



محاضرات الكيمياء للاعضوية للعام الدراسي 2020-2021

للمرحلة الثانية / الكورس الاول



المحاضرة الاولى

مقدمة عن العناصر الممثلة

اعداد مدرس المادة :م. حيدر شنشول محمد

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 و ببعض 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 و هناك 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 السداسية .

7- المجموعة السابعة Group VII A :

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

8- المجموعة الثامنة Group VII 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

الجدول الدوري للعناصر الكيميائية

الكيمياء اللاعضوية (s- & p-block elements) / للمرحلة الثانية

مجدد ششونل محمد

1 IA	New Original																	18 VIIIA	
1 H هيدروجين 1.00794	2 He هيليوم 4.002602																		
3 Li ليثيوم 6.941	4 Be بيريليوم 9.012182													5 B بورون 10.811	6 C كربون 12.0107	7 N نتروجين 14.00674	8 O أكسجين 15.9994	9 F فلور 18.9984032	10 Ne نيون 20.1797
11 Na صوديوم 22.989770	12 Mg ماغنسيوم 24.3050													13 Al ألومنيوم 26.981538	14 Si سيليكون 28.0855	15 P فوسفور 30.973761	16 S كبريت 32.066	17 Cl كلور 35.453	18 Ar أرجون 39.948
19 K بوتاسيوم 39.0983	20 Ca كالكسيوم 40.078	21 Sc سكانديوم 44.955910	22 Ti تيتانيوم 47.867	23 V فاناديوم 50.9415	24 Cr كروم 51.9961	25 Mn منجنيز 54.938049	26 Fe حديد 55.8457	27 Co كوبالت 58.933200	28 Ni نكل 58.6934	29 Cu نحاس 63.546	30 Zn زنك 65.409	31 Ga جاليوم 69.723	32 Ge جرمانيوم 72.64	33 As أنتيمون 74.92160	34 Se سيلينيوم 78.96	35 Br بروم 79.904	36 Kr كربون 83.798		
37 Rb راديوم 85.4678	38 Sr سترونشيوم 87.62	39 Y يتربيوم 88.90585	40 Zr زركونيوم 91.224	41 Nb نيوبيوم 92.90638	42 Mo موليبدينوم 95.94	43 Tc تكنيشيوم (98)	44 Ru روثينيوم 101.07	45 Rh رايناديوم 102.90550	46 Pd بلاتين 106.42	47 Ag فضة 107.8682	48 Cd كاديوم 112.411	49 In إنديوم 114.818	50 Sn قصدير 118.710	51 Sb سترونتيوم 121.760	52 Te تيلوريوم 127.60	53 I يود 126.90447	54 Xe زينون 131.293		
55 Cs سيزيوم 132.90545	56 Ba باريوم 137.327	57 to 71	72 Hf هافنيوم 178.49	73 Ta تانتالوم 180.9479	74 W تولنجستن 183.84	75 Re ريناديوم 186.207	76 Os أوسميوم 190.23	77 Ir إيريديوم 192.217	78 Pt بلاتين 195.078	79 Au ذهب 196.96655	80 Hg زئبق 200.59	81 Tl ثاليوم 204.3833	82 Pb رصاص 207.2	83 Bi بزموت 208.98038	84 Po بولونيوم (209)	85 At أستاتين (210)	86 Rn رادون (222)		
87 Fr فرانسيوم (223)	88 Ra راديوم (226)	89 to 103	104 Rf رنتجينيوم (261)	105 Db دوبنيوم (262)	106 Sg سجورنيوم (266)	107 Bh برهنيوم (264)	108 Hs هاشيمورم (269)	109 Mt ميتانيوم (268)	110 Ds داينستيونيوم (271)	111 Rg ريجنستيونيوم (272)	112 Uub أونكوبوم (285)	113 Uut أونكوتريوم (284)	114 Uuq أونكوانوم (289)	115 Uup أونكسبيريوم (288)	116 Uuh أونكسبيوم (292)	117 Uus Ununseptium	118 Uuo Ununoctium		

Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.

Design Copyright © 1997 Michael Dayah (michael@dayah.com), <http://www.dayah.com/periodic/>

Note: The subgroup numbers 1-18 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.

57 La لانثانوم 138.9055	58 Ce سيريوم 140.116	59 Pr بروسميوم 140.90765	60 Nd نوبديوم 144.24	61 Pm برومبيديوم (145)	62 Sm ساماريوم 150.36	63 Eu يوروبيوم 151.964	64 Gd جادولينيوم 157.25	65 Tb تربيوم 158.92534	66 Dy ديسبروميوم 162.500	67 Ho هولميوم 164.93032	68 Er إربيوم 167.259	69 Tm تولميوم 168.93421	70 Yb يتربيوم 173.04	71 Lu لوتشيوم 174.967
89 Ac أكتينيوم (227)	90 Th توريوم 232.0381	91 Pa بروتكتينيوم 231.03588	92 U يورانيوم 238.02891	93 Np نبتونيوم (237)	94 Pu بلوتونيوم (244)	95 Am أميريكيوم (243)	96 Cm كوريوم (247)	97 Bk بركليريوم (247)	98 Cf كالفورنيوم (251)	99 Es إيشينيوم (252)	100 Fm فرميوم (257)	101 Md منشينيوم (258)	102 No نوبليوم (259)	103 Lr لورنسيوم (262)

(ب) الدورات (Periods) :

يقسم الجدول الدوري حسب عدد العناصر التي يضمها كل خط أفقي إلى نوعين من الدورات قصيرة وطويلة و يلاحظ على هذا التقسيم أن بداية كل دورة يمثل غلاف إلكتروني جديد.

(1) الدورات القصيرة :

يظهر في الجدول ثلاث دورات قصيرة على النحو التالي:
الدورة القصيرة الأولى : تضم هذه الدورة عناصر الهيدروجين و الهليوم فقط ويمتأ الغلاف الإلكتروني الأول ($n=1$) .

الدورة القصيرة الثانية : تشمل هذه الدورة ثمانية عناصر هي :
(Li , Be, B, C, N, O, F, Ne.) وهي الدورة التي يمتأ فيها الغلاف الإلكتروني الثاني ($n=2$) .
الدورة القصيرة الثالثة : هنا يمتأ الغلاف الإلكتروني الثالث بالإلكترونات وتضم ثمانية عناصر هي
(Na, Mg, Al, Si , P, S Cl, Ar) .

(2) الدورات الطويلة : توجد أربع دورات طويلة على النحو التالي :*** الدورة الطويلة الأولى :**

تضم هذه الدورة (18) عنصر تبدأ بالبوتاسيوم (K) وتنتهي الكريبتون (Kr) وتشمل عناصر الصف الأول للعناصر الانتقالية (Sc - Zn) .

*** الدورة الطويلة الثانية :**

تضم هذه الدورة أيضاً (18) عنصراً تبدأ من الروبيديوم (Rb) إلى الزينون (Xe) وتشمل الصف الثاني للعناصر الانتقالية (Y - Cd) .

*** الدورة الطويلة الثالثة :**

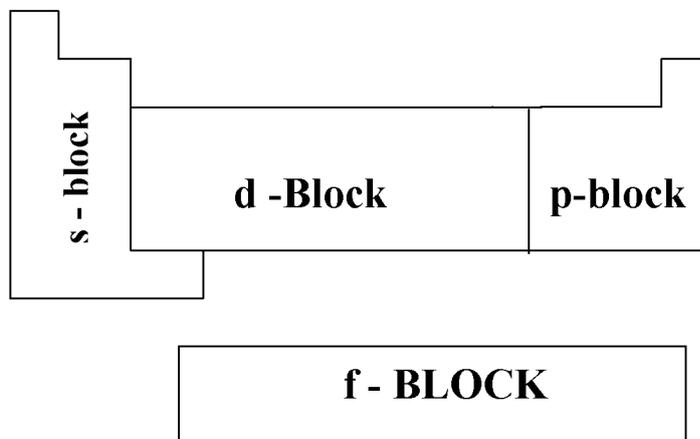
تضم هذه الدورة (32) عنصراً منها مجموعة عناصر الصف الثالث الانتقالية (Hf - Hg) بالإضافة إلى مجموعة عناصر اللانثانيدات (La - Lu) والتي يفرد لها مكاناً خاصاً في أسفل الجدول الدوري .

● الدورة الطويلة الرابعة :

تضم هذه الدورة (17) عنصراً أهمها مجموعة عناصر الأكتينيدات (Ac - Lw) التي تقع أسفل مجموعة عناصر اللانثانيدات مباشرة .

(ج) القطاعات BLOCKS :

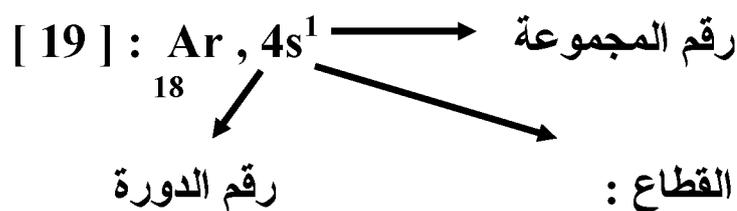
هناك تقسيم ثالث لعناصر الجدول الدوري هو تقسيمها إلى قطاعات حسب توزيعها الالكتروني في ملء الأغلفة الخارجية (Subshells) هي (s, p, d, f) فعناصر المجموعة الرئيسية (A) تقع في القطاعين (s, p) بينما تقع عناصر المجموعة الفرعية (B) في القطاعين (d, f).

**قطاعات الجدول الدوري:**

يمكن تحديد موضع العنصر بكتابة ترتيبه الإلكتروني فمثلاً العنصر الذي عدده الذري (19)

ترتيبه الإلكتروني $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1$

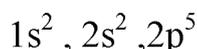
هذا العنصر أحادي التكافؤ حيث يوجد إلكترون واحد في الغلاف الأخير ($4s^1$) لذا يمكن القول أن العنصر يقع في الدورة الرابعة لأن أعلى رقم غلاف إلكتروني للعنصر هو الرابع كما أنه يقع في المجموعة الأولى (A) لوجود إلكترون واحد في ($4s$) أما القطاع فهو (S) حيث يوجد إلكترون تكافؤ العنصر في ($4s$).



أمثلة متنوعة لتحديد الدورة والمجموعة والقطاع لعنصر ما :

● تحديد الدورة و المجموعة والقطاع للعنصر الذي عدده الذري : 9

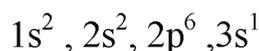
التركيب الإلكتروني :



هذا العنصر يقع في الدورة الثانية لأن أعلى رقم غلاف إلكتروني للعنصر هو الثاني كما يقع في الزمرة السابعة A (VII A) لوجود سبعة إلكترونات في غلاف التكافؤ كما يقع في القطاع P حيث توجد إلكترونات تكافؤ العنصر.

● تحديد الدورة والمجموعة والقطاع للعنصر الذي عدده الذري : 11

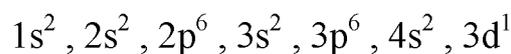
التركيب الإلكتروني :



هذا العنصر يقع في الدورة الثالثة لأن أعلى رقم غلاف إلكتروني للعنصر هو الثالث كما يقع في الزمرة الأولى A : (IA) لوجود إلكترون واحد في 3s أما القطاع فهو S حيث يوجد إلكترون التكافؤ للعنصر في 3s .

● تحديد الدورة والمجموعة والقطاع للعنصر الذي عدده الذري : 21

التركيب الإلكتروني :



هذا العنصر يقع في الدورة الرابعة لأن أعلى رقم غلاف إلكتروني للعنصر هو الرابع وهو ثلاثي التكافؤ حيث يوجد عدد ثلاثة إلكترونات في الغلاف الأخير (4s,3d)

وهو يوجد في المجموعة الثالثة B (IIIB) لوجود بعض إلكترونات التكافؤ في الغلاف d أي ينتمي إلى العناصر الانتقالية

الخواص العامة والدورية للعناصر الرئيسية(أ) الحجم الذري : يلاحظ على الحجم الذري ما يلي:

- 1- يزداد في الزمرة الواحدة من الأعلى إلى الأسفل حيث تبدأ كل دوره بمستوي طاقى جديد (n) ويكون الإلكترون أو الإلكترونات في مدار بعيد اقل ارتباطاً بالنواة مما يزيد الحجم الذري.
- 2- يقل في الدورة الواحدة من اليسار إلى اليمين لزيادة قوى التجاذب بين النواة والإلكترونات ويجب الإشارة إلى أن الحجم الذري غير مرتبط بالعدد الذري فمثلاً العدد الذري لعنصر الصوديوم Na هو (11) وحجمه (23.7A) بينما حجم عنصر الكلور الذي عدده الذري (17) تساوى (18.7A) .

(ب) طاقة التأين Ionization energy

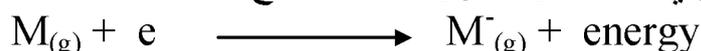
وهي الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون من الذرة المفردة في الحالة الغازية .

ويلاحظ على قيم طاقة التأين ما يلي

- (i) للعناصر القلوية (alkali Metals) ادنى قيمة طاقة تأين لأنها تحتوي على إلكترون واحد فقط في مدارها الأخير بالإضافة إلى كبر حجمها.
- (ii) للغازات النبيلة (inert gases) اعلى قيم لطاقة التأين حيث يوجد امتلاء تام لأغلفتها بالإلكترونات وأصغر حجمها .
- (iii) تزداد قيم طاقة التأين في الدورة الواحدة من اليسار إلى اليمين والسبب صعوبة نزع الإلكترون لزيادة قوى التجاذب بين الإلكترونات والنواة
- (iv) تقل قيم طاقات التأين في المجموعة الواحدة من الأعلى إلى الأسفل لسهولة نزع إلكترون المدار الأخير لبعده عن النواة.

(ج) الألفة الإلكترونية Electron Affinity

وتعرف بأنها التغير في الطاقة نتيجة اكتساب الذرة (في الحالة الغازية) لإلكترون مكونة الأيون السالب وهذه الطاقة تساوي طاقة تأين الأيون السالب الناتج.



- (i) تزداد قيمتها في الدورة الواحدة من اليسار إلى اليمين والسبب لسهولة جذب الإلكترونات نحو النواة وذلك لميل الذرات لملئ مداراتها بالإلكترونات .
- (ii) تقل قيم الألفة الإلكترونية في كل زمرة من الأعلى إلى الأسفل لان إلكترونات المدارات الخارجية اقل ارتباطاً بالنواة.
- (iii) للهالوجينات أعلى قيم للألفة الإلكترونية والسبب أنه ينقصها إلكترون واحد لكي تصل لوضع العناصر الخاملة.

(د) الكهروسالبية Electronegativity

- وهي قدرة ذرة العنصر على جذب الإلكترونات المشتركة نحوها عندما ترتبط مع ذرة عنصر آخر.
- (i) نقل قيم الكهروسالبية في الزمرة الواحدة من الأعلى للأسفل وهناك عدم انتظام لقيم الكهروسالبية للعناصر الانتقالية.
 - (ii) تزداد الكهروسالبية في الدورة الواحدة من اليسار إلى اليمين.
 - (iii) تكون أعلى قيم كهروسالبية لعناصر الأوكسجين والنتروجين والكبريت والهالوجينات.
 - (iv) تكون أدنى قيمه كهروسالبية للعناصر القلوية والعناصر القلوية الأرضية .

الخواص العامة للعناصر المعدنية واللامعدنية:**1- العناصر المعدنية (الفلزية) :**

هي العناصر الواقعة على يسار الخط المتعرج jagged line الذي يفصلها عن العناصر اللامعدنية وتضم مجموعة العناصر المعدنية عناصر الزمرتين الأولى والثانية من النوع (A) وجميع عناصر المجموع (B) التي تنتهي بالغلاف (d) أو (f) بالإضافة لبعض عناصر الزمر الثالثة والرابعة والخامسة من النوع (A).

وتتشارك هذه العناصر بمجموعة من الخواص وهي :

- 1/ أنها صلبة عند درجات الحرارة الغرفة (عدا عنصر الزئبق Hg فهو سائل) ويعزى ذلك إلى قوة الارتباط بين الأيونات الموجبة والإلكترونات المحيطة بها .
- 2/ درجة انصهارها و غليانها عالية
- 3/ جيدة التوصيل الكهربائي والحراري لسهولة حركة الكترولونات التكافؤ ضمن البلورة.
- 4/ ذات بريق ولمعان .
- 5/ كثافتها عالية
- 6/ قابلة للطرق والسحب .
- 7/ أعداد تأكسدها موجبة في المركبات .
- 8/ أكاسيدها ذات تأثير قاعدي.

2- العناصر اللامعدنية (اللافلزية) :

هي العناصر الواقعة على يمين الخط المتعرج jagged line وتضم مجموعة من العناصر الغازية ($F_2/N_2/O_2/H_2$ و الغازات النبيلة) ويوجد عنصر واحد من الصنف السائل وهو عنصر البروم أما بقية عناصر المجموعة (الكربون - الفوسفور - الكبريت - السيلينيوم) فهي صلبة عند درجة حرارة الغرفة **ويجمع هذه العناصر الصفات التالية :-**

- 1/ ضعيفة التوصيل الكهربائي والحراري
- 2/ العناصر الصلبة منها هشّة .
- 3/ لها أعداد تأكسد موجبة وسالبة في مركباتها .
- 4/ ليست ذات بريق معدني أو لمعان
- 5/ غير قابلة للطرق والسحب
- 6/ أكاسيدها ذات تأثير حامضي

(هـ) الخواص العامة لأشباه المعادن (أشباه الفلزات) :

هي العناصر التي تقع على جانبي الخط المتعرج وتشمل عناصر (البورون/ السليكون/ الجرمانيوم/ الزرنيخ/ والانتيمون / التيلوريوم/ البلونيوم/ الألمنيوم) . وتجمع بين خواص مجموعة العناصر المعدنية واللامعدنية وتمتاز بأنها أشباه موصلات مما يجعلها ذات أهمية في صناعة الأجهزة الإلكترونية وتتميز أكاسيدها بأنها ذات تأثير أمفوتيري .

اتحاد العناصر مع الأوكسجين

الأكاسيد Oxides هي المركبات التي يتحد فيه الأوكسجين الثنائي مع العناصر الكيميائية وتصنف

1- الأكاسيد الحامضية

2- الأكاسيد القاعدية

3- الأكاسيد الأمفوتيرية

تزداد قابلية اتحاد عناصر الدورة الواحدة مع الأوكسجين لتكوين الأوكسيدات من حالة التأكسد (+1)

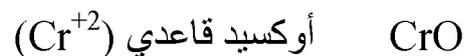
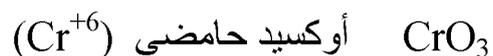
في عنصر ينتمي للزمرة الأولى أنتهاء بحالة التأكسد (+7) لعنصر ينتمي الى الزمرة السابعة

الاوكسيد	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
عدد التأكسد	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7

ويلاحظ في هذه الأوكسيدات انها تبدأ بالقاعدية وتنتهي بالحامضية لكن اوكسيد الألمنيوم يسلك سلوكين أحدهما حامضي بتفاعله مع القواعد والأخر قاعدي بتفاعله مع الحوامض وهو لهذا يصنف ضمن الأكاسيد الأمفوتيرية .

