

كلية العلوم

القسم : علم الحيوة

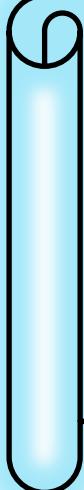
السنة : الثالثة



٩

المادة : كيمياء فيزياء حيوية

المحاضرة : الثامنة/نظري/د. مروى



{{{ A to Z }} مكتبة}

Maktabat A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960



| السنة الثالثة | الكيمياء الفيزيائية الحيوية | المحاضرة الثامنة |
|---------------|---|---|
| د. مروء رياح | <p style="text-align: center;">الفصل الرابع</p> <p style="text-align: center;">مفاهيم عامة للحركية الكيميائية</p> <p style="text-align: center;">والطرائق التجريبية لقياس السرعة</p> | <p style="text-align: center;">قسم علم الحياة</p> <p style="text-align: center;">الفصل الدراسي الثاني 2023 – 2024</p> |

4-4- مرتبة التفاعل:

Order of reaction

يُشار إلى الطريقة التي تتغير فيها سرعة التفاعل مع تراكيز المواد المتضمنة في جملة التفاعل، وخاصةً المواد المتفاعلة وهذا ما سنعتمدُه دوماً إلا إذا أشير إلى غير ذلك، بتعبير مرتبة التفاعل. فمن أجل التفاعل العام الممثل بالعلاقة (2-1) فإذا وُجد تجريبياً أن سرعة التفاعل تتناسب مع القوة x بالنسبة للمادة A ومع القوة y للمادة B...الخ، تُدعى x بالمرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للمادة A و y بالمرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للمادة B...الخ، فإن قانون السرعة للتفاعل يكون:

$$v = k[A]^x[B]^y \dots \quad (4-1)$$

ويدعى مجموع القوى بالمرتبة الكلية للتفاعل:

$$n = x + y + \dots \quad (5-1)$$

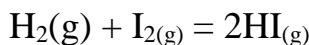
يمكن معرفة هذه القوى بدراسة التفاعل باستخدام تراكيز بدائي مختلف للمواد A و B، فإذا ضاعفنا التركيز البدائي للمادة A ونتج عن ذلك تضاعف سرعة التفاعل فإن التفاعل يكون من المرتبة الأولى بالنسبة إلى A، أما إذا أصبحت السرعة أربع أمثال فإن التفاعل يكون من المرتبة الثانية بالنسبة إلى A.

عندما تكون $n = 1$ فنقول إن التفاعل من المرتبة الأولى، كما في التفاعل:



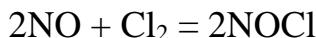
حيث يأخذ قانون السرعة الشكل: $v = k[N_2O_5]$

وإذا كانت $n = 2$ فنقول إن التفاعل من المرتبة الثانية، كما في التفاعل:



حيث يأخذ قانون السرعة الشكل: $v = k[H_2][I_2]$

وإذا كانت $n = 3$ فيكون التفاعل من المرتبة الثالثة، كما في التفاعل:



حيث يأخذ قانون السرعة الشكل: $v = k[NO]^2[Cl_2]$ ، أي أن مرتبة التفاعل

الجزئية بالنسبة لغاز NO هي الثانية وبالنسبة لغاز الكلور هي الأولى.

يجب التأكيد على أن مرتبة التفاعل مقدار تجاري بحث ويمكن أن يكون عدداً صحيحاً أو كسرياً موجباً أو سالباً كما يمكن أن يكون صفرًا. يمكن في بعض الأحيان أن يكون موافقاً للأمثال الستيكيومترية كما في تفاعل غاز الهيدروجين مع اليود، لكن بشكل عام يكون مختلفاً عن الأمثال الستيكيومترية.

تكون أحياناً العلاقة بين السرعة والتراكيز أشدّ تعقيداً مما هي ممثلة في الأمثلة السابقة، فمثلاً في التفاعل الغازي: $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ تكون علاقة السرعة التجريبية من الشكل:

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{k' + [HBr]/[Br_2]} \quad (6-1)$$

وهذا يدل على أن التفاعل يتم بالآلية معقدة.

