# جامعة الموصل / كلية التربية للعلوم الصرفة /قسم الكيمياء

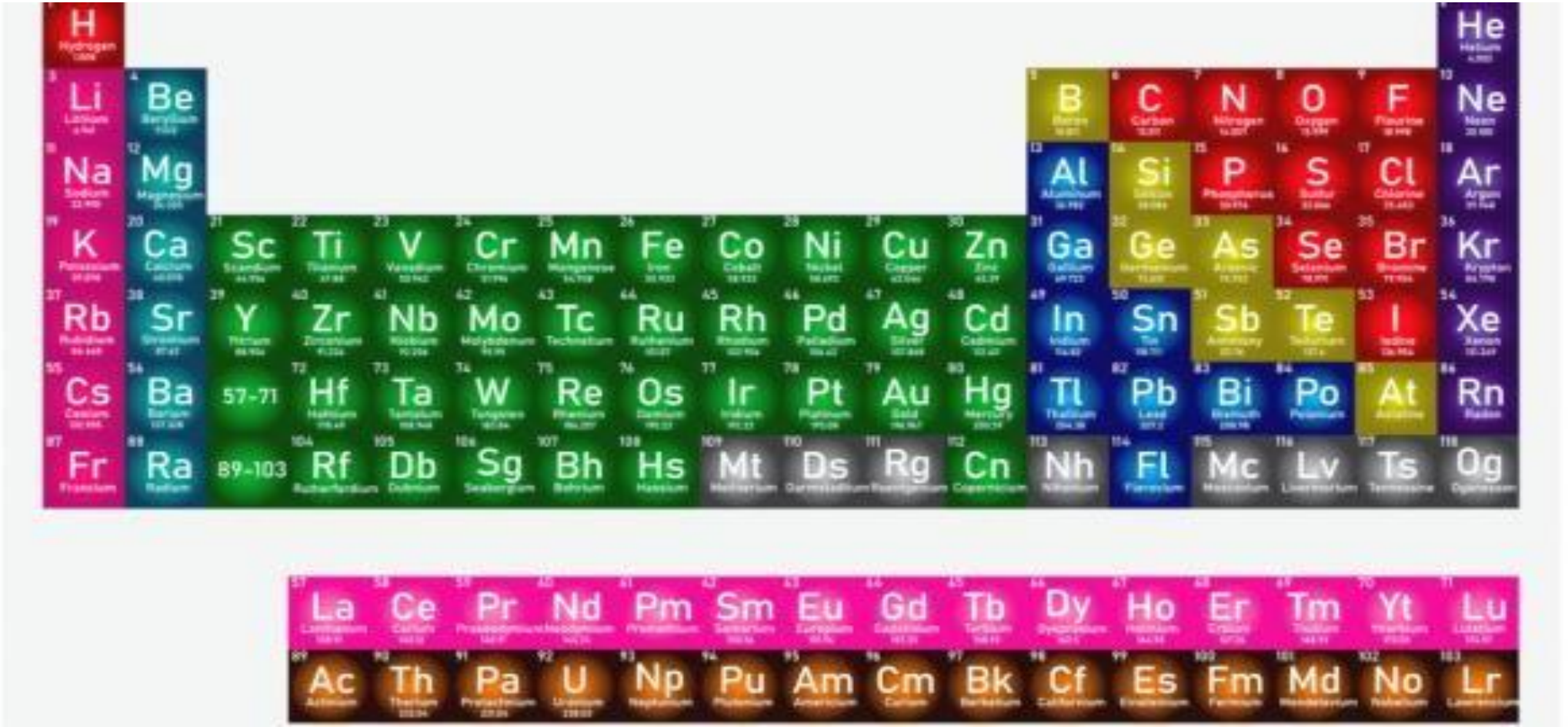
**ا.م.د. رنا رمزي عبد** **ا.م.د. فادية جلال احمد**

الكيمياء اللاعضوية
المرحلة الثانية

**المحاضرة الاولى**

# الفصل الاول

## تصنيف العناصر



- 
- **الجدول الدوري والصفات الدورية**
- ان الخطوة الاولى في نشوء تصنيف العناصر كانت الخطوة التي ارسى معالمها دوبراينر في عام 1829 . فقد صرح بان عناصر معينة يمكن ان تدرج في مجموعات يتألف كل منها من ثلاث عناصر ذات صفات كيميائية متشابهة وقد عرفت هذه المجموعات بثلاثيات دوبراينر . ثم جاء بعده العالم نيولاندز حيث رتب العناصر حسب ازدياد اوزانها الذرية.
- وعلى الرغم من تعدد اشكال التصنيف التي قدمت سابقا فان اغلب الفضل في تطوير التصنيف الدوري للعناصر يعطى للعالم الكيميائي الروسي مندليف وللفيزيائي الالماني لوثرماير فقد ابتكر هذان الرجلان كل على انفراد وبنفس الوقت تقريبا تصنيفين شاملين مبنيين على مديات واسعة من الصفات الكيميائية والفيزيائية . يبنى تصنيف مندليف بدرجة رئيسية على السلوك الكيميائي للعناصر . في حين يعنى تصنيف لوثرماير بالصفات الفيزيائية لها . لكنهما توصلا تقريبا الى نفس النتائج التي شكل منها القانون الدوري (Periodic Law) والذي ينص على :

- **ان صفات العناصر ومركباتها هي دوال دورية لأوزانها الذرية.**
- وتعد الصفات الدورية للعناصر في الوقت الحاضر دوال دورية لأعدادها الذرية وليس لاوزانها الذرية , وهذا استنتاج لم يتسن لمنديليف التوصل اليه , اذ لم يكتشف البروتون الا في عام 1902 . ولم تحدد الاعداد الذرية الا في عام 1913 من قبل موسلي وبمرور السنوات فقد تغيرت اشكال الجدول الدوري التي كان منها الشكل القصير والشكل الطويل والشكل الحلزوني والشكل الحلزوني ثلاثي الابعاد واشكال اخرى غيرها.
- مما تقدم ينص القانون الدوري على ما يلي :
- **الصفات الكيميائية والفيزيائية للعناصر ومركباتها هي دوال دورية لأعدادها الذرية , وهذا يعني ان العناصر ترتب حسب نظام ازدياد اعدادها الذرية , وتدرس الصفات الكيميائية او الفيزيائية لكل عنصر حسب هذا الترتيب , ويلاحظ حصول تشابهات دورية بين كل عنصر والعنصر الذي يقع تحته , ومن ترتيب جميع العناصر حسب هذا النظام يتكون الجدول الدوري . .**

يتألف الجدول الدوري من سبع دورات وهي الدورة القصيرة جدا تليها دورتان قصيرتان ثم دورتان طويلتان فدورتان طوليتان جداً . تتألف الدورة الاولى وهي الدورة القصيرة جدا من عنصرين فقط وهما الهيدروجين والهيليوم . اما الدورات اللاحقة فتتألف من ثمانية عناصر لكل من الدورتين القصيرتين , وثمانية عشر عنصراً لكل من الدورتين الطويلتين واثنين وثلاثين عنصرا للدورة الطويلة جدا الاولى , اما الدورة السابعة وهي الدورة الطويلة جدا الثانية فهي لم تكتمل لحد الان وتحوي على سبعة عشر عنصرا , وبهذا يكون المجموع الكلي لعدد عناصر الجدول الدوري (103 , 118) عنصراً , وباستثناء الدورة الاولى فإن كل دورة اخرى تبدأ بعنصر ينتمي الى مجموعة العناصر القلوية (المجموعة IA) وتنتهي بغاز نادر (مجموعة الصفر) . اي ان الدورة الواحدة تبدأ بعنصر فلزي فعال وتنتهي بعنصر غازي خامل عديم اللون والعنصر الذي يسبق الغاز النادر في كل دورة باستثناء الدورة الاولى هو عنصر لا فلزي شديد الفعالية ينتمي الى مجموعة الهالوجينات (المجموعةVIIA) وهناك نمط عام في الدورات التي تلي الدورة الاولى وهي ابتداء الدورة بعنصر قلوي . وتتغير الخواص من عنصر الى اخر حيث تتلاشى الصفات الفلزية وتتنامى الصفات اللافلزية حتى الوصول الى عنصر لافلزي من عناصر الهالوجينات ذي الفعالية الشديدة واكمال الدورة بعنصر لغاز نادر .

اما العناصر التي تتشابه في صفاتها الفيزيائية والكيميائية فتسمى بالمجاميع او الزمر(Groups) وهي توجد بشكل اعمدة شاقولية . وان الصفات الكيميائية تتحدد بالتركيب الالكتروني للعناصر , فعند ذلك يمكن القول ان الجدول الدوري يصنف العناصر حسب تراكيبها الالكترونية وكما هو موضح ادناه:

| العنصر | المجموعة | التركيب الالكتروني | التركيب الالكتروني لمدار التكافؤ |
|---|---|---|---|
| $_{3}Li$ | IA | $1s\ ^{2}2s^{1}$ | $ns^{1}$ |
| $_{4}Be$ | IIA | $1s^{2}\ 2s^{2}$ | $ns^{2}$ |
| $_{5}B$ | IIB | $1s^{2}\ 2s^{2}\ 2p^{1}$ | $ns^{2}\ np^{1}$ |
| $_{6}C$ | IVB | $1s^{2}\ 2s^{2}\ 2p^{2}$ | $ns^{2}\ np^{2}$ |
| $_{7}N$ | VB | $1s^{2}\ 2s^{2}\ 2p^{3}$ | $ns^{2}\ np^{3}$ |
| $_{8}O$ | VI | $1s^{2}\ 2s^{2}\ 2p^{4}$ | $ns^{2}\ np^{4}$ |
| $_{9}F$ | VII | $1s^{2}\ 2s^{2}\ 2p^{5}$ | $ns^{2}\ np^{5}$ |
| $_{10}Ne$ | VIII | $1s^{2}\ 2s^{2}\ 2p^{6}$ | $ns^{2}\ np^{6}$ |

- 
- ومن الجدول اعلاه نلاحظ ان عناصر المجموعة الواحدة تمتلك نفس العدد من الالكترونات في مدار التكافؤ ولهذا السبب فهي تتشابه في سلوكها الكيميائي . وان رقم المجموعة في الجدول الدوري يساوي عدد الالكترونات في مدار التكافؤ فعلى سبيل المثال المجموعة الخامسة هي المجموعة التي يكون عدد الالكترونات في غلافها الخارجي يساوي 5 وتنتهي بالغلاف $2s^2\ 2p^3$.
- بعد معرفة التركيب الالكتروني لمدارات تكافؤ المجموعات نستطيع ان نفصل تركيب الجدول الدوري كما يأتي :
- تشكل عناصر المجموعتين الاولى والثانية IA , IIA قطاع) (s s-block وذلك نسبة الى الالكترونات في اوربيتالات التكافؤ .
- تشكل عناصر بقية المجموعات اي من IIIB – VIIIB قطاع ) (p P-block.
- تسمي مجموعات القطاعين s و p بالمجموعات الممثلة representative groups وتسمى عناصرها بالعناصر الممثلة representative elements او تسمى بعناصر المجموعات الرئيسية main – group elements .
- هناك عناصر اخرى يبدأ فيها ملء الاوربيتالات d اضافة الى الاوربيتال s , وهذه العناصر تكون ثلاث سلاسل تتوزع عناصرها في مجموعات ثانوية يرمز لها بالحرف A (مثل مجموعات العناصرIIIA و IV ...الخ ) وتشكل هذه العناصر القطاع d (d-block) وتسمى بالعناصر الانتقالية . transition elements
- وتسمى العناصر التي يبدأ فيها ملء الاوربيتالات f اضافة الى الاوربيتالات d و pو s بالعناصر الانتقالية الداخلية inner transition elements وهي تشمل عناصر اللانثنيدات وعناصر الاكتينيدات lanthanide and actinide وتشغل هذه العناصر مجتمعة القطاع (f-block) f من الجدول الدوري .
- 