ويفسر هذا التدرج في تغير صفات الاكاسيد من قاعدية او ايونية في بداية الدورة الى حامضية او تساهمية في نهاية الدورة على ضوء فرق كهروسالبية electronegativity بين الأوكسجين والعنصر الذي يرتبط به. حيث كلما أزداد الفرق بين كهروسالبية الذرتين المرتبطتين أزدادت قطبية المركب الناتج فتزداد بذلك صفاته الأيونية. وان تناقص فرق الكهروسالبية من يسار الدورة الى يمينها يشير الى تنامي الصفات التساهمية بنفس الاتجاه.

إذا أستطاع عنصر أن يكون أكثر من أوكسيد واحد فإن الأوكسيد ذو التساهمية الأكبر (الحامضي) هو الذي يكون العنصر فيه بحالة التأكسد الأعلى. مثل سلسلة أوكسيدات الكروم يلاحظ ان:





محاضرات الكيمياء اللاعضوية للعام الدراسي 2020-2021

للمرحلة الثانية / الكورس الاول



المحاضرة الثانية

الهيدروجين وجوده وصفاته وتفاعلاته ونضائه

اعداد مدرس المادة: م. حيدر شنشول محمد

الهيدروجين H₂

موقعه بالجدول الدوري:

للهدروجين موقع فريد بين جميع العناصر المشكلة للجدول الدوري وذلك لأنه:

1- أخف العناصر وذو تركيب بسيط.

2- ذو بنية إلكترونية $1s^1$: H^1_1 وله شكلان أحدهما أيون H^+ والثاني أيون هيدريد H^- تقرب بنيته من بنية عناصر المجموعة الأولى (مجموعة الفلزات القلوية) والتي تحتوي على إلكترون واحد في مدار الطبقة الخارجية $1s$. هذا الإلكترون قابل لان تفقده هذه العناصر بسهولة فتتحول بذلك إلى أيون موجب M^+ والهيدروجين يشبه عناصر الفصيلة (VII-A) لكونه يحتاج إلى إلكترون واحد لكي يصل إلى تركيب الغاز الخامل الذي يليه وهو الهليوم وبشكل بذلك الهيدريد السالب والذي يعطى الهيدريدات باتحاده مع العناصر الكهربائية الموجبة القوية ويكون أحادي التكافؤ ذو درجة أكسده (-1) لذلك نجد أن الهيدروجين يأخذ مكانه فوق العناصر القلوية أو فوق العناصر الهالوجينية في اغلب جداول الترتيب الدوري للعناصر.

خواص الهيدروجين :

جزئية الهيدروجين خطية ومتناظرة ويحتوي على أصرة تساهمية وهناك نموذجان من جزيئات الهيدروجين.



دوران متوازي

هيدروجين أورثو

اللف الذاتي للنواتين في اتجاه واحد
(75% في درجة الحرارة العادية)



دوران متعاكس

هيدروجين بارا

اللف الذاتي للنواتين في اتجاهين متعاكسين
(25% في درجة الحرارة العادية)

نظائر الهيدروجين :

للهدروجين ثلاث نظائر مهمة هي :

النظير H^1_1 : وهو هيدروجين خفيف يتكون من بروتون وإلكترون ويدعى بالهدروجين الاعتيادي

النظير H^2_1 : وهو هيدروجين ثقيل ويتكون من بروتون ونيوترون وإلكترون ويدعى بالديوتيريوم D^2_1

النظير H^3_1 : وهو هيدروجين ثقيل يتكون من بروتون ونيوترونين وإلكترون ويدعى بالتريتيوم T^3_1

الصفات الكيميائية للهيدروجين :
تفاعل الهيدروجين مع العناصر البسيطة :

أ- مع الهالوجينات



ب- مع الأكسجين :

يحترق الهيدروجين مع الأكسجين معطياً الماء



ج- مع النيتروجين :

عند تفاعل الهيدروجين مع النيتروجين يكون التفاعل متوازناً (انعكاسياً).



د- 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 LiH , NaH وهي مركبات أيونية وتتفكك بالحرارة كما أنها تتحلل بالماء مطلقاً الهيدروجين .



تفاعل الهيدروجين مع العناصر المركبة

يختزل الهيدروجين الأكاسيد مشكلاً الماء :



مع المركبات الكربونية :



استخدامات الهيدروجين :

1. في تحضير كلوريد الهيدروجين HCl وفي صناعة النشادر NH_3 .
2. في تحويل الكربون الى هيدروكربونات .
3. تحويل الزيوت الى دهون
4. تحضير الكحول الميثيلي CH_3OH من أول أكسيد الكربون CO
5. يستخدم في صناعة القنبلة الهيدروجينية
6. يستخدم لهب الهيدروجين الذري في صهر ولحام المعادن التي تنصهر عند درجات الحرارة العالية
7. تحضير بعض الفلزات باختزال مركباتها



محاضرات الكيمياء اللاعضوية للعام الدراسي 2020-2021

للمرحلة الثانية / الكورس الاول



المحاضرة الثالثة

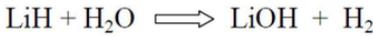
الهيدريدات وانواعها

اعداد مدرس المادة :م. حيدر شنشول محمد

الهيدريدات: يطلق هذا الاسم بصورة عامة على المركبات المتكونة من اتحاد الهيدروجين مع أي عنصر من عناصر الجدول الدوري الا اننا لو اردنا ان نكون دقيقين لوجب ان نطلق هذا الاسم على المركبات المتكونة من اتحاد الهيدروجين مع العناصر الأقل كهروسالبية من الهيدروجين فقط . تقسم الهيدريدات الى ثلاث أصناف اعتماد على نوع الاصرة في كل منها .

1- الهيدريدات الأيونية (شبيهة الاملاح) :- وتتكون نتيجة ارتباط الهيدروجين مع العناصر ذات

الكهروسلبية الضعيفة وتشمل العناصر القلوية والقلوية الترابية وهذه الهيدريدات لها درجة انصهار عالية ومصهورها يوصل التيار الكهربائي وهي عوامل مختزلة قوية تتفاعل مع الماء ويتصاعد الهيدروجين. ومن أمثلتها $\text{SiH}_4, \text{CaH}_2, \text{NaH}$



تشمل الهيدريدات المتكونة من اتحاد الهيدروجين في درجات الحرارة العالية من فلزات الزمترين (al, all) فيما عدا فلزي المغنسيوم والبرليوم تتصف هذه الهيدريدات بوجود ايون (H^{-1}) فيها ونستطيع اثبات وجوده بإجراء التحليل الكهربائي لمنصهر الهيدريد حيث يتولد غاز الهيدروجين عند الانود (القطب الموجب) يفضل استعمال LiH نظرا لان هيدريدات باقي الفلزات القلوية تكون اقل استقرار في درجات الحرارة العالية اللازمة لصرها حيث ان الاستقرار الحراري لهذه الهيدريدات يقل تدريجيا من LiH وحتى CsH كما وان الاستقرار اهيدريدات فلزات الاتربة القلوية يتناقص تدريجيا من CaH_2 الى BaH_2 للهيدريدات الايونية الخواص المميزة للمركبات الايونية فدرجات انصهارها وغلبيتها عالية ومنصهراتها موصله جيدة للكهربائية كما ان الفلزات القلوية بنية بلورية تشابه بنية كلوريد الصوديوم اما هيدريدات الاتربة القلوية فبنيتها البلورية اكثر تعقيدا. تتحلل الهيدريدات الايونية مانيا مولدة الهيدروجين والهيدروكسيد



تسلك سلوك عوامل مختزله قوية في درجات الحرارة العالية فيختزل هيدريد الصوديوم مثلا أوكسيد الحديد Fe_2O_4 الى فلز الحديد ويختزل أيضا ثاني أوكسيد الكربون الى فورمات الصوديوم



تفقد الهيدريدات الايونية خواصها الاختزالية في درجة حرارة الغرفة مما يدل على التفكك الحراري للهيدريدات هو خطوة ضرورية من خطوات عملية الاختزال

2- الهيدريدات التساهمية Covalent Hydrides

وتتكون نتيجة ارتباط الهيدروجين مع العناصر ذات الكهروسالبية العالية مثل عناصر القطاع P وهي مركبات لينة- لها درجات منخفضة من حيث الانصهار والغليان والتطاير وعدم القدرة على التوصيل وتركيبها $XH_{(n)}$ حيث (n) رقم المجموعة في الجدول الدوري حيث ينتمي العنصر X (B_2H_6 , AlH_3).

تكون عناصر الزمر (٤، ٥، ٦، ٧) هيدريدات غير متبلورة يظهر العنصر في كل منها التكافؤ المميز لزمته . وتكون غالبيتها (عدا الماء وبعض الهيدريدات الأخرى) غازية في الظروف الاعتيادية . يقل استقرار الهيدريدات ضمن الزمرة الواحدة بازدياد العدد الذري وتصبح هيدريدات العناصر الأكثر فلزية في الزمرة قليلة الاستقرار جدا الا ان هناك ادله تشير الى وجود هيدريدات مثل PbH_4 و BiH_3 .
تكون ابسط الهيدريدات المتكونة من عناصر الزمرة (٣ب) متبلورة مثل B_2H_6 و Ga_2H_4 و $(AlH_3)_n$ وتعتبر هذه الجزيئات ناقصة الكترونات وتوصف احتوائها على أوامر متعددة المركز . كما وتتكون الهيدريدات المتبلورة من قبل عناصر أخرى أيضا (من بينها العناصر الخفيفة في الزمرة ٤ب) حيث تتكون الهيدروكربونات والسيلانات والجرماتات ومن بينها أيضا النتروجين الذي يكون الهيدرازين H_2NNH_2 والاكسجين الذي يكون بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 .

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 الأخرى المماثلة

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

3- الهيدريدات الفراغية (البينية) أو الفلزية : Interstitial Hydrides

حيث يحتل الهيدروجين الفراغ البيني في التركيب البلوري للعنصر حيث يتواجد الهيدروجين في الحالة الذرية وتركيبها الكيميائي ليس قياسي (متغير) وهي تشبه خواص الفلز الأصلي فتكون نتيجة ارتباط الهيدروجين مع عناصر القطاع-(d) و Be و Mg من عناصر القطاع S . من أمثلتها هيدريد النيكل NiH_2 وهيدريد البلاديوم PdH_2 حيث تحتفي جزيئات الهيدروجين في فراغات التركيب البلوري لكل من النيكل أو البلاديوم .

من المعروف ان الخواص المميزة لفلز البلاديوم هو امتصاصه لغاز الهيدروجين ويتم ذلك بدخول غاز الهيدروجين ضمن فجوات الشبكة البلورية للفلز وفي هذه الحالة لا يمكن اعطاء صيغة نسبية للمركب كما هو الحال في المركبات الاعتيادية فيوصف الهيدريد المتكون في حالة البلاديوم بالصيغة $PdH_{0.7}$ ويقال عندئذ ان للهيدريد صيغة لانسبية وينطبق الشئ ذاته على جميع الهيدريدات الخالية فتعطي الصيغة التالية لهيدريد التيتانيوم $TiH_{1.73}$ ويمكن تحضير هيدريدات هذا النوع بنسب مختلفة من الهيدروجين بواسطة تغير الضغط ودرجة الحرارة .

تشابه الهيدريدات الخلالية في خواصها الفلزات المتكونة منها فهي غير متطايرة ولها صفات فلزية بينما تكون كثافة الهيدريد اقل من كثافة الفلز نظرا لان امتصاص الهيدروجين يولد تمدد في حجم الشبكة البلورية . تكون فلزات اللانثانات الاكثر قاعدية هيدريدات خلالية صغير نسبيا ايضا مثل LaH_{2-7} و CeH_{2-9} و PrH_{2-9} الا ان حرارة تكوين هذه الهيدريدات مقاربة لحرارة تكوين الهيدريدات الايونية ، هذا تمتلك هذه الهيدريدات كثافة اقل من كثافة فلزاتها .

انواع الاواصر التي يكونها الهيدروجين :- تعتمد كيمياء الهيدروجين على ثلاث عمليات الكترونية

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 الحجم 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 .

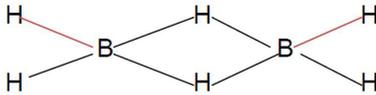
٣- تكوين اصرة تساهمية : تحتوي اغلب مركبات الهيدروجين على اصرة تساهمية ومن اهم المركبات هي مركبات الهيدروجين مع الكربون تليها مركباته مع العناصر اللافلزية او العناصر التي لها خواص فلزية ضعيفة . يؤثر الترتيب الالكتروني وعدد التناسق في الجزيئة ككل على الخواص الكيميائية ويتضح ذلك من سلوك الهيدريدات التساهمية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

عند امتلاء اوربتالات BH_3 يكون ذلك سبب وراء وجوده بصيغة دايمر (dimer) وهو نفس السبب الذي يجعله يسلك سلوك حامض لويس ، في حين ان الميثان CH_4 الممتلى الاوربتالات بالالكترونات التساهمية يكون متعادلا وغير فعال كيميائيا اما الامونيا التي تحتوي على زوج منفرد من الالكترونات فتعمل كقاعدة ، بينما

يسلك الماء مرة سلوك قاعدة ضعيفة ومرة أخرى سلوك حامض ضعيف ، بينما يسلك فلوريد الهيدروجين حامض قوي .

٤- خواص أصريه 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 الازواج 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 .



محاضرات الكيمياء للاعضوية للعام الدراسي 2020-2021

للمرحلة الثانية / الكورس الاول



المحاضرة الرابعة

العناصر القلوية - الصفات العامة - تحضيرها ووجودها

اعداد مدرس المادة :م. حيدر شنشول محمد

Alkali Metals and their Compounds**الفلزات القلوية ومركباتها :-**

فلزات المجموعة الأولى (AI) عدا الهيدروجين تسمى بالفلزات القلوية وذلك بسبب ان هذه الفلزات عندما تتفاعل مع الماء تنتج محلول مائي قاعدي، تحتل الفلزات القلوية مكانا في بداية كل دورة من دورات الجدول الدوري باستثناء الدورة الأولى التي تبدأ بالهيدروجين ، تعتبر هذه المجموعة الأكثر تجانسا من بين كل مجموعات الجدول الدوري حيث تظهر تشابها ملحوظا في تدرج خصائصها مع زيادة العدد الذري حيث يعطي التوزيع الإلكتروني لذرات الفلزات القلوية بعض المعلومات عن خواصها الكيميائية وكذلك خواص المركبات التي تكونها ، حيث تمتلك هذه العناصر الترتيب الإلكتروني للغاز النبيل مضاف له الكترون واحد في اوربتال من نوع s ، تكون طاقات التأيّن الأولى لعناصر هذه المجموعة واطنة وهي اوطأ مما هي عليه في جميع الذرات الأخرى، وتكون طاقة التأيّن الثانية اعلى كثيرا من الأولى وهكذا ، يعد فقدان الإلكترون الأول عملية سهلة جدا ولما كان الايون الناتج يمتلك بنية الغاز النبيل الأكثر استقرارا لذا فإن هذه العملية تكون هي السائدة على كيميائية تفاعلات هذه العناصر وباستثناء بعض المركبات التي تظهر فيها الفلزات القلوية مرتبطة باصرة تساهمية فان معظم مركبات عناصر هذه المجموعة مركبات ايونية . وبسبب امتلاك ذرات وايونات الفلزات القلوية ابسط التوزيعات الإلكترونية فليس غريبا ان تظهر تأثيرات الحجم والكتلة على خواصها الكيميائية والفيزيائية بصورة واضحة . وبسبب هذا التشابه في التوزيع الإلكتروني للغلاف الخارجي وكذلك في التكافؤ لذا تشترك هذه العناصر في الكثير من الخواص الكيميائية. منها سلوكها كعوامل مختزلة قوية جدا وتأكسدها عند تعرضها للهواء بشدة ، كما انها لا توجد بصورة منفردة في الطبيعة بسبب نشاطها الكيميائي وقدرتها على تكوين المركبات.

استمدت كلمة (alkali) قاعدي من الكلمة العربية Alquili وتعني (رماد النباتات) . الفلزات القلوية هي الأكثر تفاعلاً بين جميع الفلزات تتفاعل بسهولة مع الماء والهواء. لا توجد الفلزات القلوية حرة في طبيعتها لكنها توجد بصيغة املاح ، كونها تتفاعل بسرعة . وبسبب فعاليتها العالية يجب تخزينها في النفط هذا يمنع تفاعل الفلزات القلوية مع الأكسجين وبخار الماء في الهواء .

عناصر القطاع (S) S-BLOCK**أولاً : المجموعة الأولى IA (مجموعة الفلزات القلوية)**

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

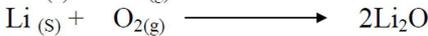
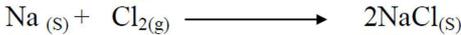
التركيب الإلكتروني :

تتمتع هذه العناصر بأنها أحادية التكافؤ وهي تفقد إلكترونها الخارجي بسهولة نظراً 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 إلى الفرانسيوم Fr أي باتجاه ازدياد الحجم الذري نفسه حيث يسهل فقدان إلكترون التكافؤ (أي يقل جهد التأين)

Element	At. No.	Electronic configuration	Configuration of the valency shell
Li	3	1s ² , 2s ¹	2s ¹
Na	11	1s ² , 2s ² , 2p ⁶ , 3s ¹	3s ¹
K	19	1s ² , 2s ² , 2p ⁶ , 3s ² , 3p ⁶ , 4s ¹	4s ¹
Rb	37	1s ² , 2s ² , 2p ⁶ , 3s ² , 3p ⁶ , 3d ¹⁰ , 4s ² , 4p ⁶ , 5s ¹	5s ¹
Cs	55	1s ² , 2s ² , 2p ⁶ , 3s ² , 3p ⁶ , 3d ¹⁰ , 4s ² , 4p ⁶ , 4d ¹⁰ , 5s ² , 5p ⁶ , 6s ¹	6s ¹
Fr	87	1s ² , 2s ² , 2p ⁶ , 3s ² , 3p ⁶ , 3d ¹⁰ , 4s ² , 4p ⁶ , 4d ¹⁰ , 4f ¹⁴ , 5s ² , 5p ⁶ , 5d ¹⁰ , 6s ² , 6p ⁶ , 7s ¹	7s ¹

الخواص العامة:

- 1) إن كثافة هذه العناصر صغيرة بما فيه انخفاض درجة الغليان ويجعلها متطايرة .
- 2) هي فعالة كيميائياً وكهربائيتها الموجبة أكبر من الكهربائية الموجبة لأي عنصر من عناصر الجدول الدوري ولا تقوم بتفاعلات تبادل مع العناصر الأخرى لا سيما العناصر الانتقالية .
- 3) تتشكل روابط أيونية مع أيونات أشباه الفلزات للفصليتين السادسة والسابعة معطيه مركبات بيضاء قابلة للذوبان في المحاليل القطبية ولكنها لا تعطي روابط تساهمية إلا في المركبات العضوية .
- 4) لا تتشكل هذه العناصر معقدات لأن أنصاف أقطارها كبيرة حيث إن تشكيل المعقد يحتاج إلى كثافة إلكترونية معينة حول ذرة الفلز ونظراً لان حجم أيونات الفلزات القلوية كبير وشحنتها صغيرة فإنها لا تتشكل معقدات .
- 5) تتفاعل المعادن القلوية مع معظم اللامعادن وذلك لسهولة تأكسدها حيث تتفاعل مع جميع الهالوجينات F₂ , Cl₂ , Br₂ , I₂ مكونة الأملاح المعروفة كما أن لها قابلية للتفاعل مع الأكسجين

