

## الهيدروجين (Hydrogen) $H_2$

### الهيدروجين

إن اسم الهيدروجين يعني مولد الماء الذي أطلق عليه العالم لافوازييه.

### الخواص العامة والفيزيائية للهيدروجين

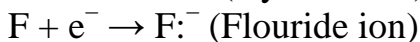
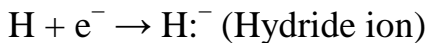
#### General and physical properties of hydrogen

1. الهيدروجين هو أبسط العناصر المعروفة حيث يمتلك أوريبتالاً واحداً ويتفاعل مع جميع العناصر الباقية تقريباً حيث يتفاعل من خلال اكتساب أو مشاركة إلكترون آخر وبذلك يعتبر سلوكه بسيط وغير معقد.
2. يمتلك الهيدروجين سالبية كهربائية متوسطة القيمة وهذا يجعل تأصره ذات مدى واسع من القطبية تتراوح من أيون الهيدروجين الموجب ( $H^+$ ) في هاليدات الهيدروجين مثل  $HCl$  و  $HBr$  إلى أيون الهيدروجين السالب ( $H^-$ ) في هيدريدات الفلزات مثل  $NaH$ .
3. رمزه الكيميائي  $^1_1H$  والترتيب الإلكتروني له هو  $1s^1$  لاحتوائه على بروتون واحد وإلكترون واحد وبذلك يعتبر الهيدروجين هو أصغر ذرة في الطبيعة.
4. نظراً لكون الهيدروجين لا يتلائم مع بقية الزمر في الجدول الدوري لذا يمكن اعتباره مقدمة في تصنيف الجدول الدوري للعناصر.

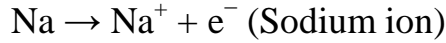
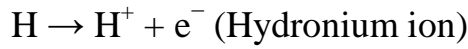
### غربة موقع الهيدروجين في الجدول الدوري

ففي الوقت الذي يعتبر فيه أن غاز الهليوم ( $He$ ) من أحد الغازات النبيلة، فإن الهيدروجين يمكن أن يظهر تشابه ملحوظ مع ثلاث زمر في الجدول الدوري والتي تستحق الإشارة لها كدليل لكيمياء الهيدروجين.

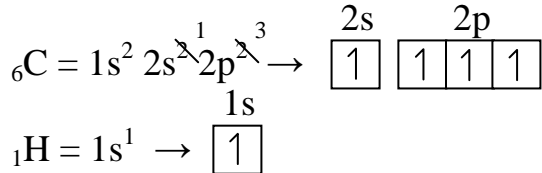
1. يظهر الهيدروجين ميلاً لاكتساب إلكترون ليكون أيون الهيدريد السالب ( $H^-$ ) وبذلك يشابه الهالوجينات.



2. قد يفقد الهيدروجين إلكترونًا ليكون أيوناً موجباً ( $H^+$ ) وبذلك يشابه العناصر القلوية لاحتواءه على إلكترون واحد في الأوربيتال s.



3. يمتلك الهيدروجين غلافًا تكافؤيًا نصف مشبع مكوناً أواصر تساهمية مع العديد من العناصر بذلك يشابه زمرة الكربون.



وإذا أُريدَ شمول الهيدروجين في أي زمر من الزمر الثلاث أعلاه وجب أن تكون صفاته نموذجية لتلك الزمرة ولكون صفاته مميزة وبسبب تأثرها الشديد بـ (أ) صغر الحجم. (ب) نسبة الشحنة إلى نصف القطر ( $Z/r$ ). لذا فقد تم وضع الهيدروجين في موقع فريد في الجدول الدوري أي في وسط قمة الجدول الدوري من خلال وضعه على رأس زمرة القلويات أي في بداية الجدول الدوري.

### تواجد الهيدروجين

يعد الهيدروجين من أكثر العناصر توفراً في الكون وربما تكونت العناصر الأخرى من الهيدروجين بعمليات انشطار نووية في النجوم وفي الأرض وكذلك يوجد الهيدروجين متحداً مع عناصر أخرى وبصورة خاصة بشكل ماء أو في المركبات العضوية المختلفة مثل الهيدروكربونات والكاربوهيدرات والأمونيا ومشتقاتها وحامض الكبريتيك وهيدروكسيد الصوديوم وغيرها.

### النظير

وهو العنصر الذي يتشابه مع نظيره بالخواص الكيميائية أي لها نفس التركيب الإلكتروني وتختلف في صفاتها الفيزيائية وخاصة بالصفات المتعلقة بالكتلة مثل معدل النفوذ وكثافته وغيرها من الصفات.

وهناك ثلاث نظائر للهيدروجين

1. الهيدروجين الاعتيادي الخفيف  $^1_1\text{H}$ :

وعده الكتلي = 1 وتوفره الطبيعي = 99.98% (تحتوي نواته على بروتون واحد).

2. الديتيريوم (الهيدروجين الثقيل)  $^2_1\text{D}$  or  $^2_1\text{H}$  (Deuterium):

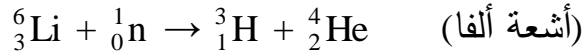
عده الكتلي = 2 وتوفره الطبيعي = 0.02% (تحتوي ذراته على بروتون ونيوترون).

3. التريتيوم  $^3_1\text{T}$  or  $^3_1\text{H}$  (Tritium):

عده الكتلي = 3 وتوفره الطبيعي =  $10^{-7}\%$  وله نشاط إشعاعي. وتحتوي نواته على بروتون وبوزتون (أي إلكترون موجب الشحنة).

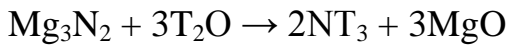
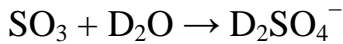
طرائق الحصول على نظائر الهيدروجين

يفصل الديتيريوم (الهيدروجين الثقيل) عن الهيدروجين الخفيف بالتحلل الكهربائي حيث يتصاعد النظير الخفيف ويبقى أوكسيد الديتيريوم بشكل نقي تقريباً. أما بالنسبة للتريتيوم يحضر بشكل ملائم وذلك بواسطة تشعيع الليثيوم بنيوترونات بطيئة في المفاعل كما يلي:



أشعة ألفا: وهي دقائق من نوى ذرات الهليوم تتكون من بروتونين ونيوترونين.

وفصل التريتيوم بأكسدته إلى  $\text{T}_2\text{O}$  (أوكسيد التريتيوم) وبذلك يمكن الحصول على الديتيريوم والتريتيوم بشكل أوكسيد حيث يستعملان بهذه الصيغة:



من المعروف أن الهيدروجين هي جزيئة ثنائية الذرة فلاحتمالات الموجودة مع النظائر الثلاث هي:

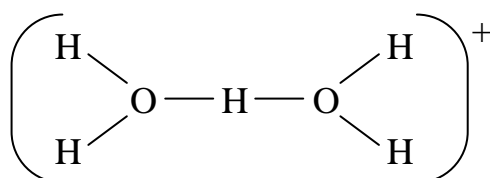


(أي وجود ستة احتمالات مع النظائر الثلاث)

إن التغير الشديد الذي يحصل عند فقدان الهيدروجين للإلكترون الوحيد ليصبح أيون الهيدروجين ( $H^+$ ) فبالرغم من صغر حجم أيون الهيدروجين فإن نصف قطره يساوي  $1.5 \times 10^{-13}$  سم مقارنة مع أنصاف أقطار بقية الأيونات كمعدل فإن أقصى حد يساوي  $10^{-8}$  سم.

وإن أيون الهيدروجين لا يوجد بشكل مستقل في أي محيط كيميائي بحيث إذا تفكك أي حامض هيدروجيني فيتكون أيون الهيدرونيوم  $H_3O^+$  وليس  $H^+$  المستخدم للاختصار.

ويوجد البروتون بالماء بشكل نوعيات متذبوبة حيث أمكن استخلاص هذه النوعية من محاليل الأحماض المائية. كما تم تشخيص نوعية متمذبوبة (متذبوبة) مع جزيئين من الماء  $H_5O_2^+$  حيث أن الرابطة  $H_2O-H^+-OH_2$  تكون متماثلة كما يلي:



حيث تم تشخيص هذه النوعية في المعقد الآتي:  $[Co(en)_2Cl_2]H_5O_2Cl$   
 $en = \text{ethylene diamine } (NH_2-CH_2-CH_2-NH_2)$

## صور الهيدروجين

### أ. أورثوهيدروجين (Orthohydrogen)

ويكون فيها برم بروتوني للجزيئة بصورة متوازية (أي بنفس الاتجاه)



### ب. باراهيدروجين (Parahydrogen)

ويكون فيها برم بروتوني للجزيئة بصورة متعاكسة مع بعضها البعض (أي باتجاهين متعاكسين)



يحضر الباراهايدروجين بنسبة 100% بينما أقصى تركيز لأورثوهيدروجين في ظروف التوازن هو 75% والمتبقي باراهيدروجين.

والتحول السريع من البارا إلى الأورثو يحتاج إلى عامل مساعد وإلا فإن نسبة تحول المزيج تكون بطيئة ومن العوامل المساعدة على التحول السريع هي من أصناف البارامغناطيسية مثل أكسيد الكروم ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) وأكسيد الكاديويوم ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ). بينما تكون أصناف الدايمغناطيسية غير فعالة مثل أكسيد الألمنيوم ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) وهذه الطريقة تستخدم للكشف عن ظاهرة البارامغناطيسية.

### طرائق عملية فصل الأورثو عن البارا

ويتم ذلك بطريقتين هما:

1. يكون الباراهايدروجين متسامي أكثر وله ضغط بخاري بحوالي 5% عن الأورثوهيدروجين لذلك يمكن فصله بوساطة التقطير الجزيئي.
2. بوساطة الامتزاز المفضل على الألومينا (أكسيد الألمنيوم) ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) بحيث يكون التحول إلى مزيج التوازن بطيء جداً بعد فصلهما لكون أن المركب يمتلك صفات دايمغناطيسية.

### الخواص الفيزيائية للهيدروجين الجزيئي

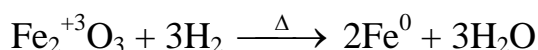
1. غاز عديم اللون والطعم والرائحة.
2. عديم الذوبان بالماء وهو أقل الغازات كثافة.
3. درجة غليانه -252.77 درجة مئوية ويتجمد عند -259.23 درجة مئوية.

### الخواص الكيميائية للهيدروجين (الخواص الاختزالية)

يكون الهيدروجين الجزيئي عديم الفعالية أو خامل نسبياً في درجات الحرارة الاعتيادية بسبب طاقة الآصرة المرتفعة التي تكون بحدود +436 كيلوجول/مول أي تفاعل ماص للحرارة.

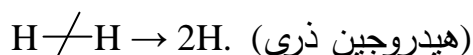
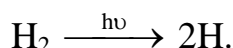


بينما يتحد الهيدروجين مباشرة أو بوجود عوامل مساعدة مع معظم العناصر عند درجات الحرارة العالية مكوناً مركبات معها (ما عدا الغازات النبيلة) كاختزال الهيدروجين للكثير من الأكاسيد الفلزية في درجات الحرارة العالية إلى أكاسيد أوطأ مثل:



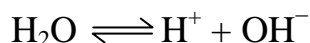
### طرق تحضير الهيدروجين الذري

1. باستخدام أقواس كهربائية عالية الشدة ويكون الهيدروجين الذري شديد الفعالية وقصير العمر ويستخدم في عمليات اللحام حيث يعاد ارتباط الذرات على سطح الفلز مكوناً حرارة تفكك وفي نفس الوقت يمنع التأكسد.
2. بتشعيع الهيدروجين الجزيئي بالأشعة فوق البنفسجية (U.V).

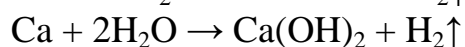
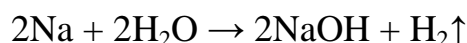


### طرائق تحضير غاز الهيدروجين مختبرياً

1. من التحلل للماء كهربائياً:

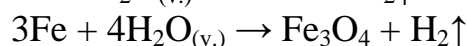
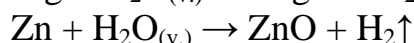
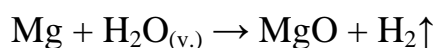


2. من إذلال بعض الفلزات محل هيدروجين الماء مثل:

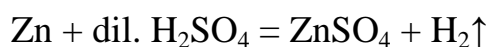


ويتفاعل البوتاسيوم مع الماء فتتولد حرارة تكفي لإشعال الهيدروجين الناتج.

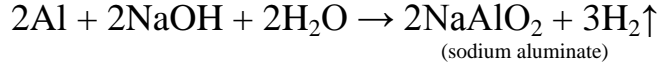
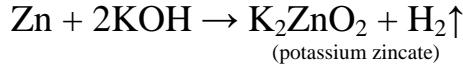
ويتفاعل المغنيسيوم والخرصين والحديد مع بخار الماء محرراً الهيدروجين.



3. من إذلال الفلزات محل الهيدروجين للحوامض المخففة مثل:

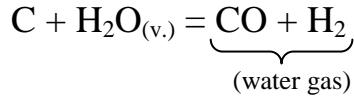


4. من تفاعلات الفلزات الأمفوتيرية مع القلويات مثل:

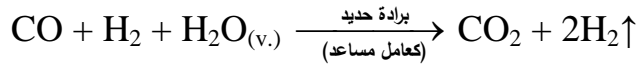


### تحضير الهيدروجين الجزيئي تجارياً

يحضر وعلى نطاق واسع من التكسير الحراري للهيدروكربونات من إزالة أول أكسيد الكربون من غاز الماء وتسمى بطريقة بوش. ولتحضير غاز الماء من إمرار بخار الماء فوق فحم الكوك المسخن إلى درجة الإحمرار كما في المعادلة الآتية:



ولإزالة CO من غاز الماء يضاف إلى الخليط كمية من بخار الماء بعد إمراره فوق برادة الحديد المسخن كعامل مساعد حيث يتأكسد CO إلى CO<sub>2</sub> كالآتي:



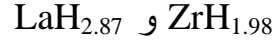
### لمعرفة الفرق بين جزيئة H<sub>2</sub> وجزيئة HF من حيث نوع الآصرة

تمتلك جزيئة الهيدروجين آصرة تساهمية غير مستقطبة (H-H) لكون الارتباط لنفس الذرة التي لها نفس الكهروسالبية بينما جزيئة HF تكون آصرة تساهمية مستقطبة لكون الفلور له كهروسالبية عالية مقارنة مع الهيدروجين  $\text{F}:\delta^- \text{---} \text{H}^{\delta+}$  مع احتوائه على ثلاث مزدوجات إلكترونية وبالتالي يحدث سحب إلكتروني من قبل الفلور لذرة الهيدروجين بحيث أن إلكترون الهيدروجين يقضي معظم وقته في ذرة الفلور وبذلك فإن المركبات من نوع HX لها خواص مستقطبة بحيث تعتمد درجة الاستقطاب (القلبية) على فرق السالبية الكهربائية للهالوجين مع الهيدروجين.

## خواص آصرية مميزة (فريدة) (Unique bonding features)

### 1. تكوين مركبات مع فلزات من النوع غير المتزن كيميائياً

(non-stoichiometric) مثل الهيدريدات البينية مع العناصر الانتقالية مثل:

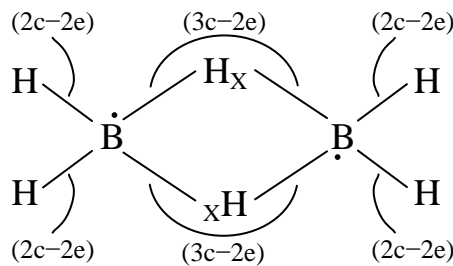
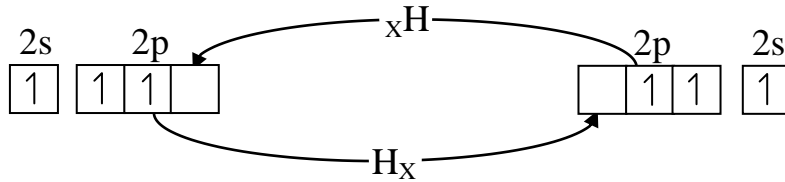
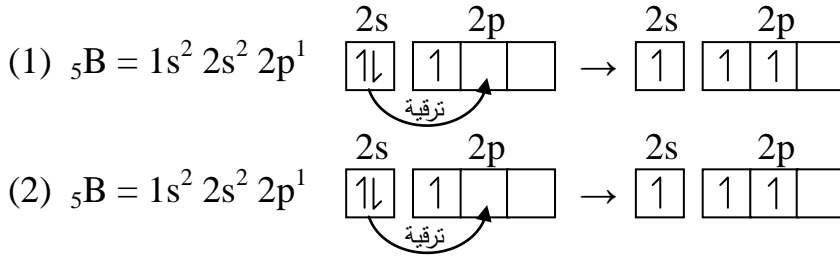
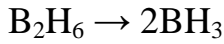


### الهيدريدات البينية

يمثل الهيدروجين مكاناً بين ذرات العناصر بدون أن يغير كثيراً في المسافات بين الذرات والذي يمكن اعتبارها لمحلول بحيث يمثل الهيدروجين المذاب والعنصر الانتقالي المذيب وتستخدم مثل هذه الهيدريدات كعوامل مساعدة في بعض العمليات الصناعية.

### 2. تكوين أواصر بمثابة جسور هيدروجينية (Hydrogen bridge bonds)

وتظهر هذه الأواصر في المركبات التي تعاني نقصاً في الإلكترونات كما في ثنائي البورين ( $\text{B}_2\text{H}_6$ )

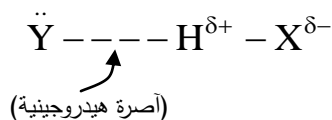




ورسم بهذا الشكل (الصيغة) وذلك يكون البورون ناقص إلكترونياً فتم عمل جسر هيدروجينية متكونة من ثلاث مراكز لسد النقص الإلكتروني (BHB) أي (3c-2e) (3 center-2 electron) بينما الاواصر الطرفية (BH) من نوع (2c-2e) وتكون عملية التهجين للذرة المركزية من نوع ( $sp^3$ ).

### 3. الاواصر الهيدروجينية

وهي آصرة ضعيفة نسبياً تتكون ما بين ذرة الهيدروجين في جزيئة وذرة في جزيئة أخرى على أن تكون هذه الذرة ذات سالبية عالية ومحتوية على مزدوج إلكتروني منفرد (غير متأصر) أي يمكنها أن تسلك كقاعدة.



(H-X) واهب للبروتون بينما Y متقبلة للبروتون وذات سالبية عالية. ويمكن أن يكون كل من P-H و S-H و B-H و H-Cl تعمل كمانح للبروتون وكذلك C-H يعمل كمانح للبروتون عندما تكون قطبية نوعاً ما من خلال ارتباط C بمجموعة ذات سالبية عالية مثل HCN أو عندما يحصل تهجين للكربون من نوع sp مثل الاستيلين HC≡CH.

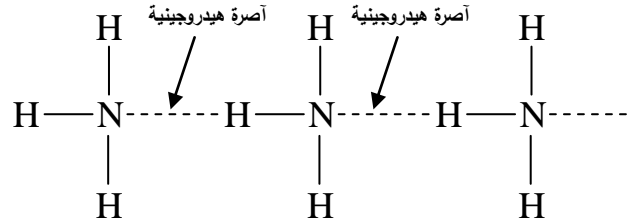
### الأدلة على وجود الآصرة الهيدروجينية

1. ارتفاع درجة الغليان إذا كانت سائلة وانخفاض درجة الانصهار إذا كانت صلبة مثل  $NH_3$  و  $H_2O$  و HF.
2. تكون الآصرة الهيدروجينية أقوى من قوى فاندرفال وأضعف من الآصرة الأيونية والتساهمية الاعتيادية.
3. إذا قلت المسافة بين X و Y عن 20 بيكوميتر فإن الآصرة هي هيدروجينية وليست قوى فاندرفال.
4. استخدام الطرائق الفيزيائية مثل الأشعة السينية (وهي لمعرفة مدى الاقتراب بصورة تقريبية للذرات) والحيود النيوتروني (Scattering neutron) للمواد الصلبة

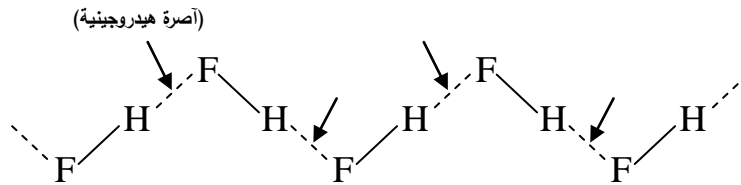
(الذي يعطي المواقع المضبوطة للذرات) والرنين النووي المغناطيسي ( Nuclear magnetic resonance ) n.m.r وأطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) حيث تتغير مواقع حزم الامتصاص التابعة للآصرة (X-H) عند وجود الآصرة الهيدروجينية (X-H----Y) حيث نجد أن المركبات الحاوية على مجاميع (O-H) تظهر حزم امتصاص في طيف الأشعة تحت الحمراء فالأولى عند ( $3300\text{ cm}^{-1}$ ) والثانية عند ( $3600\text{ cm}^{-1}$ ) في حين نجد أن المركبات التي لا تحتوي على الآصرة الهيدروجينية تعطي حزمة واحدة عند  $3300\text{ cm}^{-1}$  فقط وبذلك تكون حزم الامتصاص عند  $3600\text{ cm}^{-1}$  مشخصة لوجود الآصرة الهيدروجينية.

أمثلة للآواصر الهيدروجينية بين التجمع الجزيئي للهيدريدات الآتية:

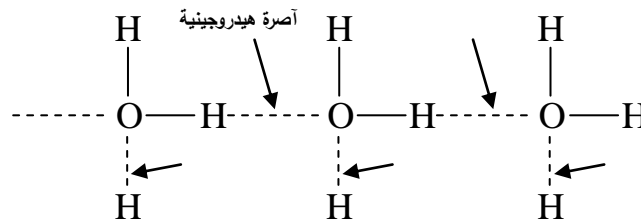
### 1. جزيئة الأمونيا ( $\text{NH}_3$ )



### 2. جزيئة فلوريد الهيدروجين (HF)

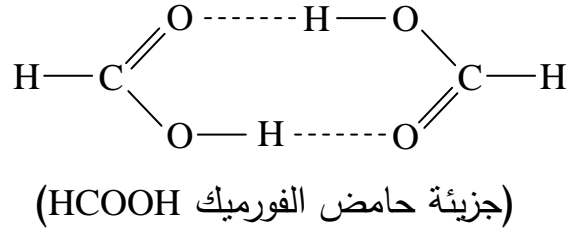
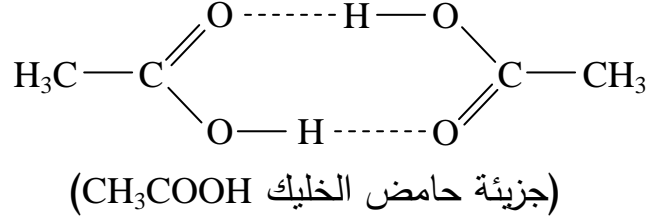


### 3. جزيئة الماء ( $\text{H}_2\text{O}$ )

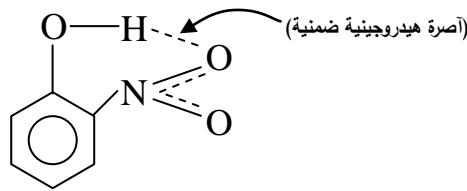


### الأواصر الهيدروجينية في نفس الجزيئة

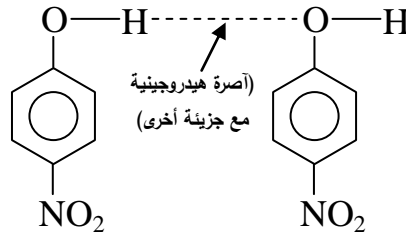
في المركبات الحاوية على مجموعة  $(OH)^-$  مثل حامض الخليك وحامض الفورميك التي تتواجد بشكل دايمر في الحالة الغازية (البخارية) وفي درجات الحرارة الواطئة وكذلك في محاليل المذيبات الخاملة مثل البنزين وذلك لقابليتها على تكوين أواصر هيدروجينية مع نفسها.



وعند المقارنة بين المركبين و (paranitro phenol) يلاحظ أن المركب أورثو يكون أصرة هيدروجينية مع نفس الجزيئة (أصرة هيدروجينية ضمنية)



بينما مع المركب بارا يكون أواصر هيدروجينية مع مركبات أخرى.



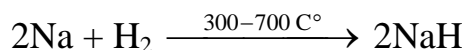
وبذلك يلاحظ أن تطاير مركب الأورثو أسرع من المركب بارا. ويكون نفس الحالة مع المركبين ortho chlorophenol و para chlorophenol.

## الهيدريدات

وهي المركبات التي يكونها أيون الهيدريد السالب ( $H^-$ ) مع عناصر الجدول الدوري وتقسم هذه الهيدريدات إلى:

### 1. الهيدريدات الملحية (الهيدريدات الأيونية) (Ionic hydride)

وهي الهيدريدات المتكونة من اتحاد الهيدريد مع الفلزات لعناصر الزمرة القلوية (IA) مثل NaH وزمرة القلوية الترابية (IIA) مثل  $CaH_2$ . وتحضر من التفاعل المباشر بين الفلز وغاز الهيدروجين بدرجة حرارة 300-700 °م كما في المعادلة الآتية:



من صفاتها وهي بلورات صلبة فعالة وتشتعل بالهواء تلقائياً، يكون لونها أبيض إذا كانت نقية ورمادي إذا كانت حاوية على الشوائب وكذلك لها صفات أيونية موصلة للكهربائية، وعند التحلل الكهربائي يتحلل الهيدروجين عند القطب الموجب.

### 2. الهيدريدات التساهمية (Covalent hydrides)

وتكون هذه الهيدريدات أكثر تساهمية مثل  $BeH_2$  و  $MgH_2$  و  $AlH_3$  و  $BH_3$ . وكذلك تشمل هيدريدات العناصر الفلزية من الزمرة الرابعة والخامسة ذات طبيعة تساهمية متطايرة.

### 3. هيدريدات العناصر الانتقالية (The transition elements hydrides)

وتحضر من تفاعل الهيدروجين بالتسخين مع الكثير من العناصر الانتقالية وسبائكها وكذلك يكون هذا النوع من الهيدريدات معقدة حيث تتكون عند امتصاص الفلزات مثل Ti و Zr و Hf للهيدروجين محررة حرارة.

وهذا النوع من الهيدريدات مكونة هيدريدات غير متزنة كيميائياً مثل  $\text{TiH}_{1.7}$  و  $\text{ZrH}_{1.98}$  إضافة إلى هيدريدات V و Nb و Ta. ومن صفاتها تكون هذه الهيدريدات مواد صلبة ذات لون رمادي أسود، متوسط الثبات بالهواء ويستعمل بعضها كعوامل مختزلة مثل هيدريدات Ti و Zr.

#### 4. هيدريدات اللانثانيدات (Lanthanides hydrides)

تحضر من تفاعل اللانثانيدات مثل La و Nd مع غاز الهيدروجين تحت ضغط وحرارة الغرفة أو أعلى قليلاً. صفاتها: هي مواد صلبة، تتوهج بالهواء وتتفاعل بشدة بالماء وكذلك تغلب الصفة الأيونية لهذه الهيدريدات وتحتوي على أيونات ( $M^{+3}$ ) وتتواجد بصورة أطوار مثل  $\text{MH}_2$  و  $\text{MH}_3$  وكذلك يوجد طور غير متزن كيميائياً مثل  $\text{LaH}_{2.8}$  و  $\text{YbH}_{2.55}$ .

#### 5. هيدريدات الأكتينيدات (Actinides hydrides)

ويكون هذا النوع من الهيدريدات مع Th وكذلك مع غيره من الأكتينيدات مكونة أنظمة معقدة مع الهيدروجين بأطوار متزنة أو غير متزنة كيميائياً مثل  $\text{UH}_3$ .

## الزمرة الأولى زمرة القلويات (IA)

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة الأولى

Elements	Electronic configuration	Oxidation states
Lithium (Li)	$2[\text{He}]2s^1$	+1
Sodium (Na)	$10[\text{Ne}]3s^1$	+1
Potassium (K)	$18[\text{Ar}]4s^1$	+1
Robdium (Rb)	$36[\text{Kr}]5s^1$	+1
Cesium (Cs)	$54[\text{Xe}]6s^1$	+1
Fransium (Fr)	$86[\text{Rn}]7s^1$	+1

ومن ملاحظة الجدول فإن عناصر الزمرة الأولى لها حالة أكسدة واحدة هي (+1) للوصول إلى الترتيب الإلكتروني المشابه للغازات النبيلة أو أقرب غاز نبيل لها.

### وجود عناصر زمرة القلويات

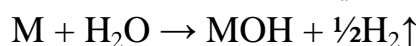
1. يتوفر كل من فلز Na و K في الطبيعة بشكل جيد بحيث يتواجد Na في القشرة الأرضية بنسبة 2.83% بينما K بنسبة أقل حوالي 2.53%. ويعتبر فلز Na هو المصدر الرئيسي لمالح الطعام المتواجد في مياه البحار الذي يستخلص بواسطة عملية التبخير بينما يكون كلوريد البوتاسيوم (KCl) أقل ذوباناً من NaCl لذلك يتم فصله بواسطة البلورة الجزيئية.

2. يتواجد بقية عناصر زمرة القلويات بنسب أقل (أقل تواجداً) مقارنة مع كل من Na و K. أي وجد أن Li و Rb و Cs كان تواجدهم قليل نسبياً في العديد من خامات السليكا. فتواجد الليثيوم في خام  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  الذي يسخن مع كمية محسوبة من أكسيد الكالسيوم (CaO) ويستخلص هيدروكسيد الليثيوم المتكون بواسطة الماء. وتكون نسبته بالطبيعة  $10^{-30} \times 6.5\%$ . وإن  $(\text{LiAlSi}_2\text{O}_6)$  هي سلاسل لا نهائية من الأيونات السالبة للسليكات تدعى البيروكسينات (Pyroxenes).

3. أما Cs فيوجد في معدنين متميزين هم البولوسايت (Pollucite) وهي ساليكات الألمنيوم السيزيوم المتميئة ومعدن الرودزايت وهي بورات الألمنيوم والبريليوم والصوديوم والسيزيوم المتميئة ونسبته بالطبيعة  $7 \times 10^{-40} \%$ .
4. بينما Rb لا يوجد على هيئة ملح نقي، وقد وجد ممزوجاً مع السيزيوم ونسبته بالطبيعة  $3.1 \times 10^{-20} \%$ .
5. يحضر Fr بكميات ضئيلة نتيجة التحلل الإشعاعي لبعض النظائر المشعة.

### صفات عناصر زمرة القلويات

1. تكون فلزاتها ذات لون أبيض-فضي بينما Cs ذات لون أصفر-ذهبي.
2. جميع فلزاتها لينة ما عدا Li يكون أقل ليونة بسبب درجة انصهاره العالية وتحفظ فلزاتها في مذيبات هيدروكربونية مثل النفط أو البارافين وذلك لكونها شديدة الفعالية مع الماء بحيث تزداد فعاليتها بزيادة العدد الذري لعناصر هذه الزمرة محررة غاز الهيدروجين كما في المعادلة الآتية:



M = عناصر الزمرة الأولى

3. تكون مركباتها أيونية في الغالب إلا أن عناصرها تكون مركبات عضوية فلزية (Organometallic Components) بحيث ترتبط الليكاندات الأحادية أو الكيليتية لهذه الفلزات مكونة أواصر ذات صفة تساهمية ولكن بنسب ضئيلة جداً.
4. تتفاعل جميع الفلزات مع الهالوجينات مكونة هاليدات الفلزات



5. تتشابه في خواصها الكيميائية بسبب التشابه في تركيبها الإلكتروني الخارجي بزيادة العدد الذري لعناصر الزمرة الأولى.

### الفائدة من عناصر الزمرة الأولى

#### عنصر الليثيوم Li

1. يستعمل كعامل مخفف وفي تنقية الفلزات.

2. يستعمل كربونات الليثيوم ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) في معالجة بعض الحالات التنفسية غير أن الكمية الكبيرة منه تؤدي إلى حدوث ضرر بالغ في الجهاز العصبي المركزي.
3. تدخل مركباته في صناعة الزجاج وطلائه وصناعة المواد الخزفية.

### عنصر الصوديوم Na

1. يعتبر Na كمصدر مهم وعلى نطاق واسع المستخدم بشكل NaCl كمادة حافظة وكمصدر لبقية أملاح الصوديوم.
2. يذوب فلز الصوديوم في الزئبق مكوناً ملغم الصوديوم (Hg-Na) الذي يكون سائلاً عند احتوائه على نسبة قليلة من Na وكذلك يعتبر كعامل مختزل جيد في الكيمياء العضوية واللاعضوية.
3. يستخدم سائل Na في عملية التبادل الحراري لبعض المفاعلات النووية.
4. يدخل فلز Na في تحضير مشتقات الكيل الرصاص بشكل سبيكة Pb-Na لغرض استخدامه كمادة مانعة حدوث الفرقعة في بنزين المحركات ذات الاحتراق الداخلي.
5. يدخل Na لأغراض تحضيرية عديدة في الكيمياء العضوية كالأصباغ والعقاقير والصابون والورق و... الخ.

### عنصر البوتاسيوم K

1. هو أحد الأغذية الرئيسية للنباتات لكون مركبات البوتاسيوم مهمة بالأسمدة.
2. يعتبر أيون البوتاسيوم من المكونات الأساسية للتركيب الداخلي للخلايا الحية وكذلك يعتبر  $\text{K}^+$  كعامل مؤكسد في اشتعال البارود.

### طرائق تحضير عناصر الزمرة الأولى

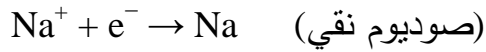
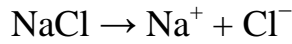
#### 1. فلز الليثيوم (Li)

يحضر بواسطة التحلل الكهربائي لمزيج من كلوريدات الليثيوم والبوتاسيوم.



## 2. فلز الصوديوم (Na)

يحضر من التحلل الكهربائي لمنصهرات أملاحها أو لمنصهر مزيج ملحي ذي درجة انصهار واطئة مثل منصهر (40% NaCl - 60% CaCl<sub>2</sub>) حيث ينصهر عند درجة 505 °م وهذه الدرجة تكون أقل من درجة انصهار NaCl النقي أي أقل بحوالي 300 °م، ويكون القطب الموجب من الكاربون والقطب السالب من الحديد وعند هذه الظروف يكون جهد تفريغ الصوديوم أقل من الكالسيوم إضافة إلى الكميات القليلة من الكالسيوم المتحررة تكون غير ذائبة في منصهر الصوديوم ويمكن عزلها بسهولة.



## 3. فلز البوتاسيوم (K)

وتحضيره بواسطة التحلل الكهربائي يكون صعباً وذلك

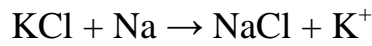
(1) درجة انصهاره واطئة.

(2) تطاير الفلز.

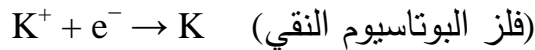
(3) عند التحلل الكهربائي لمزيج من منصهرات أملاح البوتاسيوم يكون تفريغ

البوتاسيوم آخرها.

وبذلك فإن الطريقة الحديثة لتحضير البوتاسيوم تتم بفصل بخار الصوديوم مع منصهر كلوريد البوتاسيوم في برج التجزئة حيث تتكون سبيكة (K-Na) ويمكن فصلها إلى مكوناتها بالتقطير.

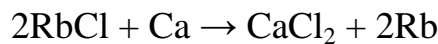


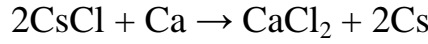
(بخار) (منصهر)



## 4. فلز الروبيديوم (Rb) وفلز السيزيوم (Cs)

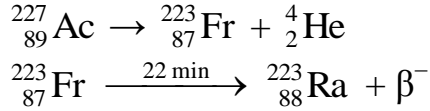
يحضران باختزال كلوريدات هذه الفلزات بواسطة الكالسيوم عند 800 °م وتحت ضغط مخلخل.





## 5. فلز الفرانسيوم (Fr)

يحضر بتفاعلات نووية من إشعاع عنصر الأكتينيوم (Ac) لدقائق أشعة-X بحيث يتكون Fr ذي عمر النصف ( $t_{1/2}$ ) يساوي 22 دقيقة يطلق أشعة  $\beta$  ليعطي عنصر الراديوم (Ra) المشع.

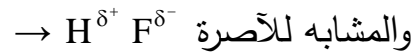
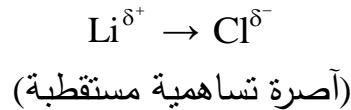


## شذوذ الليثيوم عن باقي أفراد زمرة القلويات

1. يعود شذوذ الليثيوم عن باقي أفراد زمرة القلويات إلى قوة استقطابه العالية

$$\text{قوة الاستقطاب} = \frac{\text{الشحنة الأيونية}}{\text{نق}^2}$$

والاستقطاب: هو تشوه اعتيادي يحدث بين أيونين لأي مزدوج أيوني  $A^+B^-$ . وإن قوة استقطاب الليثيوم أكبر من باقي أفراد زمرة القلويات بسبب صغر حجمه وتركيز الشحنة الموجبة عليه كبيرة لذلك ستزداد قابلية الأيون على الاستقطاب لتكوين أصرة تساهمية مستقطبة.



2. لا تكون كبريتات الليثيوم أملاح مزدوجة بينما باقي أفراد زمرة تكون أملاح مزدوجة وهذا يعود لكون أن أملاح باقي عناصر زمرة تتكون من أواصر أيونية بينما أملاح الليثيوم تكون أواصر تساهمية.

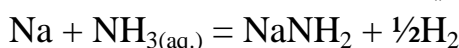
3. يكون الليثيوم أكثر صلابة عن باقي أفراد زمرة بسبب قوة استقطابه العالية وفعاليته العالية وكثافة الشحنة الموجبة العالية.

4. تذوب هاليدات وألكيلات الليثيوم بالمذيبات العضوية مثل إيثر - إيثانول نظراً لطبيعتها التساهمية بينما باقي عناصر زمرة لا تذوب بالمذيبات العضوية

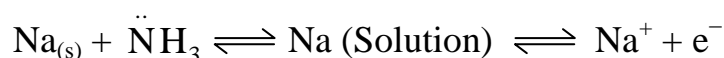
لاحتوائها على آصرة أيونية فعند المقارنة بين LiCl و NaCl بحيث أن LiCl تذوب بالمذيبات العضوية بينما NaCl لا تذوب بالمذيبات العضوية.

### محاليل الفلزات القلوية في سائل الأمونيا

1. تذوب الفلزات القلوية في سائل الأمونيا مكوناً محلولاً مخفف ذو لون أزرق.



2. يكون هذا المحلول موصل جيد للتيار الكهربائي وذو صفة بارامغناطيسية بسبب وجود إلكترونات منفردة في المحلول.



3. تقل صفة البارامغناطيسية كلما زاد تركيز المحلول ويعزى ذلك إلى إمكانية تجمع الإلكترونات لتكوين أزواج إلكترونية، وقد أوضحت ذلك دراسات طيف الرنين المغناطيسي (n.m.r) والإلكتروني على وجود إلكترونات معزولة (Individual



4. تمتلك محاليل الفلزات في سائل الأمونيا كثافات أقل من كثافة المذيب النقي (سائل الأمونيا) وذلك بسبب التناثر الذي يحصل بين الإلكترونات المنفردة المنتشرة بالمحلول وبين إلكترونات المزدوج الإلكتروني غير المتأصر في جزيئة الأمونيا مما يؤدي إلى حدوث فجوات في المحلول على أساس أن الكثافة = الكتلة/الحجم فيزداد الحجم بزيادة الفجوات وبذلك تقل الكثافة.

5. عند زيادة تركيز المحلول للفلز القلوي في سائل الأمونيا تتكون عناقيد من الأيونات الفلزية (Metalion clusters)، وعندما يكون التركيز أكثر من (3M) يتلون المحلول بلون نحاسي براق.

### مركبات العناصر القلوية

#### 1. الهاليدات

وتقسم إلى:

(أ) الهاليدات الأحادية. (ب) متعدد الهاليدات للعناصر القلوية.

## (أ) الهاليدات الأحادية

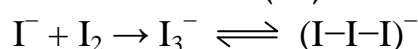
- 1) جميع هاليدات العناصر القلوية (ما عدا CsCl و CsBr و CsI) تكون ذات بنية مكعبة مثل كلوريد الصوديوم حيث كل أيون صوديوم يكون محاط بستة أيونات كلوريد وكل أيون كلوريد محاط بستة أيونات صوديوم.
2. تكون الهاليدات المتبلورة عموماً أيونية ما عدا KI يكون تساهمي إلى حد ما.
3. تكون هاليدات الليثيوم أكثر ذوبانية في الكحول والإيثر من بقية مركبات أفراد زمرتها المتشابهة وذلك بسبب الخواص التساهمية.

## (ب) متعدد الهاليدات للعناصر القلوية

متعدد الهاليدات قد تكون متشابهة مثل أيون ثلاثي اليوديد ( $I_3^-$ ) أو متعدد الهاليدات المختلطة مثل ( $ICl_2^-$ ).

إن كل من Li و Na لا يكونان مركبات مع  $I_3^-$  بينما K يكون مركب أحادي الماء بصيغة ( $KI_3 \cdot H_2O$ ) ومع Rb و Cs يكونان مركبات لا مائية متبلورة مثل  $RbI_3$  و  $CsI_3$  وكذلك  $RbBr_3$  و  $CsBr_3$ ، ويمكن أن يكونان مركبات مع هاليدات مختلطة مثل  $ICl_2^-$ .

