

## المحاضرة الاولى

### تقسيم العناصر في الجدول الدوري الحديث

**1- تصنيف مندليف :** توصل العالم الروسي ديمتري مندليف في عام 1869 والعالم الألماني لوثر ماير كل على انفراد إلى أن الخواص الطبيعية للعناصر وكذلك الخواص الكيميائية هي تابع دوري لأوزانها الذرية وعليه تمكن كل منهما من ترتيب العناصر المعروفة آنذاك بخطوط أفقية ورأسية تبعاً لزيادة أوزانها الذرية ووضع مندليف فراغات للعناصر التي لم تكشف بعد وتنبأ بخواصها وبيعض خواص مركباتها الكيميائية (Sc , Ga) .

### الجدول الدوري الحديث

بعد اكتشاف العناصر الخاملة (Inert Gases) على يد العالمين رامزي (Ramzy) ورايلي (Rayleigh) خلال الفترة (1890-1900) وهي العناصر التي لم يكن مندليف (Mendeleev) قد ترك لها فراغاً في جدولته الدوري كان لابد من تحديد مكان مناسب لها في الجدول الدوري. وبعد اكتشاف الأشعة السينية (1912) على يد العالم موزلي (Moseley) ودراسته لأطياف الأشعة السينية للعناصر أصبح من الضروري إجراء تعديل على جدول مندليف من أن:

((خواص العناصر الكيميائية والطبيعية تابع دوري لأوزانها الذرية لتكون تابعاً دورياً لأعدادها الذرية)) وبالتالي أصبح الجدول الدوري يتكون من خطوط رأسية تسمى بالمجموعات (Groups (الزمر) وأخرى أفقية تعرف بالدورات (Periods) وهناك تقسم ثالث إلى قطاعات (Blocks) .

### (أ) المجموعات (Groups) (الزمر) :

يقسم الجدول الدوري الحديث إلى مجموعتين هما (A , B) وتضم كل مجموعة عدد من العناصر التي تتشابه في خواصها الكيميائية و الطبيعية و يكون تقسيمها على النحو التالي :

**المجموعة (A) (Group A) :** وتشمل في داخلها ثمان مجموعات:

### 1- المجموعة الأولى Group IA :

تضم هذه المجموعة عناصر (Li, Na, K ,Rb, Cs, Fr) وتسمى بالمعادن القلوية Alkali Metals وتمتاز هذه العناصر بحالة الأكسدة الأحادية .

### 2- المجموعة الثانية Group IIA :

تضم هذه المجموعة العناصر (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) وتعرف بالمعادن القلوية الترابية Alkali Earth Metals وحالة الأكسدة المميزة لها هي الثنائية .

### 3- المجموعات الثالثة Group III A :

تضم هذه المجموعة (B, Al, Ga, In, Tl) وتمتاز بالحالة التأكسدية الثلاثية .

#### 4- المجموعة الرابعة Group IV A :

تضم المجموعة عناصر : (C, Si, Ge, Sn, Pb) وإحدى حالات الأكسدة المميزة لهذه العناصر الحالة الرباعية .

#### 5- المجموعة الخامسة Group V A :

تشمل هذه المجموعة عناصر : (N, P, As, Sb, Bi) ومن حالات الأكسدة المميزة هي الحالة الثلاثية و الخماسية .

#### 6- المجموعة السادسة Group VI A :

تضم عناصر (O, S, Se, Te, Po) وتتميز بالحالة الثنائية السالبة و السادسة .

#### 7- المجموعة السابعة Group VII A :

تعرف عناصر هذه المجموعة بالهالوجينات (F, Cl, Br, I, At) (Halogens) .

#### 8- المجموعة الثامنة Group VIII A :

تعرف عناصر هذه المجموعة بالغازات الخاملة (Inert Gases) وهي (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) ولامتلاء أغلفتها الإلكترونية بالإلكترونات فإن الحالة التأكسدية المميزة لها هي الصفر .

### المجموعة (B) :

وهذه تشمل الصفوف الثلاثة للعناصر الانتقالية و مجموعة عناصر اللانثانيدات و الأكتينيدات .  
تنقسم عناصر المجموعة (B) أيضاً إلى عدد من المجموعات (I - VIII) تضم كل مجموعة منها عناصر تتشابه في خواصها الطبيعية و الكيميائية و تضم المجموعة الفرعية (B) كل العناصر الواقعة في وسط الجدول الدوري

1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	* Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	** Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
			* La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
			** Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

## (ب) الدورات (Periods) :

يتألف الجدول الدوري من سبع دورات :

1- الدورة الاولى : first p.

تضم هذه الدورة عنصرين هما  ${}_{1}\text{H}$  ,  ${}_{2}\text{He}$  حيث  $n=1$  للغلاف الخارجي  $1s$  .

2- الدورة الثانية : second p.

تتكون من 8 عناصر هي (Li , Be, B, C, N, O, F, Ne.)

والغلاف الخارجي  $n=2$  ولها الترتيب الالكتروني  $[\text{He}] 2s 2p$

3- الدورة الثالثة : third p.

تتكون من 8 عناصر هي (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar)

والغلاف الخارجي  $n=3$  . ولها الترتيب الإلكتروني  $[Ne]_{10} 3S 3P$

4- الدورة الرابعة : fourth p.

تتألف من 18 عنصر وهي ( K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn )

والغلاف الخارجي  $n=4$  . ولها الترتيب الإلكتروني  $[Ar]_{18} 4S 3d 4P$

5- الدورة الخامسة : fifth p.

تتألف من 18 عنصر تبدأ من Rb وتنتهي ب Xe والغلاف الخارجي  $n=5$  .

ولها الترتيب الإلكتروني  $[Kr]_{36} 5S 4d 5P$

6- الدورة السادسة : sixth p.

تشمل 32 عنصر تبدأ من Cs وتنتهي ب Rn والغلاف الخارجي  $n=6$  .

ولها الترتيب الإلكتروني  $[Xe]_{54} 6S 4f 5d 6P$

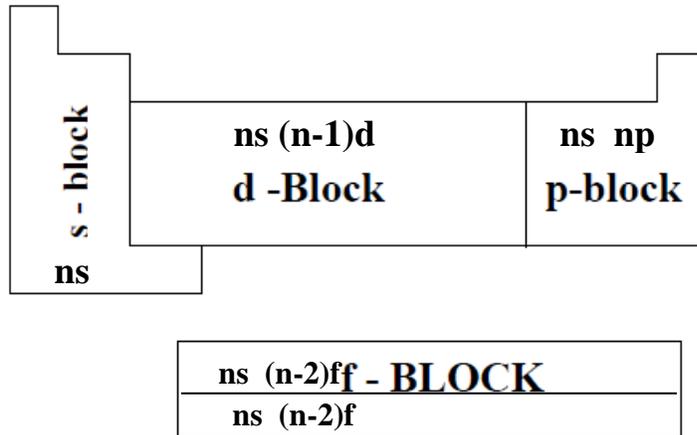
7- الدورة السابعة : seventh p.

تتألف من 32 عنصر تبدأ من Fr وتنتهي بعنصر Ununoctium (Uuo) والغلاف الخارجي  $n=7$

. ولها الترتيب الإلكتروني  $[Rn]_{86} 7S 5f 6d 7P$

\* الدورات الأولى والثانية والثالثة تسمى بالدورات القصيرة أما الدورات الرابعة والخامسة والسادسة والسابعة تسمى بالدورات الطويلة .

هناك تقسيم ثالث لعناصر الجدول الدوري هو تقسيمها إلى قطاعات حسب توزيعها الالكتروني في ملء الأغلفة الخارجية (Subshells) هي (s, p, d, f) فعناصر المجموعة الرئيسية (A) تقع في القطاعين (s, p) بينما تقع عناصر المجموعة الفرعية (B) في القطاعين (d, f) .



#### 1- القطاع S Block

يتضمن زمرتين ( مجموعتين ) هما :

الزمرة الاولى IA و الزمرة الثانية IIA .

#### 2- القطاع P Block

يتضمن ست زمر وهي :

الزمرة الثالثة IIIA ، الزمرة الرابعة VIA ، الزمرة الخامسة VA ، الزمرة السادسة IVA ،  
الزمرة السابعة IIVA و الزمرة الثامنة IIIVA .

\* تسمى عناصر S Block و P Block بالعناصر الممثلة **Representative** لان الصفات الدورية لعناصر الدورة الواحدة تمتثل بالصورة نفسها اي تتغير الصفة الدورية زيادة او نقصان في جميع الدورات بزيادة العدد الذري .

### 3- القطاع d Blocke

يتضمن ثمانية زمر ( عشرة اعمدة ) وهي :

الزمرة IIIB تبدأ بعنصر  $^{21}\text{Sc}$

الزمرة IVB تبدأ بعنصر  $^{22}\text{Ti}$

الزمرة VB تبدأ بعنصر  $^{23}\text{V}$

الزمرة IVB تبدأ بعنصر  $^{24}\text{Cr}$

الزمرة IIVB تبدأ بعنصر  $^{25}\text{Mn}$

الزمرة IIIVB تتكون من ثلاثة اعمدة تبدأ بالعناصر (  $^{26}\text{Fe}$  ,  $^{27}\text{Co}$  ,  $^{28}\text{Ni}$  )

الزمرة IB تبدأ بعنصر النحاس  $^{29}\text{Cu}$

الزمرة IIB تبدأ بعنصر الخارصين  $^{30}\text{Zn}$

### 4- القطاع f Blocke –

ويشمل سلسلتين هما اللانثانات **Lanthanides** التي تتألف من 14 عنصر وهي من عناصر الدورة السادسة .

وسلسلة الاكتينيدات **Actanides** وتتألف من 14 عنصر وهي من عناصر الدورة السابعة .

\* تسمى عناصر القطاع d بالعناصر الانتقالية الرئيسية اما عناصر القطاع f فتسمى بالعناصر الانتقالية الداخلية Inner Transition Elements .

## المحاضرة الثانية

### الخواص الدورية للعناصر

يعتمد ترتيب العناصر في الجدول الدوري اعتماداً كبيراً على ترتيبها الالكتروني حيث توجد علاقة وثيقة بين الخواص الدورية للعناصر و بين دورية الترتيب الالكتروني للذرات حيث يمكن دراسة هذه الخواص بصورة علمية وكذلك توقع هذه الخواص ومقارنتها مع بقية العناصر كونها مرتبة بصيغتين عمودية كزمر وأفقية كدورات ، من هذه الخواص على سبيل المثال لا الحصر مايا

- نصف القطر الذري
- نصف القطر الايوني
- نصف القطر التساهمي
- طاقة التأين
- الالفة الالكترونية
- السالبة الكهربائية

## أنصاف الأقطار الذرية والأيونية:-

باعتبار ان الذرة أو الايون عبارة عن كرة فان التعبير عن الحجم الذري بنصف القطر الذري يكون متشابه كون حجم الكرة يعتمد على نصف القطر بصورة طردية كما يتضح من معادلة حساب حجم

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \text{ الكرة}$$

إن عملية جذب النواة للالكترونات تؤثر بشكل كبير على حجم ونصف قطر الذرة حيث ان زيادة الشحنة المؤثرة للنواة على الكترونات المدار الاخير تعمل على تقليص الحجم الذري ونصف القطر الذري والعكس صحيح.

**1- أنصاف أقطار ذرية :-** وقد تكون أنصاق أقطار فلزية كما في الفلزات والسبائك وقد تكون أنصاف

أقطار تساهمية كما في جميع المركبات التساهمية.

**2- أنصاف أقطار أيونية (بلورية) :-** كما في المركبات الأيونية.

وهناك نوع آخر من أنصاف الاقطار هو نصف قطر فاندرفالز وهي أنصاق أقطار غير آصرية حيث انها تحسب عادة من أقرب مسافة يمكن أن تقتربها ذرة من أخرى دون أن يكون بينهما أي نوع من التآصر.

من المنطقي أن نصف قطر الذرة يزداد بزيادة عدد الكم الرئيسي (n) الا انه في نفس الوقت تعمل زيادة الشحنة المؤثرة للنواة ( $Z^*$ ) على تقليص حجم الاوربيبتالات وعند الأخذ بنظر الاعتبار هذين العاملين يمكن التوصل الى النتائج التالية:-

**3- أنصاف الأقطار التساهمية:-** يعرّف نصف القطر التساهمي الاحادي لذرة ما بأنه نصف المسافة بين نواتي ذرتين متشابهتين بينهما أصرة تساهمية أحادية. فقد وجد مثلاً أن المسافة بين نواتي ذرتي كاربون بينهما أصرة أحادية كما في الماس وكذلك في العديد من المركبات العضوية كالايثان (وتعرّف هذه المسافة على أنها طول الأصرة C-C) وجد أنها تساوي (1.54) أنكستروم وبذلك يكون نصف

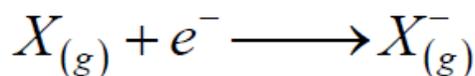
الآصرة	مجموع أنصاف الأقطار نظرياً (Å)	طول الأصرة المقاس عملياً (Å)
C-I	$2.12 = (0.77+1.35)$	2.14
C-Br	$1.91 = (0.77+1.14)$	1.94
C-Cl	$1.77 = (0.77+1.00)$	1.76
C-F	$1.49 = (0.77+0.72)$	1.36
Si-I	$2.52 = (1.17+1.35)$	2.44
Si-Br	$2.31 = (1.17+1.14)$	2.16
Si-Cl	$2.17 = (1.17+1.00)$	2.02

وقد وجد أن نصف القطر التساهمي لعنصر لا فلزي يساوي نصف القطر الذري لهذا العنصر ، أما في حالة العناصر الفلزية فإن أنصاف أقطارها التساهمية تكون أصغر من أنصاف أقطارها الذرية كما مبين في الجدول التالي:-

العنصر	K	Ba	La	Cr	Pd	In
نصف القطر الفلزي (Å)	2.31	2.17	1.88	1.59	1.38	1.62
نصف القطر التساهمي (Å)	2.03	1.98	1.69	1.45	1.28	1.50

### الألفة الالكترونية :-

تعرف الألفة الالكترونية لأي ذرة على انها ((الطاقة المتحررة عند اتحاد ذرة غازية متعادلة وه في أدنى حالات الطاقة بالكترون معطية الأون السالب الاحادي الغازي في أدنى حالات الطاقة)) ويمكن تمثيلها بالتفاعل التالي:-

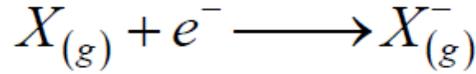


ولما كانت الألفة الالكترونية تمثل طاقة فيميل البعض الى تسميتها بطاقة الألفة الالكترونية (Affinity energy) ويرمز لها بالرمز (A) وقياساً بجهد التأين فإنه من الممكن أيضاً أن تكون هنالك أكثر من ألفة الكترونية واحدة للعنصر أي أن تكون له طاقة ألفة الكترونية أولى (A1) وطاقة ألفة الكترونية ثانية (A2) .... وهكذا. وطاقة الألفة الالكترونية الاولى هي غالباً سالبة الاشارة الا ان طاقة الألفة الالكترونية الثانية والثالثة والرابعة هي دائماً تكون موجبة الاشارة من الناحية الترموديناميكية نظراً للقوى التنافرية بين الالكترون السالب الاشارة والأيون السالب الاشارة.

## المحاضرة الثالثة

### الألفة الالكترونية :-

تعرف الألفة الالكترونية لأي ذرة على انها ((الطاقة المتحررة عند اتحاد ذرة غازية متعادلة وه في أدنى حالات الطاقة بالكترون معطية الأون السالب الاحادي الغازي في أدنى حالات الطاقة)) ويمكن تمثيلها بالتفاعل التالي:-



ولما كانت الألفة الالكترونية تمثل طاقة فيميل البعض الى تسميتها بطاقة الألفة الالكترونية (Affinity energy) ويرمز لها بالرمز (A) وقياساً بجهد التأين فإنه من الممكن أيضاً أن تكون هنالك أكثر من ألفة الكترونية واحدة للعنصر أي أن تكون له طاقة ألفة الكترونية أولى (A1) وطاقة ألفة الكترونية ثانية (A2) .... وهكذا. وطاقة الألفة الالكترونية الأولى هي غالباً سالبة الإشارة الا ان طاقة الألفة الالكترونية الثانية والثالثة والرابعة هي دائماً تكون موجبة الإشارة من الناحية الترموديناميكية نظراً للقوى التنافرية بين الالكترون السالب الإشارة والأيون السالب الإشارة.