**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 أملاح من ترسبات الكلوريد والكبريتات ويمكن ان يوجد الصوديوم على هيئة بورات الصوديوم (البوراكس) (Na₂B₄O₇·10H₂O) وأيضاً على شكل كاربونات الصوديوم (Na₂CO₃) يعتبر كل من الصوديوم والبوتاسيوم، من أكثر العناصر القلوية انتشاراً في القشرة الأرضية فهما العنصران السابع والثامن الأكثر وفرة بالقشرة الأرضية فمركباتهما شائعة جداً وقد عرفت واستخدمت منذ وقت طويل أما الليثيوم، والروبيديوم، والسيزيوم تكون ضعيفة الانتشار، وتبلغ نسبتها الوزنية المنوية، حوالي 2.6 للصوديوم، و2.4 للبوتاسيوم، و4×10⁻⁵ لليثيوم، و10⁻⁶ للروبيديوم وللسيزيوم 10⁻⁷

الخواص الكيميائية :- Chemical properties

الفلزات القلوية تكون اكثر الفلزات فاعلية ويعو السبب في ذلك الى

١- تمتلك طاقة تاين واطنة حيث تفقد الكترون تكافؤ بسرعة لتكون الايون الموجب الاحادي M^+

٢- تمتلك حرارة تبخر واطنة وسهولة تحولها الى طور البخار

٣- تمتلك طاقة تميو عالية

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 $100^{\circ}C$ وعند درجة حرارة $200^{\circ}C$ يتكون اوكسيد الليثيوم Li_2O ، كما يعطي الصوديوم مزيجا من الاكاسيد والبيروكسيد Na_2O_2 ويعطي البوتاسيوم KO_2 عند درجة $200^{\circ}C$ و K_2O_2 عند درجات الحرارة الاعلى وتحت ظروف خاصة يعطي السيزيوم اي من الاكاسيد الثانوية في السلسلة Os_3 و Os_7O_2 و Os_4O و Os_7O . يعطي تسخين الفلزات القلوية مع الهيدروجين والهالوجينات --- الهيدريدات والهاليدات على التوالي



بصورة عامة تزداد الفعالية للفلز القلوي مع زيادة العدد الذري فمثلا يتفاعل الليثيوم بشكل طبيعي مع سائل البروم لكن البوتاسيوم يتفجر كما يتفاعل الليثيوم بسهولة مع غاز النتروجين ويكون النتريد



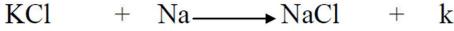
في حين لا يحدث هذا التفاعل مع الفلزات القلوية الاخرى

تتفاعل جميع الفلزات القلوية مع الهواء حيث يتكون الهيدروجين في هذه العملية وندرج أدناه بعض التفاعلات العامة لفلزات الترابية القلوية



طرق تحضير الفلزات القلوية

يحضر كل من الليثيوم والصوديوم بطريقة التحلل الكهربائي لمنصهرات املاحها او لمنصهر مزيج ملحي ذي درجة حرارة واطنة. أما البوتاسيوم والربيديوم تحضر بطريقة أختزال كلوريداتها وذلك لان منصهرات هذه العناصر ذات درجة واطنة لا يمكن تحضيرها بطريقة التحلل الكهربائي كما في التفاعلات الآتية:-



ويحضر السيزيوم بأختزال الومينات السيزيوم CsAlO_2



محاضرات الكيمياء للاعضوية للعام الدراسي 2020-2021

للمرحلة الثانية / الكورس الاول



المحاضرة الخامسة

العناصر القلوية - الهاليدات - الاوكسيدات - الهاليدات - الكبريتات

اعداد مدرس المادة :م. حيدر شنشول محمد

طرق تحضير الفلزات القلوية

يحضر كل من الليثيوم والصوديوم بطريقة التحلل الكهربائي لمنصهرات املاحها او لمنصهر مزيج ملحي ذي درجة حرارة واطنة. أما البوتاسيوم والربيديوم تحضر بطريقة أختزال كلوريداتها وذلك لان منصهرات هذه العناصر ذات درجة واطنة لا يمكن تحضيرها بطريقة التحلل الكهربائي كما في التفاعلات الاتية:-



ويحضر السيزيوم بأختزال الومينات السيزيوم CsAlO_2

الهاليدات

ان 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 تنوب في الماء وذلك يعود الى كبر طاقة الشبكية البلورية Lattice energy الناتجة من اتحاد الايون الصغير الموجب لليثيوم وايونات الفلور الصغيرة .

أكاسيد الفلزات القلوية

ان 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 Na_2O_2 بينما يكون في حالة تسخين البوتاسيوم والربيديوم والسيزيوم فوق الاكاسيد Superoxides ذات القانون العام MO_2

ان البيروكسيدات K_2O_2 , Rb_2O_2 , Cs_2O_2 يمكن الحصول عليها من تجزؤ فوق الاكاسيد للفلزات المذكورة . وعلى سبيل المثال أمكن الحصول على Cs_2O_2 من تسخين CsO_2 الى حوالي 330C . أن فوق الاكاسيد تحرر الاوكسجين عند تفاعلها مع الماء



الصوديوم (المجموعة : IA)

* **وجوده في الطبيعة :** ينتشر انتشاراً واسعاً في القشرة الأرضية ويشكل (2.4%) من القشرة الأرضية وغالبا ما يوجد على كلوريد الصوديوم ذائبا في مياه البحر او نترات الصوديوم

• تحضير الصوديوم :

(أ) يحضر من هيدروكسيد الصوديوم NaOH المصهور والموجود بالخلية ذات الأقطاب الكهربية عند درجة حرارة 350 C°
 (ب) يحضر من مصهور كلوريد الصوديوم NaCl حيث ينصهر عند درجة 900 C° .

• الصفات الكيميائية للصوديوم :

(1) **تأثير الهواء :** يتكون أوكسيد الصوديوم Na_2O ويتفاعل مع بخار الماء لينتج NaOH



(2) **تأثير الماء :** يتفاعل الصوديوم مع الماء تفاعلاً شديداً ومحررا غاز الهيدروجين H_2

**(3) تفاعل الامونيا مع الصوديوم :**

إذا سحق الصوديوم مع غاز الامونيا يشكل أمين الصوديوم

**(4) تأثير الحوامض**

يتفاعل بشدة مع الحوامض المخففة مكونا ملح الحامض ومحررا غاز الهيدروجين

**استعمالات الصوديوم :**

- 1- يستعمل الصوديوم كعامل مختزل قوي في بعض النفاعلات العضوية لشدة وسرعة تأكسده
- 2- يستعمل في إنتاج سيانيد الصوديوم المستخدم في تنقية الذهب وله استعمالات صناعية أخرى
- 3- يستخدم الصوديوم في عمليات التعدين للتخلص من اوكسجين الهواء المتحد مع الفلزات .

مركبات الصوديوم :**أولاً : هيدروكسيد الصوديوم NaOH :**

هيدروكسيد الصوديوم مادة صلبة تنتمي عند تعرضها للهواء الرطب. ويتفاعل الطبقة المثمينة منه مع غاز ثنائي اوكسيد الكربون في الجو؛ تتكون طبقة من كاربونات الصوديوم Na_2CO_3 لا تذوب في محلول NaOH المركز في المنطقة المثمينة. لذلك تشكل قشرة جافة على سطح حبيبات هيدروكسيد الصوديوم



وهيدروكسيد الصوديوم قاعدة كثيرة الذوبان في الماء تستعمل في مجالات صناعية عديدة منها صناعة الصابون والمنظفات وفي صناعات الانسجة والورق وكماذ اولية في تحضير العديد من المركبات المستعملة في الصناعة

1- يتفاعل مع جميع الاحماض الضعيفة والقوية**2- يتفاعل مع غاز CO_2 :****3- مع الاكاسيد:**

4- يتفاعل مع الاملاح لبعض الفلزات عدا الفلزات القلوية معطياً هيدروكسيدات هذه الفلزات
 $FeCl_3 + NaOH \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3NaCl$

ثانياً: كبريتات الصوديوم :

توجد في مياه البحار والمياه المعدنية وتحضر صناعياً كالتالي :



وتكون هذه الكبريتات بلورات مائية تأخذ الصيغة $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ وتستخدم في تخزين الطاقة الشمسية كما يستخدم هذا الملح كملين لمعالجة الامساك

ثالثاً : نترات الصوديوم : $NaNO_3$:

يمكن الحصول على نترات الصوديوم بإحلال فلز الصوديوم محل الهيدروجين



ثانياً : الزمرة الثانية – IIA (الفلزات القلوية الترابية)

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

التركيب الإلكتروني :

جميع عناصر الزمرة الثانية تحتوي على إلكترونين في المدار الفرعي (S) وهي عناصر ثنائية التكافؤ عالية النشاط الفلزي ، أقل قاعدية من عناصر المجموعة IA .
يختلف عنصر البريليوم عن باقي العناصر في المجموعة وتوجد علاقة قطرية من حيث تشابه مع الألمنيوم في الزمرة الثالثة .

الخواص العامة :

تم تسمية هذه العناصر بالفلزات الترابية القلوية بناء 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 اصغر حجماً من مثيلاتها في المجموعة الأولى وذلك بسبب الجذب الذي تقوم به شحنة النواة على الكترولونات الغلاف الخارجي (الكتروني التكافؤ) كذلك فان ايونات فلزات هذه المجموعة اصغر حجماً من ايونات فلزات المجموعة الأولى رغم ان حجمها كبير ويرجع ذلك الى ان فقدان الكترولونات الغلاف الخارجي يؤدي الى زيادة شحنة النواة بشكل كبير وعلية فان عناصر هذه المجموعة تكون اكثر صلابة وكثافة وتمتلك درجات انصهار اعلى من درجات انصهار المجموعة الأولى , تتميز عناصر هذه المجموعة بان لها نقاط غليان وانصهار عالية حيث تتراوح نقاط انصهارها بين 180-290 م⁰ بينما نقاط الغليان 670-1340 م⁰ ويرجع ذلك الى قوة الترابط الداخلي في الشبكة البلورية وذلك لان مستوى الطاقة الأخير يحتوي على الكترولونين وكلما زاد عدد الكترولونات في الغلاف الخارجي (الكترولونات التكافؤ) كلما زادت قوة الاصرة الفلزية وكلما زادت قدرة الفلز على التوصيل الكهربائي والحارري ودرجة الانصهار والغليان تمتلك هذه العناصر الكترولونان في غلافها الخارجي ولذا فأنها تصل الى الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل عن طريق فقدان الكترولونين غلاف التكافؤ, لذا فان مركباته ثنائية التكافؤ وايونية. طاقة التأين الأولى لهذه العناصر اكبر من طاقة التأين الأولى لعناصر المجموعة الأولى وبمجرد إزالة الكترولون الأول فان نسبة شحنة النواة الى الشحنة الإلكترونية في المدارات تزداد مما يجعل الكترولون الثاني اكثر التصاقاً وبذلك يحتاج الى طاقة اكبر (تقريبا ضعف الطاقة المطلوبة للكترولون الأول) , تزداد الصفات الأيونية لهذه العناصر ماعدا البريليوم يمتلك صفات تساهمية وذلك بسبب صغر حجمة وجهد تأينه العالي , يقل جهد تأين هذه المجموعة بزيادة العدد الذري ويزداد حجمها الذري بزيادة العدد الذري . تعريف عناصر هذه الزمرة بانها عوامل مختزله تمتلك لون فضي وتتفاعل بسرعة مع الهالوجينات لتكوين املاح ايونية ومع الماء تكون هيدروكسيدات قلوية ولكنها ليست في نفس سرعة تفاعل الفلزات القلوية.

تكون عناصر هذه المجموعة أواصر ايونية وبنفس الوقت تمتلك القابلية على تكوين أواصر تساهمية وتعتمد قابليتها على تكوين الأواصر التساهمية على قوة الاستقطاب Polarizing Power (يمكن حسابها من charge/radius) .

- 1- ان لمعادن الزمرة IIA درجة انصهار أعلى مما لمعادن الزمرة IA و سبب ذلك أن الشحنة النووية الفعالة التي تؤثر على إلكترونات التكافؤ في معادن الزمرة IIA أعلى من مقابلتها في الزمرة IA . مما يؤدي إلى صغر حجم الذرة في المعادن القلوية الترابية بالمقارنة مع المعادن القلوية والآخر حجم الذرة والزيادة في الكتلة يؤديان إلى زيادة في كثافة عناصر الزمرة IIA .
- 2- تشترك عناصر الزمرة IIA مع عناصر الزمرة IA مباشر في ظاهرة انبعاث الألوان عند تعرضها للهب بنزن فيستخدم كشف اللهب للتعرف عليها ، فالكالسيوم ذو اللون أحمر قرمزي والسترونتيوم يعطي اللهب اللون الأحمر القرمزي والباريوم اصفر مخضر .
- 3- يستدل من قيم الجهد القياسي أن تأكسدها سهل جدا مما يعني أنها عوامل مختزلة ممتازة أي أن عملية نزع إلكترونين من المعادن القلوية الترابية أصعب من نزع الإلكترون واحد من المعادن القلوية IA .
- 4- حجم أيونات الزمرة IIA أصغر من حجم أيونات الزمرة IA ولذا فإن طاقة الاماهة لها أعلى من مقابلها في عناصر الزمرة IA .
- 5- لوحظ أن البريليوم والماغنسيوم يحميان نفسيهما من التفاعل المستمر مع الماء بتكوين طبقة من الأوكسيد غير الذائب وأكسيد البريليوم لا يذوب في الأحماض .
- البريليوم يسلك سلوكاً خاصاً لحجمه الصغير جدا الذي يؤهله لتشكيل روابط تساهمية واضحة وبشكل معقدات بعدد تناسقي 4 .
- وخلاصة القول أنه إذا كانت أنصاف الأقطار صغيرة فإن العناصر تكون قليلة الكهربية الموجبة وتعطي روابط تساهمية وتشكل معقدات وأملاحاً مائية .
- 6- تعرف هذه العناصر بالعناصر القلوية الترابية وقد سميت بهذا الاسم لتمتع أكاسيدها بصفات قلوية عند ذوبانها في الماء .

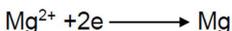
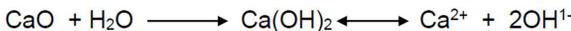
وجودها في الطبيعة وطرق تحضيرها :-

بسبب فعاليتها العالية لا توجد بصورة حرة في الطبيعة وانما توجد بشكل مركبات . نسبة الكالسيوم تساوي 3,4 كغم / طن وهو أكثر عناصر هذه المجموعة انتشاراً يليه المغنسيوم بنسبة 1 كغم / طن ثم البريليوم 10غم / طن اما الراديوم فنسبته 1ملغم / 1000طن .

نستخلص هذه العناصر من خاماتها بالتحلل الكهربائي لمنصهر املاحها (بعد معاملتها بالأحماض لإزالة عنصري الألمنيوم والسيليكون) ويشترط عدم وجود الماء أثناء عملية التحلل نظراً لفعالية هذه العناصر تجاه الماء . يمكن الحصول على عنصر المغنسيوم الحر من البحر من نوع الحيوانات تدعى النواع (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 اوكزالات المغنسيوم .

اما ذوبانية الاملاح المكونة من ايون سالب معين مع ايونات عناصر هذه المجموعة فتعتمد على نوعية الايون السالب وكفاءة عامة تكون الاملاح المحتوية على الماء (كماء التبلور) اكثر ذوبانية من غيرها . ان العامل المؤثر في قابلية ذوبان مركب ما هو التناسب بين حجم الايون الموجبة والايونات السالبة المتحددة معها .

حالة التأكسد (+1) :-

بالرغم من وجود فرق ملحوظ بين جهدي التأين الأول والثاني وخاصة في عنصر البريليوم مما يوحي بإمكانية وجود مركبات لحالة التأكسد (+1) لهذه العناصر الا ان ارتفاع طاقة الشبكية البلورية (Lattice Energy) لمركبات ايونات هذه المجموعة عندما تكون حالة التأكسد (+2) يجعل مركباتها المتضمنة لحالة التأكسد هذه (+2) اكثر استقرارا .

تفاعلاتها :-

يمكن تلخيص دورية صفات وتفاعلات هذه المجموعة كما يلي

- 1- جميعها تكون هاليدات من نوع MX_2 في درجات حرارة مناسبة



كما يمكن تحضير هاليدات من تأثير الحامض الهلوجيني على الفلز او كاربونات الفلز , لا تذوب فلوريدات هذه الفلزات في الماء MF_2 في حين تذوب باقي الهاليدات بسرعة في الماء وتقل قابلية ذوبانها بزيادة العدد الذري

- 2- تتحد مع الاوكسجين وتكون الاكسيد الأحادي MO .



كما تحضر الاكاسيد بالتحلل الحراري للكربونات والنترات او الهيدروكسيدات . تركيب هذه الاكاسيد يماثل تركيب NaCl ما عدا البريليوم الذي يشبه كبريتيد الزنك . كلما زاد حجم الذرة كلما انخفض جهد التاين ويصبح العنصر اكثر قاعدية . بناء على ذلك نجد ان أوكسيد البريليوم يتفاعل مع الاحماض كما يتفاعل مع القواعد مكونا املاح البريلات (Beryllates)





جامعة المنيا
كلية العلوم
قسم الكيمياء

محاضرات الكيمياء اللاعضوية للعام الدراسي 2020-2021

للمرحلة الثانية / الكورس الاول



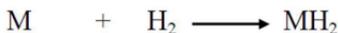
المحاضرة السابعة

العناصر القلوية الترابية - الهاليدات - الاوكسيدات - الهيدريدات - الكبريتات

اعداد مدرس المادة :م. حيدر شنشول محمد

مركبات العناصر القلوية الترابية:1- الهيدريدات:

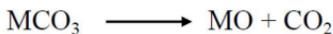
تتشكل نتيجة تفاعل مباشر بين العنصر والهيدروجين فتعطي MH_2 ماعدا عنصر البيريليوم وتكون هذه الهيدريدات أيونية صرفة (حيث يكون الهيدروجين فيها ذا شحنة سالبة) وهي تتفاعل بشدة مع الماء .



ولكن يكون هيدريدا تساهميا عند اختزال كلوريد البيريليوم بواسطة محلول ايثري للمركب ليثيوم المنيوم هايدريد

2- الأكاسيد:

تتشكل الأكاسيد من كاربونات هذه العناصر بالتفكك الحراري .



وتتراوح درجة حرارة التفكك ما بين 900م - 1400 م .

3- الهيدروكسيدات:

تتشكل من التفاعل المباشر بين أكاسيدها MO والماء وهي هيدروكسيدات قوية الانحلال .

4- كربيدات الفلزات:

تتشكل نتيجة فعل أوكسيد الفلز مع الكربون عند درجة حرارة عالية .

5- الكاربونات MCO_3 :

توجد بشكل واسع في الطبيعة وخاصة كاربونات الكالسيوم وتنفكك بالتسخين الى الاوكسيد المرافق وتحرر غاز ثنائي اوكسيد الكربون. تكون الكاربونات غير ذائبة في الماء لكنها تنوب في حامض الكاربونيك وبذلك تكون كاربونات حامضية (HCO_3) والتي تتحول بالتسخين الى الكاربونات .



