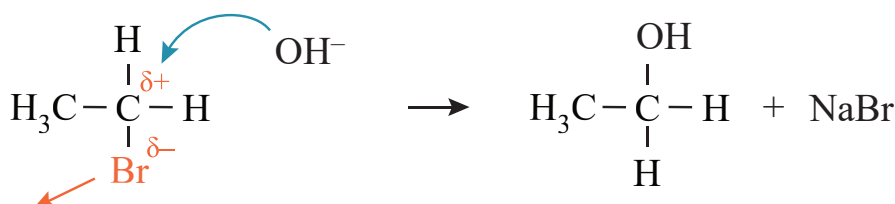
تحدث ميكانيكية الاستبدال S_N2 عن طريق مهاجمة أيون الهيدروكسيد من الجانب الخلفي فقط.

مثال 19

ارسم ميكانيكية التفاعل أدناه، وحدد الإلكتروليف والنيوكليوفيل. هل يحدث التفاعل بميكانيكية من نوع S_N1 ، أم من نوع S_N2 ؟



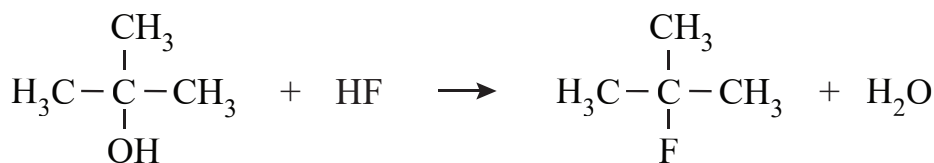
الحل



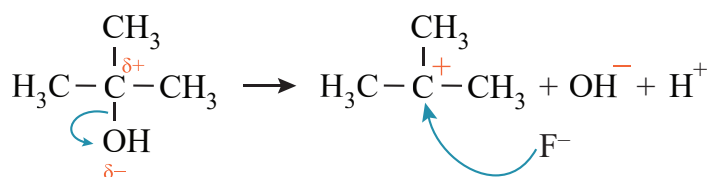
- النيوكليوفيل هو أيون الهيدروكسيل (OH^-) والذي يهاجم ذرة الكربون المرتبطة بالبروم، وذرة الكربون هذه هي الإلكتروليف.
- تشكل ذرة الكربون الإلكتروليفية أيون كربون موجبًا (كاربوكاتيون)، وتكون مجموعة البروميد هي المجموعة المغادرة.
- يتبع هذا التفاعل آلية حدوث من نوع S_N2 في هالوألكان الأولي.

مثال 20

حدد نوع الميكانيكية للتفاعل أدناه. أ يحدث بميكانيكية من نوع S_N1 ، أم S_N2 ؟ ثم حدد الإلكتروليف والنيوكليوفيل.



الحل



- النيوكليوفيل هو أيون الفلور (F^-) والذي يهاجم ذرة الكربون المرتبطة بالهيدروكسيل، وذرة الكربون هذه هي الإلكتروليف.
- تشكل ذرة الكربون الإلكتروليفية أيون كربون موجبًا (كاربوكاتيون)، والتي تتم مهاجمتها من قبل أيون الفلوريد.
- يتبع هذا التفاعل ميكانيكية من نوع S_N1 في هاليد الألكان الثالثي.

الاستبدال النيوكليوفيلي لمجموعة الكربونيل

لماذا تُعدُّ مجموعة الكربونيل
(-CO-) مجموعة قطبية؟

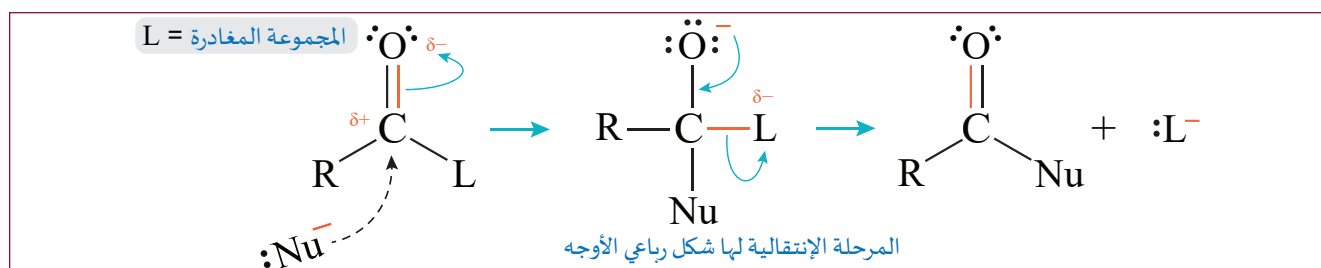


المجموعة المغادرة Leaving group هي إما ذرة أو أيون أو مجموعة كيميائية تنفصل عن جزيء وتنزع معها زوجًا من الإلكترونات. وتُعدُّ المجموعات المغادرة طريقة مهمة لفهم تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي.

المجموعة المغادرة هي إما ذرة أو أيون أو مجموعة كيميائية تنفصل عن جزيء وتنزع معها زوجًا من الإلكترونات.



يُبين (الشكل 3-48) الآلية العامة لهذا النوع من الاستبدال النيوكليوفيلي. لاحظ أنَّ التركيب الجزيئي حول ذرة كربون مجموعة الكربونيل هو مثلث مسطح (تهجين sp^2). ولكن، عندما يرتبط النيوكليوفيل بذرة كربون مجموعة كربونيل، فإنَّه ينتج مرحلة انتقالية لها شكل رباعي الأوجه (التهجين sp^3). ولكن، عندما تنفصل المجموعة المغادرة، تعود ذرة كربون مجموعة الكربونيل إلى الشكل الهندسي الجزيئي المثلث المسطح.

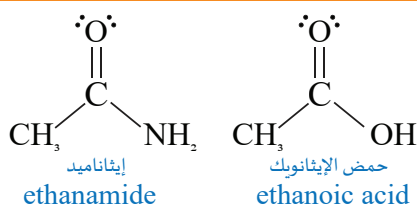


الشكل 3-48 ميكانيكية الاستبدال النيوكليوفيلي لمجموعة الكربونيل.

يزداد النشاط الكيميائي لموقع مجموعة الكربونيل كلما ازدادت السالبية الكهربائية للمجموعة المغادرة. ويعود السبب في ذلك إلى قيام المجموعة المغادرة ذات السالبية الكهربائية العالية بسحب الكثافة الإلكترونية بعيدًا عن ذرة كربون مجموعة الكربونيل مما يزيد من الشحنة الموجبة عليها فيسهل على النيوكليوفيل مهاجمتها (أكثر نشاطًا).

تصبح الأيونات السالبة ذات المجموعات المتميّزة بسالبية كهربائية عالية أكثر ثباتًا من خلال الاحتفاظ بالزوج الإلكتروني الحر عند المغادرة. والاستثناء لهذه القاعدة هو الفلور، الذي يشكّل روابط قوية مع ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل، ما يجعل كسر الرابطة صعبًا.

مثال 21



أيهما سيكون لديه نشاط كيميائي أكثر في تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي: جزيء الإيثاناميد (ethanamide) أم حمض الإيثانويك (ethanoic acid). فسّر إجابتك.

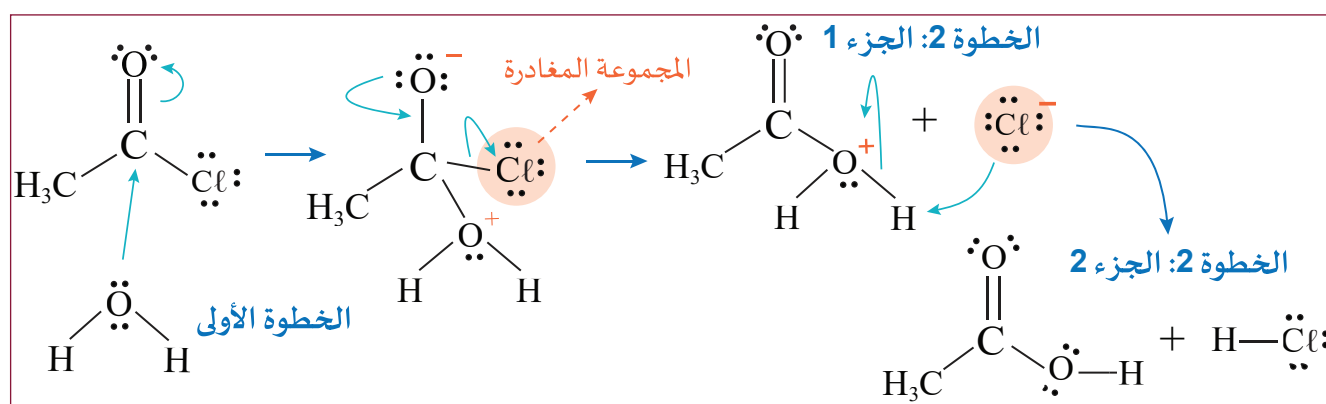
الحلّ

هناك ثلاث مجموعات مغادرة محتملة في المركبين، CH_3 و NH_2 و OH . السالبية الكهربائية للأكسجين أكبر السالبية الكهربائية للكربون أو النيتروجين. ولذلك، فإنَّ مجموعة OH هي أفضل مجموعة مغادرة. ومن المتوقع أن يكون النشاط الكيميائي لحمض الإيثانويك خلال تفاعل استبدال نيوكليوفيلي أكبر من نشاط الإيثاناميد الكيميائي.

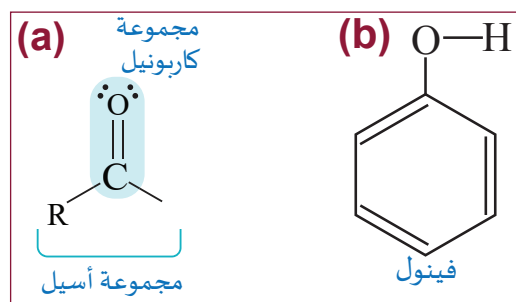
التحلل المائي لكلوريد الأسيل

يحدث التحلل المائي (التفاعل مع الماء) لكلوريد الأسيل ($R-COCl$) على صورة تفاعل نيوكليوفيلي للماء عند ذرة كربون مجموعة الكربونيل في كلوريد الأسيل. تتكوّن ميكانيكية التفاعل من خطوتين، حيث يوضّح (الشكل 3-49) التحلل المائي لكلوريد الإيثانويل (ethanoyl chloride) مثالاً على ذلك.

- الخطوة الأولى هي إضافة الماء (النيوكليوفيل) إلى كلوريد الأسيل لإنتاج حالة انتقالية مستقطبة.
- الخطوة الثانية تحدث في جزئين: يتمّ التخلص أولاً من أيون الكلوريد من الحالة الانتقالية، ثم يجري التخلص من أيون الهيدروجين لإنتاج حمض الإيثانويك (ethanoic acid). يتحد الأيونان المستبعدان ليشكّلا كلوريد الهيدروجين.



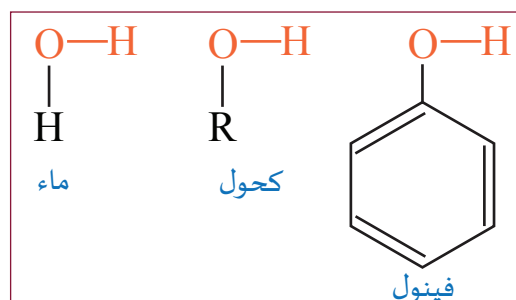
الشكل 3-49 ميكانيكية التحلل المائي لكلوريد الإيثانويل.



الشكل 3-50 (a) مجموعة أسيل (b) فينول.

الأسيلة Acylating هي عملية إدخال مجموعة أسيل (الشكل 3-50a) إلى جزيء آخر. وتُعدّ كلوريدات الأسيل عوامل مفيدة في عملية أسيلة الكحولات والفينولات (الشكل 3-50b).

لاحظ مجموعة $-OH$ المشتركة بين هذه الجزيئات والماء (الشكل 3-51).

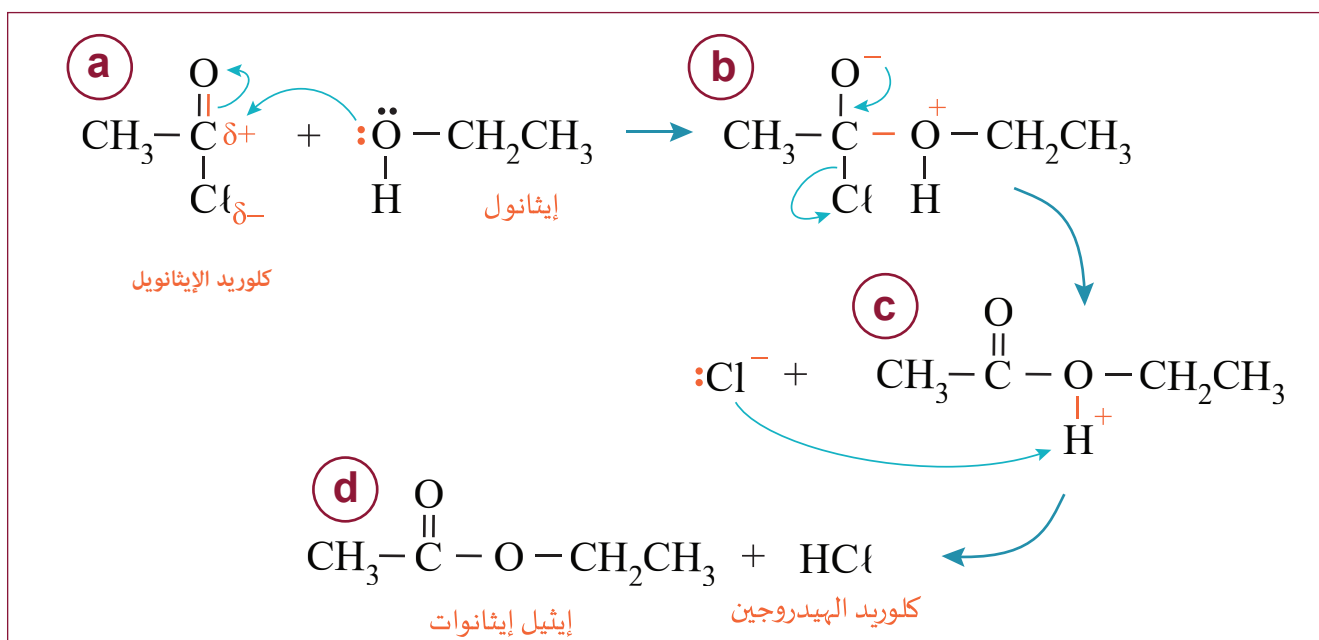


الشكل 3-51 مجموعة الهيدروكسيل ($-OH$) المشتركة بين الماء والكحول، والفينولات.

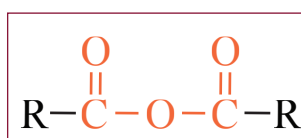
تتفاعل الكحولات والفينولات بسهولة مع كلوريدات الأسيل بميكانيكية مشابهة للتحلل المائي. هذا التفاعل فعّال للغاية وغير انعكاسي. عند إضافة الكحولات أو الفينولات إلى مجموعة الأسيل تنتج الإسترات. وتُعدّ الإسترات من المركّبات المهمّة كونها مركّبات تستخدم لإنتاج المئات من المركّبات الكيميائية الأخرى التي تدخل في صناعة المنكّهات والأدوية والبوليمرات.

تفاعل الكحول مع كلوريد الأسيل أو أنهيدريد الحمض

تتفاعل كلوريدات الأسيل بقوة مع الكحولات في تفاعل طارد للحرارة لإنتاج غاز كلوريد الهيدروجين السام وإستر. وأفضل مثال على ذلك هو تفاعل كلوريد الإيثانويل مع الإيثانول. نواتج هذا التفاعل هي إيثيل إيثانوات (ethyl ethanoate) (إستر) وحمض الهيدروكلوريك (الشكل 3-52).

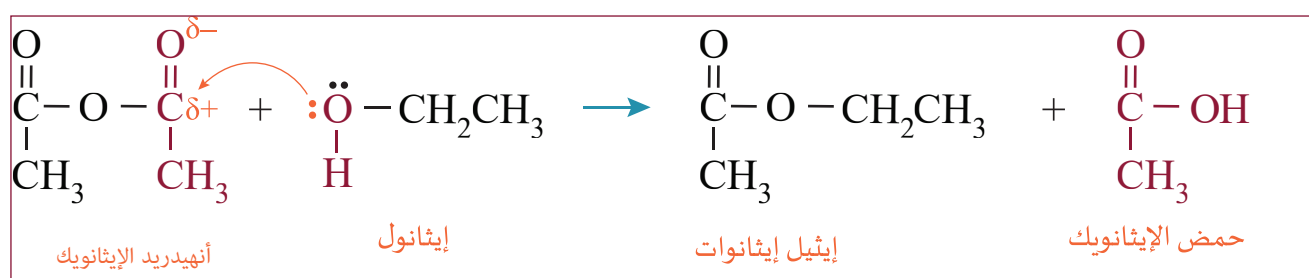


- يؤدي فصل الشحنات على الرابطة C-Cl إلى هجوم نيوكليوفيلي من مجموعة OH في الكحول.
- تتكسر الرابطة الثنائية لتكوين حالة انتقالية تحمل فيها ذرات الأكسجين شحنات سالبة.
- أيون الكلوريد هو المجموعة المغادرة، ويتم إطلاقه.
- يتم تحرير أيون (H⁺) للترابط مع (Cl⁻) لتكوين كلوريد الهيدروجين.



الشكل 3-53 المجموعة الوظيفية لأنهيديد الحمض.

أنهيديد الحمض acid anhydride هو مركب يحتوي على مجموعة وظيفية من مجموعتي أسيل مرتبطة بذرة الأكسجين نفسها (الشكل 3-53). يتفاعل أنهيدريد الحمض مع الكحولات بميكانيكية تفاعل مشابهة لكلوريدات الأسيل. ويكون الناتج النهائي حمض كربوكسيلي إلى جانب الأستر. يوضح (الشكل 3-54) مثالاً على هذه العملية.