## السالبية الكهربائية :-

إن أول من قام بوضع تعريف للسالبية الكهربائية هو العالم بولنك وذلك في عام 1932 كما انه أول من أقترح طرقاً لتقديرها وقد عرّفها على إنها ((قوة ذرة في جزيئة على جذب الكترولونات نحوها)). من هذا التعريف يتضح أن السالبية الكهربائية هي إحدى الخواص التي تتميز بها الذرة عندما تكون متحدة مع غيرها من الذرات وليس في حالتها المنفردة. وقد استخدم بولنك فكرة السالبية الكهربائية لتفسير ظاهرة أن طاقة الأصرة التساهمية بين ذرتين مختلفتين (A-B) والتي يرمز لها بالرمز  $D_{(AB)}$  وتكون دائماً أعلى من تلك المحسوبة على أساس المتوسط الحسابي أو المتوسط الهندسي للأواصر (A-A) و (B-B) . فباستخدام المتوسط الحسابي يمكن كتابة معادلة طاقة الأصرة بالصيغة التالية:-

$$D_{(AB)} = \frac{1}{2} [D_{(AA)} + D_{(BB)}] + \Delta_{(AB)}$$

وقد أطلق بولنك على  $\Delta_{(AB)}$  أسم طاقة الرزونانس الأيوني ووجد أن  $\Delta_{(AB)}$  تزداد كلما زاد الفرق في السالبية الكهربائية بين الذرتين المشتركين في تكوين الأصرة وبذلك يزداد الرزونانس بين التراكيب المشاركة في تكوين الجزيئة وبالتالي تزداد طاقة الرزونانس التي تساعد على استقرار الجزيئة. والجدول التالي يوضح طاقة الرزونانس الأيوني لأواصر مختلفة بطريقتي المتوسط الحسابي والمتوسط الهندسي:-

المتوسط الحسابي $Kcal/mol$	المتوسط الهندسي $Kcal/mol$	
57.3	57.3	طاقة الأصرة $Cl-Cl$
37.0	37.0	طاقة الأصرة $F-F$
46.3	47.2	طاقة الأصرة $Cl-F$ نظرياً
59.5	59.5	طاقة الأصرة $Cl-F$ عملياً
13.2	12.3	طاقة الرزونانس الأيوني

وقد حدد بولنك قيمة اختيارية للسالبية الكهربائية للهيدروجين وهي 2.1 ، كما ان باستخدام المعادلات أعلاه تمكن بولنك من ترتيب العناصر فما يسمى بسلم السالبية الكهربائية ووجد أن استخدام المتوسط الهندس يعطي نتائج أكثر تطابقاً من المتوسط الحسابي مع ان جميع قيم السالبية الكهربائية هي قيم نسبية أي انها مقاسة نسبةً الى عنصر آخر.

### طريقة مولين Mulliken لحساب السالبية الكهربائية:-

تعتبر هذه الطريقة من أقدم الطرق النظرية لحساب السالبية الكهربائية للعناصر وتعتمد الفكرة على أن السالبية الكهربائية لعنصر هي معدل طاقتين هما طاقة التأين وطاقة الألفة الالكترونية لهذا العنصر وقد اقترح مولين العلاقة البسيطة التالية لحساب السالبية الكهربائية:-

$$\chi_A = \frac{1}{2}(I_v A + A_v A)$$

حيث ان  $I_v A$  هي طاقة التأين للذرة ( $A$ ) في حالتها التكافؤية ،

و  $A_v A$  هي طاقة الألفة الالكترونية للذرة ( $A$ ) في حالتها التكافؤية.

وهناك علاقة بين قيم السالبية الكهربية للعناصر المقاسة بطريقة بولنك  $\chi_p$  والسالبية الكهربية المقاسة بطريقة مولين  $\chi_M$  وهي كالتالي:-

$$\chi_p = 0.336(\chi_M - 0.615)$$

$\chi_M$	$\chi_p$	العنصر
7.20	2.10	الهيدروجين (H)
3.00	1.00	الليثيوم (Li)
2.90	0.90	الصوديوم (Na)
12.4	4.00	الفلور (F)
8.10	2.50	اليود (I)

## المحاضرة الرابعة

### الهيدروجين H<sub>2</sub>

رمزه الكيميائي: H

صيغته الجزيئية: H<sub>2</sub>

العدد الذري: (1)

عدد التأكسد: (+1)

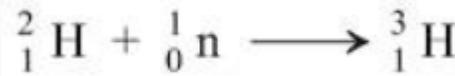
عنصر كيميائي رمزه H عدده الذري 1، الوزن الذري 1.008، الوزن الجزيئي 2.016 وفي ظروف الضغط والحرارة القياسية فإنه غاز عديم اللون والرائحة لا فلزي، وحيد التكافؤ، حيث تتكون ذرة الهيدروجين من نواة تحمل شحنة واحدة (1S<sup>1</sup>)، سريع الاشتعال. الهيدروجين أخف الغازات وأكثرها تواجدا في الكون حيث يشكل 75% من حجم الكون يوجد في الماء وكل المركبات العضوية والكائنات الحية.

لم يتوصل الكيميائيون حتى الآن إلى قرار نهائي حول المكان الذي يجب أن يشغله الهيدروجين في الجدول الدوري (جدول مندلييف)، فهم يضعونه في آن واحد في مجموعتين في المجموعة السابعة حيث ينسب الهلوجينات ( الفلور والكلور والبروم واليود ) ، وفي المجموعة الأولى لتشابهه مع الفلزات القلوية (كالليثيوم والصوديوم والبوتاسيوم). ومن خلال دراسة خواصه الكيميائية يمكن معرفة سبب وضعة على رأس المجموعة الأولى او على رأس المجموعة السابعة، تم تحضير الهيدروجين اصطناعيا في القرن الـ 16، وذلك عن طريق خلط المعادن بالأحماض القوية .

اوجه الاختلاف مع عناصر الزمرة الأولى	اوجه التشابه مع عناصر الزمرة الأولى
1- له قدرة بسيطة لفقدان الكترونه الخارجي وهو بذلك لا يكون مركبات ايونية بسهولة	1- ذرة الهيدروجين احادية التكافؤ مثل ذرة الصوديوم والبوتاسيوم
2- له قابلية كبيرة لتكوين مركبات تساهمية مع الكثير من العناصر	2- السالبية الكهربائية للهيدروجين صغيرة وله القابلية على الاتحاد مع اللافلزات كما يلي $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$ $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$



يرافق الهيدروجين في مركباته جميعها النظير isotope المسمى ديوتريوم deuterium ، واسمه يعني (الثاني) باليونانية ، ويرمز له بـ D. اكتشف هذا النظير الأميركي اوري عام ١٩٣٢. يستعمل هذا النظير في المفاعلات النووية كمهدئاً للنترونات ، يختلف هذا النظير عن الهيدروجين العادي باحتواء نواته على نترين إضافة إلى البروتون في الهيدروجين العادي . وهناك نظير آخر للهيدروجين هو التريتيوم tritium ، واسمه يعني (الثالث) باليونانية ويرمز له بالحرف T. تحوي نواته نترينين إضافة إلى البروتون، وقد حضره العالم الفاريز Alvarez بقذف الديوتريوم بواسطة النترونات:



خواص غاز الهيدروجين (الخواص العامة):

- ١- قليل الذوبان في الماء.
- ٢- عديم اللون والرائحة.
- ٣- يشتعل بلهب أزرق باهت عندما يكون نقياً ويشتعل بفرقة شديدة إذا كان غير نقي ومخلوذاً بالهواء.
- ٤- أخف من الهواء.
- ٥- عامل مختزل.

## تحضير غاز الهيدروجين مختبرياً :

يحضر في المختبر من تفاعل الخارصين مع حامض الهيدروكلوريك



غاز الهيدروجين    كلوريد الخارصين    حامض الهيدروكلوريك    خارصين

أما صناعياً فيمكن الحصول على الهيدروجين بإحدى الطريقتين الآتيتين :-

### 1- امرار بخار الماء على فحم الكوك المسخن



ومن ثم يمرر الناتج الذي يسمى بغاز الماء مع بخار الماء على عامل حفاز مكون من أكسيد الحديد وأكسيد الكروم ، عند درجة 300 م .



ويمكن التخلص من غاز ثاني أكسيد الكربون وأول أكسيد الكربون بإمرار الغازات المتحررة في الماء تحت ضغط 50 جو أولاً ومن ثم خلال كلوريد النحاسوز الأمونيا .

### 2- امرار غاز الميثان CH<sub>4</sub> على عامل حفاز مكون من طبقة من النيكل

#### المنشط والمسخن الي 750 م

ومع أن هذه العملية معقدة جداً الا انه يمكن التعبير عنها بالتفاعل الاساسي

الآتي :



## انواع الاواصر التي يكونها الهيدروجين :-

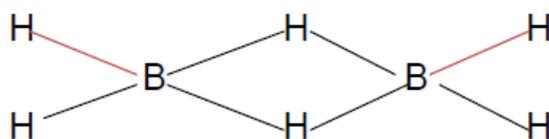
تعتمد كيمياء الهيدروجين على ثلاث عمليات الكترونية اساسية هي :

١- فقدان الكترون التكافؤ: يمكن ان تفقد ذرة الهيدروجين الكترون التكافؤ مكونة ايون الهيدروجين ( $H^{1+}$ ) (البروتون) حجمة صغير جدا ( $r \approx 1.5 \times 10^{-13}$  Cm) مقارنة مع الحجوم الذرية مع شحنة موجبة مما يجعله ذو خاصية فريدة في التأثير على السحابة الالكترونية المحيطة بالذرات الاخرى ، لذا فهو لا يوجد بصورة مفردة دائما يتحد مع غيره من الذرات او الجزيئات .

٢- اكتساب الكترون : يمكن لذرة الهيدروجين ان تكتسب الكترون فيصبح لها الترتيب ( $1S^2$ ) وتكون ايون الهيدريد ( $H^{1-}$ ) حيث يوجد هذا الايون في الهيدريدات الملحية .

٣- تكوين اصرة تساهمية : تحتوي اغلب مركبات الهيدروجين على اصرة تساهمية ومن اهم المركبات هي مركبات الهيدروجين مع الكربون تليها مركباته مع العناصر اللافلزية او العناصر التي لها خواص فلزية ضعيفة . يؤثر الترتيب الالكتروني وعدد التناسق في الجزيئة ككل على الخواص الكيميائية ويتضح ذلك من سلوك الهيدريدات التساهمية التالية  $OH_2$  ,  $CH_4$  ,  $NH_3$  ,  $BH_3$ ,  $HF$  .

٤- خواص اصريه فريدة : ان طبيعة البروتون بشحنة نووية عارية من الاغلفة الالكترونية ادت الى اشكال مختلفة من الفعالية الكيميائية ينفرد ويختص بها الهيدروجين منها  
أ- تكوين مركبات عديدة مع الفلزات وهي غالبا من النوع غير المتزن كيميائيا  
ب- تكوين اواصر بمثابة جسور هيدروجينية وتتكون هذه الجسور في المركبات التي فيها نقص الكتروني

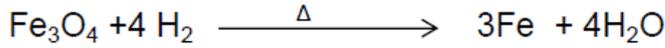
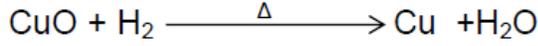


ج - الاصرة الهيدروجينية : يطلق هذا الاصطلاح على الاواصر الثانوية الضعيفة نسبيا بين الهيدروجين المرتبط بذرة عنصر ذات سالبية كهربائية عالية وبين ذرة اخرى ذات سالبية كهربائية مرتفعة ايضا وتحتوي على زوج او اكثر من الأزواج المنفردة من الالكترونات التي تمكنها من ان تسلك كقاعدة . ترجع اهمية هذه الاواصر الى الاهمية القصوى لها في الماء والمحاليل المائية والمذيبات الهيدروكسيلية وبصورة عامة الفصائل التي تحتوي على (OH) لذلك فهي مهمة في الانظمة البايولوجية وخاصة الاحماض النووية .

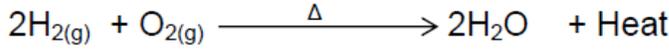
## المحاضرة الخامسة

### تفاعلات الهيدروجين :-

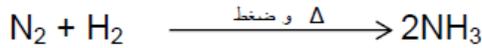
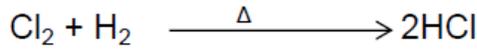
١- يتفاعل كعامل مختزل



٢- يتفاعل مع الاوكسجين



٣- يتفاعل مع اللافلزات

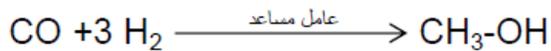
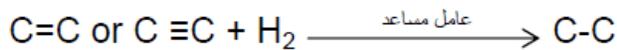


4- يتفاعل مع الفلزات

يتفاعل الهيدروجين مع الفلزات القلوية والقلوية الترابية عند درجة حرارة تراوح ما بين 150° و 700°م وتحصل بذلك على هيدريدات الفلزات مثل  $\text{LiH}$  ,  $\text{NaH}$  وهي مركبات أيونية وتتفكك بالحرارة كما أنها تتحلل بالماء مطلقاً الهيدروجين .



5- تفاعلات اخرى



## مركبات الهيدروجين :-

### 1- الهيدريدات Hydrides

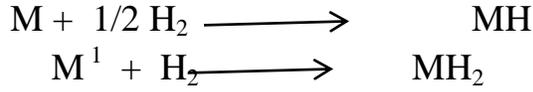
يتحد الهيدروجين مع مختلف العناصر ليكون مركبات ثنائية العنصر تختلف فيما بينها بدرجة واسعة من حيث الخواص معتمدة على طريقة الاتحاد ، وتسمى هذه المركبات بالهيدريدات ، **Hydnides** فالعناصر ذات الكهروسالبية المنخفضة جداً ( حوالي واحد أو أقل ) تكون مركبات يظهر فيها الهيدروجين بصورة أيونية  $H^+$  . تكون صفاتها شبيهة بصفات المواد الأيونية ويطلق عليها أحياناً بالمركبات الشبيهة بالأملاح **Salt-like compounds** أو الهيدريدات الملحية **Saline hydrides** في حين تكون العناصر التي تكون سالبيتها الكهربائية حوالي 2.0 أو أكثر مع الهيدروجين مركبات تحتوي على روابط تساهمية وتكون عادة متطايرة وغالباً تسمى بالهيدريدات التساهمية .

أما العناصر التي تقع قيم سالبيتها الكهربائية بين القيم المذكورة أعلاه ( أي بين واحد وأثنين ) فإنها تكون مع الهيدروجين مركبات تسمى بالهيدريدات الشبيهة بالفلزات

#### أولاً - الهيدريدات الأيونية ( الشبيهة بالأملاح ) Ionic Hydrides

هي الهيدريدات المتكونة من اتحاد الهيدروجين في درجات الحرارة العالية مع فلزات الزمريت والقلوية والقلوية الترابية ماعدا عنصري Be و Mg لان  $BeH_2$  في الأساس تساهمي اما  $MgH_2$  فصفاته وسط بين الهيدريدات التساهمية والأيونية . والصيغة العامة لها  $MH$  ،  $MH_2$  وتكون الاصرة بين  $H^-$  و  $M^+$  ،  $M^{+2}$  أيونية لذلك تسمى بالهيدريدات الأيونية مثل  $CaH_2$  ،  $NaH$  .