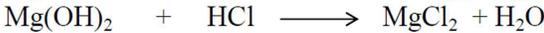
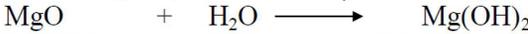
الماغنسيوم : Mg المجموعة (II A) :**وجوده في الطبيعة :**

من العناصر المتوفرة بنسبة عالية في القشرة الأرضية حيث يحتل المرتبة الثامنة في العناصر الأكثر وفرة في الطبيعة

ومن أهم خاماته الدولوميت (CaCO₃.MgCO₃) والكارناليت (MgCl₂.KCl.6H₂O) وتحتل أيونات Mg المرتبة الثالثة في الأملاح الذائبة في ماء البحر ويوجد في مركز جزئ الكلوروفيل للنباتات

الصفات الكيميائية للماغنيسيوم :

تحضيره : يستخرج الماغنسيوم من الدولوميت Ca CO₃.Mg CO₃ بتسخينه من خلال عملية التكليس Calcining وهي تؤدي لتحلل الكربونات إلى الأكاسيد. ثم يخلط مزيج الأكاسيد بكميات كبيرة من الماء حيث يحول الماء الأكاسيد إلى هيدروكسيدات



والخطوة الثانية هي فصل Mg(OH)₂ بالترشيح ثم انحلاله بحامض الهيدروكلوريك لتحويله إلى كلوريد ثم يتم صهر كلوريد الماغنسيوم وتحليله كهربياً إلى معدن الماغنسيوم وغاز الكلور .

خواصه :

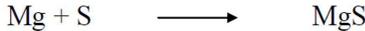
1- يستخدم الماغنسيوم مع الألمنيوم لتكوين سبيكة تستعمل لصنع هياكل الطائرات و سلاسل الألمنيوم كما يستخدم في مصابيح الوميض لأغراض التصوير حيث ينتج عن إحداث حرارة عالية وضوء ذو شدة عالية .



(2) تفاعل الماغنسيوم بسهولة مع النتروجين مكوناً نتريد الماغنسيوم Mg₃N₂



(3) يتفاعل مع الكبريت لتكوين كبريتيد الماغنسيوم



(4) يتفاعل مع الهالوجينات مكوناً هاليد الماغنسيوم .



5- معظم مركبات الماغنسيوم مركبات أيونية إلا أنه يكون مركبات عضوية عديدة تكون فيها الرابطة بين الماغنسيوم والجزئ العضوي تساهمية وتسمى هذه المركبات العضوية بمركبات الماغنسيوم العضوية مثل C₂H₅MgBr & Mg(C₂H₅)₂ والمركبات RMgX تسمى متفاعلات كرينارد ولها دور كبير في تحضير المركبات العضوية .

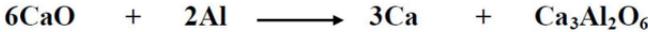
6- يحضر أكسيد الماغنسيوم MgO عند تسخين كربونات الماغنسيوم MgCO₃ ويستخدم في صناعة الورق ودواء ضد الحموضة الزائدة في المعدة ويتفاعل مع الماء مكوناً هيدروكسيد الماغنسيوم Mg(OH)₂ الذي يستخدم مليوناً للجهاز الهضمي .

(7) تستخدم كبريتات الماغنسيوم(الملح المر) MgSO₄ .7H₂O في صناعة الاقمشة وجعلها مقاومة للحرائق وتستخدم دواء للماسك وزيادة خصوبة التربة.

الكالسيوم Ca

لا يوجد فلز الكالسيوم بصورة حرة في الطبيعة لشدة فعاليته ويوجد متحداً مع غيره من العناصر على شكل كاربونات مثل المرمر وحجر الكلس (CaCO_3) وعلى شكل كبريتات مثل الجبس ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) او على شكل فوسفات مثل فوسفات الكالسيوم او على شكل سليكات . ويستخلص الفلز بالتحليل الكهربائي لمنصهر كلوريد وفلوريد الكالسيوم.

حيث يتم الحصول على الكالسيوم بعملية الأختزال الحراري وذلك عن طريق تحويل حجر الكلس ذو النقاوة العالية الى أوكسيد الكالسيوم الذي يختزل بواسطة الألمنيوم .

كبريتات الكالسيوم:

توجد بشكل جبس $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ حيث يرتبط مع كبريتات الكالسيوم الصلبة جزئيين من الماء يسمى ماء التبلور وعندما يفقد ماء التبلور بالتسخين جزئياً يتحول الجبس الى جبس باريس $(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ والتفاعل انعكاسي اي عندما تلتقط عجينة باريس الماء تتجمد وتتحول الى الجبس مع تمدد في الحجم . وتستعمل عجينة باريس (جبس باريس) في التجبير وفي صنع التماثيل وكذلك في البناء.





جامعة المنيا
كلية العلوم
قسم الكيمياء

محاضرات الكيمياء اللاعضوية للعام الدراسي 2020-2021

للمرحلة الثانية / الكورس الاول



المحاضرة الثامنة

زمرة البورون والالمنيوم - تحضيرها وصفاتها الهاليدات - الاوكسيدات - الشب

اعداد مدرس المادة :م. حيدر شنشول محمد

عناصر القطاع (P) (الزمرة III A- VIIA)

أولاً: الزمرة الثالثة : IIIA**التركيب الإلكتروني:**

إن الدقة الشديدة في البنية الإلكترونية لعناصر هذه الزمرة تظهر بوجود عنصرين خاصين هما البورون (B) والألمنيوم (Al) ينتهيان بالتركيب الإلكتروني ns^2np^1 وجود عائلة ثانوية تنتهي بالتركيب $ns^2 np^1$ كما يتضح من الجدول التالي :

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

الخواص العامة :**وجودها في الطبيعة :**

يوجد البورون في القشرة الأرضية على شكل بوراكس $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ بينما الألمنيوم على شكل البوكسيت $Al_2O_3 \cdot H_2O$ وكذلك على شكل صخور سيليكات الألمنيوم بينما يوجد كل من الجاليوم Ga و الانديوم In والثاليوم Tl على شكل آثار قليلة في خامات كبريتيد الخارصين أو الرصاص .

الخواص الفيزيائية والكيميائية :

1- عناصر الزمرة الثالثة لها عدد التأكسد (+3) وهي جميعها مركبات تساهمية نظرا لصغر حجمها الأيوني ولشحنتها العالية وارتفاع قيم طاقات التأين الثلاثة الأولى .

2- أيونات فلزات هذه الزمرة المائية تحاط بعدد 6 جزيئات من الماء وهي مرتبطة بقوة لتشكل تركيب ثماني السطوح Octahedral

وعند الاماهة hydrolysis يتم تأين بروتون ويعطي محلولاً حمضياً :



تدرج أنصاف الأقطار الذرية التساهمية :

أنصاف الأقطار التساهمية لهذه العناصر لا تزيد بشكل منتظم من البورون **B** الى الثاليوم **Tl** وذلك عند النزول داخل الزمرة كما في الزمرة الأولى والثانية وذلك لسبب احتواء التركيب الداخلي لهذه العناصر على عشرة الكترونات في **d** وكما هو معلوم فان قوة الحجب $F < d < p < s$ وهذا يعني عندما يكون لدينا التركيب d^{10} فان قوة الحجب تتناقص ويتوقع طاقات تأين عالية كما يتوقع وكذلك فان احتواء **F** على **14** إلكترون وهي ذات قوة حجب ضعيفة يؤثر على الحجم وطاقات التأين للثاليوم .

الفلزات : الالمنيوم والجاليوم والاندنيوم والثاليوم :

لونها أبيض والالمنيوم يعتبر أكثر استقراراً في الهواء الجوي لأنه يكون طبقة من الأوكسيد والتي تحمي الفلز من أي هجوم . الجاليوم والاندنيوم مستقرين في الهواء الجوي ولا يتأثران إلا بالأوكسجين الحر و الثاليوم أقل فاعلية أو قابلية للتفاعل ولكن تأكسده ظاهرياً بالهواء الجوي .

البورون B_5^{11} :

البورون نظيران هما B_5^{10} ونسبته 18.8% و B_5^{11} ونسبته 81.2% لأحد هذين النظيرين فتره كبيره على الاستيلاء على النيوترونات الصادرة عن انشطار اليورانيوم فعندما يصل النيوترونات الحرارية لانوية البورون نجدها تمتص فوراً ونتيجة لهذا نلاحظ نتيجتين :

- 1- يعتبر البورون معوقاً للصناعة النووية
- 2- يعتبر B_5^{10} مهما جداً لانه يستخدم في حماية الاشخاص الذين يعملون في الصناعة النووية فهو يدخل في الصناعة التي تضع فيها الألبسة الواقية

طرق تحضير البورون :

من الصعوبة ان يحضر البورون بالحالة النقية وذلك بسبب ارتفاع درجة انصهاره (2250C) وبسبب الطبيعة التاكلية لسائله ونحصل عليه بسلسلة من التفاعلات علي النحو التالي :

1/ نعالج معادن البورون بمحلول كربونات الصوديوم المغلي ثم الترشيح

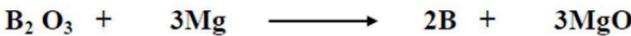
2/ يتفاعل البوراكس مع محلول حامض الكبريتيك ليعطي حامض البوريك $H_3 BO_3$



3/ نحصل علي أوكسيد البورون B_2O_3 بنزع الماء بالحرارة



4/ يختزل أوكسيد البورون بواسطة المغنيسيوم



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



مركبات البورون الهيدروجينية :البورانات : Boranes :

يمكن الحصول علي هيدريدات البورون (بورانات) من تأثير الماء في وسط حامضي على بروميد المغنيسيوم Mg_2B_2 فنحصل علي ثنائي بوران B_2H_6 وهي مركبات غازية في السلاسل الخفيفة وسائلئة أو صلبة في السلاسل الثقيلة وهي تتفاعل مع O_2 وتحترق لتعطي الهيدروجين



يحضر الدايبورين من تفاعل حامض الكبريتيك مع بورو هايدريد الصوديوم حسب المعادلة



ويتفاعل الدايبورين مع الماء وهاليدات الهيدروجين والهالوجينات حسب المعادلات الآتية:-

مركبات البورون الفلزية :

مثل بورو هيدريد الليثيوم $Li(BH_4)$

بورو هيدريد الألومنيوم $Al(BH_4)_3$

مركبات البورون الأوكسجينية :

وهي من أهم مركبات البورون وتشكل تقريبا كل اشكال هذا العنصر الموجودة في الطبيعة
1- اوكسيد البورون B_2O_3 ينتج عندما يسخن البورون في الهواء



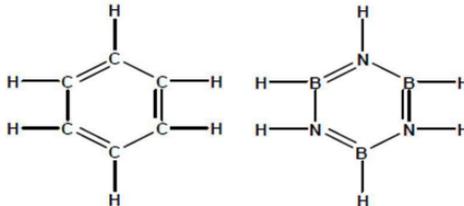
ينوب اوكسيد البورون في الماء ليعطي حامض البوريك وبذلك فانه ذوصفة حامضية

2- حامض أورثوبوريك : H_3BO_3

يحضر من اضافة حامض الهيدروكلوريك الى محلول ملح البوراكس فيتحلل الحامض الضعيف من ملحه على شكل بلورات بيضاء كما في المعادلة الآتية:-

3- حامض ميتابوريك HBO_2 4- حامض البوريك : $H_2B_4O_7$ البورازول $B_3N_3H_6$

يشكل البورازول سائل عديم اللون ذات رائحة عطرية يشبه البنزين العطري من حيث الخواص الفيزيائية او التركيبية



ويحضر حسب المعادلات الآتية:-



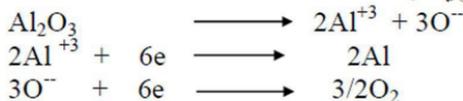
الألمنيوم Al

هو من أكثر العناصر الفلزية شيوعا في القشرة الأرضية له بلورات مكعبة مركزية الأوجه له قابلية لتشكيل محاليل صلبة وهو اصغر قليلا من العناصر الانتقالية. ومركباته متنوعة منها:-

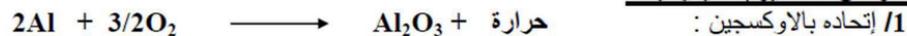
- أ/ البوكسايت : وهو خليط من أكسيد الألومنيوم المائي $Al_2O_3 \cdot H_2O$ وأكسيد الحديد المائي $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ بالإضافة إلى بعض الشوائب كأوكسيد التيتانيوم والفاناديوم والجاليوم
 ب/ الكربوليت : ويتكون من فلوروالمينات الصوديوم Na_3AlF_6
 ج/ الكولين : الذي يكون علي شكل كاولينيت $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ ويعد البوكسايت المعدن الرئيسي لعنصر الألمنيوم .

تحضير الالمنيوم تعدينيا :

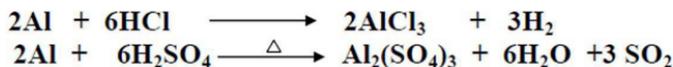
بالتحليل الكهربائي لمركبات الألمنيوم حيث يوضع فلوريد الكالسيوم CaF_2 مع الكربوليت Na_3AlF_6 لخفض درجة انصهار الكربوليت إلى 977م فتتوب الألومينا Al_2O_3 في وعاء التحليل المحتوي علي أعمدة الكربون مغموسة في الكربوليت .



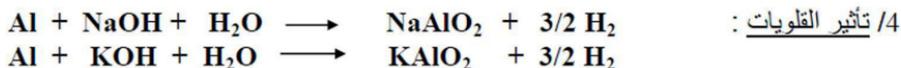
يجمع مصهور الألمنيوم من الاسفل أما الأوكسجين فينتقل علي القطب الموجب

خواص الألمنيوم الكيميائية :

2/ تفاعله مع الاحماض :



3/ تفاعله مع الماء : لايتاثر الألمنيوم بالماء البارد أو الساخن .



مركبات الألمنيوم :

1- هيدريدات الألمنيوم والالكيلات : تمتلك هيدريدات الألمنيوم الصيغة AlH_3 حيث توجد عدة طرق لتحضيرها وبسطها هي حسب المعادلات الآتية



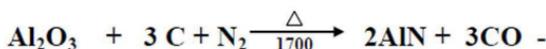
2- هاليدات الألمنيوم :



3- كبريتيد الألمنيوم :



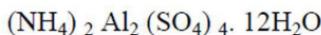
4- نتريد الألمنيوم :



5- كبريتات الألمنيوم :

وهي مركبات لا لون لها تذوب جيدا بالماء وتتبلور جزئية كبريتات الألمنيوم مع 18 جزئية ماء .
 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

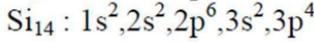
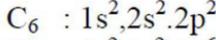
وهناك أملاحا مضاعفة



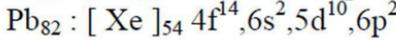
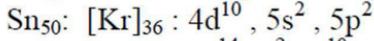
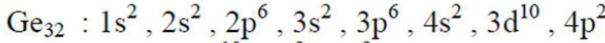
عناصر القطاع P : الزمرة الرابعة IVA

• البنية الإلكترونية لعناصر الزمرة / يلاحظ ما يلي :

1. وجود عنصرين خاصين هما الكربون و السيليكون ينتهيان بالتركيب الإلكتروني ns^2, np^2



2. وجود عائلة رئيسية تنتهي ذراتها بالتركيب الإلكتروني : ns^2, np^2



الروابط في الزمرة الرابعة :

تتمتع عناصر الزمرة الرابعة بكهربايئية سالبة ضعيفة إذ تحتوي في طبقتها الإلكترونية الخارجية أربعة إلكترونات تشترك بأربع اواصر تساهمية هذه الاواصر الأربعة التساهمية هي المسؤولة عن وجود مركبات الهاليدات MX_4 ومركبات الاكاسيد MO_2 والهيدروكسيدات $M(OH)_4$ وكذلك تعد المسؤولة عن تشكيل سلاسل أو حلقات متجانسة أو مختلطة .

تدرج الخواص العامة في الزمرة الرابعة :

- إن الكهربايئية السالبة الضعيفة للكربون والسيليكون والتي تمتد لتشمل أيضا الغازين النادرين تقل تدريجياً كلما كبر نصف القطر الذري للعناصر أي كلما:-
- كبر العدد الذري والكربون يعطي روابط تساهمية فقط وبهذا يتميز عن باقي عناصر مجموعته .
- يتميز كل من العناصر B, Be, Li عن بقية عناصر مجموعتها وهكذا نجد أن الانتقال من أعلى الزمرة إلى أسفلها يظهر أن الكربون والسيليكون لافلزان في حين نجد أن الجرمانيوم شبه فلز والريصاص والقصدير فلزان .
- نظراً لأن الكربون يتمتع بخواص فريدة عن أقرانه ويتمتع بنصف قطر صغير، لذا سوف ندرس الكربون دراسة تفصيلية ، وكذلك السيليكون .

الكاربون C_6^{12}

● **وجوده:** يوجد الكربون في الطبيعة حراً إذ يكون متبلور وغير متبلور ويختلف شكله البلوري باختلاف الفئة التي يتبلور فيها ويكون على أشكال عدة منها الماس والجرافيت (الفحم الحجري) والهيدروكربونات الطبيعية (كالبترول) .

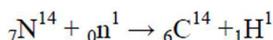
للكربون عدة نظائر منها:-

● C_6^{12} ونسبة وجوده (98.89%)

● C_6^{13} ونسبة وجوده (1%) وله برم نووي يجعله ذات اهمية في معرفة تركيب وتاصر الكاربون

في مركباته باستخدام الرنين النووي المغناطيسي (NMR)

● C_6^{14} الذي يتكون نتيجة للتفاعل النووي الكائن بين ذرات النتروجين ونيوترونات الأشعة الكونية



اشكال الكاربون:

التأصل :- هو وجود العنصر الواحد في اكثر من صورة , بحيث تختلف هذه الصورة عن بعضها في

الخواص الفيزيائية ولكنها تتشابهه في الخواص الكيميائية

الماس:

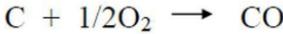
كل ذرة كربون C مرتبطة بأربع ذرات كربون مجاورة بروابط أربعة قصيرة تساهمية محققة بذلك 8 إلكترونات حول ذرة الكربون المركزية وبذلك تكون ذات تهجين Sp^3 وهو مكعب ضعيف النشاط الكيميائي لا ينقل التيار الكهربائي وذو معامل انكسار كبير وذو قساوة ومتانة ويستخدم في صقل المعادن ويمكن تحويله إلى جرافيت بالتسخين لدرجة $2000C$.

الجرافيت:

يتبلور على هيئة بلورات سداسية منتظمة ولكل ذرة كاربون ثلاثة ذرات متجاورة واقعة في مستو واحد وهذه الاواصر التساهمية تكون هجينية من نوع SP^2 وترتبط المستويات فيما بينها بروابط فاندر فالس وهذا يفسر ضعف الارتباط بين طبقات الذرات الكاربونية في الجرافيت ويعد موصلا للتيار الكهربائي بسبب تكوين الكترولون التكافؤ الرابع لأواصر (II) والذي لا يدخل في تكوين الاواصر الهجينة SP^2 مما يؤدي الى نقل التيار الكهربائي ويستخدم في صناعة أقلام الرصاص وله قدرة عالية على التوصيل .