تفاعلات الإضافة الإلكتروفيلية والاستبدال النيوكليوفيلي

2-3

سؤال الاستقصاء	كيف يمكن وصف تفاعل الإضافة الإلكتروفيلية وتفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي وتوقع حدوثهما؟ (العمل ضمن مجموعات ثنائية)
المواد المطلوبة	أوراق عمل لتفاعلات إضافة إلكتروفيلية وتفاعلات استبدال نيوكليوفيلي.

خطوات العمل



الجزء I: تفاعلات الإضافة الإلكتروفيلية في الألكينات

المعلوم: يمكن أن يتفاعل الإيثين مع البروم في محلول كلوريد الصوديوم ليشكل كلاً من 1,2-ثنائي برومو إيثان (1,2-dibromoethane) و 1-برومو-2-كلورو إيثان (1-bromo-2-chloroethane).

- ارسم تفاعلات الإضافة الإلكتروفيلية التي تفسر تكون كلا الناتجين.
- ارسم الميكانيكية وتوقع ناتج تفاعل كلوريد الهيدروجين مع الإيثين.

الجزء II: الاستبدال النيوكليوفيلي لمجموعة الكربونيل

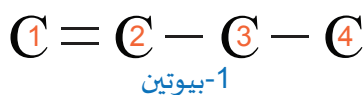
- ارسم هيكل مجموعة الكربونيل وضع عليها رموز الاستقطاب ($\delta+$) و ($\delta-$).
- يجب مراعاة ثلاثة عوامل لتحديد نقاط القوة النسبية بين اثنين من النيوكليوفيلات: الحجم، السالبة الكهربائية، والاستقطاب.
- من الناحية المثالية، وعند تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي لمجموعة الكربونيل، ستكون المجموعة المغادرة مجموعة نيوكليوفيل أقوى من النيوكليوفيل المستبدل. يعين المعلم لكل مجموعة ثنائية زوجاً أو زوجين من النيوكليوفيلات من جدول قوة النيوكليوفيلات الموجود في أوراق العمل.
- باستخدام جدول قوة النيوكليوفيلات، حدّد النيوكليوفيل الذي سيكون المجموعة المغادرة الأكثر مثالية، وما سيكون النيوكليوفيل المستبدل على مجموعة الإيثانويل.
- فسّر سبب كون أحد النيوكليوفيلين أقوى من الآخر من حيث العوامل المبينة في الجزء II b من هذا النشاط.
- ارسم ميكانيكية توضّح تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي الذي توقّعت. بيّن الناتج في الرسم.

أنشطة اختيارية

يعرض المعلم تفاعل كلوريد الإيثانويل في غرفة الأبخرة أو يعرض مقاطع فيديو لتفاعلات كلوريد الإيثانويل (ethanoyl chloride) مع المواد المتفاعلة الآتية:

- تفاعل كلوريد الإيثانويل والماء
 - تفاعل كلوريد الإيثانويل والميثانول
 - تفاعل كلوريد الإيثانويل مع محلول الأمونيا المركز.
- حلّل الملاحظات من حيث قوة النيوكليوفيل.

1. أيُّ من ذرات الكربون تضاف إليها ذرة الكلور في تفاعل إضافة الكتروليفيلي حيث يُضاف HCl إلى 1-بيوتين (1-butene)؟



- a. C1 c. C3
b. C2 d. C4

2. أيُّ من الآتي يعبر بشكل صحيح عن الاستبدال النيوكليوفيلي لهاألكان؟

- a. يمكن أن تحدث مهاجمة الجانب الخلفي فقط، ما يؤدي إلى الاحتفاظ بالشكل الفراغي الهندسي.
b. يمكن أن تحدث مهاجمة الجانب الأمامي فقط، ما يؤدي إلى عكس الشكل الفراغي الهندسي.
c. تؤدي مهاجمة الجانب الأمامي إلى الاحتفاظ بالشكل الفراغي الهندسي، وتؤدي مهاجمة الجانب الخلفي إلى عكس الشكل الفراغي الهندسي.
d. ينتج عن مهاجمة الجانب الخلفي الاحتفاظ بالشكل الفراغي الهندسي، وتؤدي مهاجمة الجانب الأمامي إلى عكس الشكل الفراغي الهندسي.

3. أيُّ من الأشكال الآتية ينتج عن الاستبدال النيوكليوفيلي لمجموعة الكربونيل؟

- a. كربوكاتيون له شكل رباعي الأوجه على ذرة كربون الكربونيل
b. كربوكاتيون له شكل مثلث مسطح على ذرة كربون الكربونيل
c. أنيون حالة انتقالية له شكل رباعي الأوجه على ذرة كربون الكربونيل
d. أنيون حالة انتقالية له شكل مثلث مسطح على ذرة كربون الكربونيل

4. أين سيرتبط جزيء الماء في تفاعل التحلل النيوكليوفيلي لكلوريد البروبانويل (propionyl chloride)؟

ارسم الصيغة البنائية لجزيء كلوريد البروبانويل، وعيّن على الرسم مكان ارتباط جزيء الماء.

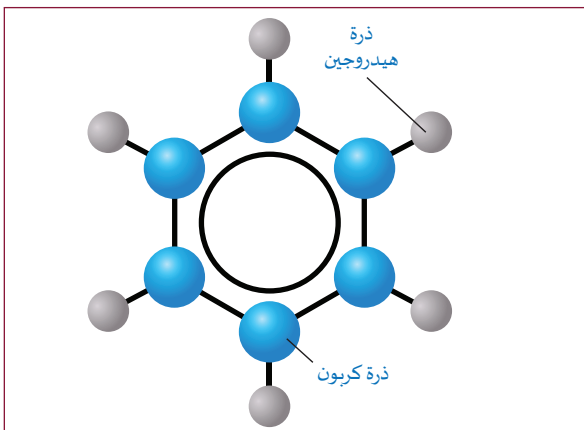
5. أين ستضاف ذرة البروم من بروميد الهيدروجين (HBr) على جزيء الألكين ذي الرابطة الثنائية غير المتمثلة بين ذرتي كربون وفقًا لقاعدة ماركونيكوف؟

6. فسر تأثير السالبية الكهربائية للمجموعة المغادرة على النشاط الكيميائي لتفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي لمركبات مجموعة الكربونيل؟

7. ما الذي يصف المجموعة المغادرة القوية على نحو أفضل: الكتروليفيل قوي أو نيوكليوفيل قوي؟ فسر اجابتك.

الدرس 3-3 المركبات العضوية الأروماتية Aromatic Organic Compounds

يصف هذا الدرس مركبات عضوية مختارة تحتوي على حلقة البنزين، ويشرح تفاعلات هذه المركبات. الحلقة الموجودة في الداخل المبينة في (الشكل 3-55) تمثل ستة إلكترونات موجودة في ثلاث روابط من نوع باي (π)، والتي تكون مشتركة بين ذرات الكربون الست جميعها المكونة لحلقة البنزين.



الشكل 3-55 البنزين.

المفردات

Arenes	الأرينات
Alkylarenes	ألكيل الأرينات
Benzylic position	الموقع البنزيني
Benzylic hydrogen	الهيدروجين البنزيني
	هاليدات الأريل (الأرينات الهالوجينية)
Halogenoarenes	
Phenol	الفينول
Phenyl	الفينيل
Benzaldehyde	البنزالدهيد
Benzoic acid	حمض البنزويك
Benzoate	البنزوات

مخرجات التعلّم

C1204.1 يفسر ويستخدم طريقة تسمية، وكتابة الصيغ البنائية لفئات المركبات الأروماتية الآتية:

- الأرينات.
- هاليدات الأريل (الأرينات الهالوجينية).
- الفينولات.
- الألدهيدات والكيثونات الأروماتية.
- الأحماض الكربوكسيلية والأسترات، وكلوريدات الأسيل الأروماتية.

C1204.2 يصف كيميائ الأرينات (على سبيل

المثال البنزين، وميثيل البنزين)؛ كما يتضح من تفاعلات الاستبدال (الإحلال) بالكثروفيلات مثل تفاعل نيترة وأكسدة السلسلة الجانبية.

C1204.3 يدرس ميكانيكية الاستبدال (الإحلال)

الإلكثروفيلي في الأرينات، وتأثير عدم تمركز الإلكترونات في الأرينات في مثل هذه التفاعلات.

C1204.4 يصف كيميائ الفينول، كما يتضح من

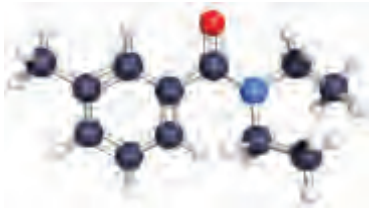
تفاعلاته مع القواعد، وفلز الصوديوم وباستخدام تفاعلات الاستبدال (الإحلال) الإلكثروفيلي في الحلقة الأروماتية (العطرية).

البنزين – استخداماته التاريخية، ومركباته، ومخاطره

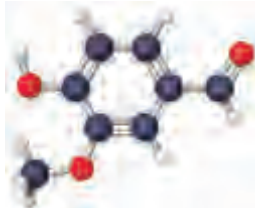


الشكل 3-56 الكثير من المحركات الموجودة في السيارات ذات الأداء العالي تتطلب وقودًا من الأوكتان ذي التصنيف العالي، مثل هذه السيارة من نوع شيفروليه كورفيت؛ والتي تم عرضها في 18 من شهر أكتوبر في العام 2018م في معرض السيارات الذي أقيم في مدينة الدوحة، قطر.

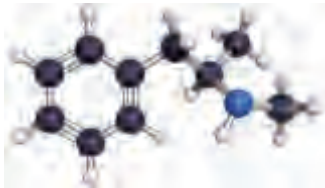
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



اكتُشف البنزين لأول مرة في العام 1825م من قبل العالم الإنجليزي المشهور مايكل فارادي. وقد أُثبت في أواخر عشرينات القرن الماضي تسببه في مرض سرطان الدم. وقد كان للبنزين استخدامات كثيرة قبل أن يتم تحديد خصائصه المسببة للسرطان، والتي تتضمن إعداد القهوة الخالية من الكافيين، والمواد المستخدمة بعد الحلاقة!

يُعدّ البنزين أحد مكونات الجازولين الصغيرة (بنزين السيارات)، والغاية من وجوده في الجازولين هي تعزيز تصنيف الأوكتان المستخدم في المحركات ذات الأداء العالي (الشكل 3-56). ويعمل البنزين الموجود في الجازولين على التقليل من عملية الفرقة أو الطرق knocking، وهي عبارة عن تأثير غير مرغوب فيه لعملية الاحتراق. لهذا، تعمل الكثير من الدول على تحديد كمية البنزين التي يمكن إضافتها إلى الجازولين وتنظيمها.

إنّ الكثير من الجزيئات المفيدة، والأمنة والموجودة في الطبيعة تحتوي على حلقة البنزين كونها جزءًا من تراكيبها الجزيئية.

ابحث في أسماء المركبات الآتية، والتي تحتوي على حلقة البنزين، ثم صل هذه المركبات بتركيبها (e – a) الموجود إلى اليسار.

• سينمالدهيد **Cinnamaldehyde**: الجزيء الأساسي المسؤول عن رائحة القرفة ونكهتها.

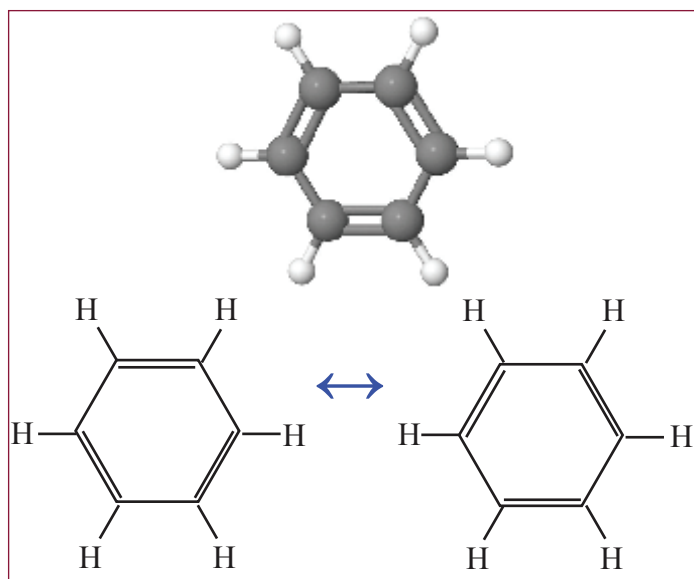
• "DEET": طارد حشرات البعوض.

• الأيبوبروفين «**Ibuprofen**»: دواء مضادّ للالتهابات ومخفّف للألم.

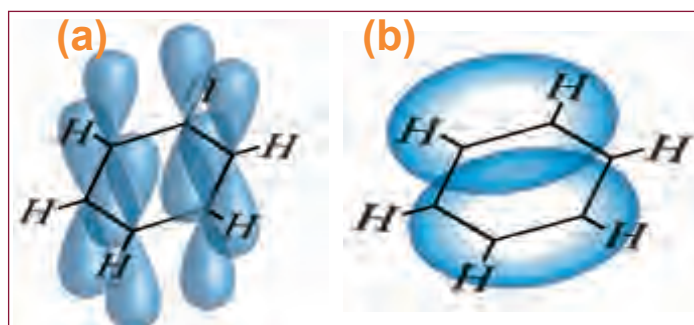
• الميثامفيتامين **Methamphetamine**: منشط خطير للغاية للجهاز العصبي المركزي.

• الفانيلين **Vanillin**: الجزيء الأساسي المسؤول عن رائحة الفانيليا ونكهتها.

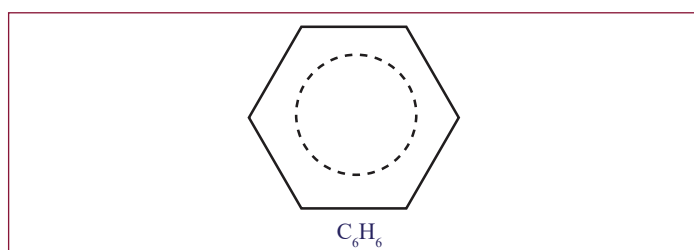
حلقة البنزين والأرينات



الشكل 3-57 تراكيب مكافئة للبنزين.



الشكل 3-58 (a) أفلاك من نوع «p»، و (b) الرنين للإلكترونات الروابط من نوع π للبنزين.



الشكل 3-59 الرمز الحديث للبنزين.

يمتلك البنزين (C_6H_6) شكلاً بنائياً في هيئة حلقة تتكوّن من 6 ذرات كربون مرتبطة بروابط ثنائية وأحادية بشكل متبادل، بحيث ترتبط ذرة هيدروجين واحدة بكل ذرة كربون، كما هو مبين في (الشكل 3-57).

يُظهر التحليل الذري للبنزين بأنّ الروابط الموجودة بين ذرات الكربون جميعها متطابقة، ويتمّ تفسير هذا بمفهوم الرنين: الإلكترونات الستة الموجودة في الروابط الثلاث من نوع باي (π) غير متمركزة بين ذرات الكربون الست الموجودة في الحلقة. أما في الواقع، فتتشارك ذرات الكربون الست في هذه الإلكترونات الستة؛ وهذا يعني أنّ التراكيب البنائية الموجودة في (الشكل 3-57) متكافئة.

يبين (الشكل 3-58a) الأفلاك غير المهجنة من نوع (p) الموجودة في البنزين، ويبين (الشكل 3-58b) الرنين للإلكترونات الروابط من نوع باي (π) والتي تكوّنت من الأفلاك غير المهجنة من نوع (p)، فالرنين يجعل حلقة البنزين ثابتة بشكل كبير.

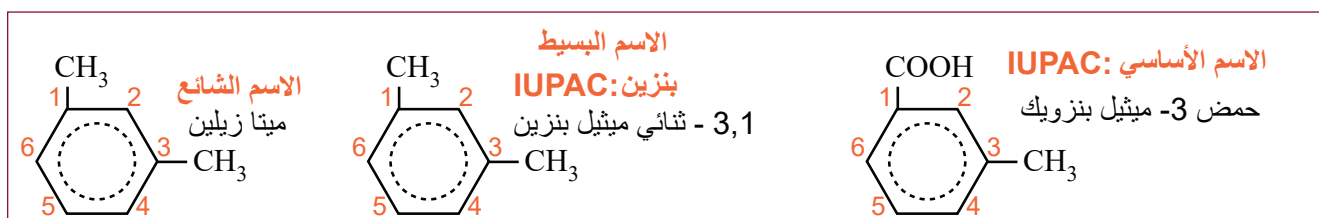
تعدّ حلقة البنزين مكوّناً تركيبياً للكثير من الجزيئات العضوية، وقد أُعطيت رمزاً خاصاً، بحيث يتمّ تمثيل إلكترونات الرنين الستة التي تدور في هيئة دائرة ذات خطوط متقطعة (الشكل 3-59).

الأرينات عبارة عن جزيئات عضوية تحتوي على حلقة بنزين، وتُعرف أيضاً بالمركبات الأروماتية.

تُسمّى المركبات العضوية التي تحتوي على حلقة بنزين واحدة أو أكثر **الأرينات Arenes**. وهذه المركبات نفسها تُسمّى أيضاً «المركبات الأروماتية». وتأتي كلمة «أروماتي» من الملاحظات التي تفيد بأن الكثير من الأرينات لها رائحة قوية ونفاذة. بعض هذه الروائح تكون زكية وجذابة تشبه رائحة الفاكهة والأزهار، ويمتلك بعضها الآخر روائح نفاذة مُنْفِرة، مثال: المواد المخففة للدهانات والجازولين التي تحتوي على مزيبات أروماتية.