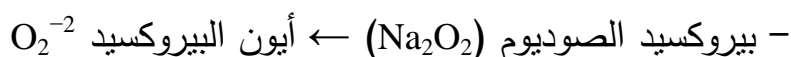
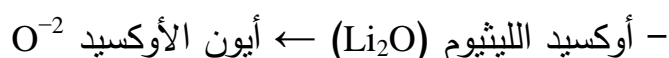
ففي حالة Li و Na لا يكونان مركبات مع  $I_3^-$  بسبب الحجم الصغير وتركيز الشحنة الموجبة تكون عالية مما يؤدي إلى تحديد انتشار ومنح الشحنة السالبة لأيون اليود ( $I^-$ ) إلى جزيئة اليود ( $I_2$ ) لتكوين ( $I_3^-$ ).



بينما كل من K و Rb و Cs يكون حجمها أكبر وتركيز الشحنة الموجبة قليل مما يسمح بانتشار الشحنة السالبة مع تكوين أيون ثلاثي اليوديد.

## 2. الأكاسيد

تشتعل الفلزات القلوية مع الأوكسجين مكونة الأكاسيد الآتية:



- سوبر أوكسيد الفلزات ( $\text{MO}_2$ ) ← أيون السوبر أوكسيد  $\text{O}_2^-$   
( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ )

ويعود اختلاف الأكاسيد لعناصر الزمرة الأولى ففي حالة  $\text{Li}^+$  يكون صغير الحجم مع تركيز الشحنة الموجبة عليه مقارنة مع  $\text{Na}^+$  أي وجود مجال شحنة عالية قريبة من أيون الأوكسجين السالب بحيث تمنع أو تحد من انتشار الشحنة السالبة نحو ذرة أوكسجين أخرى وبذلك نجد صعوبة في تكوين أوكسيدات أعلى من أوكسيد الليثيوم. أما في حالة  $\text{Na}^+$  فيكون الحجم أكبر مقارنة مع  $\text{Li}^+$  أي يسمح بانتشار الشحنة السالبة إلى ذرة أوكسجين أخرى مكونا أيون البيروكسيد  $\text{O}_2^{2-}$  ولكنه لا يسمح بتكوين السوبر أوكسيد.

بينما في حالة  $\text{K}^+$  و  $\text{Rb}^+$  و  $\text{Cs}^+$  يكون الحجم أكبر من  $\text{Na}^+$  فلذلك يسمح بانتشار الشحنة السالبة وتكوين  $\text{O}_2^-$ .

## الزمرة الثانية

### زمرة القلوية الترابية (IIA)

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة الثانية

Element	Electronic configuration	Oxidation states
Berlun (Be)	$2[\text{He}]2S^2$	+2
Magnesium (Mg)	$10[\text{Ne}]3S^2$	+2
Calicum (Ca)	$18[\text{Ar}]4S^2$	+2
Strontium (Sr)	$36[\text{Kr}]5S^2$	+2
Barium (Ba)	$54[\text{Xe}]6S^2$	+2
Radium (Ra)	$86[\text{Rn}]7S^2$	+2

سميت بزمرة القلوية الترابية لكون صفات أكاسيدها تقع وسط ما بين الزمرة الأولى (زمرة القلويات) وما بين الزمرة الثالثة (زمرة الترابيات). وتمتلك عناصر الزمرة الثانية حالة تأكسدية واحدة وهي  $(2+)$  وذلك لصعوبة أو استحالة الانتقال الإلكتروني لأيون في حالة كل عنصر من عناصر الزمرة الثانية بعد فقدان  $nS^2$  لكون أن الترتيب الإلكتروني أصبح مشابه إلى الترتيب الإلكتروني للغازات النبيلة أي وصولها إلى حالة من الاستقرار.

### صفات عناصر الزمرة الثانية

1. تمتلك عناصر هذه الزمرة نفس الترتيب الإلكتروني الخارجي لذلك تتشابه بالخواص الكيميائية مع تزايد حجمها بزيادة العدد الذري.
2. إن العنصر الأول من الزمرة الثانية (Be) يشابه العنصر الثاني من الزمرة الثالثة (Al) ويعرف هذا التشابه بالعلاقة القطرية بحيث أن العامل الرئيسي لهذه العلاقة القطرية هي الحجم الذري (الحجم الأيوني) للبريليوم يكون أقرب إلى الألمنيوم منه إلى فلزات الأتربة القلوية الباقية مما يجعل كل من Be و Al يتشابهان في تكوين مركبات متشابهة مثل في تكوين هيدريدات شحيحة الإلكترونات وكلوريدات متطايرة

وهيدروكسيدات أمفوتيرية وكاربيدات تحرر غا الميثان عند التحلل المائي لها بينما باقي عناصر الزمرة الثانية تحرر غاز الأستيلين.

3. تكون فلزات Be و Mg رمادية اللون وهي خاملة من الناحية الحركية باتجاه الأوكسجين والماء وذلك بسبب تكون طبقة من الأوكسيد على سطح الفلز الذي يقاوم النفاذية والتآكل وبذلك يعتبر كل من Be و Mg من أكثر عناصر الزمرة الثانية استقراراً.



4. تتميز عناصر القلوية الترابية بأنها رغوة وبلون أبيض-فضي وذات فعالية عالية بحيث تكون أقل من فعالية Na ولكنها تشابه Na بشكل عام مثلاً بتكوين محاليل زرقاء اللون مع سائل الأمونيا مثل  $[Ca(NH_3)_6]^{+2}$ .

5. وعند تسخينها بالهواء تتحول إلى مزيج من الأوكسيد والنتريد كما في المعادلة الآتية:



### وجود عناصر الزمرة الثانية

يوجد كل من Mg و Ca و Sr و Ba في خامات إضافة إلى وجودها بشكل  $PO_4^{-3}$  أو  $CO_3^{-2}$  أو  $SiO_3^{-2}$  ما عدا Be يكون بشكل خام فقط.

يوجد Be في خام البيزيل بصيغة  $Be_2Al_2(SiO_3)_6$ .

Mg و Ca في خام الدولومايت (dolomite) بصيغة  $CaMg(CO_3)_2$  وخام الكارالايت (carallite) بصيغة  $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ .

Ba يتواجد بشكل بارايت (Barite) بصيغة  $(BaSO_4)$  ومنغنات الباريوم غير النقية  $BaO \cdot MnO_2$ .

بينما الراديوم (Ra) فيوجد بنسبة ضئيلة جداً بالقياس إلى وجود باقي العناصر، إذ إنه يوجد في خامات اليورانيوم والذي يمكن فصله بوساطة التبلور الجزيئي أو الترسيب المصاحب (المشترك) مع مركبات الباريوم لكون أن Ra عنصر مشع وجميع نظائره نشطة إشعاعياً وأطولها عمراً.

## استخدامات عناصر زمرة القلوية الترابية

### فلز البريليوم (Be) ومركباته

1. لكثافته الواطئة التي دلت على خفته ودرجة انصهاره العالية في استخدامه حديثاً في السبائك وخاصة في سبائك Be البرونزية مع النحاس وتميزت بصلابتها وقابليتها الكبيرة للشد ومقاومتها للتآكل مع قابليتها على التوصيل الكهربائي لذلك تم استخدامها في العديد من الأجهزة الكهربائية وكذلك سبائك للبريليوم مع Al و Ni و Co التي لها بعض الاستعمالات القليلة في بناء الطائرات.
2. تكون مركبات البريليوم سامة جداً التي تدخل في صناعة شبابيك وأنابيب الأشعة السينية وذلك لأن امتصاص الأشعة الكهرومغناطيسية من قبل الأجسام تعتمد على الكثافة الإلكترونية لتلك الأجسام حيث أن Be أقل قدرة مانعة لكل وحدة كثافة حجمية بالنسبة لجميع المواد الصلبة المعروفة.
3. استخدم في صناعة المفاعلات النووية وذلك بسبب ارتفاع درجة انصهاره ومقطعه العرضي الواطئ في قنص النيوترونات.

### فلز المغنيسيوم (Mg) ومركباته

1. يدخل في تركيب الكلوروفيل الذي يمتص الطاقة الشمسية المستخدمة من قبل النبات في تحويل  $H_2O$  و  $CO_2$  إلى مواد سكرية.
2. يستعمل كمركب مثل ملح أيبسوم بصيغة  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  كملين، لكونه كثير الذوبان بالماء.
3. يستعمل بشكل كاربونات المغنيسيوم ( $MgCO_3$ ) في المساحيق المستعملة في امتصاص أحماض المعدة لشحة ذوبانه.
4. يستخدم Mg في السبائك مع Al و Zn و Mn بسبب كثافته الواطئة الذي يجعله خفيف وقوي ليستخدم في بناء هياكل الطائرات.
5. يستخدم في التحاضير العضوية كتحضير كواشف كرينيارد.
6. يستعمل بيروكسيد المغنيسيوم ( $MgO_2$ ) في صناعة معجون الأسنان.



### فلز الكالسيوم (Ca) ومركباته

1. يستعمل بشكل كبريتات الكالسيوم  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  المعروف باسم (عجينة باريس) ولهذا الملح له القابلية على امتصاص الماء ليصبح  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  مع تصلب العجينة لذلك يستعمل في تجبير الكسور.
2. يستعمل أوكسيد الكالسيوم (CaO) في تحضير الجير المطفاً في البناء الذي يعد من مكونات السمنت الأساسية وكذلك في التعدين لإزالة الأكاسيد الحامضية وفي عملية استخلاص الفلزات وإنتاج كاربيد الكالسيوم ( $\text{CaC}_2$ ) وكذلك يستخدم  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  لإنتاج  $\text{CaCO}_3$  بطريقة كوسك وفي معالجة التربة الحامضية وفي إنتاج  $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ .
3. يستعمل كلوريد الكالسيوم ( $\text{CaCl}_2$ ) مختبرياً كمجفف لبخار الماء الذي يمتص الماء لكونه مادة ممتصة متحولاً إلى  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
4. يستخدم في تحضير كبريتات الكالسيوم الحامضية  $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$  من إمرار  $\text{SO}_2$  على محلول CaO في الماء إلى حد الإشباع الذي يستعمل بصورة واسعة في إذابة مادة اللكنين الخشبية وفي صناعة الورق وكذلك معقماً في عملية التخمير.

### فلز السترونتيوم (Sr) ومركباته

1. يستعمل في الخلايا الكهروضوئية.
2. يستعمل كمركب بشكل هيدروكسيد السترونتيوم  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  في تنقية السكر.
3. يستعمل نترات السترونتيوم  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  في الألعاب النارية للحصول على اللهب الأحمر.

### فلز الباريوم (Ba) ومركباته

1. يستعمل مركب كلوريد الباريوم ( $\text{BaCl}_2$ ) وبصورة واسعة في التحليل للكشف عن الكبريتات وإيجادها.

2. تستعمل كبريتات الباريوم ( $\text{BaSO}_4$ ) في أخذ صور الأشعة السينية للقناة الهضمية وذلك يعود إلى قابلية أيون الباريوم الجيدة على تشتت الأشعة السينية وكذلك في صناعة الأصباغ وخاصة الصبغة البيضاء.
3. تستعمل نترات الباريوم  $\text{Ba(NO}_3)_2$  في الألعاب النارية لإعطاء اللهب الأخضر لها.

### فلز الراديوم (Ra) ومركباته

1. وهو عنصر مشع وفعال لذلك استخدم في معالجة السرطان غير انه استبدل مؤخراً بنظائر أفضل منه وأهميته من الناحية الكيميائية تكون محدودة.
2. أملاحه تشبه أملاح الباريوم بحيث يعطي ضوءاً أخضر في الظلام لذلك استعملت في الساعات والبوصلات.

### طرائق تحضير فلزات عناصر القلوية الترابية

#### 1. فلز البريليوم (Be)

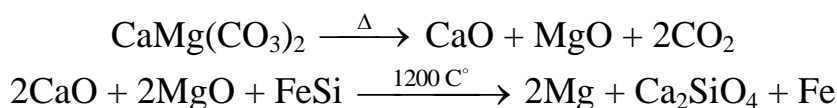
- يحضر من التحلل الكهربائي لمنصهر كلوريدات البريليوم والصوديوم بشكل  $(\text{NaCl}-\text{BeCl}_2)$ ، وقد استعمل  $\text{NaCl}$  لغرض التوصيل لكون أن  $\text{BeCl}_2$  غير موصل للكهربائية.

- من اختزال فلوريد البريليوم مع فلز المغنيسيوم كما يلي:

$$\text{BeF}_2 + \text{Mg} \rightarrow \text{Be} + \text{MgF}_2$$

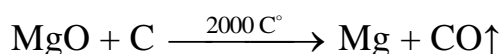
#### 2. فلز المغنيسيوم (Mg)

- من تفكك خام الدولومايت  $\text{CaMg(CO}_3)_2$  بفعل درجة حرارة عالية إلى مزيج من أكاسيد  $\text{MgO}$  و  $\text{CaO}$  والتي يمكن اختزالها بواسطة سلسيد الحديدوز ( $\text{FeSi}$ ) في أوعية من النيكل كما يلي:



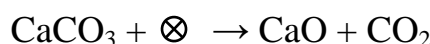
ويجري التفاعل في درجة حرارة أعلى من درجة غليان المغنيسيوم أي أعلى من 1115 °م وبذلك يكون الناتج بشكل غاز المغنيسيوم الذي يترك المتفاعل ويكثف ليعطي الفلز الصلب ذو النقاوة العالية.

- من اختزال أوكسيده بالكربون (الفحم) عند درجة حرارة 2000 °م كما في المعادلة الآتية:



- طريقة تجارية لتحضير Mg الحر

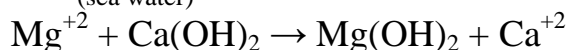
(1) من ماء البحر من أنواع الحيوانات (النواعم) وتدعى المحار وذلك بتسخين قشور هذه النواعم والتي تحتوي قشورها بالدرجة الأولى من كربونات الكالسيوم حيث تتحول إلى أوكسيد الكالسيوم (الجير الحي) كما يلي:



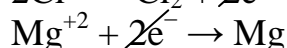
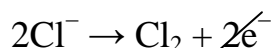
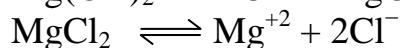
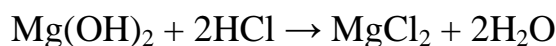
(2) يضاف CaO إلى ماء البحر الحاوي على نسبة عالية من Mg حوالي 1270 غم في الطن الواحد فتتكون أولاً هيدروكسيد الكالسيوم الذي يتفاعل مع ملح المغنيسيوم الذائب في ماء البحر مكوناً هيدروكسيد المغنيسيوم غير الذائب (تبادل جذور) حيث يفصل بالترشيح كما في المعادلات الآتية:



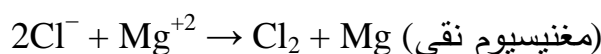
(sea water)



(3) يضاف حامض الهيدروكلوريك المخفف إلى هيدروكسيد المغنيسيوم محلولاً إياه إلى كلوريد المغنيسيوم الذي يجفف ويتحلل كهربائياً معطياً فلز المغنيسيوم بنقاوة 99% كما يلي:



بالجمع



### 3. تحضير كل من فلز Ca و Sr و Ba

من اختزال أكاسيدها بواسطة فلز الألمنيوم مثلاً تحضير فلز الكالسيوم باستخدام حجر الكلس النقي والألمنيوم كما يلي:



### 4. الراديوم (Ra)

بواسطة التحلل الكهربائي باستخدام قطب سالب من الزئبق ويستخلص بعد تقطير الزئبق.

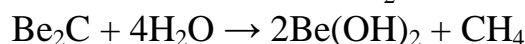
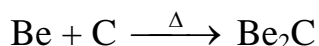
### شذوذ عنصر البريليوم عن أفراد زمرة القلوية الترابية

- للبريليوم قوة استقطابية عالية نسبة إلى الشحنة الأيونية الموجبة وصغر حجمه.
- يميل Be لتكوين أواصر تساهمية مثل  $\text{BeCl}_2$  الذي يكون غير موصل للكهربائية.
- وباقي النقاط تشابه شذوذ الليثيوم.

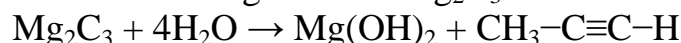
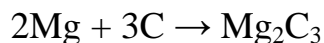
### تفاعلات العناصر القلوية الترابية

#### 1. مع الكربون لتكوين الكاربيدات ( $\text{C}^{4-}$ )

تتحد عناصر الزمرة الثانية مع الكربون لتكوين الكاربيدات. ففي حالة Be يكون كاربيد البريليوم عند درجة حرارة عالية والذي بدوره يتحلل مائياً ومحرراً غاز الميثان كما يلي:



بينما مع Mg مكوناً  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  الذي يتحلل مائياً إلى البروباين كما يلي:

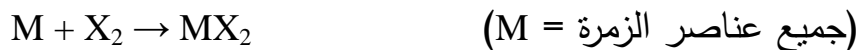


ويتحد الكربون مع بقية عناصر الزمرة الثانية (Ba, Sr, Ca) مكوناً كاربيدات الفلز وعند تفاعلها مع الماء محررة غاز الاستيلين كما يلي:

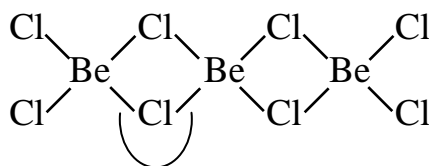


## 2. مع الهالوجينات لتكوين الهاليدات (X<sup>-</sup>)

تتحد جميع عناصر الزمرة الثانية مع الهالوجين لتكوين الهاليدات



ويمكن تحضير BeCl<sub>2</sub> اللامائي الجاف ذو درجة انصهار 405 °م من إمرار رباعي كلوريد الكربون (CCl<sub>4</sub>) على أوكسيد البريليوم (BeO) بدرجة حرارة 800 °م. من صفاته يتكون بخار هذا المركب (BeCl<sub>2</sub>) عند درجة 750 °م من جزيئات خطية ذات تهجين من نوع (sp) بينما تركيب الجزيئة الذي يكون بشكل ثنائي الجزيئة (الدائمر) يتكون عند درجة حرارة أوطأ التي تحاط كل ذرة من الفلز بأربع ذرات من الكلور بشكل رباعي السطوح.



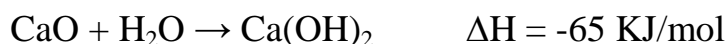
(يكون التآصر بشكل (3c-2e) وذلك لسد النقص الإلكتروني لذرة Be)

## 3. مع الأوكسجين لتكوين الأكاسيد (O<sup>-2</sup>)

تتحد عناصر الزمرة الثانية مع الأوكسجين لتكوين الأوكسيد الأحادي الصلب الأبيض كما يلي:



وتتفاعل هذه الأكاسيد ما عدا (Mg, Be) مباشرة مع الماء أو تمتص CO<sub>2</sub> من الجو لتحويل الأوكسيد إلى الهيدروكسيد والتفاعل باعث للحرارة كما يلي:



ويحضر بيروكسيد السترونيوم (SrO<sub>2</sub>) من الأوكسيد عند درجة حرارة 350 °م وضغط 200 جو وكذلك CaO<sub>2</sub> و MgO<sub>2</sub> يحضر من التجفيف الحذر للمركب

المائي من هيدروكسيد وبيروكسيد الهيدروجين. ويتفاعل BeO مع الأوكسجين عند درجة 600 °م ليكون بيروكسيد الباريوم (BaO<sub>2</sub>).

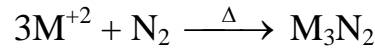
#### 4. مع الكبريت لتكوين الكبريتيدات (S<sup>-2</sup>)

تتفاعل مركبات عناصر الزمرة الثانية مع الكبريت لتكوين الكبريتيدات كما يلي:



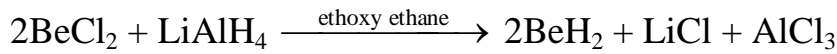
#### 5. مع النتروجين لتكوين النتريدات (N<sup>-3</sup>)

تتفاعل مركبات عناصر الزمرة الثانية عند تسخينها مع النتروجين لتكوين النتريدات كما يلي:

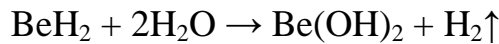


#### 6. مع الهيدروجين لتكوين الهيدريدات (H<sup>-</sup>)

تزداد فعالية فلزات المجموعة القلوية الترابية في تكوين الهيدريدات كلما نزلنا إلى أسفل الزمرة الثانية لذلك فإن البريليوم لا يتفاعل مع الهيدروجين مباشرة ولكن يمكن أن يكون هيدريداً تساهمياً عند اختزال كلوريد البريليوم أو ثنائي مثيل البريليوم مع المركب رباعي هيدريد الليثيوم الألمنيوم (LiAlH<sub>4</sub>) في محلول أثيلي كما في المعادلة الآتية:

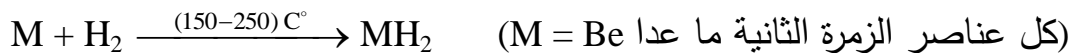


ومن صفاته يكون BeH<sub>2</sub> مادة صلبة بيضاء تحتوي على شوائب من الإيثر والمواد المتفاعلة ويتفكك بدرجة 125 °م ويتحلل مائياً مكوناً هيدروكسيد البريليوم ومحرراً غاز الهيدروجين كما يلي:

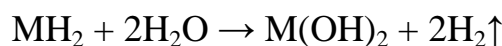


ويكون هيدريد البريليوم ذات صفات تساهمية سائدة.

بينما بقية هيدريدات عناصر الزمرة الثانية تتكون من الاتحاد المباشر تحت ظروف معتدلة



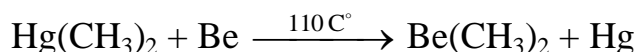
وتمتاز هيدريدات Ba, Sr, Ca بأنها تمتلك صفة أيونية أساسية وكذلك كل الهيدريدات لفلزات الزمرة الثانية تمثل عوامل مختزلة وقادرة على تحرير الهيدروجين من الماء تحت الظروف الاعتيادية وهي أقل قوة من هيدريدات الفلزات القلوية.



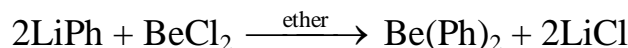
(كل عناصر الزمرة الثانية = M)

## 7. تكوين المركبات العضوية الفلزية

تعد المركبات العضوية لكل من Ba, Sr, Ca مركبات أيونية ذات فاعلية كبيرة وشبيهة بمركبات الصوديوم والبوتاسيوم من هذا النوع إلا أنها أقل أهمية. يمكن الحصول على ألكيلات البريليوم كما يلي:

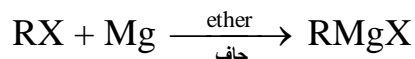


وكذلك مع أريلات البريليوم من تفاعل أريل الليثيوم مع كلوريد البريليوم في مذيب كما يلي:



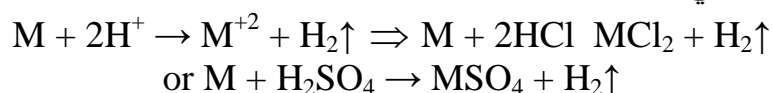
وتعد هاليدات المغنيسيوم الألكيلية والآريلية (كواشف كرينيارد) معروفة بشكل جيد بسبب استخدامها الواسع في الكيمياء العضوية التحضيرية.

وتحضر من تفاعل المغنيسيوم مع الهاليدات العضوية بوجود الإيثر الجاف كما يلي:



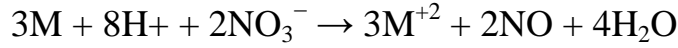
## 8. مع الحوامض

تتفاعل كل عناصر الزمرة الثانية (ما عدا Be) مع الحوامض محررة غاز الهيدروجين كما يلي:



(كل عناصر الزمرة الثانية ما عدا Be = M)

وكذلك كل عناصر الزمرة الثانية تتفاعل مع حامض النتريك المركز (ما عدا Be) محررة أكسيد النتروجين (NO) كما في المعادلة الآتية:



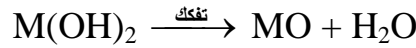
وإن عدم تفاعل Be مع حامض النتريك المركز لكون حجم الأوكسيد الناتج هو أكبر من حجم الفلز الذي ينتج عنه وبذلك سيغطي سطح الفلز وطبقة الأوكسيد بحيث تمنع من مهاجمة الفلز مرة ثانية وبذلك يكون فلز البريليوم خاملاً تجاه حامض النتريك المركز بينما بتخفيف الحوامض مثل  $HNO_3$  و  $H_2SO_4$  و  $HCl$  ستفاعل مع فلز Be وذلك كون أن طبقة الأوكسيد تذوب بالماء.

### 9. الأكاسيد والهيدروكسيدات

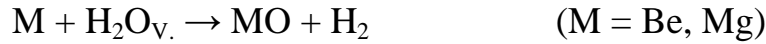
يتفاعل كل من Ca و Sr و Ba و Ra مع الماء البارد لتكوين الهيدروكسيد



وتتفكك الهيدروكسيدات إلى الأوكسيد كما يلي:



بينما أوكسيد البريليوم (BeO) من حرق الفلز أو احد مركباته في الأوكسجين أو بتفاعل كل من Be و Mg يكونان الأكاسيد مع بخار الماء كما في المعادلة الآتية:



ومن صفات BeO بأنه مادة صلبة بيضاء اللون غير قابلة للذوبان ولها درجة انصهار 257 °م وكذلك يكون خاملاً تجاه الماء بسبب امتلاكه الصفة التساهمية لصغر حجمه وتركيز الشحنة الموجبة عليه لذلك فمن الصعوبة كسر الآصرة التساهمية.

أما بالنسبة إلى MgO فإن تحويله إلى  $Mg(OH)_2$  يكون ببطء شديد أي يحتاج إلى ماء ساخن لرفع الدرجة الحرارية لكون MgO يمتلك بعض الصفة التساهمية لصغر حجمه وتركيز الشحنة الموجبة عليه لذلك يحتاج إلى ماء ساخن لكسر الآصرة التساهمية وله درجة انصهار عالية جداً حوالي 2800 °م لذلك يستعمل في الأفران العالية.

وبذلك تزداد قابلية ذوبان هيدروكسيدات فلزات الزمرة الثانية بازدياد العدد الذري لعناصر هذه الزمرة أي تزداد الاستقرار الحرارية.



وإن قاعدية هذه الأكاسيد تزداد بزيادة العدد الذري (زيادة الصفة الفلزية) كلما نزلنا إلى أسفل الزمرة الثانية لذلك فإن BeO يسلك سلوك أمفوتيري. وبذلك يمكن تمييز البريليوم عن بقية أكاسيد زمرة من حيث خواصه أو سلوكه الأمفوتيري فيمكن ترسيب أملاح البريليوم من محاليله المائية بشكل هيدروكسيد البريليوم من خلال الإذابة البطيئة له في الحوامض المركزة جداً لإعطاء محاليل أيونات متميئة ذات صيغة  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$  وكذلك يتفاعل مع القواعد القوية مثل NaOH و KOH بحيث يدخل المحلول كأيون سالب بصيغة  $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{-2}$  وهذا الأيون السالب يسمى بأيون البيرلات (Beryllate) وتعزى هذه الطبيعة الأمفوتيرية إلى صغر حجم البريليوم وكثافة الشحنة العالية له.

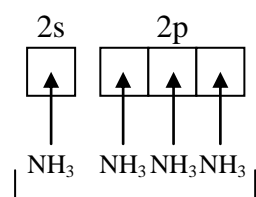
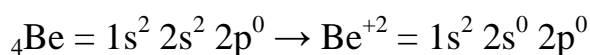
## 10. مع الأمونيا

تذوب كل من أيونات عناصر الزمرة الثانية ( $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ) في سائل الأمونيا مكونة محاليل زرقاء داكنة كما يمتلك الراسب بعد عملية الترسيب مظهراً ذهبياً أو نحاسياً وتكون بشكل معقدات ذات تناسق سداسي كما في المعادلة الآتية:

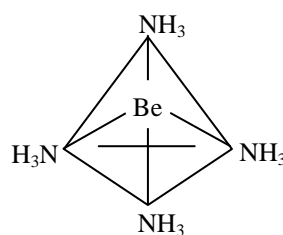
$$\text{M}^{+2} + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{+2} \quad (\text{M} = \text{Be})$$

ويلاحظ أن أيون البريليوم يختلف عن باقي عناصر الزمرة الثانية الذي يكون معقد رباعي التناسق بدلاً من سداسي التناسق وهذا يعود إلى صغر حجمه إضافة إلى ذلك بأنه لا يحتوي على أوربيتالات d فارغة مقارنة مع المغنيسيوم أي لا يستطيع أن يوسع من عدده التناسقي لذلك يكون رباعي التناسق بصيغة  $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ .

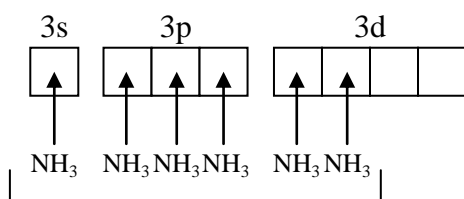
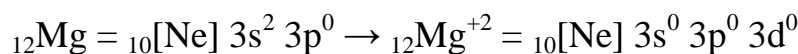
ولتوضيح الصيغة البنائية لكل من المعقدين  $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$  و  $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$  كما يلي:



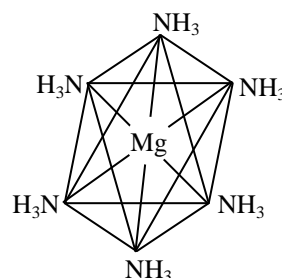
نوع التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (رباعي السطوح)



(الصيغة التركيبية للمعقد)



نوع التهجين ( $sp^3d^2$ ) والشكل الهندسي (ثمانى السطوح)

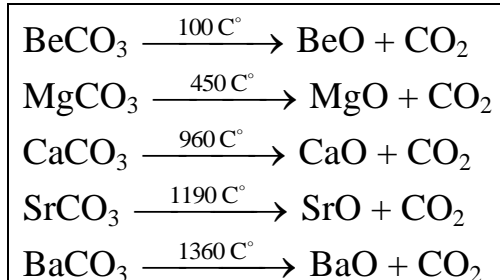


(الصيغة التركيبية للمعقد)

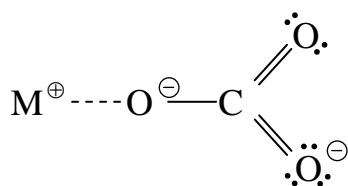
## 11. الكربونات والكبريتات

تتفكك كربونات عناصر الزمرة الثانية إلى أوكسيد وغاز ثاني أوكسيد الكربون في درجات الحرارة الآتية:

تزداد درجة التفكك  
بزيادة درجة الحرارة  
بازدياد العدد الذري



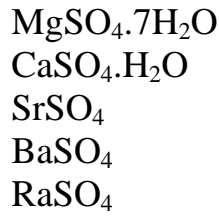
ويعود الاختلاف في درجة حرارة التفكك لكربونات الزمرة الثانية إلى أن تركيب الكربونات الموضح ادناه:



يلاحظ أن الأيون الفلزي ( $M^{+2}$ ) يتصل بوساطة آصرة أيونية مع أقرب ذرة أوكسجين تحمل شحنة سالبة في أيون الكربونات ولتكن رقم (1)، ففي حالة  $\text{Be}^{+2}$  فإن صغر حجم الأيون الفلزي مع ثبات الشحنة فسوف تزداد قوة التجاذب الإلكترونياتيكي بين الأوكسجين رقم (1) والأيون الفلزي ( $M^{+2}$ ) بسبب قوة استقطاب الأيون الفلزي من حيث صغر حجمه وتركيز الشحنة الموجبة عليه وبذلك تزداد الصفة التساهمية

للأصرة (M-O) ويضعف في نفس الوقت للأصرة (O-C) ولذلك يميل المركب إلى التفكك في درجة حرارة واطئة إلى MO و CO<sub>2</sub> في حالة Be<sup>+2</sup> بينما مع الأيونات الأخرى لباقي عناصر الزمرة الثانية فيكبر حجم الأيون الفلزي يقلل من قوة التجاذب الإلكتروني بين الأوكسجين رقم (1) والأيون الفلزي بسبب ضعف قوة الاستقطاب لكبر حجمه وقلة الشحنة الموجبة عليه لذلك تزداد الصفة الأيونية بين (M-O) أي تحتاج إلى درجات حرارة عالية للتفكك إلى MO و CO<sub>2</sub>.

إن كبريتات وكاربونات عناصر الزمرة الثانية تقل قابلية ذوبانها في الماء بزيادة حجم الأيون الموجب (M<sup>+2</sup>) (بزيادة العدد الذري) بسبب ازدياد الصفة الأيونية وبالتالي قلة عدد جزيئات ماء التبلور لنقصان طاقة التمييه كما في المركبات الآتية:



تقل قابلية ذوبانها بالماء بزيادة  
حجم الأيون الفلزي M<sup>+2</sup> أي بزيادة  
العدد الذري لعناصر الزمرة الثانية

## الزمرة الثالثة

### زمرة الترابيات (IIIA)

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة الثالثة:

Element	Electronic Configuration	Oxidation States
Boron (B)	$2[\text{He}]2s^2 2p^1$	3
Aluminum (Al)	$10[\text{Ne}]3s^2 3p^1$	3
Gallium (Ga)	$18[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^1$	1, 3
Indium (In)	$36[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^1$	1, 3
Thallium (Tl)	$54[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	1, 3

### صفات عناصر الزمرة الثالثة

1. لكل عنصر من عناصر الزمرة الثالثة له تركيب إلكتروني خارجي متشابه لذلك يتشابه بالخواص الكيميائية.

2. التكافؤ الشائع لكل عنصر من عناصر الزمرة الثالثة هو (3) وكذلك (1) وتزداد أهمية التكافؤ الأوطأ في حالة العناصر الثقيلة (In و Tl) بينما في حالة (B و Al) لهما التكافؤ (3) وذلك لكون طاقة الإلكترونات بين الأوربيتالات s و p متقاربة أو متساوية تقريباً. بينما في حالة Ga فإن الغلاف الخارجي يجذب بشدة إلى النواة أكثر مما في حالة Al مما يسبب صغر حجمه مع ازدياد كثافته. أما في حالة In و Tl فإن طاقة الإلكترونات للأوربيتال s أقل من طاقة الإلكترونات في الأوربيتال p أي يكون فرق بالطاقة بين s و p لذلك يكون تكافؤهما (1) على الأغلب.

ويمكن تمثيل طاقة الأوربيتالات s و p بالشكل الآتي:

متقارب	متقارب	فرق قليل بين s و p	فرق كبير بين s و p	فرق كبير بين s و p
$1s^2 2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$4s^2 3d^{10} 4p^1$	$5s^2 4d^{10} 5p^1$	$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$
B	Al	Ga	In	Tl

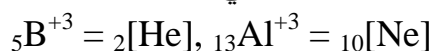
3. تظهر عناصر الزمرة الثالثة تغيراً واسعاً في الخواص فمثلاً البورون يكون لا فلز بينما الألمنيوم شبه فلز ولكنه يشبه البورون في العديد من خواصه الفيزيائية بينما

العناصر الثلاثة الأخيرة (Ga و In و Tl) تتميز بامتلاكها صفات فلزية أكثر من Al و B أي لها صفات قاعدية.

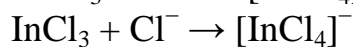
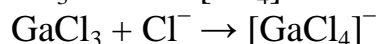
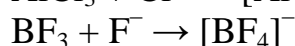
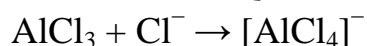
4. إن الترتيب الإلكتروني الخارجي لعناصر الزمرة الثالثة هو  $ns^2 np^1$  وكما يتوقع فإن الفرق في طاقة التأين الأولى والثانية هي أكبر من فرق طاقة التأين الثانية والثالثة.

وتكون العلاقة بين الترتيب الإلكتروني للعناصر وتلك الغازات النبيلة التي تسبقها في الجدول الدوري معقدة نسبياً. فمثلاً كل من Ga و In و Tl يصبح الترتيب الإلكتروني بعد انتزاع ثلاث إلكترونات على التوالي كما يلي:

${}_{31}\text{Ga}^{+3} = {}_{18}[\text{Ar}]3d^{10}$ ,  ${}_{49}\text{In}^{+3} = {}_{36}[\text{Kr}]4d^{10}$ ,  ${}_{81}\text{Tl} = {}_{54}[\text{Xe}]4f^{10}5d^{10}$   
وعليه لا يتضمن التأين الرابع لهذه العناصر فقدان الإلكترون ترتيب الغاز النبيل لذلك لا يكون فرق الطاقة بين طاقة التأين الثالثة والرابعة كبيراً لهذه العناصر الثلاث بينما نجد هذا الفرق يكون كبيراً بين عنصرين B و Al حيث أن فقدان الإلكترون الرابع من الترتيب للغاز النبيل وهو ترتيب مغلق كما يلي:

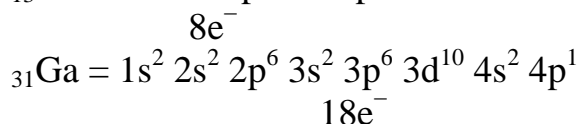
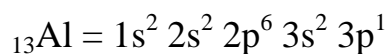


5. لعناصر هذه الزمرة القدرة على اكتساب مزدوج إلكتروني منفرد لذلك تعتبر مركباتها كحوامض لويس قوية تتفاعل مع قواعد لويس لتكوين مركبات رباعية التنسيق وعلى هذا الأساس يوجد عدد كبير من المعقدات من نوع رباعية التنسيق.



6. إن Ga و In و Tl تمتلك صفات فيزيائية تختلف تماماً عن العنصرين B و Al خاصة بالنسبة لدرجة الانصهار والكثافة فكل من B و Al لها درجات انصهار عالية نسبياً بينما Ga له درجة انصهار واطئة جداً إذا ما قورنت بدرجات انصهار B و Al بينما In و Tl تزداد باستمرار.

7. إن كثافة Ga عالية نسبياً إذا ما قورنت بكثافة Al حيث تحدث زيادة مفاجئة في كثافة Ga عما كانت في حالة In وهذا ناتج عن النقصان المفاجئ في نصف القطر أي حجم Ga ومن ملاحظة الترتيب الإلكتروني لكل من Al و Ga كما يلي:



من ملاحظة الغلاف ما قبل الغلاف التكافؤى بوجود  $8e^-$  في حالة Al بينما وجود  $18e^-$  في حالة Ga. وبوجود الأوربييتال d تكون نفاذيتها أقل من s و p أي أن  $z^*$  تزداد وبذلك ستزداد قوة جذب النواة إلى الإلكترونات الخارجية وهذا مما يجعل نصف قطر Ga قليل أي يقل الحجم مع ازدياد الكثافة على أساس كث = الكتلة/الحجم (أي التناسب عكسي)

### استخدامات عناصر الزمرة الثالثة

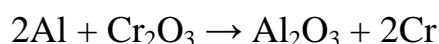
1. يستخدم البورون في إنتاج الفولاذ المقاوم للصدمات بدلاً من الفلزات الثمينة كالنيكل والكروم والموليبدنيوم.

ويستعمل في صناعة السبائك أي تستعمل في صناعة القضبان الفولاذية المستعملة في السيطرة على التفاعلات النووية وذلك لقابلية البورون على امتصاص النيوترونات.

2. يستخدم الألمنيوم للأغراض الاستهلاكية مثل أواني الشرب وقابلات الكهرباء.

ويستخدم في سبائك النحاس أو السليكون لبناء السفن والطائرات.

ويستخدم كعامل مختزل لتحرير الفلزات الأخرى من أكاسيدها كما يلي:

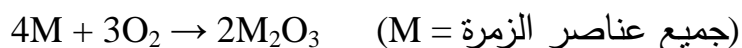


3. يستخدم الزرنيخ والأنديموم والكالسيوم ومركبات الأنثيمون في صناعة الترانستورات.

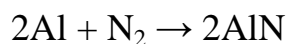
إلا أن مركبات الثاليوم تكون غير مهمة صناعياً علماً أن معظمها تكون سامة للغاية.