الصفات الكيميائية للكربون:

تفاعله مع الهواء



الخاصية الاختزالية



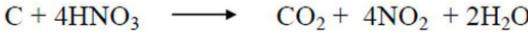
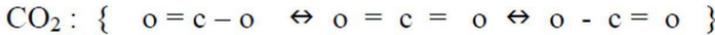
مع بخار الماء.



مع حامض الكبريتيك :



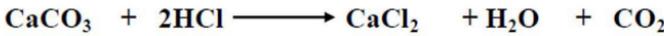
مع حامض النيتريك :

أكاسيد الكربون:ثاني أكسيد الكربون CO_2 

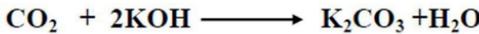
يعتبر مهما في عملية البناء الضوئي حيث يدخل في تكوين الكلوكوز وانتاج الاوكسجين ولذلك ينصح بزرع احزمة خضراء حول المدن لكي يقلل من تلوث غاز ثنائي اوكسيد الكربون

تحضير CO_2 :

يحضر في المختبر من تفاعل حامض الهيدروكلوريك المخفف مع كربونات الكالسيوم كما في المعادلة الآتية :-



أو من التفكك الحراري للحجر الجيري

حامض الكربونيك :

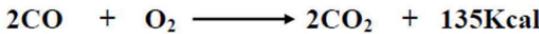
يحضر حامض الكربونيك بأمراة تيار من الماء في غاز CO_2 وذلك حسب المعادلة الآتية :-



أول أكسيد الكربون CO

غاز عديم اللون والرائحة والاصرة الثلاثية هي اصرة سكما واحدة واصرتان باي . وهو يحضر بحرق الكربون في كمية محدودة من الهواء او بانتزاع الماء من حامض الفورميك باستخدام حامض الكبريتيك المركز. وهو غاز سام جدا بسبب سرعة ارتباطه بالدم تفوق سرعة ارتباط الدم بالاكسجين بمقدار 120 مرة .

غاز CO يشتعل في الهواء وتنطلق كمية كبيرة من الحرارة وبالتالي فانه يعتبر وقودا مهما



الغاز المائي (Water Gas) وهو خليط من H_2 و CO وغاز الفحم وهو خليط من CO و H_2 و CH_4 وغازات اخرى تعتبر وقود صناعية مهمة وكذلك تعتبر عوامل مختزلة قوية .



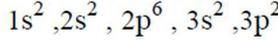
واول اوكسيد الكربون يتميز بفعاليته الكيميائية فهو مادة مختزلة يختزل Fe_2O_3 و MnO_2 في درجات الحرارة العالية الى الفلز كما يختزل البلاديوم من محاليل املاحه الثنائية



ولهذا التفاعل اهمية كبيرة في الكيمياء التحليلية للكشف عن CO , كما يرتبط CO مع ذرات الفلزات الانتقالية مشكلا كاربونيلات الفلزات مثل $Fe(CO)_5$ و $Ni(CO)_4$ يكون CO من اقوى المواد سمية للانسان ويعزى ذلك الى ارتباطه بالهيمو غلوبين والذي هو اكثر ثباتا من اوكسي هيمو غلوبين وبذلك يمنع حمل الاوكسجين من الرنتين الى الجسم عن طريق الفم .

السيليكون Si

للـسيليكون شبكة ذات روابط تساهمية باتجاهات الفراغ الثلاثة كبنية الماس و لذرة السيليكون أربع ذرات متجاورة من Si كثافته قليلة جداً له بنية إلكترونية :



وبهذا نحصل على مشتقات ذات درجة أكسدة تبلغ (+4) وتدعى هذه المشتقات بمشتقات رباعية الرابطة التساهمية وأحياناً نحصل على مشتقات ذات درجة أكسدة (+2).

وجوده : السيليكون النقي يوجد على شكل مادة بلورية داكنة لامعة ويتبلور حسب النمط المكعب ويتشابه تركيبه مع الماس . كما يتميز بضعف نشاطه الكيميائي الا انه يتحد مع كثير من العناصر في درجات الحرارة المرتفعة

ينتشر السيليكون انتشاراً واسعاً في الطبيعة حيث تبلغ نسبة 26 % و يوجد كذلك على شكل سليكات أو السليكا SiO_2 (الرمل).

وللسليكا خواص أهمها

- 1- غير فعالة، لا تتفاعل عند تعرضها للكلور أو البروم أو الهيدروجين ومعظم الحوامض.
- 2- تتفاعل مع حامض الهيدروفلوريك والقواعد



- 3- لها القابلية على التفاعل مع الاكاسيد أو الكربونات الفلزية بالتسخين الشديد، حيث تتكون مركبات تعرف بالسليكات.

4- إضافة الحوامض الى محاليل سليكات الفلزات القلوية يعطي السيليكا المائية، التي يمكن تحفيها الى مسحوق غير بلوري يسمى جل السليكا (Silica Gel) حيث يستعمل بصورة رئيسية كعامل مجفف وذلك لمساحته السطحية الكبيرة وقابليته العالية لامتصاص الماء.

السليكات Silicates

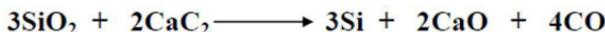
تنتشر السليكات بصورة واسعة في الطبيعة، وتكون مع الأوكسجين حوالي 74 % من القشرة الأرضية ويظهران كسليكات للعناصر ذات الوفرة على سطح الكرة الأرضية مثل سليكات الكالسيوم ($CaSiO_3$) وسليكات الصوديوم (Na_2SiO_3). اللتان تحضران من تفاعل اوكسيد أو كربونات الفلز مع السليكا بالتسخين الشديد، كما في المعادلتين:-



إن أكثر أنواع السليكات شيوعاً واستعمالاً هي سليكات الصوديوم القابلة للذوبان في الماء والتي محلولها المائي المركز يدعى (ماء الزجاج) الذي يستخدم في مجالات صناعية مختلفة مثل حماية بعض الأقمشة والورق من الحرائق، واستعماله كمادة لاصقة رخيصة، وكذلك استعماله في البناء بخلطه مع السمنت لتقوية الأخير .

طرق تحضير السيلكون :

اختزال ثاني اكسيد السيليكون بواسطة كربيد الكالسيوم .



اختزال ثاني أكسيد السيلكون بواسطة الألومنيوم.



او من خلال التفكك الحراري للسيلان SiH_4

الصفات الكيميائية :

يعتمد تنشيط فعالية السيلكون الكيميائية على مقدار تجزئته وهو يعطي مركبات ثابتة مع العديد من العناصر وعموماً تكون التفاعلات ماصة للحرارة وذلك للتغلب على الروابط التساهمية بين ذرات السيلكون .

1- يتفاعل مع الفلور عند الحرارة العادية ويعطى السيلان SiF_4 :

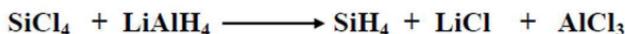


2- يتفاعل مع الأكسجين والتفاعل طارد للحرارة $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 196\text{K.Cal}$

3 - يتفاعل مع المركبات الاكسجينية كالماء وغاز ثاني اكسيد الكربون وأكاسيد الفلزات

مشتقات السيلكون :

يتفاعل السيليكون مع الهيدروجين مكونا مركبات تدعى بالسيلانات صيغتها العامة $\text{Si}_n\text{H}_{(2n+2)}$ حيث يكون فيها لكل ذرة سيليكون شكل رباعي السطوح , تكون السيلانات SiH_4 و Si_2H_6 على شكل غازات في حين ان Si_3H_8 و Si_4H_{10} على شكل سوائل وتحضر بتفاعل هاليدات السيليكون مع هيدريد الليثيوم الالمنيوم



وهي اقل ثباتا من الالكانات $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ نظرا لان طاقة الاصرة Si-H اصغر من طاقة الاصرة C-H ولكن السيلانات انشط كيميائيا وتتفاعل مع الهالوجينات محدثة انفجارا ومع هاليدات الهيدروجين (باستثناء فلوريد الهيدروجين) بوجود هاليدات الالمنيوم مشكلة هاليدات السيلانات



مركبات السليكون مع الهيدروجين (هيدريدات السليكون)

وهي مركبات تتكون من السليكون والهيدروجين، منها SiH_4 ويحضر هذا المركب من تفاعل سليسيد المغنيسيوم Mg_2Si مع الحوامض المعدنية كحامض الهيدروكلوريك وفق المعادلة الآتية:

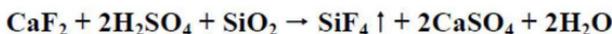


والهيدريدات مركبات فعالة جدا، فمثلا يشتعل (SiH_4) تلقائيا في الهواء لتكوين ثنائي اوكسيد السليكون والماء وفق المعادلة الكيميائية الآتية:

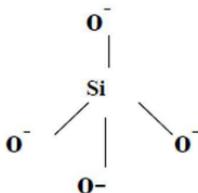


هاليدات السليكون : Si X_4

فلوريد السليكون : SiF_4



السيليكات : $(\text{SiO}_4)^{4-}$ هرم رباعي تحتل ذرات الأوكسجين رؤوسه وذرة السليكون تحتل مركزه



● استخدامات السليكون ومركباته :

- 1- يستخدم السيليكون العنصري في الصناعة الإلكترونية لصناعة الدوائر المتكاملة وفي الخلايا الشمسية وفي صناعة التعدين كصناعة الفولاذ وكذلك في صناعة الألمنيوم للحصول على سبائك.
- 2- ثاني أكسيد السليكون (الكريستوباليت) لتغطيه الأفران الصناعية لصعوبة انصهاره وإذا كان في الحالة البلورية يستخدم في صناعة زجاج المختبرات
- 3- السيليكات : تستخدم في صناعة الاسمنت وفي صناعة الزجاج والسيراميك
- 4- وفي صناعة المواد السليكونية العضوية ذات الأهمية التجارية الكبيرة ومنها الزيوت والبلاستيكات



جامعة المنى
كلية العلوم
قسم الكيمياء

محاضرات الكيمياء اللاعضوية للعام الدراسي 2020-2021

للمرحلة الثانية / الكورس الاول



المحاضرة العاشرة

زمرة النتروجين والفسفور - الهيدريدات - المعقدات - المركبات النتروجينية

اعداد مدرس المادة :م. حيدر شنشول محمد

عناصر القطاع P : الزمرة الخامسة VA

Element		Electronic structure	Oxidation State	Coordination no.
Nitrogen	N	[He] 2s ² , 2p ³	1,2,3,4,5 -3, -2, -1, 0	(1), (2), (3)
Phosphorous	P	[Ne] 3s ² , 3p ³	3,5	3,4,5,6
Arsenic	As	[Ar] 3d ¹⁰ , 4s ² , 4p ³	3,5	3,4,(5),6
Antimony	Sb	[Kr] 4d ¹⁰ , 5s ² , 5p ³	3,5	3,4,(5),6
Bismuth	Bi	[Xe] 4f ¹⁴ , 5d ¹⁰ , 6s ² , 6p ³	3,5	3, 6

التوزيع الإلكتروني و أرقام التأكسد :

تحتوي عناصر الزمرة الخامسة على خمسة إلكترونات بالغلاف الأخير ولذا فإن رقم تأكسدها هو 5 تجاه الأكسجين ويكون باستخدام كل الإلكترونات الخمس بالغلاف الأخير لتكوين الروابط وحيث أن ميل زوج الإلكترونات الموجود في المدار الفرعي (S) يبقى ساكنا (Xاملا INERT) وهو ما يسمى (التأثير الخمولي للأزواج) (THE INERT PAIR EFFECT) يزداد بزيادة الوزن الذري لذا فإن إلكترونات المدار الفرعي (P) هي غالبا ما تستخدم للاوصار ولذا يتوقع دائما رقم التأكسد (+3) .

• التكافؤ 3, 5 يبدو واضحا مع الهالوجينات والكبريت (S) وتبقى الهيدريدات ثلاثية

الصفة الفلزية واللافلزية :

1- تندرج صفات عناصر هذه الزمرة من صفة لافلزية لعنصري النتروجين والفسفور الى صفة فلزية لعنصر البزموت بينما يكون كل من عنصري الزرنيخ والانتيمون اشباه فلزات. هذه الصفات تبدو واضحة من خلال مظهر وتركيب هذه العناصر وكذلك ميلها لتكوين أيونات موجبة وخواص أكسيدها ، لذا فإن الاكاسيد العادية للنيتروجين والفسفور تعتبر حامضية قوية بينما الزرنيخ As والانتيمون Sb تعتبر امفوتيرية والبزموت Bi هو أكثر قاعديه .

2- يكون النتروجين غاز بينما تكون باقي عناصر هذه الزمرة بحالة صلبة في الظروف الاعتيادية.

3- ان الوصول الى الغاز النبيل بواسطة فقدان الكترونات التكافؤ يبدو مستحيلا ويعزى ذلك الى عدم وجود اي ايون لعناصر هذه الزمرة يحمل شحنة موجبة خماسية ومع ذلك فإن من الممكن ان تفقد العناصر الثقيلة مثل Bi و Sb (بسبب صفاتها الفلزية) الكتروناتها التكافؤية (p) لتكوين ايونات ثلاثية الشحنة الموجبة .

يظهر النيتروجين مدى واسعا من أرقام التأكسد :

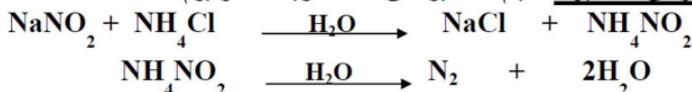
- (-3) : في الامونيا NH₃ (-2) : في الهيدرازين N₂H₄
- (-1) في هيدروكسيل أمين NH₂OH : (0) في النتروجين N₂
- (+1) في أكسيد النيتروز N₂O و (+2) في أكسيد النترك NO ,
- (+3) في حامض النيتروز HNO₂ و (+4) , في ثاني أكسيد النيتروجين NO₂
- (+5) في حامض النترك HNO₃ .

أولاً: النيتروجين N₂

يشكل النيتروجين حوالي 78 % من حجم الغلاف الجوي وهو عنصر غير فعال تقريباً في الظروف الاعتيادية لذلك فقد أطلق عليه قديماً اسم الازوت والتي تعني باللغة اللاتينية (عديم الحياة).
لغاز النيتروجين استعمالات واسعة منها:-

- 1 - يستعمل لإنتاج الامونيا صناعياً لأهميتها في مجال إنتاج الأسمدة وفي إنتاج حامض النتريك .
- 2 - يستعمل في عمليات تبريد المنتجات الغذائية وذلك بعملية التجميد بالغمر في الغاز المسال.
- 3 - يستعمل النيتروجين المسال في الصناعات النفطية وذلك لإحداث زيادة في ضغط الآبار المنتجة للنفط لجعل النفط يتدفق منها.
- 4 - يستعمل كجو خامل في خزانات المواد القابلة للانفجار.

1- التحضير في المختبر : يتم تحضيره من تفكك نترات الامونيوم

**2-تحضيره صناعياً**

يحضر غاز النيتروجين صناعياً وبكميات تجارية كبيرة بعملية التقطير التجزيئي للهواء المسال الخالي من ثنائي اوكسيد الكربون، حيث يتقطر النيتروجين أولاً تاركاً الأوكسجين، وذلك لكون درجة غليانه (-198°C) أوطأ من درجة غليان الأوكسجين (-183°C)، يحتوي غاز النيتروجين الذي يتم الحصول عليه بهذه الطريقة على كميات ضئيلة من الأوكسجين والتي يمكن التخلص منها بإمرار الغاز فوق برادة النحاس الساخنة والتي تتفاعل مع الأوكسجين لتكون CuO.

مركبات النيتروجين :**أولاً :الامونيا (النشادر) :**

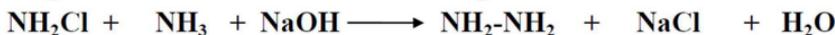
هو احد المركبات المهمة للنيتروجين والهيدروجين. ينتج في الطبيعة من تحلل أجسام الحيوانات و النباتات بعد موتها، كما و توجد الامونيا في التربة على هيئة املاح الامونيوم.

يحضر غاز الامونيا مختبرياً

بتسخين ملح كلوريد الامونيوم بلطف مع هيدروكسيد الكالسيوم وحسب المعادلة الآتية:

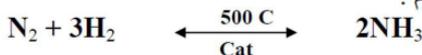


تكون الامونيا الهيدرازين بطريقة راشغ (Raschig) كما في المعادلات الآتية :-



يحضر النشادر في الصناعة بطريقة هابر :

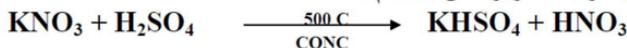
وذلك من عنصرى النيتروجين والهيدروجين في وجود عوامل حفازة هي الحديد والمولبيديوم وتحت ضغط 200 ض . جو في درجة حرارة 500 °C .

**ثانياً : حامض النتريك**

يعتبر حامض النتريك من أهم الحوامض الاوكسجينية للنتروجين وهو ذو صيغة جزيئية HNO_3 .

مختبرياً : بتسخين نترات البوتاسيوم KNO_3 وحامض الكبريتيك المركز ويستقبل الحامض مبرداً

في حوض به ماء ويجب ألا تزيد درجة الحرارة عن 100 م .

**تحضير الحامض صناعياً**

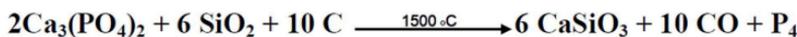
يمكن تحضيره صناعياً بكميات تجارية بطريقة اوستولد والتي يتم فيها أكسدة الامونيا بالهواء بوجود البلاتين كعامل مساعد

ثانياً : الفوسفور P_{15}^{31}

يعتبر هذا العنصر من المكونات الأساسية في الكائنات الحية حيث يوجد في الخلايا العصبية و العظام و سائبولازم الخلايا .

تحتوي خامات الفسفور على نسب عالية من عنصر الفسفور ولذلك فهي تمثل المصدر الأساسي لإنتاجه بكميات تجارية وبنقاوة عالية لذلك لا توجد حاجة لتحضيره مختبرياً.

تتضمن الطريقة المعتادة لإنتاج الفسفور تسخين خام فوسفات الكالسيوم $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ الممزوج مع الرمل SiO_2 والكربون C في فرن كهربائي لدرجات حرارية عالية وبمعزل عن الهواء كما في المعادلة الآتية:

**انواع الفسفور**

الفسفور الغازي والفسفور السائل والفسفور الصلب

الفسفور الصلب :

أ- الفسفور الأبيض ب- الفسفور الأحمر ج- الفسفور الأسود

الخواص الكيميائية للفسفور الأبيض :

أ- يشتعل بشكل تلقائي في الهواء وعند درجة حرارة الغرفة الاعتيادية نتيجة لتأكسده بكمية كافية من الاوكسجين مكوناً خماسي أوكسيد الفسفور (P_2O_5) وحسب المعادلة الآتية:



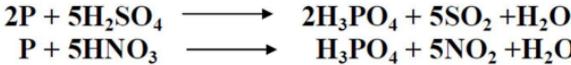
وتحت ظروف أخرى (بكميات محددة من الاوكسجين) يتأكسد الفسفور الأبيض ليكون ثلاثي اوكسيد الفسفور P_2O_3 كما في المعادلة الآتية:



ب- يختزل الماء عند درجة 250م ويعطي هيدروجين



ج- مع حامض الكبريتيك وحامض النتريك :



• تفاعل الفوسفور مع الهالوجينات :



المركبات الهيدروجينية للفوسفور :

هيدريد الفوسفور (الفوسفين) : PH₃

غاز لالون له - ذو رائحة فوية - وهو سام جداً ويتفكك بالحرارة ويتمتع بخواص اختزالية واضحة أكثر من الأمونيا وهذا ناتج من أن الفسفور هو نفسه عامل مختزل ويحضر من تفكك بعض فوسفيدات المعادن بالماء او بالحوامض كما في المعادلات الآتية :-



يحترق الفوسفين في الهواء عند 150C حسب المعادلة :-



الأحماض الأوكسجينية للفوسفور :

للفوسفور سلسلتان من الأحماض الأوكسجينية : الفوسفوريك و الفوسفوروز .