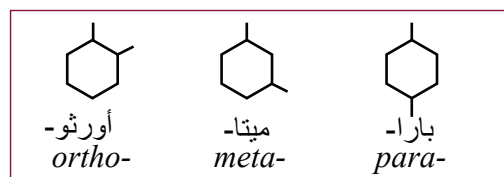
تسمية الأرينات البسيطة (المركبات الأروماتية)

توصف التراكيب البنائية للهيدروكربونات الأروماتية الأبسط من خلال المجموعات الوظيفية التي تحل محل ذرات الهيدروجين الموجودة على حلقة البنزين الواحدة. فالأرينات التي تحتوي على مجموعات ألكيل وظيفية تُسمى **ألكيل الأرينات Alkylarenes**، أما الأرينات التي تحتوي على مجموعات هالوجين وظيفية فتُسمى **هاليدات الأريل (الأرينات الهالوجينية) Halogenoarenes**. بعض المركبات الأرينية لديها أسماء شائعة مثال زيلين (Xylene).



الشكل 3-60 إستراتيجيات التسمية للمركبات الأروماتية.

- توجد استراتيجيتان لتسمية المركبات الأروماتية (الشكل 3-60)، وكلتاها مستخدمتان بشكل واسع.
- تتم تسمية ألكيلات الأرينات، وهاليدات الأريل من خلال استراتيجية تسمية البنزين البسيط، وذلك باستخدام البادئات، وكلمة «بنزين».
- تتم تسمية الأحماض الكربوكسيلية والألدهيدات والإسترات والكيثونات وكلوريد الأسيل من خلال استراتيجية الاسم الأساسي، وذلك باستخدام اللاحقات مثل «ويك» كما في حمض البنزويك (benzoic acid).
- بعض الاسماء الشائعة قد تستخدم البادئات: ارثو وميتا وبارا للدلالة على موقع المجموعات الوظيفية على حلقة البنزين (الشكل 3-61).

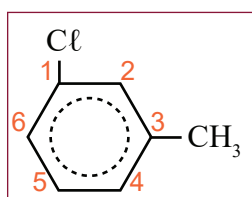


الشكل 3-61 بادئات الاسماء الشائعة للأرينات.

طريقة اسم البنزين البسيط

استخدم كلمة «بنزين» لإظهار التركيب البنائي الأساسي للحلقة، ثم اذكر أسماء المجموعات الوظيفية جميعها مستخدمًا البادئات كما هو مبين في (الجدول 3-5) صفحة 19. فالمثال 1-كلورو-3-ميثيل بنزين (1-chloro-3-methylbenzene) الموجود في (الشكل 3-62) يتبع هذا المصطلح.

الخطوة 1: تحديد ذرة الكربون رقم 1: إن المجموعة الوظيفية التي تأتي أولاً والتي لديها الأولوية الأعلى تحدّد ذرة الكربون رقم 1 على حلقة البنزين. جدول الأولوية موجود بالتفصيل في الصفحة القادمة (الجدول 3-6)، «الكلورو chloro» له أولوية على «ميثيل methyl». لهذا، فإن مجموعة الكلور هي التي تحدّد ذرة الكربون رقم 1.



الشكل 3-62 مثال على طريقة اسم البنزين البسيط الشائعة للأرينات.

الخطوة 2: ترقيم ذرات الكربون: بعد ذلك، تتم عملية ترقيم حلقة البنزين بالاتجاه الذي يجعل المجموعة الوظيفية الأقرب إلى ذرة الكربون رقم 1 تحمل الرقم الأقل.

الخطوة 3: أضف أسماء المجموعات الوظيفية: تتم تسمية المجموعات الوظيفية الإضافية وفق الترتيب الأبجدي، بحيث تسبق كلمة «بنزين» وعلى سبيل المثال، تأتي كلمة «إيثيل» قبل كلمة «ميثيل». في المثال 1-كلورو-3-ميثيل بنزين، يُظهر المقطع «3-ميثيل» أنّ هناك مجموعة ميثيل وظيفية واحدة تقع على ذرة الكربون رقم 3.


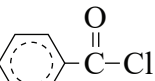
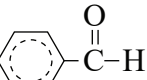
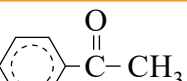
أولوية التسمية بحسب قواعد الأيوباك IUPAC

هنالك الكثير من المركبات يرتبط فيها كثير من المجموعات الوظيفية بالحلقة نفسها. ولتجنب الإرباك في عملية التسمية، فقد حددت الأيوباك IUPAC قائمة بالأولويات التي يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار في عملية التسمية. فالمجموعة الوظيفية التي لها الأولوية الأعلى وفقًا (للجدول 3-6) سوف:

a. تحدّد خاتمة الاسم للجزيء.

b. تحدّد ذرة كربون التي ستحمل رقم 1 عند تسمية الحلقة.

الجدول 3-6 أولوية تسمية الأرينات بحسب الأيوباك IUPAC.

أولوية الاسم	النوع	المجموعة الوظيفية	الخاتمة	مثال
1	أحماض كربوكسيلية	-COOH	حمض "ويك"	 حمض بنزويك Benzoic acid
2	إستر	-COO-R	"وات.."	 بنزوات الميثيل methylbenzoate
3	كلوريدات الأسيل	-COCl	"ويل-.."	 كلوريد البنزويل benzaoyl chloride
4	ألدهيد	-CHO	"ال" - (بنزالدهيد)	 بنزالدهيد benzaldehyde
5	كيتون	-CO-R	"ون"	 فينيل إيثانون phenylethanone
6	فينول	-OH	"فينول"	 فينول phenol

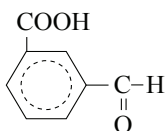
دائمًا ما تتم تسمية المجموعات الوظيفية الآتية ببادئات:

7	هاليدات	-X	بترتيب أبجدي : برومو-كلورو-فلورو-أيودو
8	الكيل	-C _n H _{2n+1}	بترتيب أبجدي : بيوتيل، إيثيل، ميثيل، برويل
9	نيترو	-NO ₂	نيترو

مثال 22

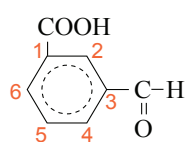


ما اسم المركب الهيدروكربوني الأروماتي الذي إلى اليسار بحسب قواعد IUPAC .



الحلّ

توجد في هذا المركب مجموعتان وظيفيتان، هما الحمض الكربوكسيلي -COOH، والألدهيد -CHO. الأولوية الأعلى هنا هي لمجموعة -COOH؛ وذلك لتحديد الخاتمة وذرة الكربون رقم 1. وتحمل مجموعة الألدهيد البادئة "فورميل" وترتبط بذرة الكربون رقم 3. لذا، يكون اسم هذا المركب: حمض 3-فورميل البنزويك (3-Formylbenzoic acid).



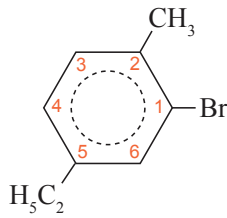
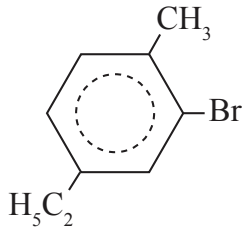
المجموعات الوظيفية الأحادية والمتعددة

عند كتابة أرقام المجموعات المستبدلة على حلقة البنزين، نجد أن الرقم (1) لا يكتب مع اسم المركب إلا عندما يكون هنالك اثنان أو أكثر من المجموعات الوظيفية نفسها: على سبيل المثال، تكون كتابة المقطع «1-كلورو» غير صحيحة، أمّا كتابة المقطع «2,1-ثنائي كلورو» فهي صحيحة. تُستخدم البادئات «ثنائي»، و«ثلاثي»، و«رباعي» عندما يكون هنالك مجموعات وظيفية متعددة من النوع نفسه، بحيث يتم تدوين أرقام مواقع هذه المجموعات باستخدام أرقام يفصل بينها بفواصل، وهذه الطريقة مشابهة لعملية تسمية الألكانات والهيدروكربونات الأليفاتية الأخرى بطريقة الأيوباك. تذكر أنّ عدد البادئات لا يتمّ حسابها ضمن الترتيب الأبجدي للاسم: على سبيل المثال، يوضع المقطع «رباعي إيثيل» قبل المقطع «ميثيل».

مثال 23



اذكر اسم المركب الهيدروكربوني الأروماتي الموجود إلى اليسار.



الحلّ

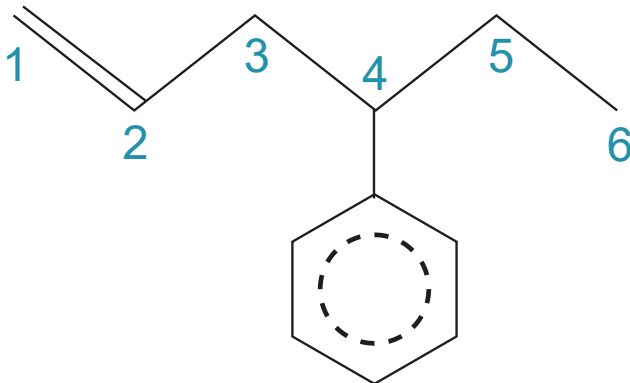
هنالك ثلاثة أنواع من المجموعات الوظيفية المرتبطة بحلقة البنزين، وهم: مجموعة ميثيل، ومجموعة إيثيل، ومجموعة البروم. يتم تعيين ذرة البروم على الكربون رقم 1 في حلقة البنزين وذلك بحسب قواعد الأيوباك للأولوية الأعلى. ثم تستمرّ عملية التقييم باتجاه عكس حركة عقارب الساعة لإعطاء الرقم الأقلّ لمجموعة الميثيل الأقرب إلى مجموعة البروم. بعد ذلك، يتمّ تدوين مجموعة الإيثيل أولاً وفق الترتيب الأبجدي، فنحصل على اسم المركب، ويكون على النحو الآتي:

1-برومو-5-إيثيل-2-ميثيل بنزين (1-bromo-5-ethyl-2-methylbenzene).

مثال 24



ارسم التركيب البنائي للمركب 4-فينيل-1-هكسين (4-phenyl-1-hexene)



الحلّ

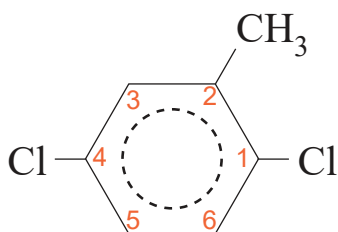
"1-هكسين" تعني أنّ هناك 6 ذرات كربون في سلسلة تحتوي على رابطة تساهمية ثنائية بين ذرتي الكربون رقم 1 ورقم 2. "4-فينيل" تعني أنّ هناك حلقة بنزين على الكربون رقم 4 من سلسلة الهكسين. ذرة الكربون رقم 1 من حلقة البنزين هي التي ترتبط بالكربون رقم 4 من سلسلة الهكسين.

مثال 25

ارسم التركيب البنائي للمركب 1 و 4-ثنائي كلورو-2-ميثيل بنزين (1,4-dichloro-2-methylbenzene).

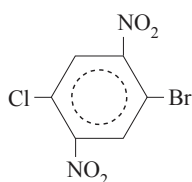
الحل

- مجموعة الكلور لها الأولوية الأعلى من مجموعة الميثيل بحسب قواعد الأيوباك IUPAC. لذا، تكون مرتبطة بذرة الكربون رقم 1.
- يمكن ترقيم الحلقة باتجاه عكس حركة عقارب الساعة لتقع المجموعتين الأخريتين على ذرتي الكربون رقم 2 ورقم 4.
- وبذلك تأخذ مجموعة الميثيل رقم 2 وذرة الكلور الأخرى تأخذ رقم 4.



مثال 26

ما اسم المركب الذي إلى اليسار بحسب قواعد الأيوباك IUPAC؟



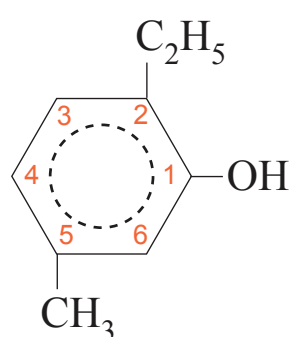
الحل

- ذرة البروم لها الأولوية الأعلى في الترقيم بحسب قواعد الأيوباك IUPAC. لذا، فإن ذرة البروم تكون مرتبطة بذرة الكربون رقم 1.
- يتم ترقيم الحلقة باتجاه عكس حركة عقارب الساعة لتعطي أقل رقم لأقرب مجموعة وظيفية.
- مجموعة الكلور تكون مرتبطة بذرة الكربون رقم 4، تليها مجموعتا النيترو اللتان ترتبطان بذرتي الكربون رقم 2، ورقم 5.
- يكون اسم هذا المركب هو: 1-برومو-4-كلورو-2,5-ثنائي نيترو بنزين (1-bromo-4-chloro-2,5-dinitro benzene).

مثال 27

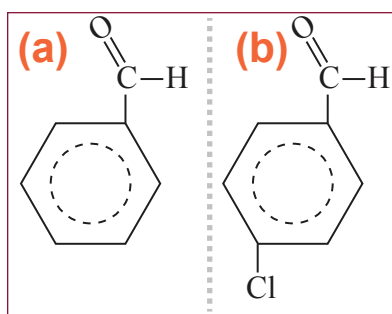
ارسم التركيب البنائي لـ 2-إيثيل-5-ميثيل فينول (2-ethyl-5-methylphenol).

الحل

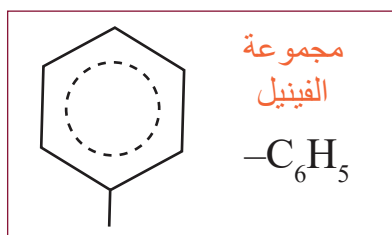


- الاسم "فينول" يخبرنا بأن هنالك مجموعة هيدروكسيل مرتبطة بذرة الكربون رقم 1 على حلقة البنزين.
- يمكن ترقيم الحلقة باتجاه حركة عقارب الساعة أو بعكس اتجاه حركة عقارب الساعة.
- "2-إيثيل" تعني أن مجموعة الإيثيل مرتبطة بذرة الكربون رقم 2.
- "5-ميثيل" تعني أن مجموعة الميثيل مرتبطة بذرة الكربون رقم 5.

تسمية وتركيب الألدهيدات الأروماتية



الشكل 3-63 بنزالدهيد،
و-4-كلورو فينيل الميثانال

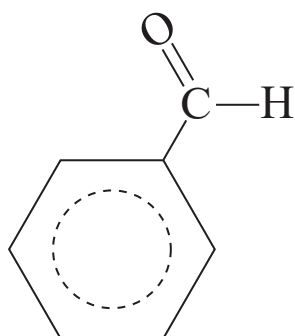


الشكل 3-64 مجموعة الفينيل.

أبسط الألدهيدات الأروماتية هي التي لها مجموعة ألدهيد وظيفية (مجموعة الفورميل $-CHO$) مرتبطة بالحلقة. هذا المركب يُسمى **بنزالدهيد Benzaldehyde** (الشكل 3-63a)، حيث تضيف المجموعات الوظيفية الأخرى بادئات للاسم. على سبيل المثال 4-كلورو بنزالدهيد له مجموعة كلور واحدة مرتبطة بذرة الكربون رقم 4 الموجودة في حلقة البنزين، أما ذرة الكربون رقم 1 فقد حُدِّدت بأنها ذرة الكربون المرتبطة بمجموعة الألدheid (الشكل 3-63b).

يتيح نظام الأيوباك IUPAC في التسمية معاملة حلقة البنزين، وهي في ذلك مثل أية مجموعة وظيفية أخرى، بحيث تصبح صيغتها الكيميائية $(-C_6H_5)$ ، وأعطيت الاسم فينيل Phenyl (الشكل 3-64). ينتهي اسم الألدheid بالخاتمة "ال" مثل الميثانال، يتم دائماً تحديد ذرة الكربون الموجودة في مجموعة الكربونيل للألدheid بأنها ذرة الكربون رقم 1، وباستخدام اسم مجموعة الفينيل، يكون اسم المركب المبين في (الشكل 3-63b) هو 4-كلورو فينيل ميثانال (4-chlorophenylmethanal).

مثال 28

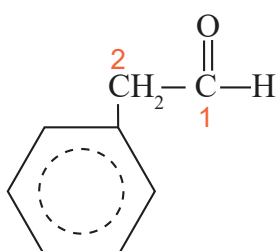


اذكر اسم الألدheid الأروماتي الذي إلى اليسار باستخدام البادئة "فينيل"، والذي يُعدُّ أبسط الألدهيدات الأروماتية.

الحل

- الألدheid الذي يتكوّن من ذرة كربون واحدة هو الميثانال.
- المجموعة الوظيفية الوحيدة هي مجموعة الفينيل.
- اسم المركب حسب نظام الأيوباك IUPAC هو: **فينيل ميثانال (phenylmethanal)**

مثال 29



ارسم التركيب البنائي للمركب فينيل إيثانال (phenyl-ethanal).

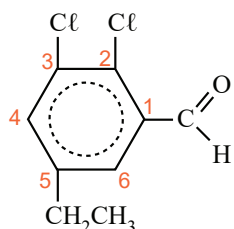
الحل

- الإيثانال هو الألدheid يتكوّن من ذرتي كربون، بحيث ترتبط ذرة الكربون رقم 1 بمجموعة الألدheid، أما مجموعة الفينيل فتربط بذرة الكربون رقم 2.

ارسم التركيب البنائي للمركب 3,2-ثنائي كلورو-5-إيثيل بنزالدهيد (2,3-dichloro-5-ethylbenzaldehyde).