### التفاعلات العامة لعناصر الزمرة الثالثة

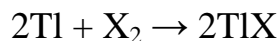
#### 1. مع الأوكسجين ( $O^{-2}$ )



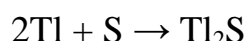
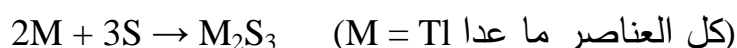
2. مع النتروجين ( $N^{-3}$ )



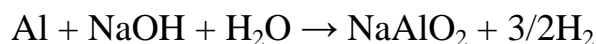
3. مع الهالوجينات ( $X^{-}$ )



4. مع الكبريت ( $S^{-2}$ )

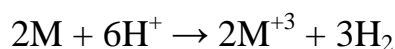


5. مع القواعد ( $NaOH$ )



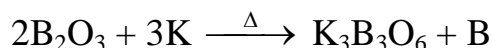
(ويمكن أن يتفاعل مع Ga)

6. مع الحوامض ( $HCl$ )



**البورون (B)**

هو عبارة عن مسحوق أسود بلوري وحضر لأول مرة من قبل كل من الكيميائيين الفرنسيين ثينارد (Thenard) وكاي لوساك (J. I. Cay Lussac) عام 1808 والكيميائي ديفي (Davy) وذلك باختزال أوكسيده بوساطة فلز البوتاسيوم كما يلي:

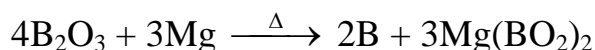


والناتج العرضي ( $K_3B_3O_6$ ) كونه يذوب من خلال تفاعله مع حامض الهيدروكلوريك المركز الساخن تاركاً البورون كما يلي:

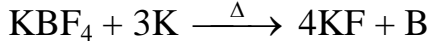


من طرائق تحضير فلز البورون في الوقت الحاضر بعد التحضير الأول

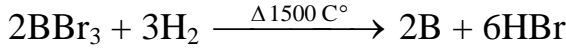
1. من اختزال أوكسيد البورون ( $B_2O_3$ ) بوساطة فلز المغنيسيوم كما في المعادلة الآتية:



2. من اختزال رابع فلورو بورات البوتاسيوم ( $\text{KBF}_4$ ) بوساطة البوتاسيوم بدرجات حرارية عالية كما يلي:



3. من اختزال ثلاثي بروميد البورون بوساطة الهيدروجين بإمرار مزيج منها فوق سلك من التنكستن (W) كعامل مساعد السمخن إلى درجة 1500 °م كما يلي:



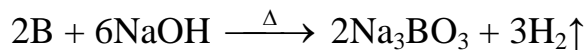
### وجود البورون

يشكل البورون حوالي  $10^{-4} \times 3\%$  من قشرة الأرض. وهو لا يوجد بصورة حرة بالطبيعة وخاماته الأساسية هي البورات (Borates) وتوجد بصيغ مختلفة من الكيرنيت ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Kernit) والبـوراكس (البـورق) Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) وله استخدامات عديدة منها:

1. عامل مطهر للبيوت.
  2. معقم معتدل القوة أي كمعقم لبعض جروح الجلد.
  3. مادة مساعدة في لحام الفلزات.
  4. إزالة العسرة الدائمة في الماء.
  5. في صناعة الفخار والخزف والزجاج.
- وكذلك يتواجد بشكل حامض البوريك  $\text{B(OH)}_3$  (أورثوبوريك) ومن استخداماته كمادة مطهرة للعين وفي صناعة الطلاء. إضافة إلى ذلك يتواجد البورون بشكل أوكسيد البورون ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) والذي يعتبر كمادة مهمة في صناعة الفخار.

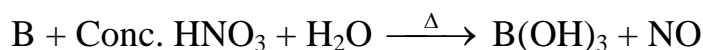
### خواص البورون الكيميائية

يعد البورون لا فلز من الواجهة الكيميائية ومقاومته للحوامض غير المؤكسدة من خلال عدم تفاعله مع الحوامض القوية غير المؤكسدة وتفاعله مع القواعد القوية تظهر جلياً صفاته اللافلزية

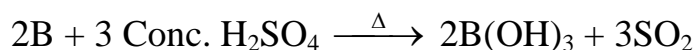


يتفاعل مع حامض النتريك مكوناً حامض البوريك





وعدم تكون نترات البورون توضح مرة أخرى صفات البورون اللافلزية وكذلك تفاعله مع حامض الكبريتيك المركز الساخن مكوناً حامض البوريك بدلاً من الكبريتات وهذا دلالة على كون البورون عنصر لا فلزي.



## انتشار مركبات البورون

ويرجع إلى عدة أسباب هي:

1. صغر حجم ذرة البورون وهذا يؤدي إلى زيادة شدة فعالية الذرة وبالتالي استيعابها إلى عدد كبير من الفلزات في الطبقة الشبكية كمركبات البوريدات التي تمثل ارتباط البورون مع العناصر الانتقالية.

2. إن النقص في إلكترونات التكافؤ لذرة البورون مما يمنحه بعض الصفات هي:  
أ. يسلك كحامض لويس حيث يتقبل الإلكترونات من أي مادة واهبة من قبل قاعدة لويس.

ب. يستطيع أن يكون أواصر متعددة المركز أي (BBB) وقد تكون ثلاثية المركز من النوع المفتوح أو ثلاثية المركز من النوع المغلق.



ج. يتفاعل مع الأوكسجين لتكوين مركبات كثيرة جداً كالبورات والمشتقة منها وهذه الصفة تعتبر الأساس في تكوين مجموعة من المركبات الأوكسجينية.

## مركبات البورون

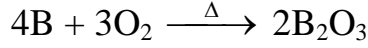
### 1. مركبات البورون الأوكسجينية:

ثالث أوكسيد البورون، حامض البوريك، البورات

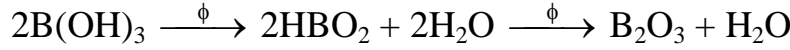
### أ. ثالث أكسيد البورون (أكسيد البورون) $B_2O_3$

ويحضر بطريقتين:

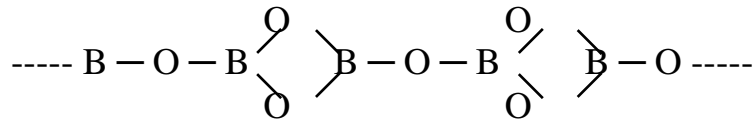
(1) من حرق البورون بدرجة حرارة عالية كما يلي:



(2) من صهر حامض البوريك بإزالة الماء بالتسخين كما يلي:



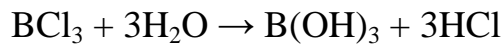
أما الصيغة التركيبية فله تركيب يشبه تركيب ثاني أكسيد السليكون  $SiO_2$  تماماً حيث أن صيغته في الحالة البلورية متكونة من شبكة منتظمة جزئياً من وحدات  $BO_3$  المثلثة ومن وحدات مستمرة تساهمية ولتوضيح رسم الصيغة التركيبية لـ  $B_2O_3$  كما يلي:



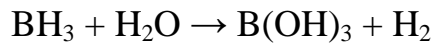
### ب. حامض البوريك (Boric Acid) أو أورثوبوريك $B(OH)_3$ (Orthoboric)

حامض البوريك مادة صلبة بيضاء رقايقية طرية ويحضر بعدة طرائق هي:

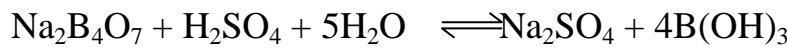
(1) من هاليدات البورون مع الماء كما يلي:



(2) من هيدريدات البورون مع الماء:



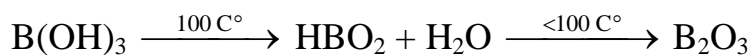
(3) من إضافة حامض الكبريتيك المخفف إلى محلول مشبع ساخن للبوراكس ليصبح المحلول حامضياً قوياً، وعند التبريد ينفصل حامض البوريك كما يلي:



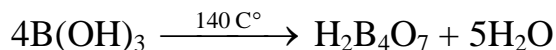
وهذا يبين سبب ظهور حامض الأورثوبوريك في بعض الينابيع الطبيعية في إيطاليا وكون أن الحامض له قابلية ذوبان بطيئة بالماء لذلك فيظهر بشكل صفائح شفافة.

### صفات حامض البوريك

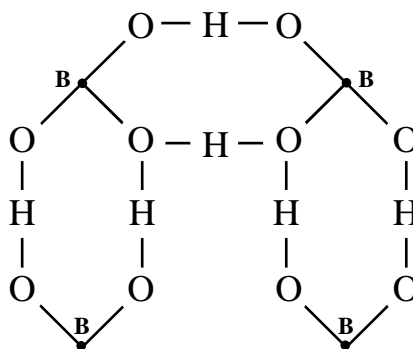
(1) عند تسخين حامض البوريك بدرجات حرارية مختلفة مكونة النواتج الآتية:



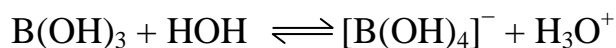
or



(2) وتسود بنية بلورة  $\text{B(OH)}_3$  الآصرة الهيدروجينية التي تتكون من وحدات  $\text{BO}_3^{-2}$  المستوية المرتبطة بأواصر هيدروجينية غير متناظرة على شكل حلقة سداسية تقريباً، وعليه فإن تركيب حامض البوريك معقد وله تركيب شبه صفيحي مستوي وهذا مما يجعله ذو تركيب رقائقي كما في الصيغة التركيبية الموضحة أدناه:



(3) ويعتبر حامض البوريك حامض ضعيف جداً على الرغم من وجود ثلاث ذرات هيدروجين لأنه يعتبر أحادي القاعدة حيث يسلك في تفاعلاته على تقبل الهيدروكسيد وليس كمانح للبروتون:

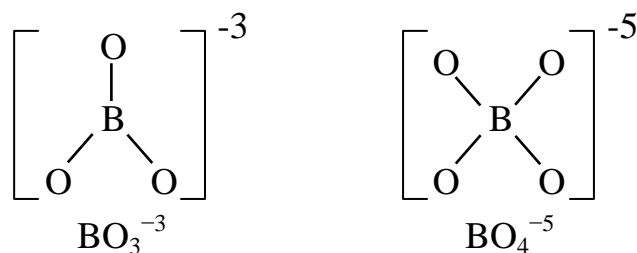


### ج. البورات (Borates)

وتقسم إلى نوعين:

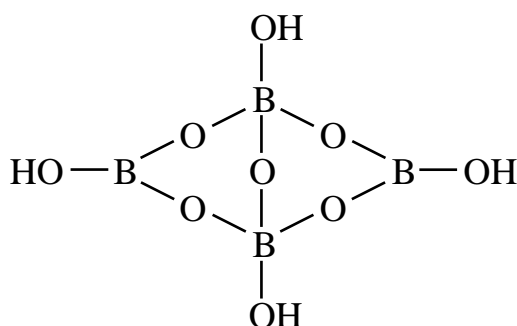
- (1) البورات المتميّهة (المائية): وتحضر عن طريق تبلورها في محاليلها المائية.
- (2) البورات غير المتميّهة (غير مائية): وتحضر من صهر مزيج من حامض البوريك مع بعض الأكاسيد الفلزية.

إن البورات المتميّهة تحتوي على جذور سالبة متعددة الأنيون (Polyanions) في الحالة البلورية ولا تتواجد مثل هذه الأيونات بهذا الشكل في محاليلها المائية إلا إذا كانت محتوية على مجموعة واحدة أو أكثر من  $\text{BO}_3^{-3}$  المستوية و  $\text{BO}_4^{-5}$  رباعية السطوح.

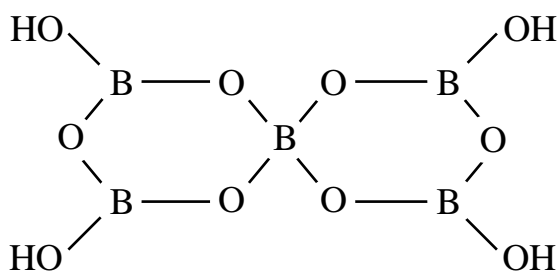


ومن الأمثلة على البورات المائية:

أ) بورات الصوديوم المائية (البوراكس)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$   
ويمكن كتابة الصيغة حسب الصيغة الأنيونية بصيغة  $2\text{Na}^+, [\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{-2}$



ب) بورات البوتاسيوم المائية ( $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )  
ويمكن كتابته بالصيغة الأنيونية بشكل  $\text{K}^+, [\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$



ومن الأمثلة على البورات غير المائية:

أ) بورات الكالسيوم غير المائية ( $\text{CaB}_2\text{O}_4$ )  
وهو تركيب أنيوني سلسلي لا نهائي (Infinite Chain Structure).



$B_4H_{10}$   
رباعي البورين  
Tetraborane

$B_5H_{11}$   
خماسي البورين  
Pentaborane

$B_2H_6$   
ثنائي البورين  
Diborane

$B_{10}H_{14}$   
عشاري البورين  
Decaborane

$B_6H_{10}$   
سداسي البورين  
Hexaborane

(وقد حذف العدد الذي يدل على عدد ذرات الهيدروجين لكونها مركب واحد معروف لذلك العدد من ذرات البورون).

أما إذا كان مركبين يحتويان على نفس عدد البورون فيوضع عدد ذرات الهيدروجين في مؤخرة الاسم دلالة على عدد ذرات الهيدروجين.

$B_5H_{11}$   
خماسي البورين (11)  
Pentaborane (11)

$B_5H_9$   
خماسي البورين (9)  
Pentaborane (9)

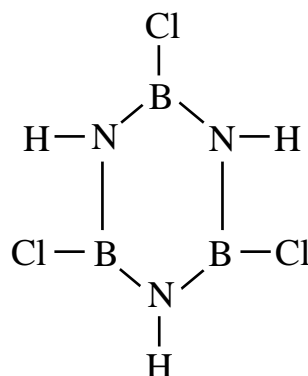
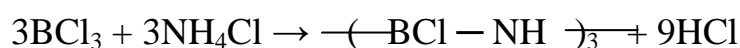
#### 4. الكربورات (Carbonates)

وهي مركبات البورون مع الكربون وتكون عبارة عن مشتقات هيدريدات البورون التي تتكون بإحلال ذرة كربون أو أكثر في الهيكل الذي تكونه ذرات البورون دون أن يحدث ذلك تغييراً في التركيب الجزيئي أو الإلكترونات لهيدريدات البورون وذلك لأن ذرة الكربون تعد نظيراً إلكترونياً للأيون ( $B^-$ ) مثل  $CB_5H_9$  و  $C_2B_4H_3$  و  $C_4B_2H_6$  و  $C_3B_3H_7$ .

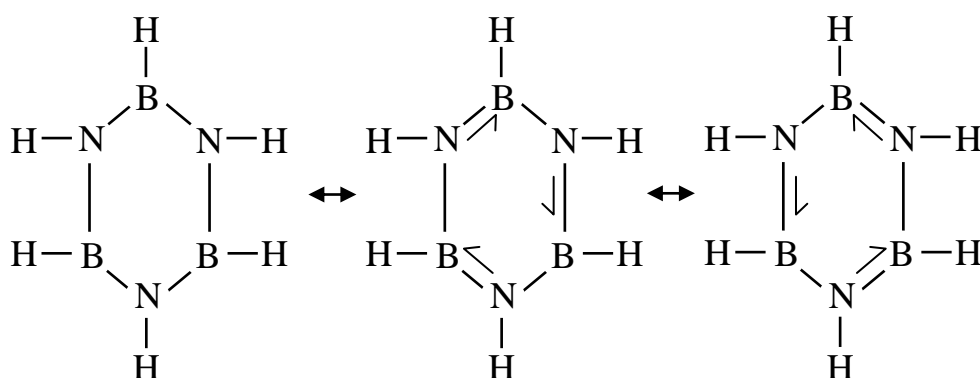
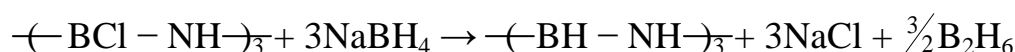
#### 5. مركبات البورون النيتروجينية (Boron nitrogen compounds)

يعتبر البورازين ( $B_3N_3H_6$  Borazine) ومشتقاته من أهم مركبات البورون النيتروجينية ومتشابهة مع البنزين من حيث صفاته الفيزيائية ولكن يختلف عنه في الفعالية الكيميائية حيث أن البورازين أكثر فعالية من البنزين من حيث كون البورازين يدخل في تفاعلات الإضافة والتي لا تظهر في البنزين.

يحضر البورازين من تفاعل ثالث كلوريد البورون مع كلوريد الأمونيوم كما في المعادلة الآتية:

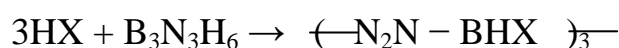


ويختزل هذا الناتج إلى البورازين باستعمال رابع هيدروبورات الصوديوم  $\text{BaBH}_4$  كما يلي:

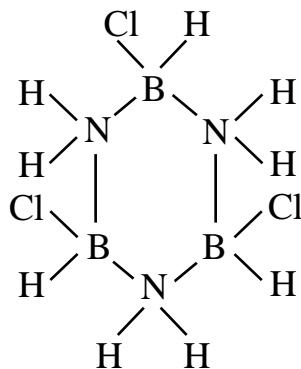


(وتعطى صيغ رنينية مشابهة لصيغ البنزين)

وإن البورازين أكثر فعالية من البنزين لذلك يعاني تفاعلات الإضافة التي لا يعانيها البنزين مثل:



حيث أن  $\text{X} = \text{Cl}^-$  و  $\text{Br}^-$  و  $\text{I}^-$  و  $\text{OH}^-$  و  $\text{OR}^-$  و ... الخ

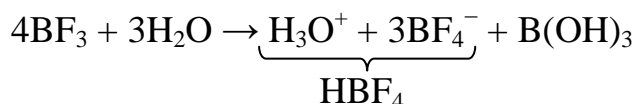


## 6. هاليدات البورون الثلاثية (Triborane halides) $BX_3$

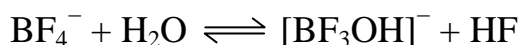
يكون البورون مثل هذه المركبات مع جميع الهالوجينات وذلك في درجات حرارية عالية وجميعها تمثل مركبات تساهمية.

### أ. ثلاثي فلوريد البورون ( $BF_3$ )

وهو غاز عديم اللون ذو رائحة نفاذة (قوية) ودرجة غليانه  $-151^\circ\text{C}$ ، وعند إمرار كمية قليلة من غاز فلوريد البورون بالماء يصبح المحلول حامضياً نتيجة تكوين حامض الفلوروبوريك ( $BF_3 \cdot H_2O$ ) الذي لا يمكن فصله بصورة نقية حسب المعادلة الآتية:



وقد يتفاعل أيون الفلوروبورات مع الماء مكوناً فلوريد الهيدروجين وأيون الهيدروكسوفلوريدات (Hydroxofluorate ion) وكما يلي:



### ب. هاليدات البورون الثلاثية الأخرى

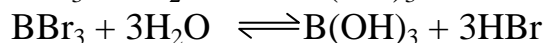
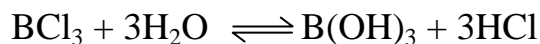
يكون ثلاثي كلوريد البورون ( $BCl_3$ ) سائل في درجة حرارة الغرفة ويغلي بدرجة  $12.5^\circ\text{C}$  ويكون أبخرة في الهواء الرطب نتيجة تحلله.

ثلاثي بروميد البورون ( $BBr_3$ ) يشابه ( $BCl_3$ ) في أنه سائل في درجات الحرارة الاعتيادية ويغلي بدرجة  $90^\circ\text{C}$ .



بينما ثلاثي يوديد البورون ( $BI_3$ ) فهو مادة صلبة بيضاء اللون تنصهر بدرجة 43 °م وتتحلل بالماء مع حدوث فرقة (Explosively).

وتتحلل الهاليدات الثلاث تحلاً مائياً سريعاً كما يلي:



وإن معقدات الإضافة التي تكونها هاليدات البورون مع المركبات المانحة والتي تسلك فيها هاليدات البورون كحوامض لويس وتكون بالشكل الآتي:

من خلال تحويل الكحولات إلى إثيرات



(يتفكك بسرعة)



(يتفكك بسرعة)



(مستقر وثابت)

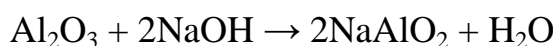
### الألمنيوم (Aluminium) Al

وهو من أكثر العناصر انتشاراً في القشرة الأرضية بنسبة 7%. ولا يوجد الألمنيوم بصورة حرة ومركباته منتشرة في الصخور والطين والصوان المتبلور والحجر الرخو والبلاط والحجر السماقي.

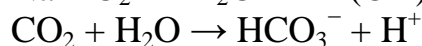
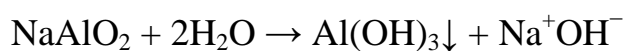
فأكسيد الألمنيوم النقي يوجد بالطبيعة بصورة متعددة منها الياقوت والأحجار الكريمة مثل الياقوت الأحمر والياقوت الأزرق الذي يحتوي على أكسيد الألمنيوم ( $Al_2O_3$ ) المتبلور والذي يحوي على كميات قليلة من أكاسيد الفلزات الأخرى وكذلك الخام الطبيعي للألمنيوم وهو البوكسيت (Bauxite) الذي يحتوي على ( $Al_2O_3$ ) وكميات لا بأس بها من أكسيد الحديد ( $Fe_2O_3$ ) إضافة إلى ذلك فإن الألمنيوم يدخل في تركيب الكريولايت (Cryolite) بصيغة ( $Na_3AlF_6$ ).

## تحضير الألمنيوم صناعياً

من التحلل الكهربائي لمنصهر البوكسيت الحاوي على أكسيد الألمنيوم بصيغة  $(Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3)$  فيحول  $Al_2O_3$  إلى ألومينات الصوديوم من خلال معاملته مع هيدروكسيد الصوديوم المركزة حيث أن  $(Fe_2O_3)$  لا يتأثر بالقاعدة فيتخلص منه بالترشح كما في المعادلة الآتية:



ثم يرسب هيدروكسيد الألمنيوم من الراشح وذلك بإضافة كمية قليلة من الماء وإمرار تيار من غاز ثاني أكسيد الكربون حسب المعادلات الآتية:



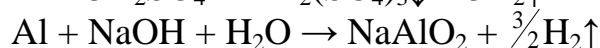
وعند فصل هيدروكسيد الألمنيوم بعد ذلك يحلل كهربائياً للحصول على فلز الألمنيوم النقي وتسمى هذه الطريقة بطريقة باير (Baeyer Process).

## صفات الألمنيوم

1. عنصر براق ويفقد بريقه عند تعرضه للهواء نتيجة لتغطيته بطبقة من أكسيد الألمنيوم  $(Al_2O_3)$  ولذلك لا يتآكل بالجو وله صلادة تضاهي صلادة الفضة.

2. قابل للطرق والسحب وموصل جيد للحرارة والكهرباء.

3. يذوب فلز الألمنيوم في كل من حامض الهيدروكلوريك المركز وحامض الكبريتيك المركز وكذلك بالقواعد الكاوية مثل  $NaOH$  أو  $KOH$  كما في المعادلات الآتية:



ولكن الألمنيوم لا يذوب بحامض النتريك المخفف والمركز أي أنه غير فعال تجاه هذا الحامض وهذا يعزى إلى وجود حماية كافية للأوكسيد بحيث تمنع من تحرر غاز ثاني أكسيد النيتروجين  $(NO_2)$  أي وجود طبقة عازلة تمنع حدوث التفاعل.

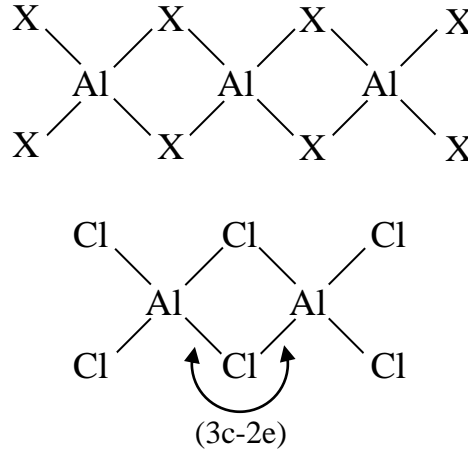
## مركبات الألمنيوم (Aluminium Compounds)

### 1. مركبات الألمنيوم الأوكسجينية

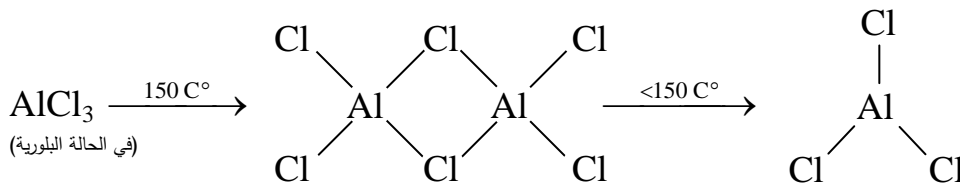
من أهمها أكسيد الألمنيوم اللامائية (الألومينا)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  والذي يوجد على صورتين هي  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  و  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ويختلفان بالصيغة التركيبية. ويوجد  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  بالطبيعة في الياقوت الأحمر.

### 2. هاليدات الألمنيوم ( $\text{AlX}_3$ )

أ. تمثل هاليدات الألمنيوم بأنها جزيئات ناقصة الإلكترونات (Electron Difficient) وبذلك تعتبر كحوامض لويس ولذلك تتحد مع بعضها لتكوين دايورات لكي يصبح عدد الإلكترونات حول ذرة الألمنيوم يساوي (8) مثل  $(\text{Al}_2\text{X}_6)$  بحيث تتكون آصرة جسرية في حالة الكلوريد من نوع  $(3c-2e)$  لسد النقص الإلكتروني.



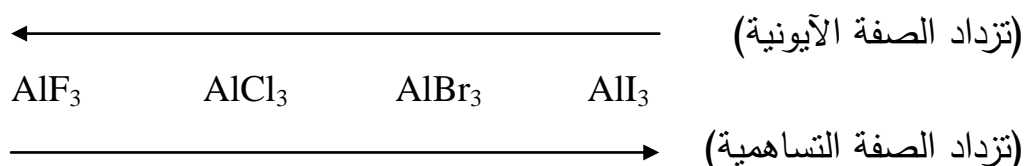
ب. تتفكك هذه الدايمرات في درجات الحرارة الأعلى الملائمة إلى جزيئات أحادية ذات شكل مثلث مستوي والتهجين  $sp^2$  كما يلي:



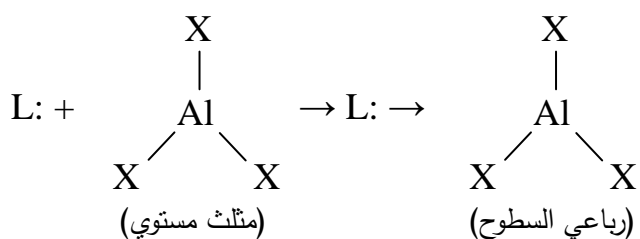
وقد تم وضع ثالث كلوريد الألمنيوم ( $\text{AlCl}_3$ ) في قناني مغلقة أو محكمة بصورة تامة بسبب النقص الإلكتروني للألمنيوم.

ج. تذوب هاليدات الألمنيوم بالماء مكونة محاليل حامضية لكونها ناقصة إلكترونياً فتحاول أن تكمل غلافها بحيث يمكن الحصول على هاليدات الألمنيوم المائية  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .

د. تزداد الصفة الأيونية إذا كان هناك فرق في السالبية الكهربائية بين العنصرين المتحددين بينما تزداد الصفة التساهمية بين العنصرين إذا قل الفرق بين المركبين بالسالبية الكهربائية وبذلك تدرج الصفة الأيونية والتساهمية لهاليدات الألمنيوم كما يلي:



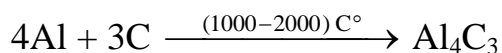
هـ. يتفاعل ( $\text{AlX}_3$ ) أحادي الجزيئة كحوامض لويس وينحرف عن بنيته المستوية إلى رباعي السطوح عند تفاعلها مع قواعد لويس كما يلي:



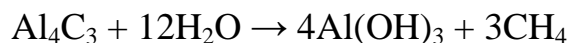
ويستعمل  $\text{AlCl}_3$  اللامائي وبصورة رئيسية عاملاً مساعداً في كثير من التفاعلات العضوية التي تشمل أنواع تفاعلات فريدل-كرافت.

### 3. كاربيد الألمنيوم ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ )

يحضر من تسخين خليط الألمنيوم مع الكاربون بدرجة حرارة 1000-2000 °م كما يلي:

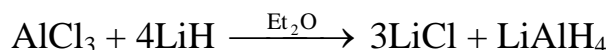


ويتفاعل كاربيد الألمنيوم مع الماء بسرعة محرراً غاز الميثان كما يلي:



#### 4. هيدريد الألمنيوم الليثيوم ( $\text{LiAlH}_4$ )

يحضر من تفاعل كلوريد الألمنيوم المائي مع هيدريد الليثيوم كما يلي:



ومن صفاته مادة صلبة عديمة اللون غير متطايرة وتكون بيضاء اللون إذا كانت نقية، وهو عامل مهم في الكيمياء العضوية واللاعضوية.

#### 5. كبريتات الألمنيوم وشب الألمنيوم (Alum)

الصيغة العامة للشب هي  $2\text{M}^+\text{M}^{+3}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  حيث أن:

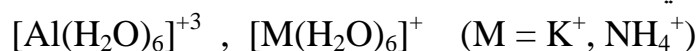
$\text{M}^{+3} \leftarrow$  أيون فلزي ثلاثي التكافؤ مثل  $\text{Fe}^{+3}$  و  $\text{Mn}^{+3}$  و  $\text{Cr}^{+3}$  و ... الخ.

$\text{M}^+ \leftarrow$  أيون فلزي أحادي التكافؤ مثل  $\text{K}^+$  و  $\text{NH}_4^+$  و  $\text{Rb}^+$  و ... الخ.

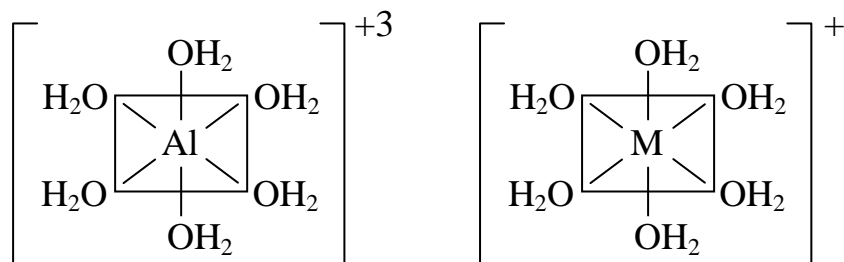
والصيغة العامة لشب الألمنيوم بالشكل الآتي:



وتتكون بلورة شب الألمنيوم كما يلي:



مع أيونين من الكبريتات مكوناً وحدة بلورية مكعبة



## الزمرة الرابعة

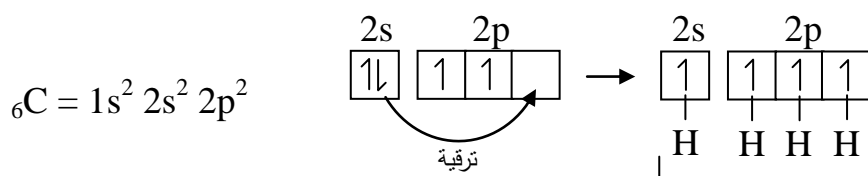
### زمرة الكاربون (IVA)

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة الرابعة

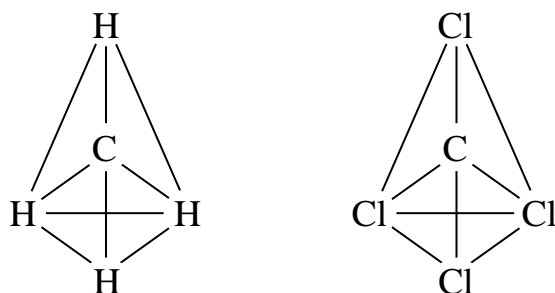
Element	Electron configuration	Oxidation states
Carbon (C)	$2[\text{He}] 2s^2 2p^2$	+2, +4
Selicon (Si)	$10[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$	+2, +4
Germanium (Ge)	$18[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$	+2, +4
Tin (Sn)	$36[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$	+2, +4
Lead (Pb)	$54[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	+2, +4

### الصفات العامة للزمرة الرابعة

1. لها ترتيب إلكتروني خارجي متشابه ولذلك تتشابه في الخواص الكيميائية لها.
2. يقل الترتيب الإلكتروني لعناصر هذه الزمرة بأربع إلكترونات عن الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل.
3. إن إكتساب أربع إلكترونات من قبل أفراد الزمرة الرابعة لتكوين ( $M^{-4}$ ) يكون غير ممكن وفق حسابات الطاقة (ما عدا الكاربون) لتكوين الكاربيدات الأيونية للفلزات ذات كهروموجبية عالية مثل كاربيد الألمنيوم ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ).
4. تكون أفراد الزمرة الرابعة أربع أواصر تساهمية مع الهيدروجين مكوناً الهيدريدات ( $\text{MH}_4$ ) ومع الهالوجين مكوناً الهالوجينات ( $\text{MX}_4$ ) ففي حالة المركبين  $\text{CH}_4$  و  $\text{CCl}_4$  لهما نفس التهجين والشكل الهندسي:



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



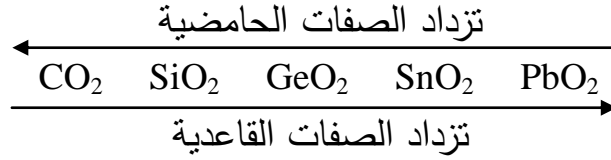
5. الحالة التأكسدية لعناصر الزمرة الرابعة هي (+2 و +4)، وتكون الحالة التأكسدية (+4) مستقرة لكل من الكربون والسليكون بينما تصبح الحالة التأكسدية (+2) مهمة بصورة متنامية لكل من الجرمانيوم والقصدير والرصاص بحيث تكون حالة الأكسدة (+4) تمثل عوامل مؤكسدة قوية (غير مستقرة) وبالتالي تصبح حالة التأكسد (+2) أكثر أهمية بالنسبة للرصتص، وهذا الاختلاف في حالات التأكسد لعناصر الزمرة الرابعة تعود إلى الفرق في الطاقة بين الأوربيتال s و p ولتوضيح ذلك كم يلي:

متقارب	متقارب	فرق قليل بين	فرق كبير بين	فرق كبير جداً بين
		p و s	p و s	p و s
$\frac{2s \ 2p}{C}$	$\frac{3s \ 3p}{Si}$	$\frac{3d \ 4s \ 4p}{Ge}$	$\frac{4d \ 5s \ 5p}{Sn}$	$\frac{4f \ 5d \ 6s \ 6p}{Pb}$

6. يعتبر الكربون من اللافلزات بينما السليكون والجرمانيوم من أشباه الفلزات بينما القصدير والرصاص من الفلزات وبذلك فيكون التغيير من الصفات اللافلزية إلى الصفات الفلزية أي بازدياد العدد الذري كالاتي:

(تزداد الصفات اللافلزية)	←					
		C	Si	Ge	Sn	Pb
						→ (تزداد الصفات الفلزية)

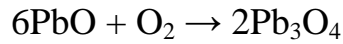
وبالتالي فإن أكاسيد هذه الفلزات تتغير من الطبيعة الحامضية إلى الطبيعة القاعدية بازدياد العدد الذري كالاتي:



### التفاعلات العامة لأفراد الزمرة الرابعة

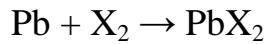
#### 1. مع الأوكسجين (O<sup>-2</sup>)

كل عناصر الزمرة الرابعة ما عدا M = Pb  
 $M + O_2 \xrightarrow{\Delta} MO_2$   
وتحدث مثل هذه التفاعلات بدرجات حرارية عالية. أما الرصاص فيعطي أكاسيد متعددة منها PbO (أول أوكسيد الرصاص II) و PbO<sub>2</sub> (أوكسيد الرصاص IV) و Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (أوكسيد الرصاص الثنائي والرابعي) الرصاص الأحمر (Read Lead) والذي يحضر من تسخين أوكسيد الرصاص الثنائي في الهواء بدرجة 800 مطلقة تقريباً للحصول على مسحوق أحمر لامع كما يلي:



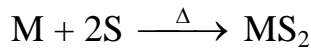
#### 2. مع الهالوجينات (X<sup>-</sup>)

كل عناصر الزمرة الرابعة ما عدا M = Pb  
 $M + 2X_2 \rightarrow MX_4$   
X = F, Cl, Br, I  
بينما مع الرصاص يعطي PbX<sub>2</sub> كما يلي:

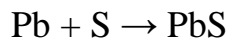


#### 3. مع الكبريت (S<sup>-2</sup>)

وتحدث مثل هذه التفاعلات بدرجات حرارية عالية كما يلي:



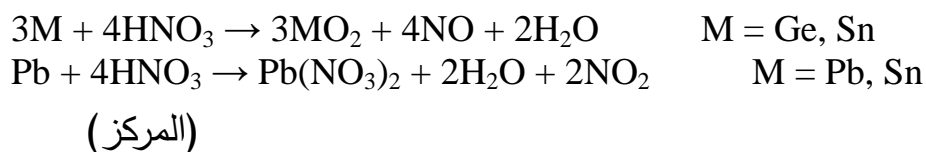
بينما مع الرصاص يعطي PbS كما يلي:



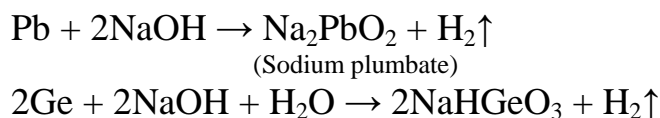
#### 4. مع الحوامض المعدنية

جميع العناصر ما عدا M = Ge, Sn  
 $M + 2H^+ \rightarrow M^{+2} + H_2\uparrow$





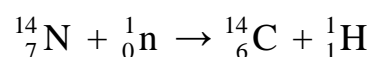
## 5. مع القواعد



## أفراد الزمرة الرابعة

### 1. الكربون (C)

يتواجد الكربون الموجود في الطبيعة بشكل نظيرين مستقرين هما  $^{12}_6C$  نسبته 98.89% و  $^{13}_6C$  نسبته 1.11%، وإن للكربون  $^{13}_6C$  بروم الذي يعطيه صفة مفيدة لمعرفة تركيب وتأصر الكربون في مركباته باستخدام طريقة الرنين النووي المغناطيسي. أما  $^{14}_6C$  يكون مشع ويتكون في الجو بفعل الأشعة الكونية كما في المعادلة الآتية:

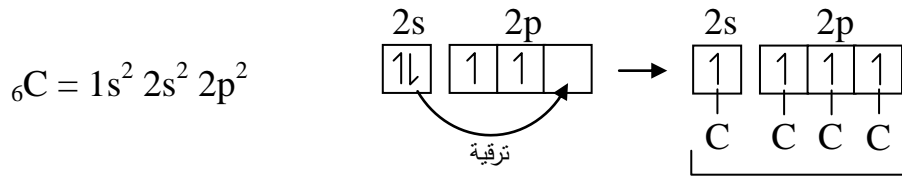


## صور الكربون

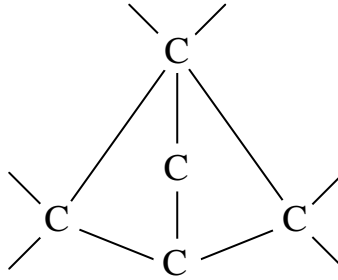
يتواجد الكربون بصورتين متبلورتين هما الماس والكرافيت، وكان يعتقد بأن المسحوق الأسود الناتج من حرق المواد العضوية هو صورة غير متبلورة للكربون ولكن اتضح بعد ذلك بأنه دقائق صغيرة للكرافيت.

### 1) الماس (Diamond) (الصورة الأولى)

- تترتب كل ذرة كربون ذات تهجين  $sp^3$  لتكوين أربع أواصر وبذلك تصبح كل ذرة كربون بشكل رباعي السطوح مع أربع ذرات أخرى.
- ترتبط هذه الذرات ارتباطاً تساهمياً بواسطة أزواج الإلكترونات التي تمثل الأوربيتالات الجزيئية المتكونة من تداخل أوربيتالات  $sp^3$  لذرات الكربون



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



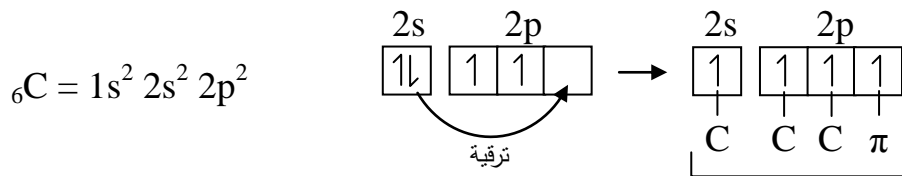
ويعطي هذا الترتيب ثلاثي الأبعاد صلابة كبيرة للماس تميزه عن الكرافيت.

- عند صهر الماس (كسر الأواصر التساهمية القوية في الماس) بحيث تصل درجة انصهاره حوالي  $3600^\circ\text{C}$ .

- يكون الماس عديم اللون وغالي الثمن الذي يستخدم كماس طبيعي أو صناعي في ثقب الصخور وفي تقطيع وتنعيم الأحجار الكريمة لكونه مادة صامدة جداً.

## 2. الكرافيت (Graphite) (الصورة الثانية)

- كل ذرة كاربون تتقبل ثلاث ذرات محيطة بها مكونة أربع أواصر من نوع سكما ( $\sigma$ ) مع كل ذرة كاربون مجاورة ذات تهجين  $sp^2$  ويبقى لكل ذرة كاربون إلكترونات واحداً الذي يزدوج مكوناً أواصر من نوع ( $\pi$ ) أي أن كل ذرة كاربون ترتبط بأربعة أواصر (ثلاثة من نوع  $\sigma$  وأصرة واحدة من نوع  $\pi$ ).



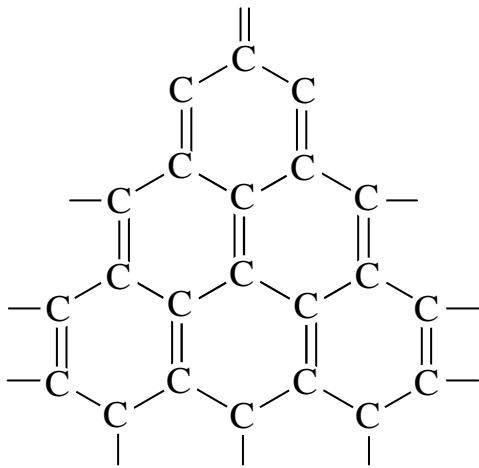
نوع التهجين ( $sp^2$ )

- لها تركيب بشكل صفائح متبلمرة تكون فيها ذرات الكربون ذات بعدين وتعتبر كل صفيحة أشبه بنظام حلقات بنزينية مدمجة، ويعود ثبات الكرافيت بتكوين الأواصر المضاعفة ( $\pi$ ).

وهذه الصفائح ترتبط مع بعضها البعض بوساطة قوى فاندرفالز الضعيفة لذلك يكون الكرافيت هش ويتكسر بسرعة بسبب ضعف الترابط المذكور بين الطبقات، وهذا يوضح خاصية الدهان الموجود في الكرافيت بينما الماس لها خاصية المواد الكاشفة.