ويمكن تحضيرها من التفاعل المباشر للفلز مع غاز  $H_2$  عند درجات حرارة عالية :



حيث  $M^I$  ,  $M$  تمثل العناصر القلوية والقلوية الترابية علي التوالي

ثانيا - الهيدريدات التساهمية Covalent Hydrides

تتحد العناصر في الزمر ( الثالثة والرابعة والخامسة والسادسة والسابعة ) مع الهيدروجين مكونة الهيدريدات التساهمية المتطايرة ذات الصيغة العامة  $MH_{8-n}$  ( حيث  $n$  تمثل الزمرة التي ينتمي اليها العنصر ) مثل  $NH_3$  ,  $SbH_3$  ,  $SiH_4$  ,  $HF$  .

الهيدريدات المتكونة من عناصر الزمرة الثالثة متبلرة مثل  $B_2H_6$  ،  $(AlH_3)_n$  و  $Ga_2H_4$  وتختلف عن باقي الهيدريدات التساهمية بتكوينها اواصر جسرية .

تحضر الهيدريدات بطرق متعددة منها :-

أ- الاتحاد المباشر مع العناصر كما في  $H_2O$  ,  $NH_3$  ,  $HF$

ب- اختزال بعض المركبات بوجود الهيدروجين ، كما في تحضير  $AsH_3$  ,  $SbH_3$

ج- الاختزال بواسطة التحليل الكهربائي كما في  $SnH_4$

د- التحلل المائي لبيدات وكاربيدات الفلزات وبعض المركبات الاخرى المماثلة

هـ- اختزال الهاليدات بواسطة هيدريد الليثيوم الالمنيوم كما في تحضير  $SiH_4$  ,  $GaH_4$  ,  $SnH_4$

## ٢- اكاسيد الهيدروجين Hydrogen Oxides

### اولا:- الماء (H<sub>2</sub>O) Water

تتكون جزيئة الماء من اتحاد ذرتي هيدروجين بذرة اوكسجين واحدة حيث تتجه المدارات الاربعة المهجنة في ذرة الاوكسجين من نوع SP<sup>3</sup> الى اركان الشكل الهرمي المنتظم (Tetrahedral) يتجمد الماء عند درجة 0<sup>0</sup>C ويغلي عند 100<sup>0</sup>C تحت ضغط جوي مقداره واحد جو كثافة الماء عند درجة 4<sup>0</sup>C تبلغ ( 1g/cm<sup>3</sup> ) وبسبب وجود فرق كبير في السالبية الكهربائية بين الاوكسجين والهيدروجين فيحدث استقطاب لإلكترونات الاواصر بين الذرتين في جزيئة الماء مما يؤدي الى ظهور شحنات جزئية على ذرات جزيئة الماء ، ان هذا الاستقطاب يؤدي الى ظهور ما يعرف بالأصرة الهيدروجينية ( Hydrogen Bond )

### ثانيا :- فوق الاوكسيد ( بيروكسيد الهيدروجين ) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Hydrogen Peroxide

يتكون بيروكسيد الهيدروجين اثناء تفاعل الاوكسجين مع الهيدروجين لتكوين الماء ويعتقد انه يتكون اولا ثم يتفكك معطيا الماء كما في التفاعلات



يسلك بيروكسيد الهيدروجين سلوك حامض ضعيف ويتاين بمرحلتين ويعتبر عامل مؤكسد قوي

**المحاضرة السادسة**  
**عناصر المجموعة الاولى**  
**( العناصر القلوية )**

ELEMENT	SYMBOL	ELECTRONIC STRUCTURE
LITHIUM	Li	(He ) 2S <sup>1</sup>
SODIUM	Na	(Ne) 3S <sup>1</sup>
POTASSIUM	K	(Ar) 4S <sup>1</sup>
RUBIDIUM	Rb	(Kr) 5S <sup>1</sup>
CESIUM	Cs	(Xe) 6S <sup>1</sup>
FRANCIUM	Fr	(Ra) 7S <sup>1</sup>

**التركيب الالكتروني :**

تتمتع هذه العناصر بأنها أحادية التكافؤ وهي تفقد إلكترونها الخارجي بسهولة نظرا لبعده عن النواة ، كما أنها لا ترغب اكتساب إلكترونات إضافية وهذا ما يجعلها تتمتع بخواص فلزية مثالية حيث تزداد الخواص الفلزية كلما اتجهنا إلى أسفل الجدول الدوري ذلك بدءاً من الليثيوم Li الى الفرانسيوم Fr أي باتجاه ازدياد الحجم الذري نفسه حيث يسهل فقدان إلكترون التكافؤ ( أي يقل جهد التأين)

ان فلزات المجموعة الاولى عدا الهيدروجين تسمى بالفلزات القلوية وذلك لان هذه الفلزات عندما تتفاعل مع الماء تنتج محلول قاعدي .

**وجودها في الطبيعة :-**

كما قلنا سابقاً لا توجد العناصر الفلزية في الطبيعة بصورة حرة ، بسبب فرط نشاطها الكيميائي ، حيث تتواجد على شكل مركباتها الهالوجينية. فعنصر الصوديوم والبوتاسيوم يوجد على هيئة املاح من ترسبات الكلوريد والكبريتات ويمكن ان يوجد الصوديوم على هيئة بورات الصوديوم ( البوراكس ) ( Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O ) وأيضاً على شكل كربونات الصوديوم (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) يعتبر كل من الصوديوم، والبوتاسيوم، من أكثر العناصر القلوية انتشاراً في القشرة الأرضية أما الليثيوم، والروبيديوم، والسيزيوم فهي ضعيفة الانتشار، وتبلغ نسبتها الوزنية المئوية، حوالي ٢,٦ للصوديوم، و٢,٤ للبوتاسيوم، و١٠×١<sup>-</sup> لليثيوم، و10<sup>-6</sup> للروبيديوم، و ١٠<sup>-7</sup>، وتتواجد المعادن القلوية في الألومنيوم سيليكات، التي تحوي على الايونات القلوية متحدةً مع السيلكون(Si) والأكسجين(O) والألمونيوم(Al) على شكل مركبات غير ذائبة،

## الخواص الفيزيائية :-

العناصر القلوية معتدلة الصلابة باستثناء الليثيوم الذي يعد صلب جدا ويرجع ذلك إلى قلة الحجم وزيادة السالبية الكهربائية مما يؤدي إلى زيادة قوة الرابطة بين الذرات. لعناصر الفلزات القلوية بريق فضي ، وهي موصلة جيدة للحرارة والكهرباء وتمتلك درجات انصهار واطئة لها بنية بلورية للمكعب مركزي الجسم . يمتلك الليثيوم خواص فيزيائية استثنائية خلال هذه السلسلة .

العنصر	طاقة التاين		نصف القطر الايوني (A)	جهد القطب	السالبية الكهربائية	درجة الانصهار (م)	درجة الغليان (م)	الكثافة عند درجة صفر (م)
	II	I						
Li	75.6	5.39	0.68	3.038	1.0	179.5	1336	0.540
Na	47.3	5.14	0.97	2.710	0.9	97.80	883	0.972
K	31.8	4.34	1.33	2.920	0.8	63.50	762	0.859
Rb	27.4	4.18	1.47	2.920	0.8	38.70	700	1.525
Cs	23.4	3.89	1.67	2.930	0.7	39.80	670	1.903
Fr	-	-	-	-	-	-	-	-

تتسامى الفلزات القلوية لتعطي ابخرة تسود فيها النواعيات احادية الذرة ولكن ١% من البخار يتكون من جزيئات ثنائية الذرة  $M_2$  من هذه الناحية تظهر هذه الفلزات دائما سلوكا مشابها لسلوك ذرات الهيدروجين . والسبب في ذلك يعود إلى تشابه التوزيع الالكتروني للغلاف الخارجي . يشير انثالبي تكوين جزيئات  $M_2$  (من القيم المطابقة للذرات في الحالة

الغازية) الى ان جزيئات الفلزات القلوية مستقرة بدرجة معقولة. ( جزيئة  $Li_2$  اكثر الجزيئات استقرارا في هذه المجموعة) وتكون المسافات الملاحظة لاطوال الاواصر في هذه الجزيئات اقصر من القيم المتوقعة للأواصر الاحادية ونظرا لان القصر في هذا النوع يعزى الى التاصر المضاعف لا يتوفر في الوقت الحاضر حل مقنع لهذا التمايز في حالة جزيئات  $M_2$  لهذه الفلزات .

## الخواص الكيميائية :-

الفلزات القلوية تكون اكثر الفلزات فاعلية حيث تتفاعل الفلزات القلوية بدرجات متفاوتة مع الاوكسجين والهيدروجين والهالوجينات . ففي حالة الاوكسجين تعتمد طبيعة الناتج على الفلز القلوي وهكذا ، لايتفاعل الليثيوم عند درجة حرارة اقل من ١٠٠م' وعند درجة حرارة ٢٠٠م' يتكون اوكسيد الليثيوم  $Li_2O$ ، كما يعطي الصوديوم مزيجا من الاكاسيد والبيروكسيد  $Na_2O_2$  ويعطي البوتاسيوم  $KO_2$  عند درجة ٢٠٠م' و  $K_2O_2$  عند درجات الحرارة الاعلى وتحت ظروف خاصة يعطي السيزيوم اي من الاكاسيد الثانوية في السلسلة  $Os_3$  و  $Cs_7O_2$  و  $Cs_4O$  و  $Cs_7O$  . يعطي تسخين الفلزات القلوية مع الهيدروجين والهالوجينات ---- الهيدريدات والهاليدات على التوالي



# مركبات العناصر القلوية

## 1- مركبات الليثيوم

لوجود بعض الاختلافات في كيمياء الليثيوم عن بقية عناصر هذه الزمرة سوف يدرس الليثيوم لوحده عن بقية عناصر الزمرة لاغراض المقارنة فقط .

### أ - الليثيوم

لعنصر الليثيوم عدد من الصفات المميزة أغلبها يعزى الى صغر حجمه وكهروساليته العالية نسبياً . أهم هذه الصفات هي :-

1- الليثيوم فلز فعال جداً فهو يتفاعل مع اللافلزات (باستثناء العناصر النبيلة) ومع أشباه الفلزات والعديد من الفلزات (تحت ظروف مناسبة) .

2- يتفاعل مع الهالوجينات لتكوين الهاليدات الا ان تفاعله أصعب من بقية الفلزات القلوية .

3- يتفاعل الليثيوم النقي جداً مع الاوكسجين عند درجة حرارة الغرفة الا انه يتفاعل عند درجة حرارة 100 مئوية أو أعلى لتكوين اوكسيد الليثيوم الاعتيادي ( $Li_2O$ ) بينما يكون الصوديوم البيروكسيد تحت ظروف مشابهة . كما تكون زمرة الاوكسجين مركبات مع الليثيوم عند درجات حرارية أعلى .

4- يتفاعل النتروجين الجاف مع الليثيوم ببطء شديد عند درجة حرارة الغرفة ويحتاج التفاعل الى وجود الماء في بدايته ثم يستمر التفاعل دون الحاجة اليه . وتتفاعل زمرة النتروجين مع الليثيوم عند درجات حرارية أعلى .

5- يتفاعل الليثيوم مع الكربون عند درجات حرارية عالية لتكوين كارييد الليثيوم ( $\text{Li}_2\text{C}_2$ ).

6 يتفاعل الليثيوم مع الهيدروجين عند درجة انصهار الليثيوم لتكوين هيدريد الليثيوم . وهذا المركب اكثر استقراراً من هيدرات بقية العناصر القلوية .

## ب- مركبات الليثيوم

1- بيروكسيد الليثيوم واوكسيد الليثيوم  $\text{Li}_2\text{O}_2$  ,  $\text{Li}_2\text{O}$

يحضر بيروكسيد الليثيوم صناعياً من تفاعل هيدروكسيد الليثيوم احادي التمييه مع بيروكسيد الهيدروجين لينتج هيدروبيروكسيد الليثيوم احادي التمييه :-



وعند تسخينه ينتج البيروكسيد :-



2- كاربونات الليثيوم  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

يمكن تحضير كاربونات الليثيوم:-

1- من خلال ترسيب أيون الليثيوم بواسطة أيون الكاربونات من محلول مائي .

2- من امرار غاز ثنائي أوكسيد الكربون على محلول هيدروكسيد الليثيوم المائي .

### 3- نتريد الليثيوم $\text{Li}_3\text{N}$

يحضر نتريد الليثيوم من تفاعل الليثيوم مع غاز النتروجين عند درجة حرارة اكثر من درجة انصهار الليثيوم ليتكون مادة صلبة بلورية لونها احمر وهي مادة قابلة للاشتعال (خاصة عندما تكون على شكل مسحوق ناعم) في الهواء الجوي لذلك يتم خزنها في جو خامل ويتفاعل نتريد الليثيوم مع الماء مكوناً هيدروكسيد الليثيوم والامونيا

### 4- كارييد الليثيوم $\text{Li}_2\text{C}_2$

يحضر كارييد الليثيوم بطريقتين :-

1- الطريقة الاولى من مفاعلة الليثيوم مع الكاربون عند درجة حرارة 1000 درجة مئوية .

2- الطريقة الثانية من مفاعلة فلز الليثيوم مع الاستيلين في سائل الامونيا حيث ينتج  $\text{LiC}\equiv\text{CH}$  كنواتج وسطي الذي يتحلل الى كارييد الليثيوم .

## المحاضرة السابعة

### مركبات الفلزات القلوية :-

#### 1- الهاليدات :

أن هاليدات العناصر القلوية تعد مثالا للمركبات الأيونية فيما عدا يوديد الليثيوم الذي يكون تساهميا وذلك لان ايون الليثيوم يكون ذو قوة استقطابية عالية لانه أصغر ايون موجب في الفلزات القلوية كما ان ايون اليود هو اكبر ايون بسيط سالب واسهل استقطابا. ان جميع الهاليدات عدا فلوريد الليثيوم تذوب في الماء وذلك يعود الى كبر طاقة الشبكية البلورية Lattice energy الناتجة من اتحاد الايون الصغير الموجب لليثيوم وايونات الفلور الصغيرة .