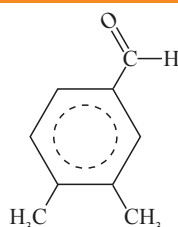
الحلّ

- يُظهر الاسم بنزالدهيد أنّ حلقة البنزين مرتبطة بمجموعة ألدهيد، بحيث يتمّ تعيين ذرة الكربون المرتبطة في مجموعة الكربونيل للألدهيد على أنّها ذرة الكربون رقم 1.
- من هذا الموقع، رَقِّم الحلقة بعكس اتجاه حركة عقارب الساعة، لكي تأخذ المجموعة الأقرب المرتبطة بحلقة البنزين الرقم الأقلّ.
- تضع مجموعة كلورو على ذرة الكربون رقم 2، ومجموعة الكلورو الأخرى على ذرة الكربون رقم 3.
- ضع مجموعة الإيثيل على ذرة الكربون رقم 5.



اذكر اسم المركب الموجود إلى اليسار.

الحلّ

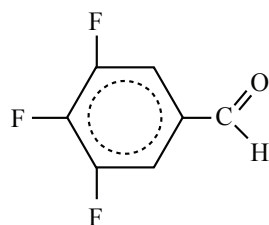


- سوف نستخدم اسم المجموعة الوظيفية فينيل، رغم أن المقطع بنزالدهيد واضح جدًا في هذا التركيب. اسم الألدهيد هنا هو الميثانال.
- عيّن ذرة الكربون التي تحمل رقم 1 على حلقة البنزين على أنّها تلك الذرة المرتبطة بمجموعة الكربونيل للألدهيد، ثم رَقِّم حلقة البنزين باتجاه حركة عقارب الساعة، وذلك لتعيين الأرقام الأقلّ لمجموعتي الميثيل المرتبطة بحلقة البنزين.
- توجد مجموعتا الميثيل على ذرتي الكربون اللتين تحملان الرقمين 3 و4.
- عندها، يكون اسم المركب على النحو الآتي: (3,4-ثنائي ميثيل) فينيل ميثانال

(3,4-dimethyl)phenylmethanal

اذكر اسم المركب الموجود إلى اليسار.

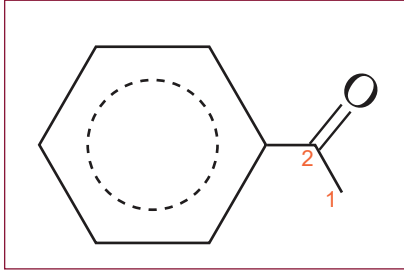
الحلّ



- لاحظ أنّ المقطع بنزالدهيد يُعدّ جزءًا من هذا الجزيء.
- عيّن ذرة الكربون التي تحمل رقم 1 على حلقة البنزين على أنّها تلك الذرة المرتبطة بمجموعة الكربونيل للألدهيد.
- إذا كانت مواقع ذرات الفلور الثلاث متماثلة على حلقة البنزين، فرَقِّم حلقة البنزين بالاتّجاه الذي تريد.
- عندها، يكون اسم المركب بحسب الأيوباك هو: 3,4,5-ثلاثي فلورو بنزالدهيد

(3,4,5-trifluorobenzaldehyde)

تسمية وتركيب الكيتونات الأروماتية البسيطة



الشكل 3-65 التركيب البنائي للفينيل إيثانون.

الكيتونات الأروماتية مركبات تحتوي مجموعة كربونيل (C=O) تتصل بحلقة بنزين مباشرة. تُسمى هذه المركبات باستخدام البادئة فينيل، وبطريقة مشابهة للألدهيدات الأروماتية.

إن أبسط الكيتونات الأروماتية هو الذي يحتوي على مجموعة ميثيل توجد على إحدى جهتي مجموعة الكربونيل (C=O)، ومجموعة فينيل على الجهة الأخرى لها: المجموعة COCH_3 - تُسمى إيثانون Ethanone، فيكون اسم المركب فينيل إيثانون (phenylethanone) (الشكل 3-65).

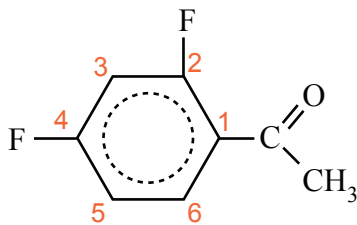
قواعد التسمية

- ذرة الكربون رقم 1 في حلقة البنزين هي تلك الذرة المرتبطة بمجموعة الكربونيل للكيتون.
- يتم ترقيم حلقة البنزين بالاتجاه الذي يجعل المجموعة الوظيفية الأقرب إلى ذرة الكربون رقم 1 تحمل الرقم الأقل.
- بعد ذلك، يتم إدراج المجموعات الوظيفية وفقًا لجدول الأولوية بحسب قواعد الأيوباك IUPAC.
- تُستخدم البادئات «ثنائي»، و«ثلاثي»، و«رباعي» عند وجود مجموعات وظيفية متعددة من النوع نفسه.

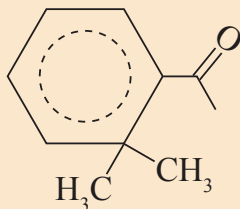
مثال 33

ارسم التركيب البنائي للمركب (4,2-ثنائي فلورو) فينيل إيثانون (2,4-difluorophenylethanone).

الحل



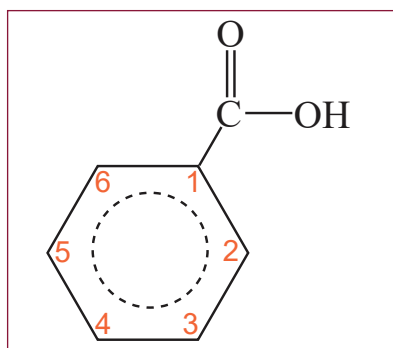
- تكون ذرة الكربون في حلقة البنزين التي تحمل رقم 1 هي الذرة المرتبطة بمجموعة الكربونيل للكيتون.
- ثم يتم ترقيم الحلقة بعكس اتجاه حركة عقارب الساعة.
- المقطع «4,2-ثنائي فلورو» يعني وجود ذرتي فلور على ذرتي الكربون اللتين تحملان الرقمين 2 و4.



لماذا يُعدّ المركب (2,2-ثنائي ميثيل) فينيل إيثانون (2,2-dimethyl phenyl ethanone) (الموجود إلى اليسار) مركبًا غير محتمل؟



تسمية وتركيب الأحماض الكربوكسيلية البسيطة

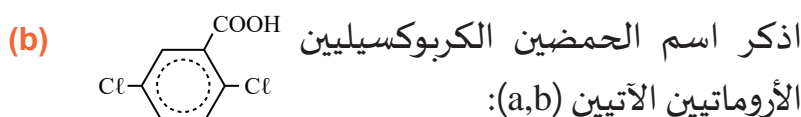
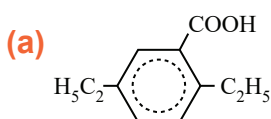


الشكل 3-66 حمض البنزويك.

تحتوي أبسط الأحماض الكربوكسيلية الأروماتية على مجموعة كربوكسيل (-COOH) مرتبطة بحلقة البنزين كما هو مبين في (الشكل 3-64). تحدّد قواعد IUPAC للتسمية المقطع «ويك» للأحماض الكربوكسيلية، بحيث يصبح اسم المركب حمض البنزويك Benzoic acid. ولتسمية المجموعات الوظيفية، يتمّ تعيين ذرة الكربون لحلقة البنزين المرتبطة بذرة كربون مجموعة الكربوكسيل في الحمض الكربوكسيلي على أنها تحمل رقم 1 (الشكل 3-66).

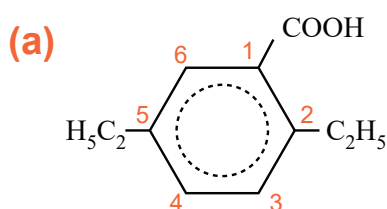
أما عندما تكون مجموعة الكربوكسيل مرتبطة بسلسلة، والتي بدورها تكون مرتبطة بحلقة البنزين، فإنّ طريقة التسمية تكون عند ذلك مشابهة بشكل كبير للألدهيدات الأروماتية، بحيث يتمّ تعيين ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل على أنها تحمل رقم 1 في السلسلة، ويتمّ عندها تحديد حلقة البنزين على أنها مجموعة فينيل، ويتمّ تحديد موقعها على السلسلة.

مثال 34

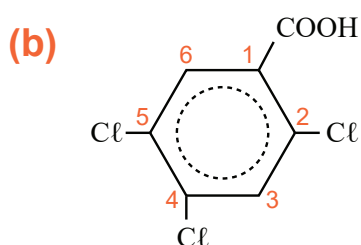


اذكر اسم الحمضين الكربوكسيليين الأروماتيين الآتيين (a,b):

الحلّ



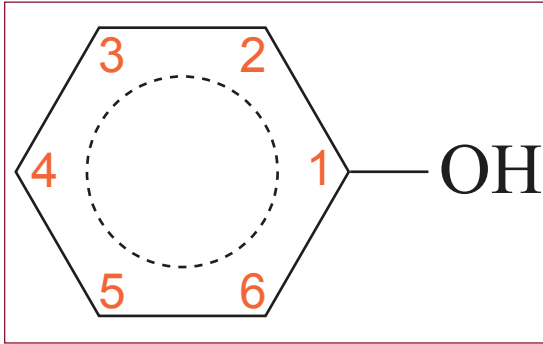
(a) يتمّ ترقيم حلقة البنزين باتجاه حركة عقارب الساعة ابتداءً من ذرة الكربون المرتبطة بذرة كربون مجموعة الكربوكسيل، بحيث تُعطى رقم 1. ثم يُعطى رقم 2 لذرة الكربون المرتبطة بأقرب مجموعة وظيفية. هنالك مجموعتا إيثيل على ذرتي الكربون تحملان الرقمين 2 و5، عندها، يكون اسم الجزيء:



حمض 2, 5-ثنائي إيثيل بنزويك، (2,5-diethyl)benzoic acid
(b) يتمّ ترقيم حلقة البنزين بعكس اتجاه حركة عقارب الساعة ابتداءً من ذرة الكربون المرتبطة بذرة كربون مجموعة الكربوكسيل، بحيث تُعطى رقم 1. ثم يُعطى رقم 2 لذرة الكربون المرتبطة بأقرب مجموعة وظيفية، بحيث تأخذ المجموعات الوظيفية الأخرى الأرقام الأقل. هنالك ثلاث مجموعات كلور على ذرات الكربون تحمل الأرقام 2 و4 و5، عندها، يكون اسم الجزيء:

حمض 2,4,5-ثلاثي كلورو بنزويك، 2,4,5-trichlorobenzoic acid

تسمية وتركيب الفينولات



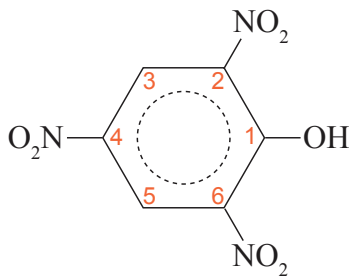
الشكل 3-67 مركب الفينول.

الفينول Phenol هو الاسم المعطى لحلقة البنزين التي ترتبط بها مجموعة هيدروكسيل وظيفية (-OH) (الشكل 3-67). بحيث تُعطى ذرة الكربون المرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل رقم 1 أما إذا وجدت مجموعات وظيفية أخرى فتتبع عندئذٍ التسمية الأولوية في قواعد أيوباك IUPAC المدرجة في الجدول صفحة 45.

مثال 35

ارسم التركيب البنائي للمركب 2,4,6-trinitrophenol. ثلاثي نيترو فينول.

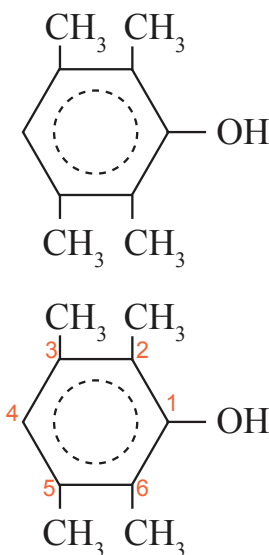
الحل



- يمكن ترقيم ذرات الكربون الست الموجودة في الحلقة بأي اتجاه بشرط تعيين موقع الذرة رقم 1 التي ترتبط بها مجموعة الهيدروكسيل.
- من ذلك الموقع، يمكن ترقيم ذرات الكربون التي في الحلقة باتجاه حركة عقارب الساعة أو عكس اتجاه حركة عقارب الساعة.
- ثم توضع مجموعة الهيدروكسيل لمركب الفينول على ذرة الكربون التي تحمل رقم 1.
- بعد ذلك، توضع مجموعات النيترو (-NO_2) الثلاث على ذرات الكربون التي تحمل الأرقام 2 و 4 و 6 على حلقة البنزين.

مثال 36

اذكر اسم المركب إلى اليسار

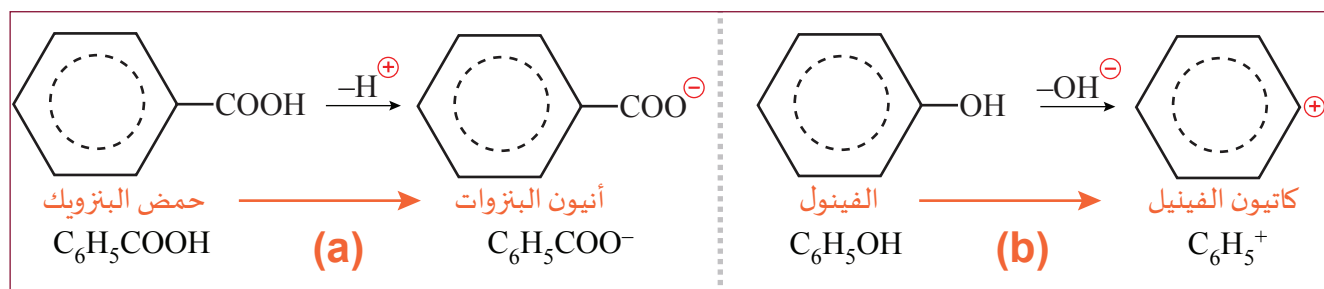


الحل

- تتصل ذرة الكربون رقم 1 بمجموعة الهيدروكسيل.
- يمكن أن ترقم حلقة البنزين مع اتجاه حركة عقارب الساعة أو عكسها.
- هناك أربع مجموعات "ميثيل" على ذرات الكربون في حلقة البنزين على الأرقام 2 و 3 و 5 و 6
- وبذلك يكون اسم هذا المركب: 2,3,5,6-رباعي ميثيل فينول (2,3,5,6-tetramethylphenol)

تسمية وتركيب الإسترات الأروماتية البسيطة

الإسترات عبارة عن مركبات مشتقة من عملية إزالة الماء من الحمض الكربوكسيلي والكحول، بحيث يمكن للجزء الأروماتي للإستر أن يأتي من الحمض الكربوكسيلي أو الفينول (الكحول). عندما يخضع حمض البنزويك لعملية الأسترة، فإن الأيون الذي يسهم في تكوين اسم الإستر يُسمى أنيون **البنزوات Benzoate** (الشكل 3-68a)، أما عندما يخضع الفينول لعملية الأسترة، فإنه يُسمى في تكوين كاتيون الفينيل (الشكل 3-68b).



الشكل 3-68: تكوين (a) أنيون البنزوات، و (b) كاتيون الفينيل.

قواعد التسمية

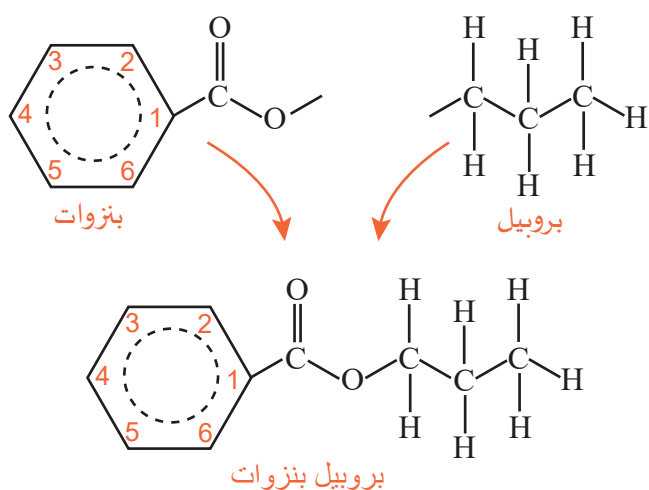
- يبدأ اسم المركب باسم الكحول المكوّن منه الأستر على أن يحوّل اسم الكحول إلى اسم الألكيل المقابل.
- ذرة الكربون رقم 1 لحلقة البنزين هي تلك الذرة المرتبطة بمجموعة COO .
- يتم ترقيم حلقة البنزين بالاتجاه الذي يجعل المجموعة الوظيفية الأقرب إلى ذرة الكربون رقم 1 تحمل الرقم الأقل.
- ثم يتم إدراج المجموعات الوظيفية وفقاً لجدول الأولوية لقواعد الأيوباك IUPAC.
- تُستخدم البادئات «ثنائي»، و «ثلاثي»، و «رباعي» عند وجود مجموعات وظيفية متعددة من النوع نفسه.
- ثم يأخذ المركب اسم «بنزوات»

مثال 37

ارسم التركيب البنائي للمركب بروبيل بنزوات (propylbenzoate).

الحل

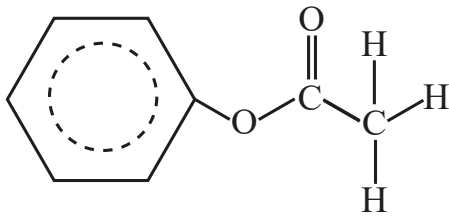
- تأتي مجموعة البروبيل من الكحول (1-بروبانول).
- بنزوات تأتي من حمض البنزويك.
- ترتبط مجموعة البروبيل بذرة الأكسجين المنفردة المرتبطة والموجودة في البنزوات.