- يكون الكرافيت موصل جيد للتيار الكهربائي لذلك يستعمل في صنع الأقطاب ويعود سبب توصيله إلى الكترون التكافؤ الرابع لأواصر  $\pi$  المتحركة الذي لا يدخل في تهجين تكوين الأواصر المهيمنة ( $sp^2$ ) مما يؤدي إلى نقل التيار الكهربائي وثابت حراري.

- يمكن تحويل الكرافيت إلى ماس بدرجة حرارة 1600 °م وضغط عالي حوالي (50-60) جو. ويكون الكرافيت أكثر استقرارية من الماس لأن له تركيب مفتوح، وتكون كثافة الكرافيت 2.22 غم/سم<sup>3</sup> وكثافة الماس 3.51 غم/سم<sup>3</sup> أي أن كثافة الكرافيت تقل كثيراً عن كثافة الماس الذي تكون فيه ذرات الكربون متقاربة لذلك تتطلب عملية تحويل الكرافيت إلى ماس من حرارة وضغط عاليين.



- يستخدم الكرافيت في بناء الأفران الكهربائية وحوايات صهر العناصر وفي أقلام الرصاص لكونه ناعماً وله قابلية التأشير على الورقة. ويضاف إليه الطين بنسبة معينة لزيادة صلابته ويعتبر محلوله الغروي في الماء أو الزيت مزلقاً إضافة إلى ذلك فقد استخدم في التوصيل الكهربائي لقابليته العالية على التوصيل.

## مركبات الكربون (Carbon Compounds)

أهم ميزة في مركبات الكربون هي:

(1) تكوين سلاسل وحلقات من ذرات الكربون التي ترتبط بأوصر منفردة ومضاعفة  
مثل:



(2) يجب أن تكون الأوصر منفردة بين كربون وكربون لكي تكون قوية وتكافؤ الكربون رباعي على الأقل لتكوين مثل هذه السلاسل. ومن أهم أنواع مركبات الكربون هي:

### أ. الكاربيدات (Carbides)

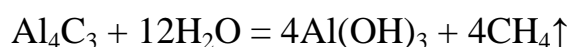
وهي مركبات بسيطة للكربون مع عناصر أكثر إيجابية والتي يمكن تحضيرها من الاتحاد المباشر للعناصر مع الكربون عند درجة عالية 200 °م. بينما المركبات الناتجة مع عناصر أكثر سالبية من الكربون مثل (P و O و S) لتكوين مركبات مثل  $CS_2$  و  $CO_2$  و ... الخ التي تصنف على أساس كبريتيدات وأكاسيد و ... الخ.

وتصنف الكاربيدات بصورة عامة إلى ثلاثة أنواع:

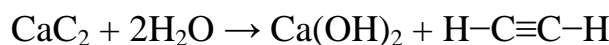
#### أ) الكاربيدات الأيونية (شبيهة الأملاح) Ionic-Carbides (Salt liek)

وتتكون من اتحاد الكربون مع عناصر الزمرة (IA و IIA و IIIA) وكذلك مع بعض العناصر الانتقالية مثل Ag و Zn و Cd وبعض اللانثانيدات بحيث تكون عناصر هذه الزمرة ذات إيجابية عالية. وإن هذه المركبات تتواجد بشكل بلورات شفافة وفي حالتها الصلبة لا توصل الكهربائية وتقسم إلى ثلاث أقسام هي:

(أ) الكاربيدات التي تحتوي على ذرة كربون واحدة ( $C^{-4}$ ) وتسمى في بعض الأحيان بالمثانيات لكونه عند تحللها المائي معطية غاز الميثان مثل  $Be_2C$  و  $Al_4C_3$ . ويتفاعل كاربيد الألمنيوم مع الماء البارد ببطء ويكون التفاعل سريع في الماء الساخن كما في المعادلة الآتية:



(ب) الكاربيدات التي تحتوي على ذرتي كاربون أي مثل هذا النوع تحتوي مركباتها على الآيون  $(-C\equiv C-)^{-2}$  ويتحلل هذا النوع بالماء معطياً غاز الأستيلين مثل:



(ج) الكاربيدات التي تحتوي على ثلاث ذرات كاربون تكون بصيغة  $(C=C=C)^{-4}$  وعند تحليلها المائي معطية مثيل استيلين  $CH_3-C\equiv CH$ .

### ب) كاربيدات الفلزات (الخلالية) (Metallic Carbides (Interstitial))

ويتكون هذا النوع مع العناصر الانتقالية وخاصة مع عناصر الزمرة الآتية:

زمرة الكروم (VIB)	زمرة المنغنيز (VIIB)	زمرة الحديد (VIIB)
Gr	Mn	Fe
Mo	Tc	Ru
W	Re	Os

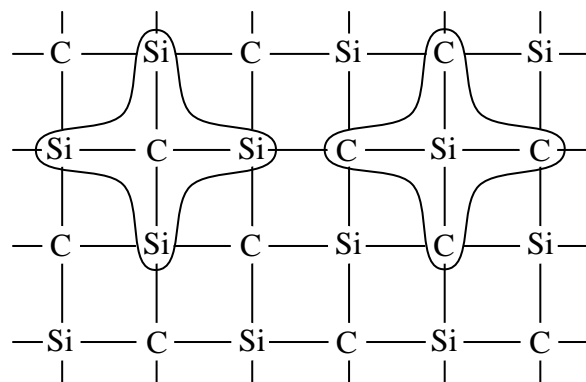
ويتميز هذا النوع بدرجات انصهار وصلادة عاليتين مثل كاربيد التنكستن (WC) الذي يستعمل عادة في القطع وكذلك هذا النوع من الكاربيدات تحتل فيه ذرات الكاربون فجوات ذات تركيب ثماني السطوح في شبكية الفلز المتراسة التي لا تؤثر على قابلية التوصيل للفلز.

وتتحلل هذه الكاربيدات في الماء والحامض معطية خليط من الهيدروكاربونات والهيدروجين مثل TaC و TiC و WC.

### ج) الكاربيدات التساهمية (Covalent Carbides)

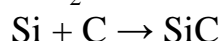
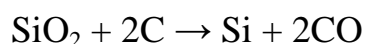
يرتبط الكاربون في هذا النوع من الكاربيدات بأواصر تساهمية محددة إلى ذرات ذات كهروسالبية مساوية له تقريباً مثل كاربيد السليكون (SiC) ويعرف تجارياً بالكاربوراندم (Carborandum) أو (أوراق الجام).

ومن صفاته يكون غير قابل للصهر لكونه صلب جداً ويعتبر مادة خاملة كيميائياً وله ترتيب ذو ثلاث أبعاد أي أن كل ذرة سليكون أو كاربون محاطة بأربع ذرات من النوع الآخر.



كل ذرة كربون مرتبطة بأربعة ذرات من السليكون  
وكل ذرة سليكون مرتبطة بأربعة ذرات من الكربون.

ويحضر من تسخين ثاني أكسيد السليكون ( $\text{SiO}_2$ ) ثم السليكون (Si) مع الكربون في فرن كهربائي كما في المعادلة الآتية:



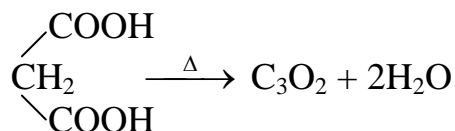
ويستخدم (SiC) كمادة حاكّة (Abrasive) بينما يكون كاربيد البورون ( $\text{B}_4\text{C}$ ) أكثر صلادة من كاربيد السليكون الذي يستعمل كاشطاً وللوقاية من الإشعاعات.

## ب. أكاسيد الكربون (Carbon Oxides)

(أ) ثاني أكسيد ثالث كربون (تحت أكسيد الكربون)

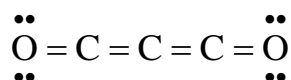
### $\text{C}_3\text{O}_2$ (Carbon Sub-Oxide)

يحضر من التفكك الحراري لحامض المالونيك ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ ) كما يلي:



من صفاته.. وهو غاز ثابت في درجة حرارة الغرفة فعندما يكون جاف يتبلر عند تسخينه مكوناً سائلاً درجة غليانه  $6^\circ\text{C}$  ويكون لونه أحمر غامق الذي يذوب بالماء ويسلك هذا الأوكسيد كانهيدريد لحامض المالونيك.

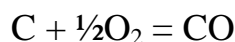
وكذلك فإن  $\text{C}_3\text{O}_2$  هي جزيئة مستقيمة وبصيغة تركيبية كما يلي:



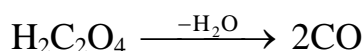
## ب) أول أكسيد الكربون (CO (Carbon Monoxide)

طرائق تحضير CO

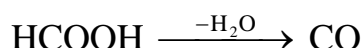
(1) من حرق الكربون مع كمية محدودة من الأوكسجين كما يلي:



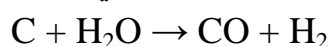
(2) من تسخين حامض الأوكزاليك مع حامض الكبريتيك كما يلي:



وكذلك من تسخين حامض الفورميك كما يلي:



(3) تجارياً من إمرار الهواء على فحم الكوك المتوهج مكوناً غاز وماء كما يلي:



## صفات CO

(1) وهو غاز عديم اللون والرائحة وقابل للاشتعال ويتحول إلى سائل بدرجة -190

°م وضغط 1 جو ويتحول هذا السائل إلى صلب بدرجة -205 °م.

(2) ويعتبر غاز سام لقابليته للاتحاد مع الهيموكلوبين بشكل أسهل وأسرع من O<sub>2</sub>

وبذلك يمنع الهيموكلوبين من نقل O<sub>2</sub>.

(3) له تركيب يشابه كل من جزيئة النيتروجين وآيون النيتروز الموجب (NO)<sup>+</sup>

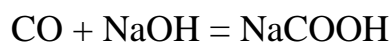


وأيون السيانييد (C≡N)<sup>-</sup>

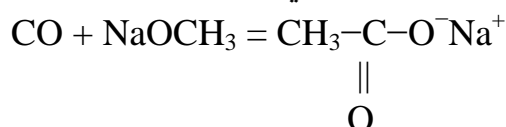
## تفاعلات CO

(1) يكون غاز CO قليل الذوبان بالماء فيتفاعل مع الهيدروكسيدات القلوية فقط

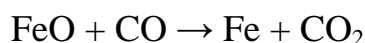
بدرجات حرارية عالية لتكوين الفورمات كما يلي:



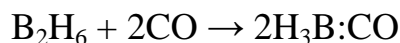
(2) يتفاعل CO مع ميثوكسيد الصوديوم مكوناً الخلات كما يلي:



(3) يستعمل CO وبصورة واسعة لإزالة الأوكسجين من أكاسيد الفلزات في درجات حرارة عالية كما يلي:



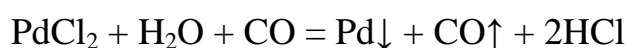
(4) يتفاعل CO بشكل جزيئة مانحة (قاعدة لويس) مع ثنائي البورين كما يلي:



(5) يتحد غاز CO مع الكلور بوجود الضوء أو عامل مساعد مثل الكربون المنشط مكوناً كلوريد الكربونيل  $\text{COCl}_2$  المعروف بالفوسجين (Phosgene) وهو غاز سام وله درجة غليان 8 °م والذي استعمل في الحرب العالمية الأولى وتكمن خطورته بكونه غاز عديم اللون. ويحضر من إضافة الكلور إلى CO في ضوء الشمس أو بوجود فحم منشط. ويتفاعل  $\text{COCl}_2$  مع  $\text{SbF}_3$  لينتج  $\text{COClF}$  و  $\text{COF}_2$  وتكون هذه الهاليدات عديمة الاستقرار تجاه الماء وتتفاعل مع  $\text{NH}_3$  والكحول لتكوين اليوريا والاستر على التوالي.

### الكشف عن غاز أول أوكسيد الكربون

من تفاعله مع المحلول المائي لكلوريد البلاديوم ( $\text{PdCl}_2$ ) فيترسب البلاديوم (Pd) كما في المعادلة الآتية:



### (ج) ثنائي أوكسيد الكربون ( $\text{CO}_2$ (Carbon Dioxides)

يحضر ثاني أوكسيد الكربون الصلب (الثلج الجاف) من التمدد السريع للغاز تحت ضغط أو تبريده بصورة مفاجئة بتبخير سائل الأمونيا عند -60 °م.

### صفات $\text{CO}_2$

وهو غاز عديم اللون والرائحة ومعتدل الذوبان بالماء مكوناً حامض الكربونيك كما يلي:





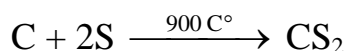
ويعتبر CO<sub>2</sub> أكثر كثافة من الهواء ويقاوم الاحتراق وله درجة انصهار -78 °م وتحت الظروف الاعتيادية يعتبر CO<sub>2</sub> من أكثر أوكسيدات الكربون استقراراً.

### ج. مركبات الكربون مع الكبريت (Carbon-Sulfur Compounds)

#### ثاني كبريتيد الكربون (CS<sub>2</sub>)

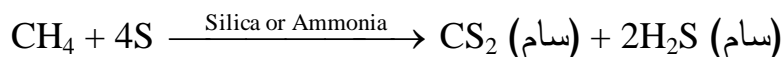
تحضيره: يحضر بعدة طرق منها:

أ) من خلط الكبريت والفحم الحجري في وعاء حديدي عند 900 °م كما يلي:



ب) من خلط الميثان والكبريت خلال السليكا أو الأمونيا بشكل عامل مساعد لإنتاج

CS<sub>2</sub> عند 600 °م كما يلي:



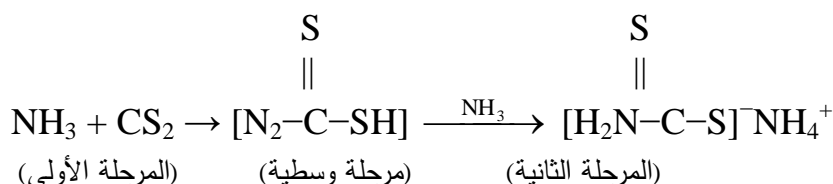
#### صفات CS<sub>2</sub>

(1) وهو سائل عديم اللون متطاير مع رائحة كريهة وله درجة انجماد -111.6 °م ودرجة غليان -46.25 °م.

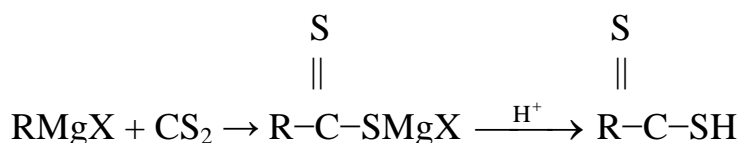
(2) له صيغة تركيبية مشابهة لتركيب ثاني أوكسيد الكربون أي بنية مستقيمة :S=C=S:

#### تفاعلات CS<sub>2</sub>

(1) يتفاعل مع الأمونيا معطياً ثاني ثايوكازيميت ويكون على مرحلتين:



(2) يتفاعل مع كاشف كرينيارد وهو أحد المركبات العضوية الفلزية كما يلي:

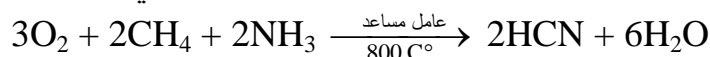


## د. مركبات الكربون مع النيتروجين (Carbon-Nitrogen Compounds)

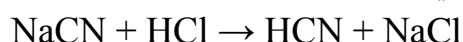
### أ) سيانيد الهيدروجين (HCN (Hydrogen Cyanide)

تحضيره: يحضر بطريقتين هما:

(1) من تأكسد خليط الأمونيا بالميثان بوجود عامل مساعد صناعياً كما يلي:



(2) من تفاعل أملاح السيانيد مع الحوامض كما يلي:



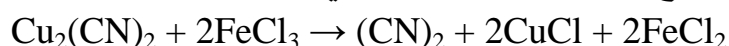
### صفات HCN

وهو غاز سام لكنه أقل خطورة من غاز  $\text{H}_2\text{S}$  لكون الأخير يتلف أنسجة الأنف فيفقد حاسة الشم وكذلك يعتبر غاز عديم اللون وله ثابت عزل كهربائي عالي جداً وغير ثابت بحيث يتبخر بشدة في المحاليل المائية إضافة إلى كونه حامض ضعيف جداً حيث أن  $(\text{PKa} = 9.2)$

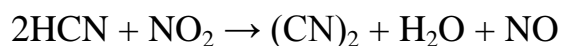
### ب) السيانوجين $(\text{CN})_2$ Cyanogen

ويحضر بطريقتين هما:

(1) من تفاعل سيانيد النحاسوز مع كلوريد الحديدك كما يلي:



(2) من أكسدة سيانيد الهيدروجين بواسطة  $\text{NO}_2$  الذي يسلك كعامل مساعد كما يلي:

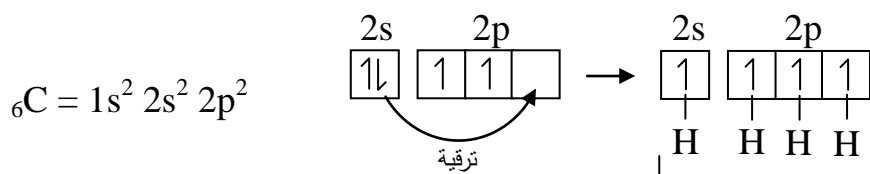


### صفات السيانوجين

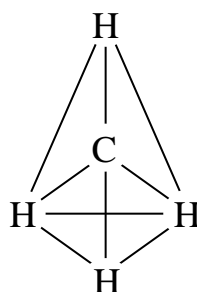
وهو غاز سام جداً ورائحته تشبه رائحة اللوز المر ويكون ثابت بدرجات الحرارة الاعتيادية وكذلك يكون غاز ملتهب يغلي بدرجة  $-21^\circ\text{C}$  وله صيغة تركيبية عن طريق الدراسات الفيزيائية بأنها صيغة خطية.  
 $\text{:N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N:}$

## مقارنة بين الكربون وباقي أفراد الزمرة الرابعة

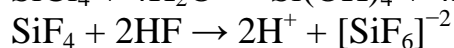
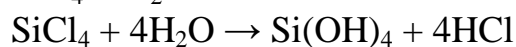
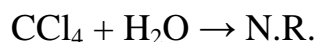
1. يظهر الكربون اختلافاً واضحاً عن باقي أفراد زممرته حيث أن الكربون يكون أربع أواصر تساهمية مشبعة وهو أقصى ارتباط لذرة الكربون كما في جزيئة الميثان ( $\text{CH}_4$ )



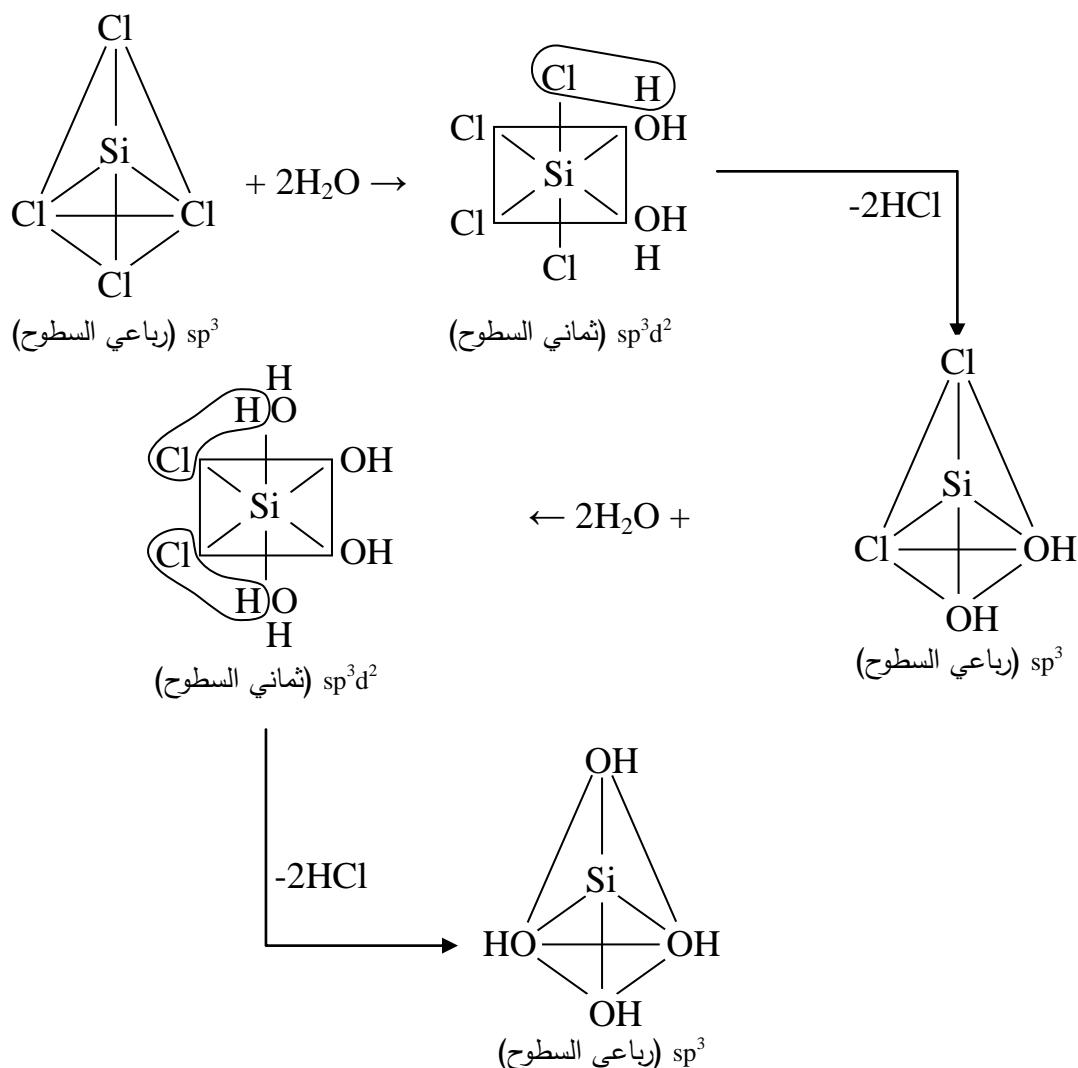
نوع التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (رباعي السطوح)



بينما في حالة السليكون وباقي أفراد الزمرة الرابعة له القابلية على تكوين ستة أواصر تساهمية وذلك لوجود أوربيتالات d الفارغة لذلك يكون  $\text{CCl}_4$  خاملاً تجاه الماء بينما  $\text{SiCl}_4$  يتحلل مائياً وله القابلية على زيادة العدد التناسقي من 4 ← 6 كما في المعادلات الآتية:



ولتوضيح عملية التحلل المائي للمركب  $\text{SiCl}_4$  من خلال زيادة العدد التناسقي من 4 ← 6 كما يلي:



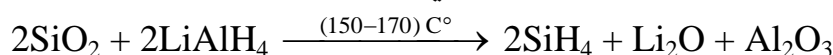
2. يختلف الكربون بصورة كبيرة عن أعضاء الزمرة الرابعة في تكوين أواصر C-C بينما هناك نقصان حاد في قابلية هذه الزمرة في تكوين سلاسل عند الانتقال من أعلى الزمرة إلى الأسفل (بزيادة العدد الذري) حسب الترتيب الآتي:

$\text{C} \gg \text{Si} > \text{Ge} = \text{Sn} \gg \text{Pb}$

ويعزى هذا إلى ضعف قوة الأصرة من C-C إلى Pb-Pb.

### مركبات السليكون

مثل (Si-Si) و (Si-H) وهي على العموم فعالة ومن مركباته المشتقة مثل  $\text{Si}_2\text{H}_6$  وعلى الخصوص السيلان (Silane)  $\text{SiH}_4$  ويحضر من اختزال ثاني أوكسيد السليكون بواسطة مادة مختزلة مثل  $\text{LiAlH}_4$  كما يلي:



## صفات السيلان

وهي غازات عديمة اللون وتشتعل تلقائياً وتتحلل بسرعة مائياً لوجود أوربیتالات d فارغة مما يؤدي إلى توسع التآصر التناسقي كما يلي:



## تواجد كل من Si و Ge و Sn و Pb

يعتبر Si من أكثر العناصر انتشاراً في الطبيعة بعد الأوكسجين حيث تبلغ نسبته 28% من القشرة الأرضية ويدخل في تركيب مختلف السليكات وعلى شكل الكوارتز والسليكا (الرمل)  $\text{SiO}_2$ .

أما عناصر Ge و Sn و Pb فهي تعتبر نادرة حيث تكون نسبة هذه العناصر 0.01%، وعرف الرصاص والقصدير منذ أقدم العصور نظراً لسهولة الحصول عليهما من الخامات فيوجد القصدير بشكل أوكسيد القصدير المعروف بالكاستيرايت (Cassiterite) في صخور الكرانيت والرمال والطين. بينما الرصاص فإن الخام الرئيسي والمستغل لإنتاج الرصاص هو خام فلزي رمادي اسمه الغالينا (Galena) الموجود بشكل كبريتيد الرصاص (PbS). ويوجد الجرمانيوم في خامات الزنك (Zn).

## السلاسلية (Catenation)

وهي ظاهرة مهمة لبعض مركبات عناصر الزمرة الرابعة كما في المركبات الكربونية وهيدريدات السليكون والجرمانيوم مكونة مركبات سلاسلية. أطول سلسلة للسلكون في المركب  $(\text{Si}_6\text{H}_{14})$  والجرمانيوم في المركب  $(\text{Ge}_9\text{H}_{20})$  وكذلك تظهر هذه الصفة في بعض سبائك الرصاص مثل  $\text{Na}_4\text{Pb}_4$  و  $\text{Na}_4\text{Pb}_9$  بأسكال عنقودية (Clusters).

وميل مثل هذه العناصر في تكوين المركبات السلسلية تتناقص ابتداءً من C وحتى Pb حسب الترتيب الآتي:



وهذا يعود إلى قوة الأواصر الذاتية للعنصر.

## الزمرة الخامسة

### زمرة النيتروجين (VA)

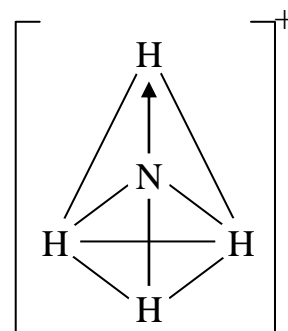
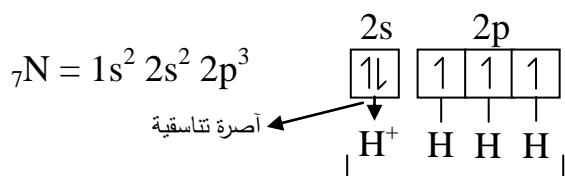
جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة الخامسة

Element	Electronic Configuration	Oxidation States
Nitrogen (N)	$2[\text{He}] 2s^2 2p^3$	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5
Phosphour (P)	$10[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$	+3, +5
Arsinic (As)	$18[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$	+3, +5
Antimony (Sb)	$36[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^3$	+3, +5
Bismuth (Bi)	$54[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	+3, +5

### صفات عناصر الزمرة الخامسة

1. لها ترتيب إلكتروني خارجي متشابه لذلك تتشابه عناصر الزمرة الخامسة بالخواص الكيميائية لها.

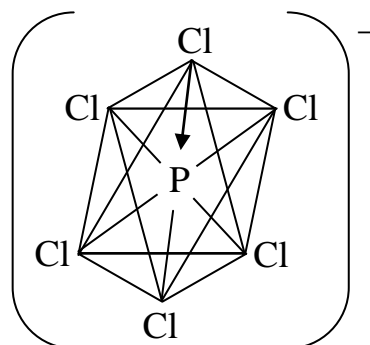
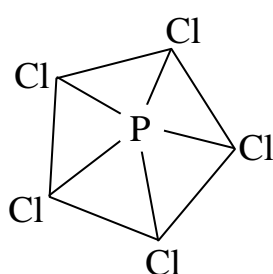
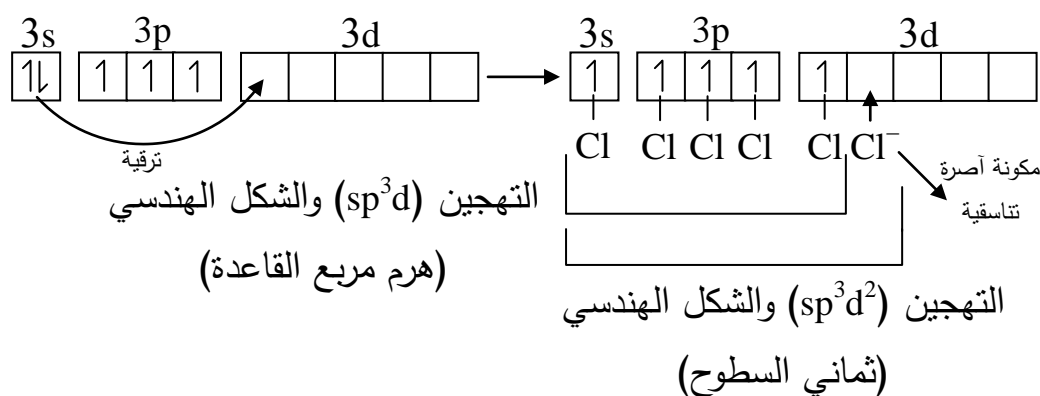
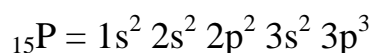
2. هناك فروق بين كيمياء النيتروجين وكيمياء بقية عناصر الزمرة الخامسة بسبب عدم احتواء النيتروجين على أوربيتال d بعكس باقي أفراد الزمرة الخامسة أي أن غلاف النيتروجين لا يتسع لأكثر من (8) إلكترونات ولذلك فإن أقصى عدد تأصر يساوي (4) لتكوين ثلاث أواصر تساهمية متأصرة مع آصرة تناسقية واحدة كما في حالة أيون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



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

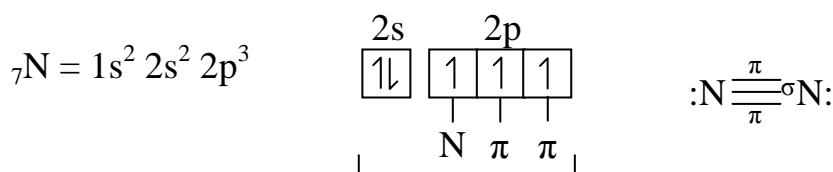
بينما ذرات العناصر الأخرى فلها أوربيتال d فارغ مما يساعد على زيادة عدد إلكتروناتها في الغلاف التكافؤي مثلاً الفسفور يظهر بحالات تأكسدية متعددة مثل  $\text{HPO}_2$  و  $\text{H}_3\text{PO}_3$  و  $\text{H}_3\text{PO}_4$  و ... الخ. ويتضح من إمكانية الفسفور على استعمال

جميع إلكتروناته التكافؤية (خمسة إلكترونات) في تكوين أواصر تساهمية إضافة إلى قدرته في استخدام أوريبتالاته 3d لاستقبال زوج من الإلكترونات من مجموعة مانحة للإلكترونات كما في المعقد الأيوني  $\text{PCl}_6^-$  (ويحدث هذا عندما تكون المجموعات المرتبطة به ذو كهروسالبية عالية).



بينما في الحالات التأكسدية لكل من As و Sb و Bi هي +3 و +5 كما في  $\text{MX}_3$  و  $\text{MX}_5$  على التوالي.

3. يكون النيتروجين أواصر مزدوجة وثلاثية (Triple and Double).



التهجين  $(sp)$  والشكل الهندسي (مستقيم)

أي أن كل ذرة نيتروجين تستعمل أوربيتالاتها غير المهجنة من خلال التداخل الرأسي لتكوين الأواصر  $\pi$ .

4. الفسفور والنيتروجين لهما صفة تساهمية (Covalent character) في مركباتهم بينما باقي عناصر الزمرة الخامسة (Bi, Sb, As) يغلب عليها الطابع الأيوني (Ionic character) مثل  $\text{BiF}_3$ .

5. تتغير الخواص الحامضية والقاعدية للأكاسيد من حامضية في P إلى القاعدية في Bi.

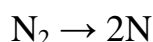
### دراسة خواص جزيئة النيتروجين

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

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

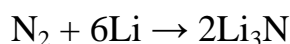
**نظائره:** للنيتروجين نظيران هما  $^{14}_7\text{N}$  وجود بوفرة في الطبيعة حوالي 99.6% و  $^{15}_7\text{N}$  وجوده بنسبة قليلة جداً حوالي 0.365%.

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



تحتاج إلى قيمة  $\Delta H = +944.7$  كيلوجول/مول أي أنها جزيئة مستقرة جداً وهذا السبب المباشر الذي يجعل صعوبة دخول النيتروجين في تفاعلات كيميائية وحتى في درجة 3000 °م حيث لا تتفكك جزيئاته في درجة ملحوظة. من تفاعلاته القليلة:

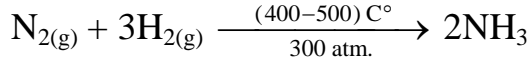
1. يتفاعل النيتروجين مع الليثيوم ببطء بدرجة حرارة الغرفة مكوناً نيتريد الليثيوم (وهو من النيتريدات الأيونية):



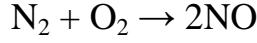


2. تزداد قابلية تفاعل النيتروجين بارتفاع درجة الحرارة بوجود عامل مساعد مثل:

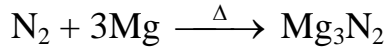
- اتحاد النيتروجين مع الهيدروجين مكوناً الأمونيا (بطريقة هابر):



- اتحاد النيتروجين مع الأوكسجين:



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



### تآصر النيتروجين

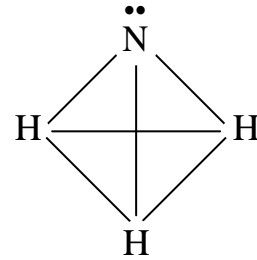
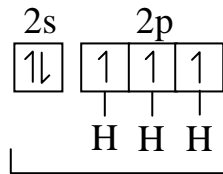
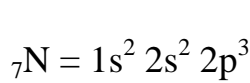
يحتوي غلاف النيتروجين الخارجي على 5 إلكترونات من خلال ترتيبها الإلكتروني ( $1s^2 2s^2 2p^3$ ) الذي يسع 8 إلكترونات للوصول إلى ترتيب الغلاف المغلق (الغاز النبيل).

ولكي تملأ ذرة النيتروجين غلافها التكافؤي فيتم بإحدى الطرائق الآتية:

1. اكتساب 3 إلكترونات وتكوين أيون النيتريد ( $\text{N}^{3-}$ ) كما في حالة نيتريدات

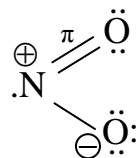
العناصر القلوية والقلوية الترابية (ذات الإيجابية العالية) مثل  $\text{Li}_3\text{N}$  و  $\text{Mg}_3\text{N}_2$   
 ${}^7\text{N}^{3-} = 1s^2 2s^2 2p^{3+3}$

2. تكوين أواصر تساهمية منفردة كالأمونيا



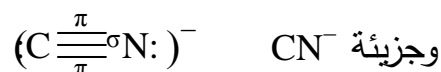
التهجين ( $sp$ ) والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)

أو تكوين أواصر تساهمية بصورة معقدة (أواصر متعددة):

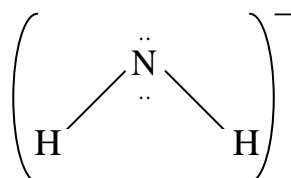
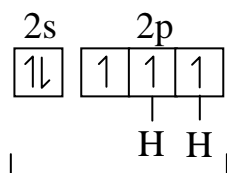
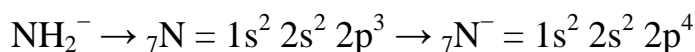


وجزيئة  $\text{NO}_2$

كما في حالة  $\text{N}_2$  :  $\text{N} \equiv \text{N} :$

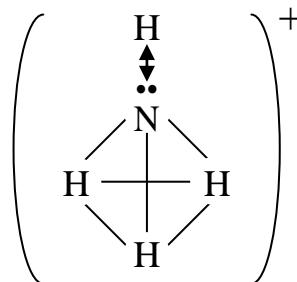
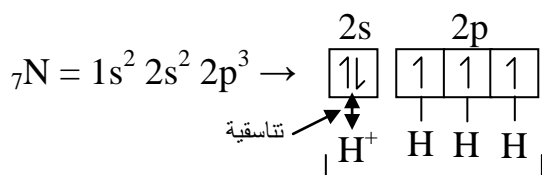


3. تكوين أواصر تساهمية مع اكتساب إلكترون لتكوين الأميد ( $\text{NH}_2^-$ ) أو الكترينين لتكوين الأميد ( $\text{NH}^{2-}$ )



نوع التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (زاوي)

4. تكوين أواصر تساهمية وأصرة واحدة تناسقية مثل  $\text{NH}_4^+$

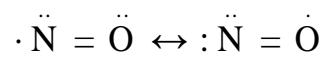


التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (رباعي السطوح)

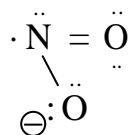
## ملاحظات حول النيتروجين

1. توجد مركبات ثابتة للنيتروجين بحيث يكون الغلاف التكافؤي للذرة المركزية غير

كامل مثل أول أكسيد النيتروجين (أوكسيد النيتريل)  $\text{NO}$



وثاني أكسيد النيتروجين ( $\text{NO}_2$ )

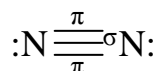


2. يختلف النيتروجين عن باقي أعضاء الزمرة الخامسة من حيث قدرته على تكوين

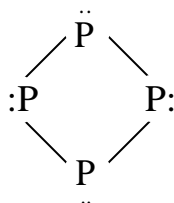
أواصر متعددة وبهذا فإنه يشبه كل من عنصري الكربون والأوكسجين المجاورين

لنيتروجين في الجدول الدوري.

3. يتواجد النيتروجين على هيئة جزيئات  $N_2$  الذي يحوي على أوامر ثلاثية



بينما الفسفور يتواجد على هيئة جزيئات  $P_4$  أو بشكل



تركيب طبقي متبلمر وفي كلتا الحالتين يكون P

أوامر أحادية وذات شكل رباعي السطوح مشوه.

ويتواجد الفسفور بهيئات متعددة منها: الفسفور

الأبيض، الفسفور الأسود، الفسفور الأحمر.

والفسفور الأبيض هو مادة سامة جداً ولا يذوب بالماء بينما الفسفور الأسود يعتبر

من أكثر أشكال الفسفور استقراراً ويشابه الكرافيت بالمظهر الخارجي والتوصيل

الكهربائي.

أما الفسفور الأحمر فهو متوسط الفعالية بين الفسفور الأسود والأبيض ويكون غير

سام وهو الأكثر شيوعاً والخامل كيميائياً الأقل نسبياً.

4. تكون أوامر نيتروجين-نيتروجين ( $N-N$ ) المنفردة (الأحادية) ضعيفة مقارنة

مع الأوامر ( $C-C$ ) وذلك بسبب التناثر للإلكترونات غير المتأصرة الموجودة



## مركبات النيتروجين (Nitrogen Compounds)

### 1. النيتريدات (Nitrides)

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

أقل من النيتروجين.

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

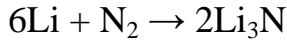
#### أ. النيتريدات الأيونية (Ionic Nitrides)

وتتكون من تفاعل النيتروجين مع عناصر زمرة القلويات (IA) مثل  $Li_3N$  و  $Na_3N$

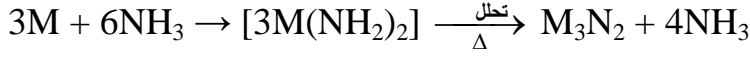
وعناصر زمرة القلوية الترابية (IIA) مثل  $Mg_3N$  الحاوية على مجموعة ( $N^{3-}$ ).

يحضر نيتريد الليثيوم بواسطة الاتحاد المباشر من تفاعل الليثيوم مع النيتروجين كما

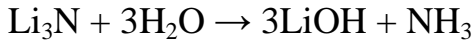
في المعادلة الآتية:



كما يحضر كل من نيتريد المغنيسيوم والكالسيوم من تفاعل Mg و Ca مع الأمونيا ويكون التفاعل على مرحلتين لتكوين أميد وسطي كما يلي:



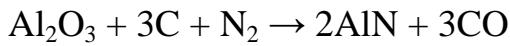
وتتحلل هذه النيتريدات بالماء مكونة الأمونيا وهيدروكسيدات الفلز كما يلي:



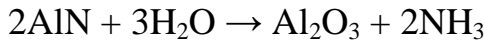
### ب. النيتريدات التساهمية (Covalent Nitrides)

وتتكون من عناصر الزمرة الثالثة (IIIA) مثل نيتريد البورون (BN) ونيتريد الألمنيوم (AlN) وهي مركبات ذات درجات انصهار عالية كما توجد هنالك نيتريدات تساهمية متطايرة مع عناصر الزمرة الرابعة (IVA) مثل نيتريد السليكون (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

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



إن كيمياء النيتريدات هي ليست متطورة بالشكل الجيد وهذا يعود إلى أن بعض النيتريدات تكون خاملة، كما أن تلك التي تتفاعل تميل إلى التحلل المائي كما يلي:



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

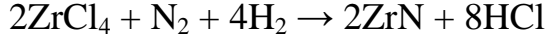
#### (Transition Elements Nitrides)

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

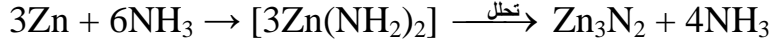
ومن صفاتها فهي مواد صلبة موصلة جيدة للتيار الكهربائي ولها درجات انصهار عالية وتكون خاملة كيميائياً.

ويحضر هذا النوع من النيتريدات من اختزال أكسيد الفلز أو هاليد به بوجود النيتروجين مثل تحضير نيتريد التيتانيوم (TiN) ونيتريد الزركونيوم (ZrN) و WN و MoN و MnN و FeN و ... الخ.