#### 2- اكاسيد الفلزات القلوية

أن عنصر الليثيوم هو الوحيد من بين العناصر القلوية الذي يتحد مباشرة مع الأوكسجين ليكون أوكسيد الليثيوم



وتحضر الاكاسيد المماثلة للصوديوم والبوتاسيوم من تسخين نترات هذه الفلزات او الاكاسيد الفوقية لها

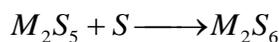
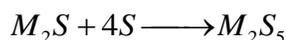
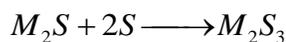
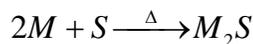


وعند تسخين الصوديوم في وفرة من الاوكسجين اوالهواء فإنه يعطي بيروكسيد الصوديوم  $\text{Na}_2\text{O}_2$  بينما يكُون في حالة تسخين البوتاسيوم والربيدوم والسيزيوم فوق الأكاسيد Superoxides ذات القانون العام  $\text{MO}_2$  . أن فوق الاكاسيد تحرر الاوكسجين عند تفاعلها مع الماء



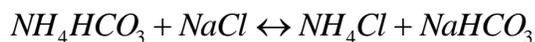
### 3- الكبريتيدات

يتم تحضيرها من تفاعل الكبريت مع محاليل الفلزات القلوية في سائل الامونيا ، وحسب عدد مولات الكبريت والفلز المتفاعلة يمكن تكون العديد من الكبريتيدات كما موضح في المعادلات التالية :-



### 4- الكربونات

تستخدم كربونات العناصر القلوية بصورة واسعة في الصناعة وتحضر كربونات الصوديوم بطريقة صولفي (Solvay) وفيها يخلط ثاني اوكسيد الكربون مع محلول ملحي لهيدروكسيد الامونيوم فتحدث التفاعلات التالية :-



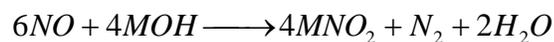
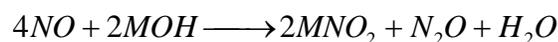
تفصل بيكربونات الصوديوم القليلة الذوبان في وسط التفاعل هذا وتغسل ثم تسخن بشدة



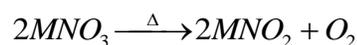
ثاني اوكسيد الكربون المتحرر بالخطوة الاخيرة يعاد تدويره مرة اخرى اما مصدر ثاني اوكسيد الكربون المستخدم في هذه الطريقة فيكون من تسخين الصخور الكلسية الى درجة حرارة (1000) درجة مئوية

## 5- النتريتات والنترات

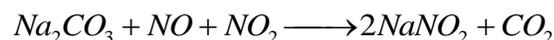
تحضر النتريتات من تفاعل اوكسيد النتريك مع هيدروكسيد العنصر القلوي :-



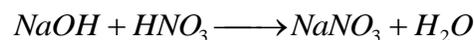
كما تحضر النتريتات من التفكك الحراري لنترات الفلز :-



ويحضر صناعياً من امتصاص اوكسيد النتروجين في محلول كربونات الصوديوم :-



اما النترات فتحضر من تفاعل حامض النتريك مع هيدروكسيد الفلز القلوي او كربوناته :-

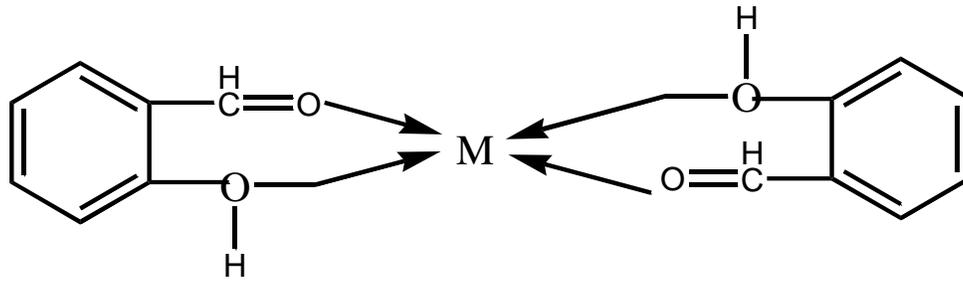


## 6- معقدات الفلزات القلوية

تتكون المعقدات التناسقية بواسطة الايونات الفلزية ذات الحجم الصغير والشحنة الموجبة العالية

لذلك فان الليثيوم يكون معقدات تناسقية بينما بقية العناصر القلوية نلاحظ قلة قابليتها على تكوين

المعقدات من هذه المعقدات التناسقية القليلة معقد السلسيل الديهايد :-



M = Na , K , Rb , Cs .

يكون الليثيوم معقد تناسقي مع الايثرات التاجية بينما بقية الفلزات القلوية لايمكنها تكوين مثل هذه

المعقدات التناسقية

## المحاضرة الثامنة

### الزمرة الثانية - IIA (الفلزات القلوية الترابية)

ELEMENT	SYMBOL	Electronic Structure
Berylium	Be	(He) 2S <sup>2</sup>
Magnesium	Mg	(Ne) 3S <sup>2</sup>
Calcium	Ca	(Ar) 4S <sup>2</sup>
Strontium	Sr	(Kr) 5S <sup>2</sup>
Barium	Ba	(Xe) 6S <sup>2</sup>
Radium	Ra	(Rn) 7S <sup>2</sup>

#### الخواص العامة :

تمتلك هذه العناصر إلكترونان في غلافها الخارجي ولذا فإنها تصل إلى الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل عن طريق فقدان الكترونين غلاف التكافؤ، لذا فإن مركباته ثنائية التكافؤ وايونية. طاقة التأين الأولى لهذه العناصر أكبر من طاقة التأين الأولى لعناصر المجموعة الأولى وبمجرد إزالة الإلكترون الأول فإن نسبة شحنة النواة إلى الشحنة الإلكترونية في المدارات تزداد مما يجعل الإلكترون الثاني أكثر التصاقاً وبذلك يحتاج إلى طاقة أكبر (تقريباً ضعف الطاقة المطلوبة للإلكترون الأول)، تزداد الصفات الأيونية لهذه العناصر ما عدا البريليوم يمتلك صفات تساهمية وذلك بسبب صغر حجمه وجهد تأينه العالي، يقل جهد تأين هذه المجموعة بزيادة العدد الذري ويزداد حجمها الذري بزيادة العدد الذري. تعريف عناصر هذه الزمرة بأنها عوامل مختزلة تمتلك لون فضي وتتفاعل بسرعة مع الهالوجينات لتكوين أملاح أيونية ومع الماء تكون هيدروكسيدات قلوية ولكنها ليست في نفس سرعة تفاعل الفلزات القلوية.

تم تسمية هذه العناصر بالفلزات الترابية القلوية بناءً على صفات أكاسيدها والتي سميت بالأكاسيد الترابية القلوية لأنها تمتلك صفات تقع وسط بين العناصر القلوية (عناصر المجموعة الأولى) والعناصر الترابية التي تشمل عناصر المجموعتين (الثالثة والرابعة). ذرات هذه العناصر أصغر حجماً من مثيلاتها في المجموعة الأولى وذلك بسبب الجذب الذي تقوم به شحنة النواة على الكترونات الغلاف الخارجي (الكتروني التكافؤ) كذلك فإن أيونات فلزات هذه المجموعة أصغر حجماً من أيونات فلزات المجموعة الأولى رغم أن حجمها كبير ويرجع ذلك إلى أن فقدان الكترونات الغلاف الخارجي يؤدي إلى زيادة شحنة النواة بشكل كبير وعالية فإن عناصر هذه المجموعة تكون أكثر صلابة وكثافة وتمتلك درجات انصهار أعلى من درجات انصهار المجموعة الأولى، تتميز عناصر هذه المجموعة بأن لها نقاط غليان وانصهار عالية حيث تتراوح نقاط انصهارها بين 180-290 م<sup>0</sup> بينما نقاط الغليان 670-1340 م<sup>0</sup> ويرجع ذلك إلى قوة الترابط الداخلي في الشبكة البلورية وذلك لأن مستوى الطاقة الأخير يحتوي على الكترونين وكلما زاد عدد الإلكترونات في الغلاف الخارجي (الكترونات التكافؤ) كلما زادت قوة الاصرة الفلزية وكلما زادت قدرة الفلز على التوصيل الكهربائي والحراري

تعرف هذه العناصر بالعناصر القلوية الترابية وقد سميت بهذا الاسم لتمتع أكاسيدها بصفات قلوية عند ذوبانها في الماء.

## وجودها في الطبيعة وطرق تحضيرها :-

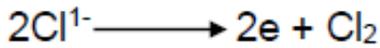
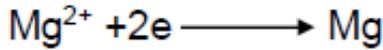
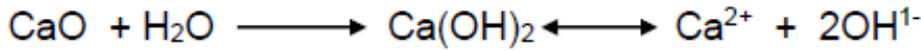
بسبب فعاليتها العالية لا توجد بصورة حرة في الطبيعة وانما توجد بشكل مركبات .

واكثر عناصر هذه المجموعة انتشارا هو الكالسيوم يليه المغنسيوم ثم الراديوم .

نستخلص هذه العناصر من خاماتها بالتحليل الكهربائي لمنصهر املاحها ( بعد معاملتها بالأحماض لإزالة عنصري الالمنيوم والسيليكون ) ويشترط عدم وجود الماء اثناء عملية التحلل نظرا لفعالية هذه العناصر تجاه الماء . يمكن الحصول على عنصر المغنسيوم الحر من البحر من نوع الحيوانات تدعى النواعم (oyster) كما في المعادلات التالية



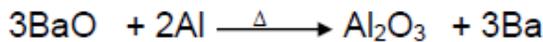
الجير الحي      اغلفة الحيوانات



كما يمكن الحصول على المغنسيوم باختزال MgO بواسطة الفحم كما يلي



يمكن استعمال بعض عناصر الزمرة الثالثة لتحضير بعض عناصر هذه المجموعة من مركباتها كما في تحضير



## قابلية الذوبان :-

يمكن توضيح ذوبانية مركبات عناصر هذه المجموعة بالقاعدتين التاليتين

1- اذا كانت نسبة مربع الشحنة الى نصف قطر الايون الموجب صغيرة وأتحد مع ايون سالب ذي قيمة صغيرة أيضا

لنفس النسبة فالمركب الناتج يكون قليل الذوبان مثل كبريتات او نترات الباريوم

2- اذا اتحد ايون موجب ذي قيمة كبيرة للنسبة المذكورة في القاعدة الأولى مع ايون سالب ذي قيمة كبيرة لنفس النسبة

فالمركب الناتج يكون قليل الذوبان مثل كربونات او اوكلالات المغنسيوم .

اما ذوبانية الاملاح المكونة من ايون سالب معين مع ايونات عناصر هذه المجموعة فتعتمد على نوعية الايون السالب وكقاعدة

عامة تكون الاملاح المحتوية على الماء ( كماء التبلور ) اكثر ذوبانية من غيرها . ان العامل المؤثر في قابلية ذوبان مركب ما

هو التناسب بين حجوم الايون الموجبة والايونات السالبة المتحددة معها .

## حالة التأكسد (+1) :-

بالرغم من وجود فرق ملحوظ بين جهدي التآين الأول والثاني وخاصة في عنصر البريليوم مما يوحي بإمكانية وجود

مركبات لحالة التأكسد (+1) لهذه العناصر الا ان ارتفاع طاقة الشبيكية البلورية (Lattice Energy) لمركبات ايونات هذه

المجموعة عندما تكون حالة التأكسد (+2) يجعل مركباتها المتضمنة لحالة التأكسد هذه (+2) اكثر استقرارا .

لذلك تكون المركبات MX غير ثابتة وتتحلل الى :

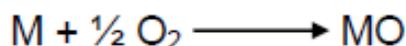


## تفاعلات عناصر الزمرة IIA

1- تتحد مع الهالوجينات مكونة الهاليدات  $MX_2$  :



2- تتحد مع الاوكسجين مكونة الاوكسيد الاحادي MO :



تكون العناصر Ra, Sr, Ba فوق الاوكسيد  $MO_2$  حسب التفاعل



3- تتحد مع الكبريت مكونة كبريتيد الفلز :



### مركبات عناصر الزمرة IIA

#### 1- الهاليدات $MX_2$

تتكون بالتفاعل المباشر بين الهالوجين والفلز  $M + X_2 \longrightarrow MX_2$  ومن صفاتها :

1- تذوب جميع الهاليدات في الماء باستثناء  $MF_2$  فإنها شحيحة الذوبان في الماء .

2- تزداد الصفة الايونية لها بزيادة العدد الذري للعنصر في الزمرة .

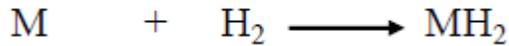
#### 2- الاكاسيد $MO$ والهيدروكسيدات $M(OH)_2$

تتكون الاكاسيد من كاربونات عناصر الزمرة بالتفكك الحراري وتتراوح درجة حرارة التفكك بين



#### 3- الهيدريدات $MH_2$

تتكون من التفاعل المباشر بين العنصر والهيدروجين وتكون ذات صفة ايونية



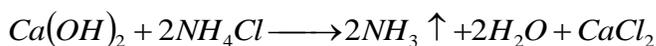
ماعدا عنصر البريليوم يكون هيدريد تساهمي عند اختزال كلوريد البريليوم بواسطة هيدريد الليثيوم

الالمنيوم في محلول ايثري .

#### 4- الكلوريدات

يحضر كلوريد المغنيسيوم من التماس المباشر بين العنصر والكلور .

كما ان كلوريد الكالسيوم يكون ناتج عرضي في عملية صولفي (كما مر ذكره في الفصل السابق) :



اما كلوريد السترونتيوم فيحضر من اذابة الكربونات في حامض الهيدروكلوريك .

ويحضر كلوريد الباريوم من تفاعل محلول كبريتيد أو كربونات الباريوم مع مع حامض الهيدروكلوريك (كلوريد الباريوم تعتبر من المواد السامة) .

### 5- فوسفات القلويات الترابية

تكون عناصر القلويات الترابية العديد من الفوسفات وأهمها فوسفات الكالسيوم والمغنيسيوم . وفيما

يلي أهم فوسفات القلويات الترابية :-

1- المغنيسيوم :- فوسفات المغنيسيوم الهيدروجينية  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  و  $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$  .

2- السترونتيوم :- فوسفات السترونتيوم الهيدروجينية اللامائية  $SrHPO_4$  .

3- الباريوم :- فوسفات الباريوم ثنائي الهيدروجين  $Ba(H_2PO_4)_2$  والفوسفات الهيدروجينية

### 6- مركبات اخرى لعناصر الزمرة II A :

1- Ca , Sr , Ba تتحد مع عنصر C مكونة كاربيد الفلز  $MC_2$  .

2- يكون Ca , Mg مركبات معقدة مع المركب EDTA في محلول قاعدي مثل  $[Ca(EDTA)]^{-2}$  ويستعمل هذا المركب لإزالة ايون  $Ca^{+2}$  من الماء وكذلك يعتبر من الطرق التحليلية الحجمية لتقدير عنصر Ca .

3- اهم مركبات Mg هي كاشف كرينيارد  $RMgX$  ويدخل Mg في تركيب الكلوروفيل .

المحاضرة التاسعة  
الزمرة الثالثة ( III A )  
عناصر مجموعة البورون

Element		Electronic Configuration	Oxidn state	Coordn No
Boron	B	{He} 2s <sup>1</sup> 2p <sup>1</sup>	III	3,4
Aluminum	Al	{Ne} 3s <sup>1</sup> , 3p <sup>1</sup>	(I) III	3,4,6
Gallium	Ga	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> , 4p <sup>1</sup>	I III	3 ,(4),6
Indium	In	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> , 5p <sup>1</sup>	I III	3,(4),6
Thallium	Tl	4f <sup>14</sup> 5 d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> , 6p <sup>1</sup>	I III	3 6

الخواص العامة :

- 1- كل عنصر له 3 إلكترونات في غلافه الخارجي ns<sup>2</sup> np<sup>1</sup> .
- 2- حالة التأكسد الشائعة لهذه العناصر هي ( +3 و +1 ) وهذا يختلف باختلاف العنصر فالحالة التأكسدية الشائعة للبورون والالمنيوم هي (+3) لان طاقة الكترونات ns<sup>2</sup> و np<sup>1</sup> متساوية تقريبا اما في حالة Ga , In , Tl فان طاقة الكترونات ns<sup>2</sup> اقل من طاقة الكترونات np<sup>1</sup> لذا تكون حالة التأكسد لها (+1) فضلا عن حالة التأكسد (+3) .
- 3- العنصرين B , Al لهما درجة انصهار عالية نسبيا اما باقي العناصر فدرجات انصهارها اقل من B , Al .
- 4- العناصر Ga , In , Tl لها صفات فلزية اكثر من عنصرين B , Al .
- 5- يختلف Al في بعض الصفات عن العناصر التي تليه في الزمرة بسبب عدد الالكترونات في الغلاف قبل الاخير ( الغلاف 2 ) هي 8 e بينما يوجد 18 e في الغلاف قبل الاخير لـ Ga , In , Tl .
- 6- معظم المركبات التي يكونها البورون ذات صفات تساهمية .

### وجودها في الطبيعة :

يوجد البورون في القشرة الأرضية على شكل بوراكس  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  بينما الألمنيوم على شكل البوكسيت  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  وكذلك على شكل صخور سيليكات الألمنيوم بينما يوجد كل من الجاليوم Ga و الانديوم In و الثاليوم Tl على شكل آثار قليلة في خامات كبريتيد الخارصين أو الرصاص .