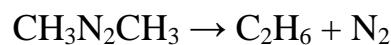
4-5- ثابت السرعة:

Rate constant

يُدعى الثابت k الذي يظهر في قانون السرعة بثابت السرعة، وإذا كانت علاقة السرعة بسيطة كما في العلاقة (4-1) فإنه يُدعى بمعامل السرعة أو السرعة النوعية للتفاعل، ويساوي عددياً قيمة سرعة التفاعل عندما تكون تراكيز كل المواد المتفاعلة

مساوية M_1 ، أي يساوي التغيير في تركيز المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة خلال واحدة الزمن في تفاعل ما وبحيث تكون جميع المواد المتفاعلة موجودة بتركيز متساوي M_1 . ثلّاحظ من العلاقة (4-1) أنّ واحدة ثابت السرعة تعتمد على مرتبة التفاعل، فمن أجل تفاعل من المرتبة n تكون واحده $M^{1-n} \cdot s^{-1}$ إذا كانت واحدة التركيز M ، أما إذا كانت واحدة التركيز atm أو Torr، وذلك عندما تكون المواد المتفاعلة غازات وعبر عن قانون السرعة بدلالة الضغوط، فإنّ واحدة ثابت السرعة تكون $atm^{1-n} \cdot s^{-1}$ أو $Torr^{1-n} \cdot s^{-1}$. عندما يكون التفاعل من المرتبة الأولى تكون واحدة ثابت السرعة مقلوب الزمن أي s^{-1} أو min^{-1} أو h^{-1} ، وإذا كان التفاعل من المرتبة الثانية فإنّ واحدة ثابت السرعة تكون $M^{-1} \cdot s^{-1}$ أو $atm^{-1} \cdot s^{-1}$... الخ.

تكون قيمة ثابت السرعة من أجل تفاعل معين ثابتة ما دامت درجة الحرارة ثابتة، وتزداد قيمته بشكل كبير بازدياد درجة الحرارة، حيث تزداد قيمة k بشكل عام من 2-3 مرات عند ارتفاع درجة حرارة التفاعل $10^\circ C$ ، وسنعود لدراسة تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل في فقرات لاحقة. تُعدّ قيمة ثابت السرعة قياساً كمياً للفعالية الكيميائية، فمثلاً في التفاعل الغازي عند الدرجة $K = 600$:



تكون قيمة ثابت السرعة $3.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ وهذا يعني أنه من أجل M_1 من آزو الميتان يتفكك مقدار 3.6×10^{-4} مول في ثانية واحدة عند الدرجة $K = 600$. إذا عربنا عن الزمن بالدقيقة فإنّ ثابت السرعة يزداد بالعامل 60، وإذا عربنا عن الزمن بالساعة فإنّ ثابت السرعة يزداد بالعامل 3600.

مثال: وُجد أنّ تفكك غاز N_2O عند الدرجة $K = 986$:
 $2N_2O_{(g)} \rightarrow 2N_{2(g)} + O_{2(g)}$
 يتبع قانون سرعة من المرتبة الثانية، بحيث $k_C = 6.72 \times 10^{-3} M^{-1} \cdot s^{-1}$ ، ويفرض أنّ التفاعل تام وأنّ الغازات تسلك سلوكاً مثالياً، أوجد قيمة ثابت السرعة بدلالة الضغوط.

الحل:

بما أن التفاعل من المرتبة الثانية فإن سرعته تكون:

$$v = k_C [N_2O]^2 \quad (i)$$

وتكون بدالة الضغوط:

$$v = k_p (P_{N_2O})^2 \quad (ii)$$

ومن معادلة الغاز المثالي يكون:

$$P_{N_2O} = \frac{n_{N_2O}}{V} RT = [N_2O]RT \Rightarrow [N_2O] = \frac{P_{N_2O}}{RT} \quad (iii)$$

وبالتعويض في العلاقة (i) نحصل على:

$$v = k_C \left(\frac{P_{N_2O}}{RT} \right)^2 = \frac{k_C}{(RT)^2} (P_{N_2O})^2 \quad (iv)$$

وبالمقارنة مع العلاقة (ii) نجد أن:

$$k_p = \frac{k_C}{(RT)^2} = \frac{6.72 \times 10^{-3} M^{-1}s^{-1}}{(0.082 l.atm / mol.K)^2 (986K)^2} = 1.028 \times 10^{-6} mol/l.atm^2.s$$

4- جزيئية التفاعل:

Molecularity of reaction

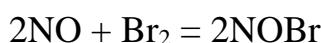
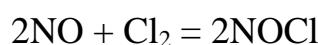
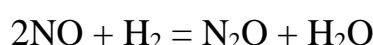
ذكرنا أن بعض التفاعلات الكيميائية تتم عن طريق مراحل عدة مُتتابعة، ولكل مرحلة سرعتها الخاصة، وحيث أن السرعة الكلية للتفاعل لا يمكن أن تتعدى سرعة المرحلة الأبطأ، أي المرحلة المحددة للسرعة، عندئذ تُعرف جزيئية التفاعل بأنّها عدد الأنواع الكيميائية (جزيئات، ذرات، جذور حرة، شوارد) التي شارك في المرحلة المحددة للسرعة.