للحصول على TiN و ZrN حسب المعادلات الآتية:

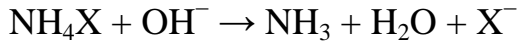


أو تكوين أميد العنصر (كمركب وسطي) ناتج من تفاعل العنصر مع الأمونيا كما في تحضير  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  كما يلي:

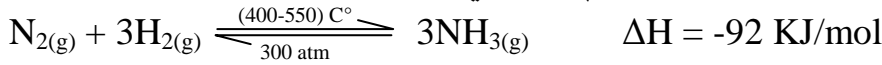


## 2. الأمونيا (Ammonia)

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



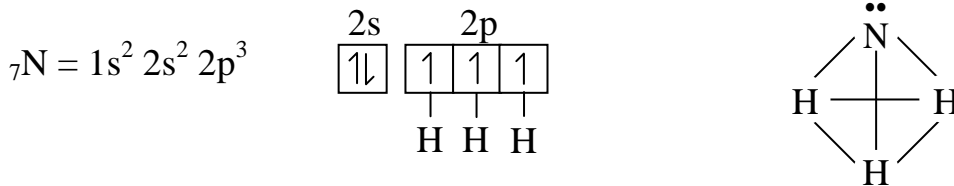
يحضر صناعياً بطريقة (هابر-بوش) من التفاعل المباشر بين الهيدروجين (الذي يحصل عليه من البترول) والنيتروجين (الذي يحصل عليه من الهواء) بوجود عامل مساعد (من خلال إمراره فوق برادة حديد) كما يلي:



## طبيعة وصفات الأمونيا

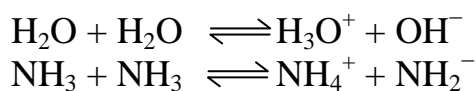
(1) تعتبر الأمونيا من أهم مركبات النيتروجين مع الهيدروجين التي تغلي بدرجة - 33.5 °م وتتصهر بدرجة - 77 °م.

(2) تهجين جزيئة الأمونيا ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (هرم مثلث القاعدة):



(3) يعتبر سائل الأمونيا مذيب قطبي لا مائي له ثابت عزل كهربائي ( Dielectric Constant ) مقداره (23 D) عند درجة - 33 °م.

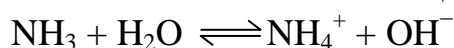
(4) سلوك الأمونيا السائلة يشابه الماء في التأين الذاتي (Self ionization) وفي هذه الحالة السائلة ترتبط جزيئاتها معاً بواسطة أواصر هيدروجينية وتحقق التوازن الآتي:



ويعتبر  $\text{H}_3\text{O}^+$  حامضي قوي مقارنة مع  $\text{NH}_4^+$ .

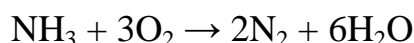
(5) غاز الأمونيا عديم اللون وذو رائحة نفاذة ويكون شديد الذوبان بالماء أكثر من أي غاز آخر (لتر واحد من الماء يذيب أضعاف حجم الغاز) وهذا يعود إلى تكوين الأواصر الهيدروجينية مع المذيب.

ويكون ثابت الاتزان للتفاعل الآتي عند درجة 25 °م:

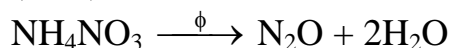
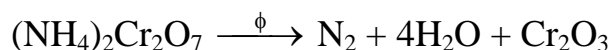


مع وجود رائحة للأمونيا مهما كان محلول الأمونيا مخففاً.

(6) يحترق غاز الأمونيا بالهواء وينتج عنه غاز النيتروجين والماء (ولا تكفي الحرارة الناتجة في هذا التفاعل لاشتعال الأمونيا من تلقاء نفسه) كما يلي:



(7) يتأكسد أيون الأمونيوم إلى النيتروجين أو أكاسيد النيتروجين وذلك عند تسخين أملاحه التي تكون أيوناتها السالبة عوامل مؤكسدة مثل  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  و  $\text{ClO}_4^-$  و  $\text{NO}_3^-$  ... الخ كما يلي:

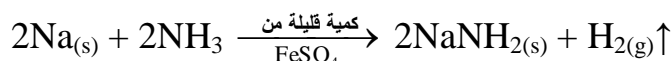


وكثيراً ما يكون التسخين شديداً لمثل هذه الأملاح مصحوباً بانفجار لذا تستخدم هذه الأملاح في المفرقات.

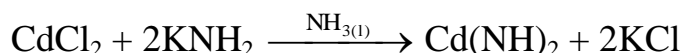
## تفاعلات الأمونيا (Ammonia Reactions)

### (أ) الأميدات والأميدات (Amids and Imides)

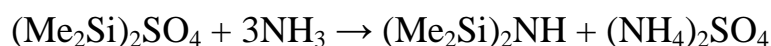
تحضر الأميدات للفلزات القلوية الترابية (IIA) من تفاعل محاليلها مع الأمونيا بوجود القليل من العامل المساعد (عادة تكون عملية قليلة من أمد أملاح العناصر الانتقالية) كما يلي:



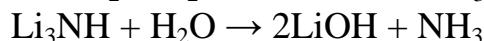
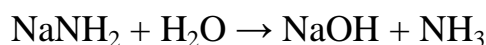
وتحضر أميدات أخرى مثل أميد الكاديوم من إضافة أميد البوتاسيوم إلى سائل الأمونيا الحاوي على ملح ذائب للعنصر المراد تحضير أميده كما يلي:



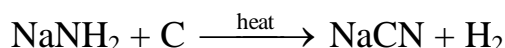
بينما تحضر الأميدات العضوية الفلزية من تفاعلات التبادل كما يلي:



وتتحلل الأميدات والأميدات مائياً وبسرعة كما يلي:

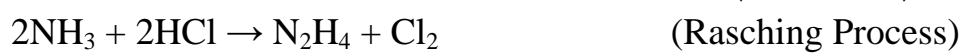


كما يمكن اختزال أميد الصوديوم مع الكربون عند استخدام عامل مساعد كالحرارة كما يلي:



### (ب) الهيدرازين ( $\text{N}_2\text{H}_4$ Hydrazine)

يحضر من أكسدة الأمونيا جزئياً بواسطة حامض الهيدروكلوريك في المحلول القاعدي أو هايپوكلوريت الصوديوم (Sodium Hypochlorite) وحسب المعادلات الآتية:



وكذلك يمكن أن يحضر من تشحيح الأمونيا بوجود الغازات الخاملة.

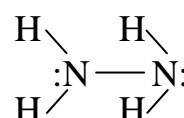
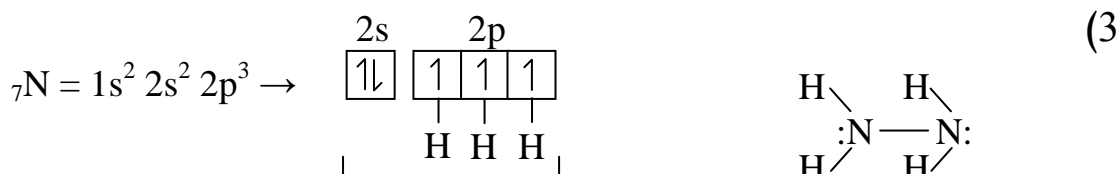
### صفات الهيدرازين

(1) سائل مدخن عديم اللون ينصهر في درجة 1.8 °م ويغلي بدرجة 114 °م للهيدرازين اللامائي (Anhydrous).

(2) يسلك الهيدرازين كقاعدة ولكنه أقل قاعدية من الأمونيا حيث يكتسب بروتون أو بروتونين من الحوامض مكوناً نوعين من الأملاح:

النوع الأول: اكتساب بروتون واحد بصيغة  $\text{N}_2\text{H}_5^+$

النوع الثاني: اكتساب بروتونين فقط بصيغة  $\text{N}_2\text{H}_6^{++}$



التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)

ويستخدم كوقود للصواريخ وذلك نظراً للطاقة الكبيرة الناتجة من احتراقه كما في المعادلة الآتية:

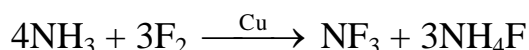


### 3. مركبات النيتروجين مع الهالوجينات (هاليدات النيتروجين)

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

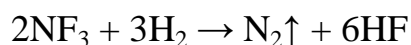
#### أ) ثالث فلوريد النيتروجين ( $\text{NF}_3$ )

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



#### صفات $\text{NF}_3$

غاز عديم اللون يغلي بدرجة  $-129^\circ \text{C}$  ولا يتأثر بالأحماض والقواعد ولكنه يتفكك عند وجود شرارة وهيدروجين كما يلي:

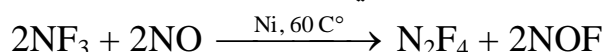


#### ب) ثنائي فلوريد ثنائي النيتروجين ( $\text{N}_2\text{F}_2$ )

يحضر من التحلل الكهربائي للخليط المكون من فلوريد الأمونيوم ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) وحامض الهيدروفلوريك ( $\text{HF}$ ).

#### ج) رابع فلوريد ثنائي النيتروجين ( $\text{N}_2\text{F}_4$ )

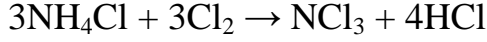
يحضر من إمرار خليط من ثالث فلوريد النيتروجين ( $\text{NF}_3$ ) مع أكسيد النيتريك ( $\text{NO}$ ) على انبوبة مسخنة من النيكل ولفترة قصيرة كما يلي:





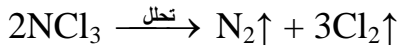
#### د) ثالث كلوريد النيتروجين (NCl<sub>3</sub>)

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

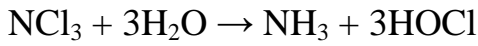


#### صفات NCl<sub>3</sub>

سائل زيتي أصفر اللون يغلي بدرجة 71 °م ويكون متفجر وعديم الاستقرار جداً ويتحلل إلى غاز النيتروجين والكلور كما يلي:



ويذوب بالمذيبات العضوية ويتحلل بالماء مكوناً الأمونيا وهايبيوكلوريت الهيدروجين (HOCl) كما يلي:



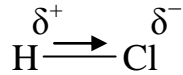
أما مركبات البروم واليود فتوجد على شكل معقدات مع الأمونيا مثل ثالث يوديد النيتروجين (NI<sub>3</sub>.NH<sub>3</sub>) وثالث بروميد النيتروجين (NBr<sub>3</sub>.NH<sub>3</sub>). وتحضر من إضافة البروم أو اليود إلى الأمونيا كما في المعادلة الآتية:



وتكون هذه المركبات متفجرة وخطرة جداً حيث تنفجر من أقل لمسة أو حركة لذا يكون تخزينها وحتى تحت الماء خطر للغاية.

#### عزم القطبين (عزم القطب)

وهو مقدار الشحنة الموجودة على الذرة مضروباً في طول المسافة (الآصرة) بين هذه الذرة والذرة المجاورة.



يوجد اختلاف في السلبية الكهربائية لذرة Cl و H ولكون ذرة Cl لها سلبية كهربائية أعلى من ذرة H لذا تظهر شحنة سالبة جزئية على ذرة Cl وشحنة موجبة جزئية على ذرة H وهاتان الشحنتان متساويتان بالمقدار ومختلفتان بالشحنة.

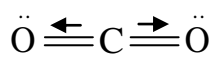
(ويمكن تمثيل عزم القطب بينهما بسهم بحيث تكون نهاية السهم المذنب فوق الذرة الأكثر كهروسالبية بينما النهاية الأخرى فوق الذرة الأقل كهروسالبية).

## الفائدة من عزم القطبين

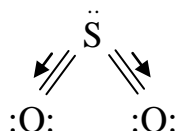
- (1) تعيين الشكل الفضائي للجزيئة.
- (2) التعرف على تهجين الذرة المركزية.

## الفرق بين $\text{CO}_2$ و $\text{SO}_2$ اعتماداً على عزم القطبين

في حالة  $\text{CO}_2$  إن  $\mu = \text{صفر}$  لذلك فإن  $\text{CO}_2$  لها شكل هندسي خطي.



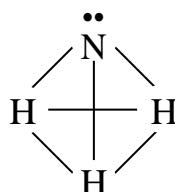
بينما في حالة  $\text{SO}_2$  فإن  $\mu \neq \text{صفر}$  لذلك فالشكل الهندسي منحني (زاوي).



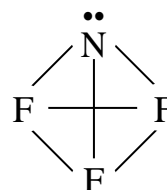
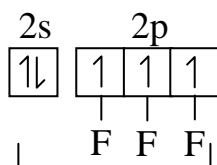
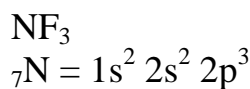
وتم الاستنتاج من خلال هذا العزم أنه نظراً للتنافر الحاصل بين الزوج الإلكتروني غير المتأصر على ذرة S مع الإلكترونات المتأصرة بين ذرة S وذرتي O بحيث أن الزاوية O-S-O تصبح أقل من  $180^\circ$  لذلك تكون غير مستقيمة أي الشكل (زاوي) وبذلك يصبح لها عزم قطب.

## مثال آخر

- عند تعيين الشكل الفضائي لجزيئة الأمونيا ففي حالة كون  $\mu = \text{صفر}$  يعني أن:
- (1) كل من ذرات الهيدروجين الثلاث وذرة النيتروجين تقع في مستوٍ واحد وبذلك يكون التهجين من نوع  $(sp^2)$ .
  - (2) الزوج الإلكتروني غير المتأصر يكون غير مهجنأً أي (لا يدخل بالتهجين)، يعني أن أوربيتال ذري  $(2p_z)$  التابع لذرة النيتروجين.
- ولكن بظهور عزم القطبين في الجزيئة فقد تم إلغاء افتراض كل من رقم (1) و (2) وتم التوصل إلى أن التهجين لجزيئة الأمونيا من نوع  $(sp^3)$  والشكل الفضائي هو هرم مثلث القاعدة.

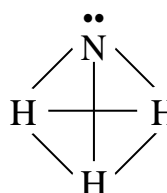
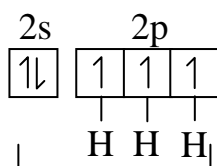
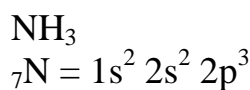


للتعرف على أوجه التشابه والاختلاف بين المركبين  $\text{NH}_3$  و  $\text{NF}_3$   
أوجه التشابه:



نوع التهجين ( $sp^3$ )

والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)



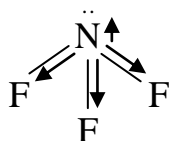
نوع التهجين ( $sp^3$ )

والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)

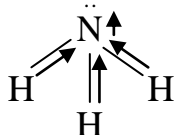
أوجه الاختلاف:

(1) لا يسلك  $\text{NF}_3$  كقاعدة لويس على الرغم من احتواء ذرة النيتروجين المركزية على مزدوج إلكتروني منفرد بسبب السالبية الكهربائية العالية للفلور حيث تعمل على سحب الكثافة الإلكترونية من قبل ذرات الفلور إلى جانبها بعيداً عن ذرة النيتروجين وبذلك تصبح ذرة النيتروجين عاجزة عن منح المزدوج الإلكتروني المنفرد بينما نجد  $\text{NH}_3$  تسلك كقاعدة لويس.

(2) إن عزم  $\text{NF}_3$  ( $\mu = 0.23$  ديباي) وتعزى هذه القيمة إلى أن عزم الأقطاب الناتجة من الأواصر الثلاث في  $\text{NF}_3$  تكون بعكس اتجاه عزم ثنائي القطب الناتج عن الزوج الإلكتروني غير المتأصر وذلك لكون F ذو كهروسالبية أعلى من N لذلك يكون اتجاه عزم القطب باتجاه ذرات F.



أما في حالة الأمونيا فإن قيمة عزم الأمونيا أي ( $\mu = 1.47$  ديبي) وتعزى هذه القيمة الكبيرة إلى أن عزم القطب الناتج عن المزدوج الإلكتروني يكون لهما نفس اتجاه عزم القطب الناتج عن الأواصر الثلاث أي اتجاه عزم القطب باتجاه ذرة النيتروجين.



وهكذا تكون محلة العزم عالية للأمونيا ومنخفضة لثالث فلوريد النيتروجين.

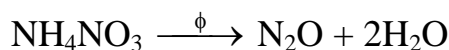
#### 4. أكاسيد النيتروجين (Oxides of Nitrogen)

إن أكاسيد النيتروجين لا تشابه أكاسيد بقية عناصر الزمرة الخامسة حيث يلعب تأصر ( $P\pi-P\pi$ ) دوراً كبيراً في تراكيب هذه الأكاسيد.

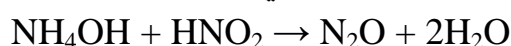
##### أ) أكسيد النيتروز ( $N_2O$ Nitrous Oxide)

يحضر بطريقتين:

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



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

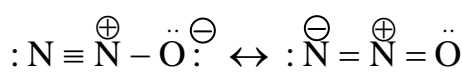


##### صفات $N_2O$

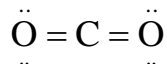
غاز عديم اللون وأقل فعالية من أكاسيد النيتروجين. له درجة غليان -89 °م وذو رائحة عطرة وحلو المذاق والذي يستعمل عند مزجه مع الأوكسجين في التخدير لطب الأسنان والعمليات الصغرى ويطلق عليه بالغاز المضحك.

وله تهجين من نوع ( $sp$ ) وشكل هندسي مستقيم.

وقد أظهرت المطيافية تحت الحمراء أي جزيئه غير متناظرة ويحتمل أن يكون تركيبها ذات تهجين رنيني كما يلي:



وبهذا فإنه يشابه الصيغة التركيبية لجزيئة CO<sub>2</sub>



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

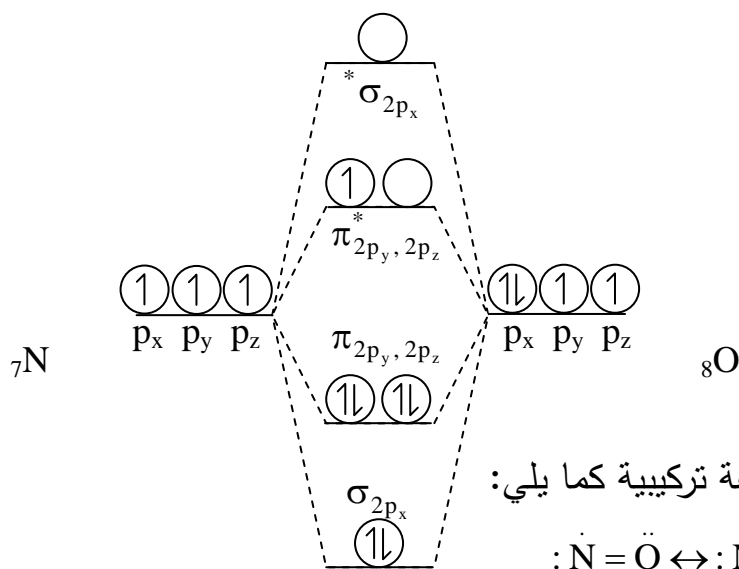
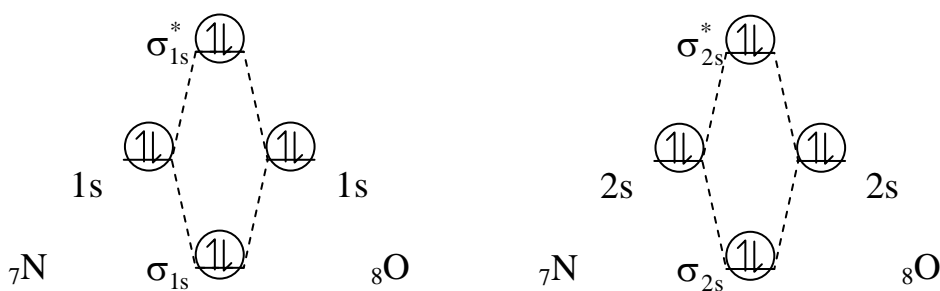
يحضر من اختزال حامض النيتريك لفلز النحاس كما يلي:



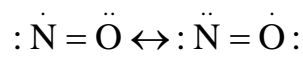
#### صفات NO

غاز عديم اللون في الحالة الغازية وأزرق اللون في الحالة السائلة والصلبة وله درجة غليان -152 °م وهو أكسيد متعادل. ولجزيئة NO لها صفة بارامغناطيسية

لاحتوائها على إلكترون منفرد ولتوضيح ذلك حسب نظرية الأوربيتال الجزيئي:



وبذلك له صيغة تركيبية كما يلي:

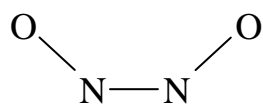


وبوجود الإلكترون المنفرد معطياً اللون الأزرق وعندما يتكثف ويصبح سائل أو

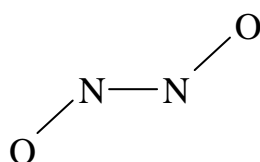
صلب يفقد NO الإلكترون الموجود في  $\pi 2p_2$  بسهولة مكوناً أيون النيتروزونيوم  $\text{NO}^+$

بحيث ترتبط جزيئات NO في الحالة الصلبة أو السائلة مع بعضها البعض بأواصر ضعيفة مكونة جزيئة ثنائية التبلر.

ومن خلال نتائج أطيف الأشعة تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية بحيث تم اقتراح ثلاثة تراكيب ثنائية التبلر يتضمن اثنان منها وجود الأصرة N-N في الجزيئة المستوية الذي يعطي الأيزمرين سيز وترانس كما يلي:

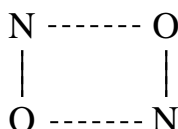


(Cis isomer)



(Trans isomer)

أما الدايمر الثالث فيكون فيه ترتيب الذرات على هيئة مستطيلة كما يلي:



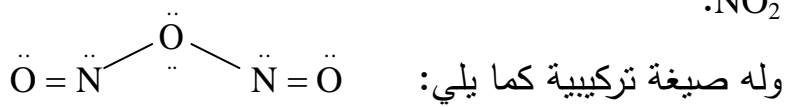
### ج) ثلاثي أكسيد ثنائي النيتروجين (Dinitrogen oxides) $\text{N}_2\text{O}_3$

#### صفات $\text{N}_2\text{O}_3$

يكون معروف في الحالة الصلبة فقط أزرق اللون ويتحلل بدرجة انصهار  $-110^\circ \text{C}$  إلى NO و  $\text{NO}_2$  في الحالة السائلة والغازية:



وهذا يعني أن  $\text{N}_2\text{O}_3$  في الظروف الاعتيادية هي كيمياء خليط متساوي من NO و  $\text{NO}_2$ .



وله صيغة تركيبية كما يلي:

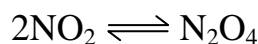
### د) أكاسيد ثنائي أكسيد النيتروجين (Nitrogen Dioxide) $\text{NO}_2$ ورباعي أكسيد

#### ثنائي النيتروجين (Dinitrogen tetraoxide) $\text{N}_2\text{O}_4$

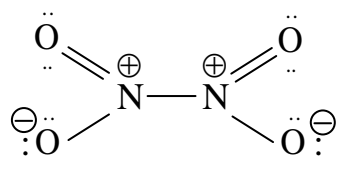
#### صفات $\text{NO}_2$ و $\text{N}_2\text{O}_4$

(1) يكون  $\text{NO}_2$  ذات لون بني ويمتلك صفة البارمغناطيسية بينما  $\text{N}_2\text{O}_4$  يكون عديم اللون وذو مركب مستو وذات صفة دايامغناطيسية.

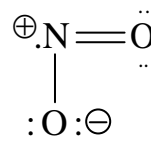
(2) إن  $\text{NO}_2$  في حالة توازن مع  $\text{N}_2\text{O}_4$



أي أن  $\text{N}_2\text{O}_4$  تنتج من ازدواج الإلكترونين المنفردين لجزيئي  $\text{NO}_2$  والتفاعل ماص للحرارة ويتفكك  $\text{NO}_2$  ويزداد التفكك بزيادة درجة الحرارة إلى  $100^\circ\text{C}$ . وعند التكثيف للخليط إلى مادة صلبة نجد أن الشبكية مكونة من وحدات  $\text{N}_2\text{O}_4$  فقط.



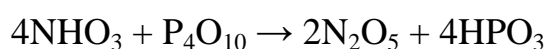
الصيغة التركيبية لـ ( $\text{N}_2\text{O}_4$ )



الصيغة التركيبية لـ ( $\text{NO}_2$ )

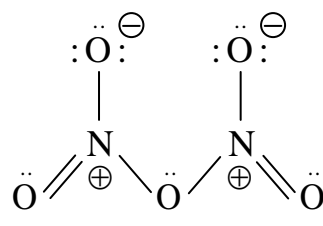
هـ) خامس أكسيد ثنائي النيتروجين ( $\text{N}_2\text{O}_5$  Dinitrogen Pentaoxide)

يحضر من سحب الماء من حامض النيتريك بواسطة خامس أكسيد الفسفور كما يلي:



صفات  $\text{N}_2\text{O}_5$

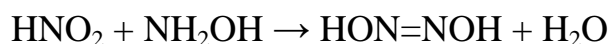
يكون صلب عديم اللون مستقرًا عند درجة الصفر المئوي غير انه يتفكك ببطء مع ارتفاع درجة الحرارة إلى  $\text{N}_2\text{O}_4$  و  $\text{O}_2$  ويتفاعل بشدة مع الماء مكوناً حامض النيتريك ويعد من العوامل المؤكسدة القوية. وله صيغة تركيبية كما يلي:



الحوامض الأوكسيجينية للنيتروجين (Oxy-acids of Nitrogen)

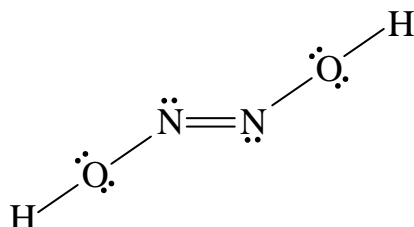
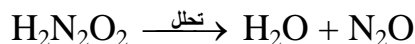
أ) حامض الهايبونيتروز ( $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  Hyponitrous acid) أو (حامض النيتريك "I")

يحضر بتأثير حامض النيتروز على الهيدروكسيل أمين كما يلي:



## صفات $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$

مادة صلبة بشكل بلورات بيضاء اللون ويعتبر حامض ثنائي القاعدة ضعيف ويتحلل إلى الماء وأوكسيد النيتروز كما يلي:



وله صيغة تركيبية كما يلي:

وقد دلت الدراسات الطيفية على

وجوده بشكل ترانس (HON=NOH)

## ب) حامض النيتروز (Nitrous acid) ( $\text{HNO}_2$ ) أو (حامض النيتريك "III")

يحضر بطريقتين

(1) من تفاعل الأحماض المخففة مع أيون النيتريت ويكون التحضير آنياً كما يلي:



(2) بإذابة  $\text{N}_2\text{O}_3$  بالماء معطياً حامض النيتروز اللامائي كما يلي:

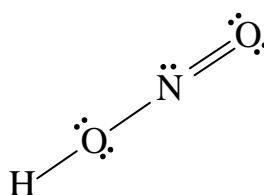


## صفات $\text{HNO}_2$

وهو حامض غير معروف بصورته الحرة (الطليقة) ويكون غير مستقر ما عدا في المحاليل المخففة ويتحلل الحامض بالحرارة معطياً النواتج الآتية:



وله صيغة تركيبية كما يلي:



## ج) حامض النيتريك (V) ( $\text{HNO}_3$ (Nitric acid))

يحضر من تفاعل نترات البوتاسيوم مع حامض الكبريتيك المركز بدرجة الصفر

المئوي بالتقطير تحت ضغط مخلخل للحصول على الحامض النقي كما يلي:





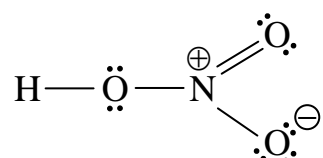
## صفات HNO<sub>3</sub>

(1) سائل عديم اللون ينصهر بدرجة -41.6 °م ويغلي بدرجة 83 °م ويجب خزنه

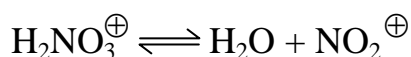
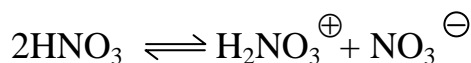
تحت درجة الصفر المئوي لمنع التفكك البسيط للحامض حسب المعادلة الآتية:



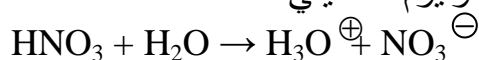
(2) له صيغة تركيبية كما يلي:



(3) له درجة عالية من التأين الذاتي كما يلي:



ويتأين كلياً بالماء إلى أيون النترات وأيون الأوكسونيوم كما يلي:



وحامض النيتريك هو حامض قوي أحادي القاعدية وتعتبر كل أملاحه قابلة للذوبان بالماء.

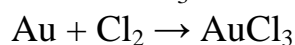
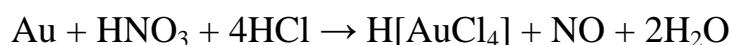
(4) يعتبر حامض النيتريك عامل مؤكسد قوي وتزداد قدرته على التأكسد بزيادة التركيز ودرجة الحرارة.

## الماء الملكي (Aqua Regia)

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



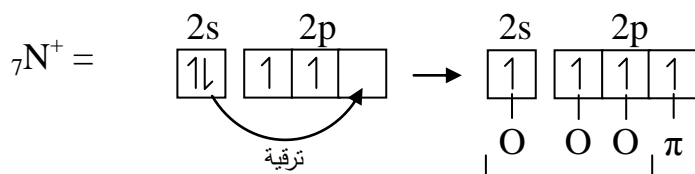
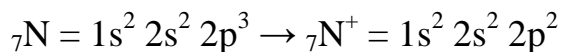
ويهاجم الذهب والبلاتين لتكوين الكلور لهذه الفلزات كما يلي:



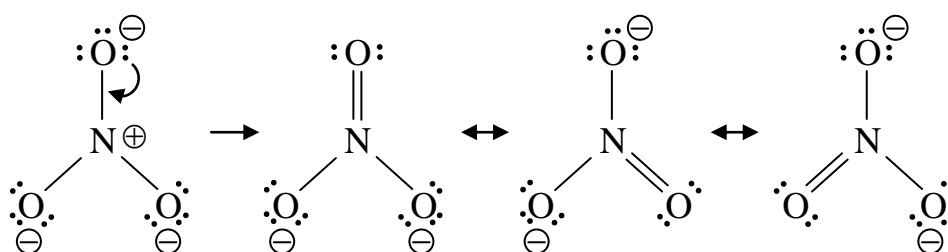
(Cloro in water)

## أيون النترات ( $\text{NO}_3^-$ )

وهي ذات صيغة مستوية ويعود الثبات الأيوني لها إلى طاقة الرنين (حالات الرنين) لها:



نوع التهجين ( $sp^2$ ) والشكل الهندسي (مثلث مستوي)



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

### 1. الهيدريدات (Hydrides)

تكون عناصر الزمرة الخامسة هيدريدات أحادية الجزيئة وغازية وبصيغة ( $\text{MH}_3$ ) ومن المعروف تقل عموماً ثبات هذه الهيدريدات أي استقرارها الحراري من الأعلى إلى الأسفل تبعاً لانخفاض طاقة الآصرة لها.

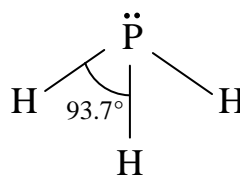
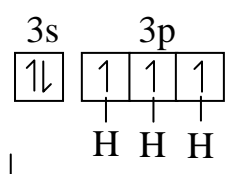
Hydride	M-H	Bond Energy (E) KJ/mol
$\text{NH}_3$ (Ammonia)	N-H	391
$\text{PH}_3$ (Phosphine)	P-H	322
$\text{AsH}_3$ (Arsine)	As-H	274
$\text{SbH}_3$ (Stibine)	Sb-H	255
$\text{BiH}_3$ (Bismuthine)	Bi-H	

تحضر من تفاعل ثلاثي كلوريد العنصر ( $\text{MCl}_3$ ) مع هيدريد فلزي مثل رابع هيدريد الألمنيوم الليثيوم أو يسمى النات الليثيوم ( $\text{LiAlH}_4$  (Lithium alante) وهي من أحدث طرق تحضير الفوسفين حسب المعادلة الآتية:

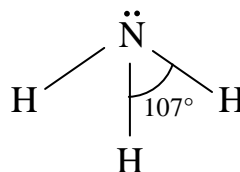
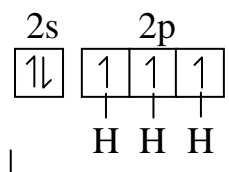
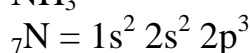


للتعرف على وجه الاختلاف والتشابه بين الفوسفين والأمونيا:

**أوجه التشابه:**



نوع التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)



نوع التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)

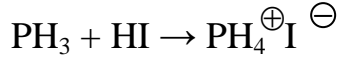
**أوجه الاختلاف:**

(1) يمتلك الفوسفين تركيب هرمي والزاوية ( $\text{HPH}$ ) تساوي  $93.7^\circ$  أصغر مما في الأمونيا وتقارب قيمتها الزاوية بين الأواصر الناتجة من تداخل الأوربيتالات p للفسفور مع أوربيتالات s للهيدروجين  $90^\circ$  دون افتراض تهجين  $sp^3$  لذرة الفسفور وبناءً على ذلك فإن الإلكترونين غير المتأصرين على ذرة الفسفور يغلب عليها الطابع s (s character) وتكون موزعة بشكل كروي حول النواة لهذه الذرة الأمر الذي يعرقل إمكانية الفوسفين على المساهمة بهذه الإلكترونات كي يسلك كقاعدة لويس بعكس الأمونيا إذ يستدل من الزاوية ( $\text{HNH}$ ) تساوي  $107^\circ$  إلى أن ذرة النيتروجين مهجنة  $sp^3$  وأن زوج الإلكترونات غير المتأصرة الموجود في أوربيتال

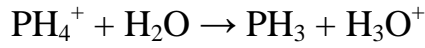
$sp^3$  المهجن والمتجه نحو النيتروجين نحو أحد أركان شكل رباع السطوح الأمر الذي يسهل من إمكانية مساهمة الأمونيا بهذه الإلكترونات ويجعلها من قواعد لويس القوية.

وبذلك فإن ميل هيدريدات عناصر الزمرة الخامسة للتفاعل كقواعد لويس يقل من النيتروجين إلى البزموت.

(2) تنتج أملاح الفوسفونيوم (Phosphonium) من تفاعل الفوسفين مع الأحماض القوية غير المؤكسدة مثل HI كما يلي:



ويتحلل يوديد الفوسفونيوم بالماء فوراً مكوناً الفوسفين كما يلي:



وهذا يعني أن  $PH_4^+$  يكون غير ثابت وغير مستقر بينما  $NH_4^+$  ثابت ومستقر.

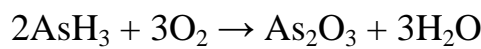
### هيدريدات الزرنيخ (Arsine) $AsH_3$

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

### هيدريدات الأنثيمون (Stibine) $SbH_3$

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

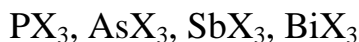
وجميع هيدريدات عناصر الزمرة الخامسة هي عوامل مختزلة قوية بحيث تشتعل بالهواء مكونة الأكاسيد مثل:



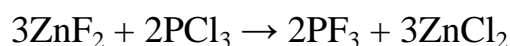
## 2. الهاليدات (Halides)

تكون أفراد الزمرة الخامسة نوعين من الهاليدات وهي:

### أ) الهاليدات الثلاثية (Trihalides) $MX_3$



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

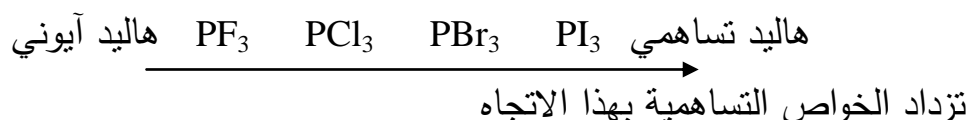


### صفات الهاليدات الثلاثية

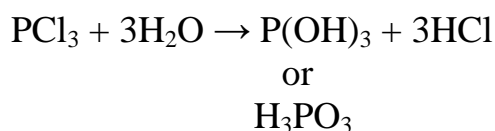
(1) يغلب عليها الطابع التساهمي كما تزداد الخواص الأيونية من  $P \leftarrow Bi$  لنفس الهاليدات.



تظهر الخواص الأيونية إذا كان هناك فرق كبير بالكهروسالبية بين الذرتين بينما تظهر الخواص التساهمية إذا كان هناك تساوي أو تقارب بالكهروسالبية بين الذرتين.



(2) تتحلل الهاليدات الثلاثية في الماء معطية الحامض المقابل وهيدروكسيد الفلز مثال:



## ب) الهاليدات الخماسية (Pentahalides)

أمثلة حول أنواعها:



$\text{AsF}_5$  وهو الهاليد الخماسي الوحيد للزرنيخ.

## 3. الأكاسيد (Oxides)

يوجد نوعان من الأكاسيد:

في حالة الأكسدة الثلاثية بصيغة  $\text{M}_2\text{O}_3$

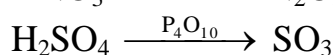
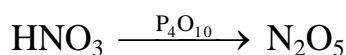
وفي حالة الأكسدة الخماسية بصيغة  $\text{M}_2\text{O}_5$

وتزداد الخواص القاعدية لأكاسيدها بازدياد العدد الذري أي أن أكسيد الفسفور والزرنيخ تعتبر أكاسيد حامضية لكون P لا فلز و As شبه فلز وأكسيد الأنثيمون تعتبر أكاسيد أمفوتيرية لكون Sb شبه فلز، بينما أكسيد البزموت تعتبر أكاسيد قاعدية لكون Bi فلز.

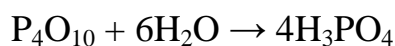
(إن تسمية أكاسيد الفسفور الثلاثي والخماسي يعود إلى أسباب تاريخية رغم أن الصيغة صحيحة لهذه الأكاسيد لذلك تكون  $\text{P}_4\text{O}_6$  وليس  $\text{P}_2\text{O}_3$  و  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  وليس  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

## خواص خامس أكسيد الفسفور $\text{P}_4\text{O}_{10}$ (Pentaoxide Phosphour)

(1) له قابلية شديدة على امتصاص الماء ويعود ذلك إلى ميل ذرات العنصر (P) في  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  إلى اكتساب الإلكترونات لذلك يستخدم في تجفيف المركبات التي لا تتفاعل معه الذي له القابلية على امتصاص الماء من معظم الحوامض الأوكسجينية اللامائية ويحولها إلى أنهيدريدات مثلاً حامض النيتريك وحامض الكبريتيك كما يلي:



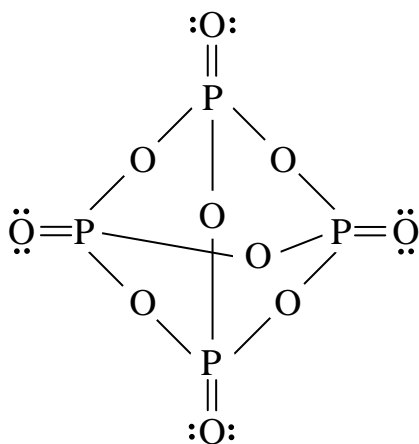
(2) يذوب  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  بالماء مكوناً حامض الفسفوريك كما يلي:



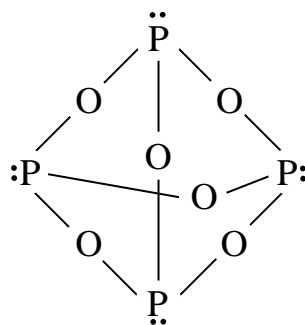
ويذوب  $P_4O_{10}$  بالماء مكوناً حامض الفسفوروز كما يلي:



(3) الصيغ التركيبية لكل من  $P_4O_{10}$  و  $P_4O_6$



( $P_4O_{10}$ )



( $P_4O_6$ )

أما أكاسيد الزرنيخ مثل  $As_4O_6$  و  $As_4O_{10}$

وأكاسيد الأنتيمون مثل  $Sb_4O_6$  و  $Sb_4O_{10}$

بينما البزموت فالأكسيد الوحيد المعروف له هو أكسيد البزموت الثلاثي ( $Bi_2O_3$ ) وله سلوك قاعدي.

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

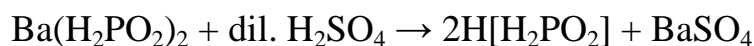
#### الخواص العامة

(1) يكون الفسفور العديد من الحوامض الأوكسجينية لا تعرف جميعها بصورة حرة ولكن قسم منها بصورة أملاحه فقط.

(2) إن ذرات الفسفور في الحوامض ومشتقاتها ذات تهجين ( $sp^3$ ) وتحتل الذرات الأربع المرتبطة مباشرة مع الفسفور أركان رباعي السطوح بينما ذرات P المركز.