### البورون :-

البورون اول عنصر في المجموعة ويكون بشكل مسحوق اسود بلوري وهو لافلزي ويكون مركبات تساهمية ويوجد في الطبيعة بشكل بوراكس Borax الذي يستعمل بصورة واسعة في مساحيق التنظيف ويحضر بتسخين ثلاثي اوكسيد البورون  $\text{B}_2\text{O}_3$  مع مسحوق Mg ومن اهم مركباته البوراكس  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  وحمض البوريك  $\text{H}_3\text{BO}_3$  الذي يستعمل كمادة مطهرة وفي صناعة الطلاء

### طرق تحضير البورون :

من الصعوبة ان يحضر البورون بالحالة النقية وذلك بسبب ارتفاع درجة انصهاره (2250C) وبسبب الطبيعة التآكلية لسانله وتحصل عليه بسلسلة من التفاعلات على النحو التالي :

1/ تعالج معادن البورون بمحلول كاربونات الصوديوم المغلي ثم الترشيح

2/ يتفاعل البوراكس مع محلول حامض الكبريتيك ليحطي حامض البوريك  $\text{H}_3\text{BO}_3$



3/ نحصل على اوكسيد البورون  $\text{B}_2\text{O}_3$  بنزع الماء بالحرارة



4/ يختزل اوكسيد البورون بواسطة المغنيسيوم



5 / يعتبر أيضا كلوريد البورون من الأملاح الممتازة للحصول على البورون



Mg مع مسحوق  $4\text{B}_2\text{O}_3$  - يمكن تحضيره بتسخين اوكسيده



## الخواص النووية :-

((1)) البورون :-

للبورون نظيران مستقران يظهران طبيعياً هما

$^{10}\text{B}$  نسبة وجوده (19.8%) .

$^{11}\text{B}$  نسبة وجوده (80.2%) .

((2)) الالمنيوم :- الالمنيوم له نظير واحد مستقر هو  $^{27}\text{Al}$  فقط .

((3)) الجاليوم :-

له نظيران طبيعيين الظهور هما

$^{69}\text{Ga}$  نسبة وجوده (60.5%) .

$^{71}\text{Ga}$  نسبة وجوده (39.5%) .

((4)) الانديوم :-

له نظيران طبيعيين الظهور هما

$^{113}\text{In}$  ونسبة وجوده (4.33%) .

$^{115}\text{In}$  ونسبة وجوده (95.67%) .

((5)) الثاليوم :-

له نظيران طبيعيين مستقران هما

$^{203}\text{Tl}$  ونسبة وجوده (29.5%) .

$^{205}\text{Tl}$  ونسبة وجوده (70.5%) .

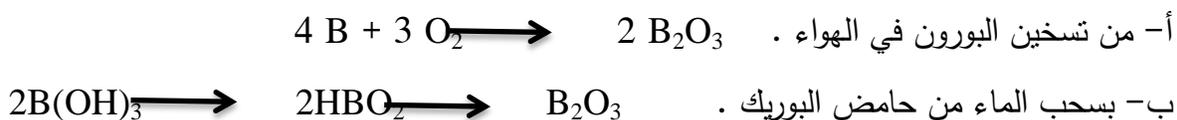
والجدول التالي يبين بعض النظائر المنتجة في المفاعل لعناصر هذه الزمرة

النظير	نوع الاشعاع	عمر النصف $t_{1/2}$
$^8\text{B}$	$\gamma, \beta^+$	0.78 ثانية
$^{12}\text{B}$	$\beta^-$	0.02 ثانية
$^{13}\text{B}$	$\gamma, \beta^-$	0.0186 ثانية
$^{24}\text{Al}$	$\beta^+$	2.10 ثانية
$^{24}\text{Al}$	$\beta^+$	7.24 ثانية
$^{26}\text{Al}$	$\beta^+$	$10 \times 7.4$ سنة <sup>5</sup>
$^{65}\text{Ga}$	$\beta^+$	15.2 دقيقة
$^{66}\text{Ga}$	$\beta^+$	9.45 ساعة
$^{73}\text{Ga}$	$\beta^-$	4.9 ساعة
$^{107}\text{In}$	$\beta^+$	33 دقيقة
$^{109}\text{In}$	$\beta^+$	4.3 ساعة
$^{121}\text{In}$	$\beta^-$	11.5 دقيقة
$^{191}\text{Tl}$	$\beta^+$	10 دقيقة
$^{195}\text{Tl}$	$\beta^+$	1.16 ساعة
$^{198}\text{Tl}$	$\beta^+$	5.3 ساعة
$^{204}\text{Tl}$	$\beta^-$	3.773 سنة

## مركبات البورون :

### 1- اوكسيد البورون $B_2O_3$

مادة صلبة بيضاء اللون وذو صفة حامضية لأنه يذوب في الماء مكونا حامض البوريك ويمكن تحضيره :



### 2- البورات

هي املاح لحامض البوريك و تتألف من وحدات  $BO_3^{-3}$  ، وتوجد انواع عديدة من البورات قد تكون متميئة او غير متميئة .

البورات المتميئة مثل : بورات البوتاسيوم  $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$  و بورات الصوديوم  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  اما البورات غير متميئة مثل : بورات الكالسيوم  $CaB_2O_4$  و بورات البوتاسيوم  $K_3B_3O_6$  .

ان التركيب الاساس للبورات المتميئة هو حلقات سداسية حيث تتكون الانيونات بترباط حلقتين او اكثر بشكل سلسلة وذلك باشتراك ذرة البورون رباعية التأصر وفقدان  $H_2O$  .

### 3- هاليدات البورون $BX_3$

تكون جميع الهالوجينات مع البورون هاليدات صلبة او سائلة او غازية من النوع  $BX_3$  ، اذ يكون ثلاثي فلوريد البورون  $BF_3$  بهيئة غاز عديم اللون ذو رائحة نفاذة يحضر بتسخين ثلاثي اوكسيد البورون  $B_2O_3$  مع فلوريد الكالسيوم  $CaF_2$  بوجود حامض الكبريتيك المركز ويعتبر حامض قوي حسب تعريف لويس .

بينما  $BCl_3$  يكون سائل بدرجة حرارة الغرفة ويكون ابخرة في الهواء الرطب نتيجة لتحلله .



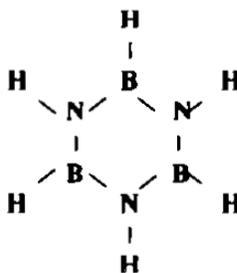
#### 4- هيدريدات البورون ( البورينات ) Boranes

يكون البورون هيدريدات تساهمية وهذه المركبات متطايرة شديدة الفعالية تعرف بالبورينات وجميع هذه المركبات ذات عوز الكتروني لذلك ترتبط بأواصر جسرية هيدروجينية ولها خواص دايامغناطيسية كما ان لها الصيغتين العامتين  $B_nH_{n+6}$  و  $B_nH_{n+4}$  ويتم تسميتها بالاعتماد على عدد ذرات البورون اما العدد الموضوع

$B_nH_{n+6}$			$B_nH_{n+4}$	
$B_4H_{10}$	Tetraborane (10)	غاز	$B_2H_6$	Diborane (6)
$B_5H_{11}$	Pentaborane (11)	سائل	$B_5H_9$	Pentaborane (9)
$B_6H_{12}$	Hexaborane (12)	سائل	$B_6H_{10}$	Hexaborane (10)

#### 5- مركبات البورون مع النتروجين .

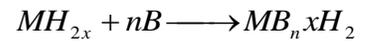
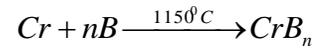
يعتبر البورازين ( borazine )  $B_3N_3H_6$  ومشتقاته من اهم مركبات البورون مع النتروجين ، وهو يشابه البنزين من حيث خواصه الفيزيائية ولكنه يختلف عنه من حيث الفعالية الكيميائية حيث يمكن للبورازين ان يدخل تفاعلات الاضافة التي لا تظهر في حالة البنزين ،



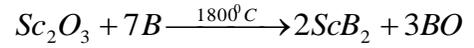
## 6- البوريدات :-

تحضر البوريدات بعدة طرق منها :-

أ- طريقة الاتحاد المباشر مع العنصر أو هيدريده :-



ب- اختزال أكسيد فلز مع البورون أو مزيج البورون والكربون :-



ويتبخر أكسيد البورون عند درجات الحرارة العالية تاركاً البوريد .

## عناصر الزمرة الرابعة ( IVA )

### مجموعة الكربون

ت	العنصر	رمز العنصر	الترتيب الالكتروني	السالبية الكهربائية	نصف قطر التكافؤ
1	الكربون	${}^6\text{C}$	$[\text{He}]2s^22p^2$	2.5	0.77
2	السليكون	${}^{14}\text{Si}$	$[\text{Ne}]3s^23p^2$	1.74	1.17
3	الجرمانيوم	${}^{32}\text{Ge}$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$	2.02	1.22
4	القصدير	${}^{50}\text{Sn}$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$	1.72	1.40
5	الرصاص	${}^{82}\text{Pb}$	$[\text{Xe}]3f^{14} 5d^{10} 6s^26p^2$	1.55	1.54

### وجود العناصر في الطبيعة وخواصها :

يستمد الكربون اسمه من الاسم اللاتيني Garbo والذي يعني الفحم الحجري ، ويتواجد في الطبيعة على هيئة

كاربونات الكالسيوم  $\text{CaCO}_3$  التي توجد في حجر الكلس والحصى والطباشير ..

ويوجد الكربون حرا نقيا بصورتين هما الماس والكرافيت .

اما السليكون فيوجد على هيئة السليكا (  $\text{SiO}_2$  ) والسليكات مثل  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ويعتبر السليكون ثاني اكثر

عنصر انتشارا في القشرة الارضية بعد الاوكسجين .

اما الجرمانيوم فيعتبر من العناصر النادرة في الطبيعة ويوجد في خاماته على هيئة كبريتات الجرمانيوم ، اما

القصدير فيتواجد بشكل اوكسيد القصدير ( IVA ) اما الرصاص فيوجد على شكل اوكسيد الرصاص وقد

استخدمه المصريون في الزخرفة واللحام .

لعناصر الزمرة الرابعة حالات التأكسد الشائعة ( +2 ، +4 ) ، ان الحالة التأكسدية ( +4 ) تكون المستقرة

للكربون والسليكون بينما تصبح الحالة التأكسدية مهمة للجرمانيوم والقصدير والاكثر اهمية للرصاص .

كما ان الخواص الفلزية لعناصر الزمرة تزداد بزيادة اعدادها الذرية فالكاربون لافلز اما السليكون والجرمانيوم

فهما من اشباه الفلزات اما القصدير والرصاص يظهران صفات فلزية .

ويختلف الكربون عن عناصر الزمرة بسهولة تكوين اصرة من نوع ( C-C ) وهناك نقصان في قابلية هذه الزمرة

في تكوين اصرة من نوع ( M-M ) ويكون تدرج العناصر كالتالي :



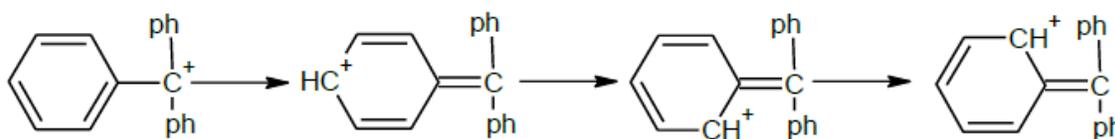
## الكربون C Carbon

يكون الكربون في أغلب مركباته رباعي التكافؤ فهو يميل إلى تكوين أربعة أو اصر تساهمية لصعوبة اكتسابه أو فقدانه أربعة إلكترونات لإشباع غلافه الخارجي لما تحتاجه هذه العملية إلى طاقة كبيرة حيث تكون له حالة تأكسد  $(\xi+)$  كما في  $CO_2^{-2}$ ,  $CS_2^{-2}$ ، أو تكون حالة تأكسد  $(\xi-)$  كما في الكاربيدات  $Al_4^{+3}C_3^{-4}$  (الأيونية).

وكذلك من الايونات الموجبة والسالبة التي يكونها الكربون هي :

1- ايون الكاربونيوم Carbonium ion والصيغة العامة له  $R_3C^+$  وتعود ثباتية هذا المركب الى قوة انتشار

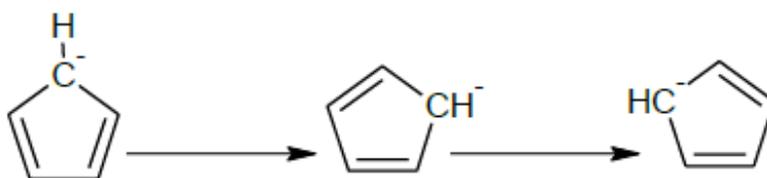
الشحنة الموجبة كما يتضح من تراكيب Triphenyl methyl Carbonium :



2- ايون الكاربانيون Carbanion والصيغة العامة له  $R_3C^-$  وهو لا يوجد بصورة مستديمة الا في بعض

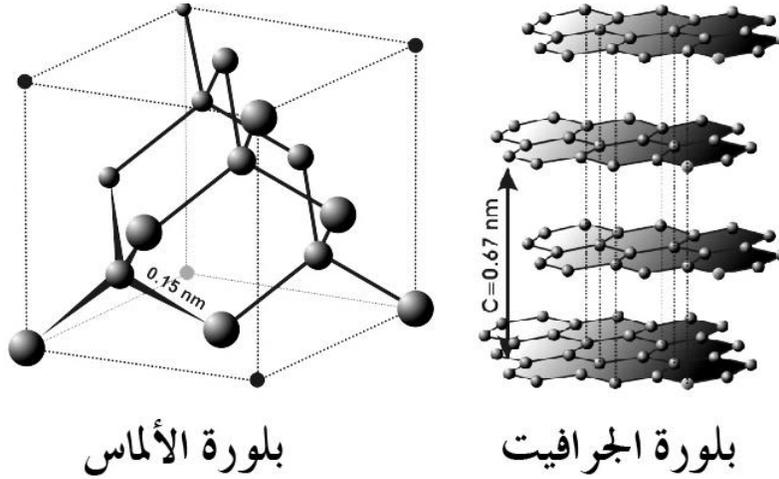
الحالات التي تكون فيها الشحنة السالبة منتشرة بصورة مؤثرة مثال ذلك Triphenyl methyl Carbanion

و Cyclopentadiene حيث تنتشر الشحنة السالبة على جميع ذرات الكربون .

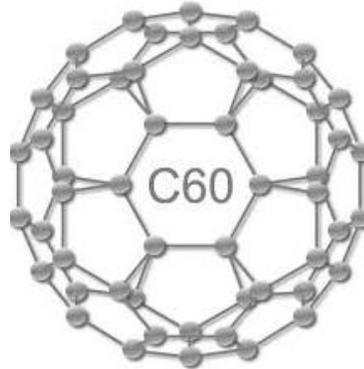


صور الكربون

يوجد الكربون بصورتين متبلورتين هما : الماس Dimond و الكرافيت Graphit وتعتبر هذه الصور من الاشكال التآصلية للكربون .



وقد اكتشف حديثا شكلا جديدا للكربون يتميز بنقاوته العالية ويتكون من جزيئات كاربونية عملاقة ، ويتكون الجزء العملاق من 60 ذرة كاربون ( $C_{60}$ ) وقد سمي باسم مكتشفه الامريكي بكمنستر فوليرين . وله بنية جزيئية متكوّرة تشبه الكرة المستخدمة في لعبة كرة القدم، إذ أنها تتألف من عشرين حلقة سداسية الأضلاع واثننا عشرة حلقة خماسية الأضلاع، وتكون ذرات الكربون على رؤوس تلك المضلعات .



وتمتاز جزيئات  $C_{60}$  بمرونة تفوق اي جزيئات اخرى معروفة وهذا ما جعلها تستخدم وقودا للمركبات الفضائية وللصواريخ . حيث تتمكن هذه الجزيئات من تحمل ضغوطا هائلة وعندما يزداد الضغط بسرعة هائلة فان هذه الجزيئات تتحول الى ماس . ولازالت هذه الجزيئات قيد البحث والدراسة .