أ- في أحماض الفوسفوريك : تكون حالة التأكسد للفوسفور (+5) وهذه المركبات لها خواص مؤكسدة

ب- في أحماض الفوسفوروز : تكون حالة التأكسد للفوسفور (+3) هذه الأحماض لها خواص اختزالية

وفي جميع هذه الأحماض يكون الفوسفور ذو روابط تناسقية رباعية (4Coordinate) وشكله هرم

رباعي الأوجه مركزه الفوسفور .

أحماض الفوسفوريك Phosphoric Acid : H₃PO₄ (الأورثوفوسفوريك)

أن أبسط الأحماض الفوسفورية هو حامض الأورثوفوسفوريك H₃PO₄ يحضر من صخور الفوسفات



* حامض الهيبوفوسفوريك : H₄P₂O₆ يحتوي على فوسفور برقم تأكسد (+4) وذرة أكسجين

أقل من حامض البيرو فوسفوريك H₄P₂O₇

(ب) أحماض الفوسفوروز : H₃PO₃

هي أقل انتشارا ومعرفة وكلها تحتوي على الفوسفور في حالة التأكسد الثلاثية (+3)



جامعة المنيا
كلية العلوم
قسم الكيمياء

محاضرات الكيمياء للاعضوية للعام الدراسي 2020-2021

للمرحلة الثانية / الكورس الاول



المحاضرة الحادية عشر

زمرة الاوكسجين والكبريت الجالوجينات صفاتها - وجودها وطرق الحصول عليها اهم مركباتها-البيروكسيدات

اعداد مدرس المادة :م. حيدر شنشول محمد

عناصر القطع-P الزمرة السادسة

Element	Electronic Configuration	Oxide State	Coordination No.
Oxygen O	[He]2s ² . 2p ⁴	-2 (-1)	1 2 (3) (4)
Sulphur S	[Ne] 3s ² , 3p ⁴	-2 , (2) 4.6	2 . 6 . 4
Selenium Se	[Ar] 3d ¹⁰ , 4s ² , 4p ⁴	-2 2 . 4.6	2 . 4 6
Tellurium Te	[Kr] 4d ¹⁰ , 5s ² , 5p ⁴	2.4.6	
Polonium Po	[Xe] 4f ¹⁴ , 5d ¹⁰ , 6s ² , 6p ⁴	2.4	

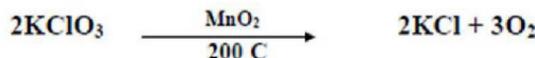
التركيب الإلكتروني وحالات التأكسد :

إن عناصر الزمرة السادسة تحمل التركيب الإلكتروني: ns²np⁴ تميل للوصول إلى تركيب أقرب غاز خامل بالحصول على إلكترونين مكونة الأيون M²⁻ أو مشاركة إلكترونين مكونة أصرتين تساهميتين . تتدرج خواص هذه العناصر بازدياد أعدادها الذرية حيث يحد الأوكسجين والكبريت من اللافلزات، بينما يمتلك كل من السليسيوم والتلوريوم صفات أشبه بالفلزات أما البولونيوم فله صفات فلزية تامة.

O¹⁶₈ الأوكسجين

تحضير الأوكسجين:

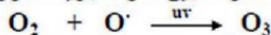
- 1- من التحلل الحراري لأوكسيد الزئبق
- 2- من التحلل الكهربائي للماء
- 3- من التحلل الحراري لكلورات البوتاسيوم KClO₃ بوجود ثاني أوكسيد المنجنيز كعامل مساعد كما في المعادلة الآتية :-

الأوزون O₃

يتكون الأوزون بصورة طبيعية بتأثير الأشعة فوق البنفسجية على غاز الأوكسجين الموجود في طبقات الجو العليا . في البداية يتم كسر الأصرة التساهمية في جزيئة الأوكسجين بفعل طاقة الأشعة فوق البنفسجية ويصبح الأوكسجين في صورة ذرية :-



ثم ترتبط ذرة الأوكسجين مع جزيئة الأوكسجين مكونة جزيئة الأوزون :



إلا أن جزيئة الأوزون تمتص كمية من الأشعة فوق البنفسجية ويتفكك إلى ذرات وجزيئات من الأوكسجين



ويبقى هنالك توازن وتعادل بين عملية تكوين الاوزون وعملية تفككه وبالتالي يظل تركيزه ثابتاً في طبقات الجو العليا مالم تتدخل عوامل خارجية .

نتيجة هذا التفكك تحصل على الأوكسجين الذري الفعال الذي له قدره كبيرة على الأكسدة



ويؤكسد حامض الهيدروكلوريك ويحرق الكلور :



ويؤثر في الماء الأوكسجيني :



الكبريت S_{16}^{32}

يوجد الكبريت حراً في الطبيعة في أماكن الإنتفاعات البركانية أو على شكل مركبات أو من تفكك

بعض الكبريتات . أهم مركبات الكبريت هي البيريت FeS والجالينا PbS والجبس $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

وكبريتيد الزئبق HgS وكبريتيد الأنتيمون Sb_2S_3

استخراج الكبريت

• تأكسد غازات كبريتيد الهيدروجين بأوكسيد الحديدك الثلاثي :



• اختزال ثاني أوكسيد الكبريت بواسطة الكربون عند درجة حرارة 1000 م ، ويكون التفاعل ذاتياً وطارد للحرارة .



تحضير الكبريت مختبرياً

يمكن تحضير الكبريت مختبرياً من إضافة حامض الهيدروكلوريك المركز إلى محلول ثايوكبريتات

الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ بدرجة (-10C) يترسب الكبريت ويجمع بالترشيح حسب معادلة التفاعل



الخواص الكيميائية للكبريت :

1- التفاعل مع اللانثانات : يحترق الكبريت بسهولة في الهواء بلهب أزرق متحدداً مع الأوكسجين الجوي مع توليد كمية كبيرة من الحرارة كما في التفاعل الآتي



2- يتفاعل الكبريت مع الكربون ليُعطي سائل ثنائي كبريتيد الكربون CS_2

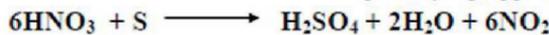


3- صفته الإختزالية التفاعل مع الحوامض المركزة والمؤكسدة : لا يتأثر الكبريت بالحوامض المخففة

في حين يتأكسد بالاحماض المركزة القوية مثل حامض الكبريتيك الساخن محرراً أكاسيد لافظية:



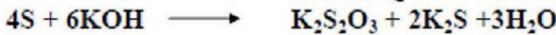
ومع حامض النتريك المركز الساخن محرراً أوكسيد اللافلز



4- يتفاعل الكبريت المغلي مع بخار الماء



5- يتشكل كبريتيد الفلز وثيوكبريتات الفلز عند تفاعله مع الهيدروكسيدات



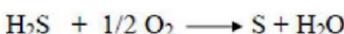
استعمالات الكبريت :

- 1- يستخدم في الصناعة حيث يدخل في صناعة النقااب والبارود والألعاب النارية لسهولة اشتعاله
- 2- يستخدم في الزراعة لمعادلة قلوية التربة وبعض أنواع الأسمدة وفي مبيدات الفطريات والحشرات
- 3- يدخل في صناعة المتفجرات وفي تحضير حامض الكبريتيك
- 4- يستخدم لعلاج بعض الأمراض الجلدية كما يستخدم زهر الكبريت في علاج اضطرابات الهضم.

مشتقات الكبريت الهيدروجينية:**كبريتيد الهيدروجين H_2S :**

غاز عديم اللون ذو رائحة كريهة نفاذة كرائحة البيض الفاسد و يتكون في الطبيعة بثلاث طرائق هي:

- 1- تحلل المواد العضوية
 - 2- من المياه الجوفية المحتوية على المواد الكبريتية
 - 3- من النشاط الحيوي للبكتريا التي تستخدم الحديد والمنغنيز كجزء من غذائها.
- وهو غاز أثقل من الهواء وهو عامل مختزل

**تحضيره :**

من تفاعل الحوامض المخففة مثل حامض الكبريتيك مع كبريتيدات الفلزات مثل كبريتيد الحديد (II)
وفق المعادلة الآتية:



عند إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين في محاليل الأيونات الفلزية مثل محلول كبريتات النحاس،
نلاحظ تكوين راسب اسود هو كبريتيد النحاس وفق المعادلة الآتية:



حامض الكبريتيك H_2SO_4 :

وهو سائل زيتي القوام غير ملون وهو معرض بالهواء وكثافته عالية يتفاعل مع القلويات والفلزات محطبا الكبريتات الحمضية ويعطى مع الفلزات الهيدروجين ويقوم بسلفنة المركبات العضوية

تحضير حامض الكبريتيك صناعياً:

يحضر حامض الكبريتيك بطريقة التلامس والتي يمكن تلخيصها بتفاعل الكبريت مع الاكسجين لتكوين ثنائي اوكسيد الكبريت



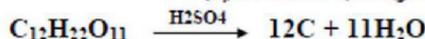
وعند إدخال غاز ثنائي اوكسيد الكبريت إلى برج التلامس الذي يحتوي على عامل مساعد للحصول على ثلاثي اوكسيد الكبريت وفقاً للتفاعل الآتي:



ثلاثي اوكسيد الكبريت هواء ثنائي اوكسيد الكبريت يتم بعدها اذابة SO_3 في الماء للحصول على الحامض:



يسلك حامض الكبريتيك كامل مجفف حيث يمتلك ميلا شديدا لانقزاع الماء من المركبات العضوية ونلاحظ ذلك عند غمر مقدار ملعقة من سكر القصب في وعاء بحامض الكبريتيك المركز، سلاحظ بروز مادة كاربونية سوداء من الوعاء نتيجة تحقم السكر حسب المعادلة الآتية:

**استعمالات حامض الكبريتيك**

ينتج حامض الكبريتيك سنوياً بكميات كبيرة تفوق أي مادة كيميائية أخرى. ويستعمل الحامض لاجراض متعددة اهمها:

- 1- في تحضير الحوامض الاخرى، كحامض النتريك والهيدروكلوريك بسبب درجة غليانه العاليه.
- 2- في تجفيف المواد، لاسيما الغازات التي لاتتفاعل معه بسبب ميله الشديد للاتحاد بالماء.
- 3- في تنقية البترول، وازالة الشوائب عنه.
- 4- في صناعة المتفجرات كنترات الكالسيوم و نترات السيليلوز.
- 5- في اذابة الصدا الذي يكسو الادوات الحديدية قبل طلائها بالخارصين.
- 6- في صناعة البطاريات وفي الطلاء الكهربائي بسبب نقل محاليله للتيار الكهربائي.
- 7- في صناعة الاسمدة الكيميائية مثل كبريتات الامونيوم والاسمدة الفوسفاتية.



جامعة المنيا
كلية العلوم
قسم الكيمياء

محاضرات الكيمياء للاعضوية للعام الدراسي 2020-2021

للمرحلة الثانية / الكورس الاول



المحاضرة الثانية عشر

زمرة الهالوجينات - مقدمة - وجودها - طرق فصلها - صفاتها - الحوامض الهالوجينية والاكسي هالوجينية

اعداد مدرس المادة :م. حيدر شنشول محمد

عناصر القطاع P : الزمرة السابعة VII**الهالوجينات**

ELEMENT	ELECTRONIC CONFIGURATION	OXIDATION STATES
Fluorine F	[He] 2s ² ,2p ⁵	-1
Chlorine Cl	[Ne] 3s ² ,3p ⁵	-1,+1,+3,+4,+5,+6,+7
Bromine Br	[Ar] 3d ¹⁰ ,4s ² ,4p ⁵	-1,+1,+3,+4,+5,+6
Iodine I	[Kr] 4d ¹⁰ ,5s ² ,5p ⁵	-1,+1,+3,+5,+7
Astatine As	[Xe] 4f ¹⁴ ,5d ¹⁰ ,6s ² ,6p ⁵	

التركيب الإلكتروني وحالات التأكسد :

إن الهالوجينات لها جميعاً خواص داخل المجموعة فكل العناصر لها سبعة إلكترونات في غلافها الخارجي وهي بالتالي إما تكتسب إلكترون فتنحرف إلى الأيون (X⁻) أو تكون مرتبطة تساهمياً لاستكمال تركيبها الإلكتروني . الفلور دائماً أحادي وحيث أنه أكثر الهالوجينات كهروسالبية فإنه يحمل عدد تأكسد (-1) بينما تتراوح أرقام التأكسد من العناصر الأخرى من +1,+3,+5,+7 وحالات التأكسد العالية تلك تكمن في عملية فك التزاوج وبالتالي تنتقل الإلكترونات من الأوربتالات s,p الممتلئة إلى أوربيتال d الخالية .

الفلور F₂**خواصه الكيميائية :****حامض الهيدروفلوريك HF :**

سائل شديد التطاير تبلغ درجة غليانه 19.5 م فهو سائل في درجة حرارة المختبر ويؤثر في الزجاج لذا يحفظ في أوان نحاسية أو حديدية.

تحضيره :**خواصه :**

الكلور Cl₂

غاز أخضر اللون له رائحة مخرشة وهو سام جدا وقد عزله لأول مره الكيميائي شيل 1774م ،
نتيجة تأثير حامض الهيدروكلوريك على ثاني أكسيد المنجنيز MnO₂ الا أنه يحضر حاليا من
التحليل الكهربائي لمحلول مركز من كلوريد الصوديوم .

تحضيره مختبريا :



صناعيا : التحليل الكهربائي لكلوريد الصوديوم

مع أشباه الفلزات : يعطي كلوريد السلفورايل



مع حامض الهيدروبروميك



مع كبريتيد الهيدروجين:



مع القلويات:



مع الأحماض :



حامض الهيدروكلوريك HCl :

تحضيره مختبريا :



تحضيره صناعيا :

أ- من اتحاد عنصرى H₂, Cl₂ مباشرة في الظلام وفي وجود البلاتين



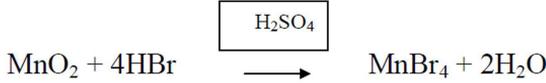
ب- من اكاسيد الكبريت :



البروم Br_2

هو سائل عند درجة الحرارة العادية ، اما لونه فبنى محمر وهو سام جداً ويذوب في الكلوروفورم وثاني كبريتيد الكربون والكحول وحمض الأستيك .

تحضيره مختبرياً :

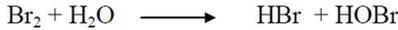


تحضيره صناعياً :



خواصه :

مؤكد قوي في الوسط المائي



حامض الهيدروبروميك HBr :

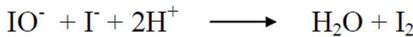
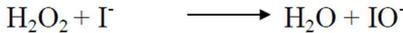


تحضيره :

**اليود I_2**

هو عنصر صلب عند درجة الحرارة العادية ولونه أسود مزرق ويستخدم اليود كمعقم (صبغة اليود) ومركباته اليودوفورم كما يستخدم في التصوير ويذوب في محلول يوديد اليوتاسيوم KI .

تحضيره مختبرياً :



تحضيره صناعياً





محاضرات الكيمياء للاعضوية للعام الدراسي 2020-2021

للمرحلة الثانية / الكورس الاول



المحاضرة الثالثة عشر

زمرة الغازات النبيلة - الصفات العامة - مركباتها - استخداماتها .

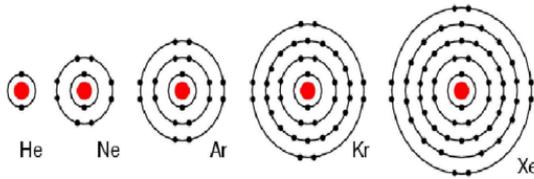
اعداد مدرس المادة :م. حيدر شنشول محمد

المجموعة الثامنة VIII: مجموعة الغازات الخاملة أو النادرة

هذه العناصر هي عناصر غازية خاملة كيميائياً وقد أطلقت عليها أسماء خاصة تدل على أصولها أو ظروف اكتشافها : الهيليوم يعني مكون الشمس ويشير النيون إلى غاز الحديد والأرجون يعني الخامل والكريبتون يعني المختفي والزينون يعني الغريب والرادون يعني المشع .

Element	Sym	Electronic configuration	Radius
Helium	He	$1S^2$	1.25
Neon	Ne	$1S^2, 2S^2, 2P^6$	1.42
Argon	Ar	$1S^2, 2S^2, 2P^6, 3S^2, 3P^6$	1.65
Krypton	Kr	$1S^2, 2S^2, 2P^6, 3S^2, 3P^6$	1.97
Xenon	Xe	$(KR), 5S^2, 6P^6, 4S^2, 4P^6$	2.18
Radon	Rn	$(Xe), 6S^2, P^6$	-

*تنتهي هذه العناصر عدا الهليوم بالتركيب الإلكتروني ns^2, np^6 وتكون مجموعة متجانسة جداً من حيث حمولها وعدم فاعليتها الكيميائية فهي تقريباً لا نقيم روابط كيميائية .
 * أن طاقة التأين تتناقص بازدياد العدد الذري (Z) لهذه العناصر وهذا ناتج من تأثير الحاجز الإلكتروني المتزايد بين النواة والكترونات الطبقة الخارجية مما يؤدي إلى ضعف ارتباط هذه الإلكترونات بالنواة فيسهل نزعها ولكن بصفة عامة نجد أن طاقة التأين تكون مرتفعة في هذه العناصر وبقيّة عناصر الجدول الدوري ويعود هذا إلى عدم ثبات الأيون الموجب الذي يتكون وبما أن الطبقة الخارجية لهذه العناصر مكتملة فإنه لا يتشكل الأيون السالب .