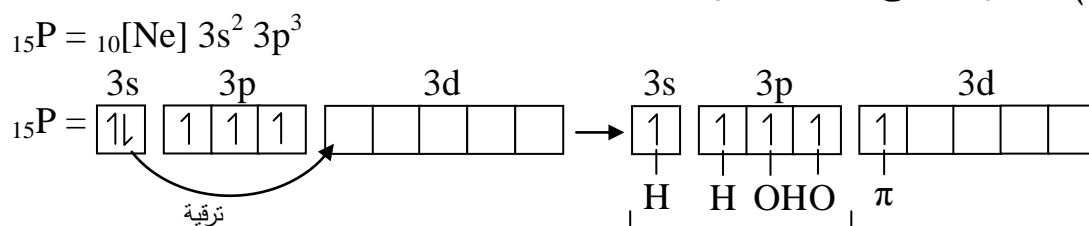
#### أ) حامض الهايپوفوسفوروز ( $H_3PO_2$ Hypophosphorous acid)

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

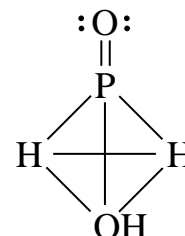


### صفات $\text{H}_3\text{PO}_2$

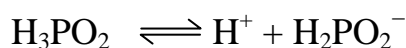
- (1) وهو بلورات عديمة اللون ينصهر بدرجة 26.5 °م، ويمثل الحامض وأملاحه عوامل مختزلة قوية إذ يحول النحاس إلى هيدريدات النحاس.
- (2) وللتعرف على الصيغة التركيبية للحامض:



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



- (3) ويستدل من خلال دراسة N.M.R. على أن ذرتين من الهيدروجين مرتبطة مباشرة مع ذرة الفسفور مع وجود مجموعة هيدروكسيل مرتبطة مع الفسفور أي يمكن أن يفقد ذرة الهيدروجين المتصلة بالأوكسجين فقط على هيئة بروتون مكونة الأيون السالب  $[\text{H}_2\text{PO}_2]^-$  فهو حامض أحادي القاعدة.



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

- (1) ويحضر من تفاعل  $\text{P}_4\text{O}_6$  مع الماء البارد كما يلي:
- $$\text{P}_4\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_3$$
- (2) من التحلل المائي لثالث كلوريد الفسفور كما يلي:
- $$\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HCl}$$

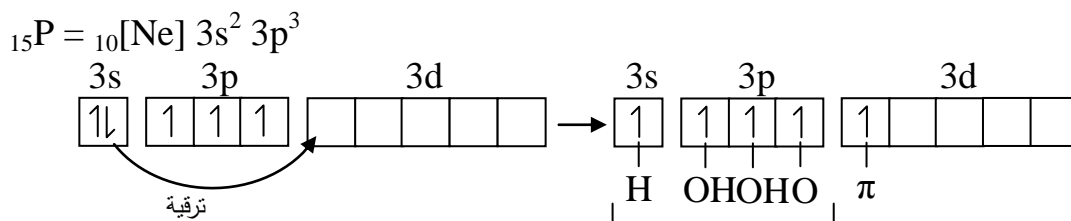


## صفات $H_3PO_3$

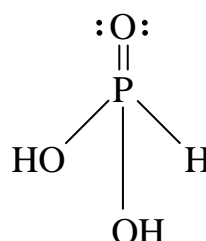
(1) وهو مادة بلورية بيضاء متميعة ينصهر بدرجة 70 °م ويتفكك عند تسخين

الحامض إلى الفوسفين وحامض الفوسفوريك كما يلي:

(2) للتعرف على الصيغة التركيبية للحامض:



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

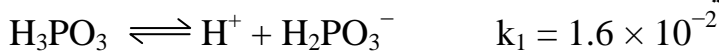


(3) من دراسة أطياف N.M.R. للحامض وأملاحه وجد أن ذرة هيدروجين واحدة

مرتبطة مباشرة مع ذرة الفسفور مع وجود مجموعتين من الهيدروكسيل مرتبطة بذرة

الفسفور لذلك يمكن أن يفقد اثنين من ذرات الهيدروجين مكوناً الأيونين السالبين

$H_2PO_3^-$  و  $HPO_3^{2-}$  أي ثنائي القاعدة:



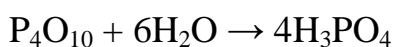
ويمثل الحامض وأملاحه عوامل مختزلة قوية.

**(ج) حامض الفوسفوريك أو أورثوفوسفوريك ( $H_3PO_4$  (Orthophosphoric acid)**

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

(فوسفات الكالسيوم).

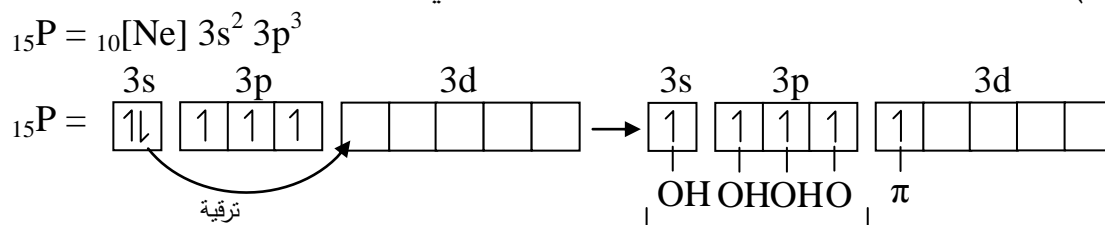
(2) من إذابة  $P_4O_{10}$  مع الماء كما يلي:



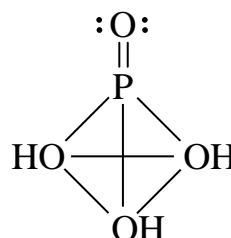
## صفات $H_3PO_4$

(1) مركب بلوري عديم اللون له درجة انصهار  $42^\circ C$  وذو قوة حامضية تشابه قوة حامضية حامض الفوسفوروز.

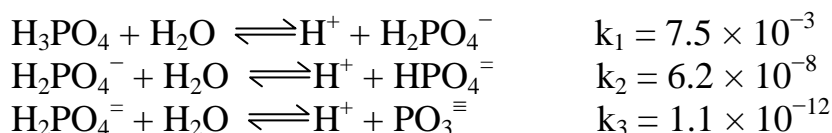
(2) للتعرف على الصيغة التركيبية للحامض كما يلي:



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

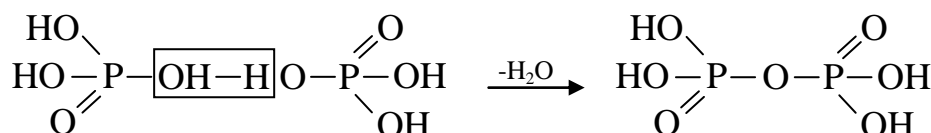


(3) يمكن أن يفقد ثلاث ذرات هيدروجين المرتبطة مع ذرات الأوكسجين أي يمر بثلاث مراحل للحصول على  $PO_4^{3-}$  في المرحلة الأخيرة أي أن الحامض هو ثلاثي القاعدة:

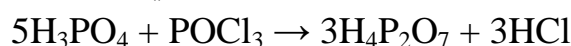


## د) حامض البايروفوسفوريك ( $H_4P_2O_7$ (Pyrophosphoric acid))

(1) يحضر من تسخين الأورثوفوسفوريك عند درجة  $240^\circ C$  أي عملية فقدان جزيئة ماء كما يلي:



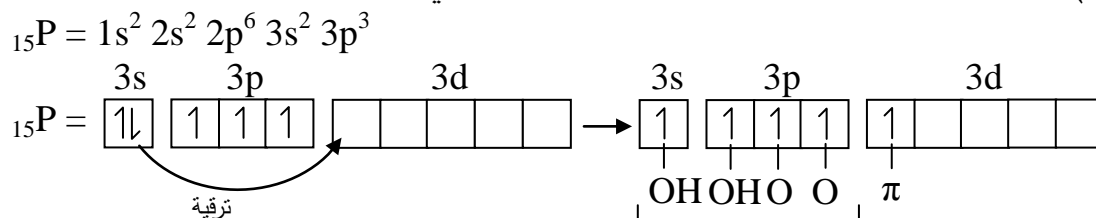
(2) من تسخين الأورثوفوسفوريك مع أوكسجين كلوريد الفوسفوروز كما يلي:



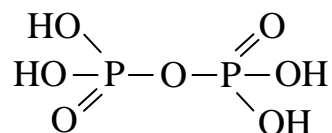
## H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> صفات

(1) ينصهر بدرجة 61 °م وهو أقوى حامضية من الأورثوفوسفوريك ويتحلل الأيون  $P_2O_7^{-4}$  بالمحلول المائي ببطء شديد إلى الأورثوفوسفوريك.

(2) للتعرف على الصيغة التركيبية للحامض كما يلي:



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



(3) وهو حامض رباعي القاعدة  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  وتعرف أملاحه بصورة جيدة مثل بايرفوسفات الصوديوم ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ).

## الزمرة السادسة زمرة الأوكسجين (VIA)

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة السادسة.

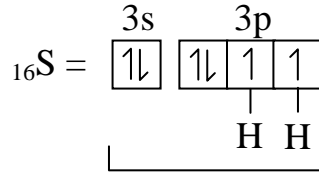
Elements	Electronic Structure	Oxidation States
Oxygen (O)	$2[\text{He}] 2s^2 2p^4$	-2, -1
Sulfur (S)	$10[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$	-2, +2, +4, +6
Selenium (Se)	$18[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$	-2, +2, +4, +6
Tellurium (Te)	$36[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^4$	+2, +4, +6
Polonium (Po)	$54[\text{Xe}] 4f^{14}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

### الخواص العامة لعناصر الزمرة السادسة

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

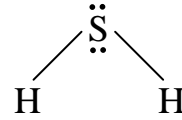
$H_2S$

$16S = 10[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$



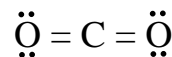
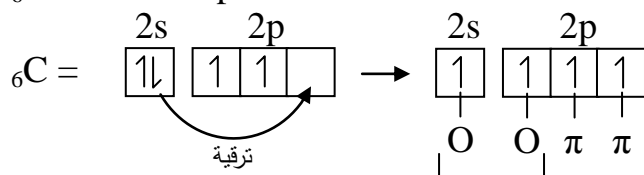
H H

التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (زاوي)



أو آصرة مزدوجة مثل  $CO_2$

$${}_6\text{C} = 1s^2 2s^2 2p^2$$

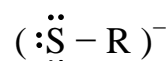
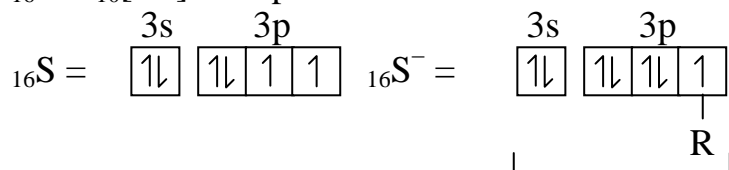


التهجين ( $sp$ ) والشكل الهندسي (مستقيم)

ج. تكوين فصائل (أنواع) أيونية ذات آصرة تساهمية واحدة (أحادية) وشحنة سالبة

واحدة من اكتساب إلكترون واحد مثل  $\text{OH}^-$  و  $\text{RS}^-$ .

$${}_{16}\text{S} = {}_{10}[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$$



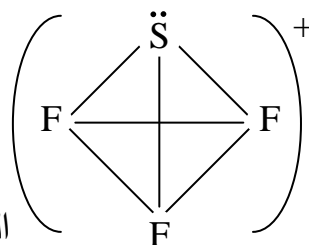
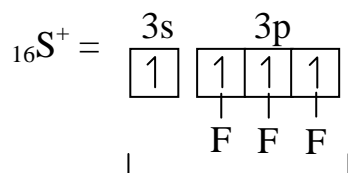
التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (مستقيم)

د. تكوين فصائل (أنواع) ذات ثلاث أواصر تساهمية وشحنة موجبة واحدة مثل

$\text{H}_3\text{O}^+$  و  $\text{SF}_3^+$  و  $\text{Me}_3\text{S}^+$



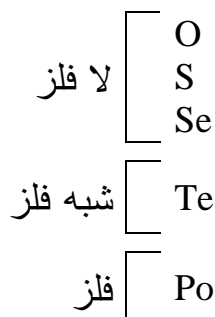
$${}_{16}\text{S} = {}_{10}[\text{Ne}] 3s^2 3p^4 \rightarrow {}_{16}\text{S}^+ = {}_{10}[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$$



التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)

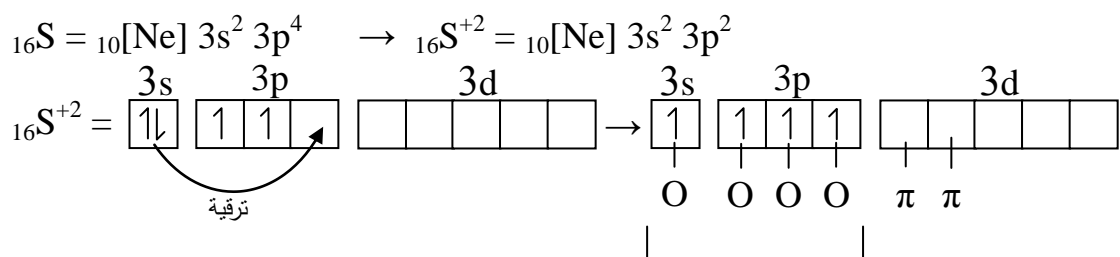
2. إن عناصر الزمرة السادسة باستثناء البولونيوم هي عناصر لا فلزية وتكون

مركبات تساهمية حيث تتدرج الخواص الفلزية للزمرة من الأعلى إلى الأسفل:

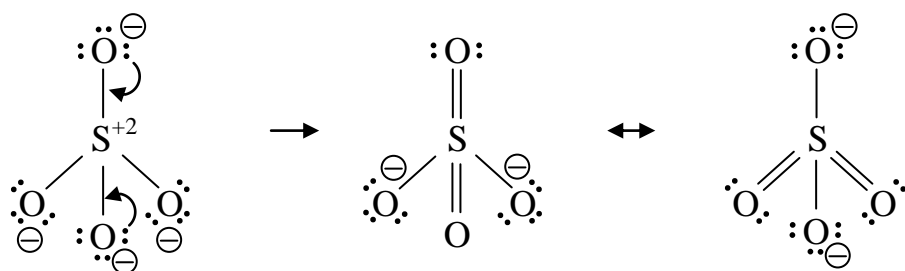


3. إن العدد التناسقي لعناصر الزمرة السادسة ما عدا الأوكسجين يكون غير محدد بأربعة كما أن تكافؤها غير محدد بالتثائي كما في حالة الأوكسجين وذلك بسبب إمكانية استعمال العناصر أوربيتالات d في الارتباط لذلك فيزداد ميلها في تكوين مركبات معقدة سداسية التناسق ذات سحنة سالبة مثل  $[\text{SeBr}_6]^{-2}$  و  $[\text{TeBr}_6]^{-2}$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

4. قدرة العناصر من الكبريت إلى البولونيوم على تهجين واستخدام أوربيتالات d لتكوين أواصر متعددة (مزدوجة) لكون أن الأوكسجين لا يحتوي على أوربيتال d فمثلاً لو أخذنا أيون الكبريتات ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) يمكن تفسير انكماش الأصرة (S-O) على أساس أن أوربيتالات d الفارغة على ذرة الكبريت تستقبل الإلكترونات من أوربيتالات p الممتلئة الموجودة على ذرة الأوكسجين وبذلك يصبح طول الأصرة (S-O) لها بعض الخواص للأصرة الثنائية (المزدوجة) أي وجود أربعة أواصر تساهمية منفردة من نوع ( $\sigma$ ) وأصرتين مزدوجة من نوع ( $\pi$ ) لأيون الكبريتات.



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



## دراسة خصائص الأوكسجين

### وجود الأوكسجين في الطبيعة

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

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

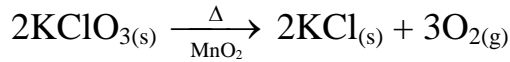
### تحضير الأوكسجين

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

### مختبرياً وبصورة نقية

بعدة طرائق منها:

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



### نظائر وصور الأوكسجين

يوجد ثلاث نظائر للأوكسجين في الطبيعة وهي:

$^{16}_8O$  (الأوكسجين الطبيعي) ونسبته 99.76%

$^{17}_8O$  ونسبته 0.37%

$^{18}_8O$  ونسبته 0.20%

وللأوكسجين صورتان تأصيليتان (Allotropes)  
الصورة الأولى (جزيئة الأوكسجين)  $O_2$  (ويمثل الشكل المستقر)  
الصورة الثانية (الأوزون)  $O_3$

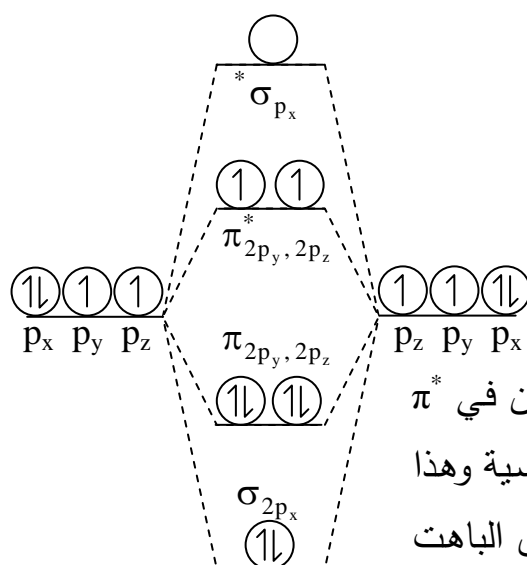
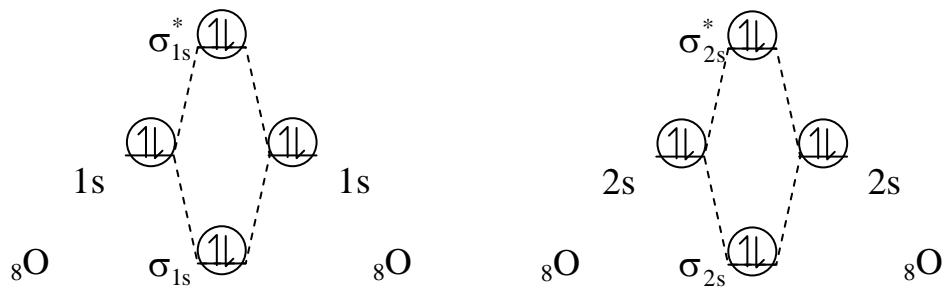
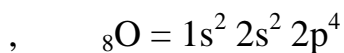
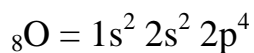
### الصورة الأولى

#### جزيئة الأوكسجين $O_2$

##### صفاتها

- (1) في الظروف الاعتيادية تكون الحالة الحرة للأوكسجين لجزيء ثنائي الذرات بشكل غاز عديم اللون والطعم والرائحة وهو أكثر كثافة من الهواء قليلاً وعند تبريده يكون سائلاً أزرقاً باهت يغلي بدرجة  $-183^\circ \text{C}$  ويتجمد بدرجة  $-219^\circ \text{C}$  م يعطي مادة صلبة زرقاء باهتة.
- (2) إن الغلاف الخارجي للأوكسجين يتشبع بثمانية إلكترونات لكي يصل إلى ترتيب الغاز النبيل بعدة طرائق التي تم ذكرها سابقاً.
- (3) إن لجزيئة الأوكسجين  $O_2$  خواص بارامغناطيسية في حالاتها الغازية والسائلة والصلبة لاحتوائه على إلكترونين منفردين حسب نظرية الأوربيتال الجزيئي (MOT)، كما أن لها طاقة تفكك عالية مساوية إلى 496 كيلوكلري/مول تبعاً لنظرية آصرة التكافؤ (VBT) على أن تعطي تركيب لجزيئة الأوكسجين  $\ddot{O} = \ddot{O}$  والذي يفسر هذا التركيب ارتفاع قيمة طاقة التفكك إلا أنها لم تفسر الخواص البارامغناطيسية ولكن استطاعت نظرية الأوربيتال الجزيئي أن تعطي الإجابة الصحيحة حول صفة البارامغناطيسية.





تبين وجود إلكترونين منفردين في  $\pi^*$  مما يفسر صفة البارمغناطيسية وهذا ما يفسر ظهور اللون الأزرق الباهت في الحالتين السائلة والصلبة.

## الصورة الثانية

## الأوزون O<sub>3</sub>

## تحضيره

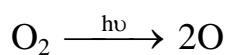
يحضر بطريقتين هما:

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



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

العليا حيث تقوم الأشعة بفصل جزيئات الأوكسجين إلى ذرات



وينتج الأوزون من تفاعل ذرات الأوكسجين مع جزيئات الأوكسجين:

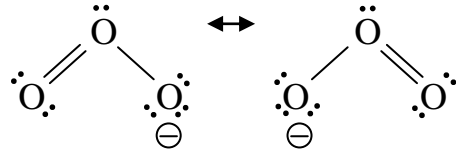
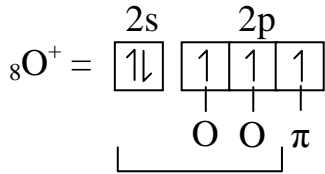
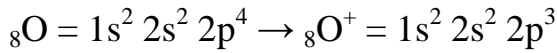


ومن امتصاص الأوزون للأشعة فوق البنفسجية مما يؤدي إلى تحلل  $O_3$  مكوناً  $O_2$  مرة ثانية أي أن هذا الامتصاص يحول الطاقة الضوئية إلى طاقة حرارية يعمل على وقاية سطح الأرض من آثار الأشعة الضارة. وتفاعل تكوين الأوزون من الأوكسجين هو تفاعل ماص للحرارة  $\Delta H = +142 \text{ KJ/mol}$  و  $O_3^{3/2} = O_2$ .

### خواصه

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

(2) للتعرف على الصيغة التركيبية للأوزون



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

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

### مركبات الأوكسجين

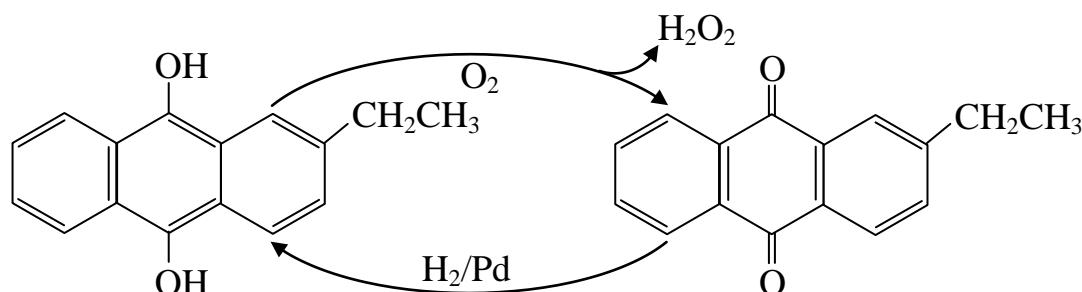
1. بيروكسيد الهيدروجين ( $H_2O_2$  Hydrogen Peroxide)

أو فوق أوكسيد الهيدروجين أو الماء الأوكسجيني

#### تحضيره

يحضر وعلى نطاق واسع من الأكسدة الذاتية لإحدى مركبات الانثراكوينول مثل 2-أثيل انثراكوينول (2-ethyl anthraquinol) متحولاً إلى 2-أثيل انثراكوينول (2-ethyl anthraquinol).

anthraquinone ( $C_{16}H_{12}O_2$ ) والكوينون الناتج يختزل بواسطة غاز الهيدروجين فيحصل على  $H_2O_2$  كمحلول مائي بتركيز 20% والمواد الأولية اللازمة لمثل هذا التفاعل هي  $O_2$  و  $H_2$  و  $H_2O$  وتعرف بعملية ريدل.



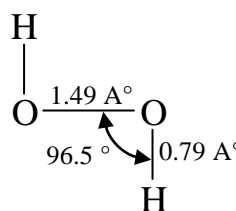
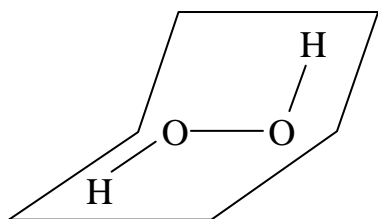
### خواصه

(1) يغلي  $H_2O_2$  بدرجة  $152.1^\circ$  ويتجمد بدرجة  $-0.89^\circ$  ويكون بشكل سائل شرابي عديم اللون (تخثين القوام) وذو لون أزرق باهت.

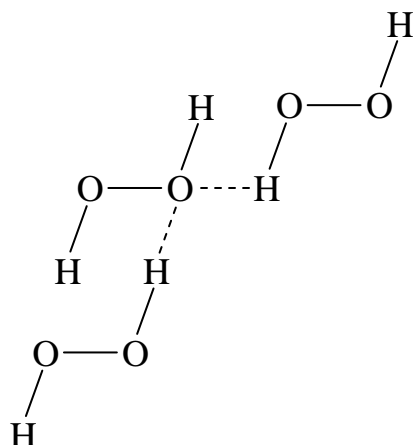
(2)  $H_2O_2$  له ثابت عزل كهربائي مقداره (93) أما محلوله المائي بتركيز 65% فله ثابت عزل كهربائي مقداره (120) وبذلك يكون بيروكسيد الهيدروجين ومحلوله المائي من المذيبات المؤينة الممتازة إلا أن سهولة تفككه وقوته كعامل مؤكسد تمنع من استخدامه كمذيب.

(3) شكل جزيئة  $H_2O_2$  ليست مستقيمة فمن الناحية التركيبية يقال أن  $H_2O_2$  بأنها ثنائية الأسطح (Dihedron) لأن المجموعتين ( $-OH$ ) تقعان في مستويين مختلفين.

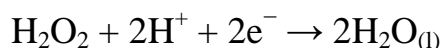
وهذا الشكل يمثل التركيب الأكثر استقراراً لأن تأثير التبادل بين أزواج الإلكترونات المنفردة على ذرتي الأوكسجين يكون في حده الأدنى.



وفي الحالة السائلة تتجمع الجزيئات بواسطة أواصر هيدروجينية بدرجة أكبر مما في الماء كما يلي:



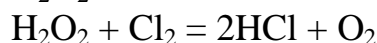
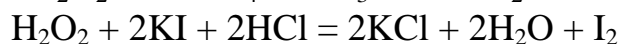
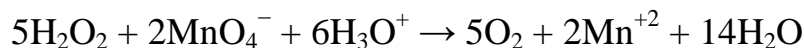
(4) إن  $H_2O_2$  يكون كعامل مؤكسد بالوسط الحامضي لسهولة انفصال الأوكسجين كما يلي:



مثلاً يؤكسد الحديد (II) إلى الحديد (III) كما يلي:



ولا يتفاعل محلول  $H_2O_2$  كعامل مختزل إلا مع العوامل المؤكسدة القوية مثل برمنغنات البوتاسيوم ( $KMnO_4$ ) والكلور ( $Cl_2$ ) وآيون الستريك ( $Ce^{+4}$ ) كما في المعادلات الآتية:

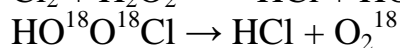


(5) وقد وجد باستخدام  $H_2O_2$  المعنون  $H_2O_2^{18}$  وإن الأوكسجين المنطلق ينتج من

$H_2O_2$  وليس من  $H_2O$  مما يدعو إلى القول بأن العوامل المؤكسدة المذكورة أعلاه

لا تكسر الأواصر O-O بل يزيل الإلكترونات فقط.

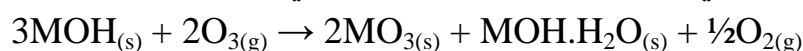
وفي حالة الكلور كعامل مؤكسد قوي فإن التفاعل يسير تبعاً للمعادلتين الآتيتين:



## من مركبات الأوزون

### الأوزنيدات (Ozonides) ( $O_3^-$ )

وهي مركبات صلبة تنتج من تفاعل الأوزون مع هيدروكسيد البوتاسيوم أو الروبيديوم أو السيزيوم الصلبة بحيث تعطي مواد تسمى الأوزنيدات كما في المعادلة الآتية:



## وجود عناصر الكبريت والسليزيوم والتوليريوم والبولونيوم في الطبيعة

### الكبريت (S)

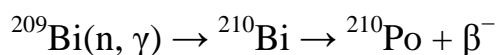
ويوجد في الطبيعة على هيئة عنصر وقد عرف منذ زمن بعيد باسم الكبريت وكذلك على شكل مركبات مثل  $H_2S$  و  $CaSO_4$  و  $SO_2$  و ... الخ.

### السلينيوم والتوليريوم (Se و Te)

توجد كشوائب في خامات الكبريت على هيئة سلينيدات وتوليرينيدات الفلزات.

### البولونيوم (Po)

يوجد بكميات قليلة في خاماته ويمكن الحصول عليه أيضاً من تشعيع البزموت في المفاعلات النووية كما يلي:



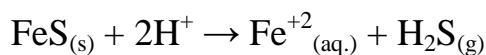
وفصل عنه بالتسامي أو بطرق كيميائية أخرى.

## مركبات الكبريت والسليزيوم والتوليريوم والبولونيوم

### 1. الهيدريدات ( $H^-$ Hydrides)

#### تحضيرها

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



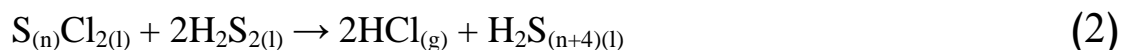
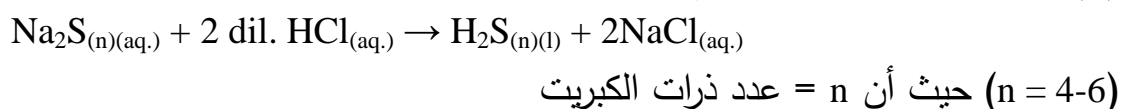
## خواصها

- (1) تعتبر كل من  $H_2S$  و  $HeSe$  و  $H_2Te$  مواد غازية وتعتبر من أشد المواد سمية وتفوق سميتها سيانيد الهيدروجين ( $HCN$ ) وتتميز برائحتها الكريهة.
- (2) يقل استقرار هذه المركبات ابتداءً من  $H_2S \leftarrow H_2Po$  حيث تقل قوة الآصرة أي أن  $H_2S$  و  $H_2Se$  تكون مستقرة ثرموديناميكياً بينما  $H_2Po$  و  $H_2Te$  تكون مركبات غير مستقرة.
- (3) إن محاليل جميع هذه الهيدريدات ذات أثر حامضي ضعيف جداً إلا أن نشاطها الكيميائي وكذلك ثوابت تفككها تزداد بزيادة العدد الذري للعنصر.

## السلفانات (Sulfanes)

وهي نوع من أنواع الهيدريدات وقد أمكن تحضير من  $H_2S_2 \leftarrow H_2S_6$  وبصورة نقية كما يلي:

(1) من تفاعل كبريتيد الصوديوم



## 2. الهاليدات (Halides)

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

أ. رابع فلوريد الكبريت ( $SF_4$  Sulfur tetrafluoride)

تحضير  $SF_4$

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

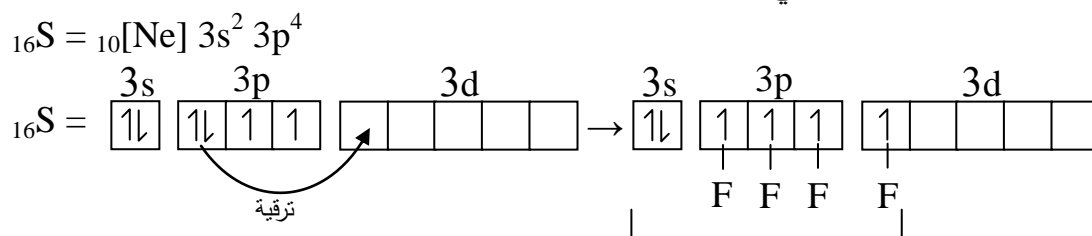


## خواص SF<sub>4</sub>

وهو مادة فعالة جداً ويتحلل مائياً إلى فلوريد الثايونيل وفلوريد الهيدروجين كما يلي:

$$\text{SF}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SOF}_2 + 2\text{HF}$$

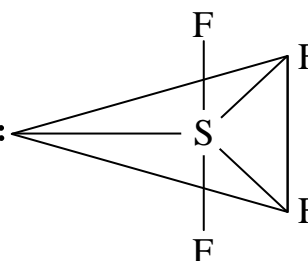
وله صيغة تركيبية كما يلي:



التهجين ( $sp^3d$ ) والشكل الهندسي (ثنائي الهرم المثلي)

أو (هرم مربع القاعدة)

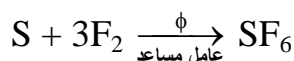
(حيث يشغل الإلكترون المنفرد إحدى رؤوس المستوي):



## ب. سادس فلوريد الكبريت (Sulfur hexafluoride) SF<sub>6</sub>

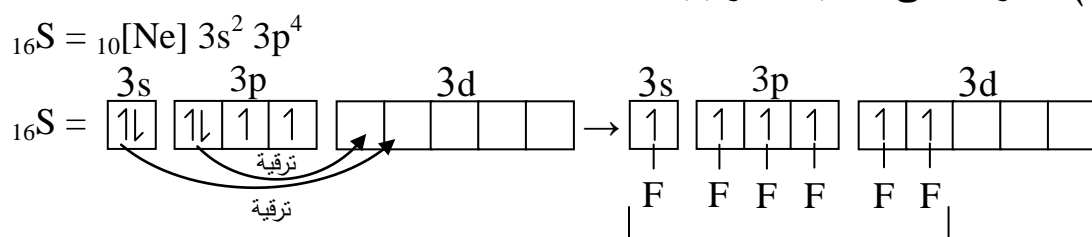
### تحضير SF<sub>6</sub>

من التفاعل المباشر بين الفلور والكبريت أي (حرق الكبريت في وسط من الفلور) كما يلي:

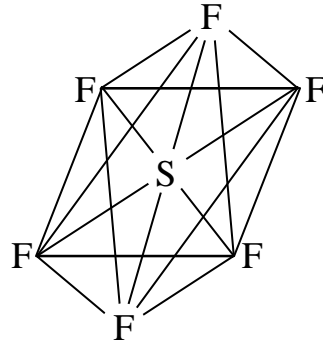


## خواص SF<sub>6</sub>

- (1) وهو غاز عديم اللون والرائحة كما إنه سام ولا يحترق تحت الظروف الاعتيادية ويمتلك قابلية ذوبان واطئة في الماء.
- (2) للتعرف على الصيغة التركيبية له:



التهجين ( $sp^3d^2$ ) والشكل الهندسي (ثمانى السطوح)

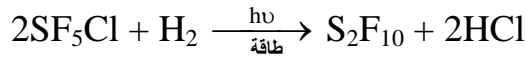


(3) ويعتبر جزيئة مستقرة جداً وله ثابت عزل كهربائي عالي ويتفاعل فقط تحت الظروف غير الاعتيادية ونظراً لخموله وارتفاع قوة العزل الكهربائي له ووزنه الجزيئي فيستخدم كعازل غازي الفولتية العالية والمعدات الكهربائية الأخرى.

### ج. عشاري فلوريد ثنائي الكبريت (Disulfur decafluoride) $S_2F_{10}$

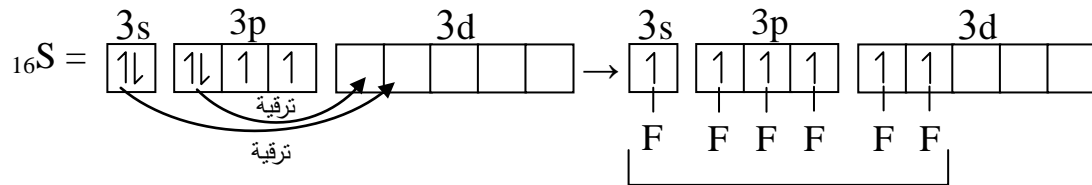
#### تحضير $S_2F_{10}$

من تفاعل خامس فلوريد كلوريد الكبريت مع الهيدروجين عند الأشعة الضوئية ( $h\nu$ ) كما يلي:



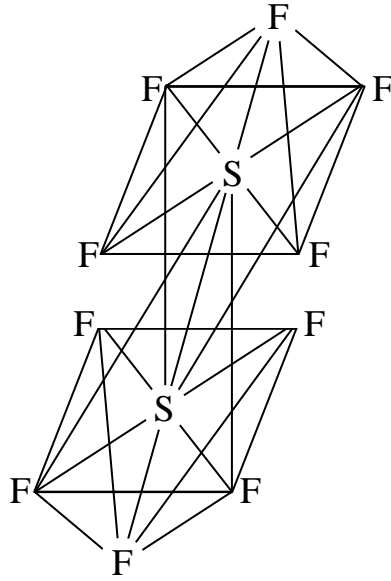
#### خواص $S_2F_{10}$

وهو مركب شديد السمية وتأثيره الحياتي أو البايولوجي يشابه تأثير الفوسجين وكذلك يكون غير فعال في درجات الحرارة الاعتيادية. وللتعرف على الصيغة التركيبية له:



التهجين ( $sp^3d^2$ ) والشكل الهندسي (ثماني السطوح)





(حيث أن كل ذرة كبريت تقع في مركز ثماني السطوح ومحاطة بخمس جزيئات من الفلور).

### 3. الأكاسيد (Oxides)

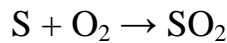
وتشمل  $SO_2$  و  $SO$  و  $S_2O$  و  $TeO_2$  و  $Se_2O_3$  و  $SeO_2$  و  $SO_3$  و  $TeO_3$  و  $Te_2O_3$ . بينما البولونيوم فيكون صيغة معقدة  $[PoO(OH)_2]PoO_2$ .

#### أ. ثاني أكسيد الكبريت ( $SO_2$ Sulfur dioxide)

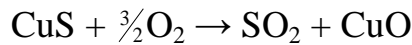
##### تحضير $SO_2$

له طرائق عديدة منها:

(1) من حرق الكبريت في كمية محدودة من الأوكسجين كما يلي:

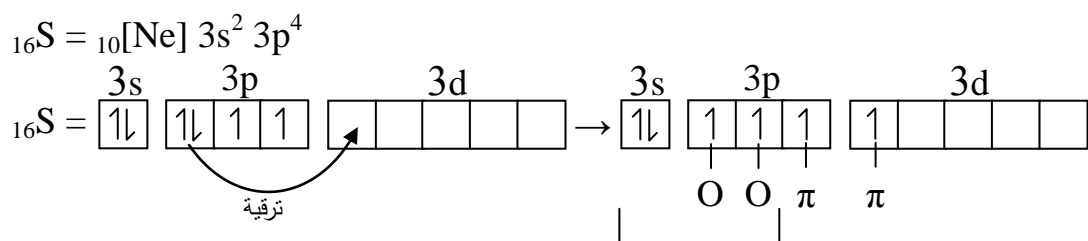


(2) من حرق كبريتيدات الفلزات في الهواء كما يلي:

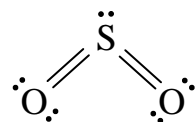


##### خواص $SO_2$

(1) من دراسات جزيئة  $SO_2$  في الحالة البلورية والحالة البخارية التي أظهرت بأنها جزيئة منحنية (غير خطية) لذا فهو قطبي مما يؤدي إلى جعل درجة غليانه عالية نسبياً ويسمح بإسأله بسهولة تحت ضغط خفيف نسبياً لهذا السبب يستعمل  $SO_2$  كغاز في بعض أنظمة التبريد.



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



(2) يعتبر  $\text{SO}_2$  عامل مختزل ضعيف في الوسط الحامضي وتزداد قوته كعامل

مختزل في الوسط القاعدي حيث يتكون أيون الكبريتيت ( $\text{SO}_3^{2-}$ )

(3) يتفاعل  $\text{SO}_2$  كقاعدة لويس وذلك لوجود زوج منفرد من الإلكترونات على ذرة

الكبريت ويكون مركبات مثل  $\text{BF}_3 \leftarrow \text{SO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \leftarrow \text{SO}_2$  و  $2\text{SnBr}_4 \leftarrow \text{SO}_2$

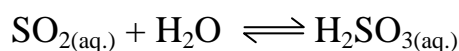
وكذلك يمكن أن يتفاعل  $\text{SO}_2$  كحامض لويس مع بعض الأمينات مثلاً

$\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{SO}_2$  وهو مادة بلورية مستقرة لكون أن ذرة الكبريت ناقصة إلكترونياً كما

يعتبر سائل  $\text{SO}_2$  هو أحد المذيبات غير المائية المهمة.