- الفرق بين الماس والكرافيت

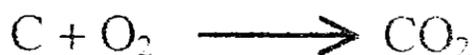
الكرافيت	الماس
١-مكون من طبقات شبكية ثنائية الأبعاد مرتبطة فوق بعضها بقوى ضعيفة وهذه الطبقات الشبكية مكونة من حلقات منتظمة سداسية الأضلاع تقع ذرات الكربون فيها على رؤوس الحلقة (كل طبقة تحتوي على ٦ ذرات كربون) بشكل حلقة سداسية.	١-مكون من شبكة ثلاثية الأبعاد مركبة من أهرام منتظمة رباعية الوجوه.
٢-تكون كل ذرة كربون مرتبطة بثلاث ذرات كربون أخرى بواسطة ثلاث أواصر منفردة من نوع سكما $\delta$ .	٢-ترتبط كل ذرة كربون بأربعة ذرات كربون أخرى بواسطة أواصر تساهمية منفردة من نوع سكما $\delta$ قوية ومتجهة نحو رؤوس هرم رباعي الوجوه مثلث القاعدة.
٣-إن ذرات الكربون استعملت ثلاثة من إلكتروناتها التكافؤية في تهجين من نوع $SP^2$ أما الإلكترون الرابع فيكون أواصر من نوع $(\pi)$ بأي مع نظيره من الذرات الأخرى في حالة رنين.	٣-إن ذرات الكربون في الماس استعملت نوع $SP^3$ .

## تفاعلات الكربون :

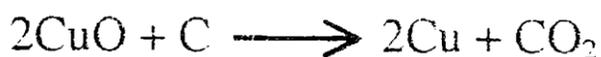
١- احتراق الكربون في كمية محدودة من الهواء.



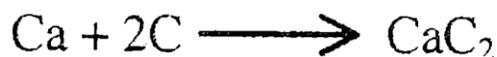
٢- احتراق الكربون في وفر (كمية كافية) من الهواء.



٣- سلوك الكربون كعامل مختزل (أوكسيد النحاس الأسود مع الكربون) حيث يتغير لون أوكسيد النحاس الأسود إلى اللون الأحمر عند تفاعله مع الكربون لأن الكربون عامل مختزل يختزل أوكسيد النحاس الأسود إلى النحاس الأحمر.



٤- الكربون مع الكالسيوم في درجة الحرارة العالية.



٥- الكربون المتوهج مع بخار الكبريت



## مركبات الكربون

### 1- الكاربيدات Carbides

تتكون من اتحاد الكربون مع العناصر الاقل سالبية كهربائية منه ولا يدخل ضمن هذه العناصر N, P, O, S ، وتحضر الكاربيدات بعدة طرق منها :

1- اتحاد العنصر مع الكربون عند درجات الحرارة العالية اعلى من 2000 م° .

2- تفاعل اكاسيد العناصر مع الكربون عند درجات حرارة عالية .

3- تفاعل الفلز الساخن مع هيدروكربون مناسب

وتوجد ثلاثة انواع من الكاربيدات هي :

أ- الكاربيدات الايونية .

ب- الكاربيدات التساهمية .

ج - الكاربيدات الخالية .

### 2- اكاسيد الكربون Carbone Oxides

#### أ- احادي اوكسيد الكربون ( CO ) Carbone Monoxide

ان احادي اوكسيد الكربون هو انهديد لحمض الفورميك .

#### وجوده:

أ- يوجد في المناطق التي يحترق فيها الكربون في حيز محدود من الهواء.

ب- يوجد ضمن النواتج الغازية المتكونة من التقطير الإتلافي لفحم الخشب

والفحم الحجري ودخان السكائر.

كما يتكون غاز أحادي أوكسيد الكربون في المواقف غير تامة التهوية لأن

قسماً من الفحم يحترق مكوناً غاز CO<sub>2</sub> الذي يمر على الفحم الساخن غير

المحترق الذي يقوم باختزال CO<sub>2</sub> إلى CO.

## ب - ثنائي اوكسيد الكربون ( CO<sub>2</sub> ) Carbone Dioxide

يعتبر انهديد لحامض الكربونيك H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> وان اهم مصدر لثنائي اوكسيد الكربون هي الصخور الكربونية وخاصة كاربونات الكالسيوم والمغنسيوم وهو يطرح في زفير الانسان وفي الغازات الخارجة من المكائن البترولية .

### وجوده :

- ١- يوجد في الهواء الجوي بنسبة قليلة ( ٠,٠٣ % - ٠,٠٤ %).
- ٢- يوجد مذاباً في المياه الطبيعية.
- ٣- يوجد في المناطق البركانية.
- ٤- يتكون من احتراق الوقود الكربوني كالفحم ومشتقات النفط، ومن عملية تنفس الكائنات الحية.

### استعمالات غاز ثنائي أوكسيد الكربون:

- ١- يستعمل في إطفاء الحرائق لأنه أثقل من الهواء ولا يشتعل ولا يساعد على الاشتعال.
- ٢- يستعمل في صناعة المشروبات الغازية.
- ٣- يستعمل في تحضير كربونات الصوديوم الهيدروجينية وكربونات الصوديوم.
- ٤- يستعمل في صناعة الثلج الجاف.

### 3- مركبات الكربون مع النتروجين ( C-N )

#### أ - السيانوجين (CN)<sub>2</sub> Cyanogen

غاز عديم اللون ذو رائحة تشبه رائحة اللوز المر وسام جدا ، درجة غليانه واطئة ( -21 C° )  
ورغم انه مركب ماص للحرارة الا انه ثابت في درجة الحرارة الاعتيادية . ويتحلل السيانوجين في المحاليل القاعدية مكونا السيانات و السيانيدات .



#### ب - سيانيد الهيدروجين HCN

هو غاز عديم اللون سام جدا ويتحرر بمجرد معاملة السيانيدات بالحوامض ويكون غير ثابت ويتبخر بشدة في المحاليل المائية . ان المحلول المائي لسيانيد الهيدروجين حامض ضعيف جدا .  
يحضر HCN في الصناعة من الميثان والامونيا كما في التفاعل التالي :



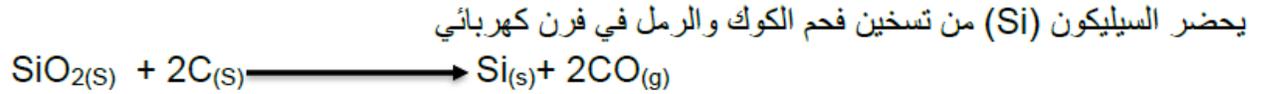
### السليكون ( Si ) Silicon

يعتبر (Si) اكثر العناصر انتشار في الطبيعة بعد الاوكسجين حيث تبلغ نسبته (28%) من القشرة الأرضية ويدخل في تركيب مختلف السليكات على شكل الكوارتز والرمل SiO<sub>2</sub> وتتشابه بنية السيليكون مع بنية الماس الا انه يختلف عنه في درجة التهشم ( التكسر ) وطبيعة الشوائب الموجودة فيه كما انه خامل تجاة جميع الحوامض ويذوب في المحاليل المائية للقواعد كما في تفاعله مع المحلول المائي لهيدروكسيد الصوديوم



السليكون رباعي التكافؤ ومعظم مركباته تساهمية لأن له أربعة إلكترونات في الغلاف الأخير فهو يميل للمشاركة بها وتكوين أوامر تساهمية.

لا يوجد السليكون حرّاً في الطبيعة بل يوجد متحداً بعناصر أخرى بشكل مركبات أهمها ثنائي أكسيد السليكون  $\text{SiO}_2$  (السليكا)، وتكون السليكا على نوعين:



هذا النوع من السليكون غير نقي اما السليكون النقي الذي يستعمل في صناعة الترانزسترات فيصنع من تسخين رباعي كلوريد السليكون مع الزنك في جو خامل او اختزال ثلاثي كلوريد السيلان مع الهيدروجين في درجات حرارة عالية .



المحاضرة الحادية عشر

الزمرة الخامسة

## زمرة النيتروجين (VA)

### دراسة خواص جزيئة النيتروجين

مرة الخامسة

Element	El
Nitrogen (N)	
Phosphour (P)	
Arsinic (As)	
Antimony (Sb)	
Bismuth (Bi)	

تواجده: يتواجد النيتروجين في الهواء الجوي بنسبة 78% من حجمه.

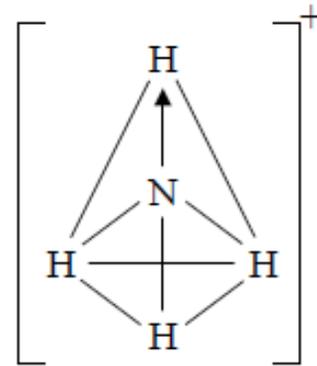
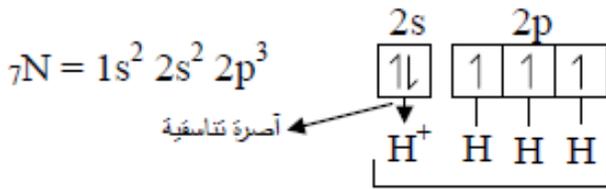
تحضيره: بوساطة التقطير التجزيئي (Fractional Distillation) للهواء المسال (درجة غليان النيتروجين -196.8 °م).

نظائره: للنيتروجين نظيران هما  $^{14}_7\text{N}$  وجود بوفرة في الطبيعة حوالي 99.6% و  $^{15}_7\text{N}$  وجوده بنسبة قليلة جداً حوالي 0.365%.

صفاته: يعتبر النيتروجين غاز خامل نسبياً (بسبب قوة أثرته الثلاثية التي تتألف من أصرة سكما ( $\sigma$ ) وأصرتين من نوع ( $\pi$ ) مع وجود المزدوج الإلكتروني على كل من ذرة النيتروجين سيحصل تنافر مع الكثافة الإلكترونية للأصرة الثلاثية لذا يجعل النيتروجين فعال نسبياً) مع صعوبة في كسر الأصرة الثلاثية لتحويلها إلى ذرتين من النيتروجين.

ناصر الزمرة الخامسة

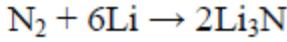
2. هناك فروق بين كيمياء النيتروجين وكيمياء بقية عناصر الزمرة الخامسة بسبب عدم احتواء النيتروجين على أوربيتال d بعكس باقي أفراد الزمرة الخامسة أي أن غلاف النيتروجين لا يتسع لأكثر من (8) إلكترونات ولذلك فإن أقصى عدد تأصر يساوي (4) لتكوين ثلاث أواصر تساهمية متأصرة مع أصرة تناسقية واحدة كما في حالة أيون الأمونيوم ( $\text{NH}_4^+$ ).



نوع التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (رباعي السطوح)

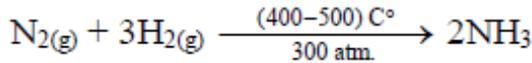
## تفاعلات النمايتروجين :

1. يتفاعل النيتروجين مع الليثيوم ببطء بدرجة حرارة الغرفة مكوناً نيتريد الليثيوم (وهو من النيتريدات الأيونية):

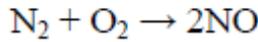


2. تزداد قابلية تفاعل النيتروجين بارتفاع درجة الحرارة بوجود عامل مساعد مثل:

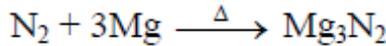
- اتحاد النيتروجين مع الهيدروجين مكوناً الأمونيا (بطريقة هابر):



- اتحاد النيتروجين مع الأوكسجين:



- اتحاد النيتروجين عند تسخينه مع Mg والأتربة القلوية والألمنيوم والفلزات الانتقالية:



## مركبات النيتروجين (Nitrogen Compounds)

### 1. النيتريدات (Nitrides)

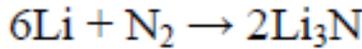
وهي مركبات ناتجة من تفاعل النيتروجين مع عنصر آخر ذو كهروسالبية كهربائية أقل من النيتروجين.

وتصنف هذه المركبات نسبة إلى نوع الأواصر إلى ثلاث مجموعات هي:

#### أ. النيتريدات الأيونية (Ionic Nitrides)

وتتكون من تفاعل النيتروجين مع عناصر زمرة القلويات (IA) مثل  $\text{Li}_3\text{N}$  و  $\text{Na}_3\text{N}$  وعناصر زمرة القلوية الترابية (IIA) مثل  $\text{Mg}_3\text{N}$  الحاوية على مجموعة  $(\text{N}^{3-})$ .

يحضر نيتريد الليثيوم بواسطة الاتحاد المباشر من تفاعل الليثيوم مع النيتروجين كما في المعادلة الآتية:

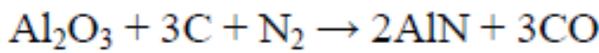


### ب. النيتريدات التساهمية (Covalent Nitrides)

وتتكون من عناصر الزمرة الثالثة (IIIA) مثل نيتريد البورون (BN) ونيتريد الألمنيوم (AlN) وهي مركبات ذات درجات انصهار عالية كما توجد هنالك نيتريدات تساهمية

متطايرة مع عناصر الزمرة الرابعة (IVA) مثل نيتريد السليكون (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

ويحضر نيتريد الألمنيوم من اختزال أكسيد الفلز بوجود النيتروجين كما يلي:



### ج. نيتريدات العناصر الانتقالية (النيتريدات الخالية)

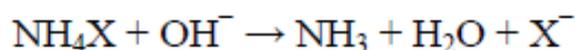
#### (Transition Elements Nitrides)

يحثل النيتروجين في هذا النوع من النيتريدات الفجوات الناشئة بين ذرات الفلز وكثيراً ما تكون غير متزنة كيميائياً (غير نسبية تماماً).

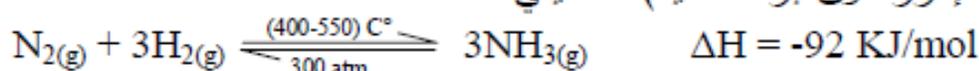
ومن صفاتها فهي مواد صلبة موصلة جيدة للتيار الكهربائي ولها درجات انصهار عالية وتكون خاملة كيميائياً.

## 2. الأمونيا (Ammonia)

يحضر مختبرياً من تفاعل أحد أملاح الأمونيوم مع قاعدة قوية مثل NaOH أو KOH:



يحضر صناعياً بطريقة (هابر-بوش) من التفاعل المباشر بين الهيدروجين (الذي يحصل عليه من البترول) والنيتروجين (الذي يحصل عليه من الهواء) بوجود عامل مساعد (من خلال إمراره فوق برادة حديد) كما يلي:

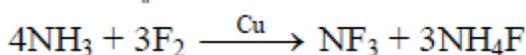


## 3. مركبات النيتروجين مع الهالوجينات

يكون النيتروجين أربع أنواع من الهاليدات وتحضر على شكل مركبات نقية من النيتروجين والهالوجين فقط.

### (أ) ثالث فلوريد النيتروجين (NF<sub>3</sub>)

يحضر من تفاعل الأمونيا مع الفلور بوجود النحاس كعامل مساعد كما يلي:

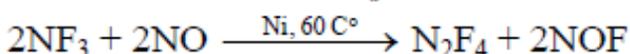


### (ب) ثنائي فلوريد ثنائي النيتروجين (N<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)

يحضر من التحلل الكهربائي للخليط المكون من فلوريد الأمونيوم (NH<sub>4</sub>F) وحامض الهيدروفلوريك (HF).

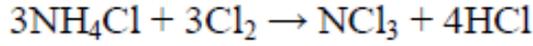
### (ج) رابع فلوريد ثنائي النيتروجين (N<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)

يحضر من إمرار خليط من ثالث فلوريد النيتروجين (NF<sub>3</sub>) مع أكسيد النيتريك (NO) على انبوبة مسخنة من النيكل ولفترة قصيرة كما يلي:



#### د) ثالث كلوريد النيتروجين (NCl<sub>3</sub>)

يحضر من تفاعل غاز الكلور مع محلول مركز من كلوريد الأمونيوم الحامضي كما يلي:



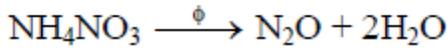
#### 4. أكاسيد النيتروجين (Oxides of Nitrogen)

إن أكاسيد النيتروجين لا تشابه أكاسيد بقية عناصر الزمرة الخامسة حيث يلعب تأصر (Pπ-Pπ) دوراً كبيراً في تركيب هذه الأكاسيد.