قواعد تسمية الإسترات الأروماتية المشتقة من الفينول

- يبدأ اسم المركب باسم المجموعة «فينيل».
- ذرة الكربون رقم 1 لحلقة الفينيل هي تلك الذرة المرتبطة بذرة أكسجين مجموعة COO.
- يتم ترقيم حلقة الفينيل بالاتجاه الذي يجعل المجموعة الوظيفية الأقرب إلى ذرة الكربون رقم 1 تحمل الرقم الأقل.
- ثم يتم إدراج المجموعات الوظيفية الأخرى وفقًا لجدول الأولوية التابعة لقواعد الأيوباك IUPAC.
- تُستخدم البادئات «ثنائي»، و«ثلاثي»، و«رباعي» عند وجود مجموعات وظيفية متعددة من النوع نفسه.
- بعد ذلك ينتهي اسم المركب باسم الأستر مثال إيثانوات.

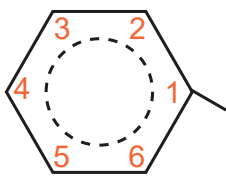
مثال 38



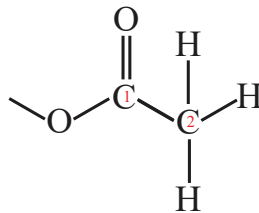
اذكر اسم الإستر الأروماتي الموجود إلى اليسار باستخدام مجموعة الفينيل.

الحل

- لتسمية المركب، نحتاج إلى تحديد اسم الإستر. وللقيام بهذا، نفصل مجموعة الفينيل.



فينيل



إيثانوات

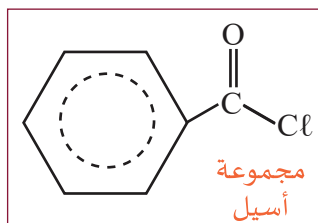
- نحدّد في البداية اسم الإستر؛ ولوجود ذرتي كربون، فإنّ اسمه يكون «إيث»، ثم تتم إضافة مقطع «وات»، بحيث يصبح اسمه إيثانوات.

- ولتسمية مجموعة الفينيل، نعيّن ذرة الكربون التي تحمل رقم 1، وهي الذرة التي يرتبط عندها الإستر.

- عندها يكون اسم الأستر بحسب الأيوباك :

فينيل إيثانوات (phenyl ethanoate)

تسمية وتركيب كلوريدات الأسيل البسيطة



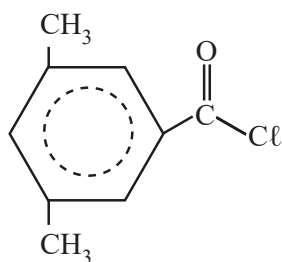
الشكل 3-69 كلوريد البنزويل.

تتضمن كلوريدات الأسيل الأروماتية البسيطة مجموعة أسيل واحدة مرتبطة بحلقة بنزين (الشكل 3-69)، وقد تمّ تحديد المقطع «ويل» الذي يُضاف إلى نهاية اسم المركب الهيدروكربوني من قبل IUPAC.

قواعد تسمية كلوريدات الأسيل البسيطة

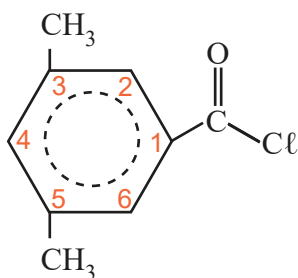
- ذرة الكربون رقم 1 لحلقة البنزين هي تلك الذرة المرتبطة بمجموعة الأسيل.
- يتمّ ترقيم حلقة البنزين بالاتجاه الذي يجعل المجموعة الوظيفية الأقرب إلى ذرة الكربون رقم 1 تحمل الرقم الأقل.
- ثم يتمّ إدراج المجموعات الوظيفية الأخرى وفقًا لجدول الأولوية التابعة لقواعد الأيوباك IUPAC.
- تُستخدم البادئات «ثنائي»، و«ثلاثي»، و«رباعي» عند وجود مجموعات وظيفية متعددة من النوع نفسه.
- ينتهي اسم المركب بكلوريد البنزويل.

مثال 39



اذكر اسم المركب الأروماتي الموجود إلى اليسار.

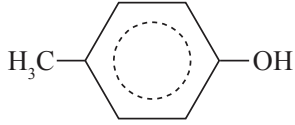
الحلّ



- تخبرنا مجموعة الأسيل بأن اسم المركب ينتهي بـ «كلوريد البنزويل».
- رقم حلقة البنزين ابتداءً من ذرة الكربون المرتبطة بمجموعة الأسيل، بحيث تحمل رقم 1، مع أنّ الرقم 1 غير ضروري هنا.
- توجد مجموعتا الميثيل على ذرتي الكربون اللتين تحملان الرقمين 3 و5.
- يكون اسم هذا المركب بحسب الأيوباك هو:

3,5-ثنائي ميثيل كلوريد البنزويل (3,5-dimethylbenzoyl chloride)

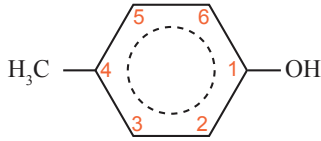
مثال 40



اذكر اسم المركب الموجود إلى اليسار بوصفه أحد مشتقات الفينول.

الحل

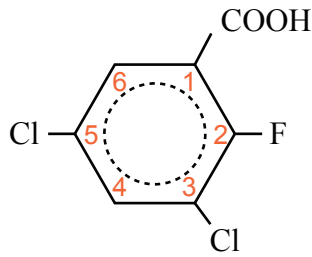
- يتم في البداية تعيين مجموعة الهيدروكسيل على أنها ترتبط بذرة الكربون التي تحمل رقم 1.
- نرقم حلقة البنزين باتجاه حركة عقارب الساعة أو عكس اتجاه حركة عقارب الساعة لتعرف أن مجموعة الميثيل ترتبط بذرة الكربون التي تحمل رقم 4.
- عندها يكون اسم المركب: 4-ميثيل فينول (4-methylphenol)



مثال 41

ارسم التركيب البنائي للمركب حمض 5,3-ثنائي كلورو-2-فلورو بنزويك
(3,5-dichloro-2-fluoro benzoic acid)

الحل

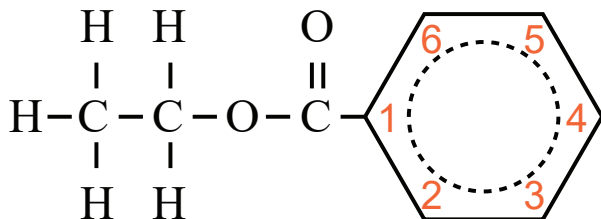


- يخبرنا المقطع «بنزويك» بوجود مجموعة COOH مرتبطة بذرة الكربون التي تحمل رقم 1 في حلقة بنزين.
- رقم الحلقة باتجاه حركة عقارب الساعة لتحديد مواقع المجموعات الوظيفية المرتبطة بها.
- يخبرنا المقطع «5,3-ثنائي كلورو» بوجود مجموعتي كلور مرتبطتين بذرتي الكربون اللتين تحملان الرقمين 3 و 5.
- يخبرنا المقطع «2-فلورو» بوجود مجموعة فلور مرتبطة بذرة الكربون التي تحمل رقم 2 على حلقة البنزين.

مثال 42

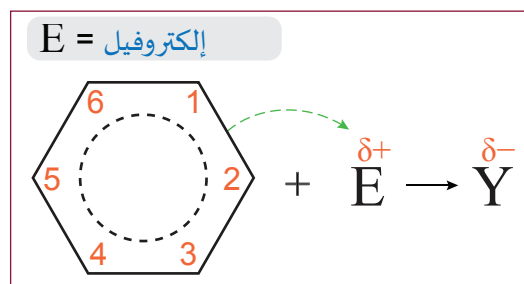
ارسم التركيب البنائي للمركب إيثيل بنزوات (Ethyl benzoate)

الحل



- يخبرنا المقطع «إيثيل بنزوات» بوجود إستر مشتق من إيثانول وحمض البنزويك.
- تقع مجموعة الإستر على ذرة الكربون التي تحمل رقم 1 في حلقة البنزين.
- أضف مجموعة إيثانول بدون مجموعة الهيدروكسيد إلى مجموعة البنزوات.

ميكانيكية الاستبدال (الإحلال) الإلكتروفيلي في الأرينات

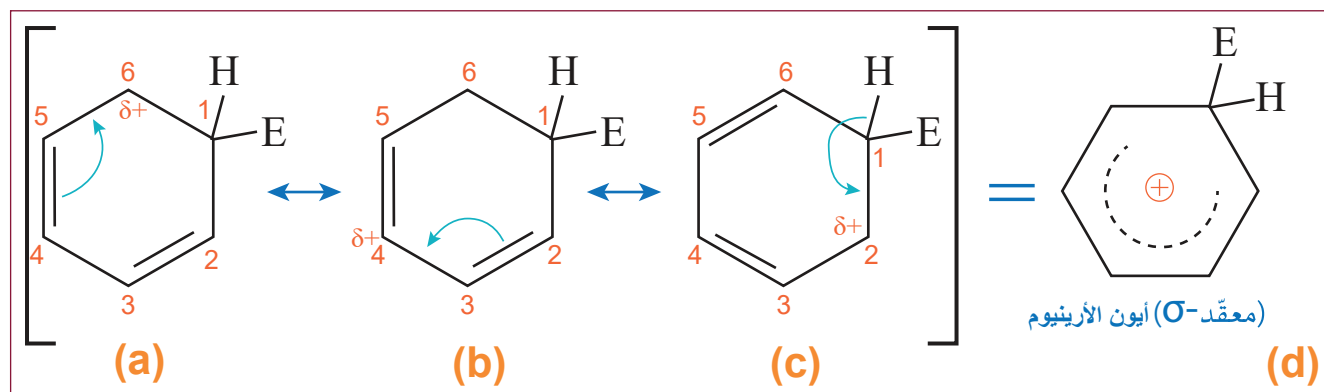


يبين (الشكل 70-3) عملية «الهجوم» الإلكتروفيلي للإلكتروفيل على إلكترونات روابط الرنين من نوع باي (π) لحلقة البنزين، تكون المواقع جميعها الموجودة بين ذرات الكربون متكافئة. لهذا، يمكن أن يهاجم الإلكتروفيل أي موقع ما بين أي ذرتي كربون.

الشكل 70-3 «الهجوم» الإلكتروفيلي على حلقة البنزين.

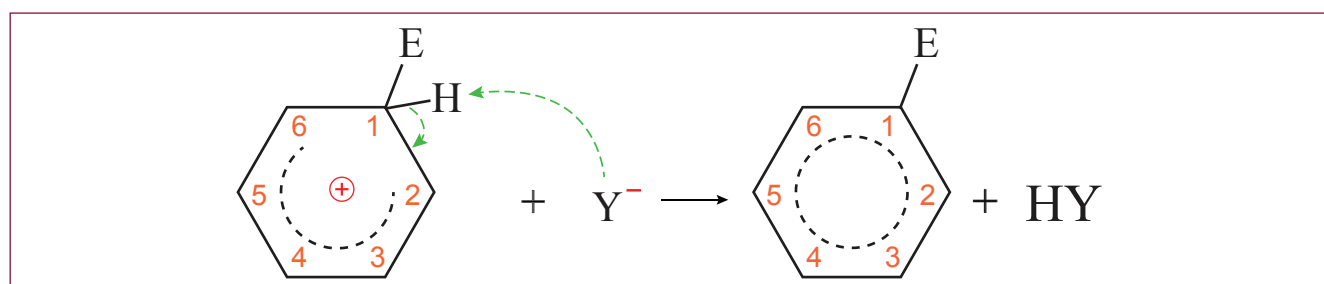
يمكن أن يكون مصدر الإلكتروفيل من مادة إلكتروليزية قوية، مثل ثنائي القطب (HCl مثلاً) أو ثنائي قطب مستحث

($\text{Cl}^{\delta+} - \text{Cl}^{\delta-}$)، حيث يبين (الشكل 70-3) الإلكتروفيل القادم من مادة ثنائية القطب. من المحتمل إضافة هذا الإلكتروفيل على ذرة الكربون التي تحمل رقم 1، أو التي تحمل رقم 2. عندما تتم إضافة الإلكتروفيل، فإنه سيكون كاربوكاتيون مع ثلاثة تراكيب رنين (الشكل 71-3، a, b, c)، بحيث تعمل تراكيب الرنين هذه على استقرار الكاربوكاتيون وثباته. توجد ذرات هيدروجين على كل ذرة من ذرات الكربون الست الموجودة في حلقة البنزين. إحدى ذرات الهيدروجين هذه تظهر على ذرة الكربون رقم 1، لأن ذرة الهيدروجين هذه هي التي سيتم استبدالها. ويبين (الشكل 71-3، d) كيفية تمثيل تراكيب الرنين الثلاثة في شكل واحد يبين المكان الذي تكون فيه إلكترونات روابط باي (π) الأربع المتبقية غير متمركزة حول (5) ذرات من ذرات الكربون في الحلقة، وهذا يُسمى «أيون الأرينيوم» arenium ion، أو «معقد سيجم (o)».



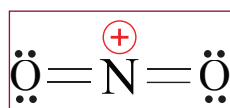
الشكل 71-3 تراكيب الرنين للكاربوكاتيون الناتج عن ارتباط الإلكتروفيل بحلقة البنزين.

في الخطوة النهائية (الشكل 72-3)، يتم سحب ذرة الهيدروجين الموجودة على ذرة الكربون المرتبطة بالإلكتروفيل، فتخرج على شكل أيون هيدروجين تاركاً خلفها زوجاً من الإلكترونات، بحيث تعيد هذه الإلكترونات تشكيل الرابطة الثالثة من نوع باي (π)، لإعادة تكوين الحلقة الأروماتية.



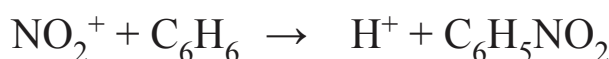
الشكل 72-3 إعادة تكوين الحلقة الأروماتية.

عملية نيترة الأرينات

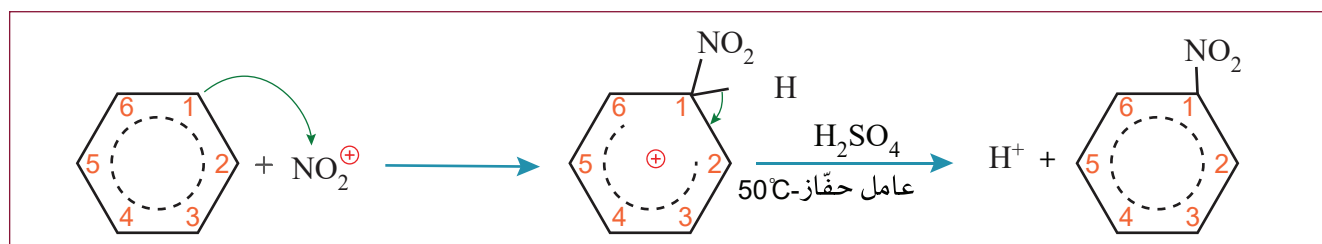


الشكل 3-73 كاتيون
النيترونيوم.

إنّ عملية نيترة البنزين عبارة عن تفاعل استبدال (إحلال) إلكتروفيلي، وتحدث بأن تُستبدل ذرة هيدروجين والتي تغادر في هيئة H^+ بكاتيون نيترونيوم، NO_2^+ (الشكل 3-73). كما تبين المعادلة الكيميائية الآتية:

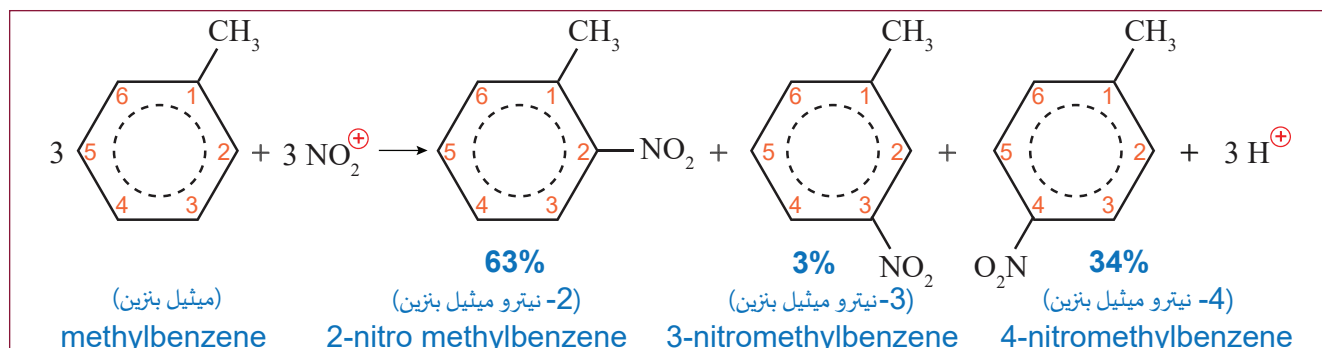


يحدث هذا التفاعل عندما يتمّ تسخين البنزين إلى درجة حرارة مقدارها $50^\circ C$ مع حمض النيتريك المركز، وبوجود حمض الكبريتيك المركز كعامل حفّاز. يبين (الشكل 3-74) ميكانيكية حدوث هذا التفاعل.

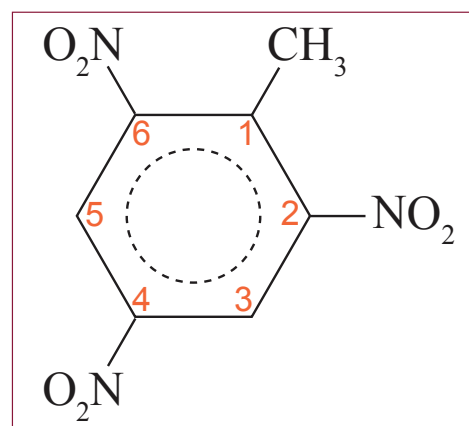


الشكل 3-74 عملية نيترة البنزين.