(4) يذوب  $\text{SO}_2$  في الماء مكوناً حامض الكبريتوز وهو حامض ثنائي البروتون

ضعيف كما يلي:

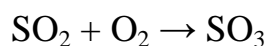


ب. ثالث أوكسيد الكبريت ( $\text{SO}_3$  Sulfur trioxide)

تحضير  $\text{SO}_3$

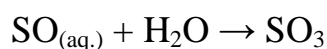
من الأكسدة المباشرة للكبريت أو من تفاعل  $\text{SO}_2$  مع الأوكسجين كما في المعادلة

الآتية:

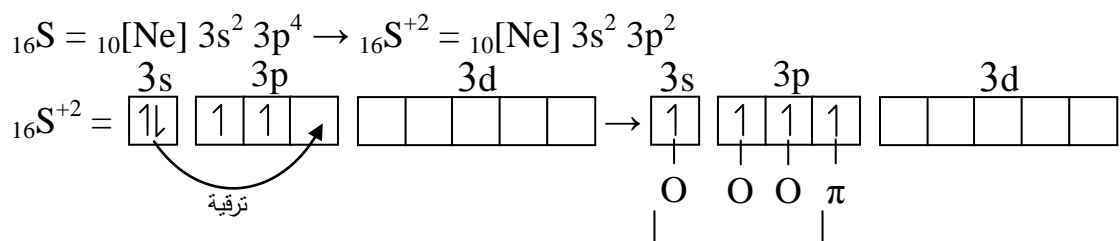


خواص  $\text{SO}_3$

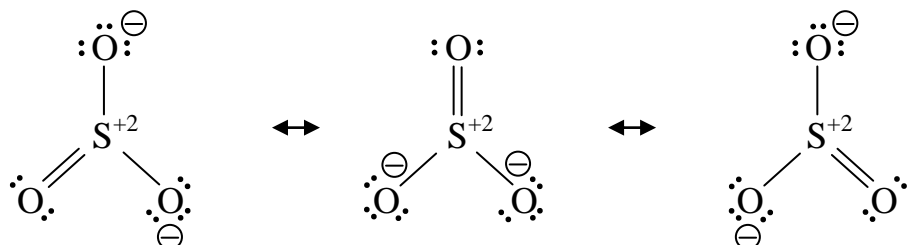
(1) يذوب  $\text{SO}_3$  في الماء بشدة مكوناً حامض الكبريتيك كما يلي:



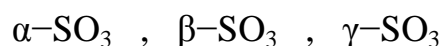
(2) للتعرف على الصيغة التركيبية لجزيئة  $\text{SO}_3$  في الحالة الغازية كما يلي:



التهجين ( $sp^2$ ) والشكل الهندسي (مثلث مستوي)

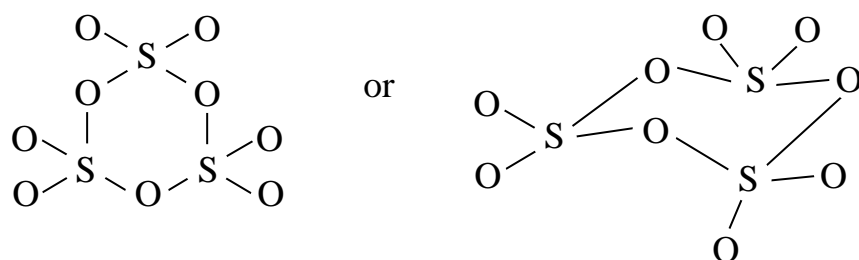


(3) أما في الحالة الصلبة فيكون  $\text{SO}_3$  ذات تركيب معقد حيث يكون ثلاث صور معروفة وهي:



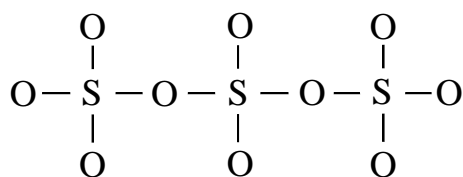
### $\gamma\text{-SO}_3$ (1)

ويسمى بشبيه الجليد والذي ينتج من تكثيف أبخرته تحت درجة  $-80^\circ\text{C}$  وله درجة انصهار  $16.8^\circ\text{C}$  وتتكون من حلقات ثلاثية التبلر (Cyclic trimers) وتتألف من جزيئات  $\text{S}_3\text{O}_9$  ذات أشكال  $\text{SO}_4$  رباعية السطوح كل منها تشترك بذرة أوكسجين.



### $\beta\text{-SO}_3$ (2)

ويسمى بشبيه الأسبستوز وله درجة انصهار  $32.5^\circ\text{C}$  ويتكون من سلاسل غير محددة من أشكال  $\text{SO}_4$  رباعية السطوح وتشترك أيضاً بذرة أوكسجين بحيث تكون ذرات الأوكسجين الأربع في ترتيب رباعي السطوح.



$\alpha\text{-SO}_3$  (3)

وله درجة انصهار 62.6 °م وهو أكثر استقراراً. في الحقيقة إن تركيبه يشابه تركيب  $\beta\text{-SO}_3$  مع اتصال السلاسل مع بعضها عن طريق بعض الذرات.

### الحوامض الأوكسجينية (Oxyacids)

يكون كل من S و Se و Te حوامض أوكسجينية وأهمها حوامض الكبريت ولكن بعض هذه الحوامض غير معروفة إلا على هيئة أملاح وتقسم حوامض الكبريت إلى ثلاث مجموعات حسب عدد ذرات الكبريت في جزيئة الحامض كما يلي:

#### (1) حوامض تحتوي على ذرة كبريت واحدة

مثل حامض الكبريتوز ( $\text{H}_2\text{SO}_3$  (Sulfurous acid) وحامض الكبريتيك (Sulfuric acid)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (acid

#### (2) حوامض تحتوي على ذرتين من الكبريت

مثل

حامض الثايوكبريتيك ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (Thiosulfuric acid)

حامض ثنائي الثايونوز ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (Dithionous acid)

حامض البيروكبريتوز (Pyrosulfurous acid) ثنائي الكبريتوز (disulfurous)  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$

حامض ثنائي الثايونيك ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (Dithionic acid)

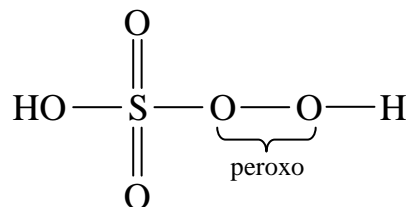
حامض البيروكبريتيك (Pyrosulfuric acid) ثنائي كبريتيك ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (disulfuric)

#### (3) حوامض تحتوي على ثلاث ذرات من الكبريت أو أكثر

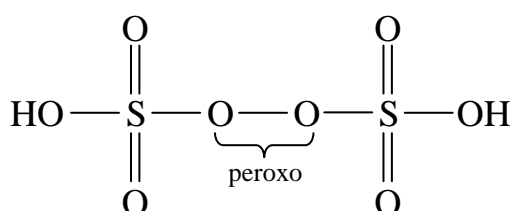
حوامض متعددة الثايونيك ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{SnO}_6$  (Polythionic acids)

وحوامض البيروكسو (Peroxo acids) وهي الحوامض الحاوية على جسور (O-O) مثل:

حامض بيروكسو أحادي الكبريتيك ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$  Peroxodisulfuric acid)



وحامض بيروكسو ثنائي الكبريتيك ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  Peroxodisulfuric acid)



## 1. حامض الكبريتوز ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ Sulfurous acid)

هذا الحامض غير معروف إلا على صورة أملاحه ويكون له نوعان من الأملاح هي:

### أ. البيكبريتيتات (Bisulfites)

وهي أملاح تحتوي على أيون  $\text{HSO}_3^-$  مثل  $\text{NaHSO}_3$  كبريتيت الصوديوم الحامضية (Sodium bisulfite).

### ب. الكبريتيتات (Sulfites)

وهي أملاح تحتوي على أيون الكبريتيت  $\text{SO}_3^{2-}$  مثل  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  كبريتيت الصوديوم (Sodium sulfite) وهذا الملح أي مع الفلزات القلوية التي تذوب بالماء وتستخدم كعوامل مختزلة.

## 2. حوامض السيلينوز والتيلوروز

تحضر من إذابة ثاني أوكسيد السيلينيوم ( $\text{SeO}_2$ ) في الماء معطية محاليل تحتوي على حامض السيلينوز ذو تركيب بصيغة معقدة  $\text{OSe}(\text{OH})_2$ ، وعند إضافة نصف الكمية المكافئة من القاعدة يتكون مركب بصيغة ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ) من حامض السيلينوز.

بينما ثاني أكسيد التيلوريوم ( $\text{TeO}_2$ ) لا يذوب في الماء بدرجة تذكر ولكنه يذوب في القواعد القوية مكونة أملاح التيلوريتية (Tellurites) للفلزات القلوية ( $\text{M}_2\text{TeO}_3$ ) والتيلوريتيت الهيدروجينية (Bitellurite) للفلزات القلوية ( $\text{MHTeO}_3$ ) والبايروتيلوريت (Pyrotellurite).

### 3. حامض الكبريتيك ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ Sulfuric acid)

#### تحضيره

يعتبر حامض الكبريتيك من أكثر حوامض الكبريت أهمية من الناحية التجارية فيحضر على نطاق واسع بطريقتين هما:  
أ. طريقة الغرف التجارية ب. طريقة التلامس

#### أ. طريقة الغرف التجارية

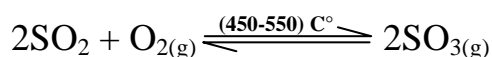
من استخدام أكاسيد النيتروجين كعوامل مساعدة حيث يتكون نيتروزيل حامض الكبريتيك بصيغة ( $\text{HOSO}_2\text{ONO}$ ) كمركب وسطي.

#### ب. طريقة التلامس

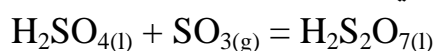
وتتلخص الطريقة بعدة خطوات هي:

(1) بتحميص (حرق) الكبريت في الهواء لإنتاج  $\text{SO}_2$  ويحرر هذا الأوكسيد فوق عامل مساعد عند درجة (450-550)  $^\circ\text{C}$ .

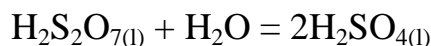
(2) وعند تحرر  $\text{SO}_2$  فوق عامل مساعد سيتكون ثالث أوكسيد الكبريت ( $\text{SO}_3$ ) حسب المعادلة الآتية:



(3) ويمرر  $\text{SO}_3$  في أحواض تحوي على حامض الكبريتيك المركز (لأن قابلية ذوبان الفلز في الحامض أكثر مما في الماء) كما يلي:



(4) يضاف الماء تدريجياً ليتفاعل مع  $\text{SO}_3$  الزائد ويكون المزيد من حامض الكبريتيك (VI) المركز بنسبة 98%. وإن التفاعل المباشر بين  $\text{SO}_3$  و  $\text{H}_2\text{O}$  ينتج ضباباً يصعب تكثيفه.



### ملاحظة حول العامل المساعد

لقد أبطأ استعمال كل من البلاتين أو خماسي أوكسيد الفناديوم (V) كعامل مساعد في الوقت الحاضر. وقد تم استعمال الفناديوم (V) الذي يسمى بالمعزز (Promoted).

### المعزز

وهو عبارة عن حبيبات من السليكا مغطاة بغشاء رقيق من بايروكبريتات ألكيل الفلز (Pyrosulfate alkyl metal) يوجد فيها بعض من فصائل أيونية تضم الفناديوم.

### خواصه

- (1) يتأين تأيناً ذاتياً مما يفسر ارتفاع درجة توصيله للكهرباء.  

$$2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4^+ + \text{HSO}_4^-$$
- (2) يعتبر حامض الكبريتيك اللامائي مذيب جيد لأصناف عديد من المركبات وذلك بسبب ثابت عزله العالي واستقطابه العالي وقدرته على تكوين التآصر الهيدروجيني الضمني لذلك يكون سائل لزج زيتي له درجة غليان عالية 270 °م وينجم بدرجة 10 °م ويمتزج بسهولة مع الماء وتكون حرارة التميؤ عالية جداً.
- (3) لا يعتبر حامض الكبريتيك عامل مؤكسد قوي ولو أن الحامض ذو تركيز 98% وتؤكسد بعض المواد عندما يكون ساخناً ويؤكسد عدداً من اللافلزات إلى أوكسيدات أو إلى حوامضها الأوكسيجينية مثل:  $\text{C} \leftarrow \text{CO}_2$  و  $\text{S} \leftarrow \text{SO}_2$  و  $\text{P} \leftarrow \text{H}_3\text{PO}_4$  ويؤكسد أيضاً فلزات معينة مثل  $\text{Al}$  و  $\text{Zn}$  و  $\text{Cu}$  و  $\text{Ag}$  و  $\text{Hg}$  إلى كبريتاتها ومحركة  $\text{SO}_3$  في هذه العملية.

(4) لحامض الكبريتيك المركز ألفة شديدة نحو الماء فهو يعمل على سلب مكونات الماء من المركبات العضوية التي تتفحم في بعض الأحيان مثل السكريات كالسكروز  $C_{12}H_{22}O_{11}$  يتحول إلى الكربون والماء.

#### 4. حامض السيلينيك والتولوريك

##### حامض السيلينيك

يحضر من أكسدة السيلينيتات أو بصهر السيلينيوم مع نترات البوتاسيوم.

##### حامض التولونيك

يختلف في تحضيره عن حامض الكبريتيك والسيلينيك والذي يحضر من أكسدة التولوريوم بمزج حامض الكروميك وحامض النتريك بوساطة  $H_2O_2$  مكوناً حامض الأورثوتولوريك  $Te(OH)_6$  والذي يتكون من بلورات ذات جزيئات ثمانية السطوح وتوجد بينها أواصر هيدروجينية ويعتبر حامض ضعيف ثنائي القاعدة. وعند التسخين يفقد الماء معطياً ثلاثي أوكسيد التولوريوم ( $TeO_3$ ) وعند تسخينه أكثر متحولاً إلى ثنائي أوكسيد التولوريوم ( $TeO_2$ ).

بينما حامض السيلينيك عبارة عن بلورات عديمة اللون تتصهر بدرجة 57 °م معطياً سائلاً زيتياً سميكاً صيغته ( $H_2SeO_4$ ).

ولحامض السيلينيك مميزات مشابهة لحامض الكبريتيك من حيث انه متميع يذوب بالماء باعثاً حرارة عالية ويحرق المركبات العضوية الحاوية على الماء ولكنه يعتبر عامل مؤكسد أقوى من حامض الكبريتيك.



## الزمرة السابعة

### زمرة الهالوجينات (VIIA)

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة السابعة

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

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

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

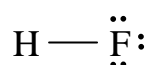
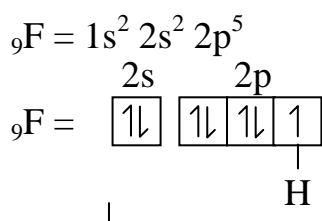
### خواص عناصر الزمرة السابعة

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

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

2. لها ترتيب إلكتروني خارجي متشابه بغض النظر عن رقم الدورة ( $ns^2 np^5$ ) أي أن كل عنصر منهم يحتاج إلى إلكترون واحد ليصل إلى الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل وهذا مما يفسر ميل عناصر الزمرة السابعة إلى ما يلي:  
أ. اكتساب إلكترون وتكوين الأيونات السالبة (هاليدات أيونية)  $X^-$  كما في حالة NaCl و KCl و ... الخ.

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



التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (مستقيم)

ج. ويفسر أيضاً وجودها على هيئة جزيئات ثنائية الذرة:



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

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

5. تزداد الخاصية الفلزية من  $F \leftarrow I$  حيث يشير لمعان اليود إلى الخواص الفلزية الضئيلة.

6. يتواجد الهالوجين في الظروف الاعتيادية بشكل جزيئات ثنائية الذرة بحيث ترتبط بين الذرتين أصرة تساهمية أحادية قوية أي بوجود قوى طاقات الأواصر تؤدي إلى زيادة حرارة التكوين وهناك قوى تجاذب ضعيفة بين الجزيئات في الحالتين الصلبة والسائلة ويعود ذلك إلى قوى فاندرفال الضعيفة ومن الملاحظ أن للهالوجينات

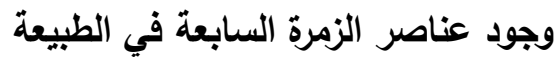
الموجودة في أسفل الزمرة تمتلك قوى فاندرفال عالية كما هو متوقع وذلك بسبب زيادة عدد الإلكترونات وبالتالي تزداد درجات انصهار وجليان عناصر زمرة الهالوجينات.

فمثلاً يلاحظ أن جزيئة اليود من أكبر الجزيئات في الزمرة حجماً ولها أكبر عدد من الإلكترونات مما يجعل استقطابها سهلاً وبالتالي تمتلك قوى فاندرفال عالية لذلك يتواجد اليود بالحالة الصلبة في الظروف الاعتيادية مع ارتفاع درجة انصهار اليود.

7. يعتبر الفلور أكثر فعالية من جميع أفراد الزمرة السابعة وله أعلى كهروسالبية من بين جميع عناصر الجدول الدوري قيمته (4) مما يفسر ميله الشديد لاكتساب الإلكترون ولذلك فهو من أقوى العوامل المؤكسدة المعروفة وبذلك يمكن القول بأنه نقل السالبية من  $I \leftarrow F$  وكذلك تقل قوة الأكسدة من  $I \leftarrow F$ .

### شذوذ عنصر الفلور عن بقية عناصر زمرة الهالوجينات

1. صغر حجم الفلور مع سالبية كهربائية عالية.
2. عدم احتواءه على أوربيتالات d أي يكون غير قادر على توسيع مداره التكافؤي وبالتالي يكون الحد الأعلى (الأقصى) لعدد الإلكترونات في هذا الغلاف 8 إلكترونات.
3. يختلف الفلور عن بقية الهالوجينات في سهولة كسر الآصرة في جزيئة الفلور بسبب قلة طاقة تفكك الجزيئة والذي يعزى إلى التنافر بين ذرتي الجزيئة والإلكترونات غير المتآصرة بسبب قصر الآصرة بين  $(\ddot{F}-\ddot{F}:)$ .
- أما في جزيئة الكلور فنجد أن لها طاقة تفكك أعلى من باقي عناصر الزمرة وذلك لكون أن إلكتروناتها غير المتآصرة تكون مع أوربيتالات d الفارغة للذرة المجاورة ما يسمى بآصرة من نوع  $(p_{\pi}-d_{\pi})$  مما يزيد من قوة الآصرة بين  $(\ddot{Cl}-\ddot{Cl}:)$ .
- بينما كبر حجم ذرات البروم واليود يقلل من إمكانية تكوينهما لأواصر من نوع  $(p_{\pi}-d_{\pi})$  ولذا فتكون طاقة تفكك جزيئاتها أقل مما في حالة الكلور.

$$_{17}\text{Cl} = {}_{10}[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$$


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

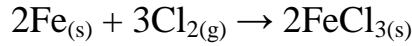
يمكن الحصول عليه من كلوريد الصوديوم (NaCl) بشكل مادة صلبة مترسبة في العديد من مناطق العالم وكذلك بشكل KCl.

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

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

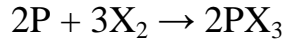
## تفاعلات عناصر الزمرة السابعة

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

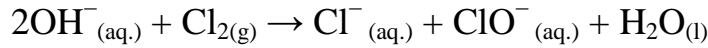


بينما لا يكون هذا ضرورياً مع البروم واليود.

2. تتفاعل الهالوجينات مع عدد كبير من اللافلزات مثال:



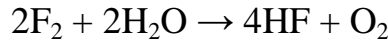
3. مع القلويات مثال:



## طرائق تحضير عناصر الزمرة السابعة

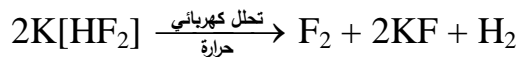
### 1. جزيئة الفلور ( $\text{F}_2$ )

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



### التحضير الأول:

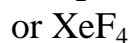
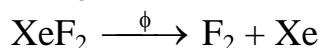
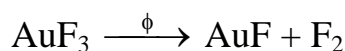
من التحليل الكهربائي لمنصهر الفلوريدات (مزيج من KF:HF) داخل أوعية من النحاس أو سبائك النحاس وتكون بنسبة (1:13) ويمثل النيكل كقطب سالب لكون الفلور عند تفاعله معها يكون طبقة عازلة من الفلوريد لمنع استمرار التفاعل وتحمي (تقي) الأوعية. بينما الكربون الخالي من الكرافيت كقطب موجب.



ويستخدم  $\text{KF} \cdot (2-3)\text{HF}$  كإلكتروليت (electrolyte) وتكون درجة انصهاره ما بين (70-100) °م ويضاف KF إلى HF لكون حامض الهيدروفلوريك الجاف غير موصل للتيار الكهربائي وعند تفاعله مع KF يعطي محاليل موصلة للكهربائية يمكن تحليلها كهربائياً وتتكون المعقدات الآتية:  $\text{K}[\text{H}_2\text{HF}_3]$  و  $\text{K}[\text{HF}_2]$ .

## التحضير الثاني:

من التفكك الحراري لبعض الفلوريدات مثل فلوريد الذهب أو فلوريد الزينون كما يلي:



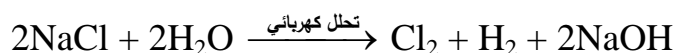
## صفات جزيئة الفلور

وهو غاز شاحب له رائحة مشخصة تشبه رائحة  $\text{O}_3$  أو  $\text{Cl}_2$  ويعد من أكثر العناصر فعالية ويتحد مباشرة (على الأغلب بشكل عنيف وبشدة وعند درجة حرارة الغرفة) مع كل العناصر باستثناء  $\text{O}_2$  و  $\text{N}_2$  والغازات النبيلة الخفيفة.

## 2. جزيئة الكلور ( $\text{Cl}_2$ )

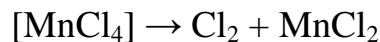
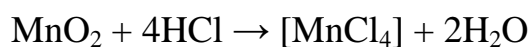
### صناعياً

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



### مختبرياً

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



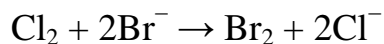
## صفات جزيئة الكلور

وهو غاز أصفر مخضر يذوب باعتدال بالماء ويتفاعل معه، وعند إمرار الغاز في محاليل مخففة من كلوريد الكالسيوم بدرجة الصفر المئوي مكونة بلورات ريشية من هيدريدات الكلور ( $\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )

### 3. جزيئة البروم ( $\text{Br}_2$ )

#### صناعياً

من أكسدة البروميد إلى البروم باستخدام الكلور كما يلي:



#### مختبرياً

من أكسدة البروميد بوساطة ثاني أكسيد المنغنيز كما يلي:



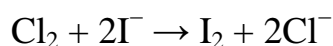
#### صفات جزيئة البروم

هو سائل أحمر غامق كثيف في درجة حرارة الغرفة ويزوب في الماء باعتدال ويمتزج مع المذيبات غير المستقطبة مثل  $\text{CCl}_4$  و  $\text{CS}_2$  وكذلك يشابه الكلور من حيث تكوين الهيدريدات المتبلورة.

### 4. جزيئة اليود ( $\text{I}_2$ )

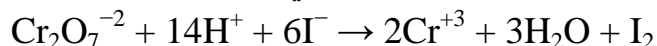
#### صناعياً

من أكسدة اليوديد بالكلور كما يلي:



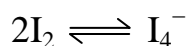
#### مختبرياً

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



#### صفات جزيئة اليود

وهو مادة صلبة ذات لمعان خفيف ولون أسود ويتسامى ليعطي غازاً بنفسجياً ويزوب بقلّة في الماء وكذلك يذوب في المذيبات غير المستقطبة معطياً محاليلاً بنفسجية حيث يتبلر اليود في هذه المحاليل.



وتكون محاليل اليود في الهيدروكربونات غير المشبعة بنية اللون وكذلك في سائل  $\text{SO}_2$  والكحولات والكيثونات بينما في البنزين تكون بنية اللون ذات لون وردي.

## الهاليدات (Halides)

وتقسم إلى قسمين: 1. الهاليدات الأيونية 2. الهاليدات الجزيئية

### 1. الهاليدات الأيونية (Ionic Halides)

وتتكون مع عناصر زمرة القلوبات (IA) وزمرة القلوية الترابية (IIA) (ما عدا Li و Be) مكونة هاليدات تساهمية (Covalent halides) وكذلك مع عدد كبير من العناصر الانتقالية مكونة الفلوريدات عادة أكثر أيونية من الهاليدات الأخرى وهذا يعود إلى صغر حجم  $F^-$  وارتفاع ساليته الكهربائية مما يضعف الاستقطابية على عكس أيونات  $Cl^-$  و  $Br^-$  و  $I^-$  التي تكون أكثر قابلية على الاستقطاب بسبب كبر حجمها وقلة ساليته الكهربائية مقارنة بالفلوريدات. ولهذا السبب تكون هاليدات مع الأيونات الموجبة الصغيرة الحجم مثل  $Cu^{+2}$  و  $Hg^{+}$  و  $Hg_2^{++}$  مكونة هاليدات تساهمية وذلك لكون أن تركيز الشحنة الموجبة عليها يكون عالي بسبب صغر حجمها مما يسهل استقطابها من قبل الأيون السالب وبذلك يحصل تداخل أوربيتالي بين الأيونين مكوناً الأصرة التساهمية.

### ومن صفات الهاليدات ذات الطابع التساهمي

بأنها لا تذوب بالماء مثل  $CuCl_2$  و  $Hg_2Cl_2$  وهاليدات الفضة ما عدا (فلوريد الفضة  $AgF$  لكونه أيوني). بينما في حالة الأكسدة العالية تكون هاليدات تساهمية مثل  $PbCl_4$  و  $SnCl_4$  و  $SnCl_5$  ويعود ذلك أنه في حالة الأكسدة العالية يكون تركيز الشحنة على الأيون الموجب عالي مما يسهل عملية الاستقطاب لها من قبل الأيون السالب وينتج تكوين الأصرة التساهمية.

### 2. الهاليدات الجزيئية (Molecular Halides)

وهي الهاليدات التي تكونها الهالوجينات مع اللافلزات والعناصر الانتقالية في حالة أكسدتها العالية مثل أيونات العناصر الانتقالية صغيرة الحجم مثل  $Cu^{+2}$  و  $Hg^{+2}$  و  $Ag^+$  مكونة هاليدات جزيئية.



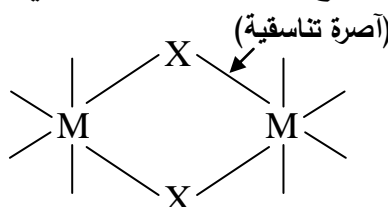
## صفاتها

وهي غازات أو سوائل أو مواد صلبة سهلة التطاير وتترابط جزيئاتها بواسطة قوى فاندرفال الناتجة عن تجاذب ثنائيات الأقطاب (وتسمى الهاليدات الجزيئية أحياناً بالهاليدات التساهمية).

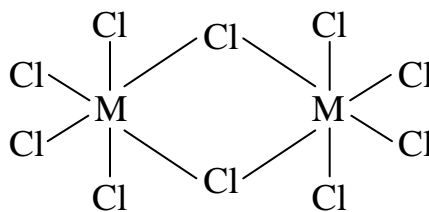
## المميزات التركيبية للهاليدات الجزيئية

إن هذا النوع من المركبات تكون حاوية على جسور هاليدية (Halide Bridges) بحيث يرتبط الهاليد مع ذرتين من ذرات الفلز.

ويكون ارتباط ذرة الهاليد بآصرة تساهمية مع إحدى ذرات الفلز وبآصرة تناسقية يساهم الهاليد فيها بإلكترونين مع الذرة الأخرى كما يلي:



إلا أن الدراسات التركيبية دلت على أن الآصرتين المحيبتين بالهاليدات متشابهين تماماً وبناءً على ذلك فسرت هذه الأواصر بأنها أواصر من نوع أربع إلكترونات وثلاثة (Four electron-three center)  $4e-3c$  كما يلي:



(حيث  $M =$  لا فلز أو عنصر انتقالي في حالة الأكسدة العالية)

## مركبات الهالوجينات مع الأوكسجين (Halides compounds with oxygen)

### ملاحظة

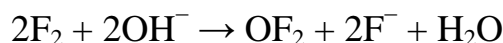
نظراً لوجود الفلور ذي سالبية كهربائية عالية أكبر من الأوكسجين فتسمى مركباتها (بفلوريدات الأوكسجين) وليس بأوكسيد الفلوريد بينما الهالوجينات الأخرى يطلق عليها (بأكاسيد الهالوجينات).

## أ. فلوريدات الأوكسجين

### (1) فلوريد الأوكسجين (Oxygen flouride) $\text{OF}_2$

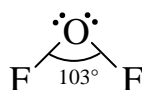
#### تحضيره

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

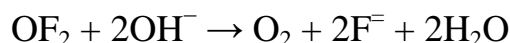


#### صفاته

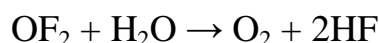
- وهو غاز أصفر فاتح سام وخامل نسبياً وله بنية تشبه بنية جزيئة الماء.



- يمكن مزجه مع الغازات مثل  $\text{H}_2$  و  $\text{CH}_4$  و  $\text{CO}$  بدون حدوث أي تفاعل بينما يتحلل مع القواعد كما يلي:



- يتفاعل مع الماء ينتج الأوكسجين و  $\text{HF}$  كما يلي:



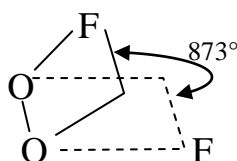
### (2) ثنائي فلوريد ثنائي الأوكسجين (Dioxygen diflouride) $\text{O}_2\text{F}_2$

#### تحضيره

من التفريغ الكهربائي (Electric discharge) لخليط من الأوكسجين والفلور تحت ضغط منخفض وبدرجة حرارة  $-185^\circ\text{C}$ .

#### صفاته

- وهو مادة صلبة حمراء-برتقالية اللون.
- غير ثابت ويتفكك إلى أوكسجين وفلور عند درجة  $-50^\circ\text{C}$ .
- وهو عامل مؤكسد قوي وتركيبه للجزيئة يشبه تركيب  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



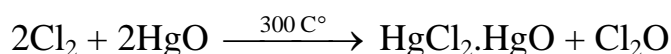
## ب. أكاسيد الكلور (Chloro oxides)

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

### (1) أكسيد الكلور (Chloro oxide) $\text{Cl}_2\text{O}$

#### تحضيره

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

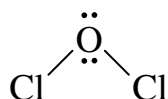


#### صفاته

وهو غاز أصفر-محمّر بدرجة حرارة الغرفة ويذوب في الماء مكوناً حامض الهايپوكلوريك ( $\text{HOCl}$ ) كما يلي:



- له شكل زاوي (منحني) وبصيغة تركيبية متوقعة كما يلي:



- يمكن تسيل أكسيد الكلور عند درجة 4 °م ويتفجر عند تسخينه.

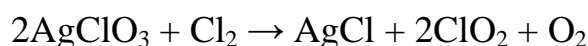
### (2) ثاني أكسيد الكلور (Chloro dioxide) $\text{ClO}_2$

#### تحضيره

من اختزال كلورات البوتاسيوم بواسطة حامض الأوكزاليك الرطب أو ثنائي أكسيد الكبريت كما يلي:

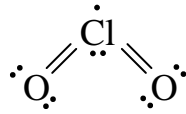


وكذلك يحضر بطريقة أفضل بفعل الكلور على كلورات الفضة كما يلي:



### صفاته

- غاز أصفر بدرجة غليان 10 °م.
- وهو مركب شديد الفعالية والانفجار ويستعمل كعامل مؤكسد ويحتوي على إلكترون منفرد بالرغم من امتلاكه إلكترون منفرد فليس له القابلية على تكوين جزيئة بشكل ثنائية التبلمر (Dimer) حيث يعتقد أن الإلكترون المنفرد غير متمركز على ذرة الكلور فقط بل منتشر على كل الجزيئة.
- يكون شكله زاوي (منحني) وبصيغة تركيبية متوقعة كما يلي:



### (3) سداسي أوكسيد ثنائي الكلور (Dichloro hexaoxide) $\text{Cl}_2\text{O}_6$

#### تحضيره

بمزج  $\text{ClO}_2$  مع الأوكسجين الممزوج بالأوزون عند درجة الصفر المئوي كما يلي:

$$2\text{ClO}_2 + 3\text{O}_3 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_6 + 2\text{O}_2$$

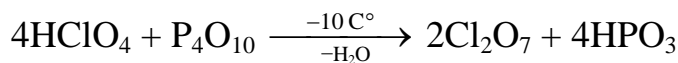
### صفاته

- سائل ذو لون أحمر درجة انجماده 35 °م.
- وهو عامل مؤكسد قوي جداً ويعتبر أوكسيد حامضي من خلال تفاعله مع المحلول القلوي المائي.
- وهو أوكسيد غير ثابت ويتحلل إلى ثاني أوكسيد الكلور والأوكسجين وتركيبه غير معروف.

### (4) سباعي أوكسيد ثنائي الكلور (Dichloro heptaoxide) $\text{Cl}_2\text{O}_7$

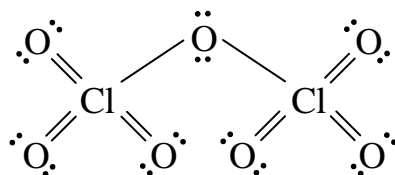
#### تحضيره

من انتزاع الماء من حامض الكلوريك (VII) بواسطة أوكسيد الفسفور (V) كما في المعادلة الآتية:



## صفاته

- سائل زيتي عديم اللون وإنه من أكثر أكاسيد الكلور ثباتاً وصيغته كما يلي:



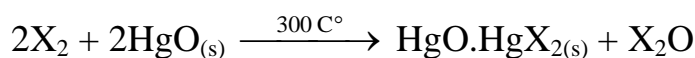
- وهو عامل مؤكسد أضعف من بقية أكاسيدات الكلور ويتفجر عند تسخينه.

## ج. أكاسيد البروم (Bromine oxides)

### (1) أكسيد البروم (Bromine oxide) Br<sub>2</sub>O

#### تحضيره

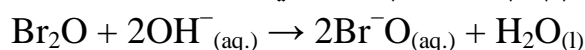
يحضر بالتفاعل ما بين Br<sub>2</sub> و O<sub>2</sub> تحت التفريغ الكهربائي وبدرجات حرارة واطئة وكذلك من إمرار الهالوجين فوق أكسيد الزئبق (II) المحضر حديثاً عند درجة 300 °م كما يلي:



#### صفاته

- ذات لون بني غامق بشكل سائل ويتحلل إلى Br<sub>2</sub> و O<sub>2</sub> بدرجة 50 °م.

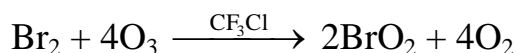
- في المحلول القلوي مكوناً الهايبوهاليت (I) (Halates) كما يلي:



### (2) ثاني أكسيد البروم (Bromine dioxide) BrO<sub>2</sub>

#### تحضيره

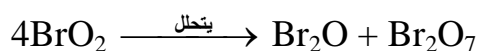
من التفاعل ما بين Br<sub>2</sub> و O<sub>2</sub> تحت التفريغ الكهربائي وبدرجات حرارة واطئة وكذلك من اتحاد الأوزون مع البروم في محلول فلوروكاربون كما يلي:



#### صفاته

- وهو مادة صلبة صفراء ويكون مستقر فقط تحت درجة -40 °م وغير ثابت عند ارتفاع درجة الحرارة.

- يتجزأ  $\text{BrO}_2$  في ضغط واطئ محرراً  $\text{Br}_2\text{O}$  ومادة صلبة بيضاء من سباعي  
أوكسيد البروم:



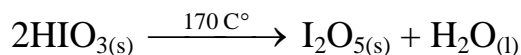
- عامل مؤكسد قوي جداً وقابل للانفجار وخاصة بوجود عوامل مختزلة.

#### د. أكاسيد اليود (Iodine oxides)

##### (1) خماسي أوكسيد ثنائي اليود ( $\text{I}_2\text{O}_5$ (Diiodine pentaoxide))

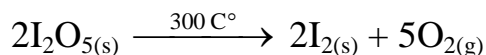
##### تحضيره

من سحب الماء من حامض الأيوديك (V) عند درجة 70 °م مكوناً انهيدريد حامض  
الأيوديك كما يلي:

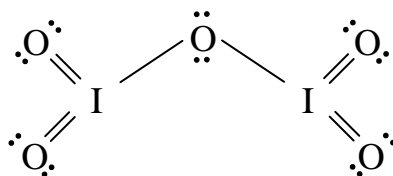


##### صفاته

- وهو مسحوق أبيض ويعتبر الأوكسيد الأكثر استقراراً للهالوجينات ويتجزأ فقط عند  
تسخينه فوق درجة 300 °م كما يلي:



- وهو مادة مؤكسدة قوية جداً وله صيغة تركيبية متوقعة كما يلي:

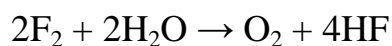


#### الحوامض الأوكسجينية للهالوجينات (Halogens oxyacids)

وتتكون الحوامض الأوكسجينية للهالوجينات عادة كما هو معروف من ذوبان  
الأكاسيد في الماء.

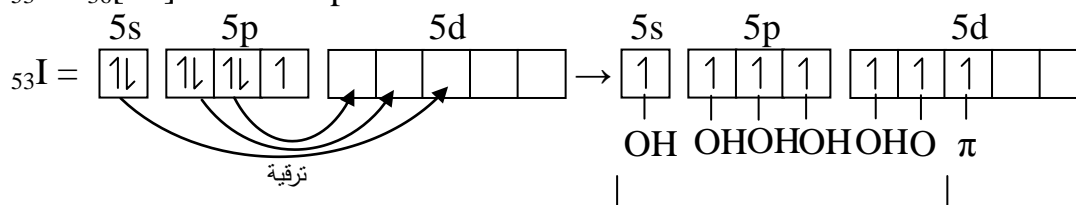
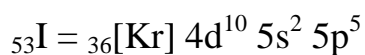
وتعتبر الحوامض الأوكسجينية للكلور من أهم هذه المركبات.

الجدول الآتي يبين بعض الحوامض الأوكسجينية للهالوجينات (ما عدا الفلور فلا  
يكون حوامض أوكسجينية) وهذا يعود لكون الفلور يؤكسد الماء ويحوّله إلى  
أوكسجين حسب المعادل الآتية:

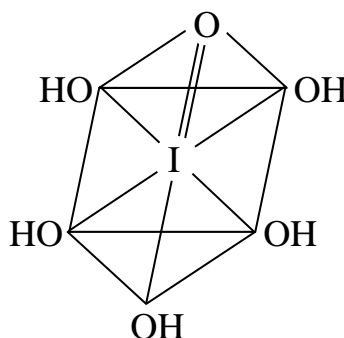


عدد الأكسدة للهالوجين The oxidate number of halogen	اسم الآيون المشتق من الحامض Derivative ion name from acid	اسم الحامض Acid name	صيغة الحامض Acid form
+1	آيون الهايبوهاليت $(XO)^-$ (Hypohalous ion)	حامض الهايبوهالوز (تحت الهالوز) (Hypohalous acid)	1. $HXO$ $X = Cl, Br, I$ مثل $HClO$
+1	آيون الهايبوكلوريت $(ClO)^-$ (Hypochlorite ion)	حامض الهايبوكلوروز (Hypochlorous acid)	
+3	آيون الهاليت $XO_2^-$ (Halite ion)	حامض الهالوز (Halous acid)	2. $HXO_2$ $X = Cl, Br, I$ مثل $HClO_2$
+3	آيون الكلوريت $ClO_2^-$ Chlorite ion	حامض الكلوروز (Chlorous acid)	
+5	آيون الهالات $XO_3^-$ (Halate ion)	حامض الهاليك (Halic acid)	3. $HXO_3$ $X = Cl, Br, I$ مثل $HClO_3$
+5	آيون الكلورات $ClO_3^-$ (Chlorate ion)	حامض الكلوريك (Chloric acid)	
+7	آيون البيرهالات $XO_4^-$ (Perhalate ion)	حامض البيرهاليك (فوق الهاليك) (Perhalic acid)	4. $HXO_4$ $X = Cl, Br, I$ مثل $HClO_4$
+7	آيون البيركلورات $ClO_4^-$ (Perchlorate ion)	حامض البيركلوريك (Perchloric acid)	

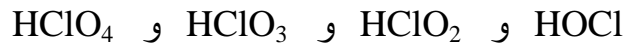
### حامض الأورثوبيرايوديك ( $H_5IO_6$ أو $(OH)_5IO$ ) (Ortho periodic acid)



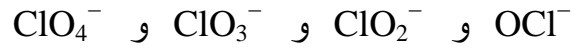
نوع التهجين ( $sp^3d^2$ ) والشكل الهندسي (ثمانى السطوح)



## أنواع الحوامض للكلور هي

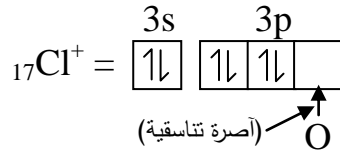
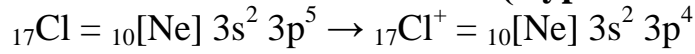


وبفقدان البروتونات  $(-\text{H})^+$  تتكون الأيونات السالبة للحوامض الأوكسجينية:



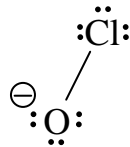
دراسة الصيغ التركيبية لكل حامض من حوامض الكلوريد كما يلي:

### 1. أيون الهايبوكلوريت ( $\text{ClO}^-$ Hypochlorite ion)

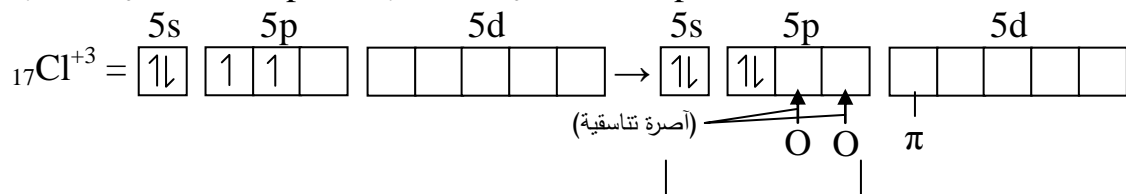
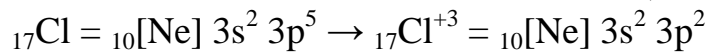


نوع التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (مستقيم)

$p.e = 3$  ,  $\delta = 1$  ,  $\pi = 0$



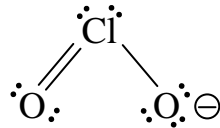
### 2. أيون الكلوريت ( $\text{ClO}_2^-$ Chlorite ion)



نوع التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (زاوي)

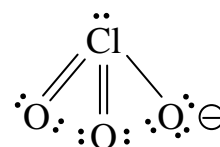
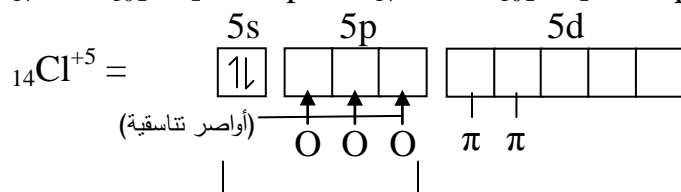
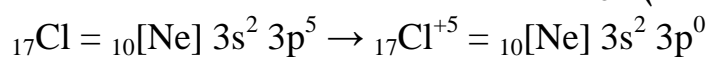
V-shape

$p.e = 2$  ,  $\delta = 2$  ,  $\pi = 1$





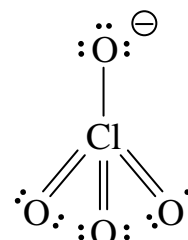
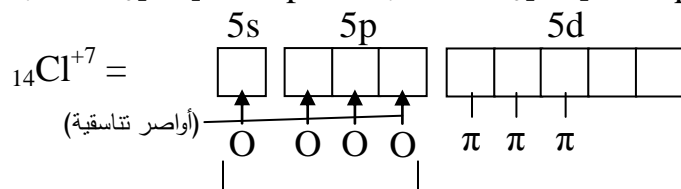
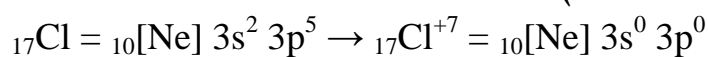
### 3. أيون الكلورات (Chlorate ion) $\text{ClO}_3^-$



نوع التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)

$$p.e = 1, \delta = 3, \pi = 2$$

### 4. أيون البيركلورات (Perchlorate ion) $\text{ClO}_4^-$



نوع التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)

$$p.e = 0, \delta = 4, \pi = 3$$

من الملاحظ أن ذرة الكلور لها تهجين ( $sp^3$ ) مكوناً أربع أواصر من نوع  $\sigma$  مع ذرات الأوكسجين ولها شكل رباعي السطوح.

أما قصر الأصرة  $\text{Cl}-\text{O}$  والصفات الأخرى التي تتفق مع الأواصر الثنائية فيعزى إلى التداخل بين أوربيتالات d الفارغة لذرة الكلور مع أوربيتالات 2p المملوءة لذرات الأوكسجين وتكوين ما يسمى بأصرة ( $p_\pi-d_\pi$ ) وهذا النوع من الأواصر له دور مهم في كيمياء المركبات المتكونة مع لا فلزات الدورة الثالثة وتشمل (Cl و S و P و Si) ومع لا فلزات الدورة الثانية وتشمل (F و N و O) ومن المعروف أن لا فلزات الدورة الثانية لا تمتلك أوربيتالات d فارغة فليس بإمكانها تكوين مثل هذه الأواصر أي إنها تستطيع أن تكون أواصر مزدوجة أخرى بالاستعانة بأوربيتالات s و p.

تتواجد الهالوجينات بشكل جزيئات وليس بشكل ذرات وهذا يعزى إلى التركيب الإلكتروني للهالوجينات ( $ns^2 np^5$ ) فإنها تحتاج إلى إلكترون واحد لتصل إلى ترتيب

الغاز النبيل لذلك تتأصر تساهمياً مع ذرة أخرى لكي تصل إلى ذرة الغاز النبيل مثل  $\text{Cl}_2$ .

### مركبات الهالوجينات البينية (Interhalogen compounds)

إن ثبات الهالوجين الثنائية لتكوين أواصر تساهمية من أزواج الإلكترونات ويمكن أن يكون سبباً لتكوين جزيئات بين ذرات الهالوجينات المختلفة لذلك تكون الهالوجينات فيما بينها مركبات من نوع  $\text{XX}_n^-$  حيث أن:

$$n = \text{عدد فردي}$$

$\text{X}^-$  = الهالوجين الخفيف أي (الهالوجين الذي يكون فيه العدد الذري قليل)

$\text{X}$  = الهالوجين الثقيل أي (الهالوجين ذو العدد الذري الكبير)

وبناءً على ذلك:

(1) يكون عدد ذرات الهالوجين في المركبات البينية هو عدد زوجي دائماً.

(2) تكون جميع الإلكترونات المتأصرة وغير المتأصرة مزدوجة مما يفسر خواصها الدايامغناطيسية.

(3) جميع الهالوجينات البينية هي عبارة عن فلوريدات ما عدا:

كلوريد البروم ( $\text{BrCl}$ )

كلوريد اليود ( $\text{ICl}$ )

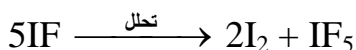
ثالث كلوريد اليود ( $\text{ICl}_3$ )

بروميد اليود ( $\text{IBr}$ )

وسيتم التطرق إلى شرح هذه المركبات ضمن المجاميع الآتية.

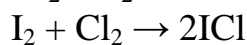
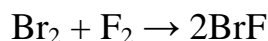
### (أ) مركبات ثنائية الذرة (Diatomic compounds) ( $1 = n$ )

تشمل مثل هذه المركبات ( $\text{ICl}$  و  $\text{IBr}$  و  $\text{BrCl}$  و  $\text{BrF}$  و  $\text{ClF}$ ). أما  $\text{IF}$  (فلورو يوديد) يكون غير معروف لكونه غير مستقر تجاه التأكسد والاختزال الذاتي كما يلي:

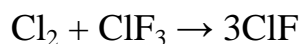


## تحضيرها

من تفاعل الهالوجينات مع بعضها البعض مثال:



بينما يحضر ClF من تفاعل الكلور مع  $\text{ClF}_3$  عند درجة (250-300) °م كما يلي:



## خواصها

- (1) تقع خواصها بين خواص الهالوجينات الداخلة في تركيبها.
- (2) تكون أواصرها مستقطبة بعكس أواصر جزيئات الهالوجينات.

## (ب) ثلاثي كلوريد اليود ( $\text{ICl}_3$ Iodine trichloride)

### تحضيره

من تفاعل الكلور المسال مع الكمية القياسية من اليود أو بإضافة كمية أقل من اليود ثم تبخير اليود الزائد.

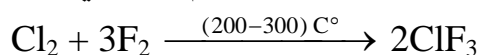
## خواصه

وهو مسحوق برتقالي غير ثابت عند درجة حرارة أعلى من درجة حرارة الغرفة.

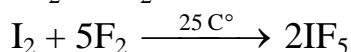
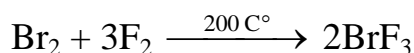
## (ج) فلوريدات الهالوجين (Halogen flourides)

### تحضيرها

يحضر  $\text{ClF}_3$  من تفاعل الفلور والكلور عند درجة حرارة 200-300 °م كما يلي:



وتوجد تحاضير أخرى مثال:



## خواصها

وهي مركبات فعالة جداً وتتفاعل مع الماء والمركبات العضوية بشدة وأحياناً تؤدي شدة التفاعل إلى الانفجار ويمكن ترتيبها حسب فعاليتها كما يلي:



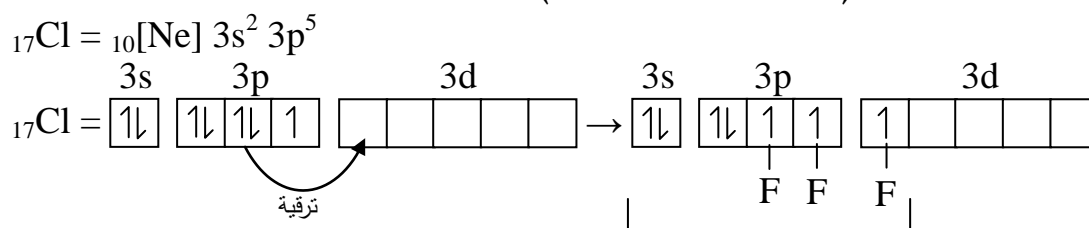
وإن  $\text{BrF}_3$  و  $\text{IF}_5$  موصلة للتيار الكهربائي وذلك ناتج عن أنها تكون جسور فلوريدية.

## أشكال مركبات الهالوجينات البينية (Structure of inter halogen compounds)

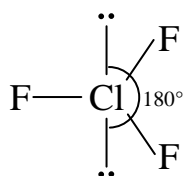
يمكن استنتاج أشكال مركبات الهالوجينات البينية بالاستعانة بنموذج فيشر حسب قاعدة (VSEPR) أي قاعدة تنافر الأزواج الإلكترونية في الغلاف التكافؤي (Valance Shell Electron Pair Repulsion)

### 1. مركبات رباعية الذرة (Tetra atom compounds) ( $n = 3$ )

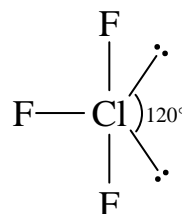
#### ثالث فلوريد الكلور ( $\text{ClF}_3$ (Trifluoro chloride)



نوع التهجين ( $sp^3d$ ) والشكل الهندسي (ثنائي الهرم المثلثي)



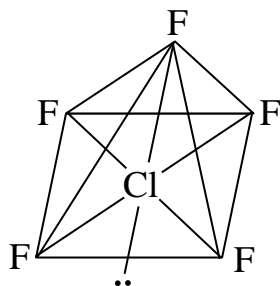
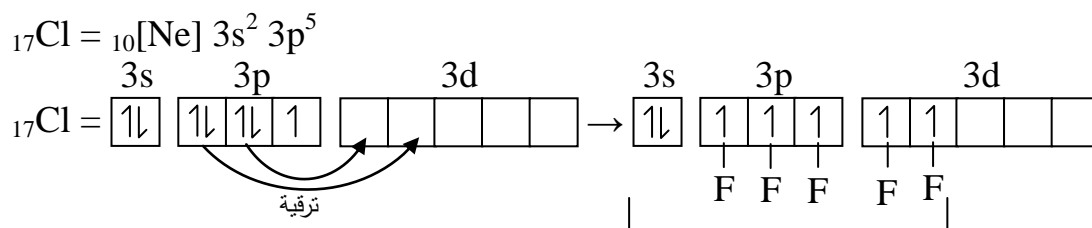
(هذا الشكل مستقر تكون الزاوية كبيرة  $180^\circ$ )



(هذا الشكل غير مستقر لكون الزاوية صغيرة  $120^\circ$  أي يكون التنافر كبير جداً)

## 2. مركبات سداسية الذرة (Hexa atom compounds) (n = 5)

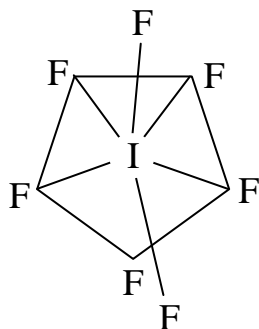
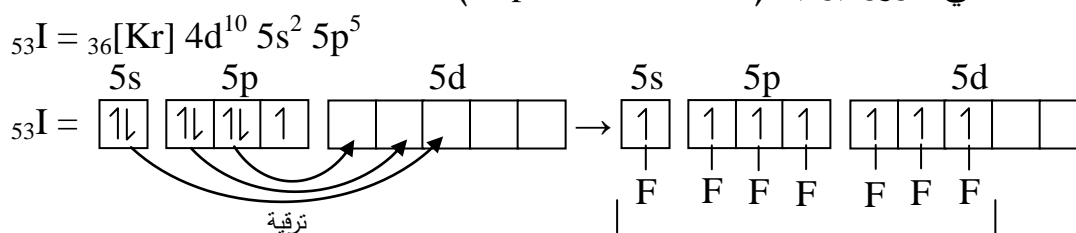
مثال:  $\text{BrF}_5$  و  $\text{ClF}_5$



نوع التهجين ( $sp^3d^2$ ) والشكل الهندسي  
(هرم مربع القاعدة) وليس ثماني السطوح  
لعدم دخول المزدوج الإلكتروني.

## 3. مركبات ثمانية الذرة (Octa atom compounds) (n = 7)

مثال: سباعي فلورو يودييد ( $\text{IF}_7$  Heptafluoro iodide)

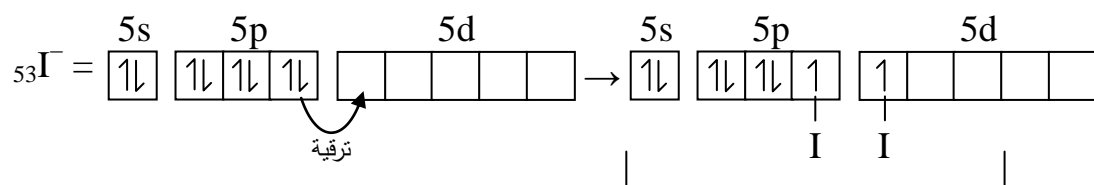
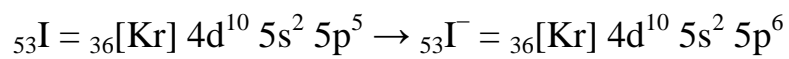


نوع التهجين ( $sp^3d^3$ ) والشكل الهندسي (ثنائي  
الهرم الخماسي Pentagonal bipyramide).

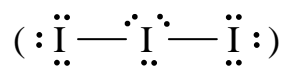
## أيونات البولي هاليد (Polyhalide ions)

من المعروف أن اليود صعب الذوبان في الماء لكنه يذوب بسهولة في محلول يودييد البوتاسيوم ( $\text{KI}$ ) ويعزى ذلك إلى تفاعل اليود مع أيون اليودييد مكوناً أيون اليودييد الثلاثي ( $\text{I}_3^-$ ) كما يلي:

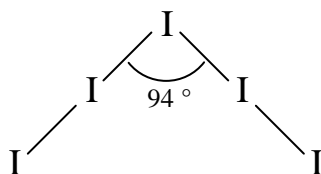




نوع التهجين ( $sp^3d$ ) والشكل الهندسي (مستقيم)



أما الصيغة  $\text{I}_5^-$  (أيون اليوديد الخماسي) ويكون شكله زاوي



## الزمرة الثامنة

### زمرة الغازات النبيلة (VIII A)

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة الثامنة

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

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

#### الخواص العامة لعناصر الزمرة الثامنة

1. لها ترتيب إلكتروني خارجي مستقر (مغلق) من نوع  $(ns^2 np^6)$ .
2. تمتلك طاقات تأين عالية خاصة في حالة العناصر الخفيفة لها بسبب قرب الإلكترونات من النواة.
3. يكون لها درجات غليان واطئة جداً لعدم وجود أواصر بين الذرات ما عدا قوى فاندرفال في الحالات الصلبة والسائلة. وتزداد درجة الغليان وحرارة التبخر للغازات النبيلة بزيادة العدد الذري.
4. تكون قابلية الغازات النبيلة على تكوين مركبات محدودة جداً. وقد أمكن إجراء بعض التفاعلات للغازات Kr و Xe و Rn مع عناصر ذات سالبية كهربائية عالية مثل F و O فكانت الأواصر المتكونة بين ذرات هذه العناصر و F و O مستقرة.

## وجود الغازات النبيلة

### الهليوم (He)

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

### النيون (Ne)

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

### الأركون (Ar)

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



### الكريبتون (Kr)

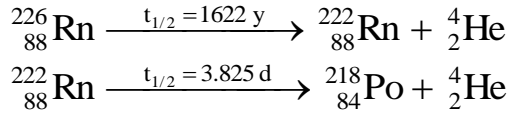
يوجد القليل من غاز الكريبتون في الغاز الطبيعي وفي البراكين، ولكن معظم وجوده يكون في الغلاف الجوي للأرض حيث يوجد بنسبة 0.0001% حجماً.

### الزينون (Xe)

يوجد الزينون بكميات قليلة في الجو بنسبة 0.0000087% حجماً. ويعتبر أقل الغازات النبيلة في نسبة تواجده في الغلاف الجوي للأرض، كما يوجد في جو المريخ بحدود حوالي 0.08 جزء بالمليون.

### الرادون (Rn)

وهو غاز مشع واشتق الرادون من الراديوم لكون أن Rn ناتج من الانحلال الإشعاعي للراديوم مكوناً نظير الرادون  $^{222}\text{Rn}$  وهو من أكثر النظائر استقراراً للرادون وله عمر نصف يساوي 3.825 يوماً:



### مركبات الغازات النبيلة (Compounds of Noble Gases)

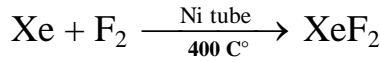
منذ اكتشاف الغازات النبيلة ولأكثر من 65 سنة كان يعتقد بأنها كانت غير تفاعلية ولا تكون مركبات على الإطلاق، ولكن ثبت أن الغازات النبيلة تكون مركبات كيميائية أصيلة باستثناء الهليوم والنيون والأركون لم تعرف لها مركبات حتى الآن بينما نجحت المحاولات في تكوين مركبات للغازات الخاملة مع الأوكسيدات والفلوريدات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

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

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

#### تحضيره

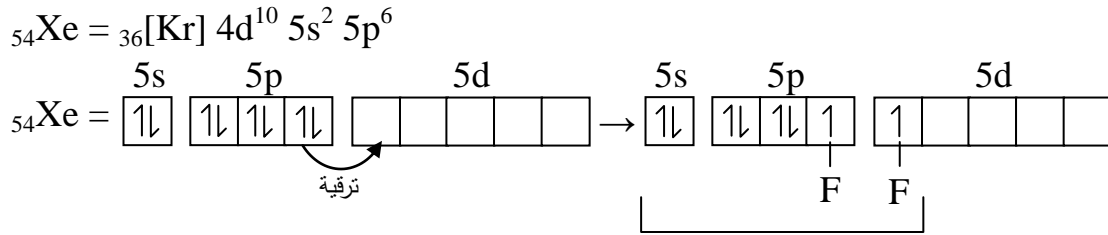
من تسخين الزينون والفلور مع زيادة من غاز الزينون في أنبوب من النيكل عند درجة حرارة 400 °م للحصول على مادة صلبة عديمة اللون كما يلي:



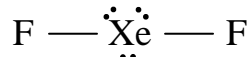
#### خواصه

(1) يمثل XeF<sub>2</sub> مادة بلورية بيضاء اللون عند درجة حرارة الغرفة ولها درجة انصهار 140 °م.

(2) وللتعرف على شكل الجزيئة (Shape of Molecule) كما يلي:



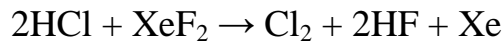
نوع التهجين ( $sp^3d$ ) والشكل الهندسي (مستقيم)



(3) وكذلك من خواص XeF<sub>2</sub> بأنه يمتلك صفات مؤكسدة (Oxidizing properties)

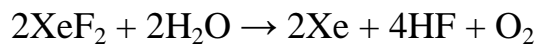
حيث يؤكسد عدد من المركبات ويختزل نفسه إلى Xe مثلاً يؤكسد HCl معطياً

غاز الكلور كما يلي:



(4) ويعاني XeF<sub>2</sub> في تفاعلات التحلل (Hydrolysis reactions) ولا يتغير عند

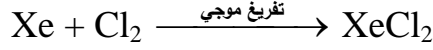
إذابته بالماء أو في المحاليل الحامضية ولكن عند تركه يتحلل ببطأ كما يلي:



## ب. ثاني كلوريد الزينون (Xenon (II) dichloride) $\text{XeCl}_2$

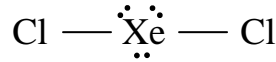
### تحضيره

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



### خواصه

- (1) وهو مادة صلبة عديمة اللون.
- (2) يعتبر عاملاً مؤكسداً قوياً وعامل كلورة في التفاعلات الكيميائية العضوية.
- (3) وللتعرف على شكل الجزيئة فهي تشابه جزيئة  $\text{XeF}_2$  أي مستقيم.



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

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

### تحضيره

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

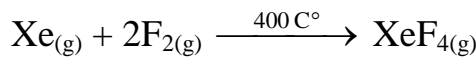
$$2\text{XeCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Xe}(\text{OH})_2 + \text{XeO} + 4\text{HCl}$$

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

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

### تحضيره

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



## خواصه

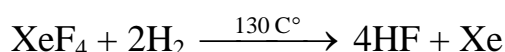
(1) تكون  $\text{XeF}_4$  مادة بلورية بيضاء عند درجة الحرارة الاعتيادية ولها درجة انصهار

$117^\circ \text{م}$  ويكون أقل تبخراً من  $\text{XeF}_6$  ويذوب في  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

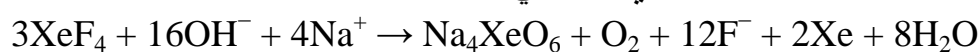
(2) يمتلك  $\text{XeF}_4$  صفات مؤكسدة بحيث يؤكسد  $\text{XeF}_4$  عدداً من المركبات ويختزل

نفسه إلى  $\text{Xe}$  مثلاً يختزل  $\text{XeF}_4$  بواسطة الهيدروجين بدرجة حرارة  $130^\circ \text{م}$  كما

يلي:



(3) يتحلل بالماء عند الوسط القاعدي كما يلي:



(4) يعاني  $\text{XeF}_4$  تفاعلات التحلل (Hydrolysis reactions) عند تحلله بالماء أي

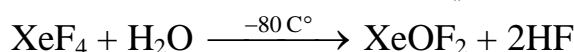
من تفاعل التأكسد والاختزال الذاتي (Disproportionation) مكوناً مركبات صلبة

شديدة الانفجار مثل  $\text{XeO}_3$ .

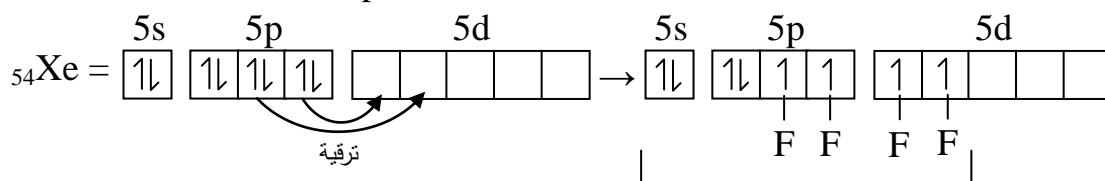
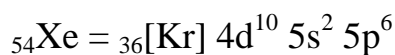


بينما تحلل المركب  $\text{XeF}_4$  عند درجة حرارة  $-80^\circ \text{م}$  معطياً أوكسي ثنائي فلورايد

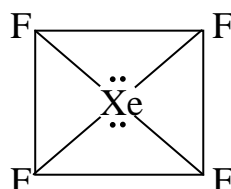
الزينون ( $\text{XeOF}_2$  Xenon oxydiflouride) كما يلي:



(5) للتعرف على الشكل للجزيئة  $\text{XeF}_4$  كما يلي:



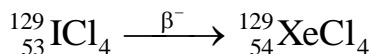
نوع التهجين ( $sp^3d^2$ ) والشكل الهندسي (مربع مستوي Square Planar)



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

### تحضيره

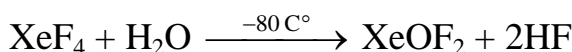
من الفحص الطيفي فقد تكون من التحلل الإشعاعي لرابع كلوريد اليود نتيجة القصف بأشعة  $\beta$  السالبة كما يلي:



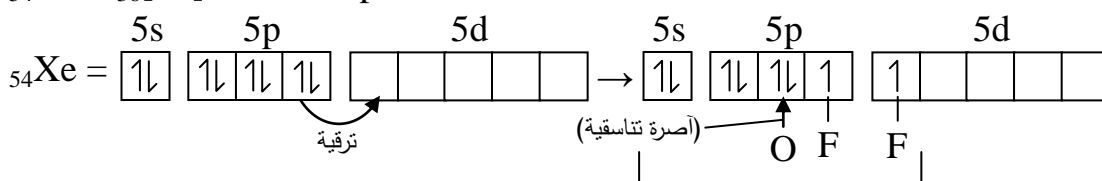
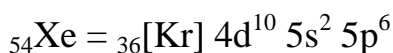
## ج. ثنائي فلوريد أوكسيد الزينون (IV) (Xenon (IV) oxide difluoride) $\text{XeOF}_2$

### تحضيره

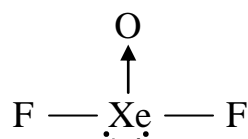
وهو مادة صلبة صفراء اللون براقية يتكون من تمييه رباعي فلوريد الزينون في درجة حرارة  $-80^\circ\text{C}$  كما في المعادلة الآتية:



للتعرف على شكل جزيئة  $\text{XeOF}_2$  كما يلي:



نوع التهجين ( $sp^3d$ ) والشكل الهندسي (ثنائي الهرم المثلي)



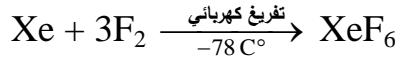
وبذلك فإن  $\text{XeOF}_2$  يشابه تماماً بنية كل من ثلاثي فلوريد الكلور ( $\text{ClF}_3$ ) وثلاثي فلورم البروم ( $\text{BrF}_3$ ) والزوايا ( $\text{F}-\text{Xe}-\text{F}$ ) تساوي  $90^\circ$ .

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

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

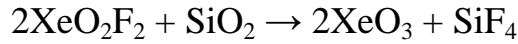
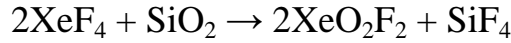
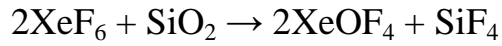
#### تحضيره

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

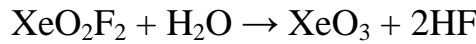
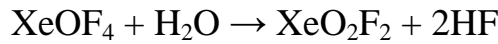
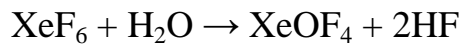


#### خواصه

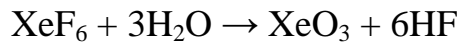
- (1) يكون  $\text{XeF}_4$  مادة صلبة بيضاء بشكل بلورات شفافة عند درجة حرارة الغرفة ودرجة غليانه 75.6 °م ودرجة انصهاره مساوياً 49.5 °م مكوناً سائلاً اصفر.
- (2) يعتبر  $\text{XeF}_6$  أقل استقراراً من كل  $\text{XeF}_2$  و  $\text{XeF}_4$  ولهذا لا يمكن تخزينه في أوان زجاجية أو كوارتزية بسبب حدوث تفاعل تدريجي (Stepwise interaction) بينه وبين ثاني أكسيد السليكون الموجود في تركيب الزجاج والكوارتز لتكوين  $\text{XeO}_4$  و  $\text{XeO}_3$  كما في المعادلات الآتية:



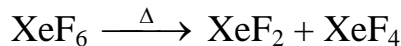
- (3) يتأثر  $\text{XeF}_6$  بالماء مكوناً  $\text{XeOF}_4$  و  $\text{XeO}_2\text{F}_2$  و  $\text{XeO}_3$  كما يلي:



وعند تفاعل  $\text{XeF}_6$  مع وفرة من الماء يتكون  $\text{XeO}_3$  فقط كما يلي:



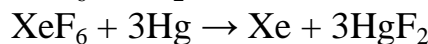
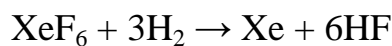
- (4) يتأثر  $\text{XeF}_6$  بالتسخين الشديد فيتجزأ إلى  $\text{XeF}_2$  و  $\text{XeF}_4$  كما يلي:



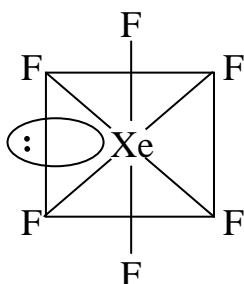
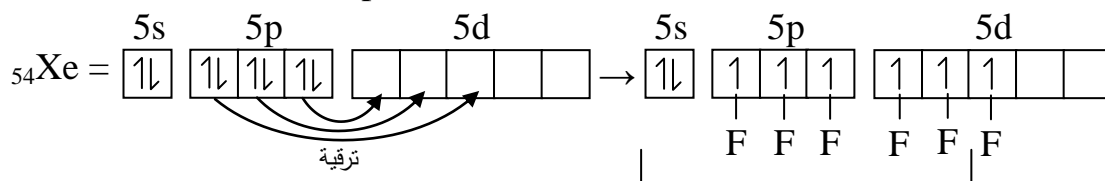
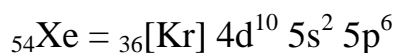
- (5) يسلك  $\text{XeF}_6$  كعامل مؤكسد قوي بحيث يتفاعل مع الهيدروجين بشدة مكوناً غاز

الزينون وغاز فلوريد الهيدروجين ومع الزئبق مكوناً فلوريد الزئبق وغاز الزينون كما

يلي:



(6) للتعرف على شكل جزيئة  $\text{XeF}_6$  كما يلي:



نوع التهجين ( $sp^3d^3$ ) والشكل الهندسي (ثماني)

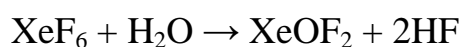
السطوح مشوه (Distorted octahedral)

ب. رابع فلوريد أوكسيد الزينون (VI) (Xenon (VI) oxide tetrafluoride)



تحضيره

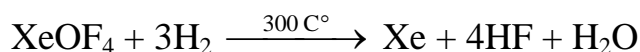
من تفاعل سادس فلوريد الزينون مع الماء كما يلي:



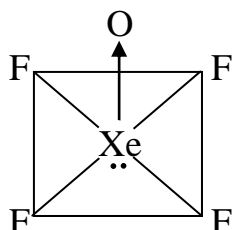
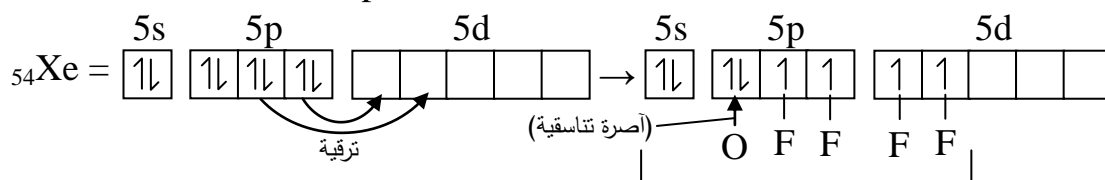
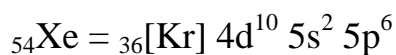
خواصه

(1) وهو سائل متطاير عديم اللون ومادة صلبة عند درجة 245 كلفن.

(2) يختزل  $\text{XeOF}_4$  بالهيدروجين إلى غاز الزينون عند درجة 300 °م كما يلي:



(3) للتعرف على شكل جزيئة  $\text{XeOF}_4$  كما يلي:



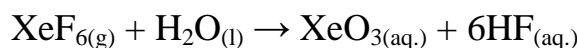
نوع التهجين ( $sp^3d^2$ ) والشكل الهندسي

(هرم مربع القاعدة Square pyramidal)

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

### تحضيره

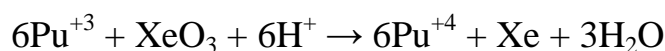
من التحلل لسادس فلوريد الزينون في وفرة من الماء كما يلي:



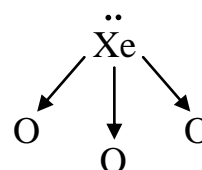
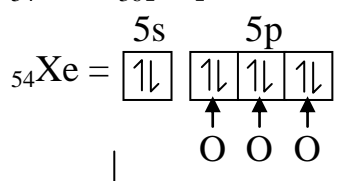
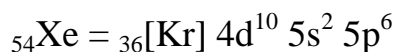
### خواصه

(1) مركب صلب غير متطاير وعديم اللون وهو مادة حساسة متفجرة خطيرة ولها نفس تأثير T.N.T.

(2) وهو عامل مؤكسد قوي في المحلول المائي ويؤكسد  $\text{Pu}^{3+}$  إلى  $\text{Pu}^{4+}$  بوجود أيونات  $\text{H}^+$  كما يلي:



(3) للتعرف على شكل جزيئة  $\text{XeO}_3$  كما يلي:



التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)

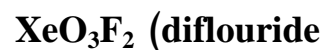
## 4. مركبات الزينون (VIII) (Xenon (VIII) Compounds)

### أ. ثماني فلوريد الزينون (VIII) (Xenon (VIII) octafluoride) $\text{XeF}_8$

تبين المعلومات المتوفرة في الوقت الحاضر أن ثماني فلوريد الزينون غير معروف على الرغم من إمكانية تحضيره لأنه غير مستقر حرارياً في الظروف الاعتيادية.

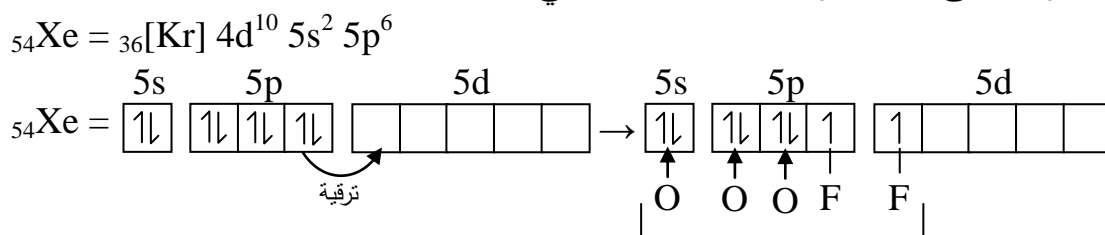


ب. ثنائي فلوريد ثلاثي أوكسيد الزينون (VIII) (Xenon (VIII) trioxide)

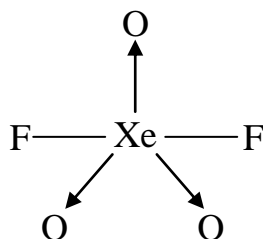


**تحضيره**

من تفاعل سداسي فلوريد الزينون ( $\text{XeF}_6$ ) وبرزينات الصوديوم ( $\text{Na}_4\text{XeO}_6$ ) يتكون رباعي أوكسيد الزينون ( $\text{XeO}_4$ ) بكميات قليلة جداً بالإضافة إلى ( $\text{XeO}_3\text{F}_2$ ) ويتطاير كل من المركبين بدرجة حرارة  $-78^\circ\text{C}$ ، ويعتبر  $\text{XeO}_3\text{F}_2$  أكثر تطايراً من  $\text{XeO}_2\text{F}_2$ . وللتعرف على شكل جزيئة  $\text{XeO}_3\text{F}_2$  كما يلي:



نوع التهجين ( $sp^3d$ ) والشكل الهندسي (ثنائي الهرم المثلي)



ج. رباعي أوكسيد الزينون (VIII) (Xenon (VIII) tetraoxide)  $\text{XeO}_4$

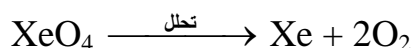
ويعتبر كل من  $\text{XeO}_4$  و  $\text{XeO}_3\text{F}_2$  المركبان الوحيدان المعروفان لغاز الزينون في حالة الأكسدة الثمانية في الوقت الحاضر.

**تحضيره**

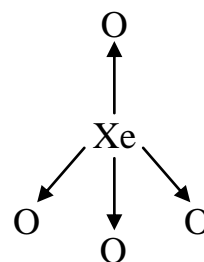
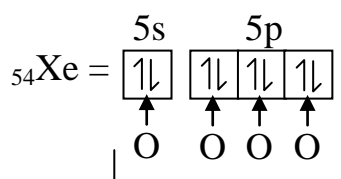
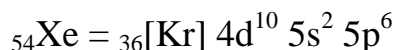
من تفاعل حامض الكبريتيك المركز المبرد بدرجة  $-5^\circ\text{C}$  ويكثف  $\text{XeO}_4$  المتحرر في أوان مبردة بالنيتروجين السائل.

## خواصه

(1) وهو مادة صلبة صفراء اللون متسامية بدرجة -78 °م ويتحلل إلى غاز الزينون وغاز الأوكسجين مصحوباً بانفجار شديد قبل الوصول لدرجة الصفر المئوي كما يلي:



(2) للتعرف على شكل جزيئة  $\text{XeO}_4$  كما يلي:



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

## د. الزينات الثمانية (البرزينات) (Xenon (VIII) (Perxenate)

### تحضيرها

(وهي أحسن مثال لمركبات الزينون (VIII).

حضرت لأول مرة من تميه سداسي فلوريد الزينون في وسط يحتوي على هيدروكسيد الصوديوم المركز حيث يتحرر غاز الزينون وتترسب برزينات الصوديوم. ويمكن تمثيل عملية التمييه في المعادلة الآتية:



## خواصها

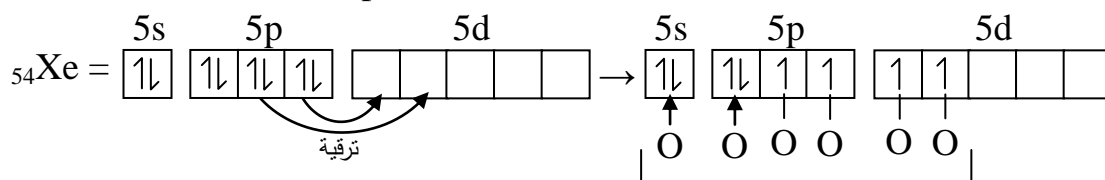
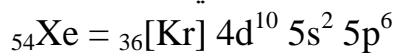
(1) وهي مواد صلبة عديمة اللون مستقرة حرارياً وتتحول أملاح الصوديوم المتميهة إلى غير متميهة في درجة حرارة 100 °م وتتحلل فجأة بدرجة 360 °م.

(2) تعتبر محاليل أملاح الفلزات القلوية قاعدية نتيجة تحرر مول واحد من الهيدروكسيد لكل مول من الملح المذاب كما يلي:

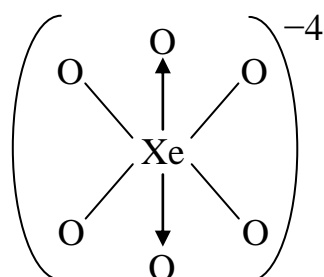


(3) تعتبر محاليل البرزينات عوامل مؤكسدة قوية جداً وسريعة حيث يتحول الزينون الثماني (VIII) إلى الزينون السداسي (VI)  $\text{Xe}$  ويتأكسد أيون اليوديد بوساطتها إلى عنصر اليود في وسط قاعدي.

(4) للتعرف على الشكل الهندسي لبرزينات الصوديوم المتميئة كما يلي:



التهجين ( $sp^3d^2$ ) والشكل الهندسي (ثماني السطوح)



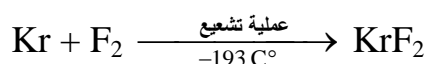
## مركبات الكريبتون (Krypton Compounds)

من أهم مركبات الكريبتون

### ثنائي فلوريد الكريبتون (II) $\text{KrF}_2$ (Krypton difluoride)

#### تحضيره

من تشعيع خليط من غاز الكريبتون والفلور بأشعة كاما ( $\gamma$ ) أو الأشعة فوق البنفسجية (U.V) في درجة حرارة واطئة أو بالتفريغ الكهربائي بسبب عدم الاستقرار كما في المعادلة الآتية:



#### خواصه

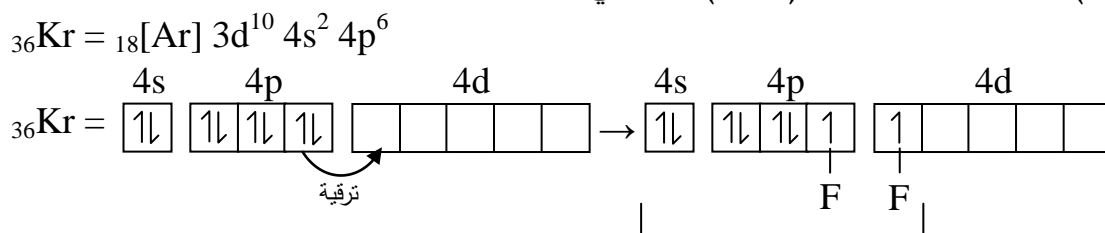
(1) وهو مادة صلبة عديمة اللون في الحالة الصلبة والبخارية ويتحلل تلقائياً في درجات حرارة أوطأ بكثير من درجة حرارة الغرفة.

(2) يعتبر  $\text{KrF}_2$  عامل فلورة (Flourinating agent) ذو فعالية عالية وذلك لعدم استقراره حرارياً.

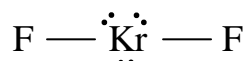
(3) يتأثر بالماء محمراً غاز الكريتون وغاز الأوكسجين وفلوريد الهيدروجين كما يلي:



(4) لدراسة شكل جزيئة ( $\text{KrF}_2$ ) كما يلي:



نوع التهجين ( $sp^3d$ ) والشكل الهندسي (مستقيم)



**فلوريدات الرادون (Radon Flourides)**

**$\text{RnF}_2$  (Radon (II) diflouride) (II) ثنائي فلوريد الرادون**

**تحضيره**

من تفاعل  $^{222}\text{Rn}$  مع الفلور (فلوريدات الهالوجين) ما عدا ( $\text{IF}_5$ ) كما يلي:

$$2\text{BrF}_3 + 3\text{Rn} \rightarrow \text{Br}_2 + 3\text{RnF}_2$$

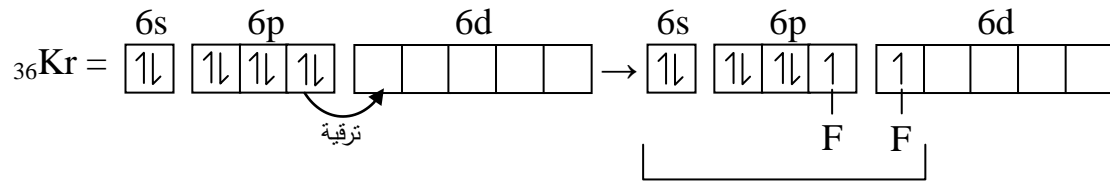
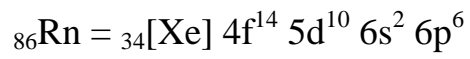
**خواصه**

(1) مادة صلبة بيضاء اللون ولها فعالية مشابهة تماماً لفعالية  $^{222}\text{Rn}$  ويتحلل بدرجة فوق  $250^\circ\text{C}$  وتحت ضغط واطئ.

(2) يتفاعل  $\text{RnF}_2$  مع الماء محمراً غاز الرادون ذو فعالية قليلة غير كافية لتكوين أكاسيد الرادون كما يلي:



(3) للتعرف على الصيغة التركيبية لجزيئة  $\text{RnF}_2$ :



نوع التهجين ( $sp^3d$ ) والشكل الهندسي (مستقيم)