تفرض نظرية التصادمات أن التفاعل يتم نتيجة تصدام الأنواع الكيميائية مع بعضها، لذلك تُعرف جزيئية التفاعل بـ لها بأنّها عدد الأنواع الكيميائية التي تصطدم بعضها ببعضًا في المكان نفسه واللحظة ذاتها وتؤدي إلى حدوث التحول الكيميائي، وتبعًا لنظرية المعقد الفعال فإن جميع التفاعلات تتم عن طريق تشكيل

المعقد الفعال من الأنواع الكيميائية المتقاعدة عندِ تعرّف جزيئية التفاعل بأنها عدد الأنواع الكيميائية التي يتشكّل منها المعقد الفعال.

تبعاً لما سبق نجد أنّ جزيئية التفاعل عبارة عن عدد صحيح نظري يعتمد على الآلية المفروضة أو الأنواع المتصادمة التي تؤدي إلى التفاعل أو التي تشارك في تشكّل المعقد الفعال، ويمكن القول إنّ التفاعل أحادي الجزيئة إذا كان هناك مادة واحدة في الخطوة المحدّدة للسرعة أو يتشكّل منها المعقد الفعال، وإنّه ثنائي الجزيئة عندما يكون هناك نوعان كيميائيان يشاركان في الخطوة المحدّدة للسرعة أو متصادمة بالطاقة الكافية أو يتشكّل منها المعقد الفعال، وإنّه ثلاثي الجزيئة عندما يكون هناك ثلاثة أنواع في المرحلة البطيئة أو تتصادم مع بعضها أو تشكّل المعقد الفعال، وهذه الحالة نادرة لأنّ احتمال الصدم الثلاثي أقل بكثير من احتمال الصدم الثنائي.

يمكن في بعض الحالات أن تكون مرتبة التفاعل وجزيئته متساوية كما في تفاعل تفكك N_2O_5 أحادي الجزيئة ومن المرتبة الأولى، وتفكك HI ثنائي الجزيئة ومن المرتبة الثانية، ويمكن أن تكون مختلفة كما في تفاعلات NO مع الهيدروجين أو الأكسجين أو الكلور أو البروم:



حيث تكون التفاعلات من المرتبة الثالثة حركياً ولكنها ثنائية الجزيئة إذ يشارك في الخطوة المحدّدة للسرعة المركب المرحلّي وجزيءة متقاعدة.

7-4- الطرائق التجريبية لقياس سرعة التفاعل:

ذكرنا أنّه عند حدوث التفاعل الكيميائي يتناقص تركيز المواد المتفاعلة ويزداد

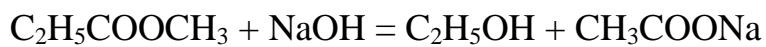
تركيز المواد الناتجة مع الزمن، وأن سرعة التفاعل يمكن تحديدها عند آية لحظة من أخذ ميل المنحني الذي يمثل تغيرات تركيز إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة عند تلك اللحظة. إذن لتحديد السرعة يجب أن تُحدد أولاً منحني تغير تركيز مادة إما متفاعلة أو ناتجة مع الزمن، وحيث إن التفاعلات الكيميائية تتراافق بتأثيرات حرارية مما يغير من درجة حرارة جملة التفاعل لذلك يجب أن تتم دراسة حركة التفاعل عند درجة حرارة ثابتة، لهذا تدرس التفاعلات في منظم حراري عند درجة الحرارة المطلوبة. يتم تحديد تغير تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة عن التفاعل وبالتالي سرعة التفاعل بعدة طرائق، ونذكر من هذه الطرق ما يلي:

1- طرائق أخذ العينات:

Sampling methods

يمكن أن تتم بإحدى الطريقتين التاليتين:

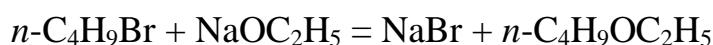
أ- أخذ العينات من مزيج التفاعل: توضع كميات مناسبة من كل مادة في وعاء مستقل في منظم حراري عند درجة معينة، وبعد الوصول إلى التوازن الحراري تضاف إلى بعضها مع المزج الجيد وتشغل الميقاتية، حيث تعتبر لحظة انتهاء الإضافة بداية الزمن، ثم يؤخذ في أزمنة مختلفة بوساطة ماصة درجة حرارتها مماثلة لدرجة حرارة حمام المنظم كمية محددة من مزيج التفاعل، ويُجمد التفاعل إما بالتبريد المفاجئ أو بإضافة مادة تتفاعل بسرعة مع إحدى المواد المتفاعلة، ثم يحلّ كيميائياً غالباً بالطريقة الحجمية. تستخدم هذه الطريقة بشكل واسع لدراسة التفاعلات التي تتم بالقرب من درجة حرارة الغرفة. نذكر من الأمثلة المهمة تفاعل الحلمة القلوية للاستيرات عند الدرجة 25°C :



حيث يتبع التفاعل بتتابع تغير تركيز NaOH ، وذلك بأخذ كمية محددة (5 mL) بواسطة ماصة من مزيج التفاعل بعد زمن معين (10 min) وتوضع في كمية معينة من محلول حمض كلور الماء معلوم النظامية بدقة الذي يوقف التفاعل، إذ يتفاعل هيدروكسيد الصوديوم غير المتفاعل مباشرةً مع الحمض، ويُعاير الحمض المتبقى مع محلول قلوي قياسي (المعايير العكسية) ويُحسب تركيز هيدروكسيد الصوديوم غير المتفاعل بسهولة بتطبيق قانون مور. ثُكرر العملية بعد فترات زمنية محددة ويُحسب تركيز NaOH غير المتفاعل في كل مرة. ثم يُرسم منحني تغير تركيز NaOH بدلالة الزمن.

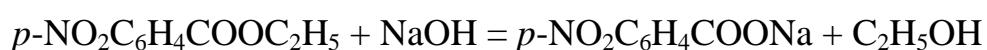
ب- طريقة الأنابيب الملحومة (Sealed tube method): تُستخدم هذه الطريقة على نطاق واسع من أجل التفاعلات التي تتم عند درجات مرتفعة نوعاً ما ($90 - 60^{\circ}\text{C}$). يُحضر مزيج التفاعل عند الدرجة العادمة ثم يؤخذ منه كميات متساوية (5 mL) في أنابيب اختبار صغيرة (من 10 إلى 15 أنابيب)، وتحلق الأنابيب بشكل جيد أو تُلحم، وتوضع في الحمام المنظم حرارياً عند درجة حرارة التفاعل المطلوبة في الوقت ذاته، وبعد دقائق عدة وعندما يحدث التوازن الحراري يؤخذ أحد الأنابيب ويرد فجأةً بالماء المثلج وفي هذه اللحظة تُشغل الميقاتية ويُعد ذلك مبدأً للزمن، وتحاير محتويات الأنابيب، ويُعد التركيز المعين لإحدى المواد المتفاعلة هو التركيز الأولي. بعد أزمنة مناسبة تُخرج الأنابيب بالتناوب ويُجدد التفاعل وتحاير بالطريقة عينها كما في الأنابيب الأولى، وتحدد تغير التركيز بدلالة الزمن. نذكر من الأمثلة الهامة التفاعل بين بروميد ن-

بوتيل مع إيتوكسيد الصوديوم التالي:



والذي يتم عند الدرجة 60°C . حيث يُبرد الأنبوب في ماء متجمد ثم يُكسر في كمية من حمض الأزوت الممدد، ويُعاير البروميد الموجود في المزيج والناتج عن NaBr بـبنرات الفضة.

كما يمكن استخدام هذه الطريقة من أجل التفاعلات التي تتم عند الدرجة العاديه، وفي هذه الحالة تُبرد الأنابيب بوضعها في مزيج من الأسيتون والتجمد الجاف الذي يُعطي درجة حرارة 78°C ~، فيقف التفاعل تماماً، كما في التفاعل التالي:



حيث تُكسر الأنابيب في كمية محددة من حمض كلور الماء معلوم النظمية، ويعُرف تركيز NaOH غير المتفاعلة بالمعايرة العكسية، كما في الطريقة الأولى، ونرسم تغيير تركيز NaOH المتبقى بدلاً من الزمن.