تحدث عملية نيترة لمركّب ميثيل بنزين (التولوين)، وذلك عن طريق استبدال ذرة هيدروجين من حلقة البنزين وليس مجموعة الميثيل، فينتج عنها مخلوط مكوّن من ثلاثة متشكلات لمركّب نيترو ميثيل بنزين (الشكل 3-75).



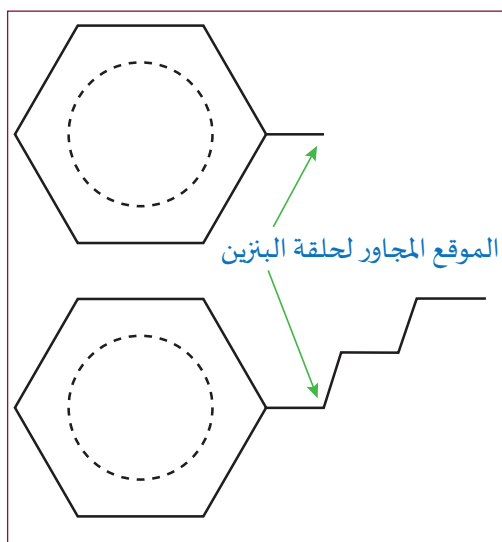
الشكل 3-75 نيترة ميثيل بنزين methylbenzene.



الشكل 3-76 مركّب 2,4,6-ثلاثي نيترو
تولوين (2,4,6-trinitrotoluene) المعروف
باسم TNT.

تنتج كمية قليلة جدًا من مركّب 3-نيترو ميثيل بنزين (3-nitro methylbenzene) وتتغيّر نسب مكوّنات المخلوط، وذلك عندما تتغيّر الظروف التي تحدث عندها عملية النيترة: عند درجات الحرارة المرتفعة نسبيًا، وبوجود حمض H_2SO_4 المركز، تُستبدل ذرات هيدروجين من حلقة البنزين بمجموعات نيترونيوم إضافية منتجةً بذلك مركّب 2,4,6-ثلاثي نيترو ميثيل البنزين، وهذا المركّب يُسمّى 2,4,6-ثلاثي نيترو تولوين (2,4,6-trinitrotoluene)، ويتمّ اختصار اسمه بالأحرف TNT، وهي مادة شديدة الانفجار (الشكل 3-76).

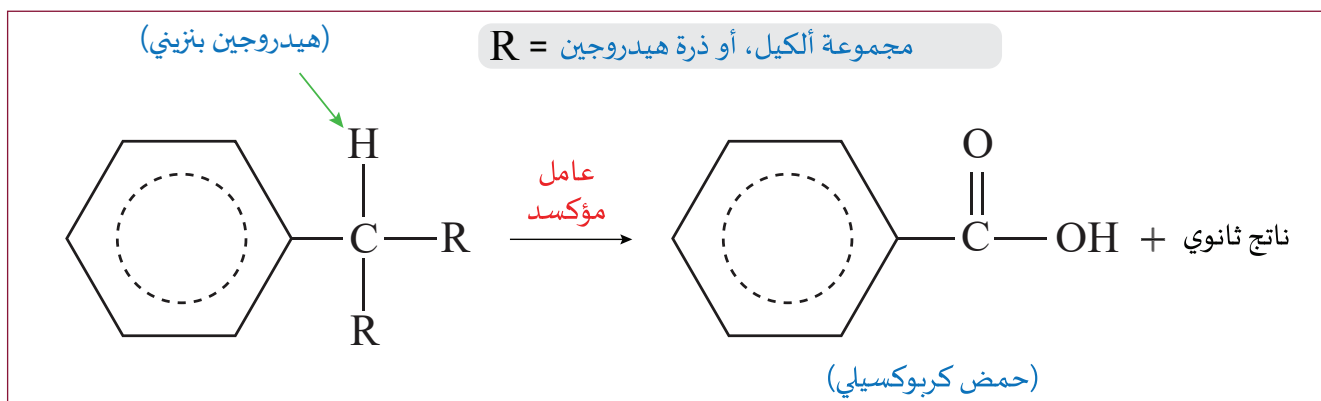
أكسدة ألكيلات الأرينات (مركبات ألكيلات البنزين)



الشكل 3-77 الموقع المجاور لحلقة البنزين.

تمتلك ألكيلات الأرينات (مركبات ألكيلات البنزين) مجموعات ألكيل مرتبطة بحلقة البنزين؛ ويُسمى الموقع المحدد على مجموعة الألكيل والذي يكون مجاورًا بشكل مباشر لحلقة البنزين **الموقع البنزيني Benzylic position** (الشكل 3-77). تُنتج عملية أكسدة ألكيلات الأرينات، باستخدام عامل مؤكسد مناسب (مثل برمنجنات البوتاسيوم القاعدية KMnO_4)، حمضًا كربوكسيليًا، وهذا يحدث عندما تكون ذرة الهيدروجين موجودة على الموقع المجاور لحلقة البنزين فقط؛ وتُسمى ذرة الهيدروجين هذه **الهيدروجين البنزيني Benzylic hydrogen**. يوضح (الشكل 3-78) المعادلة العامة لعملية أكسدة مركب ألكيل الأرين إلى حمض كربوكسيلي. تتضمن بعض الخصائص المميزة لهذا التفاعل ما يأتي:

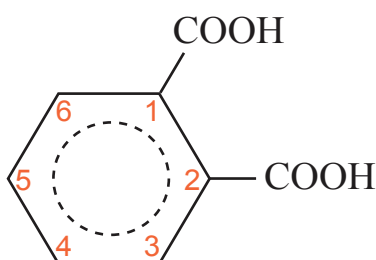
- عند عدم وجود ذرة هيدروجين بنزيني، فلن تحدث عملية الأكسدة.
- عند وجود مجموعتي ألكيل على حلقة البنزين، فسوف تتأكسد المجموعتان إلى مجموعتي كربوكسيل.
- عند وجود مجموعات أخرى مرتبطة بحلقة البنزين، مثل مجموعة النيترو ($-\text{NO}_2$)، فلن تتأثر هذه المجموعات بعملية الأكسدة.



الشكل 3-78 عملية أكسدة مركب ألكيل الأرين.

مثال 43

ارسم التركيب البنائي للمركب العضوي الناتج عن عملية أكسدة 1-إيثيل-2-ميثيل البنزين (1-ethyl-2-methylbenzene).

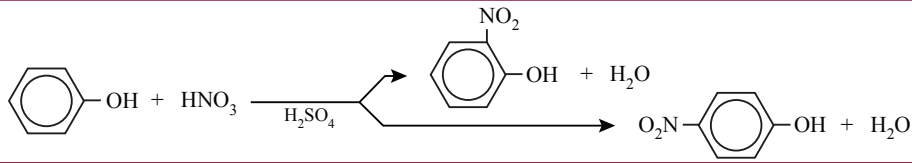


الحل

توجد مجموعتا ألكيل على هذا الجزيء، ستتأكسد كلتا المجموعتين إلى مجموعتي كربوكسيل على الموقعين 1 و 2 على حلقة البنزين.

الاستبدال (الإحلال) الإلكتروفيلي للفينول

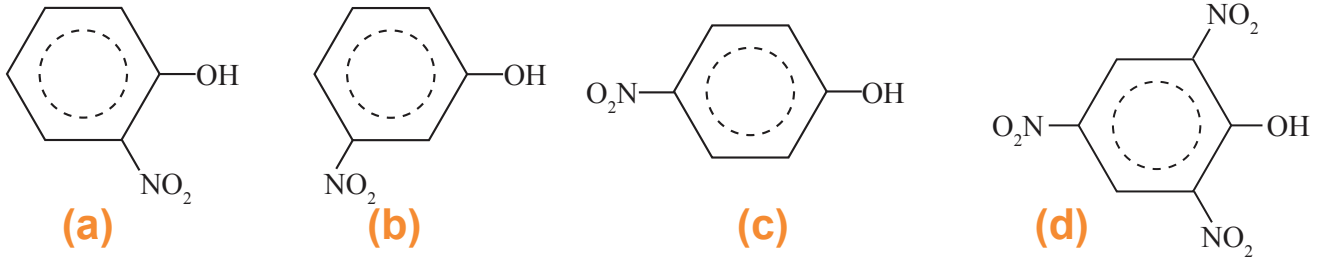
تزيد مجموعة الهيدروكسيل الكثافة الإلكترونية في حلقة البنزين لمركب الفينول، ما يزيد من قدرة الفينول عبر حلقة البنزين على تكوين تفاعلات استبدال إلكتروفيلية محدّدة: على سبيل المثال، يكون معدل نيترة الفينول أسرع بما يقارب 1000 مرة مما يكون عليه نيترة البنزين بمفرده، وتكون ميكانيكية الاستبدال الإلكتروفيلي للفينول في العادة معقّدة. في هذه الميكانيكية، تميل مجموعة الهيدروكسيل إلى توجيه عملية الاستبدال (الإحلال) للمجموعات نحو الموقعين 2 و 4 (أورثو وبارا) على حلقة البنزين. وبتعبير أوضح، فإنّ من النادر أن ينتج عن الاستبدال الإلكتروفيلي للفينول استبدال على ذرة الكربون التي تحمل الرقم 3 (ميتا) الموجودة على حلقة البنزين. يبين (الشكل 79-3) مثال مهم على نيترة البنزين هو تفاعل الفينول مع حمض النيتريك بوجود عامل حفّاز (حمض الكبريتيك المركز).



الشكل 79-3 نيترة الفينول .

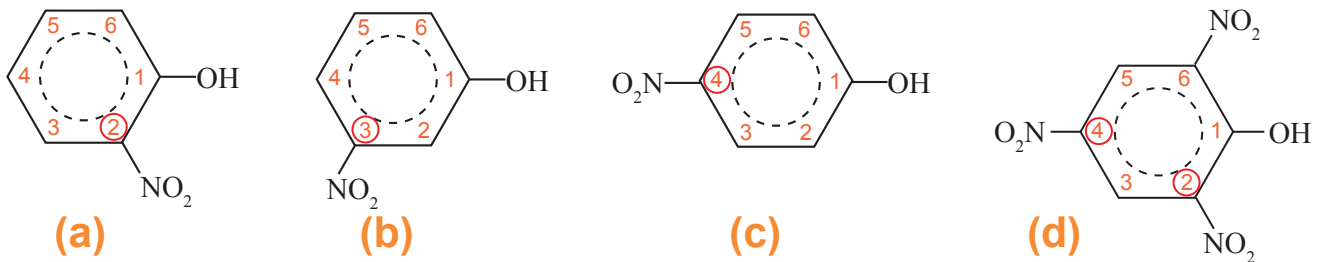
مثال 44

أي من الجزيئات الآتية هي الأقل احتمالاً لتتكوّن بعملية الاستبدال (الإحلال) الإلكتروفيلي للفينول باستخدام مجموعات النيترو (NO_2)؟



الحلّ

تعمل عملية الاستبدال (الإحلال) الإلكتروفيلي للفينول على توجيه حدوث استبدال للمجموعات نحو الموقعين 2 و 4 على حلقة البنزين.

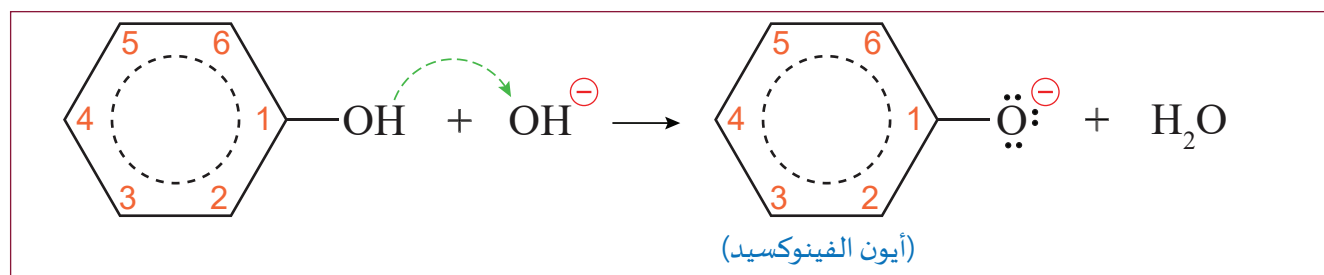


الخياران (a)، و (c): يمتلك كل منهما مجموعة نيترو مرتبطة بحلقة البنزين على الموقعين 2، و 4 على التوالي. أما الخيار (d) فيبيّن أنّ هنالك مجموعة نيترو واحدة موجودة على ذرة الكربون رقم 4. أما مجموعتا النيترو الأخرى فتكون على ذرة الكربون رقم 2. لذا، يكون الخيار (b) هو الأقل احتمالاً للتشكيل بعملية الاستبدال (الإحلال) الإلكتروفيلي للفينول باستخدام مجموعات النيترو.

تفاعلات الفينول مع القواعد، وفلز الصوديوم

تفاعل الفينول مع القواعد

يتفاعل الفينول، كونه حمضًا ضعيفًا، مع القواعد القوية لتكوين ملح أيون الفينوكسيد والماء (الشكل 3-80)، بحيث يُكوّن أيون الفينوكسيد خمسة تراكيب رنين غير متكافئة (غير مبينة) والتي تعمل على استقرار الأيون.



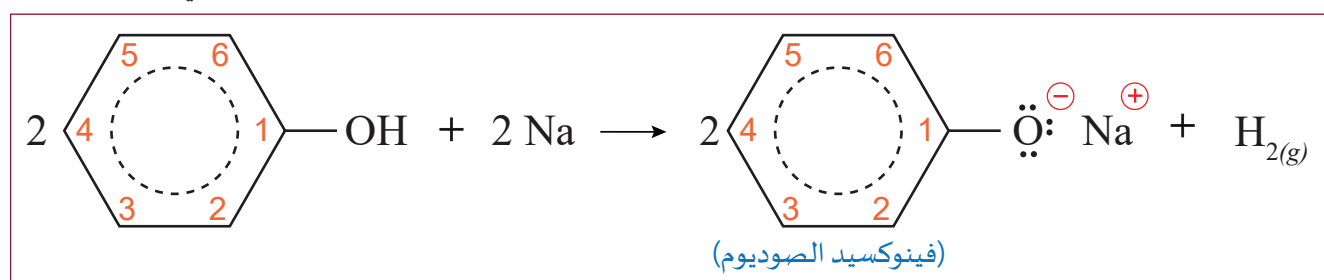
الشكل 3-80 تفاعل مركّب الفينول مع الهيدروكسيد لتكوين أيون الفينوكسيد.

تفاعل الفينول مع فلز الصوديوم



الشكل 3-81 التطهير التجميلي.

يتفاعل الفينول مع الفلزات النشيطة مثل الصوديوم لتكوين أملاح فلزية لأيون الفينوكسيد، بالإضافة إلى غاز الهيدروجين (الشكل 3-82). ويستخدم فينوكسيد الصوديوم كمادة حافظة في مستحضرات التجميل، وتعمل على تطهير البشرة عن طريق تثبيط نمو البكتيريا (الشكل 3-81).



الشكل 3-82 يتفاعل الفينول مع فلز الصوديوم لتكوين ملح وغاز هيدروجين.

مثال 45

ما المادتان اللتان يمكن لكلّ منهما أن تتفاعل مع الفينول لإنتاج فينوكسيد البوتاسيوم؟

الحلّ

مركّب فينوكسيد البوتاسيوم هو عبارة عن ملح فلزي للفينولات. لذا، فإنّ الفينولات تتفاعل مع القواعد لإنتاج أيون الفينوكسيد. ويُعدّ KOH قاعدة مشابهة لهيدروكسيد الصوديوم. لذا، يمكن أن يتفاعل KOH مع الفينولات لإنتاج فينوكسيد البوتاسيوم. ويعدّ البوتاسيوم أيضًا فلزًا أكثر نشاطًا من فلز الصوديوم. لذا، يمكن أن يتفاعل فلز البوتاسيوم مع الفينول لإنتاج فينوكسيد البوتاسيوم.



نمذجة المركبات الأروماتية

3-3

سؤال الاستقصاء	كيف يمكن تمثيل المركبات الأروماتية باستخدام نماذج ثلاثية الأبعاد؟ (اعمل ضمن مجموعات ثنائية)
المواد المطلوبة	مجموعة باسكو للنماذج الجزيئية (PS-3400) أو مجموعة مشابهة لها.

خطوات العمل



أكمل ورقة العمل الآتية:

- ارسم تركيب كل جزيء أروماتي موجود في الجدول الآتي، بحيث يتضمن ذرات الهيدروجين جميعها.
- اكتب الصيغة المكثفة لكل جزيء أروماتي.
- صمّم نموذجًا لكل جزيء أروماتي.
- اطلب من المعلم التحقق من صحة النموذج قبل البدء بتصميم النموذج التالي.