باستثناء العنصرين الأخيرين المشعّين (رادون والاونوكتيوم) كل عناصر المجموعة توجد في الغلاف الجوي بكميات صغيرة جدا والتي تسمى بالغازات النادرة في الغلاف الجوي ويعود السبب في الخمول الكيميائي لعناصر هذه المجموعة الى الأسباب التالية

- 1- كل عناصر هذه المجموعة عدا الهيليوم يمتلك ترتيب الكتروني كامل من نوع $s^2 p^6$ في الغلاف الخارجي اما الهيليوم فان غلابة الخارجي مكتمل أيضا وهو من نوع $1s^2$ ، وبسبب الترتيب المستقر في غلاف التكافؤ لذا فان هذه العناصر ليس لها ميل لفقدان او اكتساب او مشاركة للإلكترونات مع ذرات عناصر أخرى أي قدرتها على اكتساب او فقدان الالكترونات يساوي صفر
- 2- جميع الاوربتالات الموجودة في ذرات هذه العناصر ممتلئة بشكل كامل (أي تحتوي على الكترونيين) أي لا يوجد الكترون منفرد يمكن ان يشكل الاصرة التساهمية وبالتالي يكون مركب تساهمي
- 3- طاقة التأين لعناصر هذه المجموعة عالية جدا وبالتالي فان ذرات هذه العناصر ليس لديها ميل لفقدان الكترون وتكوين ايون موجب وبالتالي تكوين مركب ايوني
- 4- السالبية الكهربائية لعناصر هذه المجموعة قليلة جدا لذلك لا تمتلك ذرات هذه العناصر ميل لاكتساب الكترون وتكوين الايون السالب وبالتالي تكوين مركب ايوني

2	He Helium	$1s^2$
10	Ne Neon	$[He] 2s^2 2p^6$
18	Ar Argon	$[Ne] 3s^2 3p^6$
36	Kr Krypton	$[Ar] 4s^2 3d^{10} 4p^6$
54	Xe Xenon	$[Kr] 5s^2 4d^{10} 5p^6$
86	Rn Radon	$[Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$

الى جانب التشابه في الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي والخمول الكيميائي فان النقاط أعلاه تبرز وضع هذه العناصر ضمن مجموعة واحدة . ويلاحظ أيضا التدرج في الخواص بين عناصر هذه المجموعة بزيادة العدد الذري مثلا

- 1- جميعهم غازات عديمة اللون وعديمة الرائحة والمذاق
- 2- لا تحترق هذه الغازات ولأتساعد على الاحتراق
- 3- توجد جميعها في الطبيعة بصورة أحادية الذرة

- ٤- كل عناصر المجموعة تمتلك درجات انصهار و غليان واطئة وهي تزداد بزيادة العدد الذري لعناصر المجموعة . ومن ملاحظة القيم في الجدول أعلاه نلاحظ ان الهليوم يمتلك اقل درجتي انصهار و غليان ويعود السبب في ذلك الى ضعف قوى الجذب الجزيئي لكل عناصر المجموعة علما ان هذه القوى (قوى الجذب الجزيئي) تزداد مع زيادة الكتلة الذرية من الهيليوم الى الرادون لذلك تزداد درجة الانصهار والغليان بزيادة العدد الذري .
- ٥- في ركن العناصر الممتلئة يلاحظ ان نصف القطر يقل مع زيادة العدد الذري من المجموعة الأولى الى المجموعة ١٧ ومع ذلك فان نصف قطر المجموعة ١٨ (مجموعة الغازات النبيلة) التي تأتي بعد المجموعة ١٧ تكون مرتفعة بشكل استثنائي وهذا يرجع الى حقيقة توافق نصف القطر الذري مع نصف قطر فاندرفالز في مجموعة الغازات النبيلة علما ان نصف قطر فاندرفالز يكون عادتا (دائما) اكبر من نصف القطر التساهمي . يزداد نصف قطر فاندرفالز للغازات النبيلة تدريجيا مع زيادة العدد الذري من الهيليوم الى الرادون وهذا ناتج عن إضافة غلاف جديد خارجي في كل مرة .
- ٦- كل عناصر المجموعة تمتلك طاقة تأين عالية ، تقل طاقة التأين هذه مع زيادة العدد الذري في المجموعة من الهيليوم الى الرادون ، ولذلك فان طاقة التأين لعناصر هذه المجموعة هي الأعلى من بين العناصر في نفس الدورة
- ٧- تمتلك عناصر هذه المجموعة قابلية ذوبان شحيحة في الماء ، بشكل عام تزداد قابلية الذوبان مع زيادة العدد الذري
- ٨- باستثناء الهيليوم يمكن امتصاص هذه الغازات بواسطة فحم جوز الهند بدرجات حرارة مناسبة
- ٩- تعطي هذه الغازات أطيايف مميزة يمكن استخدامها في التعرف عليها
- ١٠- تمتلك هذه الغازات قابلية توصيل كهربائي عالية نسبيا أي انها تنتج أضواء ملونة مميزة عند وضعها في مجال تفرغ كهربائي
- ١١- من الصعب نسبيا تكثيف هذه الغازات وذلك لوجود قوى فاندرفالز الضعيفة في هذه الغازات ومع ذلك يصبح التسهيل (التكثيف) اسهل مع زيادة العدد الذري من الهيليوم الى الزينون مع زيادة هذه القوى بشكل تدريجيا

وجودها Occurrence

الغازات النبيلة (عدا الرادون) توجد بصورة حرة ومصادرها الرئيسية هي

- ١- الهواء :- يعتبر مصدر مهم للعناصر الخمسة الأولى في المجموعة حيث تشكل نسبة ١% نسبة حجمية من حجم الهواء بشكل الاركون النسبة الأساسية اما باقي العناصر فتوجد بنسب صغيرة
- ٢- الغاز الطبيعي :- يحتوي الغاز الطبيعي الموجود في بعض المناطق (مثلا أمريكا وكندا) على نسبة تتراوح بين ٢-٧% من الهيليوم ، حيث يتم الحصول حاليا على معظم حاجتنا من الهيليوم من هذا المصدر
- ٣- مياه الينابيع :- تحتوي بعض مياه الينابيع على نسبة من الهيليوم والاركون والنيون المذاب في الماء وبكميات قليلة
- ٤- المعادن المشعة :- المعادن المشعة مثل (Monazite , Clevite , Pitchblende and Uranite) تحتوي على كميات قليلة من الهيليوم

يتم عزل الغازات النبيلة من الهواء (الغلاف الجوي) بواسطة طريقتين

أ- Chemico-physical method

ب- Physical method

الخواص الفيزيائية للعناصر الخاملة :

جميع هذه العناصر غازية أحادية الذرة لها درجات غليان وانصهار متقاربة جداً ومنخفضة تؤدي زيادة بسيطة من الحرارة إلى انتقال هذه العناصر من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة ومن ثم إلى الحالة الغازية

الهيليوم He :

حتى الحرب العالمية الثانية كان الهيليوم يستخدم في المناطيد الهوائية نظراً لخفته ولعدم اتحاده بالعناصر أو المركبات الأخرى وحالياً يستخدم في اللحام في جو خامل . يستخدم الهيليوم أيضاً في الإعلانات التجارية فهو يعطي اللون الزهري الفاتح

النيون Ne :

يستخدم هذا الغاز في الإعلانات حيث أنبوب التفريغ المحتوي على غاز النيون برتقالياً محمراً .

الأرجون Ar :

يوجد بكميات لا بأس بها في الهواء الجوي ويستخدم لتحقيق جو خامل في المصابيح المتوهجة ووجود بخار الزئبق في انبوب التفريغ فإنه يؤدي إلى لون أزرق مخضر .

الكريبتون والزينون Kr ,Xe

وهما من العناصر قليلة التطاير لذلك يمكن فصلها بسهولة بالتقطير التجزيئي ، وتستخدم هذه الغازات في المصابيح والإعلانات التجارية فالكريبتون يعطي ضوءاً أبيض ناصع أما الزينون فيعطي لوناً أزرق مخضراً .

الخواص الكيميائية للعناصر الخاملة :

الظاهرة المهمة في الكيمياء هي ظهور بعض المركبات لغازات النادرة التي كانت تعد لفترة طويلة خاملة كيميائية أهمها مع الفلور .

مركبات الزينون : للزينون مركبات منها المركب $Xe(PtF_6)$ والمركب $Xe(PtF_6)_2$ وهي نتج من تفاعل فلوريد البلاتين مع الزينون .

مركبات الكريبتون : استطاع العلماء تحضير المركب KrF_4 تحت التفريغ الكهربائي عند درجة حرارة الهواء السائل وهو مركب صلب أبيض يتسامى عند 30° .

الرادون **Rn** :

يحضر فلوريد الرادون باتحاد الرادون الغاز المشع مع الفلور عند درجة حرارة 400° م وهو ثابت قليل التطاير وهو من المركبات الأيونية .

استخدامات الغازات النادرة :

- يستخدم الأرجون صناعيا كجو خامل تجرى فيه المعالجات الحرارية للفلزات (انصهار - تحضير الخلائط - تكسير الغازات - تنقية - لحام) كما أن القوس الكهربائي يعمل في جو من الأرجون كما يستخدم الأرجون أيضا كغاز تملأ به المصابيح المتوهجة عوضا عن النتروجين .
- تستخدم الخواص الطيفية للغازات النادرة في المصابيح الضوئية ففي الأنابيب المفرغة تحت ضغط يبلغ بضعة ملليمترات وذات جهد عال نجد أن الغازات النادرة تعطي تالفا ذا ألوان مختلفة حسب نوع الغاز فالأرجون وبخار الزئبق يعطيان لونا أزرق تحضر الهليوم يعطي لونا زهريا أما النيون فيعطي لونا برتقاليا محمرا و الكريبتون يعطي لونا أزرق شاحبا والزينون يعطي اللون الأزرق المخضر .

مركبات الغازات النبيلة Compounds of Noble Gases :-

بسبب الترتيب الإلكتروني المستقر ، وطاقة التأين العالية واللفة الإلكترونية العالية لا يتوقع ان تكون الغازات النبيلة مركبات كيميائية مع عناصر اخرى . ومع ذلك فقد اظهرت الدراسات الحديثة انه في ظل ظروف معينة تكون هذه الغازات وخاصة الغازات الاعلى في المجموعة قادرة على تكوين بعض المركبات . كانت المركبات الوحيدة المعروفة قبل عام ١٩٦٢ هي تلك التي لوحظت في انابيب التفريغ الكهربائي .

في عام ١٩٦٢ استطاع Bartlett الحصول اول مركب لغاز نبييل على شكل مادة صلبة حمراء وقد افترض له الصيغة $Xe^+PF_6^-$ ، من المعروف الان ان الصيغة هذا المركب اكثر تعقيدا من ذلك . ان كيمياء الزينون مع الفلور والاكسجين واسعة جدا كما ان للزينون مركب مع النتروجين ولكن اكثر هذه المركبات التي يرتبط فيها الزينون مع عناصر اخرى تكون غير مستقرة .

مركبات الزينون Xenon Compounds :-

يتفاعل الزينون فقط مع الفلور بشكل مباشر ويتم الحصول على مركبته مع الاوكسجين بشكل غير مباشر وذلك من تفاعل الاوكسجين مع فلوريدات الزينون بعض هذه المركبات مستقر جدا ويمكن تحضيره بكميات كبيرة والجدول الاتي يعطي بعض المركبات المهمة للزينون مع خواصها

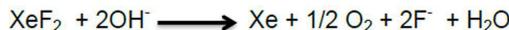
حالة الاكسدة	المركب	الشكل	درجة الانصهار (م)	البنية
II	XeF_2	بلورات عديمة اللون	129	خطي
IV	XeF_4	بلورات عديمة اللون	117	مربع
VI	XeF_6	بلورات عديمة اللون	49.6	معدن
	$XeOF_4$	سائل عديم اللون	46	هرم مربع
	XeO_3	بلورات عديمة اللون	-	هرمي
VIII	XeO_4	غاز عديم اللون	-	رباعي السطوح

- الفلوريدات :-

تبين دراسات الديناميكية الحرارية للتفاعلات



الفلوريدات الثلاثة مواد متطايرة وتتسامى بسهولة عند درجة $25^\circ C$ ويمكن حفظها في اواني من النيكل لكن XeF_4 و XeF_6 يتسميان بسهولة وينبغي حفظهما حتى من الكميات القليلة جدا من الماء . يحضر ثنائي فلوريد الزينون مع كميات ناقصة من الفلور عند ضغط عال يذوب المركب في الماء ليعطي محاليل غير مقبولة الرائحة من (XeF_2) يكون التحلل المائي بطيئا في المحلول القاعدي ، لكنه سريعا بوجود القواعد



تعد هذه المحاليل عوامل مؤكسدة قوية تحول HCl الى Cl_2 ، Ce^{+3} الى Ce^{+4} ويمثل XeF_2 عامل فلورة معتدل للمركبات العضوية ، اذ يتحول البنزين الى C_6H_6F يحضر رباعي فلوريد الزينون (الذي يكون تحضيره ايسر من بقية الفلوريدات) من تسخين مزيج 5:1 من الزينون والفلور عند درجة حرارة $400^{\circ}C$ وضغط 6 atm لعدة ساعات . يشابه XeF_6 مع XeF_2 باستثناء سلوكه بالنسبة للتحلل المائي ويستعمل (XeF_4) لفلورة الحلقات الرومانية في مركبات مثل التلويين

يتم الحصول على سداسي فلوريد الزينون من تفاعل رباعي فلوريد الزينون مع الفلور تحت ضغط عالي او من تفاعل مباشر للزينون مع الفلور في درجات حرارة اعلى من $250^{\circ}C$ وضغط اعلى من 50 atm ، سداسي فلوريد الزينون فعال جدا مثلا مع الكوراتز



تركيب (هيكل) فلوريدات الزينون :- Structure of Xenon Fluorides

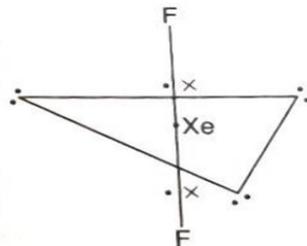
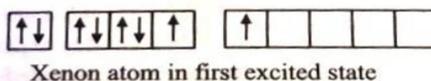
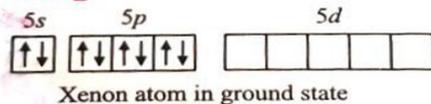
التاصر في هذه المركبات تساهمي ، يتضمن تركيبها على عدم ازدواج الكترونات في الorbitالات p ونقل الالكترونات الزائدة الى اورbitالات d الخارجية. في الحالة المثارة تكون ذرة الزينون في انواع مختلفة من التهجين حسب الترتيب الالكتروني . الالكترونات غير المزدوجة (المنفردة) في الorbitالات المهجنة تكون اصرة تساهمية من نوع سيكما مع ذرات الفلور . يمكن التنبؤ بتهجين وشكل فلوريدات الزينون بمساعدة العلاقة التالية

Hybridization = $1/2$ [No. of electrons in the valence shell of central atom+ No. of monovalent atoms surrounding the central atom - charge on the cation + charge on the anion]

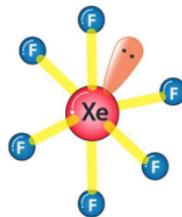
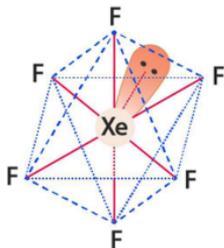
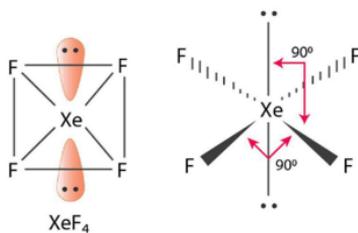
تهجين = $2/1$ [عدد الالكترونات في قذيفة التكافؤ من الذرة المركزية + عدد الذرات الأحادية التكافؤ المحيطة بالذرة المركزية - الشحنة على الكاتيون + الشحنة على الأنيون]

Molecule	Total number of orbitals undergoing hybridization	Hybridization	Shape
XeF_2	$1/2[8 + 2 - 0 + 0] = 5$	sp^3d	Linear
XeF_4	$1/2[8 + 4 - 0 + 0] = 6$	sp^3d^2	Square planar
XeF_6	$1/2[8 + 6 - 0 + 0] = 7$	sp^3d^3	Distorted octahedral

XeF_2



عند تكوين XeF_2 تاخذ الذرة المركزية تهجين من نوع sp^3d ويكون شكل الجزيئة ثنائي الهرم مثلث القاعدة (trigonal bipyramidal) . حيث تقع ذرة الزينون وذرتي الفلور على خط مستقيم في حين تشغل المزدوجات الالكترونية الثلاثة رؤوس المثلث (القاعدة المثلثية)



HYBRIDIZATION OF XeF_6



محاضرات الكيمياء للاعضوية للعام الدراسي 2020-2021

للمرحلة الثانية / الكورس الاول



المحاضرة الرابعة

العناصر القلوية - الصفات العامة - تحضيرها ووجودها

اعداد مدرس المادة :م. حيدر شنشول محمد

Alkali Metals and their Compounds**الفلزات القلوية ومركباتها :-**

فلزات المجموعة الأولى (AI) عدا الهيدروجين تسمى بالفلزات القلوية وذلك بسبب ان هذه الفلزات عندما تتفاعل مع الماء تنتج محلول مائي قاعدي، تحتل الفلزات القلوية مكانا في بداية كل دورة من دورات الجدول الدوري باستثناء الدورة الاولى التي تبدأ بالهيدروجين ، تعتبر هذه المجموعة الاكثر تجانسا من بين كل مجموعات الجدول الدوري حيث تظهر تشابها ملحوظا في تدرج خصائصها مع زيادة العدد الذري حيث يعطي التوزيع الالكتروني لذرات الفلزات القلوية بعض المعلومات عن خواصها الكيميائية وكذلك خواص المركبات التي تكونها ، حيث تمتلك هذه العناصر الترتيب الالكتروني للغاز النبيل مضاف له الكترون واحد في اوربتال من نوع s ، تكون طاقات التأيّن الاولى لعناصر هذه المجموعة واطنة وهي اوطأ مما هي عليه في جميع الذرات الاخرى، وتكون طاقة التأيّن الثانية اعلى كثيرا من الاولى وهكذا ، يعد فقدان الالكترون الاول عملية سهلة جدا ولما كان الايون الناتج يمتلك بنية الغاز النبيل الاكثر استقرارا لذا فإن هذه العملية تكون هي السائدة على كيميائية تفاعلات هذه العناصر وباستثناء بعض المركبات التي تظهر فيها الفلزات القلوية مرتبطة باصرة تساهمية فان معظم مركبات عناصر هذه المجموعة مركبات ايونية . وبسبب امتلاك ذرات وايونات الفلزات القلوية ابسط التوزيعات الالكترونية فليس غريبا ان تظهر تأثيرات الحجم والكتلة على خواصها الكيميائية والفيزيائية بصورة واضحة . وبسبب هذا التشابه في التوزيع الالكتروني للغلاف الخارجي وكذلك في التكافؤ لذا تشترك هذه العناصر في الكثير من الخواص الكيميائية. منها سلوكها كعوامل مختزلة قوية جدا وتأكسدها عند تعرضها للهواء بشدة ، كما انها لا توجد بصورة منفردة في الطبيعة بسبب نشاطها الكيميائي وقدرتها على تكوين المركبات.

استمدت كلمة (alkali) قاعدي من الكلمة العربية Alquili وتعني (رماد النباتات) . الفلزات القلوية هي الأكثر تفاعلاً بين جميع الفلزات تتفاعل بسهولة مع الماء والهواء. لا توجد الفلزات القلوية حرة في طبيعتها لكنها توجد بصيغة املاح ، كونها تتفاعل بسرعة . وبسبب فعاليتها العالية يجب تخزينها في النفط هذا يمنع تفاعل الفلزات القلوية مع الاكسجين وبخار الماء في الهواء .