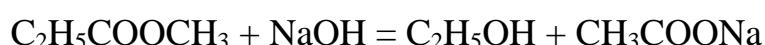
2- طرائق القياسات المستمرة:

(Continuous methods)

تُحدّد في هذه الطرائق التغيير في خاصة فизيائية مناسبة دونأخذ أيّة عينة من المزيج المتفاعله، ونذكر منها ما يلي:

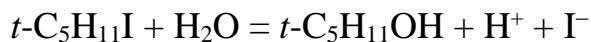
أ- قياس الناقلية الكهربائية (conductometry): تُستخدم هذه الطريقة بشكل واسع عندما يتضمن التفاعل تغييراً في عدد الشوارد أو استبدال شاردة بأخرى مختلفة كثيراً في الناقلية الكهربائية، حيث يمكن اعتبار الناقلية الكهربائية متناسبة مع درجة سير التفاعل وذلك عندما تكون المحاليل ممددة بشكل كافٍ.

فمثلاً في تفاعل التصبن التالي الذي يتم عن الدرجة العاديّة:



تكون الناقلية الكهربائية في البداية عائدة إلى هيدروكسيد الصوديوم كامل التشرد، وعند سير التفاعل تتناقص الناقلية الكهربائية لمزيج التفاعل مع الزمن إذ تستبدل

الشاردة OH^- عالية الناقلية الكهربائية بشاردة الخلات منخفضة الناقلية، وهكذا يمكن تتبع تغير الناقلية الكهربائية (خاصة جمعية) لمزيج التفاعل بدلالة الزمن. بينما في تفاعل حلمة يوديد ترت - بنتيل:

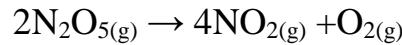
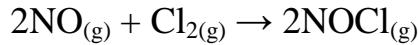
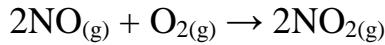
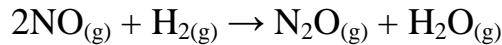
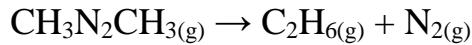


تزداد الناقلية الكهربائية لمزيج التفاعل مع الزمن لأنّه تتج عن التفاعل الشوارد H^+ (عالية الناقلية) و I^- .

يجب عند استخدام هذه الطريقة أن نجعل التفاعل يسير نحو التمام، أي عند زمن لا نهائي، ويمكن إنجاز ذلك برفع درجة حرارة التفاعل، وذلك حتى نحصل على إسهام الناقلية الكهربائية للمواد الناتجة بالكامل. إذا كانت ناقلية مزيج التفاعل في بداية التفاعل $t = 0$ مساوية C_0 ، وفي اللحظة t مساوية C_t ، وفي نهاية التفاعل C_∞ ، فإن كمية التفاعل في اللحظة t تتناسب مع $C_0 - C_t$ وكمية التفاعل الكلّي تتناسب مع $(C_0 - C_\infty)$ ، ومن ثم فإن الكسر من التفاعل عند اللحظة t يكون مساوياً $(C_t - C_0) / (C_\infty - C_0)$.

ب- الطريقة الاستقطابية (Polarimetry): تُستخدم هذه الطريقة عندما يتضمن التفاعل مواد فعالة ضوئياً. تقوم هذه الطريقة على قياس زاوية دوران مستوى الضوء المستقطب لمزيج التفاعل. تتمتع هذه الطريقة بأهمية تاريخية إذ استخدمها ويلهلمي عام 1850 لدراسة تفاعل حلمة السكاروز (يمين الدوران) في وسط حمضي إلى غلوكوز (يمين الدوران) وفراكتوز (يساري الدوران). حيث إن زاوية الدوران خاصة جمعية مثل الناقلية الكهربائية فإنه يحدد زاوية الدوران في اللحظة $t = 0$ ، وزاوية الدوران في اللحظة t ، α_t ، وزاوية الدوران عند زمن لا نهائي (تمام التفاعل)، α_∞ ، ويكون الكسر من التفاعل في اللحظة t مساوياً إلى $(\alpha_t - \alpha_0) / (\alpha_\infty - \alpha_0)$.