الاسم	التركيب البنائي الكامل	الصيغة المكثفة	تحقق المعلم
1	بنزين benzene		
2	ميثيل بنزين methylbenzene		
3	1,3-ثنائي إيثيل بنزين 1,3-diethylbenzene		
4	1,2,6-ثلاثي أيودو بنزين 1,2,6-triiodobenzene		
5	3-بروبيل فينول 3-propylphenol		
6	4-فينيل بيوتانال 4-phenylbutanal		
7	5-فينيل-2-بيوتانون 5-phenyl-2-pentanone		
8	حمض 3-فينيل هكسانويك 3-phenylhexanoic acid		
9	حمض 2-ميثيل بنزويك 2-methylbenzoic acid		
10	ميثيل بنزوات methylbenzoate		
11	فينيل ميثانوات Phenyl methanoate		
12	6-فينيل كلوريد هكسانويل 6-phenylhexanoyl chloride		

تحدّ اختياري: صمّم نماذج لهذين الجزيئين الأروماتيين:

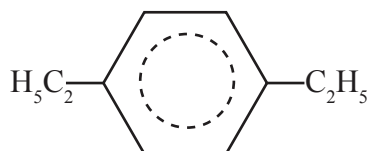
- 2-كلورو-5-ميثيل-فينيل 4,3-ثنائي إيثيل بنزوات (إستر)
(2-chloro-5-methylphenyl - 3,4-diethylbenzoate)
- نفتالين (naphthalene) (اجر بحثًا عنه)

1. ما الصيغة الكيميائية للبنزين؟



- a. C_6H_5 c. C_6H_{12}
b. C_6H_6 d. C_6H_5OH

2. ما اسم الجزيء الموجود إلى اليسار؟



- a. 1,2-ثنائي إيثيل بنزين (1,2-diethylbenzene)
b. 1,4-ثنائي إيثيل بنزين (1,4-diethylbenzene)
c. 1,2-ثنائي ميثيل بنزين (1,2-dimethylbenzene)
d. 1,4-ثنائي ميثيل بنزين (1,4-dimethylbenzene)

3. ما عدد ذرات الهيدروجين الموجودة على الجزيء الأروماتي الناتج عند حدوث عملية



استبدال لمجموعي نيترو على حلقة البنزين؟

- a. 2 c. 6
b. 4 d. 8

4. ما الناتج من عملية أكسدة ألكيل البنزين؟

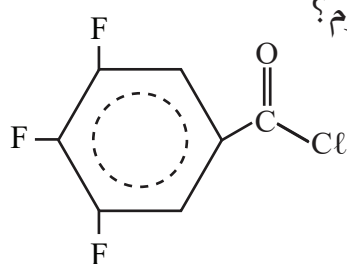


- a. إستر أروماتي c. ألدهيد أروماتي
b. كحول أروماتي d. حمض كربوكسيلي أروماتي

5. ارسم التركيب البنائي للمركب 1,2,3-ثلاثي برومو بنزين (1,2,3-tribromobenzene).



6. ما الغاز الناتج عن تفاعل الفينول (phenol) مع فلز الصوديوم؟



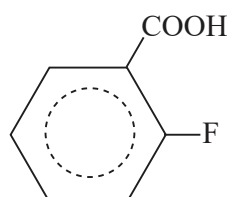
7. ما اسم الجزيء الموجود إلى اليسار؟



8. ارسم التركيب البنائي للمركب 2-فينيل-3-هبتانون (2-phenyl-3-heptanone).



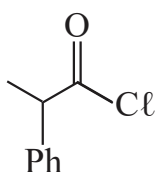
9. ما اسم الجزيء الموجود إلى اليسار؟



10. ارسم التركيب البنائي للمركب إيثيل البنزوات (ethyl benzoate).



11. ما اسم الجزيء الموجود إلى اليسار؟





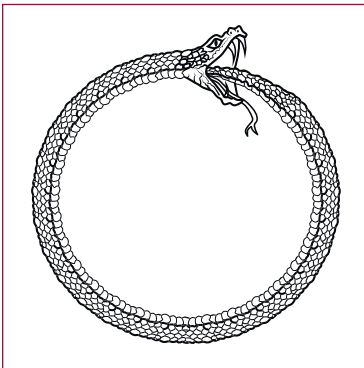
فريدريك أوجست كيكوله 1829-1896 Fridrich August Kekule م



الشكل 3-83 طابع بريدي ألماني شرقي يعود إلى العام 1979م، يكرّم كيكوله، ونموذجه الأول لمركّب البنزين.

ولد في مدينة تعرف الآن باسم دارمشتات، في ألمانيا، في 7 من شهر سبتمبر في العام 1829م، حيث لم يكن معروفًا باسمه الأول، وكان هو نفسه لا يستخدم هذا الاسم إلا نادرًا. التحق بجامعة غيسن في العام 1847م لدراسة الهندسة المعمارية، ولكنه ألهم دراسة الكيمياء في فصله الدراسي الأول بعد استماعه لمحاضرات ألقاها الدكتور يويتوس فون ليبغ. [يُعدّ ليبغ أحد أعظم معلّمي الكيمياء على مرّ العصور ورائد النهج المختبري في التدريس].

يرجع الفضل إلى العالم كيكوله في تطوير نظرية التركيب الكيميائي بين العامين 1857م، و1858م، حيث استخدمت نظريته مفهوم وحدات الألفة (التقارب)، والتي تُسمّى الآن "التكافؤ"؛ وذلك لوصف المواقع التي تشغلها الذرات في داخل الجزيء: على سبيل المثال، يشغل الكربون موقعًا لوضعه بجانب أربع ذرات كربون أخرى أمّا الهيدروجين فيأخذ موقعًا إلى جانب ذرة واحدة أخرى فقط، وكان هذا كله قبل اكتشاف الإلكترون من قبل العالم جوزيف جون طومسون في العام 1897م! ويُعدّ كيكوله العالم الأكثر شهرة من بين الذين عملوا على التركيب البنائي لمركّب البنزين. وقد اكتُشف مركّب البنزين في العام 1825م من قبل العالم مايكل فارادي، حيث حير السلوك الكيميائي للبنزين العلماء لعدة سنوات، وذلك لعدم توافقه مع ما هو معلوم من مركّبات ذات صلة به. في العام 1865م، نشر كيكوله ورقة بحثية علمية رأى فيها أنّ البنزين كوّن حلقة تحتوي في داخلها على روابط أحادية وثنائية تكون فيها بشكل متناوب، في العام 1872م عدّل نموذجه ليوضح أنّ البنزين يتأرجح بسرعة كبيرة بين شكلين تركيبين تتغيّر فيهما مواقع الروابط الأحادية والثنائية بشكل مستمر. وقد تمّ تعديل نظريته في العام 1928م أيضًا من قبل العالم لينوس باولينغ، والذي أدخل مفهوم الرنين للنموذج.



الشكل 3-84 رمز قديم لثعبان يأكل ذيله؛ ouroboros.

في الخطاب الذي تم إلقاؤه في حفل توزيع الجوائز الذي أقيم في العام 1890م تكريمًا للذكرى 25 لورقته البحثية العلمية حول التركيب البنائي للبنزين، أكّد العالم كيكوله أن نموذجه لمركّب البنزين، والذي تطوّر من أحلام يقظة، قد اتخذ هيئة شكل أوروبورس (الشكل 3-80). توفي العالم كيكوله في مدينة تُعرف الآن باسم "بون"، في ألمانيا، في 13 من شهر يوليو في العام 1896م عن عمر يناهز 66 عامًا، وقد تمّ تشييد نصب تذكاري على شرفه في العام 1903م، في حرم جامعة بون الألمانية، والذي لا يزال قائمًا حتى يومنا هذا.

الوحدة 3

مراجعة الوحدة

الدرس 1-3: الأشكال الهندسية للجزيئات

- نظرية تنافر أزواج إلكترونات التكافؤ **VSEPR theory** تصف تكوين معظم الأفلاك المهيجنة **Hybrid orbitals** المفصولة مكانياً والتي تُنشئ الشكل الهندسي للمجال الإلكتروني **Electron domain geometry** الذي يستخدم لتوقع الشكل الهندسي الجزيئي.
- معظم الجزيئات لها متشكلات بنائية **Structural isomers** تمتلك ترابطاً مختلفاً، ويمكن للكثير منها تكوين متشكلات فراغية **Stereoisomers** التي تمتلك طريقة الربط نفسها.
- النشاط الضوئي **Optical activity** الموجود في الجزيء هو نتيجة امتلاكه مركزاً كيرالياً (غير متمائل) **Chiral center**.

الدرس 2-3: ميكانيكيات التفاعلات العضوية

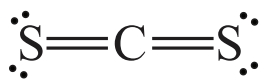
- تتطلب ميكانيكية الإضافة الإلكتروليفية في الألكينات تكوين **Carbocation** بحيث ستتوجه ذرة الهالوجين نحو ذرة الكربون بحسب قاعدة **Markovnikov's Rule**.
- هنالك ميكانيكيتان لحدوث عملية الاستبدال (الإحلال) النيوكليوفلي، والتي تصف كيفية إحلال ذرة محل مجموعة مغادرة **Leaving group**.
- ينتج عن عملية التحلل المائي لكلوريدات الأسيل حمض كربوكسيلي و **HCl**.
- تُعدّ كلوريدات الأسيل كواشف فعّالة لعملية **أسيلة Acylating** الجزيئات الأخرى مثل الكحولات والفينولات.

الدرس 3-3: المركبات العضوية الأروماتية

- تعد حلقة البنزين خاصية مميزة **للأرينات Arenes**، وهي تشير أيضاً إلى المركبات الأروماتية.
- يمكن أن تخضع **ألكيلات الأرينات Alkylarenes** لتفاعلات تشبه تفاعلات الاستبدال (الإحلال) الإلكتروليفي مثل النيترة. وتفاعلات الأكسدة.
- تعمل أكسدة ألكيلات الأرينات على إزالة مجموعة ألكيل وظيفية من حلقة البنزين عند **الموقع البنزيني Benzylic position**، على أن تُستبدل بها مجموعة كربوكسيل، بشرط وجود ذرة **هيدروجين بنزيني Benzylic hydrogen**.
- تمتلك **هاليدات الأرينات Halogenoarenes** ذرات هالوجين مرتبطة بحلقة البنزين.
- يخضع **الفينول Phenol** لتفاعل استبدال (إحلال) إلكتروليفي من دون أن يفقد مجموعة الهيدروكسيل، فالفينول يتفاعل مع القواعد لتكوين أيون الفينوكسيد، ويتفاعل أيضاً مع فلز الصوديوم لإنتاج فينوكسيد الصوديوم وغاز الهيدروجين.
- مجموعة **الفينيل Phenyl** هو اسم المجموعة الوظيفية لحلقة البنزين.
- يُعدّ **البنزالدهيد Benzaldehyde** أبسط الألدهيدات الأروماتية، ويُعدّ **حمض البنزويك Benzoic acid** أبسط الأحماض الكربوكسيلية الأروماتية.
- يتكوّن **أنيون البنزوات Benzoate anion** عندما يفقد حمض البنزويك ذرته الهيدروجينية الحمضية.

اختيار من متعدد

1. أي من العبارات الآتية تُصنّف المجال الإلكتروني الموجود حول ذرة الكربون في مركّب ثنائي كبريتيد الكربون (carbon disulfide)؟



- a. مجالان مرتبطان
- b. 4 مجالات مرتبطة
- c. مجالان مرتبطان، و4 مجالات غير مرتبطة
- d. 4 مجالات مرتبطة، و4 مجالات غير مرتبطة

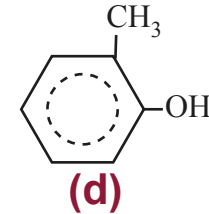
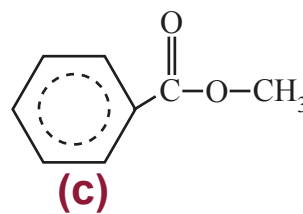
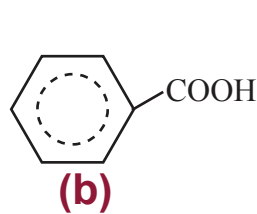
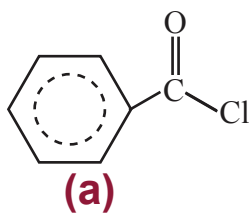
2. ما عدد الأفلاك المهجنة التي تتشكّل عندما تتعرّض ذرة لتهجين من نوع (sp²)؟

- a. 1
- b. 2
- c. 3
- d. 4

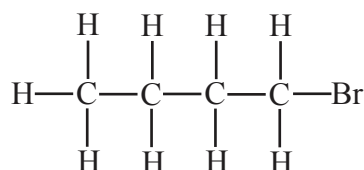
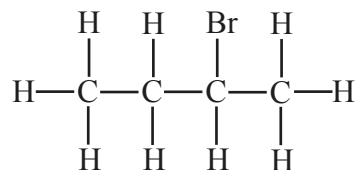
3. ما الشكل الهندسي للمجال الإلكتروني الذي يكون مصاحباً لتهجين من نوع (sp³)؟

- a. ثماني الأوجه
- b. رباعي الأوجه
- c. مثلث مسطح
- d. هرمي ثلاثي الأوجه

4. أي من الأشكال الآتية يُعدّ مثالاً على حمض كربوكسيلي أروماتي؟



5. أي من العبارات الآتية تصف هذين الجزيئين بالطريقة الأفضل؟



- a. متشكّلات فراغيان يمتلكان ترابطاً مختلفاً.
- b. متشكّلات فراغيان يمتلكان الترابط نفسه.
- c. متشكّلات تركيبان يمتلكان ترابطاً مختلفاً.
- d. متشكّلات تركيبان يمتلكان الترابط نفسه.

6. أيُّ ممّا يأتي يتكوّن أثناء حدوث ميكانيكية الإضافة الإلكتروفيلية للألكين؟

- a. معقّد سيجمما σ c. رابطة ثنائية
b. كاربوكاتيون d. مجموعة مغادرة

7. أيّة ذرة من ذرات الكربون التي توجد في مركّب 1-هكسين (1-hexene) المجاور سيُضاف إليها الكلور القادم من حمض الهيدروكلوريك؟



8. أيُّ من العبارات الآتية تعبّر بشكل صحيح عمّا يتعلق بالاستبدال (الإحلال) النيوكليوفيلي الذي يحدث عن طريق ميكانيكية S_N2 ؟

- a. تحدث مهاجمة للجانب الخلفي فقط، مع الاحتفاظ بالبنية الهندسية الفراغية.
b. تحدث مهاجمة للجانب الخلفي فقط، مع حدوث انعكاس بالبنية الهندسية الفراغية.
c. تحدث مهاجمة للجانب الأمامي فقط، مع الاحتفاظ بالبنية الهندسية الفراغية.
d. تحدث مهاجمة للجانب الأمامي فقط، مع حدوث انعكاس بالبنية الهندسية الفراغية.

9. أيُّ من المواقع الآتية ستتم "مهاجمته" من قبل النيوكليوفيل في أثناء حدوث عملية الاستبدال (الإحلال) النيوكليوفيلي لمجموعة الكربونيل؟

- a. مجموعة "R"
b. المجموعة المغادرة
c. ذرة الكربون الموجودة في مجموعة الكربونيل
d. ذرة الأكسجين الموجودة في مجموعة الكربونيل

10. أيُّ من المركّبات الآتية ينتج عندما تتمّ أسيلة الكحول؟

- a. إستر c. ألدهيد
b. كيتون d. حمض كربوكسيلي

11. أيُّ من العبارات الآتية تصف المجموعة المغادرة القوية؟

- a. لها سالبية كهربائية منخفضة، وتأخذ معها زوجًا منفردًا من الإلكترونات.
b. لها سالبية كهربائية مرتفعة، وتأخذ معها زوجًا منفردًا من الإلكترونات.
c. لها سالبية كهربائية منخفضة، وتترك خلفها زوجًا منفردًا من الإلكترونات.
d. لها سالبية كهربائية مرتفعة، وتترك خلفها زوجًا منفردًا من الإلكترونات.

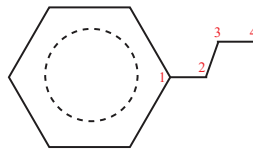
12. أيُّ من المركّبات الآتية تصف الأرينات جميعها بالطريقة الأفضل؟

- a. الكحولات
- b. الألدهيدات
- c. كلوريدات الأسيل
- d. المركّبات الأروماتية

13. ما اسم المجموعة التي تُستبدل (تحل محل) بذرة الهيدروجين عندما يخضع أحد الأرينات إلى نيترة إلكتروفيلية؟

- a. النيترايت
- b. النيترات
- c. النيتروجين
- d. النيترونيوم

14. أيُّ من الأرقام الآتية يحدّد الموقع المجاور لحلقة البنزين في هذا الجزيء الموجود إلى اليسار؟



- a. 1
- b. 2
- c. 3
- d. 4

15. أيُّ من الصيغ الآتية هي الصيغة المكثّفة للفينول (phenol)؟

- a. C_6H_6
- b. C_6H_5
- c. C_6H_5OH
- d. C_6H_6OH

16. نحو أيّة ذرة من ذرات الكربون الموجودة في حلقة البنزين ستوجّه مجموعة الهيدروكسيل المجموعات بأكبر نسب عندما يخضع الفينول لعملية استبدال (إحلال) إلكتروفيلي؟

- a. 1 و 2
- b. 1 و 4
- c. 2 و 3
- d. 2 و 4

17. ما الذي ينتج عندما يتفاعل كلٌّ من: هيدروكسيد الصوديوم، أو فلز الصوديوم مع مركّب الفينول؟

- a. الماء
- b. غاز الهيدروجين
- c. بنزوات الصوديوم
- d. فينوكسيد الصوديوم

أسئلة الإجابات القصيرة

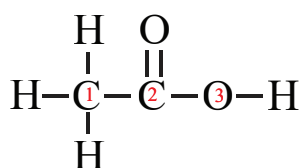
الدرس 1-3: الأشكال الهندسية الجزيئية

18. ما قيمة زاوية الرابطة المثالية التي توجد بين الأفلاك المهيّنة من نوع (sp^2)؟

19. فسر، من حيث مساحة الكثافة الإلكترونية، السبب في نقص قيمة الزاوية بين المجالات الإلكترونية المرتبطة عندما يكون مجال إلكتروني واحد على الأقل مشغولاً من قبل إلكترونات غير مرتبطة.

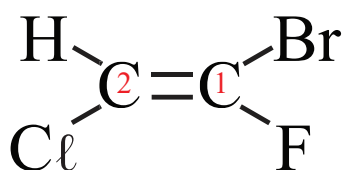
20. حدّد نوع التهجين، الشكل الهندسي الجزيئي لأيون الهيدرونيوم (H_3O^+).