- **بصورة عامة تقسم العناصر الى قسمين :**
- عناصر مستقرة : وتشمل جميع العناصر التي تمتلك اعداد ذرية من 1الى 83 اي من عنصر الهيدروجين الى عنصر البزموث .
- عناصر نشطة اشعاعيا : وتشمل جميع العناصر غير المستقرة والتي تبدأ بالعدد الذري 84 حيث تفقد هذه العناصر الكترون واحد لكي تستقر وتتحول الى عناصر جديدة بتغير عددها الذري .
- العناصر النشطة اشعاعيا من البولونيوم 84 الى اليورانيوم 92 هي عناصر طبيعيا وبقية العناصر الى 118 هي عناصر مصنعة عن طريق التفاعلات النووية .
-

- **وصف موجز لمجموعات الجدول الدوري :**
- **العناصر القلوية (المجموعة الاولى) : Li , Na ,K , Rb , Cs , Fr**
- وهي عناصر لينة ذات درجات انصهار واطئة وكثافة واطئة .ولها ميل شديد لتكوين ايونات موجبة احادية تتفاعل بشدة مع اوكسجين الهواء . وتزداد فاعليتها ابتداء من الليثيوم الى السيزيوم بازدياد العدد الذري وتفاعلها مع الماء شديد جدا والقواعد الناتجة عن هذا التفاعل قواعد قوية وعناصر هذه المجموعة عوامل مختزلة قوية , وهي تفقد بريقها عند تعريضها للهواء .
-
- **العناصر القلوية الترابية (المجموعة الثانية) : Be ,Mg , Ca , Sr , Ba , Ra**
- عناصر اكثر صلابة واكثر كثافة من العناصر القلوية . وهي تكون ايونات ثنائية الشحنة الموجبة بسهولة . غير ان فعاليتها اقل من فعالية العناصر القلوية . هيدروكسيداتها قليلة الذوبان بالماء باستثناء هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$ فهو معتدل الذوبان بالماء وتعد هذه الهيدروكسيدات ذات قوى قاعدية متوسطة .

- 
- **مجموعة البورون (المجموعة الثالثة ) : B , Al , Ga , In , Tl**
- تميل عناصر هذه المجموعة الى تكوين ايونات ثلاثية الشحنة الموجبة على الرغم من كون الايون $B^{+3}$ عديم الاستقرار الا انه تعرف له مركبات عديدة بحالة التأكسد هذه ولاوكسيدات هذه المجموعة صفات حامضية واخرى قاعدية ولهذا السبب تعد اوكسيدات امفوتيرية .
- 
- **مجموعة الكربون (المجموعة الرابعة) : C , Si , Ge , Sn , Pb**
- لهذه العناصر ميل لتكوين حالة التأكسد +4 وللكربون ميل اضعف لتكوين حالة التأكسد هذه , في حين يكون للرصاص ميل شديد لتكوينها . والرصاص في هذه المجموعة هو العنصر الفلزي والكربون في هذه المجموعة عنصر لا فلزي . اما السليكون والجرمانيوم فهما من اشباه الفلزات metalloids والصفات اللافلزية الوحيدة للقصدير هي في احدى صوره المسماة بالقصدير الرمادي grey tin واوكسيدات العناصر الخفيفة في هذه المجموعة تكون ذات صفات حامضية ضعيفة , اما اوكسيدات العناصر الاثقل فهي ذات صفات امفوتيرية .
- 

- **مجموعة النيتروجين (المجموعة الخامسة ) : N, P, As, Sb ,Bi**
- تحتوي هذه المجموعة على عنصر فلزي واحد فقط هو عنصر البزموث الذي يعد اثقل عناصر مجموعته . النيتروجين والفسفور من العناصر اللافلزية . الزرنيخ والانتيمون من اشباه الفلزات تتراوح حالات تأكسد هذه المجموعة بين -3 , +5 , لاوكسيدات النيتروجين والفسفور والزرنيخ صفات حامضية تتناقص حسب ازدياد العدد الذري لهذه العناصر الثلاثة اما اوكسيدا الانتيمون والبزموث فهما امفوتيريان .
- **مجموعة الاوكسجين (المجموعة السادسة) : O , S , Se , Te , Po**
- تحتوي هذه المجموعة على ثلاثة عناصر لا فلزية هي الاوكسجين والكبريت والسلينيوم وتحتوي على عنصرين من اشباه الفلزات هما التوليريوم والبولونيوم .حالات تأكسد هذه العناصر تتراوح بين -2 الى +6 . يكون الكبريت والسلينيوم اوكسيدات حامضية , اما اوكسيدات التوليريوم فهي امفوتيرية .

- **مجموعة الهالوجينات ( المجموعة السابعة ) : F, Cl, Br, I**
- جميع عناصر هذه المجموعة ذات صفات لافلربة قوية وجميعها أيضا عناصر فعالة ، واكثرها فعالية هو عصر الفلور و هايدريداتها ذات صفات حامضية ، وتعتبر الحوامض HCl , HBr , HIمن الحوامض القوية ، بينما يعتبر HFذو صفات حامضية معتدلة جميع اوكسيدات الكلور والبروم واليود ذات صفات حامضية عناصر هذه المجموعة عوامل مؤكسدة جيدة وتتفاعل بشدة مع الفلزات , وتستطيع ازاحة اغلب اللافلزات الأخرى من مركباتها .
-
- **مجموعة الغازات النادرة ( مجموعة الصفر ) : He , Ne , Ar , Kr , Xe , Rn**
- هي عناصر خاملة كيمائيا تقريبا وفي الآونة الأخيرة فقط امكن تحضير بعض مركبات العناصر ذات الأعداد الذرية العالية منها . جزيئات هذه العناصر احادية الذرة بخلاف ما هو عليه في الغازات الاخرى حيث تكون جزيئات ثنائية الذرة والقوى التي تفصل ذرات هده العناصر ضعيفة جدا ومقارنة فهي بين ذرات الرادون اقوى ما يمكن لكنها بين ذرات الهيليوم اضعف ما يمكن ولهذا السبب يصعب تكثيف هذه الغارات ، ويوصف سلوكها في الظروف الاعتيادية من ضغط ودرجة حرارة بالمعادلة العامة للغازات المثالية .
-

المحاضرة الثانية

- **صفات العناصر فى دورات الجدول الدورى**

- **درجة الانصهار :**
- تزداد درجة انصهار العناصر في الدورة الواحدة وتبلغ نهايتها العظمى عند عنصر ينتمي الى المجموعة الرابعة ثم تأخذ بعدها بالتناقص. وكذلك الحال بالنسبة لدرجة الغليان كما في المثال الاتي :

| العنصر | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| درجة الانصهار م° | 97.8 | 651 | 659 | 1410 | 44 | 119 | -101 | -189 |
| درجة الغليان م ° | 883 | 1107 | 2270 | 2355 | 280 | 445 | -35 | -186 |

- **- اتحاد العناصر مع الاوكسجين :**
- تزداد قابلية اتحاد عناصر الدورة الواحدة مع الأوكسجين لتكوين الأوكسيدات من حالة التأكسد +1 في عنصر ينتمي للمجموعة الأولى انتهاءا بحالة التأكسد +7 لعنصر ينتمي الى المجموعة السابعة

| الاوكسيد | $Na_2O$ | MgO | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | $P_2O_5$ | $SO_3$ | $Cl_2O_7$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| عدد التأكسد | +1 | +2 | +3 | +4 | +5 | +6 | +7 |

ويلاحظ في هذه الأوكسيدات انها تبدأ بأكثرها قاعدية وتنتهي بأكثرها حامضية أن أوكسيد الألمنيوم في هذا المثال ذو سلوكين ، حامضي بتفاعله مع القواعد . وقاعدي بتفاعله مع الحوامض وهو لهذا السبب يصنف مع الأكاسيد الامفوتيرية تقل الصفات الأيونية لهذه الأكاسيد ابتدءا من اوكسيد الصوديوم وتتنامي الصفات التساهمية لتبلغ اقصاها في نهاية أكاسيد الدورة .

- ويفسر هذا التدرج في تغير صفات الأكاسيد من قاعدية او ايونية في بداية الدورة الى حامضية او تساهمية في نهاية الدورة على ضوء فرق كهروسالبية الاوكسجين والعنصر الذي يرتبط به على اعتبار ان كهروسالبية الأوكسجين ، كما اقترحها بولنك , تساوي 3.5 ان فرق الكهروسالبية هي :

| الاوكسيد | $Na_2O$ | MgO | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | $P_2O_5$ | $SO_3$ | $Cl_2O_7$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| فرق الكهروسالبية | 2.6 | 2.3 | 2.0 | 1.7 | 1.4 | 1.0 | 0.5 |

- 
- اي انه كلما كان فرق الكهروسالبية بين الذرتين المرتبطتين عاليا ازدادت قطبية المركب الناتج فتزداد بذلك ايضا صفاته الايونية . وان تناقص فرق الكهروسالبية من يسار الدورة الى يمينها يشير بوضوح الى تنامي الصفات التساهمية بنفس الاتجاه .
- ان جميع العناصر باستثناء الغازات النادرة ذات الاوزان الذرية الواطئة تكون الاوكسيدات وهي لهذا السبب كثيرة جدا ويمكن تصنيفها استنادا الى تفاعلها مع الماء الى ثلاثة اقسام هي :
- الاوكسيدات الايونية .
- الاوكسيدات التساهمية .
- الاوكسيدات ذات الصفات المشتركة مع الاوكسيدات الايونية والتساهمية .

- وكما هو متوقع تتكون الاوكسيدات الايونية من تفاعل الاوكسجين مع العناصر القلوية والقلوية الترابية . اما الاوكسيدات التساهمية فتتكون من تفاعل الاوكسجين مع العناصر اللافلزية والعناصر الانتقالية .ويكون عدد من العناصر الثقيلة الاخرى اوكسيدات تكون الاواصر فيها ذات صفات مشتركة مع اواصر الاوكسيدات الايونية والاوكسيدات التساهمية .
- معظم الاوكسيدات تتفاعل مع الماء وتكون الهيدروكسيدات وهذه غالبا ما تعرف بالحوامض والقواعد , حيث تتفاعل الاوكسيدات الايونية مع الماء منتجة القواعد بينما الاوكسيدات التساهمية تنتج الحوامض والاوكسيدات ذات الصفات المشتركة لا تتفاعل مع الماء الى درجة محسوسة ولهذا يجب ان تحضر هيدروكسيداتها بطريقة اخرى . وتظهر هذه الهيدروكسيدات احيانا صفات مميزة لكلا الحوامض والقواعد وهي تدعى بالهيدروكسيدات الامفوتيرية .
- وتكون الصفات التساهمية اكثر وضوحا في الاوكسيد عندما يكون الايون الموجب صغير الحجم نتيجة للاستقطاب . وتبعا لذلك لو قارنا مثلا بين الاوكسيد الذي يكونه كل من ايون البريليوم $Be^{+2}$ وهو صغير الحجم وايون الباريوم $Ba^{+2}$ وهو كبير الحجم نسبيا . نجد ان اوكسيد البريليوم BeO ذو صفات تساهمية اوضح من الصفات التساهمية لاوكسيد الباريوم BaO كما نجد ايضا ان هيدروكسيد البريليوم $Be(OH)_2$ ذو صفات حامضية في حين نجد ان هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$ ذو صفات قاعدية قوية .