ج- قياس الضغط: تستخدم هذه الطريقة عند وجود غازات ويحدث تغير في عدد المولات الغازية، عند حجم ثابت ودرجة حرارة ثابتة، كما في التفاعلات التالية:



وحيث إن الضغط خاصة جمعية فإنه يحدد الضغط في اللحظة $t = 0$ ، P_0 ، وفي اللحظة t ، P_t ، عند انتهاء التفاعل، P_∞ ، ويكون الكسر من التفاعل مساوياً إلى:

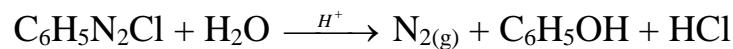
$$(P_t - P_0)/(P_\infty - P_0)$$

تكمّن أهمية استخدام الطرائق التي تعتمد على قياس خاصة جمعية في كونه موجوداً في كل لحظة:

$$\frac{P_o - P_\infty}{P_t - P_\infty} = \frac{[A]_o - [A]_\infty}{[A]_t - [A]_\infty} \quad (7-1)$$

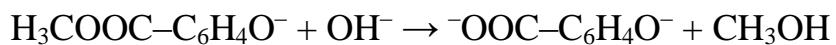
حيث تمثل P الخاصة الجمعية (نافلية كهربائية أو زاوية الدوران أو الضغط) و $[A]$ تركيز المادة المتفاعلة، وهذه العلاقة عامة تمكّن من تحديد مرتبة التفاعل للتفاعلات التامة والتفاعلات العكوسية حيث يكون $[A]_\infty = 0$ في التفاعلات التامة وتساوي التركيز التوازني للمادة A في العكوسية، كما سنرى في فقرات لاحقة.

إذا تم التفاعل تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة يمكن تتبع التفاعل بقياس تغييرات الحجم، كما في التفاعل التالي:



د- الطرائق الطيفية (Spectrophotometry): تقوم هذه الطرائق على قياس شدة الضوء النافذ أو الممتص من محلول مزيج التفاعل عند أطوال موجية معينة.

نحدد أولاً الأطوال الموجية التي تكون عندها الامتصاصية أكبر ما يمكن لكل من المواد الداخلة والناجحة، ونختار طول الموجة لمادة واحدة. عند سير التفاعل تتناقص الامتصاصية إذا اختيار طول الموجة الموافق للمادة المتفاعلة مع الزمن بينما تزداد الامتصاصية إذا اختيار طول الموجة الموافق للمادة الناجحة. نذكر من الأمثلة على استخدام الطريق الطيفية تفاعل ميتيل ساليسيلات مع قلوي:



إذ إن الشكل الأساسي لميتيل ساليسيلات يمتص بقوة في مجال الأشعة فوق البنفسجية من الطيف، وتكون الامتصاصية عظمى عند طول الموجة 332 nm، بينما شاردة الساليسيلات الناجحة تكون امتصاصيتها العظمى عند طول الموجة 305 nm، وتكون امتصاصية الميتانول مهملة. يمكن تتبع التفاعل بقياس التناقص في الامتصاصية عند طول الموجة 332 nm، وبما أن الامتصاصية تتناسب مع التركيز فإنه يمكن بسهولة معرفة التركيز من رسم المنحني القياسي لتغير امتصاصية المادة المتفاعلة مع التركيز.

ـ **الطريقة الكمونية (Potentiometry)**: تعتمد هذه الطريقة على قياس القوة المحركة لمحلول جملة التفاعل بغمس مسرى بلاتيني والمسرى الشاهد في مزيج التفاعل، ويتبين تغير القوة المحركة مع الزمن. نذكر من الأمثلة على هذه الطريقة التفاعل بين الفينول والبروم:



وحيث إن الناتج يحوي على الشاردة Br^- والتي يزداد تركيزها مع الزمن فإن القوة المحركة الكهربائية للخلية تعتمد فقط على $[\text{Br}^-]$.

يتغير كمون مسرى الهيدروجين والمسرى الزجاجي للمحاليل الممددة خطياً مع $\log [\text{H}^+]$ أي مع pH المحلول، وهذا هو أساس الطرق الإلكتروكيميائية لقياس pH.

لذلك يمكن تتبع سير التفاعلات التي تترافق بتغيير في $[H^+]$ أو $[OH^-]$ بقياس تغييرات pH المحلول مع الزمن.

هناك طرائق أخرى نذكر منها قياس التمدد الحجمي، وخاصةً للمحاليل المركزية، والطريقة المسعرية والطنين المغناطيسي النووي (NMR) ...الخ.



A to Z مكتبة