21. حدّد الشكل الهندسي الجزيئي والشكل الهندسي للمجالات الإلكترونية التي توجد حول الذرات التي تحمل الأرقام 1 و 2 و 3 في جزيء حمض الإيثانويك (ethanoic acid) الموجود إلى اليسار.



22. ارسم المتشكلات التركيبية من نوع السلسلة الكربونية الثلاثة لمركب البنتان (pentane).

23. باستخدام جدول تحليل الأولوية (PAT)، أعدد التركيب



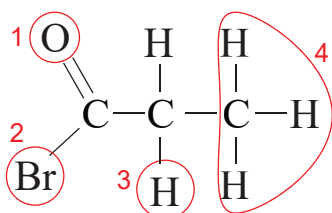
البنائي للمركب 1-برومو-2-كلورو-1-فلورو إيثين (1-bromo-2-chloro-1-fluoroethene) متشكلاً فراغياً من نوع (E)، أم متشكلاً فراغياً من نوع (Z).

الدرس 2-3: ميكانيكيات التفاعلات العضوية

24. ارسم ميكانيكية تفاعل الإضافة الإلكترونية لمركب HBr إلى مركب 2-ميثيل البروبين (2-methylpropene). استخدم قاعدة ماركونيكوف لتحديد ذرة الكربون التي ستضاف إليها ذرة البروم.

25. فسر المقصود بالرقم "1"، وبالرقم "2" في ميكانيكيات الاستبدال (الإحلال) النيوكليوفيلي S_N1 ، و S_N2 على التوالي.

26. أية ميكانيكية استبدال (إحلال) نيوكليوفيلي: S_N1 ، أم S_N2 ينتج عنها ناتج واحد، له متشكل فراغي واحد.

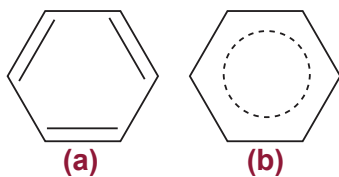


27. أي من المجموعات (1-4) ستكون هي المجموعة المغادرة عندما يخضع المركب بروميد البروبانويل (propanoyl bromide) لعملية استبدال (إحلال) نيوكليوفيلي؟ (بروميد الأسيل)

28. من حيث النشاط والقدرة على تكوين تفاعلات انعكاسية، ما الذي يجعل كلوريدات الأسيل مثالية لإنتاج الإسترات من الكحولات والفينولات؟

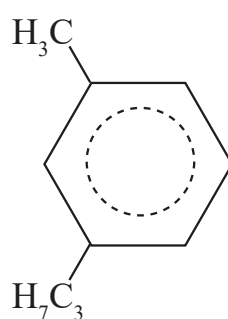
29. ما الناتجان اللذان ينتجان عن عملية التحلل المائي لمركب كلوريد البروبانويل (propanoyl chloride)؟

الدرس 3-3: المركبات العضوية الأروماتية



30. من حيث الإلكترونات الموجودة في الروابط من نوع باي (π)، لماذا يُعدّ الرمز (b) هو الأفضل تمثيلاً لجزء البنزين من الرمز (a) في الشكل الموجود إلى اليسار؟

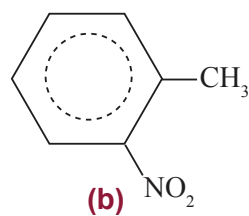
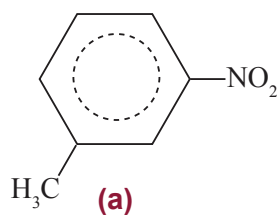
31. ارسم التركيب البنائي للمركب 1,3,5-ثلاثي ميثيل بنزين (1,3,5-trimethylbenzene).



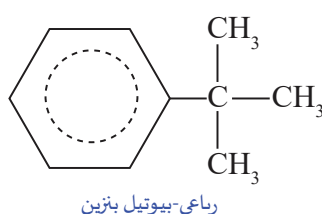
32. اذكر اسم المركب الموجود إلى اليسار.

33. فسّر، من حيث عملية ترقيم حلقة البنزين، ما يجعل 3,2-ثنائي ميثيل بنزين (2,3-dimethylbenzene) اسماً غير صحيح.

34. ارسم التركيب البنائي لمعقد سيجما (σ) المتكوّن؛ وذلك عندما يخضع البنزين لعملية استبدال (إحلال) إلكتروفيلى مع Cl_2 .



35. أيّ من الشكلين التركيبين اللذين إلى اليسار يُعدّ الناتج الأكثر احتمالاً، والذي سينتج عن عملية نيترة ميثيل بنزين (methylbenzene)؟ وضح إجابتك.



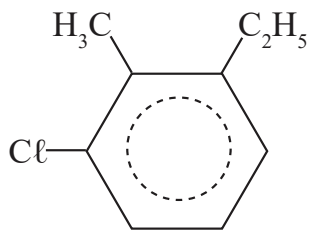
رباعي-بيوتيل بنزين

36. هل سيخضع مركب رباعي بيوتيل بنزين (tert-butylbenzene) لعملية أكسدة ليتحوّل إلى حمض كربوكسيلي؟ فسّر إجابتك كانت نعم أو لا في ضوء الهيدروجين البنزيني.

37. ارسم التركيب البنائي للمركب 1,2-ثنائي فلورو -6-أيودو بنزين (1,2-difluoro-6-iodobenzene).

38. ارسم التركيب البنائي للمركب 4,2-ثنائي كلورو فينول (2,4-dichlorophenol).

تقويم الوحدة



39. سمّ المركّب الموجود إلى اليسار.

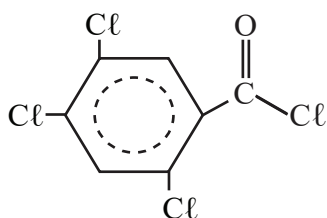
40. من حيث المجموعات الموجّهة أثناء عملية الاستبدال (الإحلال) الإلكتروفيلي، ما الشيء المشترك الذي تمتلكه مجموعتا الميثيل والهيدروكسيل اللتان توجدان على حلقة البنزين.

41. ارسم التركيب البنائي لأنيون الفينوكسيد، بحيث يتضمّن هذا الشكل الإلكترونات غير المرتبطة.

42. ما الصيغة الكيميائية لمجموعة الفينيل؟

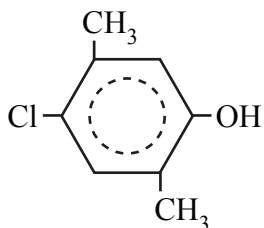
43. صف التركيب البنائي لمركّب البنزالدهيد من حيث المجموعات الوظيفية.

44. اذكر اسم المركّب ذي الصيغة البنائية المبينة إلى اليسار.



45. ارسم التركيب البنائي للمركّب 4-كلورو بنزالدهيد (4-chlorobenzaldehyde).

46. اذكر اسم المركّب ذي الصيغة البنائية المبينة إلى اليسار.



47. ارسم التركيب البنائي للمركّب 1-فلورو 4-فينيل 3-هكسانون

(1-fluoro-4-phenyl-3-hexanone)

48. ارسم التركيب البنائي للمركّب حمض 4-أيودو بنزويك (4-iodobenzoic acid).

49. ارسم التركيب البنائي للمركّب فينيل البنزوات (phenyl benzoate).

50. ارسم التركيب البنائي للمركّب كلوريد 2-ميثيل 4-فينيل الأوكتانويل

(2-methyl-4-phenyloctanoyl chloride)

51. صمّم مع زميل لك جزءاً جديداً، بحيث يكون مكملاً لمجموعة النماذج الجزيئية المستخدمة في هذه الوحدة، والتي ستمثّل روابط الرنين الموجودة في حلقة البنزين بالشكل الأفضل.

52. أجرِ بحثاً عن تراكيب الرنين الخمسة لأنيون الفينوكسيد، وارسم التراكيب البنائية لها، ثم بيّن السبب الذي يؤكّد أنّ هذه التراكيب البنائية جميعها غير متكافئة.

الشكر والتقدير

جميع الرسوم الفنية الواردة في هذا العمل صممتها شركة تطوير العلوم والتكنولوجيا والهندسة والرياضيات (STEM) في الولايات المتحدة الأمريكية. وهي وحدها تملك الحق القانوني لإجازة استخدام تلك الرسوم.

يشكر المؤلفون والناشرون المصادر الآتية على السماح لهم باستخدام ملكياتهم الفكرية كما أنهم ممتنون لهم لموافقتهم على نشر الصور.

RonnieChua/Shutterstock; Shyrochenko Aleksandr/Shutterstock; chrisdorney/Shutterstock; Bobx-73/Shutterstock; Lipskiy/Shutterstock; Naskky/Shutterstock; SoleilC/Shutterstock; AlexandrN/Shutterstock; Martin Bergsma/Shutterstock; Toa55/Shutterstock; ShadeDesign/Shutterstock; Caterina Belova/Shutterstock; Pavol Kmeto/Shutterstock; A7880S/Shutterstock; Corund/Shutterstock; Shannon Serpette/Shutterstock; agsandrew/Shutterstock; tankist276/Shutterstock; VectorPot/Shutterstock; Vector Tradition/Shutterstock; J10/Shutterstock; RomanVanur/Shutterstock; Garen Takessian/Shutterstock; Aldona Griskeviciene/Shutterstock; Fouad A Saad/Shutterstock; hlphoto/Shutterstock; stockcreations/Shutterstock; MAHATHIR MOHD YASIN/Shutterstock; Konoplytska/Shutterstock; Eric Isselee/Shutterstock; Maksim Safaniuk/Shutterstock; LuYago/Shutterstock; Daniele Pietrobelli/Shutterstock; Tichr/Shutterstock; Vladislav Havrilov/Shutterstock; Olga Zinovskaya/Shutterstock; Tatiana Foxy/Shutterstock; 3DSculptor/Shutterstock; Merlin74/Shutterstock; Eduard Kim/Shutterstock; Vadim Sadovsky/Shutterstock; Janaka Dharmasena / Shutterstock; Nasky/ Shutterstock; adike/Shutterstock; Richard Peterson/ Shutterstock; stihii/ Shutterstock; NoPainNoGain/ Shutterstock; Teguh Mujiono/Shutterstock; Improvisor/ Shutterstock; Jose Luis Calvo/ Shutterstock; Rattiya Thongdumhyu/ Shutterstock; Peter Hermes Furian/ Shutterstock; Sebastian Kaulitzki/ Shutterstock; VectorMine/ Shutterstock; bsd/ Shutterstock; Blamb/ Shutterstock; MikeMartin / Shutterstock; Photographee.eu/ Shutterstock; Jason Boyce/ Shutterstock; Maridav Eugene Onischenko/ Shutterstock; CI Photos/ Shutterstock; Sergey Nivens, Vasyl Shulga/ Shutterstock; Sea Wave, Tanya Sid/ Shutterstock; belushi/ Shutterstock; Birger Olovson, Dionisvera/ Shutterstock; sportpoint / Shutterstock; ChrisVanLennepPhoto, Jacob Lund, sattahipbeach./Shutterstock; Catalin Grigoriu/ Shutterstock; Designua/Shutterstock; Andres Garcia Martin/Shutterstock; Cagla Acikgoz/ Victor Moussa/photoworld; Aleksey Gusev/Shutterstock; Designua/Shutterstock; Fouad A. Saad/Shutterstock; mapichai/Shutterstock; Kitnha/ Elena11 /Shutterstock; dlhca/Shutterstock; ShotStalker/Shutterstock; Sketchart/Shutterstock; tel52/Robert Adrian Hillman/Shutterstock; rzarek/Imagine Photographer; Tomas Ragina/Shutterstock; Rainer Lesniewski/Shutterstock; Vixit/Shutterstock; Fedor Selivanov/Shutterstock; Phil Emmerson /Shutterstock; stihii/Shutterstock; Fouad A. Saad/Shutterstock; NASA images/Shutterstock; NickJulia/Shutterstock; ch123/Shutterstock; Cozine/ Suzanne Tucker/ Ayman Haykal /Shutterstock; Robert Adrian Hillman/Shutterstock; Sigur/ SUNISA DAENGAM/Shutterstock; Jeroen Mikkers/ Manamana /Shutterstock; duckeesue /Shutterstock; Thomas C. Altman /Shutterstock; Sara Winter /Shutterstock; MaraZe /Shutterstock; Adwo/ Tomowen Shutterstock; Rosalie Kreulen /Shutterstock; Daniel Carlson /Shutterstock; Filip Fuxa/ Fulcanelli/ Shutterstock; lembi /Shutterstock; stihii /Shutterstock; GracePhotos /Shutterstock; Mega Pixel Shutterstock; Justek16 /Shutterstock; Scottish Traveller /Shutterstock; Lori Bonati /Shutterstock; anak.soowannaphoom /Shutterstock; Lost_in_the_Midwest /Shutterstock; B Calkins /Shutterstock; AlexussK /Shutterstock; pablofdezr /Shutterstock; fischers /Shutterstock; corbac40 /Shutterstock; CROX /Shutterstock; Africa Studio /Shutterstock; Emre Terim /shutterstock; Volodymyr Goynyk /shutterstock; Johann Helgason /shutterstock; OSweetNature /shutterstock; Kathryn Snoek/ /shutterstock; Thomas C. Altman; MateusandOlivia /shutterstock; Designua /shutterstock; Rainer Lesniewski /shutterstock; Praveen Menon /shutterstock; Mark Hall /shutterstock; Konoplytska /shutterstock; Igor Aleksander /shutterstock; Zoom Team /shutterstock; Turkey Photo /shutterstock; Dexpixel /shutterstock; Dennis O'Hara /shutterstock; Tetyana Dotsenko /shutterstock; Vadim Nefedoff /shutterstock; Designua /shutterstock; Sabelskaya /shutterstock; Rich Carey /shutterstock; Bill McKelvie/shutterstock; Andrey Burmakin/ kuruneko/ ZoranOrcik/shutterstock; Imagesines/shutterstock; Diagram/shutterstock; HelloRF Zcool/ Andrey Burmakin/shutterstock; Alex Kravtsov/shutterstock; sirtravelalot/shutterstock; Suzanna Tucker/shutterstock; Graph/shutterstock; Gwoeii/shutterstock; Graph/ Aleksii Sidorov/shutterstock; sizov/ LUKinMEDIA/shutterstock; BUY THIS/shutterstock; Stock image/shutterstock; TLaoPhotography/shutterstock; TASER/shutterstock; Roger costa morera/shutterstock; Preto Perola/ HomeArt; topimages/NDT/KKulikov/shutterstock; OSTILL is Franck Camhi/ Wikipedia; Ljupco Smokovski/Alexander Kirch/Stefan Schurr/ Jonah_H/shutterstock; Brocreative/ Motion Arts; Dan Thornberg/shutterstock; faboi/ TASER; Miriam Doerr/shutterstock; Martin Frommherz/shutterstock; Bjoern Wylezich/shutterstock; Inna Bigun/shutterstock; Steven Mol/shutterstock; goffkein.pro/shutterstock; EugenePut/shutterstock; fotoliza/shutterstock; IDKFA/shutterstock; Yosanon Y/ VarnakovR/shutterstock; Rost9/shutterstock; Tyler Boyes/shutterstock; Dimarion/shutterstock; Maridav/shutterstock; Dmitry Markov152/shutterstock; Charobnica/Shutterstock; Rvkamalov/Shutterstock; Peter Hermes Furian/Shutterstock; Konstantinks/Shutterstock; Extender_01/Shutterstock; Bjoern Wylezich/Shutterstock; Miriam Doerr/Shutterstock; Martin Frommherz/Shutterstock; LuYago/Shutterstock; Orange Deer studio/Shutterstock; Bob Morse/Morse Scientific Inc.; Olga Popova/Shutterstock; Pavel Sapozhnikov/Shutterstock; VectorMine/Shutterstock; Paramonov Alexander/Shutterstock; OSweetNature/Shutterstock; Danielz1/Shutterstock; Dafinchi/Shutterstock; Fen Deneyim/Shutterstock; Artskvortsova/Shutterstock; Nasky/Shutterstock; Adam J/Shutterstock; Bjoern Wylezich/Shutterstock; Denis Radovanovic/Shutterstock; Ipek Morel/Shutterstock; Nito/Shutterstock; Geza Farkas/Shutterstock; Albert Russ/Shutterstock; Orange Deer studio/Shutterstock; Everett Collection/Shutterstock; Mega Pixel/Shutterstock; Ihor Matsiievskiy/Shutterstock; Mahathir Mohd Yasin/Shutterstock; Liveshot/Shutterstock; MTKang/Shutterstock; Andrey Kozyntsev/Shutterstock; Gab90/Shutterstock; Olga Hofman/Shutterstock; Breck P. Kent/Shutterstock; Beker/Shutterstock; Bob Morse/Morse Scientific Inc.; Frees/Shutterstock; Concept W/Shutterstock; Volha A./Shutterstock; Aliona Ursu/Shutterstock; StudioMolekuul/Shutterstock; John James/Shutterstock; Photo-World/Shutterstock; Bob Morse/Morse Scientific Inc.; LeysanI/Shutterstock; ADA Photo/Shutterstock; Elena Zolotukhina/Shutterstock; Bukhta Yuri/Shutterstock; Edward Olive/Shutterstock; Maxx-Studio/Shutterstock; Peter Sobolev/Shutterstock; LuYago/Shutterstock; Eduardo Estellez/Shutterstock; Shishir Gautam/Shutterstock; Josep Suria/Shutterstock; Designua/Shutterstock; Izzmain/Shutterstock; Kiran Paul/Shutterstock; Bob Morse/Morse Scientific Inc.; Sansanorth/Shutterstock; Bjoern Wylezich/Shutterstock; Henri Koskinen/Shutterstock; StudioMolekuul/Shutterstock; Humdan/Shutterstock; ibreakstock/Shutterstock; Magnetix/Shutterstock; Fouad A. Saad/Shutterstock; EDU WATANABE/Shutterstock; Kristina Vor/Shutterstock; Wantando/Shutterstock;