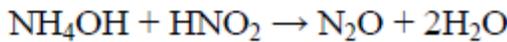
#### أ) أوكسيد النيتروز (N<sub>2</sub>O (Nitrous Oxide)

يحضر بطريقتين:

(1) من التحلل الحراري لنترات الأمونيوم بدرجة 180-250 °م كما يلي:

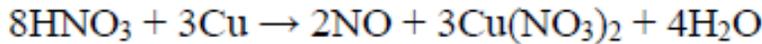


(2) من تفاعل هيدروكسيد الأمونيوم مع حامض النيتروز كما يلي:



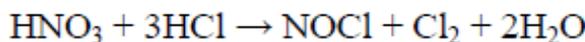
#### ب) أوكسيد النيتريك (NO (Nitric Oxide)

يحضر من اختزال حامض النيتريك لفلز النحاس كما يلي:



#### الماء الملكي (Aqua Regia)

هو خليط من حجم واحد من HNO<sub>3</sub> وثلاثة حجوم من HCl المركزين، وإن هذا الماء الملكي يذيب كل من الذهب والبلاتين. إن المقدرة الفائقة لهذا الخليط على الأكسدة تعزى إلى الكلوروهائيوكلوريد النيتروجيني كما يلي:



## المحاضرة الثانية عشر

مركبات عناصر الزمرة الخامسة (P و As و Sb و Bi)

### 1. الهيدريدات (Hydrides)

تكون عناصر الزمرة الخامسة هيدريدات أحادية الجزيئة وغازية وبصيغة (MH<sub>3</sub>) ومن المعروف تقل عموماً ثبات هذه الهيدريدات أي استقرارها الحراري من الأعلى إلى الأسفل تبعاً لانخفاض طاقة الأصرة لها.

Hydride	M-H	Bond Energy (E) KJ/mol
NH <sub>3</sub> (Ammonia)	N-H	391
PH <sub>3</sub> (Phosphine)	P-H	322
AsH <sub>3</sub> (Arsine)	As-H	274
SbH <sub>3</sub> (Stibine)	Sb-H	255
BiH <sub>3</sub> (Bismuthine)	Bi-H	

تحضر من تفاعل ثلاثي كلوريد العنصر ( $MCl_3$ ) مع هيدريد فلزي مثل رابع هيدريد الألمنيوم الليثيوم أو يسمى النات الليثيوم ( $LiAlH_4$  Lithium alante) وهي من أحدث طرق تحضير الفوسفين حسب المعادلة الآتية:

$$4PCl_3 + 3LiAlH_4 \rightarrow 4PH_3 + 4LiCl + 3AlCl_3$$

### هيدريدات الزرنيخ ( $AsH_3$ (Arsine)

وهو مركب سام ويتحلل بسهولة بالحرارة إلى مكوناته ويترب الزرنيخ على شكل راسب رصاصي اللون بشكل مرآة وتستخدم هذه الخاصية للكشف عن الزرنيخ ويعرف باختبار مارس (Marsh test).

### هيدريدات الأنثيمون ( $SbH_3$ (Stibine)

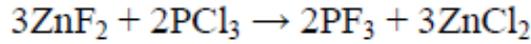
وهو يشبه الأرسين إلا أنه أقل ثباتاً منه حيث أن المرآة الزرنيخية تذوب بمحلول هايپوكلوريت الصوديوم ( $NaOCl$ ) في حين لا تذوب المرآة الأنثيمونية المتكونة في هذا المحلول.

## 2. الهاليدات (Halides)

تكون أفراد الزمرة الخامسة نوعين من الهاليدات وهي:

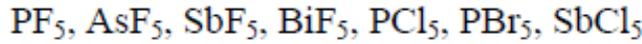
أ) الهاليدات الثلاثية (Trihalides)  $MX_3$   
 $PX_3, AsX_3, SbX_3, BiX_3$

وتحضر ما عدا (ثالث فلوريد الفسفور) من تفاعل الهالوجين مع زيادة من العنصر بينما  $PF_3$  يحضر من تفاعل ثنائي فلوريد الخارصين مع ثالث كلوريد الفسفور كما يلي:



## ب) الهاليدات الخماسية (Pentahalides)

أمثلة حول أنواعها:



$AsF_5$  وهو الهاليد الخماسي الوحيد للزرنيخ.

## 3. الأكاسيد (Oxides)

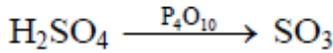
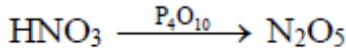
يوجد نوعان من الأكاسيد:

في حالة الأكسدة الثلاثية بصيغة  $M_2O_3$

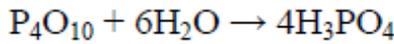
وفي حالة الأكسدة الخماسية بصيغة  $M_2O_5$

### خواص خامس أوكسيد الفسفور (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> Pentaoxide Phosphour)

(1) له قابلية شديدة على امتصاص الماء ويعود ذلك إلى ميل ذرات العنصر (P) في P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> إلى اكتساب الإلكترونات لذلك يستخدم في تجفيف المركبات التي لا تتفاعل معه الذي له القابلية على امتصاص الماء من معظم الحوامض الأوكسجينية اللامائية ويحولها إلى أنهيدريدات مثلاً حامض النيتريك وحامض الكبريتيك كما يلي:



(2) يذوب P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> بالماء مكوناً حامض الفسفوريك كما يلي:



أما أكاسيد الزرنيخ مثل As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> و As<sub>4</sub>O<sub>10</sub>

وأكاسيد الأنثيمون مثل Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub> و Sb<sub>4</sub>O<sub>10</sub>

بينما البزموت فالأوكسيد الوحيد المعروف له هو أوكسيد البزموت الثلاثي (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) وله سلوك قاعدي.

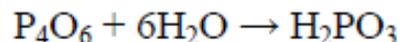
### الحوامض الأوكسجينية للفسفور (Oxo-acids of Phosphour)

(أ) حامض الهايبوفوسفوروز (H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> Hypophosphorous acid)

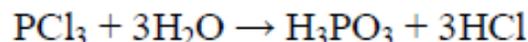
يحضر من تفاعل حامض الكبريتيم المخفف مع هايبوفوسفات الباريوم المحضر من تفاعل الفسفور الأبيض مع هيدروكسيد الباريوم كما يلي:

ب) حامض الفوسفوروز ( $\text{H}_3\text{PO}_3$  Phosphorous acid)

(1) ويحضر من تفاعل  $\text{P}_4\text{O}_6$  مع الماء البارد كما يلي:



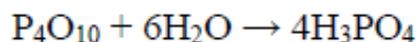
(2) من التحلل المائي لثالث كلوريد الفسفور كما يلي:



ج) حامض الفوسفوريك أو أورثوفوسفوريك ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  Orthophosphoric acid)

(1) يحضر من تفاعل حامض الكبريتيك المركز مع صخور الفوسفات المسحوقة (فوسفات الكالسيوم).

(2) من إذابة  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  مع الماء كما يلي:



المحاضرة الثالثة عشر

الزمرة السادسة

زمرة الأوكسجين (VIA)

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة السادسة.

Elements	Electronic Structure	Oxidation States
Oxygen (O)	$2[\text{He}] 2s^2 2p^4$	-2, -1
Sulfur (S)	$10[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$	-2, +2, +4, +6
Selenium (Se)	$18[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$	-2, +2, +4, +6
Tellurium (Te)	$36[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^4$	+2, +4, +6
Polonium (Po)	$54[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	+2, +4

### الخواص العامة لعناصر الزمرة السادسة

- الترتيب الإلكتروني لأفراد الزمرة السادسة يقل بالكترونين عن الترتيب الإلكتروني للغاز النبيل ( $ns^2 np^4$ ) أي يتشبع بـ 8 إلكترونات وعليه لكي يكتمل الترتيب الإلكتروني بحيث يأخذ الغلاف المغلق (الغاز النبيل) بإحدى الطرائق الآتية:
  - اكتساب الإلكترونين لتكوين الأوكسيد  $O^{-2}$  وكبريتيد  $S^{-2}$  وتلينيد  $Te^{-2}$  وسيلينيد  $Se^{-2}$ ، إلا أن هذه الأيونات لا توجد إلا في مركباتها مع العناصر ذات الإيجابية العالية (القلوية والقلوية الترابية) مثل كبريتيد الصوديوم  $Na_2S$ .
  - تكوين أصرتين تساهميتين منفردتين (أحاديتين) مثل جزيئة  $H_2O$  و  $H_2S$  و  $(CH_3)_2S$  و ... الخ.

ج. تكوين فصائل (أنواع) أيونية ذات أصرة تساهمية واحدة (أحادية) وشحنة سالبة واحدة من اكتساب إلكترون واحد مثل  $OH^-$  و  $RS^-$ .

- إن عناصر الزمرة السادسة باستثناء البولونيوم هي عناصر لا فلزية وتكون مركبات تساهمية حيث تتدرج الخواص الفلزية للزمرة من الأعلى إلى الأسفل:

لا فلز	O
	S
	Se
شبه فلز	Te
	Po

3. إن العدد التناسقي لعناصر الزمرة السادسة ما عدا الأوكسجين يكون غير محدد بأربعة كما أن تكافؤها غير محدد بالثنائي كما في حالة الأوكسجين وذلك بسبب إمكانية استعمال العناصر أوربيبتالات d في الارتباط لذلك فيزداد ميلها في تكوين مركبات معقدة سداسية التناسق ذات سحنة سالبة مثل  $[\text{SeBr}_6]^{-2}$  و  $[\text{TeBr}_6]^{-2}$  و  $[\text{PoI}_6]^{-2}$ .

4. قدرة العناصر من الكبريت إلى البولونيوم على تهجين واستخدام أوربيبتالات d لتكوين أواصر متعددة (مزدوجة) لكون أن الأوكسجين لا يحتوي على أوربيبتال d

## وجود الأوكسجين في الطبيعة

يعتبر الأوكسجين من أكثر العناصر انتشاراً إذ يكون 50% وزناً من القشرة الأرضية حيث يدخل في تركيب الماء والسليكات وهي من المكونات الأساسية للقشرة الأرضية.

وكذلك يكون الأوكسجين مركبات مع جميع العناصر تقريباً وذلك بالاتحاد المباشر بين الأوكسجين مع كل العناصر ما عدا الهالوجينات وبعض العناصر النبيلة مثل الذهب والبلاتين والغازات الخاملة مثل الهليوم والنيوم والأركون و... الخ، ويتم الاتحاد أما في درجات الحرارة الاعتيادية أو العالية.

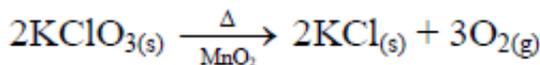
## تحضير الأوكسجين

تجارياً يفصله من الهواء المسال ويتم ذلك بإزالة النيتروجين من الهواء المسال عن طريق غليانه وتبخره، إذ إن درجة غليانه أقل من الأوكسجين.

## مختبرياً وبصورة نقية

بعدة طرائق منها:

- (1) بوساطة التحلل الحراري لأوكسيد الزئبق.
- (2) بوساطة التحلل الكهربائي للماء.
- (3) بوساطة التحلل الحراري لكورات البوتاسيوم بوجود  $MnO_2$  كعامل محفز (مساعد) كما يلي:



## الأوزون O<sub>3</sub>

### تحضيره

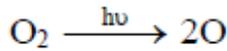
يحضر بطريقتين هما:

(1) يحصل الأوزون عادة بفعل التفريغ الكهربائي على الأوكسجين كما يلي:



(2) يتكون الأوزون بفعل الأشعة فوق البنفسجية على الأوكسجين في طبقات الجو

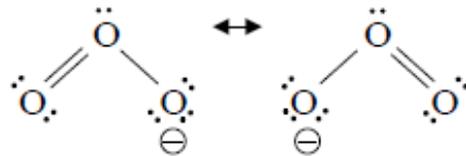
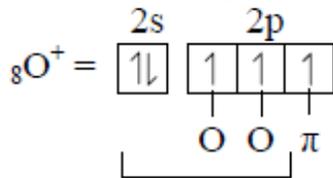
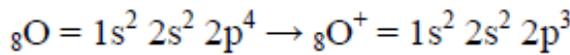
العليا حيث تقوم الأشعة بفصل جزيئات الأوكسجين إلى ذرات



### خواصه

(1) غاز سام لونه أزرق فاتح يغلي بدرجة 113 °م ويمتلك الأوزون صفة الدايامغناطيسية.

(2) للتعرف على الصيغة التركيبية للأوزون



نوع التهجين ( $sp^2$ ) والشكل الهندسي (زاوي)

(3) ويصل أعلى تركيز للأوزون في الجو على ارتفاع 2.5 كيلومتر. ويعتبر تكوين الأوزون بهذه الطريقة من العوامل التي تحمي سطح الأرض من التعرض الزائد للأشعة فوق البنفسجية.

## مركبات الأوكسجين

### 1. بيروكسيد الهيدروجين (Hydrogen Peroxide) $H_2O_2$

أو فوق أوكسيد الهيدروجين أو الماء الأوكسجيني

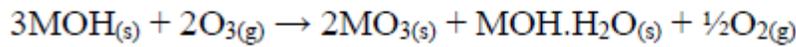
تحضيره

يحضر وعلى نطاق واسع من الأكسدة الذاتية لإحدى مركبات الانثراكوينول مثل 2-أثيل انثراكوينول (2-ethyl anthraquinol) متحولاً إلى 2-أثيل انثراكوينون (2-ethyl anthraquinone)  $(C_{16}H_{12}O_2)$  والكوينون الناتج يختزل بواسطة غاز الهيدروجين فيحصل على  $H_2O_2$  كمحلول مائي بتركيز 20% والمواد الأولية اللازمة لمثل هذا التفاعل هي  $O_2$  و  $H_2$  و  $H_2O$  وتعرف بعملية ريدل.

### 2 - الاوزونيدات ( $O_3^-$ ) Ozonides

وهي مركبات صلبة تنتج من تفاعل الأوزون مع هيدروكسيد البوتاسيوم أو الروبيديوم

أو السيزيوم الصلبة بحيث تعطي مواد تسمى الأوزنيدات كما في المعادلة الآتية:

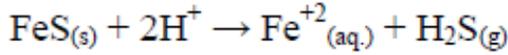


مركبات الكبريت والسليزيوم والتولييريوم والبولونيوم

### 1. الهيدريدات ( $H^-$ (Hydrides)

تحضيرها

تحضر من فعل الحوامض على أملاح الفلزات مثلاً  $H_2S$  يحضر بواسطة تأثير حامض الهيدروكلوريك أو حامض الكبريتيك على كبريتيد الحديد (II) بجهاز كيب (Kipp's Apparatus) كما يلي:

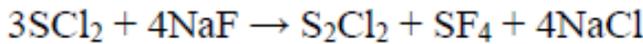


### 2. الهاليدات (Halides)

من هذه المركبات هي:  $S_2Cl_2$  و  $SCl_2$  و  $SCl_4$  و  $Se_2Cl_2$  و  $SeCl_2$  و  $TeCl_4$  و  $TeBr_4$  و  $SeBr_4$  و  $Se_2Br_2$  و  $SeBr_2$ .

تحضير  $SF_4$

من معاملة ثنائي كلوريد الكبريت مع فلوريد الصوديوم في مذيب الأسيتونتريل ( $CH_3CN$ ) عند درجة (70-80) °م كما في المعادلة الآتية:



### 3. الأكاسيد (Oxides)

وتشمل  $SO_2$  و  $SO$  و  $S_2O$  و  $TeO_2$  و  $Se_2O_3$  و  $SeO_2$  و  $SO_3$  و  $TeO_3$  و  $Te_2O_3$  بينما البولونيوم فيكون صيغة معدنة  $[PoO(OH)_2]PoO_2$ .