عناصر القطاع (S) S-BLOCK**أولاً : المجموعة الأولى IA (مجموعة الفلزات القلوية)**

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

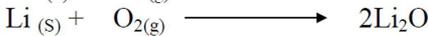
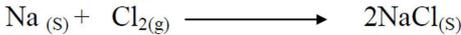
التركيب الإلكتروني :

تتمتع هذه العناصر بأنها أحادية التكافؤ وهي تفقد إلكترونها الخارجي بسهولة نظراً 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 إلى الفراتسيوم Fr أي باتجاه ازدياد الحجم الذري نفسه حيث يسهل فقدان إلكترون التكافؤ (أي يقل جهد التأين)

Element	At. No.	Electronic configuration	Configuration of the valency shell
Li	3	1s ² , 2s ¹	2s ¹
Na	11	1s ² , 2s ² , 2p ⁶ , 3s ¹	3s ¹
K	19	1s ² , 2s ² , 2p ⁶ , 3s ² , 3p ⁶ , 4s ¹	4s ¹
Rb	37	1s ² , 2s ² , 2p ⁶ , 3s ² , 3p ⁶ , 3d ¹⁰ , 4s ² , 4p ⁶ , 5s ¹	5s ¹
Cs	55	1s ² , 2s ² , 2p ⁶ , 3s ² , 3p ⁶ , 3d ¹⁰ , 4s ² , 4p ⁶ , 4d ¹⁰ , 5s ² , 5p ⁶ , 6s ¹	6s ¹
Fr	87	1s ² , 2s ² , 2p ⁶ , 3s ² , 3p ⁶ , 3d ¹⁰ , 4s ² , 4p ⁶ , 4d ¹⁰ , 4f ¹⁴ , 5s ² , 5p ⁶ , 5d ¹⁰ , 6s ² , 6p ⁶ , 7s ¹	7s ¹

الخواص العامة:

- 1) إن كثافة هذه العناصر صغيرة بما فيه انخفاض درجة الغليان ويجعلها متطايرة .
- 2) هي فعالة كيميائياً وكهربائيتها الموجبة أكبر من الكهربائية الموجبة لأي عنصر من عناصر الجدول الدوري ولا تقوم بتفاعلات تبادل مع العناصر الأخرى لا سيما العناصر الانتقالية .
- 3) تتشكل روابط أيونية مع أيونات أشباه الفلزات للفصلتين السادسة والسابعة معطيه مركبات بيضاء قابلة للذوبان في المحاليل القطبية ولكنها لا تعطي روابط تساهمية إلا في المركبات العضوية .
- 4) لا تتشكل هذه العناصر معقدات لأن أنصاف أقطارها كبيرة حيث إن تشكيل المعقد يحتاج إلى كثافة إلكترونية معينة حول ذرة الفلز ونظراً لان حجم أيونات الفلزات القلوية كبير وشحنتها صغيرة فإنها لا تتشكل معقدات .
- 5) تتفاعل المعادن القلوية مع معظم اللامعادن وذلك لسهولة تأكسدها حيث تتفاعل مع جميع الهالوجينات F₂ , Cl₂ , Br₂ , I₂ مكونة الأملاح المعروفة كما أن لها قابلية للتفاعل مع الأكسجين

**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 أملاح من ترسبات الكلوريد والكبريتات ويمكن ان يوجد الصوديوم على هيئة بورات الصوديوم (البوراكس) (Na₂B₄O₇·10H₂O) وأيضاً على شكل كاربونات الصوديوم (Na₂CO₃) يعتبر كل من الصوديوم والبوتاسيوم، من أكثر العناصر القلوية انتشاراً في القشرة الأرضية فهما العنصران السابع والثامن الأكثر وفرة بالقشرة الأرضية فمركباتهما شائعة جداً وقد عرفت واستخدمت منذ وقت طويل أما الليثيوم، والروبيديوم، والسيزيوم تكون ضعيفة الانتشار، وتبلغ نسبتها الوزنية المنوية، حوالي 2.6 للصوديوم، و2.4 للبوتاسيوم، و4×10⁻⁵ لليثيوم، و10⁻⁶ للروبيديوم وللسيزيوم 10⁻⁷

الخواص الكيميائية :- Chemical properties

الفلزات القلوية تكون اكثر الفلزات فاعلية ويعو السبب في ذلك الى

١- تمتلك طاقة تاين واطنة حيث تفقد الكترون تكافؤ بسرعة لتكون الايون الموجب الاحادي M^+

٢- تمتلك حرارة تبخر واطنة وسهولة تحولها الى طور البخار

٣- تمتلك طاقة تميو عالية

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 $100^{\circ}C$ وعند درجة حرارة $200^{\circ}C$ يتكون اوكسيد الليثيوم Li_2O ، كما يعطي الصوديوم مزيجا من الاكاسيد والبيروكسيد Na_2O_2 ويعطي البوتاسيوم KO_2 عند درجة $200^{\circ}C$ و K_2O_2 عند درجات الحرارة الاعلى وتحت ظروف خاصة يعطي السيزيوم اي من الاكاسيد الثانوية في السلسلة Os_3 و Os_7O_2 و Os_4O و Os_7O . يعطي تسخين الفلزات القلوية مع الهيدروجين والهالوجينات --- الهيدريدات والهاليدات على التوالي



بصورة عامة تزداد الفعالية للفلز القلوي مع زيادة العدد الذري فمثلا يتفاعل الليثيوم بشكل طبيعي مع سائل البروم لكن البوتاسيوم يتفجر كما يتفاعل الليثيوم بسهولة مع غاز النتروجين ويكون النتريد



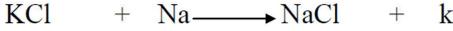
في حين لا يحدث هذا التفاعل مع الفلزات القلوية الاخرى

تتفاعل جميع الفلزات القلوية مع الهواء حيث يتكون الهيدروجين في هذه العملية وندرج أدناه بعض التفاعلات العامة لفلزات الترابية القلوية



طرق تحضير الفلزات القلوية

يحضر كل من الليثيوم والصوديوم بطريقة التحلل الكهربائي لمنصهرات املاحها او لمنصهر مزيج ملحي ذي درجة حرارة واطنة. أما البوتاسيوم والربيديوم تحضر بطريقة أختزال كلوريداتها وذلك لان منصهرات هذه العناصر ذات درجة واطنة لا يمكن تحضيرها بطريقة التحلل الكهربائي كما في التفاعلات الاتية:-



ويحضر السيزيوم بأختزال الومينات السيزيوم CsAlO_2



محاضرات الكيمياء للاعضوية للعام الدراسي 2020-2021

للمرحلة الثانية / الكورس الاول



المحاضرة الخامسة عشر

التماثل : اهمية التماثل في الكيمياء , عمليات التماثل , امثلة توضيحية .

اعداد مدرس المادة :م. حيدر شنشول محمد

جدول ١-١: بعض الأشكال الهندسية الشائعة للجزيئات الكيميائية.

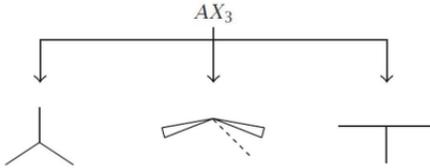
				
AX_6	AX_5	AX_4	AX_3	AX_2
ثماني أوجه	سداسي أوجه	رباعي أوجه	شكل مثلثي	شكل خطي
SF_6 , $W(CO)_6$	PF_5	CH_4	BF_3	$BeCl_2$
(O_h)	D_{3h}	NH_4^+	SO_3	$(D_{\infty h})$
		(T_d)	NO_3^-	
			CO_3^{2-}	
			(D_{3h})	

		
AX_5	AX_4	AX_3
هرم بقاعدة مربعة	أرجوحة بحر	هرم بقاعدة مثلثية
BrF_5	SF_4	NH_3
(C_{4v})	(C_{2v})	(C_{3v})

		
AX_4	AX_3	AX_2
شكل مربع مستو		شكل منثني
XeF_4 , $[PtCl_4]^{2-}$	ClF_3	H_2O , NO_2 , O_3
(D_{4h})	(C_{2v})	(C_{2v})

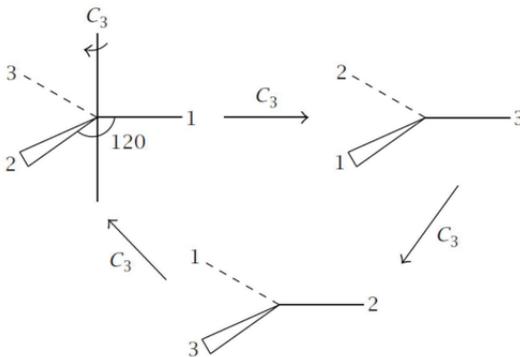
(١-١-٢) عمليات الدوران في الجزيئات ذات الصيغة العامة AX_3

يمكن اعتبار الأشكال الهندسية الثلاثة التالية (شكل ١-٤):



شكل ١-٤: الأشكال المحتملة للمركبات AX_3 .

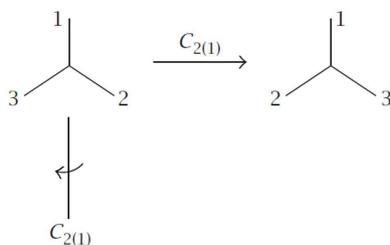
(أ) AX_3 ذو الشكل الهندسي المثلثي المستوي،
وتمثله جزيئات SO_3 و BF_3 ، أو الشق الأيوني NO_3^-



ومن هذه العمليات يتضح أن إجراء عملية الدوران حول محور الدوران الثلاثي الرتبة (زاوية $\theta = 120^\circ$) ثلاث مرات يعيد الجزيء إلى نفسه؛ حيث يمكن تمثيل هذه العمليات بالصورة:

$$C_3 * C_3 * C_3 = C_3^3 = E,$$

فعلامة الضرب هنا تشير إلى إجراء العملية C_3 على الشكل الجديد الذي نشأ من إجراء C_3 ، وأن إجراء العملية C_3^3 يشير إلى إجراء العملية C_3 ثلاث مرات، وهي تكافئ عنصر الوحدة E ؛ أي الحصول على الشكل المطابق بعد إجراء C_3 ، وكأنتنا لم نُجرِ أي تغيير على الاتجاه الأصلي. ومفهوم عملية الضرب هنا هو تتابع إجراء عمليات التماثل. ويُلاحظ أن رسم الجزيء في الصورة التالية يبين ثلاثة محاور دوران ثنائية الرتبة:



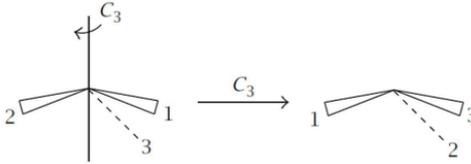
واحد منها هو $C_{2(1)}$ ؛ أي C_2 الذي يمر في الذرة المركزية والذرة الطرفية (1). وهناك أيضاً $C_{2(2)}$ ، وأثره هو ترك الذرة (2) في مكانها بينما تتبادل الذرتان (1) و(3) مكانيهما. وهناك أيضاً $C_{2(3)}$ ، وحوله تتبادل الذرتان (1) و(2) مكانيهما.

وخلاصة القول أن AX_3 المثلثي المستوي يحوي محوراً رئيسياً ثلاثي الرتبة C_3 ، يمر فقط في الذرة المركزية وينقل الذرات الطرفية بعضها إلى أماكن بعض، بجانب ثلاثة محاور ثنائية الرتبة كما بيّننا أعلاه. ومن الجدير بالذكر أن العلاقة:

$$C_3, 3C_2$$

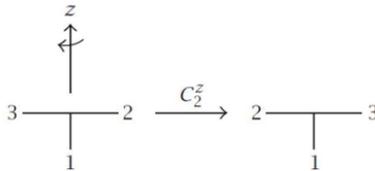
تسمى علاقة بينية أو داي هيدرال Dihedral، ويُرمز لها بالرمز D_3 في هذه الحالة.

(ب) AX_3 ذو الشكل الهرمي، وتمثله الجزيئات PCl_3 و NH_3



وفي هذه الحالة لا يوجد إلا محور دوران ثلاثي الرتبة فقط C_3 كالمبين في الشكل.

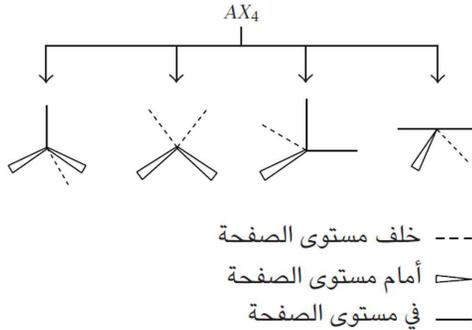
(ج) AX_3 على شكل حرف T



وجزيء ClF_3 له هذا الشكل الهندسي.

(٢-١-١-٢) عمليات الدوران في الجزيئات ذات الصيغة العامة AX_4

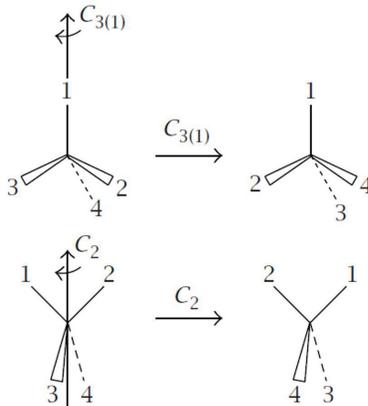
يمكن اعتبار الأشكال الهندسية الأربعة في شكل ١-٥.



شكل ١-٥: احتمالات الأشكال الهندسية للجزيئات AX_4 .

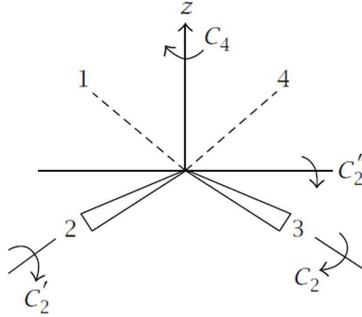
(أ) رباعي الأوجه المتثلثية AX_4

هذا الشكل الهندسي نجده في جزيئات عدة؛ منها الميثان (CH_4)، وكاتيون الأمونيوم (NH_4^+)، ومترابك كربونيل النيكل $Ni(CO)_4$ ، وغيرها. ويتميز هذا الشكل الهندسي بوجود أربعة محاور دوران ثلاثية الرتبة، وثلاثة محاور دوران ثنائية الرتبة، يوضحها الشكل ١-٦:



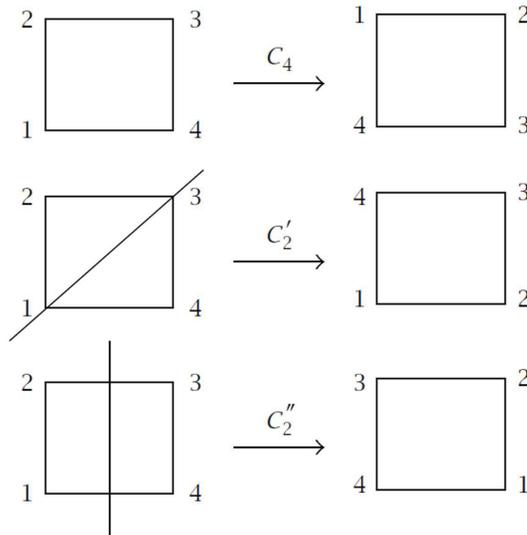
شكل ١-٦: جزيء رباعي أوجه يبين تعدد محاور الدوران الثلاثية ومحاور الدوران الثنائية.

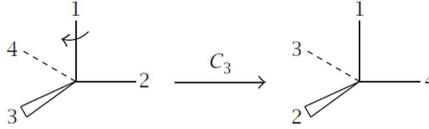
(ب) AX_4 مربع مستوي



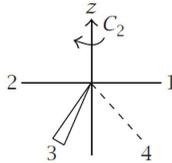
--- خلف مستوى الصفحة
 — أمام مستوى الصفحة
 — في مستوى الصفحة

يحتوي C_4 ، وهو المحور العمودي على مستوى الجزيء الأفقي، ويمر في الذرة المركزية فقط، ويحتوي أيضاً أربعة محاور C_2 . ومرة أخرى تتضح هنا العلاقة $4C_2$ و C_4 التي تعطي الرمز D_4 (أي محور دوران رئيسياً C_4 تتعامد عليه أربعة محاور C_2 ، واكتفينا بتوضيح اثنين منها كما في الشكل التالي):



(ج) هرم ثلاثي القاعدة المستوية AX_4 

مع ملاحظة أن الرابطة بين الذرة (1) والذرة المركزية أطول من باقي الروابط الثلاث المتساوية، التي تكون القاعدة المثلثية للشكل الهرمي. وهنا لا يوجد إلا محور دوران ثلاثي الرتبة.

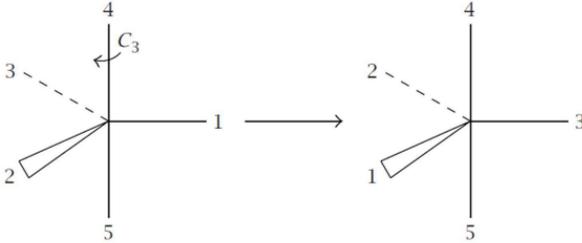
(د) شكل أرجوحة البحر AX_4 Seesaw

وهذا الشكل الهندسي ذو محور دوران واحد فقط ثنائي الرتبة، مثل جزيء الماء، ويمثله جزيء SF_4 .

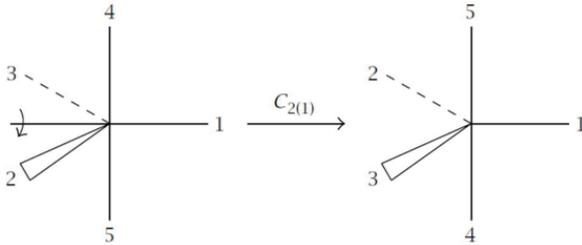
(٢-١-٣) جزيئات لها الصيغة العامة AX_5

وهنا سندرس حالتين فقط؛ هما:

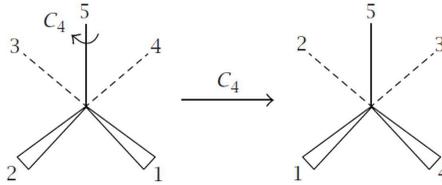
(أ) حالة هرمين مشتركين في قاعدة ثلاثية Trigonal bipyramid



وهذان الهرمان مشتركان في القاعدة المثلثية 1، 2، 3 في الشكل أعلاه، وقمة الهرم العلوي هي الذرة رقم 4، وقمة الهرم السفلي هي الذرة رقم 5. ومن الممكن ملاحظة وجود ثلاثة محاور ثنائية الرتبة تمر في قاعدة الهرمين هي: $C_{2(1)}$ ، $C_{2(2)}$ ، $C_{2(3)}$ ، كما حدث في حالة الجزيء AX_3 المثلثي المستوي. ونكتفي بإجراء عملية $C_{2(1)}$ على هذا الشكل كممثل لعمليات الدوران الثنائية.



وهنا يتضح أثر هذه العملية على نقل الذرتين الطرفيتين (2) و(3)، تحل كلٌّ منهما مكان الأخرى، وكذلك (4) و(5). $Fe(CO)_5$ و PF_5 هما مثالان لجزيئات لها هذا الشكل الهندسي.

(ب) حالة هرم رباعي القاعدة BrF_5 

وهذا الشكل لا يحتوي إلا على محور دوران رباعي الرتبة يمر في الذرة المركزية وفي الذرة
رقم (5) الممتلئة لقمة هذا الهرم. وأهرامات الجيزة خير مثال على هذا الشكل الهندسي
الجميل؛ فقد بناها قدماء المصريين على قواعد رباعية الشكل منتظمة.