- **3- اتحاد العناصر مع الهيدروجين :**

- تزداد قابلية اتحاد عناصر الدورة الواحدة مع الهيدروجين لتبلغ اقصاها عند عنصر ينتمي الى المجموعة الرابعة ثم تتناقص بعد ذلك الى نهاية الدورة

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| NaH | $MgH_2$ | $AlH_3$ | $SiH_4$ | $PH_3$ | $SH_2$ | ClH |

- تبدأ الدورة بالهايدريدات الايونية اذ يكون عدد تأكسد الهيدروجين فيها -1 اي ان الهيدروجين فيها يحمل الشحنة السالبة . وتنتهي الدورة بالهايدريدات التساهمية القطبية حيث تشكل ذرة الهيدروجين فيها القطب الموجب للجزيئة وعدد تأكسده فيها يساوي +1 تزداد قطبية الاصرة في الهايدريدات التساهمية بازدياد فرق الكهروسالبية بين الهيدروجين والعنصر الذي يرتبط معه لتبلغ اقصاها في نهاية الدورة اي عند المركب ClH او HCl في مثالنا الحاضر . اما عنصر السليكون ففرق الكهروسالبية بينه وبين الهيدروجين ضئيل جدا بحيث تكون اصرتها ضعيفة القطبية .

- تسلك الهايدريدات الايونية مثل هايدريد الصوديوم او هايدريد المغنيسيوم سلوك قواعد قوية وخاصة عند تفاعلها مع الماء . اما الهايدريدات التساهمية وخاصة في نهاية الدورة فتسلك سلوك حوامض قوية مثل HClفي نهاية الدورة الثالثة و HF في نهاية الدورة الثانية وهايدريد الالمنيوم $AlH_3$ امفوتيري كأوكسيد الالمنيوم فهو ذو صفات حامضية عند تفاعله مع القواعد وذو صفات قاعدية عند تفاعله مع الحوامض .
- وبالنسبة لهايدريدات مجاميع عناصر الجدول الدوري فتصنف الى اربعة اقسام وهي :
- الهايدريدات الملحية وتسمى ايضا بالهايدريدات الشبيهة بالاملاح .
- الهايدريدات الفلزية .
- الهايديدات المتبلمرة .
- الهايدريدات الجزيئية وتسمى ايضا بالهايدريدات التساهمية .
- تتكون الهايدريدات الملحية من قبل العناصر ذات الكهروسالبية التي تتراوح بين 0.9 و 1.2 مثل العناصر القلوية والقلوية الترابية واللانثنيدات ولهذه الهايدريدات شبكيات ايونية وهي ذات درجات انصهار عالية , وعندما تكون في حالة منصهرة فهي مواد الكتروليتية يؤدي امرار تيار كهربائي فيها الى تحرر الهيدروجين عند القطب الموجب وترسب الفلز عند القطب السالب . يشير هذا السلوك الى ان الهيدروجين في هذه المركبات هو بهيئة ايون سالب $H^{-1}$ يسمى بأيون الهايدريد .

- **ـ اتحاد العناصر مع الكلور :**
- تزداد قابلية العناصر في الدورة الواحدة للاتحاد مع الكلور لغرض تكوين الكلوريدات لتبلغ اقصاها عند عنصر ينتمي الى المجموعة الخامسة ثم تتناقص بعد ذلك الى نهاية الدورة وهذا التغير في تكوين الكلوريدات يتماشى مع طبيعة التآصر الكيميائي للمركبات الناتجة .
- تبدا الدورة بالكلوريدات غير المتطايرة وهي مركبات ايونية صلبة مثل كلوريد الصوديوم وكلوريد المغنيسيوم وتنتهي بغاز الكلور . اما رابع كلوريد السليكون وثاني كلوريد الكبريت فهمنا من المواد السائلة المتطايرة ويتفاعلان مع الماء بشدة ليكونا محاليل حامضية .
وخامس كلوريد الفسفور مادة صلبة متطايرة يكون مع الماء محلولا حامضيا .
- واعتمادا على طبيعة التآصر الكيميائي تميل درجات انصهار وكذلك درجات غليان كلوريدات العناصر للانخفاض من يسار الدورة الى يمينها . اي ان الحالات اعلاه تعتمد على نوع العناصر وطبيعة التآصر

- **ـ ميل العناصر لتحرير الهيدروجين من الماء :**
- يكون ميل العناصر في بداية الدورة شديدا لتحرير الهيدروجين من الماء , ويتلاشى هذا الميل في نهاية الدورة . فالصوديوم يحرر الهيدروجين بحصول انفجار عند وضعه في الماء والمغنيسيوم يحرره بسرعة , لكن الالمنيوم يحرره ببطء اما عناصر السيليكون والفسفور والكبريت والكلور فلا تحرر الهيدروجين من الماء .
-
- **6- طبيعة العناصر في الجدول الدوري :**
- من عناصر الجدول الدوري يوجد عنصران فقط في الحالة السائلة في الظروف الاعتيادية وهما عنصر الزئبق من الفلزات وعنصر البروم من اللافلزات ويوجد (11) عنصرا في الحالة الغازية وجميعها من اللافلزات وهي الهيدروجين والنيتروجين والاوكسجين والفلور والكلور والهيليوم والنيون والاركون والكربتون والزينون والرادون . ومما تبقى من العناصر فتوجد في الحالة الصلبة

- **7- الفلزات واللافلزات :**
- تقسم العناصر في الجدول الدوري بصورة عامة الى فلزات ولا فلزات . تحتل الفلزات يسار ووسط الجدول الدوري . اما اللافلزات فتحتل يمين الجدول الدوري .
- الخط المتعرج في الجدول الدوري هو الذي يفصل الفلزات عن اللافلزات وفيما يلي جدول يبين الفروقات بين الفلزات واللافلزات

| اللافلزات | الفلزات |
|---|---|
| 1- قد تكون في حالة صلبة او سائلة او غازية | 1- هي مواد صلبة بصورة عامة في الظروف الاعتيادية ما عدا الزئبق فهو سائل |
| 2- ليس لها بريق او لمعان مميز | 2- لها بريق او لمعان مميز |
| 3- موصلات رديئة للحرارة والكهربائية | 3- موصلات جيدة للحرارة والكهربائية |
| 4- غير قابلة للطرق او السحب | 4- قابلة للطرق او السحب |
| 5- تكون اواصر تساهمية في مركباتها كما تكون ايونات سالبة | 5- تكون ايوناتها موجبة بصورة عامة لان جهد تأينها واطئ |
| 6- اكاسيدها ذات تأثير حامضي | 6- اكاسيدها ذات تأثير قاعدي |

- يستعان بالتركيب الالكتروني للعناصر في تفسير وتعليل الفروق الواردة في الجدول اعلاه . الفلزات في شبكياتها البلورية عبارة عن ايونات ترتبط مع بعضها ارتباطا معدنيا بواسطة الكترونات التكافؤ (تطلق هذه الالكترونات بسهولة لان جهد تأين الفلزات واطئ نسبيا ) , وهذه الالكترونات تكون في حالة حركة مستمرة خلال جميع ارجاء الشبكة البلورية مما يمكن وصفها بانها الكترونات غير موضعية .
- اما اللافلزات فلا تسمح بفقدان الكترونات تكافؤها ,غير انها على استعداد لان تساهم بها مكونة جزيئات ذات اواصر تساهمية قوية ويساوي عدد الاواصر التساهمية في اللافلزات عدد الالكترونات المنفردة الموجودة في المدار الخارجي (مدار التكافؤ) ففي ذرة الكلور مثلا هناك الكترون منفرد واحد وهذا يؤدي الى تكوين اصرة تساهمية واحدة بين كل ذرتين من ذراته .
- وان الكتروني هذه الاصرة يتوسطان المنطقة بين ذرتين المتآصرتين. اي يمكن القول ان الالكترونات التي تربط ذرات اللافلزات محددة في مواقع معينة بعكس ما عليه في الفلزات وتعد الفروق الثلاثة الاولى في الجدول السابق نتائج مباشرة لحركة الالكترونات الدائمة وعدم موضعيتها في شبكية الفلز مقارنة بموضعية الالكترونات التي تربط ذرات اللافلز مع بعضها ارتباطا تساهميا

- **- جهد التأين ( طاقة التأين ) :-**
- يعرف جهد التأين على انه مقدار الطاقة اللازمة لإزالة أو فصل أقل الإلكترونات ارتباطا بالذرة المتعادلة وهي في الحالة الغازية .
- **في الدورات الأفقية** تزداد قيم جهد التأين كلما اتجهنا ناحية يمين الجدول أي بزيادة العدد الذري والسبب في ذلك هو نقصان نصف قطر الذرة ( نقص الحجم ) مما يؤدي إلى اقتراب إلكترونات التكافؤ من النواة فتحتاج إلى طاقة كبيرة لفصلها عن الذرة .
- **في المجموعة الرأسية** فيقل جهد التأين من أعلى المجموعة إلى أسفلها أي بزيادة العدد الذري . والسبب في ذلك يعود الى زيادة نصف القطر بسبب :-
- زيادة عدد المستويات الرئيسية .
- يزداد حجب شحنة النواة بسبب وجود المستويات الحاجبة فيبتعد الإلكترون عن النواة فتسهل إزالته .
- اي ان جهد التأين يتناسب عكسيا مع نصف القطر الذري .و يمكن إزالة إلكترون أو أكثر من الذرة ولذلك فهناك أكثر من جهد تأين للذرة الواحدة يعرف بجهد التأين الأول وجهد التأين الثاني ..... الخ . ويعرف جهد التأين الاول على انه الطاقة اللازمة لإزالة الالكترون الاخير من الذرة المتعادلة . ويعرف جهد التأين الثاني بانه الطاقة اللازمة لإزالة الالكترون الاخير من الايون الاحادي الموجب ان جهد التأين الثاني دائما يكون اكبر من جهد التأين الاول وجهد التأين الثالث يكون اكبر من جهد التأين الثاني وهكذا, ويعلل ذلك بازدياد الشحنة المؤثرة للنواة على الالكترون كلما ازدادت درجة التأين .

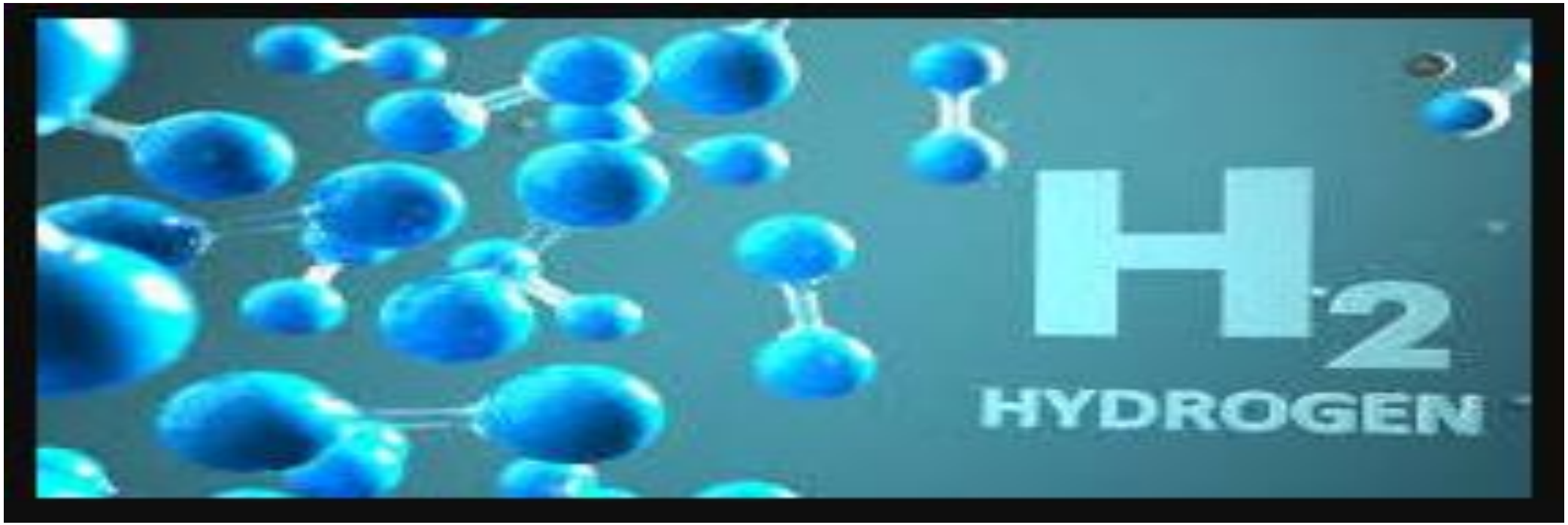
- **ـ الحجم الذري :**
- يلعب حجم الذرة دورا مهما في سلوكها الكيميائي ، وله علاقة بقوة ارتباطها مع الذرات الأخرى عند تشكيل الجزيئات ، فالرابطة المشتركة بين ذرتي البروم في جزيء $Br_2$ أضعف منها بين ذرتي الكلور في جزيء $Cl_2$، و البوتاسيوم أنشط كيميائيا من الصوديوم رغم تشابه التركيب الإلكتروني للمستوى الأخير لذرات كل منهما :
- **Na : [ Ne ] $3s^1$**
- **K : [ Ar ] $4s^1$**
- ويعزى ذلك بشكل رئيس إلى اختلاف ذرات العناصر في حجومها . من المعروف أن الإلكترونات تنتشر حول نواة الذرة ، وأن الكثافة الإلكترونية لا تنتهي عند مسافة محددة من النواة وإنما تتناقص بشكك كبير كلما ابتعدنا عن النواة . وقد بينت التجربة أيضا أن حجم الذرة يعتمد إلى حد كبير على أنواع الروابط التي تربط هذه الذرة بغيرها من الذرات . لذا يجب الاتفاق على الحد الذي يجب الوقوف عنده واعتباره حدود حجم الذرة . وقد تم الاتفاق على قياس المسافة بين نوى الذرات المتجاورة في بلورة نقية من ذرات العنصر الصلب أو في جزيء العنصر الغازي . واعتبرت نصف المسافة المقاسة بين نواتي الذرتين نصف قطر الذرة . و يوجد عاملين رئيسيين يحددان حجوم الذرات و هي :
- عدد الكم الرئيسي .
- شحنة النواة الفعالة .

- 
- **يمكن الآن تفسير تغير الحجم الذري في المجموعة وفي الدورة كما يأتي :**
- إن ازدياد الحجم الذري بالانتقال من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة من الجدول الدوري يعود إلى ازدياد قيمة عدد الكم الرئيس n، حيث إن شحنة النواة الفعالة المؤثرة على إلكترونات المستوى الأخير تبقى ثابتة تقريبا لعناصر المجموعة الواحدة ، لأن ازدياد عدد البروتونات في النواة يقابلها زيادة مماثلة في عدد إلكترونات المستويات الداخلية الحاجبة .
- ان نقصان الحجم الذري بالانتقال من اليسار الى اليمين عبر الدورة الواحدة يعود الى اننا نضيف الإلكترونات إلى المستوى الرئيس نفسه . وفي الوقت نفسه يزداد عدد البروتونات في النواة ( تزداد شحنة النواة ) . وقد وجد أن إلكترونات المستوى الأخير لا تملك المقدرة على حجب تأثير الشحنة النووية الموجبة عن بعضها كما تفعل الإلكترونات المستويات الداخلية ، لذلك فإن شحنة النواة الفعالة التي تشعر بها إلكترونات المستوى الخارجي تزداد بازدياد العدد الذري في الدورة الواحدة وهذا يؤدي إلى زيادة في قوة جذب النواة الإلكترونات المستوى الأخير ، ونتيجة لذلك سوف تقترب نحو النواة فيقل نصف في القطر الذري.

- **- الالفة الالكترونية :**
- تعرف على انها الطاقة المتحررة نتيجة اكتساب بعض الذرات في حالتها الغازية لإلكترون وتكوين ايونات سالبة في حالتها الغازية .
- تعتبر الالفة الالكترونية وجهد التأين مقياسا لاشتراك الذرات في التفاعلات الكيميائية مع ذرات اخرى لتكوين المركبات فاذا كان جهد التأين لذرة معينة واطئا والالفة الالكترونية لذرة اخرى عالية ,يتوقع حصول تفاعل بينهما يؤدي الى تكوين مركب ذي طبيعة ايونية .
- وحدة الألفة الإلكترونات هي وحدة طاقة وتقاس بالإلكترون فولت وهي وحدة مناسبة لصغر الذرات . وهي تعبر عن مقياس قوة ذرة متعادلة أو جزيئ متعادل لاقتناء إلكترون إضافي . والعملية العكسية - وهي فصل إلكترون من ذرة متعادلة أو جزيي - تسمى تأين والطاقة اللازمة لذلك تسمى طاقة تأين . الألفة للإلكترونات من الصفات التي تتغير في الجدول الدوري للعناصر . معظم العناصر لها ألفة إلكترونية سالبة . الكلور أقوى العناصر التي يمكن أن تقوم بهجوم على الإلكترونات واقتناصها اي انه يمتلك اعلى الفة الكترونية. بينما الرادون أضعفها (انظر الجدول الدوري المرفق) . ورغم أن الألفة الإلكترونية تتغير بطريقة عشوائية خلال الجدول الدوري ، يلاحظ بعض الاتجاهات لها ، فبصفة عامة اللافلزات لها ألفة إلكترونية أكبر من الفلزات . كما أن الغازات النبيلة تعتبر استثناء : ولها ألفة إلكترونية موجبة

- **- السالبية الكهربائية :**
- هي مقياس لقدرة الذرة في الجزيء التساهمي على جذب الإلكترونات في الروابط الكيميائية . وتقوم الذرات المتشابهة في السالبية الكهربائية بسرقة " الإلكترونات من بعضها البعض والذي يرجع لما يسمى " مشاركة " وتكون رابطة تساهمية .... ولكن لو كان هذا الفرق كبير سينتقل الإلكترون إلى أحد الذرات وتتكون رابطة أيونية .اضافة الى ذلك في حالة ان احد الذرات تقوم بسحب الألكترونات بقوة اكبر قليلا من الاخرى فانه تتكون رابطة تساهمية قطبية .
- لا يمكن قياس وتحديد الكهروسالبية بطريقة محددة ومباشرة ولقد اقترحت طرق لقياسها ومنها طريقة موليكن التي تمثل الكهروسالبية المطلقة للذرة بنصف مجموع جهد تأينها (I) والفتها الالكترونية (E) اي ان الكهروسالبية (X) تساوي
- X = 1/2 ( I + E )
- وعلى هذا الاساس تلاحظ كهروسالبية عالية للذرة عندما يكون لها جهد تأين عال والفة الكترونية عالية . وبالرغم من سهولة الصيغة التي اقترحها موليكن غير ان الصعوبة كانت في قياس الالفة الالكترونية والتي لم يتسن قياسها الا لعدد قليل من العناصر . وحتى ان بعض القيم المستحصل عليها يكتنفها بعض الشك .
- وقد اقترحت معايير اخرى للكهروسالبية يبنى بعضها على التركيب الالكتروني وانصاف الاقطار الذرية . وبعضها يبنى على قياسات عزم ثنائي القطب والنسبة المئوية للصفة الايونية اما المعيار الذي اقترحه بولنك والذي هو الان الاكثر استعمالاً فيبنى على المعلومات المشتقة من قياسات طاقة الاواصر الكيميائية .
-

# المحاضرة الثالثة
# الفصل الثاني
# الهيدروجين

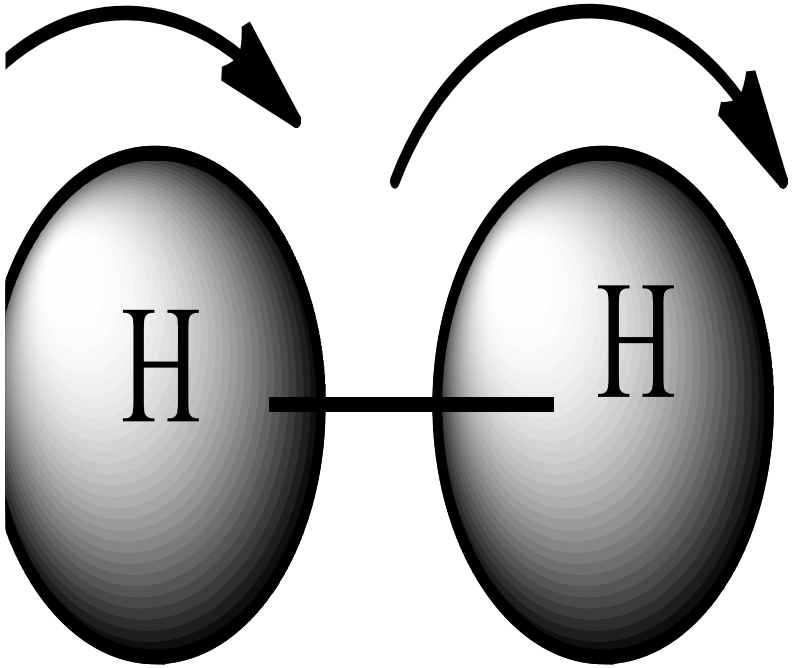


- **الهيدروجين :** وهو اول عناصر الجدول الدوري ولذرته ابسط ترتيب الكتروني معروف من $1S^1$(اوربتال تكافؤي واحد والكترون واحد ) 30% . يؤلف الهيدروجين حوالي من وزن القشرة الارضية حيث يوجد بصورة متحدة في جميع 0.87%وزن الشمس و الانسجة الحيوانية والنباتية وكذلك الماء . كما ان مركباته تفوق مركبات العناصر الاخرى بسبب خفة جزيئاته المتناهية . يعد هنري كافندش اول من صنف الهيدروجين وجمعه ودرسه بصورة تفصيلية عام 1766حيث لاحظ تحرر كمية من هذا الغاز تكون مكافئة لكمية فلز الخارصين عند تفاعله مع الحوامض المخففة مثل حامض الكبريتيك او حامض الهيدروكلوريك حيث اطلق عليه اسم الهواء المشتعل من الفلزات , لاحقا اكتشف نفس الباحث تكون الماء من تفجير الغاز في الهواء او الاوكسجين وفيما بعد اطلق العالم لافوازيه اسم الهيدروجين على هذا الغاز والذي يعني باللغة اللاتينية الغازالمولد للماء او المكون للماء

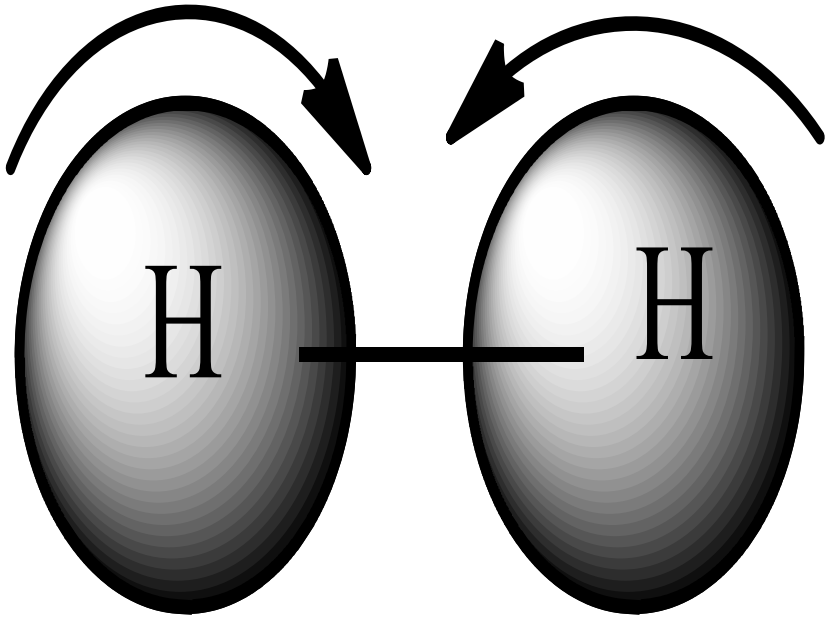
- يتميز غاز الهيدروجين بعدد من الخصائص الهامة التي تؤهله لأن يكون "وقود المستقبل"، فهو وقود نظيف وآمن بيئيا ولا يحرر غازات ضارة عند احتراقه، ويولد طاقة عالية، لذلك يعد من المصادر المميزة للطاقة كوقود أو كناقل للطاقة في خلايا الوقود، حيث يمكن استخدامه سواء بشكل مباشر أو عند خلطه بالغاز الطبيعي بنسب محددة. كما يمكن استعمال الهيدروجين لإنتاج الطاقة بعدة طرق، منها استعماله لتشغيل محركات الاحتراق الداخلي للسيارات والمركبات، أو في خلايا الوقود لإنتاج التيار الكهربائي، كما يستعمل الهيدروجين كوقود في المركبات الفضائية وصواريخ الدفع للاقمار الصناعية
- **الخواص الفيزيائية للهيدروجين :**
- يكون الهيدروجين على شكل غاز ثنائي الذرة. قليل الكثافة عديم اللون والطعم والرائحة لايساعد على التنفس والاحتراق لكنه يشتعل في الهواء بوجود الاوكسيجين ليعطي لهب ازرق غير مضيء مكونا الماء
- كما يعتبر غاز الهيدروجين اخف من الهواء بحوالي 14 مرة، وله درجة غليان مقدارها 21.15 كلفن , ودرجة انصهار 14.02 كلفن. تبلغ انحلالية او ذوبانية الهيدروجين في الماء حوالي 1.6 mg/L. يتميّز الهيدروجين عن باقي الغازات أنّ له أكبر قدرة على الانتشار و أعلى ناقلية حرارية و أكبر قدرة على التدفق، كما أنّ له لزوجة منخفضة نسبيّاً.
- .

- أي ان اهم الصفات الفيزيائية للهيدروجين تتلخص بالنقاط التالية :
-
- **1-غاز عديم اللون والطعم والرائحة وهوعنصر خفيف يعتبر اخف من جميع العناصر**
- **2 - قليل الذوبان في الماء درجة انحلالية في الماء بمقدار 6.1 ملغ/ليتر )**
- **3-غاز ثنائي الذرة عازل للتيار الكهربائي الانه يمتلك أكبر قدرة على الانتشار من بين الغازات جميعها.**
- **4- يملك أعلى موصلية لدرجة الحرارة, وأكبر قدرة على التدفق و درجة لزوجته منخفضة.**
-
- للهيدروجين ثلاثة اطوار في الظروف القياسيّة من ضغط ودرجة الحرارة :
- طور غازي ثنائي الذرة $H_2$ .
- طور سائل عند درجات حرارة أقلّ من 21.15 كلفن يتكاثف الهيدروجين إلى سائل عديم اللون يدعى بالهيدروجين السائل ويرمز له $LH_2$.
- طور صلب حيث يبدأ الهيدروجين بتشكيل بلّورات صلبة عند درجة حرارة مقدارها 14.02 كلفن ويتشكّل عندها مزيج من الهيدروجين السائل والهيدروجين الصلب، والذي يدعى *بالطين الهيدروجيني* .عند درجات حرارة أقلّ من 14.02 كلفن يوجد الهيدروجين بالشكل الصلب فقط.

- 
- **لجزيئة الهيدروجين صفة فيزيائية مهمة جدا وهي الاورثو-هيدروجين و البارا-هيدروجين Ortho and Para Hydrogen** وكما هو الحال في جميع الجزيئات الثنائية الذرة والتي تمتلك نوياتها صفة البرم نجد ان جزيئة الهيدروجين تظهر مايسمى بايزومرية البرم ( Spin Isomerism) وهذا ناتج عن احتمالية ظهور برم النواتين بصورتين مختلفتين بالاتجاه فعندما يكون البرم النووي للنواتين بنفس الاتجاه بصورة متوازية مع عقارب الساعة او عكس عقارب الساعة يطلق عليهم الايزومر اورثو . وفي حالة برم النواتين بصورة معاكسة لبعضهما أي احدهما مع عقارب الساعة والاخرى عكس عقارب الساعة فيطلق عليهم الايزومر بارا
- ان غاز الهيدروجين الاعتيادي هو مزيج متزن لكلا الايزومرين اورثو وباراهيدروجين .
- 




Orthohydrogen

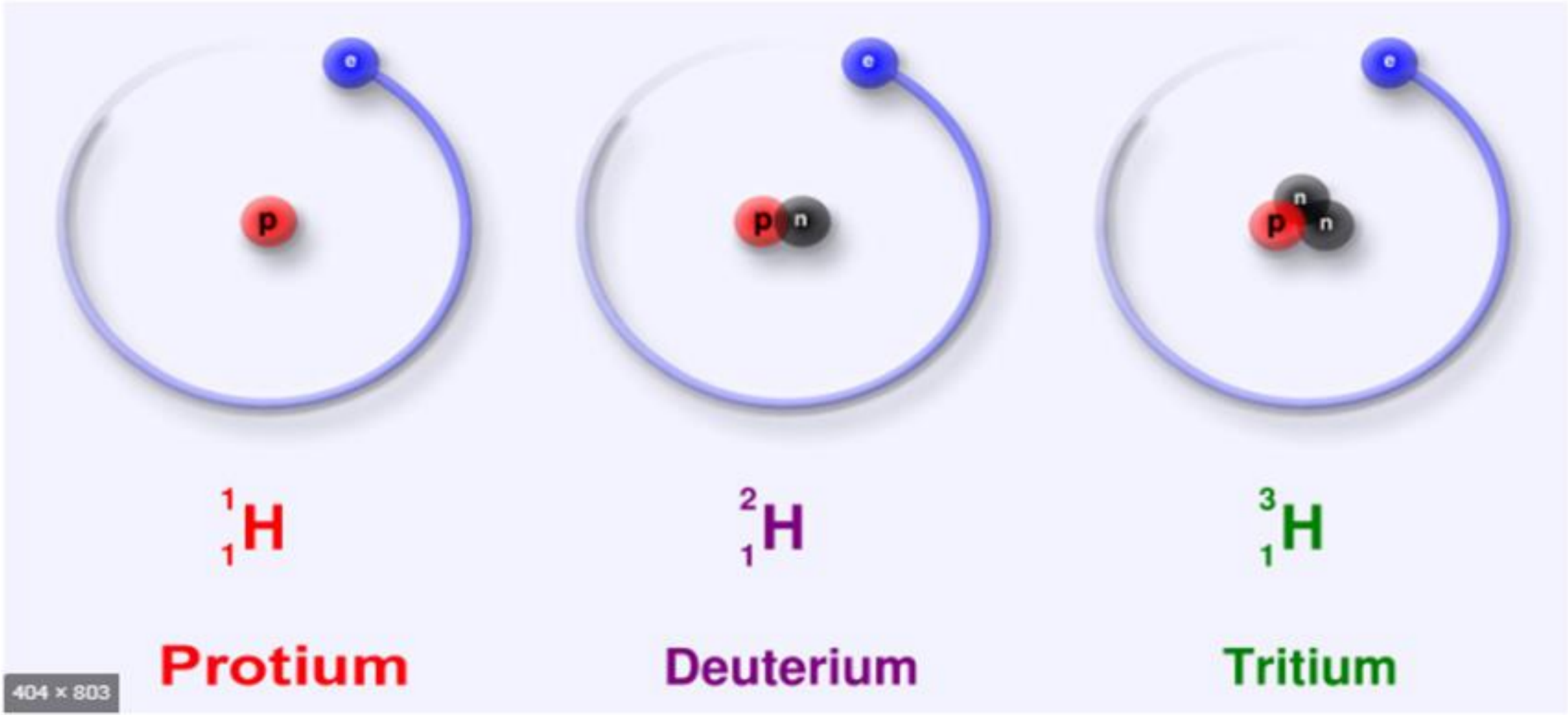



Parahydrogen

.

- **نظائر الهيدروجين :** للهيدروجين سبعة نظائر اهمها النظائر الثلاثة الاولى , والنظائر المتبقية هي نظائر مصنعة قيد الدراسة :
-
- **1-النظير الاول البروتيوم protium:**
-
- يرمز له بالرمز $^{1}H$ يتكون هذا النظير من بروتون واحد ويعتبرأكثر نظائر الهيدروجين ثباتاً وأخفّها وزنا، لهذا النظير وفرة نسبيّة مقدارها ( 99.98%) وهو نظير مستقر وثابت
-
- **2-النظير الثاني الديتيريوم Deuterium:**
-
- ويسمى ديتيريوم $^{2}H$ وتحتوي نواته على نيوترون واحد وبروتون وهو يشكل 0.015% من ذرّات الهيدروجين في الطبيعة. وهو نظير غير مشعّ ولا يشكّل خطراً على الإنسان.
- **3-النظير الثالث التريتيوم Tritium:**
- ويعرف بالتريتيوم $^{3}H$ لهذا النظيرنواة تتكون من نيوترونين وبروتون واحد
- كما يعد التريتيوم نظيرا مشعا حيث يستخدم في مفاعلات الاندماج النووي
-
- **النظائر** $^{4}H$ $^{5}H$ $^{6}H$, $^{7}H$, هي نظائر تم تصنيعها مختبريا في مفاعلات خاصة وهي نظائر مشعة لها اعمار نصف قصيرة جدا تتراوح بين اجزاء من الثانية
-

.
.




404 × 803

# • المحاضرة الرابعة
# طرق تحضير الهيدروجين

- **طرق تحضير الهيدروجين**
-
- **I- تحضير غاز الهيدروجين من الماء :**
-
- **التحليل الكهربائي للماء :**
- يعتبرالماء موصل رديء للكهربائية , الا انه يصبح موصل جيد عند اضافة حامض او قاعدة بنسبة قليلة , يتم تحليل الماء الحاوي على كمية قليلة (15-20 )%من الحامض او القاعدة بواسطة خلية التحليل الكهربائي

- **تفاعل الماء مع الفلزات القلوية او الترابية :** اذ يستخدم الماء البارد في التفاعل مع الفلزات القلوية على شكل ملغم مثل ملغم (الصوديوم-زئبق) لتحرير الهيدروجين وذلك لكون التفاعل قوي جدا و لتقليل حدة التفاعل فعند استخدام الملغم يتم تعرض جزء صغير من سطح الفلز للماء مما يساعد في ابطاء التفاعل
-
- $2\ Na(Hg) + 2\ H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow$
  -
- **من امرار الماء الساخن او بخار الماء فوق سطح المعدن الساخن** مثل Zn , Fe , Mn , Co , Cr , Sn لتحرير الهيدروجين .
  -
- $Zn + H_2O \rightarrow ZnO + H_2\uparrow$
  -
  -
- $3Fe + 4\ H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4\ H_2\uparrow$
  -

- **من تفاعل الماء مع الهيدريدات الايونية:** حيث تتحلل الهيدريدات الايونية مائيا وتحرر الهيدروجين , اذ يتاكسد ايون الهيدريد الى الهيدروجين ويمكن اعتبار هذه التفاعلات تفاعلات (حامض – قاعدة)
-
-

- $NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2 \uparrow$
-
- $LiH + H_2O \rightarrow LiOH + H_2 \uparrow$
-
- $CaH_2 + 2\ H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2\ H_2 \uparrow$
-
-
-

- **من تفاعل الماء مع غاز الميثان** : حيث يتفاعل غازالميثان مع بخار الماء في درجة حرارة عالية بوجود عامل مساعد لينتج غاز الهيدروجين واحادي اوكسيد الكاربون
-

- $CH_4 + 2\ H_2O \rightarrow CO + 3H_2$

- **II - تحضير غاز الهيدروجين من الحوامض :**
- يحضر( يتحرر ) غاز الهيدروجين بهذه الطريقة من خلال تفاعل الفلزات التي تمتلك فعالية عالية والتي يكون موقعها فوق الهيدروجين في السلسلة الكهروكيميائية مثل الفلزات القلوية والفلزات القلوية الترابية وبعض الفلزات الانتقالية مثل الزنك والمغنيسيوم والحديد مع حامض الهيدروكلوريك المخفف او حامض الكبريتيك المخفف كما في المعادلات التالية

- $Mg + 2HCl \rightarrow MgCl2 + H_2\uparrow$
- $Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$
- $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$

- **III- تحضير الهيدروجين من القواعد** تتفاعل الفلزات ذات السلوك االمفوتيري مثل Zn , Al , Sn , Pb , Si مع المحاليل الساخنة للقواعد مثل NaOH , KOH لتحرر الهيدروجين

- **$Zn + 2NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + H_2\uparrow$**
- **Sodium Zincate**

- **$Sn + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SnO_3 + 2H_2\uparrow$**
- Sodium Stannite

- **$2Al + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow 2Na_2AlO_2 + 3H_2\uparrow$**
- **Sodium meta-aluminate**

- **( طريقة أوبينو )**لتحضير غاز الهيدروجين :
-
- يتم الحصول على الهيدروجين النقي جدا و بسرعه من تفاعل هيدروكسيد البوتاسيوم مع الالمنيوم الباودر حيث تستخدم هذه الطريقة في الاغراض العسكرية .
-
- $2Al + 2KOH + 2H_2O \rightarrow 2KAlO_2 + 3H_2\uparrow$
-
-
- **VI - طريقة التحلل الحراري للامونيا :-** اذ يتم تعريض الامونيا الى درجة حرارة عالية بوجود عامل مساعد
-
- $2NH_3 \xrightarrow{\Delta} N_2 + 3H_2\uparrow$

.

- **تفاعلات غاز الهيدروجين :**
-
- التفاعل مع الهالوجينات :
- يتفاعل الهيدروجين مع الهالوجينات بصورة مختلفة لكل عنصر منها حيث يكون التفاعل مع الفلور مصحوبا بانفجار
- $H_2 + F_2 \rightarrow 2HF + ☼ 128$ kca\ mol
-
- ومع الكلورلايتم التفاعل الا بوجود الحرارة او الضوء و يكون التفاعل مصحوبا باشتعال
-
-
- $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl +$ لهب
-
- ومع البروم يكون التفاعل اكثر تعقيدا ويحتاج الى تسخين ويعتبرتفاعل عكسي
-
- $H_2 + Br_2 \leftrightarrow 2HBr \quad 17.3 \quad kcal / mol$
- في حين يكون التفاعل مع اليود غير تام
-
- $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI \quad 3.7 \quad kcal / mol$

-

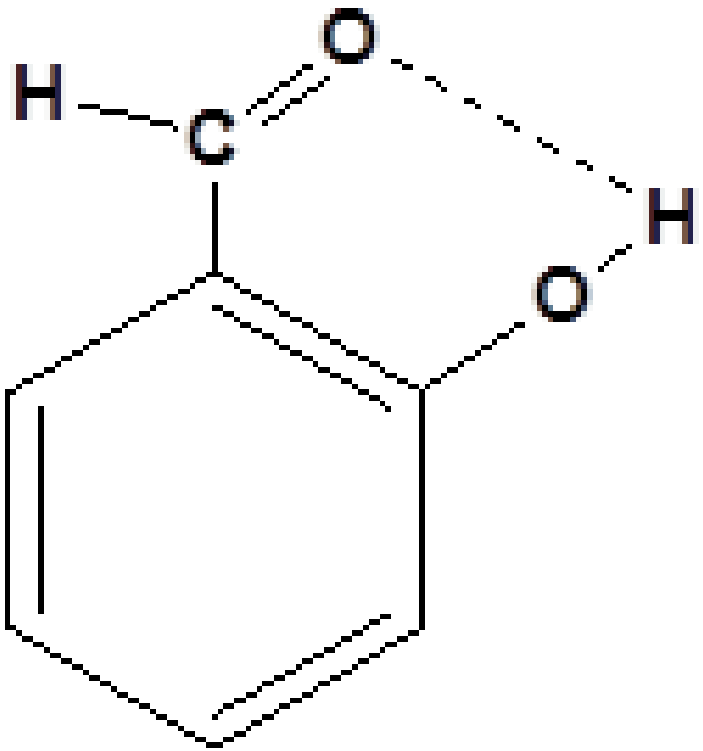
- التفاعل مع الكبريت و النتروجين :
-
- يحترق الكبريت في جو من الهيدروجين مكونا كبريتيد الهيدروجين
-
- $H_2 + S \rightarrow H_2S$
-
-
- يتفاعل غاز النيتروجين مع الهيدروجين عند درجة حرارة وضغط عاليين بوجود الحديد كحفازمكونا غازالامونيا
-
- $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$
-
- **التفاعل مع الفلزات**
- يتحد الهيدروجين مع الفلزات ذات الكهروموجبية العالية وتحت ظروف معينة مكونا الهيدريدات
- **H 2 2 +Na →2 NaH**
-
- # من صفات الهيدروجين المهمة قدرته على الاختزال اذ يختزل العديد من الاكاسيد عند درجات الحرارة العالية محولا اياها الى الاكاسيد الاوطأ وبوجود عوامل حفازة مثل البلاتين يكون الهيدروجين قادرا على اختزال الكثير من المركبات العضوية مثل المركبات الغير مشبعة والالديهايدات والمركبات النيتروجينية
- **تتطلب عملية تفكيك الهيدروجين $H_2$ الى حرارة عالية جدا 2000 مؤية وهذا يعلل عدم فعاليته في درجات الحرارة الاعتيادية**
-

- 
- **الاصرة الهيدروجينية**
- 
- وهي الاصرة التي تربط ذرة الهيدروجين في مركباته مع الذرات ذات الكهروسالبية العالية مثل الاوكسجين والنايتروجين والفلور .ان هذا الميل بحد ذاته استقطابي لذرة الهيدروجين على الذرات الاخرى .يؤدي الى تكوين هذه الاصرة الضعيفة نسبيا وان من اسباب تكونها هو:
- صغر حجم ذرة الهيدروجين
- عدم قدرة نواتها على حجب تاثير الزوج الالكتروني المشترك
- 
- وعلى مستوى الجزيئة يمكن التحقق من وجود التاصر الهيدروجيني وذلك بملاحظة المسافة القصيرة جدا بين الذرات تلك المسافات التي تكون اقل من المتوقعة من مجموع انصاف اقطار فاندرفالز
- الاصرة الاصلية في المركبات اقوى من الاصرة الهيدروجينية حيث تم معرفة ذلك من قياس طول الاصرة حيث وجد ان الاصرة الاصلية اقصر من الاصرة الهيدروجينية كلما زاد طول الاصرة كلما اصبحت هذه الاصرة ضعيفة
- نتيجة للتاصر الهيدروجيني تنتج خواص تميز هذه المركبات عن مثيلاتها مثل

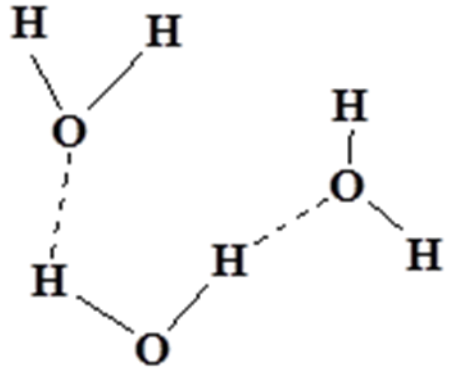
درجات الغليان العالية للمواد تؤكد على وجود التاصر الهيدروجيني •

- **انواع الاواصر الهيدروجينية**
-

- يكون التاصر الهيدروجيني على نوعين :
- الاصرة الهيدروجينية الضمنية : هي الاصرة التي تنشأ ضمن نفس الجزيئة



- الاصرة الهيدروجينية البينية : هي الاصرة التي تنشأ بين جزيئتين او اكثر مثل تلك التي تنشاء بين جزيئات الماء




- ما الفرق بين المركبات التي تمتلك اواصر هيدروجينية ضمنية والمركبات التي تمتلك اواصر هيدروجينية بينية ؟؟؟
- ج/ المركبات التي تحتوي اواصر هيدروجينية ضمنية تكون درجة غليانها اوطأ من تلك التي تمتلك اواصر هيدروجينية بينية

- **مركبات الهيدروجين**

- 
- نظرا لفعالية الهيدروجين وصغر حجمه فانه يتفاعل مع العناصر مكونا مركبات تسمى الهيدريدات تصنف حسب حالة الاكسدة لعنصر الهيدروجين الى $H^-$ ( 1-), $H^+$(1+)
- 
- **1- الهيدريدات الايونية او الملحية :** وهي التي تتكون من تفاعل الهيدروجين مع العناصر ذات
- الكهروسالبية الواطئة (كروسالبيتها 1 او اقل ) وتسمى كذلك بالهيدريدات الملحية مثل
- KH , NaH , $CaH_2$ وهي مركبات بلورية صلبة ففي هذه المركبات يسحب الهيدروجين الكترون واحد من العنصر ويتحول الى **#ايون الهيدريد السالب $H^-$#** نجد ان تكون الهيدريدات الايونية يكون مقتصرا
- على العناصر الفعالة ذات جهد التأين المنخفض مثل عناصر المجموعة الاولى والثانية وذلك بسبب
- ا- الالفة الالكترونية للهيدروجين منخفظة جدا
- ب- حرارة تكوين الاصرة لجزيئة الهيدروجين عالية
- وتتحلل هذه الهيدريدات في الماء لتحرر القواعد كما في المعادلة التالية
- 
- **$NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$**
- 

- **- الهيدريدات التساهمية** : وهي التي تتكون من تفاعل الهيدروجين مع العناصر التي تكون ذات سالبية كهربائية اعلى من 2ويأخذ الهيدروجين حالة الاكسدة +1 ,$H^+$ففي هذه الحالة يحدث اشتراك بالالكترونات بين العنصر والهيدروجين مثل الهالوجينات

- **HCl , HBr , HI**

-

- 3- **الهيدريدات الفلزية (الخلالية )** : وهي التي تتكون من تفاعل الهيدروجين مع الفلزات الانتقالية , في هذه المركبات لايحدث تغيير في ترتيب ذرات الفلز لان الهيدروجين يحتل الفراغات الموجودة في البنية البلورية للفلز( المواقع الخلالية في بنية الفلز ) وفي أكثر الاحيان لا تخضع هذه المركبات لقوانين التكافؤ الكيميائي

- **$M + H_2 \rightarrow MH_2$**

-

- تحضر الهيدريدات الفلزية من التفاعل المباشر للهيدروجين مع الفلز عند درجات حرارية وضغط عاليان لاتعتبر الهيدريدات الخلالية مركبات حقيقية اذ تتفكك عند درجات حرارية عالية معطية الهيدروجين النقي جدا والفلز الذي يكون بشكل مسحوق عالي الفعالية

- استخدامات الهيدروجين
-

- يستخدم الهيدروجين في صناعة الميثانول والنشادر ( الامونيا ) والتي بدورها تستخدم في صناعة الازوت ونترات الامونيوم وكذلك يستخدم الهيدروجين في صناعة اليوريا المستخدمة كسماد. بالاضافة إلى استخدامه في صناعة HCl حامض الهيدروكلوريك وبيروكسيد الهيدروجين $H_2O_2$ المستخدم في المجالات الطبية و المستشفيات . من ناحية أخرى يستخدم الهيدروجين في هدرجة الزيوت ..ويعتبر الهيدروجين السائل ذو أهمية خاصة حيث يستخدم كوقود للصواريخ وكذلك تستعمل نظائر الهيدروجين D وT في التفاعالت النووية لانتاج الطاقة الهيدروجينية

# الفصل الثالث

# الفلزات القلوية Alkali Metals

# المحاضرة الخامسة

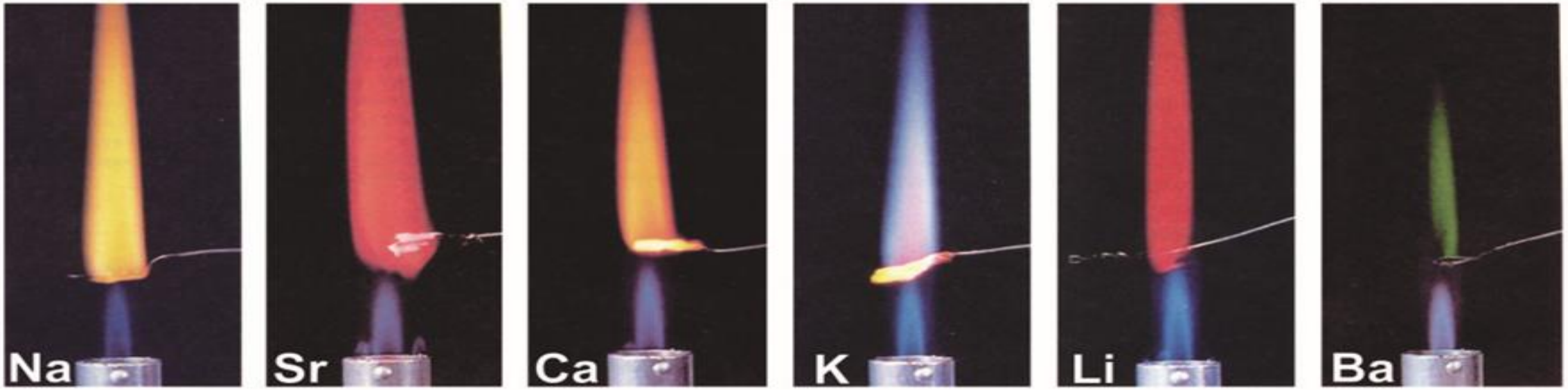
- الفلزات القلوية هي سلسلة كيميائية للعناصر الموجودة في المجموعة الأولى في الجدول الدوري، باستثناء الهيدروجين وهي : ليثيوم ، صوديوم ، بوتاسيوم ، روبيديوم ، سيزيوم ، فرنسيوم.
- وكل هذه العناصر نشطة كيميائيا ولذا فمن النادر وجود أي عنصر منها في حالته المفردة، فغالباً ما تحفظ في الزيوت المعدنية أو الكيروسين كي لا تتفاعل مع الهواء . .الفلزات القلوية لها لون فضي وهي صلبة كما أنها ذات كثافة قليلة، وتتفاعل بشدة مع الهالوجينات لتكوين ملح أيوني مثل KCl ,NaCl. وتمتلك عناصر هذه السلسة إلكترون واحد في غلافها الخارجي، ولذا فإنها تصل إلى وضع الطاقة الأفضل لها بغلاف إلكتروني ممتلئ عن طريق فقد إلكترون لتكوين أيون له شحنة موجبة قيمتها 1. اي ان حالة الأكسدة لعناصر هذه المجموعة هي 1+ .
- عنصر الهيدروجين بإلكترونه الوحيد يوضع في أعلى المجموعة الأولى ولكنه ليس من الفلزات، بالإضافة إلى أنه يوجد في الطبيعة على هيئة غاز ثنائي الذرة. ولإزالة إلكترون الهيدروجين الخارجي نحتاج كمية من الطاقة أكبر من الكمية اللازمة لإزالة الإلكترون الخارجي للفلزات. والهيدروجين يماثل الهالوجينات في أنه يحتاج إلى إلكترون لملئ غلاف الطاقة الخارجي له، وعلى هذا فيمكن اعتبار أن الهيدروجين يتصرف مثل الهالوجينات في بعض الظروف وينتج من ذلك أيون الهيدريد . تحت ظروف الضغط العالية مثل التي توجد في داخل كوكب المشتري، يمكن للهيدروجين أن يكون في صورة معدنية ويتصرف مثل الفلزات القلوية.
-
-

- **الصفات العامة للفلزات القلوية .**

- تحتوي ذرات العناصر القلوية على الكترون واحد في مدارها الخارجي حيث ان هذا الالكترون يحجب كثيرا عن جذب النواة لذا نجد ان طاقات التأين لهذه العناصر واطئة مقارنة بطاقات التأين للعناصر الاخرى . ان طاقة تأين السيزيوم هي اقل طاقة تأين اولي من اي عنصر اخر معروف ولكن طاقة التأين الثاني تكون عالية بعشرة اضعاف طاقة التأين الاولى .
- ان العناصر القلوية بصورة عامة تظهر حالة تأكسد احادية موجبة بفقدانها الالكترون الخارجي بسهولة . وبالنظر للتشابه في التركيب الالكتروني لهذه العناصر نجد ان العناصر القلوية تتشابه كثيرا في خواصها الكيميائية .
- ان الفلزات القلوية مواد لينة لماعة وشديدة التأكسد نظرا لفاعليتها الشديدة . ولهذا فهي لا توجد بصورة حرة في الطبيعة حيث تتفاعل بشدة مع الماء ولذلك نجد انها توجد في مياه البحار على شكل املاح كلوريدات . ولنفس السبب فان العناصر القلوية هي من مكونات الصخور التي يمكن عدها مركبات للعناصر القلوية .
- ان كلا من ايوني الصوديوم والبوتاسيوم عناصر مهمة في الخلايا الحية وهي تدخل في تركيبها وتوثر على فعالياتها , كعمليات الضغط التنافذي في الخلية وفعالية الانزيمات . ان الصوديوم والبوتاسيوم فقط يوجدان بنسبة عالية في القشرة الارضية , اما بقية العناصر القلوية فهي اقل وجودا والفرانسيوم يتكون في الطبيعة من اشعاع عنصر الاكتينيوم لدقائق الفا والفرانسيوم المتكون ذي عمر نصف 22 دقيقة يطلق اشعة بيتا ليعطي عنصر الراديوم المشع .

- ان مركبات هذه العناصر بصورة عامة ايونية ولكن هناك بعض المركبات العضوية الفلزية تكون ذات طبيعة تساهمية . وتظهر الصفات التساهمية بصورة واضحة في الجزيئات الثنائية للفلزات القلوية $M_2$ في حالتها البخارية .
- تزداد فعالية العناصر القلوية بزيادة اعدادها الذرية حيث ان جهد التأين يقل كلما زاد العدد الذري للعنصر القلوي فعنصر السيزيوم يعد على هذا الاساس اكثر هذه العناصر فعالية في حين يعد الليثيوم اقلها فعالية .
- حجوم ذرات العناصر القلوية تزداد بزيادة العدد الذري ويعد العنصر القلوي اكبر عناصر دورته حجما سواء في حالته الذرية ام الايونية . ومن ذلك يتبع ان مقدار تركيز الشحنة على الحجم قليل نسبيا اي : ان القابلية الاستقطابية لهذه العناصر قليلة فهي لا تميل لهذا السبب الى تكوين ايونات معقدة ولنفس السبب فان طاقات التميؤ لهذه العناصر تكون قليلة .
- ان درجات انصهار وغليان عناصر الزمرة الاولى تقل بازدياد الحجم الذري او العدد الذري
- وكما مر بنا سابقا فان فعالية هذه العناصر تجاه المواد الكيميائية ما عدا تفاعلها من النيتروجين تزداد من عنصر الليثيوم الى عنصر السيزيوم فالمعروف ان الليثيوم يتفاعل ببطء في حين يتفاعل الصوديوم بحدة ويحدث عنصر البوتاسيوم لهبا عند تفاعله مع الماء اما عنصرا الربيديوم والسيزيوم فيحدث كل منهما انفجارا عند تفاعله مع الماء

- الليثيوم هو اصغر العناصر حجما لذا فقد اصبح ذا استقطابية عالية وذلك بسبب قوة الاستقطاب في عنصر ما هي النسبة بين تركز الشحنة الى الحجم , وبذلك يشذ عنصر الليثيوم في كثير من صفاته عن بقية عناصر مجموعته في حين نجد هناك تشابها بين عنصر الليثيوم وصفات عنصر المغنيسيوم الذي يقع في زمرة العناصر القلوية الترابية بسبب تشابه اصاف اقطارهما ومن ثم التشابه في قابلية استقطابهما (تركز الشحنة /الحجم) .
- عند تعرضها للهب ينتج عنها ألوان يعرف بها كل عنصر على حده.



- **التشابه مع صفات عنصر المغنيسيوم .**
- تكون درجة انصهار الليثيوم وغليانه عاليتين مقارنة بدرجة انصهار وغليان بقية عناصر المجموعة ,كما انه اكثر صلابة .
- يظهر الليثيوم ميلا للذوبان في المذيبات وتكوين مركبات ذات طبيعة تساهمية بصورة مشابهة للهيدروجين مثل HF , LiF تكون مركبات ذات صفات تساهمية .
- يتحد الليثيوم مع النيتروجين في درجة حرارة 45 درجة مئوية ويتكون نتريد الليثيوم وعلى نفس الغرار يتحد المغنيسيوم مع النيتروجين وكما هو مبين ادناه :

$$6Li + N_2 \longrightarrow 2Li_3N$$

$$3Mg + N_2 \longrightarrow Mg_3N_2$$

- ويكون تفاعل كل من الليثيوم والمغنيسيوم مع النيتروجين بطيئا عند درجات الحرارة الواطئة ولكنه يزداد بارتفاع درجة الحرارة (200) درجة مئوية ولذا فان كلا من الليثيوم والمغنيسيوم يستعمل لإزالة النيتروجين من الغازات الاخرى .

- جميع الفلزات القلوية ما عدا عنصر الليثيوم تتمكن من استبدال ايون الهيدروجين الحامضي في المركب $C_6H_5C=$ C-H محررة غاز الهيدروجين .
- ان منصهرات العناصر القلوية تمتزج مع بعضها البعض ما عدا منصهر الليثيوم لا يمتزج مع اي عنصر من عناصر مجموعته ما عدا الصوديوم وفوق درجة 380 درجة مئوية .
- ان خاصية ايون الليثيوم كونه صغير جدا وتتركز عليه شحنة عالية جعل مركباته تشذ بالمقارنة مع مركبات عناصر الزمرة فنجد ان ايون الليثيوم الصغير يكون مركبات مستقرة مع الايونات السالبة الصغيرة الحجم بسبب كون طاقة الشبكية عالية على نقيض ذلك فان المركبات الايونية المتكونة من ايونات سالبة كبيرة الحجم لا تكون مستقرة لضعف قوة الرص بين تلك الايونات الكبيرة جدا والصغيرة جدا .ان هيدريد الليثيوم LiH ثابت في درجات الحرارة الاعتيادية ولا يتجزأ الا في درجات الحرارة العالية 955 درجة مئوية .
- يتفكك هيدروكسيد الليثيوم LiOH عند درجة الاحمرار في حين تتسامى بقية هيدروكسيدات العناصر القلوية . ويكون هيدروكسيد الليثيوم اقل ذوبانا من بقية هيدروكسيدات العناصر القلوية .
- تكون كاربونات الليثيوم $Li_2CO_3$ اقل ثباتا مقارنة ببقية كاربونات الفلزات القلوية .
- تتشابه املاح الليثيوم والمغنيسيوم من حيث قابلية ذوبانها في الماء وبالنظر للطبيعة التساهمية لهاليدات والكيلات الليثيوم والمغنيسيوم فإن هذه المركبات تذوب في المذيبات العضوية .
- ملاحظة : المركب الايوني يفضل الذوبان في المذيبات الايونية المستقطبة .
- المركب التساهمي يفضل الذوبان في المذيبات التساهمية الغير مستقطبة .

# الفصل الثالث
# الفلزات القلوية Alkali Metals
# المحاضرة السادسة

- **<u>طرق تحضير الفلزات القلوية واستعمالاتها .</u>**
- يحضر الليثيوم والصوديوم بطريقة التحلل الكهربائي لمنصهرات املاح هذين العنصرين وكما مبين في المعادلة ادناه :
- $$2NaCl \rightarrow 2Na + Cl2$$
- يتم التفاعل اعلاه عند درجة 800 مْ .
- اما بالنسبة لبقية عناصر المجموعة والتي تشمل كل من البوتاسيوم والروبيديوم والسيزيوم فتحضر عن طريق اختزال كلوريدات هذه العناصر , والسبب في عدم استخدام طريقة التحلل الكهربائي لاملاح هذه العناصر في تحضيرها يعود الى ان درجات انصهار املاح هذه العناصر واطئة نسبيا .
-

- يختزل كلوريد البوتاسيوم مع عنصر الصوديوم وكما مبين ادناه :

- $\mathbf{KCl + Na \rightarrow K + NaCl}$

- *يختزل الروبيديوم مع عنصر الكالسيوم وكما مبين ادناه :

- $\mathbf{2RbCl + Ca \rightarrow 2Rb + CaCl2}$

- *اما السيزيوم فيحضر من اختزال الومينات السيزيوم مع عنصر المغنيسيوم وكما مبين ادناه :

- $\mathbf{2CsAlO2 + Mg \rightarrow MgAl2O4 + 2Cs}$

- يتم تنقية جميع هذه الفلزات بعد تحضيرها بعملية التقطير التجزيئي .
- ان فلز الصوديوم يستعمل بكميات كبيرة بصفة عامل مختزل قوي حيث يستعمل في كثير من الصناعة كالاصباغ العضوية والعقاقير وكذلك في اختزال مركبات بعض العناصر وتحويلها الى فلزات حرة كما يستعمل الصوديوم في تحضير العديد من المركبات منها سيانيد الصوديوم وبيروكسيد الصوديوم وفي صناعة السبائك كما ان بخار الصوديوم في المصابيح يعطيها لزنا اصفر قويا يستعمل في اضاءة الطرق الخارجية , كما ويستعمل الليثيوم عاملا مجففا وفي تنقية الفلزات والليثيوم له القابلية للاتحاد مع الهيدروجبن وتكوين الهايدريدات ومع الاوكسجين والنيتروجين والكبريت , وبالنظر لتأثر السيزيوم بالضوء فانه يستعمل في صناعة الخلايا الضوئية .

## محاليل الفلزات القلوية فى سائل الامونيا .

عادة عند وضع قطعة صغيرة من فلز قلوي في سائل الامونيا يتحول لون المحلول الى اللون الازرق وعند اضافة زيادة من الفلز القلوي يتحول الى اللون الازرق الغامق وبإضافة زيادة اخرى يصبح اللون برونزي وينفصل هذا اللون البرونزي عن المحلول الازرق وبالإضافة المستمرة يتحول جميع المحلول الازرق الى اللون البرونزي . وقد وجد ان هذا السائل الناتج موصل للكهربائية وعند تبخير الامونيا يعود الفلز الى ما كان عليه .

ان تفسير هذه الظاهرة اعتمد على تأين الفلز وتحوله الى ايون موجب مع اطلاق الالكترونات وان هذه الالكترونات تحاط بمجموعة من جزيئات المذيب (الامونيا) وقد عرف الالكترون المحاط بهذه الجزيئات بالإلكترون المتمذوب (Solvated Electron) ويمكن توضيح ذلك بالمعادلة الاتية :

$$M + NH_3 \longrightarrow M^+ + [e(NH_3)_n]^-$$

ان لهذا الالكترون عمر نصف طويل نسبيا , وتم تشخيص اللون الازرق من الدراسات الطيفية حيث يمتص في المنطقة الطيفية التي تعادل 15000 انكستروم وبما ان الايونات الفلزية عديمة اللون

## مركبات فلزات العناصر القلوية .

نظر لفاعلية هذه العناصر الشديدة فلها القابلية على تكوين العديد من المركبات والاملاح المختلفة من بين هذه المركبات :

**1-الهيدريدات** هي مركبات بلورية بيضاء , يتم تحضيرها من تسخين فلز قلوي مع غاز الهيدروجين ذات صيغة

عامة MH وكما مبين ادناه :

$$2M + H_2 \longrightarrow 2MH$$

ومن خواص هذه الهيدريدات ما يلي :

1- موصلة للكهربائية في حالتها المنصهرة .
2- تستخدم كعوامل مختزلة .
3- مواد صلبة بيضاء بلورية .
4- تتفاعل بشدة مع الماء وتحرر الهيدروجين .

$$MH + H_2O \longrightarrow MOH + H_2$$

## 2-النتريدات والمركبات النيتروجينية

مثالها نتريد الليثيوم $Li_3N$ والذي يحضر من تسخين الليثيوم مع غاز النيتروجين عند درجة 45 درجة مئوية وهو عبارة عن مسحوق احمر غامق

$$6Li + N_2 \longrightarrow 2\ Li_3N$$

- ان نتريد الليثيوم يكون ذا طبيعة ايونية واكثر ثباتا من بقية نتريدات الفلزات القلوية , اما بقية نتريدات العناصر القلوية فتحضر بطرق اخرى مختلفة فمثلا يتم الحصول على نتريد الصوديوم من اذابة الصوديوم مع ازيد الصوديوم في سائل الامونيا وبعد ان يتبخر سائل الامونيا نحصل على مادة صلبة حمراء من نتريد الصوديوم كما في التفاعل الآتي :

- Na + NaN3 + NH3 3 Na3N +NH38
  - ان نتريد الصوديوم يتجزأ في درجة 150 درجة مئوية ليعطي هيدريد الصوديوم والامونيا وكما موضح ادناه :
- NaN3+5H2 NaH +3NH3
  - لا تذوب هذه MNH2 , ان العناصر القلوية عند تسخينها مع الامونيا تعطي بلورات بيضاء لاميدات هذه الفلزات الاميدات في المذيبات العضوية وانما تتحلل في الماء البارد لتعطي الامونيا .
- MNH2 + H2O MOH + NH3
  - في انحاء مختلفة من العالم وخاصة بكميات كبيرة في شيلي وعلى هذا الاساس NaNO3 توجد نترات الصوديوم تعرف بملح شيلي وتعد هذه النترات مصدرا لتحضير حامض النتريك والمركبات النيتروجينية الاخرى وتعد نترات البوتاسيوم وكما استعملت قديما ذات اهمية في صناعة البارود الذي يتكون من مزيج من نترات البوتاسيوم والكبريت والكاربون حيث تعد نترات البوتاسيوم عاملا مؤكسدا جيدا عند اشتعال البارود يؤدي الى حدوث حجوم كبيرة وحرارة من الغازات وهي ثاني اوكسيد الكبريت واول اوكسيد الكاربون وثاني اوكسيد الكاربون والنيتروجين , كما وتستعمل نترات البوتاسيوم سمادا كيمياويا ومصدرا للنباتات الخضراء , تحضر نترات البوتاسيوم من كلوريد البوتاسيوم كما مبين ادناه :

- 3 KCl + 4HNO3 3KNO3 + Cl2 + NOCl + 2H2O
- KCl + 2NO2 KNO3 + NOCl

- ان نترات الصوديوم والبوتاسيوم والربيديوم والسيزيوم تتجزأ معطية النتريتات والاوكسجين بينما تتجزأ نترات الليثيوم معطية اوكسيد الفلز والاوكسجين والنيتروجين .

3- اكاسيد الفلزات القلوية

- ان عنصر الليثيوم هو الوحيد من بين العناصر القلوية الذي يتحد مع الاوكسجين مباشرة ليكون اوكسيد الليثيوم .

- $4\ Li + O_2 \rightarrow 2Li_2O$

- في حين تحضر الاكاسيد المماثلة للصوديوم والبوتاسيوم من تسخين نترات هذه الفلزات او الاكاسيد الفوقية لها .

- $KCl + 2NO_2 \rightarrow KNO_3 + NOCl$