المحاضرة الرابعة عشر

## الزمرة السابعة زمرة الهالوجينات (VIIA)

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة السابعة

Element	Electronic Configuration	Oxidation States
Fluorine (F)	$2[\text{He}] 2s^2 2p^5$	-1
Chlorine (Cl)	$10[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$	-1, +1, +3, +4, +5, +6, +7
Bromine (Br)	$18[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^5$	-1, +1, +3, +4, +5, +6
Iodine (I)	$36[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^5$	-1, +1, +3, +5, +7
Astatine (At)	$54[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$	

سميت الزمرة السابعة بزمرة الهالوجينات وتعود هذه التسمية إلى أصل إغريقي ومعناها مكونات الأملاح.

وينتج عنصر الأستاتين (At) بكميات قليلة جداً من عمليات الانحلال الإشعاعي لمتسلسلات اليورانيوم والثوريوم وهو عنصر قصير العمر ولا يعرف الكثير عن خواصه ولهذا يستثنى من دراسة هذه الزمرة.

### خواص عناصر الزمرة السابعة

1. الهالوجينات جميعها شديدة الفعالية بحيث لا يمكن وجودها في الطبيعة بصورة حرة وبهيئة عنصرية ولها درجات انصهار وغلان عالية بحيث تزداد كلما نزلنا إلى أسفل عناصر الزمرة السابعة وهذا عامل واضح من حالتها الفيزيائية الاعتيادية لذلك نجد أن F و Cl غازات و Br سائل بينما I و At تمثل عناصر صلبة ولتوضيح درجات غلان وانصهار الهالوجينات كما في الجدول المبين أدناه:

	F	Cl	Br	I
درجة الانصهار (C°)	-223	-102	-7.3	114
درجة الغليان (C°)	-188	-34.6	59	184

2. لها ترتيب إلكتروني خارجي متشابه بغض النظر عن رقم الدورة ( $ns^2 np^3$ ) أي أن كل عنصر منهم يحتاج إلى إلكترون واحد ليصل إلى الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل وهذا مما يفسر ميل عناصر الزمرة السابعة إلى ما يلي:

أ. اكتساب إلكترون وتكوين الأيونات السالبة (هاليدات أيونية)  $X^-$  كما في حالة NaCl و KCl و ... الخ.

ب. مشاركتها بالإلكترونات لتكوين أواصر تساهمية منفردة (هاليدات تساهمية) كما في حالة HCl و HF و ... الخ.

3. بإمكان كل عناصر الزمرة السابعة ما عدا الفلور أن تظهر بأعداد تأكسدية في مركباتها مع الأوكسجين (لأن الأوكسجين أكثر منها سالبية) ما عدا الفلور الذي يمتلك سالبية أعلى من سالبية الأوكسجين، وإن وجود حالة تأكسد موجبة يبدو غير ممكن.

4. أغلب خواص عناصر الزمرة السابعة تتدرج بانتظام من الفلور إلى اليود بحيث يتناقص جهد التأين الأول من  $F \leftarrow I$  بزيادة نصف قطر الذرة.

وجود عناصر الزمرة السابعة في الطبيعة

### الفلور

يتواجد بشكل رئيسي في خام الفلسبار (الفلورايت)  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  Flourite patite.

### الكلور

يمكن الحصول عليه من كلوريد الصوديوم (NaCl) بشكل مادة صلبة مترسبة في العديد من مناطق العالم وكذلك بشكل KCl.

### البروم

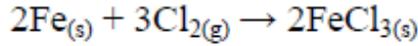
يستخلص من ماء البحر بطريقة الكلورة (Chlorination) حيث يتم أكسدة البروميد إلى البروم أو من السائل المتبقي بعد استخلاص خام الكارنلايت بصيغة  $\text{KMgBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

### اليود

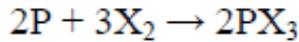
يستخلص من مياه البحر على شكل يوديدات الكالسيوم والصوديوم وكذلك من بعض الأعشاب البحرية التي تتركز اليود (بعد استخلاصه من ماء البحر) بشكل مركبات عضوية.

## تفاعلات عناصر الزمرة السابعة

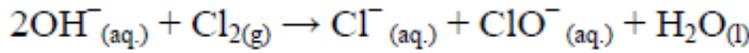
1. تتحد جميع الهالوجينات مع أغلب الفلزات بسبب الفعالية الكبيرة للهالوجينات بحيث أن الفلور هو العنصر الأكثر فعالية من مجموعته بينما فعالية باقي العناصر الأخرى تتناقص تدريجياً عند النزول إلى أسفل الزمرة السابعة وبسبب قواها التأكسدية العالية فإن كل من F و Cl يميلان لإعطاء العناصر الأخرى حالات تأكسد أعلى مثال:



2. تتفاعل الهالوجينات مع عدد كبير من اللافلزات مثال:



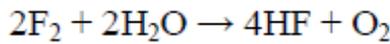
3. مع القلويات مثال:



## طرائق تحضير عناصر الزمرة السابعة

### 1. جزيئة الفلور ( $\text{F}_2$ )

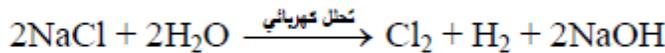
يعتبر الفلور من أكثر العناصر فعالية وأقوى العوامل المؤكسدة لذا لا يمكن تحضيره من المحاليل المائية لأنه يؤكسد الماء أي يفكك الماء إلى الأوكسجين كما يلي:



### 2. جزيئة الكلور ( $\text{Cl}_2$ )

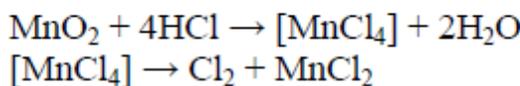
صناعياً

يعتبر التحليل الكهربائي لمحلول NaCl هو من أهم الطرائق المستعملة في الصناعة لتحضير  $\text{Cl}_2$  كما يلي:



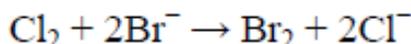
مختبرياً

من أكسدة حامض HCl المركز بواسطة أحد العوامل المؤكسدة القوية مثل  $\text{KMnO}_4$  و  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  و  $\text{PbO}_2$  و  $\text{MnO}_2$  وكمثال على ذلك:



### 3. جزيئة البروم (Br<sub>2</sub>)

من أكسدة البروميد إلى البروم باستخدام الكلور كما يلي:



### 4. جزيئة اليود (I<sub>2</sub>)

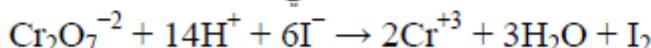
صناعياً

من أكسدة اليوديد بالكلور كما يلي:



مختبرياً

من أكسدة اليوديد بأحد العوامل المؤكسدة مثل  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$  كما يلي:



مركبات الهالوجينات مع الأوكسجين (Halides compounds with oxygen)

ملاحظة

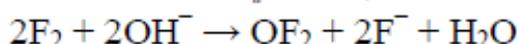
نظراً لوجود الفلور ذي سالبية كهربائية عالية أكبر من الأوكسجين فتسمى مركباتها (بفلوريدات الأوكسجين) وليس بأوكسيد الفلوريد بينما الهالوجينات الأخرى يطلق عليها (بأكاسيد الهالوجينات).

أ. فلوريدات الأوكسجين

(1) فلوريد الأوكسجين (OF<sub>2</sub> (Oxygen flouride)

تحضيره

من إمرار الفلور في محلول 2% من هيدروكسيد الصوديوم كما يلي:



## (2) ثنائي فلوريد ثنائي الأوكسجين (Dioxygen difluoride) $O_2F_2$

تحضيره

من التفريغ الكهربائي (Electric discharge) لخليط من الأوكسجين والفلور تحت ضغط منخفض وبدرجة حرارة -185 °م.

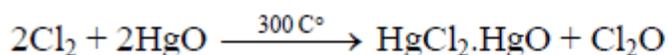
## ب. أكاسيد الكلور (Chloro oxides)

وتتمتاز بأن هذه الأكاسيد شديدة الفعالية وغير ثابتة ولها ميل كبير للانفجار تحت ظروف مختلفة.

## (1) أوكسيد الكلور (Chloro oxide) $Cl_2O$

تحضيره

من تفاعل الكلور مع أوكسيد الزئبق في درجة حرارة الغرفة وهو حديث التحضير كما يلي:



## المحاضرة الخامسة عشر

### الزمرة الثامنة

### زمرة الغازات النبيلة (VIII A)

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة الثامنة

Element	Electron Configuration	Oxidation States
Helium (He)	$1s^2$	0
Neon (Ne)	$2[\text{He}] 2s^2 2p^6$	0
Argon (Ar)	$10[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$	0
Krypton (Kr)	$18[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6$	0
Xenon (Xe)	$36[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^6$	0
Radon (Rn)	$54[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$	0

سميت هذه الزمرة بالغازات الخاملة سابقاً للاعتقاد السائد آنذاك بأنها عديمة الفعالية الكيميائية نظراً لارتفاع جهود تأينها ولأنها أقل العناصر ألفة إلكترونية وكذلك أطلق على الترتيب الإلكتروني للذرات لهذه الغازات بالترتيب الإلكتروني المستقر. كما أنه كان يطلق عليها أيضاً الغازات النادرة على الرغم من إنها تمثل 1% بالحجم تقريباً من حجم 1.29 من كتلة الغلاف الجوي.

### الخواص العامة لعناصر الزمرة الثامنة

1. لها ترتيب إلكتروني خارجي مستقر (مغلق) من نوع  $(ns^2 np^6)$ .
2. تمتلك طاقات تأين عالية خاصة في حالة العناصر الخفيفة لها بسبب قرب الإلكترونات من النواة.
3. يكون لها درجات غليان واطئة جداً لعدم وجود أواصر بين الذرات ما عدا قوى فاندرفال في الحالات الصلبة والسائلة. وتزداد درجة الغليان وحرارة التبخر للغازات النبيلة بزيادة العدد الذري.

## وجود الغازات النبيلة

### الهليوم (He)

يعد He من أخف الغازات المعروفة بعد الهيدروجين وثاني أكثر الغازات وفرة في الكون. فيوجد غاز الهليوم بوفرة كبيرة جداً في النجوم ويعود ذلك إلى الاندماج النووي للهيدروجين، إلا أن وجوده في الغلاف الجوي للأرض قليل حيث يصل إلى 0.0005% حجماً لكون أن الجاذبية الأرضية لهذا الغاز ليست قوية بما فيه الكفاية لإعاقة انفلاته التدريجي باتجاه الفضاء. إضافة إلى ذلك فإن وجود الهليوم في الغلاف الجوي للأرض نتيجة التفكك التلقائي لبعض النظائر المشعة الثقيلة كانهلال نظائر اليورانيوم أو اليورانيوم مع إصدار جسيمات ألفا ( $\alpha$ -Particles) التي تتحول إلى غاز الهليوم أي أن غاز الهليوم يوجد برفقة المعادن التي تحتوي على عناصر باعثة لأشعة ألفا مثل بجيليند (Pitchblend). وإذا كانت الصخور صلبة لا تسمح بنفوذها يبقى الهليوم محصوراً بداخلها (مضغوط) (Occluded helium). كما تعد مكامن الغاز الطبيعي (Natural gas) والحقول الغازية مصدراً لغاز الهليوم حيث تبلغ نسبته 2% وهي المصدر التجاري الرئيسي لهذا الغاز.

### النيون (Ne)

يوجد هذا الغاز بكميات قليلة في الغلاف الجوي للأرض بنسبة 0.0018% حجماً وفي صخور قشرة الأرض ويكون هذا الغاز أخف من الهواء.

### الأركون (Ar)

يوجد Ar طبيعياً في الصخور ويتشكل في الهواء الجوي بنسبة 0.93% حجماً ويعتبر أعلى الغازات النبيلة في نسبة تواجده. ويتم إطلاق الأركون بصفة مستمرة في الغلاف الجوي من انحلال البوتاسيوم في قشرة الأرض وكذلك يوجد Ar في جو المريخ بنسبة 1.6%.

## مركبات الغازات النبيلة (Compounds of Noble Gases)

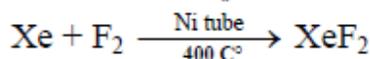
منذ اكتشاف الغازات النبيلة ولأكثر من 65 سنة كان يعتقد بأنها كانت غير تفاعلية ولا تكون مركبات على الإطلاق، ولكن ثبت أن الغازات النبيلة تكون مركبات كيميائية أصيلة باستثناء الهليوم والنيون والأركون لم تعرف لها مركبات حتى الآن بينما نجحت المحاولات في تكوين مركبات للغازات الخاملة مع الأوكسيدات والفلوريدات فقط لعناصر الكريبتون والزينون والرادون.

### 1. مركبات الزينون (II) Xenon (II) compounds

#### أ. ثنائي فلوريد الزينون (Xenon (II) difluoride) XeF<sub>2</sub>

##### تحضيره

من تسخين الزينون والفلور مع زيادة من غاز الزينون في أنبوب من النيكل عند درجة حرارة 400 °م للحصول على مادة صلبة عديمة اللون كما يلي:



#### ب. ثاني كلوريد الزينون (Xenon (II) dichloride) XeCl<sub>2</sub>

##### تحضيره

من خلط الزينون والكلوريد بنسبة 1:2 وتعريض الخليط إلى تفريغ كهروموجي (Microwave discharge) كما يلي:

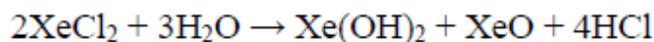


## ج. أوكسيد وهيدروكسيد الزينون (II) Xenon (II) oxide and hydroxide

اكتشف وجود أوكسيد الزينون في الحالة الغازية  $\text{XeO}_2(\text{g})$  قبل عام 1962 بطريقة التحليل الطيفي.

### تحضيره

من التحلل المائي أو من تميته ثنائي كلوريد الزينون كما يلي:

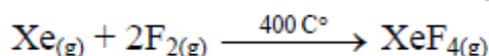


## 2. مركبات الزينون (IV) Xenon (IV) Compounds

### أ. رابع فلوريد الزينون (IV) $\text{XeF}_4$ (Xenon (IV) tetrafluoride)

#### تحضيره

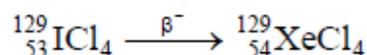
من تسخين خليط من غاز الزينون وغاز الفلور بنسبة 5:1 في إناء مغلق من النيكل تحت ضغط 6 جو ودرجة حرارة  $400^\circ\text{C}$  كما يلي:



### ب. رابع كلوريد الزينون (IV) $\text{XeCl}_4$ (Xenon (IV) tetrachloride)

#### تحضيره

من الفحص الطيفي فقد تكون من التحلل الإشعاعي لرابع كلوريد اليود نتيجة القصف بأشعة  $\beta^-$  السالبة كما يلي:

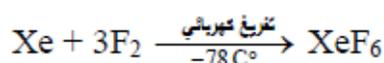


### 3. مركبات الزينون (VI) (Xenon (VI) Compounds)

أ. سادس فلوريد الزينون (VI) (Xenon (VI) hexafluoride)  $\text{XeF}_6$

تحضيره

من التفريغ الكهربائي لخليط من غاز الفلور وغاز الزينون في درجة -78 °م وتكون نسبة  $\text{Xe:F}_2$  تساوي 1:3 كما يلي:

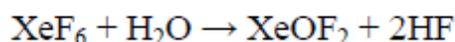


ب. رابع فلوريد أوكسيد الزينون (VI) (Xenon (VI) oxide tetrafluoride)  $\text{XeOF}_4$

$\text{XeOF}_4$

تحضيره

من تفاعل سادس فلوريد الزينون مع الماء كما يلي:



ج. ثلاثي أوكسيد الزينون (VI) (Xenon (VI) trioxide)  $\text{XeO}_3$

تحضيره

من التحلل لسادس فلوريد الزينون في وفرة من الماء كما يلي:

