

# الأكاديمية العربية الدولية



الأكاديمية العربية الدولية  
Arab International Academy

---

## الأكاديمية العربية الدولية المقررات الجامعية

---

سلسلة أكسفورد لمبادئ الكيمياء

# أساسيات الكيمياء غير العضوية

## FOUNDATIONS OF INORGANIC CHEMISTRY

تأليف

جون إ. أندروز  
John E. Andrews

مارك ج. وينتر  
Mark J. Winter

ترجمة

أ. حسني حسن يحيى

د. محمد إبراهيم النزالي

(مشورات أكسفورد العلمية)





سلسلة أكسفورد لمبادئ الكيمياء

# أساسيات الكيمياء غير العضوية

## FOUNDATIONS OF INORGANIC CHEMISTRY

تأليف

جون إ. أندرو  
John E. Andrew

مارك ج. وينتر  
Mark J. Winter

ترجمة

د. محمد إبراهيم غزالي  
أ. حسني حسن يحيى  
قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة الملك سعود

منشورات أكسفورد العلمية

النشر العلمي والمطابع - جامعة الملك سعود

ص.ب. ٦٨٩٤٣ - الرياض ١١٥٣٧ - المملكة العربية السعودية



ح جامعة الملك سعود، ١٤٣٣ هـ (٢٠١٢ م)

هذه الترجمة العربية مُصرَّحٌ بها من مركز الترجمة بالجامعة لكتاب:

Foundations of Inorganic Chemistry

By: Mark J. Winter and John E. Andrew

© Oxford University Press Inc., New York, 2000

*This translation of **Foundations of Inorganic Chemistry** was originally published in English in 2000. This translation is published by an arrangement with Oxford University Press.*

فهرسة مكتبة الملك فهد الوطنية أثناء النشر

وينتر، مارك ج.

أساسيات الكيمياء غير العضوية. / مارك ج. وينتر؛ جون إ. أندرو؛ محمد إبراهيم

غزالي؛ حسني حسن يحيى. - الرياض، ١٤٣٣ هـ

١٨٨ ص، ٢٤×١٧ سم

ردمك: ٩-٠٢٤-٥٠٧-٦٠٣-٩٧٨

١- الكيمياء غير العضوية أ. أندرو، جون إ. (مؤلف مشارك)

ب. غزالي، محمد إبراهيم (مترجم) ج. يحيى، حسني حسن (مترجم)

د. العنوان

١٤٣٣/٥٠٢٥

ديوي ٥٤٦

رقم الإيداع: ١٤٣٣/٥٠٢٥

ردمك: ٩-٠٢٤-٥٠٧-٦٠٣-٩٧٨

حكمت هذا الكتاب لجنة متخصصة، وقد وافق المجلس العلمي على نشره في اجتماعه الخامس عشر للعام الدراسي ١٤٣٢/١٤٣٣ هـ، الذي عُقد بتاريخ ١٤٣٣/٥/٩ هـ، الموافق ٢٠١٢/٤/١ م.

تحت إرادة العامة للنشر العلمي والظمان عن عدم وضوح بعض أشكال الكتاب بسبب عدم وضوحها من المصدر

النشر العلمي والمطابع ١٤٣٣ هـ



## مقدمة المترجمين

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على أشرف الأنبياء والمرسلين ، سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم ، وبعد :

لقد اخترنا ترجمة هذا الكتاب لما لمسناه من أهمية فهم أساسيات الكيمياء غير العضوية كحجر الأساس للبناء الكيميائي. تضمن الفصل الأول الشكل البنائي الذري ، والجدول الدوري ، والدورية. وتضمن الفصل الثاني الأشكال البنائية الفلزية ، والأشكال البنائية الأيونية ، والربط التساهمي ، وحالة الأكسدة. وتضمن الفصل الثالث الحديث عن عنصر الهيدروجين ، والمركبات الثنائية "الهيدريدات" ، وحمض الكبريتيك وحمض النيتريك. وتضمن الفصل الرابع عناصر القطاع-s ، والاستخدامات ، والوجود والاستخلاص ، والشكل البنائي للعناصر ، والميول الدورية أسفل عناصر القطاع-s ، وجهد القطب القياسي ، والتفاعلات النموذجية ، والمركبات. وتضمن الفصل الخامس عناصر القطاع-p ، والاتجاهات خلال الجدول الدوري ، والحجم الأيوني ، والاتجاهات في صيغ الهاليدات والأكاسيد ، وأشكال جزيئات القطاع-p ، وعناصر المجموعات من الثالثة عشرة حتى الثامنة عشرة. وتضمن الفصل السادس عناصر القطاع-d ، وحالة الأكسدة المتغيرة ، والعناصر الانتقالية والمركبات الملونة ، والمركبات المائية ، وحامضية المعقدات المائية ، وتفاعلات تبادل

الليجانند في المعقدات المائية ، وأنواع الليجانند ، والجهود القياسية وتفاعلات الأكسدة والاختزال ، وبعض مركبات القطع-d الهامة.  
أدعو الله أن نكون قد وفقتنا في إثراء المكتبات العربية بهذا الكتاب لتعم الفائدة على كل من يقرأه. والله الموفق.

د. محمد إبراهيم غزالي

أ. حسني حسن يحيى

## هدف هذه السلسلة

### SERIES EDITOR'S FOREWORD

صُممت معظم سلسلة كتب أكسفورد لمبادئ الكيمياء؛ لإعطاء مقدمة موجزة لجميع طلاب الكيمياء من خلال توفير المواد التي من شأنها أن تشكل عادة ٨-١٠ محاضرات من المنهج. فضلاً عن توفير ما يصل إلى أحدث المعلومات، تعبّر هذه السلسلة عن التفسيرات والمبررات التي تشكل إطاراً للفهم الحالي للكيمياء غير العضوية. ويهدف هذا الكتاب إلى توفير أساسيات الكيمياء غير العضوية التي تناسب الطلاب بداية من منهج الكتاب الجامعي. يبدو هذا الكتاب كرابط للمنطقة بين الجامعة والمدرسة أو شكل الكلية. على هذا النحو ينبغي على الطلاب الذين يدرسون السنوات التحضيرية للجامعة، وكذلك الذين يدرسون المقررات الجامعية الأولى أن يستعينوا بهذا الكتاب. وقد كتب مارك وينتر بالفعل اثنين من سلسلة كتب أكسفورد لمبادئ الكيمياء والتي كانت ناجحة جداً. ويتعكس على جودة العرض والوضوح من نهجها في هذا الكتاب. معلم الصف السادس جون أندرو لديه مستوى عال من الخبرة. وقد أدت خبرتهم إلى كتاب ودود جداً يغطي أسس الكيمياء غير العضوية.

جون إيفانز John Evans

قسم الكيمياء، جامعة ساوثمبتون



## تمهيد

### PREFACE

يقدم هذا الكتاب بعض مفاهيم الكيمياء غير العضوية بشكل واضح ودقيق. ويمكن أن تشكل الأساس للمنهج التمهيدي في الكيمياء غير العضوية ومصممة لتكون مفيدة كحلقة وصل بين المدارس والجامعات. عندما يبدأ منهج الكيمياء، يجد العديد من الطلاب الكم وتنوع المواد الذي يسبب لهم الإرباك. ونأمل أن القارئ سوف يقدر أن هناك بعض الترتيب الواضح أثناء البلية.

وهدفنا التغطية للطلاب بدلاً من المحاضر. هدفنا هو تطوير فهم وتقدير بعض الأفكار الكيميائية، وأن هذه الأفكار سوف تشجع الطالب على التكيف وتوسيع نطاق النماذج الحالية للأوضاع الجديدة. ومن المتوقع أن هذا النص القصير يمكن أن يجد لنفسه مكاناً إلى جانب الكتب المدرسية التي تحتوي على تغطية أكثر تفصيلاً.

قدم كثير من الناس النقد البناء أثناء إعداد هذا الكتاب، ولا سيما نايجل ماسون Nigel Mason، ونحن نعتز بها هنا. الأخطاء المتبقية والمفاهيم الخاطئة هي، بالطبع، لنا.

مارك وينتر Mark Winter

جون أندرو John Andrew

شيفيلد، يوليو ٢٠٠٠م

## المحتويات

هـ	مقدمة المترجمين .....
ز	هدف هذه السلسلة .....
ط	تمهيد .....
١	الفصل الأول: العناصر والدورية .....
١	(١,١) الشكل البنائي الذري .....
١٠	(١,٢) الجدول الدوري .....
١٢	(١,٣) الدورة .....
٢١	الفصل الثاني: الربط .....
٢٣	(٢,١) الأشكال البنائية الفلزية .....
٢٨	(٢,٢) الأشكال البنائية الأيونية .....
٣٢	(٢,٣) الربط التساهمي .....
٤١	(٢,٤) حالة الأكسدة .....
٤٥	الفصل الثالث: الهيدروجين .....
٤٥	(٣,١) العنصر .....

٤٧	المركبات الثنائية - الهيدرات
٥٥	أيون الهيدروجين - الأحماض والقواعد
٦٠	حمض الكبريتيك
٦٢	حمض النيتريك
٦٥	<b>الفصل الرابع: عناصر القطاع-s</b>
٦٧	الاستخدامات
٦٨	الوجود والاستخلاص
٧١	الشكل البنائي للعناصر
٧٣	الميلول الدورية أسفل عناصر القطاع-s
٧٧	جهد القطب القياسي
٧٨	التفاعلات النموذجية
٨٤	المركبات
٨٧	كلوريد الليثيوم: امتصاص الماء والحماية من الصدأ
٨٩	<b>الفصل الخامس: عناصر القطاع-p</b>
٩٠	الاتجاهات خلال الجدول الدوري
٩٣	الحجم الأيوني
٩٤	الاتجاهات في صيغ الهاليدات والأكاسيد
٩٦	اتجاهات خواص الهيدريدات
٩٧	أشكال جزئيات القطاع-p

المحتويات

م

١١٠	عناصر المجموعة الثالثة عشرة
١١٤	عناصر المجموعة الرابعة عشرة
١١٨	عناصر المجموعة الخامسة عشرة
١٢٣	عناصر المجموعة السادسة عشرة
١٢٧	عناصر المجموعة السابعة عشرة
١٣١	عناصر المجموعة الثامنة عشرة
١٣٧	الفصل السادس: عناصر القطاع-d
١٣٧	(٦,١) حالة الأكسدة المتغيرة
١٣٨	(٦,٢) العناصر الانتقالية والمركبات الملونة
١٤٣	(٦,٣) المركبات المائية: إذابة المركب المعدني في الماء
١٤٦	(٦,٤) حامضية المعقدات المائية
١٥٠	(٦,٥) تفاعلات تبادل الليجاند في المعقدات المائية
١٥٤	(٦,٦) أنواع الليجاند
١٥٧	(٦,٧) الجهود القياسية، E <sub>0</sub> ، وتفاعلات الأكسدة والاختزال
١٦٠	(٦,٨) تفاعلات الأكسدة والاختزال والأثر الحفزي
١٦٦	(٦,٩) بعض مركبات القطاع-d الهامة
١٧١	مراجع للقراءة
١٧٣	ثبت المصطلحات
١٧٣	أولاً: عربي-إنجليزي

١٨٠ ..... ثانياً: إنجليزي-عربي

١٨٥ ..... كشاف الموضوعات

## العناصر والدورية

### ELEMENTS AND PERIODICITY

تتكون المادة من جزيئات صغيرة تُدعى الذرات *atoms*. حتى تاريخه، هناك ١٠٩ نوع مختلف من الذرات معروفة ومسماه. وكل نوع مُشار إليه بعنصر *element*. هناك مزاعم لعناصر جديدة بأعداد ذرية ١١٠-١١٢ و ١١٤ و ١١٦ و ١١٨ تم تحليلها. معظم المواد في الكون مصنوعة من عنصرين هما: الهيدروجين (حوالي ٧٥٪ وزناً) والهيليوم (حوالي ٢٣٪ وزناً). تكون العنصر الأثقل في النجوم بواسطة التفاعلات النووية، أما عن العناصر الموجودة في بيئتنا فتمثل الحطام من الانفجارات النجمية منذ زمن بعيد.

### (١,١) الشكل البنائي الذري

#### Atomic Structure

أحياناً، من المفيد أن نعتبر الذرات مثل كرات البلياردو الصغيرة، كل كرة قائمة بذاتها، ولكن عادة يحتاج الكيميائي إلى رؤية أكثر تقدماً عن الشكل البنائي للذرة. تُظهر الذرات شكلاً بنائياً. إنها ليست صغيرة، صلبة، كرات سابتكة، على الرغم من أنها كروية. تتكون الذرة من نواة *nucleus* موجبة الشحنة محاطة بالكترونات سالبة الشحنة. معظم حجم الذرة مقرون بالإلكترونات. على الرغم من أن نصف قطر النواة

حوالي ٠,٠١% من الذرة، إلا أن الكتلة الكلية للإلكترونات أقل بكثير من النواة. الذرات صغيرة جداً بأنصاف أقطار مقاديرها 100 pm، مما يعني أن عدة ملايين من الذرات يمكن أن تصطف في صف طوله أقل من مللي متر.

تحتوي النواة على بروتون واحد أو أكثر، ومن وجهة نظر الكيميائي فإنها جسيمات موجبة الشحنة لا تتجزأ. بعيداً عن الهيدروجين، تحتوي النواة أيضاً على نيوترونات، غير قابلة للتجزئة أيضاً، ووزنها مساوٍ تقريباً للبروتونات ولكنها متعادلة كهربياً. ويمكن تعريف الذرة الواحدة بعدد البروتونات خلال النواة<sup>\*</sup>. لذا؛ فإن النواة خلال جميع ذرات الهيدروجين تستحوذ على بروتون واحد فقط، وتحتوي النواة خلال جميع ذرات الهيليوم على بروتونين وهكذا. النواة محاطة بعدد من الإلكترونات. الإلكترونات سالبة الشحنة ولكن قيمة الشحن نفسها تماماً على البروتون. ونتيجة لذلك فإن الذرة متعادلة كهربياً.

بينما تحتوي جميع ذرات العنصر الواحد نفس العدد من البروتونات، تحتوي أنوية الذرات لأي عنصر واحد على أعداد مختلفة من النيوترونات. الذرات التي لها نفس العدد من البروتونات، ولكنها تختلف في عدد النيوترونات تسمى نظائر *isotopes*. لذا، تحتوي جميع ذرات الكربون على ستة بروتونات ويحتوي معظمها على ستة نيوترونات. الكتلة الذرية لهذا الشكل من الكربون تكون ١٢ (٦+٦) ويُرمز لهذا النظير بالرمز  $^{12}_6C$ . جزء صغير من ذرات الكربون (١,١% من الكربون الموجود طبيعياً) يحتوي على سبعة نيوترونات. ولتلك الذرات من الكربون عدد كتلة ١٣ ويُرمز لها بالرمز  $^{13}_6C$ . جزء صغير جداً من ذرات الكربون، ربما ١ في ١١٠ خلال الكائنات الحية، تحتوي على ثمانية نيوترونات. ويُرمز لتلك الذرات من الكربون بالرمز  $^{14}_6C$ . أنوية

\* العدد الذري: عدد البروتونات.

ذرات الكربون-١٤ ليست ثابتة وتتفكك ببطء، مع فترة نصف عمر مقدارها ٥٧١٥ سنة\*، إلى نظير النيتروجين  $^{14}N$  في عملية ينطلق خلالها جزيء-بيتا (إلكترون) من النواة وأشعة جاما. النظائر التي تتفكك تعتبر "مشعة"؛ أي ذات نشاط إشعاعي<sup>٧</sup>. في هذه الحالة الخاصة، يكون الانحلال الإشعاعي مفيداً، ويكون مفيداً لأنه يكون أساساً للتأريخ بالإشعاع الكربوني.

تُوزن كتل نظائر الكربون لمشاركتها النسبية في تكوين طبيعة الكتلة الذرية النسبية. وطبقاً للميثاق الدولي، يمكن التعبير عن الكتل الذرية النسبية على تدريج بالنسبة لكتلة النظير  $^{12}C$  (١٢,٠٠٠٠). وحيث إن نسبة  $^{13}C$  فقط ١,١٪ فإن الكتلة الذرية النسبية تكون أكبر قليلاً من ١٢,٠٠٠٠، وبدقة ١٢,٠١٠٧ طبقاً لأحدث القيم لسنة ١٩٩٧م. من الشائع أن نرى الكتل الذرية النسبية معبراً عنها بمصطلح الوزن الذري *atomic weight*، بالفعل مطابقاً تماماً لجداول الاتحاد الدولي للكيمياء النظرية والتطبيقية (IUPAC) *International Union of Pure and Applied Chemistry*

وبالتالي، فإن نموذج بوهر Bohr أحد أبسط النماذج للشكل البنائي الذري. في نموذج بوهر لذرة الهيدروجين (الشكل رقم ١,١)، يدور الإلكترون الوحيد حول النواة بطريقة "كوكبية" خلال المدار *orbit*. يُرمز لنصف قطر المدار بالرمز *r*. تحت الظروف العادية، في كل ذرة هيدروجين، يدور الإلكترون حول النواة عند نفس المسافة *r*. يُظهر الإلكترون المتحرك كمية من الطاقة (E)، والتي يمكن حسابها عملياً. وتعتمد هذه الطاقة، E، على نصف قطر المدار، *r*، (أي أن الطاقة، E، دالة *function*

\* الكربون-١٢: ٦ بروتونات + ٦ نيوترونات.

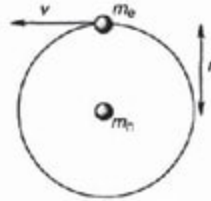
الكربون-١٣: ٦ بروتونات + ٧ نيوترونات.

الكربون-١٤: ٦ بروتونات + ٨ نيوترونات.

\*  $C^{14} \rightarrow N^{14} + e^{-}$



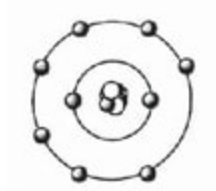
لنصف القطر  $r$ ). وحيث إن نصف القطر متساوٍ لكل ذرة هيدروجين، فإن طاقة الإلكترون تكون نفسها أيضاً لكل ذرة هيدروجين. يُقال إن الإلكترون يثبت في مكان معين عند مستوى طاقة خاص. وتحت ظروف معينة من الممكن، بواسطة حث الذرة على امتصاص بعض الطاقة، أن ينتقل الإلكترون إلى مدار آخر وبالتالي لمستوى طاقة بعيد عن النواة (حيث إن نصف القطر الجديد يختلف عن نصف القطر الأول). السمة الرئيسية لوصف بوهر أنه مسموح بقيم معينة فقط لنصف قطر المدار. ونستنتج من ذلك أنه مسموح بمستويات طاقة معينة فقط. يُقال إن نصف القطر (وبالتالي الطاقة) يُعبر عنه كميّاً (بلغة ميكانيكا الكم) *quantized*. وتسمى أنصاف الأقطار المسموح بها (تدعى أغلفة *shells*) بأعداد الكم ١، ٢، ٣، ...، إلخ، ولكن يظل الإلكترون عادة في المستوى الأول إلا إذا كانت الذرة في الحالة المثارة (بعد ترقّي الإلكترون بطريقة ما). تلك الأعداد الكمية الخاصة هي أعداد الكم الرئيسية *principal quantum number*. إنها لا ترمز لنصف القطر، ولكنها ببساطة للتعريف.



الشكل رقم (١،١). ذرة الهيدروجين ليوهر.

يمكن أن يمتد نموذج بوهر لذرة الهيدروجين إلى عناصر عديدة الإلكترون بدءاً من الهيليوم. نموذج بوهر لذرة الفلور موضح في الشكل رقم (١،٢). في جميع

الحالات، لهذا النموذج التوضيحي البسيط إلكترونات تدور حول النواة المركزية في مدارات على أبعاد ثابتة. تلك الصورة مفيدة على المستوى العنصري؛ لأنها تساعد في تتبع مسار للإلكترونات؛ ومع ذلك، تتلاشى فائدتها بسبب الخطر الذي يعزز الحركة التي تفضلها الذرات.

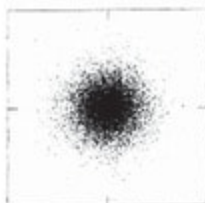


الشكل رقم (١،٢). نموذج بوهر لذرة الفلور.

نموذج بوهر مفيد لأسباب عديدة، على الأقل أنه يسهل فهمه. ومع ذلك، فإن فيه عيوباً أساسية. في نموذج بوهر، ليس هناك أي شيء يوقف حركة الإلكترونات المغزلية نحو النواة. ومن أجل المناقشة المفيدة للعديد من الظواهر الكيميائية، يتطلب الأمر نموذجاً أكثر تطوراً. وللأسف، فإن النموذج الأكثر تطوراً يكون أكثر صعوبة في الفهم، بسبب الصعوبات في تصوره.

من المفيد غالباً أن نتعد عن نموذج الإلكترون الكويكبي، وننظر إلى الإلكترون إجمالاً ككائن أكثر بساطة على حجم من الفراغ (الشكل رقم ١،٣). في هذه النظرية غير التقليدية، من غير الملائم أن نعود إلى الإلكترون كجسيم مشحون يدور حول النواة. بدلاً من ذلك، فإن الإلكترون في هذا الحيز من الفراغ يمثل بمدار *orbit*، مصطلح يتعلق بوضوح بكلمة مدار *orbital*. في الشكل رقم (١،٣)، تمثل الكثافة *density* للنقاط

كثافة الإلكترون *electron density* في المدار الأقل طاقة للهيدروجين، والمعروف بمدار  $1s$  للهيدروجين. والمخطط، في الواقع، عبارة عن شريحة خلال شكل كروي متماثل ثلاثي الأبعاد يمثل المدار. تقل الكثافة أسياً مع البعد عن النواة. وتتعلق كثافة الإلكترون باحتمال وجود الإلكترون عند أي نقطة واحدة.



الشكل رقم (١,٣). المدار الذري  $1s$  للهيدروجين.

من غير الملائم دائماً أن نرسم مخططات كثافة معقدة، والتي تتطلب إنشاء برامج حاسب آلي، ولهذا يستخدم عموماً الشكل المختصر مثل الموجود في الشكل رقم (١,٤).



الشكل رقم (١,٤). الأشكال المختصرة للمدار الذري  $1s$  للهيدروجين.

كما لنموذج بوهر، من الممكن حساب الطاقة المقترنة بالمدار  $1s$  للهيدروجين، والطاقة المحسوبة بدقة *precisely* هي نفس الطاقة المقترنة بمدار بوهر. والأكثر من ذلك، وتمت نفس الظروف التي تعود لنموذج بوهر أعلاه، إذا استحدثت الذرة لكي تمتص بعض

الطاقة، فإن الإلكترون يرتقي *promoted* من مدار إلى آخر. وحيث إن طاقة الإلكترون في المدار الجديد مختلفة عنها في المدار الأول، فإن الإلكترون قد غيّر مستويات الطاقة.

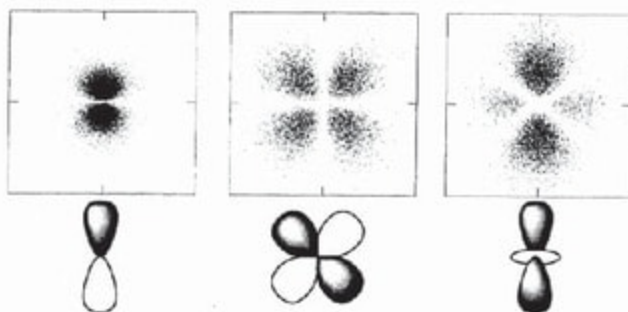
كما في نموذج بوهر، هناك قيم معينة لمستوى الطاقة مسموح بها. وتكون الطاقة كمية (مضاعفات كم ثابت). هناك اختلاف واحد مهم بين هذا النموذج ونموذج بوهر، وهو أن المضاعفات الكمية لمستويات الطاقة تنشأ بطريقة طبيعية تماماً من الرياضيات المستخدمة لوصف المدارات. في نموذج بوهر تكون المضاعفات الكمية إرغاماً اصطناعياً إلزامياً ليناسب البيانات الملحوظة.

المدار الموصوف في الشكل رقم (١,٣) كروياً متماثلاً ويُدعى المدار  $s$  (لأسباب تاريخية) اسمه الكامل  $1s$ . العدد 1 يكون العدد الكمي، وفي هذه الحالة معروف بأنه عدد الكم الرئيسي *principal quantum number* (نفس العدد الكمي كما في نموذج بوهر). الشكل البنائي الإلكتروني للهيدروجين يُكتب  $1s^1$  (واحد- $s$ -واحد). وبخبرنا ذلك بأن هناك إلكترونات واحداً (يُرمز له بالرقم المرتفع) في المدار  $s$  للغلاف الأول\*.

يمكن لأي مدار أن يستوعب إلكترونين فقط، لا أكثر. تُعامل خصائص معينة للإلكترونات بطريقة ملائمة، كما لو أن الإلكترون يتحرك مغزلياً حول محور يمر خلال قطر الإلكترون (نموذج الجزيء *particle model*)، ويشبه ذلك دوران الأرض حول محورها كل ٢٤ ساعة. عندما يكون هناك إلكترونان في المدار، يُقال إن أحدهما يدور حول محوره *rotate* أو يلف بحركة مغزلية *spin* في أحد الاتجاهات، والثاني في الاتجاه الآخر. ربما يكون هذا المصطلح غير ملائم، ولكنه شائع الاستخدام. يمكن تمييز عدد الكم المغزلي *spin quantum number* بين اتجاهي الغزل لياخذ القيم  $+\frac{1}{2}$  أو  $-\frac{1}{2}$ . ليس هناك أي تشويش بين فكرة دوران الإلكترونات أو المدارية والنواة.

\* الغلاف: مجموعة من مستويات الطاقة جميعها لها نفس عدد الكم الرئيسي،  $n$ .

تحتوي ذرة الهيدروجين على بروتون واحد. الهيليوم هو العنصر الذي يلي الهيدروجين ويحتوي على بروتونين، وبالتالي إلكترونين. يستقر الإلكترون الثاني أيضاً في المدار  $1s$ ، ويُكتب الشكل البنائي الإلكتروني للهيليوم  $1s^2$  (واحد- $s$ -اثنين). ليست جميع الدوال المدارية كروية. في الحقيقة، المدارات  $s$  فقط تكون كروية متماثلة. هناك مجموعة ثابتة من المدارات تسمى المدارات  $p$ . توجد ثلاثة مدارات  $p$  متباينة. لا توجد مدارات  $p$  في الغلاف  $n = 1$ ، ولكن هناك ثلاثة في جميع الأغلفة الأخرى. كل مدار من مدارات  $2p$  الثلاثة يحتوي على فصين (الشكل رقم ١,٥) ويدوران، على التوالي، حول المحاور  $x$  و  $y$  و  $z$ . مرة أخرى، نشأة الحرف  $p$  تاريخية. كثافة الإلكترون موضحة في أحد مدارات  $2p$  في الشكل رقم (١,٥) (على اليسار). المدارات المعروفة بمدارات  $d$  أكثر تعقيداً مرة أخرى. تُظهر أربع من دوال المدار  $d$  أربعة فصوص (الشكل رقم ١,٥ في الوسط) والخامس (المدار  $d_z^2$ ) له فصين مع حلقة أخرى من الكثافة الإلكترونية تحيط بهذين الفصين (الشكل رقم ١,٥ على اليمين).



الشكل رقم (١,٥). الشواخ (في الأعلى) خلال المدار  $2p$  (على اليسار) واثنين من دوال المدار  $3d$  (في المنتصف وعلى اليمين). التمثيل التخطيطي موضح في الأسفل.

الأشكال البنائية الإلكترونية للعناصر الثمانية عشر الأولى معطاة في الجدول رقم (١،١). أصبح الشكل المختصر في العمود الأخير الأكثر فائدة للعناصر الثقيلة عن العناصر الخفيفة.

الجدول رقم (١،١). الأشكال البنائية الإلكترونية للعناصر ١-١٨ (الطور الغازي).

Z	الرمز	الترتيب الإلكتروني	الشكل المختصر
1	H	1s <sup>1</sup>	1s <sup>1</sup>
2	He	1s <sup>2</sup>	1s <sup>2</sup>
3	Li	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	[He] 2s <sup>1</sup>
4	Be	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	[He] 2s <sup>2</sup>
5	B	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>
6	C	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>
7	N	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>
8	O	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>
9	F	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>
10	Ne	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>
11	Na	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>1</sup>	[Ne] 3s <sup>1</sup>
12	Mg	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup>
13	Al	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>
14	Si	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>
15	P	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>
16	S	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>
17	Cl	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>
18	Ar	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>

## (١،٢) الجدول الدوري

## The Periodic Table

الاسم مقترن دائماً بتطور الجدول الدوري للكيميائي الروسي ديمتري مندليف Dmitri Mendeleev، الذي نشر وثيقته الهامة عام ١٨٦٩م. وصف مندليف جدولته الدوري وترك فجوات فيه، حيث توقع وجود عناصر غير معروفة. وقد بنى توقعاته على الملاحظات عن الدورية *periodicity* في خواص العناصر. ومع ذلك، أجرى الكيميائيون الآخرون مساهمات هامة هائلة. وعلى الأخص، جون نيولاند John Newlands، عالم إنجليزي، الذي لاحظ في عام ١٨٦٤م أن النماذج امتدت في خواص العناصر. عندما رُتبت العناصر طبقاً للوزن الذري، فقد علقَ علماً أن خواص العنصر الثامن تشبه العنصر الأول، والتاسع يشبه الثاني، وهكذا. قسّم العناصر إلى دورات ومجموعات طبقاً لقانون "الثمانيات". وفي عام ١٨٦٤م، نشر عالم ألماني يُدعى لوثر ماير Lothar Meyer جدولاً دورياً جزئياً وعدّل جدولته أخيراً في عام ١٨٦٩م. وقبل ذلك (عام ١٨١٧م)، لاحظ العالم الألماني جوهان دوبرينر Johann Dobereiner أنه يوجد عدد من مجموعات العناصر (التي سماها ثلاثيات) مثل الكالسيوم والستراتشيوم والباريوم التي لها خواص مرتبطة، حيث إن الوزن الذري للعنصر الأوسط حوالي متوسط العنصرين الأول والأخير.

مبدئياً، الجدول الدوري مشيد بطريقة لترتيب العناصر الكيميائية (معظم العناصر المعروفة الآن لم تكن معروفة في ذلك الوقت) إلى مجموعات من العناصر بخواص كيميائية متقاربة. على سبيل المثال، العناصر التي تكوّن أكاسيد بصيغة متكافئة  $M_2O$  وضعت معاً في مجموعة. أما العناصر التي تكوّن أكاسيد بصيغة متكافئة  $MO$  فوضعت داخل مجموعة مختلفة\*. ومن وجهة النظر الحديثة، يستطيع المرء أن يتفهم أن

\* قياس الاتحاد العنصري: الكميات المناسبة النسبية من العناصر في مركب معطى.

الخواص الكيميائية تستعين بالشكل البنائي الإلكتروني *electronic structure*، ومن ثم يُصبح الجدول الدوري المبني على الأشكال البنائية الإلكترونية العنصرية أكثر ملاءمة. ربما تكون الإنجازات التي قام بها نيولاند، ماير، ومنديليف والآخرين في بناء الجدول الدوري تُقدَّر أكثر عندما تعرف أنهم أنجزوا عملهم قبل نصف قرن من الأفكار التي تتعلق بالشكل البنائي الذي افترضه رازرفورد Rutherford.

على مر السنين، ابتدعت أشكال عديدة من الجدول الدوري ولكن الجدول القياسي الحالي موضح على الغلاف الداخلي لهذا الكتاب. ليس من الضروري أن يكون الشكل القياسي هو الأفضل، ولكن من المهم أن يكون الأكثر شيوعاً مألوفاً بالنسبة لنا. قُسمت العناصر في الجدول القياسي إلى أربعة قطاعات، s، p، d، f. وُضعت عناصر القطاع-f داخل قطاع متميز أسفل القطاعات الثلاثة الأخرى، لا لأي سبب كيميائي ولكن لسهولة الترتيب على الصفحة المطبوعة. عند التحرك من اليسار إلى اليمين خلال القطاع p، تحصل العناصر المتعاقبة على إلكترون إضافي حتى يمتلئ المستوى p مع العنصر الأخير في صف عناصر القطاع p. يرتبط الموقف بعناصر القطاعات s، p، d، الهيليوم ( $1s^2$ ) لا يمتلك أي إلكترونات p، ولكنه لا يوضع مطلقاً بدلاً من البريليوم ( $2s^2$ )؛ لأنه في كل من الهيليوم والنيون، يُكْمَل الإلكترون الأخير غلاف التكافؤ\* *valence shell*. الهيدروجين موضوع فوق الليثيوم لأن كليهما له الترتيب  $ns^1$ . ومع ذلك، فإن الهيدروجين يمتلك المقدرة لقبول إلكترونات واحداً ليكمل غلاف التكافؤ كما يفعل ذلك الفلور. بعض الجداول تضع الهيدروجين في مجموعتين، الأولى والسابعة عشرة، لتعكس ذلك، أو كعنصر منفرد بعيداً عن البنية الأساسية للجدول. لاحظ أن الجدول الدوري الناجح يسمح للمستخدم بتعيين الشكل البنائي الإلكتروني لمعظم العناصر، إن لم يكن كل العناصر.

\* غلاف التكافؤ: الغلاف الأبعد للإلكترونات.



## (١,٣) الدورية

## Periodicity

نُوقشت الميول الدورية التي طُبِّقت على مناطق معينة من الجدول الدوري في الفصول الأخيرة. نتحدث هذه الفقرة عن خواص عامة قليلة عبر الجدول الكامل.

أحد أوضح التقسيمات للعناصر إلى فلزات أو لافلزات. تُوجد فروق بين خواص الفلزات واللافلزات (الجدول رقم ١,٢) بالإضافة إلى الفروق الواضحة في كيميائها. وتقترب تلك الأسباب بقدرات ذرات العناصر لترتبط معاً، وهذا مقترن بأشكالها البنائية الإلكترونية. الخواص الفلزية أكثر وضوحاً ناحية يسار الجدول الدوري وفي أسفله. عملياً، يُظهر عدداً من العناصر، خواصاً وسطية، بين خواص الفلزات واللافلزات. وتعتبر هذه العناصر شبه فلزية أو شبيهة بالفلزات. ما تولفه أشباه الفلزات يدعوننا إلى محاولة تفسيره، ولكن هناك مجموعة قطرية من العناصر (الجدول رقم ١,٣) عبر عناصر القطع-p تعتبر شبه فلزية. بعض النصوص تتعامل مع مجموعة مختلفة قليلاً من العناصر على أنها شبه فلزية. تُظهر بعض العناصر خواصاً استثنائية. ولهذا، بينما يعتبر الكربون على شكل جرافيت من اللافلزات، إلا أنه يوصل الكهرباء جيداً.

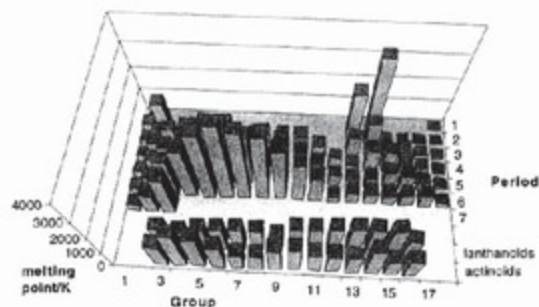
الميول واضحة في الخواص الفيزيائية للعناصر، وموضحة لخاصية واحدة فقط، نقطة الغليان، في الشكل رقم (١,٦). تميل الفلزات إلى أن يكون لها نقاط انصهار عالية على الرغم من أن لها مدى كبيراً. بعض اللافلزات وأشباه الفلزات (الكربون والبورون) لها نقاط انصهار عالية. تميل نقاط الانصهار إلى النقصان كلما اتجهنا لأسفل المجموعة للمجموعتين الأولى والثانية وعناصر القطع-p (مع استثناءات) ولكنها تزداد كلما اتجهنا لأسفل خلال المجموعة لعناصر القطع-d.

الجدول رقم (١,٢). الخواص الفيزيائية الفلزية واللافلزية النموذجية.

اللافلزات	الفلزات
غير عاكسة	لامعة
لينة	صلبة
موصلات رديئة للحرارة	موصلات جيدة للحرارة
موصلات رديئة للكهرباء	موصلات جيدة للكهرباء
هشة	قابلة للطرق والسحب
قوة شدة منخفضة	قوة شدة عالية

الجدول رقم (١,٣). الفروق بين الفلز واللافلز (النص الغامق) وشبه الفلز (الضادق المظلمة).

B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn



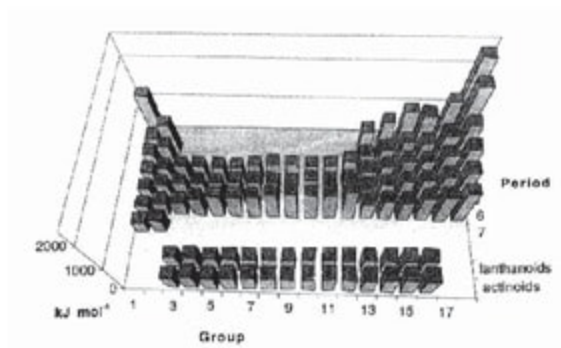
الشكل رقم (١,٦). نقاط الانصهار للعناصر خلال الجدول الدوري.

الانتقال المفاجئ بين الكربون والنيتروجين شيق. النيتروجين قادر على الخضوع لقاعدة الثمانيات (الفصل الثاني) من خلال تكوين رابطة ثلاثية بين ذرتين. تتداخل الأنواع الناتجة،  $N_2$ ، قليلاً نسبياً مع الجزئيات المجاورة. وبالتالي، تكون نقطة الغليان منخفضة. لا يستطيع الكربون أن يخضع لقاعدة الثمانيات بتكوين أنواع ثنائية الذرة، حيث إنه لعمل ذلك يتطلب الأمر تكوين رابطة رابعة، وهذا لا يمكن حدوثه لعناصر القطاع-p. ومع ذلك، فإنه قادر على الوصول إلى الشكل الثنائي الثماني بعمل روابط في النظام الشبكي، إما كجرافيت أو ماس (الفقرة ٥,٧).

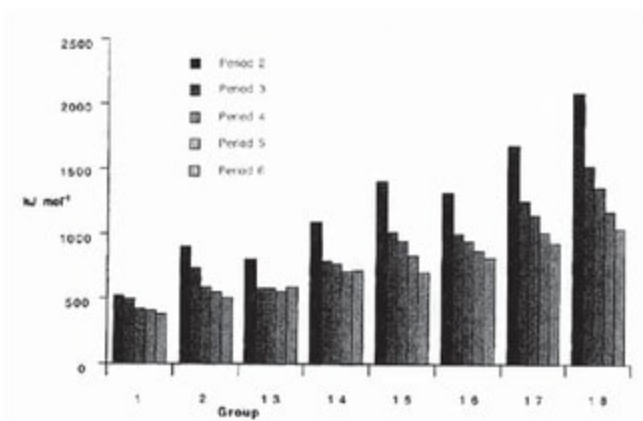
بعض العناصر تفقد إلكتروناتها أكثر سهولة من الأخرى. تُظهر العناصر الأخرى ميولاً لاكتساب إلكترونات. السهولة التي يفقد بها الإلكترونات من الذرة المتعادلة تُقاس بطاقة التأين الأولى. هذا يكون التغير في الطاقة، في المعادلة رقم (١,١)، وقيم طاقة التأين الأولى موضحة في الشكل رقم (١,٧) و (١,٨). من الممكن أيضاً قياس طاقات التأين الثانية، وبالتالي طاقات التأين التي تقابل التغيرات في الطاقة عند تكوين  $M^{2+}(g)$  وهكذا.



وتعتمد سهولة إزالة الإلكترون الخارجي على بُعد الإلكترون عن النواة. ويبدو ذلك مقبولاً مؤدياً إلى قانون التربيع العكسي الذي يحكم جذب النواة للإلكترونات المحيطة. ومع ذلك، هناك عوامل أخرى تتضمن الشحنة على النواة وتأثير أي إلكترونات أخرى في الذرة أو الأيون. كلما كانت شحنة النواة أكبر، أمسكت الإلكترونات بقوة. ومع ذلك، تقل شحنة النواة أو تُحجب بواسطة أي إلكترونات متداخلة. على الرغم من أن شحنة النواة تزداد عند النزول خلال المجموعة في الجدول الدوري، إلا أنه أكثر مما يتم تعويضه بواسطة البعد الأكبر للإلكترون الخارجي عن النواة وتأثير الحجب على الإلكترونات الداخلية. والنتيجة أن المحتوى الحراري للتأين يقل عند النزول عبر المجموعة في الجدول الدوري.



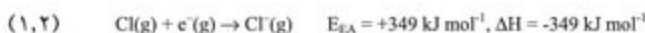
الشكل رقم (١,٧). ميول الجدول الدوري لطاقة التأين الأولى.



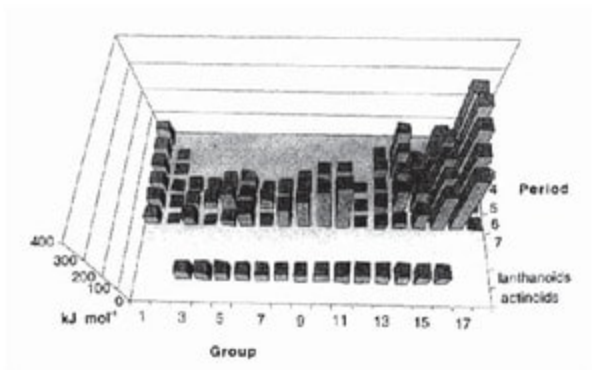
الشكل رقم (١,٨). طاقات التأين الأولى لعناصر القطوع-s والقطوع-p مرسومة مقابل رقم المجموعة.

تزداد طاقات التأين كلما تحركنا من اليسار إلى اليمين عبر الصف في الجدول الدوري. عند التحرك خلال الصف، تزداد الشحنة النووية، مما يؤدي إلى تحرك إلكترونات الذرة أقرب إلى النواة، مؤدية إلى هبوط طاقة مستويات الطاقة. النتيجة العملية لذلك أن الإلكترونات تُزال بعيداً بأقل سهولة ناحية اليمين من الجدول الدوري. تقع العناصر التي لها طاقات تأين منخفضة على يسار الجدول وفي أسفله. تسود كيمياء تلك العناصر بميولها لفقد الإلكترونات.

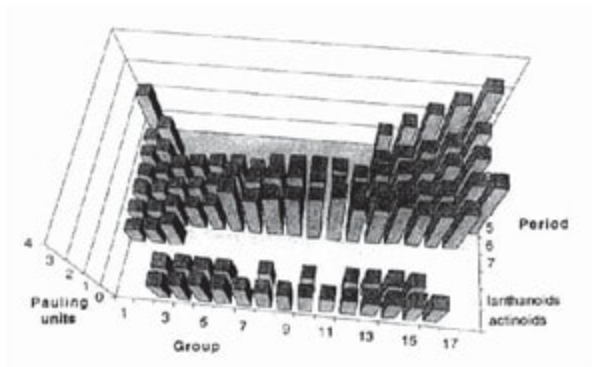
يُقاس ميول ذرات العناصر المتعادلة للحصول على الإلكترونات بالألفة الإلكترونية. وهذه تساوي عددياً القيمة السالبة للمحتوى الحراري لكسب الإلكترون، وهي التغير في المحتوى الحراري عندما تحصل ذرة في الطور الغازي على إلكترون (موضحة في المعادلة رقم ١,٢ للكُلور).



يتضح من فحص الشكل رقم (١,٩) أن العناصر على يمين وأعلى الجدول الدوري تُظهر ميولاً أكبر لاكتساب الإلكترونات. تلك السمة هامة جداً في كيميائها. لا يوجد سبب معين لتساوي توزيع الإلكترونات في روابط بين الذرات المختلفة. تميل بعض الذرات داخل الجزيئات *in molecules* إلى جذب إلكترونات الرابطة بعيداً بقوة أكثر من الإلكترونات الأخرى. هذا الميول يوضع كأساس كمي بواسطة مفهوم السالبية الكهربية *electronegativity* (انظر الشكل رقم ١,١٠). تجذب العناصر الأقوى سالبية كهربية داخل الجزيئات الإلكترونات بقوة. تُظهر العناصر الأضعف سالبية كهربية داخل الجزيئات ميولاً أقل لجذب الإلكترونات. مثل هذه العناصر تُعد أحياناً موجبة كهريبياً.



الشكل رقم (١٠٩). ميول الجدول الدوري للألفة الإلكترونية.

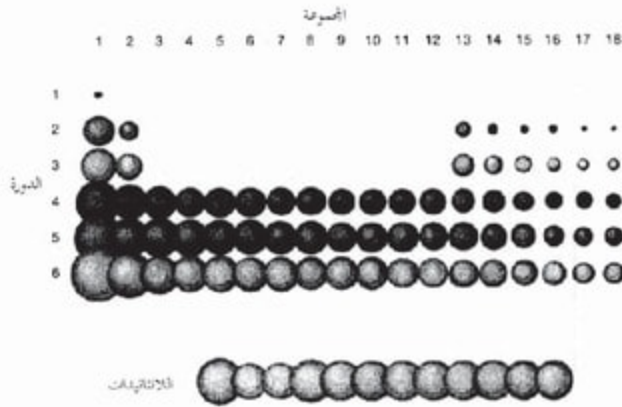


الشكل رقم (١٠٠). ميول الجدول الدوري للسالبية الكهربية لبولينج.

هناك العديد من مقاييس السالبية الكهربية تستخدم وأساس كل منها مختلف. ربما يكون أفضل المعروفين مقياس باولينج (الشكل رقم ١٠، ١). هذا المقياس مبني على الفروق بين القيم الملحوظة والمحسوبة لطاقت تفكك الرابطة داخل الجزيئات AA و BB و AB. يوضح الشكل أن غالبية *most* العناصر السالبة كهربيياً موضوعاً ناحية اليمين *right* وأعلى *top* الجدول الدوري بينما الأقل *least* سالبية كهربية في قاع *bottom* ويسار *left* الجدول. في جزئيء يحتوي على الرابطة A-B، إذا كانت B أكثر سالبية كهربية من A، فإن الشحنة تتوزع في تلك الرابطة بحيث تكون شحنة B الأكثر سالبية. وهذا هام، حيث إن الشحنات الموجبة والسالبة جزئياً داخل الجزيئات هامة عند تحديد أي النقاط التي سوف يهاجم عندها الكاشف.

يُعد الحجم خاصية جوهرية للذرات. وليس من السهل تحديد قيم للحجم، وحيث إن الإلكترونات موجودة خلال مدارات ليس لها حد معين، لا توجد حافة دقيقة للذرة المعزولة في الفراغ. لذلك، من الضروري أن نُعرّف الحجم بطريقة ما. يمكن تعريف الحجم لجزيئات مثل الهيدروجين  $H_2$  على أنه نصف المسافة بين الأنوية، نصف القطر التساهمي غير القطبي الأحادي *single non-polar covalent radius*. ليست كل العناصر من الأنواع M<sub>2</sub> تحتوي على رابطة أحادية M-M، مثل الأكسجين  $O_2$  والنيتروجين  $N_2$ . في مثل هذه الحالات، ينبغي أن يكون نصف القطر مستنتجاً من أطوال الروابط لعناصر معلومة الحجم. هناك تعاريف أخرى للحجم. في الفلزات، نصف القطر الفلزي *metallic radius* يكون نصف المسافة بين الأنوية بين ذرتي الفلز. يعطي هذا المقياس لنصف القطر قيماً ليست بنفس الدقة مثل نصف القطر التساهمي. عندما تكون أغلفة التكافؤ للذرات متلامسة غير مرتبطة، فإن نصف القطر غير المرتبط يكون نصف المسافة بين الأنوية. نصف القطر هذا يكون نصف قطر فان در فال *van der Waals*. إن له أهمية كبرى في ملء الذرات والجزيئات داخل البلورات.

يمكن حساب حجم ذرة معزولة عند تعريف الحجم الملائم. هذا التعريف يمكن أن يكون المسافة بين النواة وُبعد أقصى كثافة إلكترونية لمدارات التكافؤ. تلك الحسابات ليست بسيطة. نتائج أحد هذه الحسابات موصوفة في الشكل رقم (١,١١). يزداد الحجم أسفل *down* المجموعات. يقل الحجم من اليسار إلى اليمين خلال الجدول. وهذا بسبب زيادة الشحنة النووية المسحوبة في غلاف التكافؤ بإحكام أكثر. الذرات على يسار الجدول أكثر بسبب حجب الإلكترونات الداخلية للإلكترونات التكافؤ من الشحنة النووية الكاملة. عند التحرك خلال الجدول الدوري من اليسار إلى اليمين، يقل الحجم مع زيادة شحنة النواة مسببة تأثيراً زائداً خلال مركز الإلكترونات الداخلية.



الشكل رقم (١,١١). أنصاف الأقطار الذرية للعناصر (محسوبة).



### الربط

#### BONDING

فهم ما يُمسك الذرات مع بعضها بعضاً أمر ليس سهلاً. ومع ذلك، فما هو واضح أن كل الربط يكون نتيجة للتداخلات الكهربية الساكنة بين الأنوية موجبة الشحنة والإلكترونات سالبة الشحنة. نوع الربط الذي يُمسك الذرات معاً في الفلز، مثل الحديد، ويمثل ذلك الربط الفلزي *metallic bonding*. تتكون مركبات مثل الملح (كلوريد الصوديوم) من أنظمة تشابكية من الأنيونات والكاتيونات متماسكة معاً من خلال القوى الكهربية الساكنة. ويمثل ذلك الربط الأيوني *ionic bonding*. مركبات مثل الأكسجين والنيتروجين في الهواء الذي نتنفسه مسموكة معاً بروابط مشتركة الإلكترون. ويمثل ذلك الربط التساهمي *covalent bonding*. معظم المركبات موصوفة جيداً، وكأنها بين التساهمية النقية والأيونية النقية في طبيعتها<sup>٧</sup>.

هناك طرق بسيطة وأقل من البسيطة لوصف الربط. أي محاولة لوصف الربط تسمى نموذجاً، بل أن معظم النماذج المعقدة لها مشاكلها. يُنسب نموذج لويس (النقطة والنقاطع) إلى ج. ن. لويس G. N. Lewis الذي عمل في هذه المنطقة مع بداية القرن العشرين. كانت مساهماته في الكيمياء هائلة، وخاصة عندما تحقق

<sup>٧</sup> الأنواع الثلاثة من الروابط: الربط الفلزي والربط الأيوني والربط التساهمي.

واقعيًا أنه لا يوجد أي شيء معروف عن الشكل البنائي الذري في ذلك الوقت. لاحظ لويس أن بعض الذرات ناحية الجهة اليمنى من الجدول تُكوّن أيونات باكتسابها إلكترونات بطريقة ما بحيث يكون العدد الكلي للإلكترونات التكافؤ المحاط بتلك الذرة ثمانية (الترتيب الثماني). ويتم ذلك إما بمنح إلكترون لهذه الذرة (ربط أيوني)، وإما بمشاركة الإلكترون (ربط تساهمي) مع واحدة أو أكثر من الذرات المجاورة. لقد أدركنا أنه من الواضح أن الرقم ثمانية "رقم سحري" لأنه يُقابل عدد الإلكترونات اللازمة للماء جميع مستويات الطاقة المتوفرة في غلاف التكافؤ، على الأقل للعناصر الأخف حتى النيون.

وكما سترى، لنموذج لويس Lewis مشاكله، ولكن أهم ما يميزه البساطة. عندما يفشل نموذج لويس للربط بطريقة ما، ربما يفيد نموذج التهجين *hybridization model* بالعرض. وإذا فشل ذلك، ربما يكون هناك نموذج آخر ملائم يتضمن المدارات الجزيئية *molecular orbitals*.

بعض الذرات غير مسموكة معاً بأي ذرات، ومن الأمثلة على ذلك المجموعة الثامنة عشر للغازات الحاملة. جميع غازات المجموعة الثامنة عشرة تتجمد لتكوين نظام تشابكي منتظم للذرات عند التبريد. وحيث إن المواد الصلبة متوافرة، ينبغي أن يكون هناك بعض التداخل بين الذرات في تلك المواد الصلبة. تمدنا تلك التداخلات بقوى تجاذب ضعيفة تُعرف بقوى فان در فال\*.

\* فان در فال: تذبذبات هامة في الكثافة الإلكترونية على الجزيء. يصبح ثنائي القطب. يحدث ذلك القلب في الكثافة الإلكترونية (وبالتالي ثنائي القطب) على الجزيء الجاور. والنتيجة تجاذب بين الجزيئات ثنائية القطب الناتجة حلقياً.

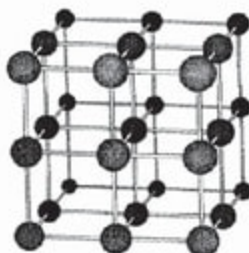
## (٢,١) الأشكال البنائية الفلزية

## Metallic Structures

مهما كانت طبيعة الربط بين الفلز واللافلز، هناك تداخلات بين ذرات الفلز المتجاورة. الفلزات من المواد الشيقة. للفلزات نقاط انصهار عالية، وبالتالي يتحتم وجود ربط قوي واضح، ومع ذلك يتغير شكلها بسهولة، مقترحين أنه يمكن أن تتحرك الذرات في الفلز الضخم أسهل نسبياً. هناك أكثر من طريقة للتعامل مع الربط في الفلزات. ومن أبسط الطرق أن نتخيل الفلز كعدد كبير من الكاتيونات في نظام تشابكي منتظم *regular lattice array*، كل منها يتكون من ذرة فلز أقل من إلكترونات التكافؤ. تُنتزع إلكترونات التكافؤ تلك من أي كاتيون منفرد وتُملأ الفراغات بين الكاتيونات "بحر" من الإلكترونات. هذا البحر من الإلكترونات متحرك، هو السبب في التوصيل الكهربائي العالي للفلزات. وعلى المستوى الأكثر تطوراً، يمكننا وصف سلوك الإلكترونات في "البحر" باستخدام نموذج مستوى الحزمة *band level*، ولكن ذلك بعيد عن مجال النص\*.

إذا أخذنا في الاعتبار الأشكال البنائية للحالة الصلبة للفلزات فمن الملائم أن ننظر إلى جوف تلك الفلزات ككرات صلبة صغيرة. ولوصف طبيعة ملء الفلز، فمن الضروري أن نتخيل ترتيب الذرات أو الكرات في الفراغ. الذرات في الفلزات الصلبة ليست مرتبة في صفوف عشوائية. وبدلاً من ذلك، فإن الذرات مرتبة في نظام تشابكي بلوري مكرر بانتظام. هناك طرق عديدة مختلفة لترتيب جوف الذرات الفلزية في نظام تشابكي منتظم. يُعد النظام التشابكي المكعب أحد أبسط الأنظمة التشابكية البلورية (الشكل رقم ٢,١). ربما يظهر هذا الشكل فقط بواسطة فلز البولونيوم المنفرد.

\* كما يتضمن الربط الفلزّي فقد الإلكترونات في البحر الذي تبناه العناصر التي لها طاقة تأين منخفضة. تتضمن العناصر المناسبة المقامات s و d و f و p (انظر الفصل الخامس).



الشكل رقم (٢،١). ترتيب الذرات في البولونيوم العنصري.

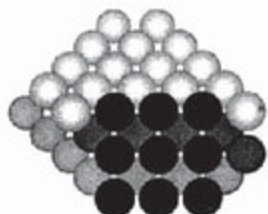
غالباً، ولكن ليس في جميع الحالات، فإن الكمية الكلية للربط بالنسبة لذرة الفلز تكون أقصى ما يمكن بوضعها كذرات فلزية عديدة حولها كلما أمكن؛ ولهذا تتطلب المشكلة تحليلاً للطرق التي تُعبأ بها الكرات من أجل الوصول إلى أقصى عدد كلي من الكرات تحيط بأي كرة منها.

أحد الطرق لمعالجة تلك المشكلة هو ترتيب عدد من الكرات في صينية بحيث يكون بينها أقل فراغ ممكن. والنتيجة ترتيبها في القسم الأيسر من الشكل رقم (٢،٢). لاحظ الترتيب السداسي الشكل. ولاحظ أيضاً أن كل كرة داخلية محاطة بست كرات أخرى. من الواضح أن الكرات غير متلامسة تماماً؛ ولهذا فإن المخططات من المحتمل أن تكون أقل وضوحاً. الخطوة التالية ترتيب طبقة ثابتة من الكرات فوق الأولى. عملياً، سوف تسقط الطبقة التالية من الكرات طبيعياً داخل المكان وينتج عن ذلك نظام تشابكي سداسي آخر مماثل في مظهره للأول ولكنه معزول (الشكل رقم ٢،٢، في الوسط). وللتمييز بين هاتين الطبقتين، تسمى إحداهما a والأخرى b.





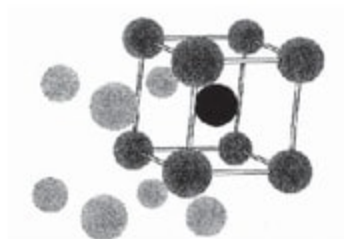
الشكل رقم (٢,٣). الشكل البنائي المكعب المرصوص بإحكام abcabc.



الشكل رقم (٢,٤). الشكل البنائي abc من الشكل رقم (٢,٣) بعد دورانه ليظهر منشأ المصطلح المكعب.

ومع تمسكنا بمعلومات الأبعاد بين الأنوية في أي فلز مرصوص بإحكام فمن الممكن أن نُعرِّف نصف القطر الفلزي لهذا الفلز على أنه نصف المسافة بين الأنوية. وحيث إن عدد التناسق ١٢ في الأشكال البنائية المرصوصة بإحكام، فإنه يُشار أحياناً بـ  $r_{12}$  لهذا الفلز.

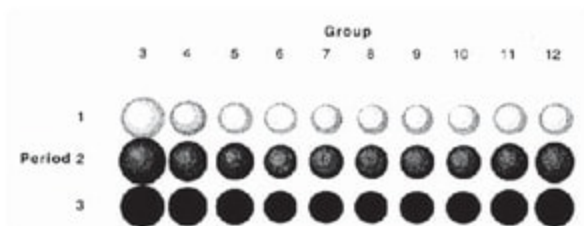
الشكلان البنائيان ababab و abcabc هما الأكثر فعالية بمصطلحات النسبة المثوية للفراغ الذي يشغله لكل وحدة حجم، ولكن لا تُظهر جميع الفلزات أحد هذين الشكلين البنائيين في شكلها العادي. هناك شكل أقل فعالية للتعبنة يُعرف بالمكعب مركزي الجسم (الشكل رقم ٢,٥) الذي تُظهره عناصر المجموعات الأولى والخامسة والسادسة معاً مع واحد أو اثنين من الفلزات الأخرى.



الشكل رقم (٢،٥). تعبئة المكعب مركزي الجسم.

في هذا الشكل من التعبئة، بدلاً من أن تتكون الطبقة الأولى من ذرات محاطة بست ذرات أخرى في ترتيب مسدس، فإنه يتكون من ذرات محاطة بأربعة ذرات في ترتيب مربع. تُوضع الطبقة الثانية لتملأ التجاويف ومن الضروري أيضاً في ترتيب مربع. الطبقة الثالثة تتوافق بشكل طبيعي تماماً أعلى الطبقة الأولى مكونة طبقة لها الشكل البنائي abababab إجمالاً. يوضح الشكل رقم (٢،٥) قسماً من ١٦ ذرة من هذا الشكل البنائي، ويوضح منشأ المصطلح مكعب مركزي الجسم. الكرات الثمانية الرمادية الغامقة من طبقة مجاورة للطبقة a ومكونة مكعباً مكتملاً. الكرات الثمانية الأخرى من الطبقة b الكرة الغامقة جداً للمجموعة الثانية من الذرات موضوعة عند المركز المضغوط للمكعب المعرف بواسطة الذرات a الثمانية. لاحظ أنه في هذا الشكل البنائي (الحواف متوقفة)، كل ذرة في هذا الشكل البنائي في مركز ترتيب المكعب للذرات الثمانية.

حيث إن رقم التناسق 8 مثل هذه الفلزات، فليس من الصحيح تماماً أن تقارن مباشرة نصف القطر المعرف كنصف المسافة بين الأنوية في الأشكال البنائية المكعبة مركزية الجسم بالقيم  $r_{12}$  للفلزات المرصوفة بإحكام، حيث إن الشبيه لا يُقارن مع الشبيه. وبدلاً من ذلك، تتحول قيم أنصاف الأقطار المتحصل عليها من الأشكال البنائية المكعبة مركزية الجسم لتعكس القيم التي ينبغي أن تكون إذا أظهرت التناسق ١٢ (الشكل رقم ٢،٦).



الشكل رقم (٢،٦). نصف القطر الفلزي (التاسق ١٢) لعناصر القطاع-d.

لاحظ أن نصف القطر المركزي يميل إلى النقصان ناحية مركز القطاع-d. عناصر الدورة الأولى للقطاع-d أصغر من الثانية والثالثة، والتي لها نفس الحجم تقريباً.

### (٢،٢) الأشكال البنائية الأيونية

#### Ionic Structures

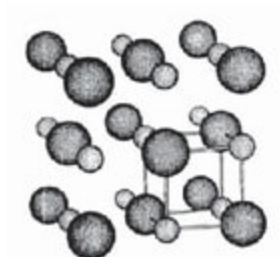
تذكيراً بما لاحظته لويس بأن بعض الذرات تجاه الناحية اليمنى من الجدول الدوري تكون أنيونات باكتسابها إلكترونات بطريقة ما بحيث يكون العدد الكلي للإلكترونات التكافؤ مساوياً للغاز الخامل التالي. ذرات العناصر على يسار الجدول الدوري تكون كاتيونات بفقد إلكترونات بطريقة ما بحيث يكون عدد إلكترونات التكافؤ مساوياً للغاز الخامل السابق. لذا؛ في الملح الشائع، NaCl، يحصل الكلور على إلكترون من الصوديوم لتكوين الكلوريد وبالتالي يصل إلى الثمانية، بينما يفقد الصوديوم إلكترونه التكافؤ ليصبح  $\text{Na}^+$  (الشكل البنائي الثماني أيضاً).



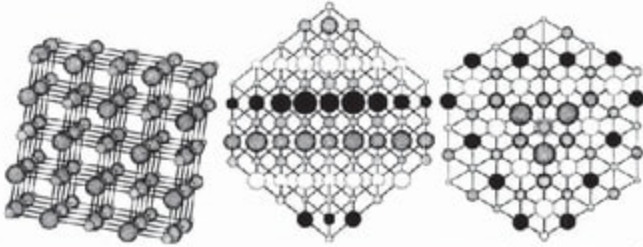


ويعنى واحد، ترتبط الأشكال البنائية الأيونية بالأشكال البنائية الفلزية. تتكون المركبات الأيونية، مثل الملح، من صفوف مرتبة من الذرات، في هذه الحالة كاتيونات أو أنيونات، في نظام تشابكي بلوري منتظم.

الأيونات عموماً أكبر من الكاتيونات. ولهذا، يستطیع المرء أن يتخيل النظام التشابكي البلوري كأيونات كروية مرصوفة. توجد الكاتيونات خلال الفراغات المتبقية، أو التجاويف. اعتبر الشكل البنائي للملح الشائع، يظهر عموماً في الشكل رقم (٢,٧). بدلاً من رسم المخطط مع الأيونات بحيث يتلامس كل أيون مع الآخر، فإن الكرات تندرج بحيث تساعد على الفهم. هذا النظام التشابكي موضح بشكل ممتد قليلاً في الشكل رقم (٢,٨). كل مكون من مكونات الشكل رقم (٢,٨) له نفس الجزء من النظام التشابكي. ولكن يظهر من زوايا مختلفة. أيونات الكلور مظلمة في الصورتين الثانية والثالثة لتُظهر أن النظام التشابكي مكون من abcabebe كصفوف مرصوفة من الأيونات، ويتعبّر آخر مكعب مرصوص بإحكام *cubic close-packed*. أيونات الصوديوم أصغر (116 pm) من أيونات الكلوريد (167 pm) وتشغل الفراغ المتوفر الذي تُرك بعد رص أيونات الكلوريد.



الشكل رقم (٢,٧). ترتيب الذرات في النظام التشابكي NaCl.



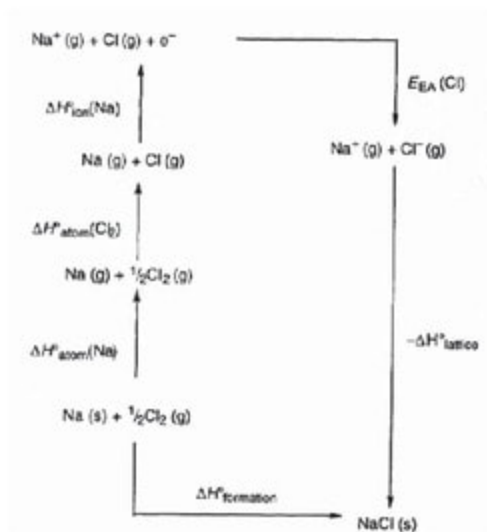
الشكل رقم (٢,٨). الشكل الشائع للملح، NaCl، الصورة التي على اليسار هي التمثيل الشائع. بينما الصورة التي على اليمين هي نفس الصورة بعد تدويرها وتظليلها بحيث تظهر طبقات المكعب المرصوص بإحكام abcabc للكلوريد.

تعيين حجم الأيون أمر ليس سهلاً. بينما للأنواع التي تتكون من عنصر واحد، مثل الفلز، يبدو من الملائم تماماً أن نعرف نصف القطر على أنه نصف المسافة الداخلية بين الذرات، هذا الاختيار غير متوفر لأي أنواع تحتوي على أكثر من عنصر. في أي تداخل معطى، من أين يبدأ الأول وينتهي الآخر؟ ومع ذلك، إذا كان حجم أحد الأيونات معروفاً يكون من السهل حساب الثاني. الطريقة المعروفة أن تحدد *define* حجم أنيون واحد ( $O^{2-}$  سداسي التناسق يكون 126 pm) واستخدام هذه القيمة لتعيين أحجام الأيونات الأخرى بناء على القيمة المفردة.

نُقش أعلاه الشكل البنائي لهاليد المجموعة الأولى NaCl. ومع ذلك، لا تُظهر جميع الهاليدات نفس الشكل البنائي. إذا كان حجم الكاتيون أكبر قليلاً من كاتيون الصوديوم، لا توجد غرف كافية للكاتيون لتناسب الفجوات في الترتيب المكعبي المرصوص للأيونات. هذه هي الحالة بالنسبة للسيزيوم (181 pm)، ولهذا يأخذ كلوريد السيزيوم أشكالاً بنائية مختلفة للتكيف مع الكاتيون الأكبر.

يُعطى مقياس الربط الكلي في أي نظام تشابكي بلوري بواسطة طاقة الشبكية. إنها التغيير في المحتوى الحراري (الإنتالبي)، والذي يجلب معه، في حالة الملح، مولاً واحداً من كاتيونات  $\text{Na}^+(\text{g})$  ومولاً واحداً من أنيونات  $\text{Cl}^-(\text{g})$  لتكوين الملح. هذه الكمية لا تُقاس مباشرة، ولهذا تُشتق بطريقة غير مباشرة خلال استخدام تغيرات المحتوى الحراري الأخرى المعروفة. ويمكن تناول تكوين الملح من العناصر المختارة حول دورة "بورن-هابر" Born-Haber بطريقتين (الشكل رقم ٢,٩). تكوين الملح من العناصر المكونة له في حالتها القياسية هو المحتوى الحراري (إنتالبي) التكوين، وهي كمية يمكن قياسها مباشرة. وبالتالي، يمكن تفسير التكوين إلى عمليات مركبة، التذرية، التآين، الألفة الإلكترونية وطاقة الشبكية. بواسطة قانون هس Hess، فإن مجموع تلك التغيرات في المحتوى الحراري لتلك العمليات المركبة ينبغي أن يُضاف إلى تغير المحتوى الحراري للتكوين. ولهذا، إذا علمنا المحتوى الحراري للتآين، والمحتوى الحراري للتذرية والألفة الإلكترونية، يمكن حساب طاقة الشبكية.

يمكن حساب طاقات الشبكية في حالات كثيرة. في الحالات التي تفشل فيها طاقات الشبكية المشتق عملياً في الاتفاق مع القيم المحسوبة بناء على كون المركب أيونياً نقياً فإن الفرق يُعزى غالباً إلى أن المركب ليس بالشكل البنائي الأيوني النقي، وتعبير آخر، هناك مساهمة تساهمية في الشكل البنائي. التساهمية تشويه للسحب الإلكترونية تحت تأثير الكاتيونات المجاورة. ويوجد مكوّن تساهمي للربط في معظم البلورات الأيونية، ولكن من المحتمل أن يكون صغيراً.



الشكل رقم (٢,٩). دورة بورن-هاير لكلوريد الصوديوم.

### (٢,٣) الرابطة التساهمية

#### Covalent Bonding

في الملح الشائع، NaCl، يكتسب الكلور إلكترونًا من الصوديوم ليكون الكلوريد ويصل إلى الثمانية. يتشابه الموقف بالنسبة للكلور في جزيئات مثل الكلور، Cl<sub>2</sub>، باستثناء أن هناك ميكانيكية مختلفة تستخدمها الكلور من أجل الوصول إلى الشكل البنائي الثماني. لذرة الكلور سبعة إلكترونات تكافؤ، وتحتاج إلى إلكترون واحد فقط للوصول إلى الشكل البنائي الإلكتروني للنيون. بدلاً من اكتساب إلكترون من عنصر مثل الصوديوم، فإنها تفعل ذلك بالمشاركة *sharing* بالإلكترون مع ذرة كلور أخرى. وتطبيقاً لذلك، فإن الإلكترونات المشاركة (سالبة الشحنة) تُمسك الأنوية

المشحونة معاً من خلال تجاذب كهربي ساكن (إلكتروستاتيكي)\*. ومن الملائم أن الإلكترونين المتصلين بذرات الكلور يُعبرُ عنهما طبيعياً بمنظ. وبالتالي يكونُ الكلورين Cl-Cl. للكلورين ستة أزواج من الإلكترونات غير مشاركة مع الذرات الأخرى. تلك الأزواج من الإلكترونات تسمى الأزواج المنفردة <sup>▲</sup> lone pairs.

للأكسجين ستة إلكترونات تكافؤ؛ وبالتالي يحتاج إلى إلكترونين للوصول إلى الشكل البنائي للنيون، الغاز الخامل. بدلاً من اكتساب إلكترونين بانتقالهما من ذرة مثل المغنيسيوم، فإن الأكسجين يستطيع أن يفعل ذلك بمشاركة إلكترونين مع ذرة أكسجين مجاورة، ويضع ذلك زوجين من الإلكترونات المشاركة بين نواتي الأكسجين. ويدخلنا ذلك إلى مفهوم درجة (رتبة) الرابطة *bond order*. يُعرّف الإلكترونان الموجودان بين ذرتين بأنهما يكونان رابطة أحادية *single bond*. ويكوّن الزوجان من الإلكترونات بين الذرتين رابطتين، وهذه هي الرابطة الثانية (المضاعفة) *double bond*. رتبة الرابطة في الأكسجين الثاني ٢، ويُكتب الأكسجين الثاني O=O. كل ذرة أكسجين لها زوج من الإلكترونات المنفردة <sup>▼</sup>.

الجزئيات ثنائية الذرة متماثلة الأنوية مثل Cl<sub>2</sub> و O<sub>2</sub> و N<sub>2</sub> متماثلة؛ وبالتالي ليس هناك خلل في توازن الشحنة بين الذرتين. الجزئيات ثنائية الذرة مثل HCl غير متماثلة *asymmetric*، ولا يوجد سبب للخلل في الشحنة بين الذرتين. قدرة الذرات خلال الجزيء على جذب الإلكترونات لنفسها تسمى السالبية الكهربية. ويمثل تدرج السالبية الكهربية *electronegativity scale* (الفصلان الأول والخامس) مجموعة من الأعداد التي



▲ الزوج المنفرد: زوج من إلكترونات التكافؤ لا يشارك مع الذرة الأخرى.



ترتب مقدرة أي ذرة معطاة في جزيء لجذب الإلكترونات من الذرات الأخرى. العناصر التي تجذب الإلكترونات بقوة يُقال إنها أقوى سالبة كهربية. العناصر التي لا تفعل ذلك يُقال إنها أقل سالبة كهربية أو كهربية موجبة.

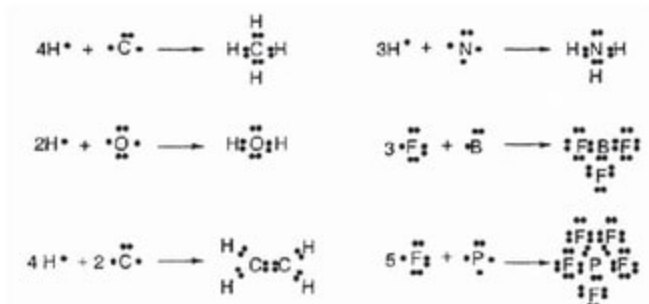
في جزيء ثنائي الذرة مثل H-Cl، الكلور أكثر سالبة كهربية، ويجذب الكثافة الإلكترونية بعيداً عن الهيدروجين؛ ونتيجة لذلك توجد كثافة إلكترونية أكثر عند طرف الكلور من الجزيء أكثر من طرف الهيدروجين. هذه الرابطة قطبية *polar*.



طريقتان للدلالة على أن الرابطة H-Cl قطبية.

عدم توازن الشحنة (الخلل) عبارة عن مساهمة أيونية *ionic contribution* للرابطة التساهمية H-Cl. معظم الروابط مع الذرات المختلفة عند كل طرف من الرابطة تُظهر عدم توازن في الشحنة، وبالتالي درجة من الطبيعة الأيونية.

تبدأ طريقة كتابة شكل لويس البنائي لجزيء عديد الذرات بحساب العدد الكلي للإلكترونات التكافؤ لجميع الذرات في الجزيء، متضمنة أي تعويض لازم للشحنة إذا كان الجزيء أيونياً، ثم تُرتب الإلكترونات حول الذرات المكونة (مرتبطة بالربط الصحيح) بحيث تخضع، كلما أمكن، لقاعدة الثمانية أو زوج من الإلكترونات بالنسبة للهيدروجين) لكل منها (الشكل رقم ٢، ١٠). لاحظ أنه تمثيل لويس للإيثين بحسب بنجاح للرابطة المضاعفة. ليس من الضروري أن تشارك الذرات في الجزيئات بجميع إلكتروناتها. يحتفظ النيتروجين في النشادر، NH<sub>3</sub>، بزوج من الإلكترونات لنفسه. لاحظ أنه ما زال النيتروجين ثمانية إلكترونات خارجية.

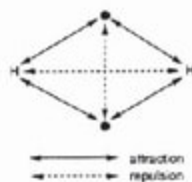


الشكل رقم (٢,١٠). بعض الأمثلة لأشكال لويس الثابتة المستخدمة لتمثيل الجزيئات التساهمية.

هناك استثناءات قليلة جداً لقاعدة الثمانية للدورة الثانية من العناصر. ومع ذلك، في  $\text{BF}_3$ ، على الرغم من أن كل ذرات الفلور تحتفظ بالترتيب الثماني، إلا أن البورون له ستة فقط. السائد عن كيمياء الجزيئات من هذا النوع أنها تميل للتفاعل كمصدر للإلكترونات، وبالتالي تحتفظ بالترتيب الثماني. قاعدة الثمانية متبعة كثيراً من عناصر المجموعة الرئيسية أسفل الدورة الثانية، ولكن يوجد بعض الاستثناءات. ولهذا، لعناصر الدورة الثالثة، هناك عدد من الحالات، مثل  $\text{PF}_5$ ، حيث يمتد حساب الإلكترونات زيادة على الثمانية. يُعزى ذلك غالباً إلى المشاركة في الربط بواسطة المدارات d. هناك فراغ في غلاف التكافؤ لأكثر من ثمانية إلكترونات.

من الشائع أن نشير إلى الروابط بخط كما في  $\text{F}-\text{F}$ . يقابل الخط نقطتي إلكترون في الشكل رقم (٢,١٠). وعموماً، فإنه مألوف أكثر من النقاط. تحتفظ بالنقطتين للزوج المنفرد، ولكن الزوج المنفرد يشير فقط، في الغالب، على الذرة الهامة في الجزيء (الشكل رقم ٢,١٠). وهو عموماً تمثيل أكثر أريحية عن النقاط. ولهذا، في  $\text{PF}_5$ ، يُكتب عموماً الزوج المنفرد للفسفور ( $:\text{PF}_5$ ) ويُحذف الزوج المنفرد للفلور من المخطط.

يستطيع المرء أن يتوسع في الربط التساهمي داخل الهيدروجين كما يلي: لذرة الهيدروجين إلكترون واحد (H). في الجزيء  $H_2$ ، كل ذرة هيدروجين تحتفظ بالترتيب الإلكتروني للغاز الحامل التالي، في هذه الحالة الهليوم الثنائي، بالمشاركة بالإلكترونين. ويمكن تمثيل ذلك على شكل H:H، أو ببساطة أكثر H-H. هناك إلكترونان موضوعان بين نواتي هيدروجين، وهذان الإلكترونان يسكان الرابطة بين النواتين معاً. هناك عدد من التداخلات (الشكل رقم ٢,١١) ينبغي أن تؤخذ في الاعتبار. تغير القوة بين نقطتي شحنة مع مربع المسافة بينهما. البروتونين موجبي الشحنة ويتنافران مع بعضهما بعضاً. الإلكترونان سالبية الشحنة ويتنافران مع بعضهما بعضاً. ومع ذلك، هناك أكثر من معادلة لتجاذبات البروتون-الإلكترون الأربعة. وتمثل هذه الإلكترونات الستة الربط النهائي في النظام.



الشكل رقم (٢,١١). التداخلات بين نواتي الهيدروجين والإلكترونين في  $H_2$ .

في وصف مدار الربط بين ذرتي الهيدروجين تتداخل مدارات الهيدروجين الذرية (1s) لتكون مداراً موزعاً على كلتا الذرتين المكونتين. يشغل الإلكترونان مداراً واحداً. تتكامل الكثافة الإلكترونية بين النواتين، وهذا موضح تخطيطياً في الشكل رقم (٢,١٢) في عدد من النماذج المختلفة، جميعها شائعة الاستخدام.





الشكل رقم (٢،١٢). يمثل المخطط (على اليسار) الكثافة الإلكترونية خلال  $H_2^+$ . التمثيل التخطيطي للسحابة الإلكترونية في  $H_2^+$  موضح في المركز. التمثيل الحدودي لمدار  $H_2^+$  الجزيئي المحتوي على الإلكترون معاً مع المدارات الذرية المكونة، موضح ناحية اليمين.

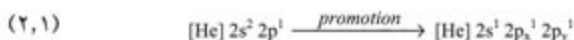
في هذا النموذج، تُعد الروابط بمثابة تداخلات موضعية تتضمن إلكترونين وذرتين. ويتضمن مفهوم الرابطة الموضعية أن مداراً واحداً على ذرة واحدة يتداخل مع مدار على الذرة الثانية لتكوين رابطة. المدارات على الذرات الأخرى لا تتضمنها. ويتضمن المفهوم الآخر (وصف المدار الجزيئي) عدم تمركز (توضع) المدارات الجزيئية على الجزيء الإجمالي، ولكن هذا المفهوم خارج حدود النص.

طريقة واحدة لوصف تلك التداخلات المتمركزة باستخدام مفهوم المدار المهجن *hybrid orbital* الذي طوره باولينج Pauling. التهجين، أو خلط المدارات *mixing of orbitals* على الذرة، مفيد كوسيلة رياضية. إنها لا شيء سوى أن الذرات  $de$  لا يحدث لها تهجين خلال التفاعلات الكيميائية، إنها طريقة رياضية شائعة تصف الربط بمصطلحات مركزين بسيطين وإلكترون الرابطة. إنها تعطي طريقة لاستخدام المدارات الذرية المطورة لتداخل أكثر قوة مع المدارات الذرية على الذرات الأخرى وبالتالي تكوين مدارات ربط أكثر ثباتاً واستقراراً.

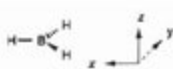
ثلاثي هيدروجين البورون،  $BF_3$ ، مثلث متمائل مستوي. إلكترونات التكافؤ الثلاثية في ذرة البورون موجودة في مدار  $s$  كروي (إلكترونين) ومدار  $p$  (إلكترون واحد). لا يتضح على الفور أن ترتيب الإلكترونات يمكن أن ينتج عنه جزيء ثلاثي التماثل.



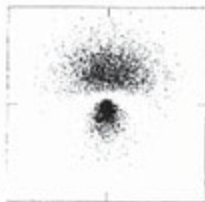
يمثل أول مطلب خيالي في ترتيب الإلكترونات بحيث يكون هناك ثلاثة مدارات كل واحد يحتوي على إلكترون. يمكن أن تشارك تلك المدارات الثلاثة في روابط مشتركة الإلكترون مع ثلاثة مدارات هيدروجين  $1s$ . ويمكن الوصول إلى ذلك أولاً بتخيل أن أحد الإلكترونات في مدار البورون  $2s$  يتحرك إلى مدار البورون  $p$  غير مشغول (المعادلة رقم ٢،١). ويسمى ذلك غالباً ارتقاء، حيث إن مستوى الطاقة للمدار  $p$  أعلى منه للمدار  $s$ . للمدارات الثلاثة المحتوية على إلكترون واحد، اثنان منهما عند زاوية  $90^\circ$  بينهما والآخر غير محدد الاتجاه. وللأسف، لا يستخدم ذلك مباشرة لإنشاء ثلاث روابط مثلثية (زوايا الرابطة  $120^\circ$ ).



يتعين شكل الجزئيات الثلاثة بثلاثة أزواج من الإلكترونات. الطريقة المألوفة لتكوين مدارات ثلاثية مقبولة على البورون بتهجين  $hybridize$  مدار  $s$  مع مدارين  $p$  (المعادلة رقم ٢،٢).

مدار  $p_z$  فارغ.تعريف المحاور للمركب  $BH_3$ .

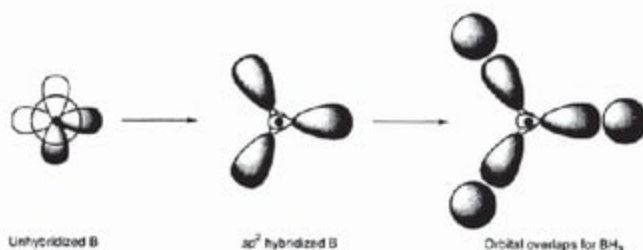
يُعاد توزيع المدارات بحيث يحتوي كل مدار على إلكترون. بالتعارف، يكون المحور z عمودياً على مستوى الجزيء. يُمزج المداران  $2p_x$  و  $2p_y$  لأن المدار  $2p_z$  موجب خارج مستوى الروابط الثلاثة. تسمى تلك المدارات  $sp^2$  مهجنة. المدارات الثلاثة الناتجة متكافئة، وكل مدار من المدارات المهجنة يحتوي على ثلث الخاصية s وثلثي الخاصية p. المدار المهجن  $sp^2$  موضح في الشكل رقم (١٣، ٢).



الشكل رقم (١٣، ٢). تمثيل الكثافة للمدار المهجن  $sp^2$ .

يحتوي كل من مدارات  $sp^2$  المهجنة على إلكترون واحد. مدار  $2p$  المتبقي ( $2p_z$ ) فارغ وغير مرتبط. تنهياً الآن مدارات  $sp^2$  المهجنة في الاتجاه الصحيح لتداخل مع ذرات الهيدروجين الثلاث (الشكل رقم ١٤، ٢) وبالتالي يكون ثلاث روابط بإلكترون مشترك. كل من هذه الروابط التساهمية الناتجة تسمى رابطة سيجما  $\sigma$ . تقع الكثافة الإلكترونية مباشرة بين النواتين المتصلتين.

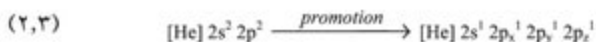




الشكل رقم (٢،١٤). لتداخل مدارات  $sp^2$  المهجنة في البورون مع مدارات الهيدروجين  $1s$  لتكوين  $BH_3$ .

تتطلب الأنظمة المبنية على الشكل الهندسي رباعي السطوح (الفصل الخامس) مثل الميثان أو  $SiH_4$  فإنه يتطلب التهجين أربعة مدارات، ويعني ذلك مزج المدار  $s$  ومدارات التكافؤ  $p$  الثلاثة إلى مدارات  $sp^3$  مهجنة. المدارات الأربعة متكافئة، وتختلف فقط في الاتجاه. يحتوي كل مدار على ربع الخاصية  $s$  وثلاثة أرباع الخاصية  $p$ . عملياً، إنها مشابهة جداً في هيئتها من مدارات  $sp^2$  المهجنة، وبالحسابات الرياضية نجد أن المدارات تدور تبادلياً عند زاوية  $109,5^\circ$ ، حول محاور رباعي السطوح.

الشكل البنائي الإلكتروني للحالة الوضعية (المستقرة) يكون  $2s^2 2p^2 [He]$ . يمكن الوصول إلى أربعة إلكترونات غير مزدوجة بترقية أحد الإلكترونات إلى المدار  $p$  الفارغ المتبقي (المعادلة رقم ٢،٣). لاحظ المدارات الأربعة الأصلية للكربون، ثلاثة منها تدور عند  $90^\circ$  والرابعة بلا اتجاه. بدون الاعتماد على تكوين مدار  $sp^3$  مهجن (المعادلة رقم ٢،٤) سيكون من الصعب أن نشيد أربع روابط متمركزة لرباعي السطوح. ولهذا، نجد في الصورة المهجنة للربط للميثان أربع روابط  $C-H$  متكافئة بزاوية رابطة  $109,5^\circ$ .



تتطلب الجزيئات مثل  $\text{PF}_3$  و  $\text{SF}_6$  ومعظم المعقدات الفلزية أكثر من أربع روابط، وبالتالي يتطلب التهجين مخططات تُنتج خمسة مدارات أو ستة أو أكثر قادرة على الربط بالذرات الخارجية، ويمكن الوصول إلى ذلك بتضمين المدارات <sup>d</sup>.

### (٢,٤) حالة الأكسدة

#### Oxidation State

قبل الخوض أكثر، من الضروري أن ندخل مفهوماً آخر: حالة الأكسدة *oxidation state*. تُعد حالة الأكسدة طريقة مفيدة للمحافظة على مسار الإلكترونات ويمكن أن تكون مساعدة عند تصنيف المركبات <sup>\*</sup>.

اعتبر فلوريد الليثيوم،  $\text{LiF}$ . يتضمن تكوين الملح انتقال الإلكترونات من الليثيوم إلى الفلورين. يُقال إن الليثيوم تأكسد واختزل الفلورين، وحيث إنه أزيل إلكترون واحد من كل ذرة ليثيوم، فإن عدد الأكسدة (أو حالة الأكسدة) يكون +١. وحيث إنه أضيف إلكترون واحد لكل ذرة فلور، فإن عدد الأكسدة (أو حالة الأكسدة) يكون -١. لاحظ أن حالة الأكسدة لها إشارة.



<sup>\*</sup> مخططات تهجين أخرى: ثنائي هرمي ثلاثي -  $dsp^3$ ، ثنائي السطح -  $d^2sp^3$ ، مربع مستوي -  $d^2sp^2$ .

<sup>\*</sup> الأكسدة: فقد إلكترونات، الاختزال: اكتساب إلكترونات.

يمكن أيضاً تعيين أعداد الأكسدة بدون الأخذ في الاعتبار عمليات التكوين. معظم الصيغ، مثل LiF، يمكن تجزئتها في أذهاننا إلى أيونات، وبالتالي لتأكيد أن جميع الأيونات الناتجة تستحوذ على غلاف مغلق للإلكترونات. بالنسبة إلى فلوريد الليثيوم، لاحظ أن كلا من الأيونين الناتجين  $\text{Li}^+$  و  $\text{F}^-$  يمتلكان أشكال الأغلفة المغلقة؛ ومن ثم يُعرف عدد الأكسدة بالشحنة التي يستحوذ عليها كل أيون ( $+1$  و  $-1$  لفلوريد الليثيوم LiF). تُكتب أعداد الأكسدة عموماً بالأرقام الرومانية، وهكذا يُرمز إلى الليثيوم في LiF بالرمز Li(I) والفلورين بالرمز F(-I). يتجزأ أكسيد الألمنيوم،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  إلى  $2\text{Al}^{3+}$  و  $3\text{O}^{2-}$  معطياً حالتي أكسدة  $+3$  و  $-2$  للألمنيوم والأكسجين.

في حالات مثل CIF حيث لا يمكن تجزئة الشكل البنائي بحيث يستحوذ كل أيون على شكل الغلاف المغلق، فإن الإلكترونات تتجه ناحية الذرات الأكثر سالبية كهربية أولاً؛ ولهذا فإن CIF يتجزأ إلى  $\text{Cl}^+$  و  $\text{F}^-$  وعدد الأكسدة للكلورين  $+1$  وعدد الأكسدة للفلورين  $-1$ . وفي هذه الحالة بعد التجزئة، يستحوذ أيون الكلور على ستة إلكترونات تكافؤ، ومن المعتاد أكثر أن تكون حالة الأكسدة للكلور  $-1$  وبذلك تصل إلى الثمانية.

الطريقة أعلاه شائعة لتحديد حالة الأكسدة وتعمل جيداً. ومع ذلك، يمكن أن تقود هذه الطريقة إلى اعتقاد خاطئ شائع، بأن حالة الأكسدة تقابل الشحنة الكهربائية على الذرات في أي مركب خاص. للأملاح مثل LiF، ربما يُنظر إلى الشكل البنائي كنظام تقاطعي لأيونات  $\text{Li}^+$  و  $\text{F}^-$  غير معقول، ولكن اعتبر  $\text{CF}_4$ . يُشار إلى حالات الأكسدة هنا  $+4$  للكلورين و  $-1$  لكل فلور. ومع ذلك، فإن رباعي فلورو ميثان تساهمي بينما يكون من الصحيح أن نشير إلى الكربون C(IV) والفلور F(-I)،  $\text{CF}_4$  ليس نظاماً تقاطعياً من أيونات  $\text{C}^{4+}$  و  $\text{F}^-$ . سداسي فلوريد اليورانيوم،  $\text{UF}_6$ ، لا يتكون

شكلياً من  $U(VI)$  و  $F(-I)$ ، ولكن طبيعته ليست نظاماً تقاطعياً أيونياً من أيونات  $U^{6+}$  و  $F^-$ . بدلاً من ذلك، فإنها مادة تساهمية، نقطة غليانها  $56^\circ \text{م}$ ، وتستخدم في الطور الغازي للتجزئة النظائرية لنظائر اليورانيوم.

ولهذا، فمن المهم جداً أن نتحقق بأن حالة الأكسدة ليست خاصة فيزيائية. لا توجد آلة من وظائفها مقياس لحالة الأكسدة. ومع ذلك، فإن حالة الأكسدة طريقة مفيدة للحفاظ على مسار الإلكترونات وتصنيف المركبات. إنها ما زالت شائعة الاستخدام، ربما تحمل مخططات تصنيف عامة محل مفهوم عدد الأكسدة.

## الفصل الثالث

### الهيدروجين

#### HYDROGEN

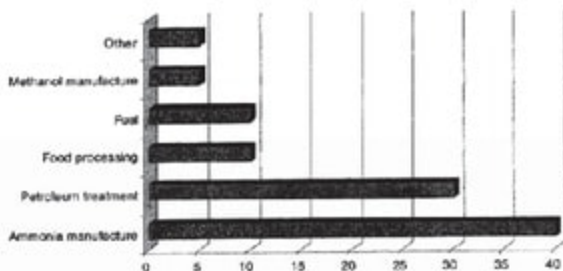
(٣, ١) العنصر

The Element

يُعد الهيدروجين أكثر العناصر وفرة في الكون، وحقاً، جميع العناصر الكيميائية الأخرى مكونة منه. وبأساليب عديدة، يُعد الهيدروجين فريداً على الرغم من أنه يصعب وجوده على الأرض كعنصر حر، وسوف تكون الحياة مستحيلة بدونهُ (الشكل رقم ٣, ١). ويُعد الهيدروجين فعلياً مصدراً لجميع طاقاتنا، إما مباشراً على شكل ضوء الشمس وإما غير مباشر عن طريق الوقود الحجري. بدون الهيدروجين لن نجد الماء الذي نشربه ولن تُشكّل جزيئات الحمض النووي DNA الشكل البنائي ثنائي الحلزون (اللولب) والذي يسمح بـرموزنا الوراثية بأن تُنسخ لكي تنتقل إلى الأجيال المستقبلية.

بينما تحتوي ذرات معظم العناصر على نيوترونات داخل أنويتها، فإن النظير الرئيسي للهيدروجين،  $^1\text{H}$ ، يحتوي فقط على بروتون واحد. يتكون غاز الهيدروجين من جزيئات ثنائية الذرة،  $\text{H}_2$ ، مع ذرات مرتبطة بواسطة رابطة تساهمية أحادية. يُحضّر الغاز تقليدياً في المختبر بإضافة فلز فعال إلى حد ما لحمض الكبريتيك أو الهيدروكلوريك المخفف (المعادلة رقم ٣, ١).





الشكل رقم (٣،١). بعض الاستخدامات الصناعية الهامة جدا للهيدروجين.



في المملكة المتحدة، يبلغ الإنتاج السنوي لغاز الهيدروجين حوالي  $1 \times 10^6 \text{ م}^3$  (حوالي ١٠٠ ٠٠٠ طن). بعضها يتكون خلال "التكسير" البترولي. ويمكن الحصول على الهيدروجين أيضاً خلال تصنيع الكلور وهيدروكسيد الصوديوم عبر التحليل الكهربائي لمحلول ملح الطعام. ومع ذلك، فإن المصدر الصناعي الرئيسي للهيدروجين في التفاعل بين الميثان والبخار عند درجة حرارة عالية وفي وجود الحفاز. ويمكن تمثيل التفاعل الكلي بالمعادلة رقم (٣،٢). يُزال ثاني أكسيد الكربون بتقنية الناتج مع كربونات البوتاسيوم (المعادلة رقم ٣،٣). بعد الاستخدام، يُعاد توليد كربونات البوتاسيوم بالتسخين مع البخار لعكس التفاعل.



## (٣، ٢) المركبات الثنائية - الهيدريدات

## Binary Compounds - The Hydrides

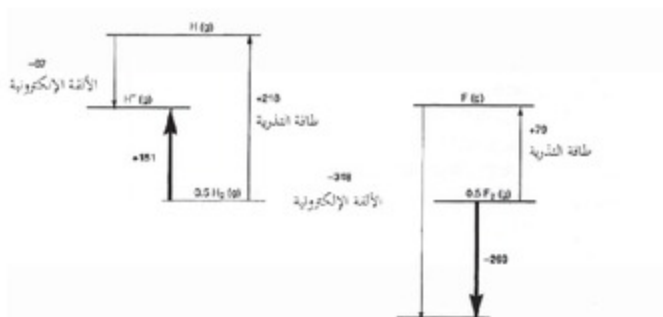
طبقاً لترتيبها الإلكتروني، كلا العنصرين من الطبقة الأولى، الهيدروجين ( $1s^1$ ) والهليوم ( $1s^2$ )، ومن عناصر القطاع-s، ولكن في أي مجموعة ينبغي وضعهما؟ على الرغم من أن الهليوم له نفس الترتيب الإلكتروني الخارجي مثل فلزات المجموعة الثانية، إلا أن هناك إحساساً عاماً لتأكيد أنه ينبغي وضعها مع الغازات الحاملة غير المتفاعلة في المجموعة الثامنة عشرة. يستطيع الهيدروجين أن يكون أيوناً موجباً مثل فلزات المجموعة الأولى، ولكن حيث إن بينه وبين تركيب الغاز الحامل إلكترونات واحداً، فإنه يستطيع أيضاً أن يكون أيوناً سالباً ورابطة تساهمية أحادية، مثل هالوجينات المجموعة السابعة عشرة. ربما يكون هناك حالة أيضاً لوضع الهيدروجين مع الكربون في المجموعة الرابعة عشرة حيث إن كلا العنصرين يحتوي على مدار خارجي نصف ممتلئ بالإلكترونات وسالبيه كهربية متشابهة. لهذه الأسباب، يوضع الهيدروجين والهليوم أحياناً في قطاع منفصل عند قمة الجدول الدوري، وليست ضمن تصنيف المجموعات العادية. يُظهر الجدول الدوري (على الغلاف الخلفي) الهيدروجين كما يُعتاد وضعه. تُظهر جداول أخرى أحياناً الهيدروجين في المجموعتين الأولى والسابعة عشرة. يُقارن الجدول رقم (٣، ١) بعض خواص الهيدروجين مع خواص عناصر المجموعة الثانية، الليثيوم والكربون والفلور.

يكون الهيدروجين مركبات مع العديد من العناصر الأخرى، ولكن خواص هذه الهيدريدات تتغير إلى حد بعيد. تتحد بعض الفلزات مباشرة عند التسخين مع النيتروجين لتعطي مركبات صلبة أيونية تحتوي على أيون الهيدريد،  $H^-$ . يوضح الشكل رقم (٣، ٢) أن تكوين أيون الهيدريد يتطلب طاقة أكثر وأقل تفضيلاً من أيون الفلوريد،  $F^-$ . ويعني ذلك أنه فقط الفلزات التي تتأين بسهولة جداً يمكنها أن تكون

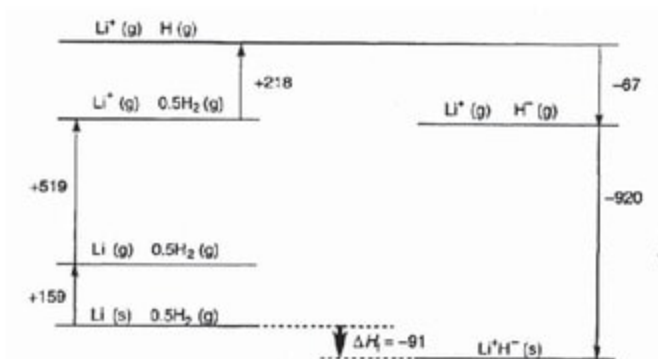
هيدريدات أيونية. وبالتالي، هذا السلوك مقيد بالفلزات الموجبة كهربيًا، مثل فلزات المجموعة الأولى وناحية قاع المجموعة الثانية. بل إن الناتج يكون أكثر استقراراً من ناحية الطاقة عن العناصر المنفصلة، كما هو موضح في دورة بورن-هابر لتكوين هيدريد الليثيوم (الشكل رقم ٣،٣).

الجدول رقم (٣، ١). مقارنة بعض خواص الهيدروجين مع الليثيوم والكربون والفلور.

الخاصة	الهيدروجين	الليثيوم (المجموعة ١)	الكربون (المجموعة ١٤)	الفلور (المجموعة ١٧)
الترتيب الإلكتروني	$1s^2$	$[\text{He}] 2s^1$	$[\text{He}] 2s^2 2p^2$	$[\text{He}] 2s^2 2p^5$
طاقة التأين الأولى/ $\text{kJ mol}^{-1}$	+1310	+519	+1090	+1680
الألفة الإلكترونية/ $\text{kJ mol}^{-1}$	-67	-52	-120	-348
السالبية الكهربية (باولينغ)	2.1	1.0	2.5	4.0
الشكل البنائي	جزئيات ثنائية الذرة	نظام تقاطعي فلزي	جزئي، ضخم تساهمي	جزئيات ثنائية الذرة
طاقة التذرية/ $\text{kJ mol}^{-1}$	+218	+161	+715	+79



الشكل رقم (٣، ٢). طاقات تكوين  $\text{H}^+(g)$  و  $\text{F}^+(g)$  (جميع القيم بوحدة كيلو جول لكل مول).

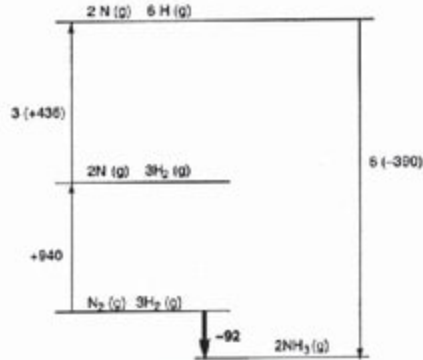


الشكل رقم (٣،٣). دورة بورن-هابر لتكوين هيدريد الليثيوم من عناصره (جميع القيم بوحدة كيلو جول لكل مول).

كما هو متوقع، الهيدريدات الأيونية غير مستقرة عموماً، وتُعد مواد فعالة. جميعها يتفاعل بعنف مع الماء معطياً محلولاً قاعدياً وغاز هيدروجين (المعادلة رقم ٣،٤).



الغالبية العظمى من الهيدريدات البسيطة تساهمية، حيث تشارك ذرة البيروجين بالكربون من ذرة أخرى للوصول إلى الترتيب الإلكتروني للهليوم. دورة الطاقة مرسومة في الشكل رقم (٣،٤) للنشادر،  $\text{NH}_3$ ، مصورة عملية تكوين هيدريد تساهمي من عناصره. أصناف من الهيدريدات التساهمية البسيطة المتكونة بواسطة عناصر القطاع-p موضحة معاً مع خواصها المنتقاة في الجدول رقم (٣،٢).



الشكل رقم (٣،٤). تعبر الطاقة التي يشملها تكوين النشادر،  $\text{NH}_3$ ، من عناصرها (جميع القيم بوحدة كيلو جول لكل مول).

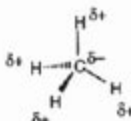
تُظهر قيم  $\Delta H_f^\circ$  أن ثبات الطاقة للهيدريدات يميل إلى الزيادة مروراً من اليسار إلى اليمين خلال الدورة، ولكن يقل عند الانتقال لأسفل أي مجموعة. السبب الرئيسي في ذلك هو التغير في قوة الرابطة  $\text{X-H}$  الموضح بأشكال المحتوى الحراري للرابطة في الجدول رقم (٣،٢). يزداد جذب أي ذرة للزوج المشترك من الإلكترونات خلال الدورة، كما تزداد شحنة النواة ويقل نصف قطر الذرة، ولكن أسفل المجموعة، كما يزداد كلٌّ من حجم الذرة وعدد الإلكترونات المحجوبة الداخلية.

على الرغم من أن جميع الهيدريدات الموضحة في الجدول رقم (٣،٢) موصوفة على أنها تساهمية، إلا أن الرابطة قطبية لمدى معين. وتعتمد درجة تلك القطبية على فرق السالبة الكهربائية بين العنصرين المعنيين. ومع ذلك، في حالة هيدريدات المجموعة ١٤، لا ينتج عن قطبية هذه الرابطة جزئي قطبي. في حالة  $\text{XH}_4$  رباعي السطوح، لا يوجد عزم ثنائي القطب كلي، حيث إن مركز الشحنات الموجبة  $\delta^+$  يتوافق مع مركز الشحنة  $\delta^-$ ، على سبيل المثال في الميثان.

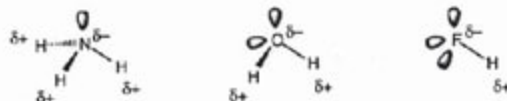
الجدول رقم (٣،٢). بعض الهيدريدات التساهمية الشائعة للدورة الثانية. تؤكد فروق السالبية الكهربية أن الهيدروجين أكثر سالبية من عنصر القطع-p وأن قطبية الرابطة تكون  $X^{\delta-}-H^{\delta+}$ .

مجموعة ١٧	مجموعة ١٦	مجموعة ١٥	مجموعة ١٤	
HF	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	الدورة الثانية
-271	-286	-46	-74	$\Delta H_f/kJ mol^{-1}$
+574	+494	+431	+436	المحتوى الحراري للرابطة/ $kJ mol^{-1}$
293	373	238	112	نقطة الغليان/K
1.78	1.24	0.84	0.35	فارق السالبية الكهربية (باولينج)
HCl	H <sub>2</sub> S	PH <sub>3</sub>	SiH <sub>4</sub>	الدورة الثالثة
-92	+20	-10	34	$\Delta H_f/kJ mol^{-1}$
+432	+364	+323	+323	المحتوى الحراري للرابطة/ $kJ mol^{-1}$
188	213	185	161	نقطة الغليان/K
0.96	0.38	(0.01)	(0.3)	فارق السالبية الكهربية (باولينج)
HBr	H <sub>2</sub> Se	AsH <sub>3</sub>	GeH <sub>4</sub>	الدورة الرابعة
-36	+73	+66	+91	$\Delta H_f/kJ mol^{-1}$
+363	-	-	289	المحتوى الحراري للرابطة/ $kJ mol^{-1}$
206	232	211	185	نقطة الغليان/K
0.76	0.35	(0.02)	(0.19)	فارق السالبية الكهربية (باولينج)
HI	H <sub>2</sub> Te	SbH <sub>3</sub>	SnH <sub>4</sub>	الدورة الخامسة
+26	+100	+145	+163	$\Delta H_f/kJ mol^{-1}$
+295	-	-	253	المحتوى الحراري للرابطة/ $kJ mol^{-1}$
238	269	256	221	نقطة الغليان/K
0.46	(0.1)	(0.2)	(0.24)	فارق السالبية الكهربية (باولينج)

حيث إنه لا يوجد استقطاب ثنائي كلي، فإن القوى الوحيدة للتجاذب بين جزيئات  $XH_4$  عبارة عن قوى فان در فال ضعيفة نسبياً بسبب الاستقطاب الثنائي المؤقت، وحيث إن تلك القوى ناشئة عن التنافر المتبادل للسحابات الإلكترونية للجزيئات المجاورة، فإنها تزداد كلما زاد حجم الجزيء، وبالتالي مسبباً الزيادة الثابتة في نقطة غليان الهيدريدات عند المرور لأسفل المجموعة ١٤.

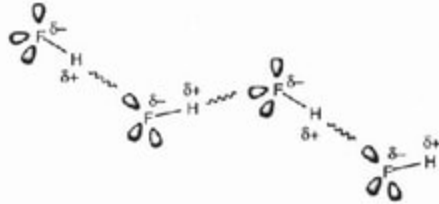


في حالة هيدريدات المجموعات ١٥، ١٦، ١٧ ينتج عن قطبية الرابطة استقطاب ثنائي جزيئي دائم (الشكل رقم ٣،٥).



الشكل رقم (٣،٥). أقطاب ثنائية دائمة في هيدريدات المجموعة الثانية.

في تلك الحالات، كما أن هناك تجاذباً بسبب الأقطاب الثنائية المؤقتة، هناك تجاذب إضافي بسبب الاستقطاب الثنائي الجزيئي الدائم. سوف تجذب ذرة الهيدروجين موجبة الشحنة زوجاً منفرداً من الإلكترونات على ذرة القطاع-p للجزيء المجاور (انظر الشكل رقم ٣،٦ للموقف في فلوريد الهيدروجين).

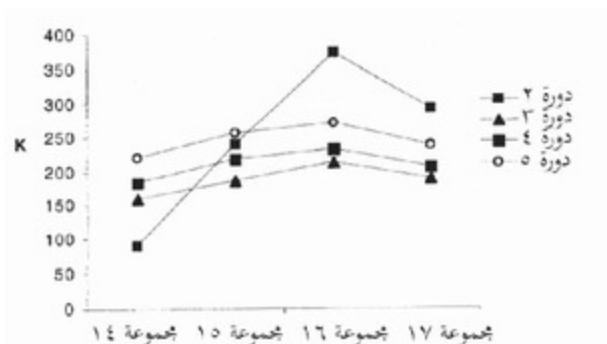


الشكل رقم (٣,٦). الربط الهيدروجيني في فلوريد الهيدروجين.

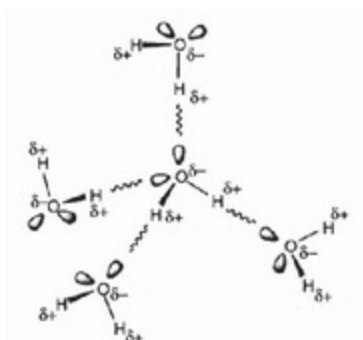
ونتيجة للتجاذب ثنائي القطب الدائم الإضافي، في أي دورة تكون نقاط الغليان لهيدريدات المجموعات ١٥، ١٦، ١٧ أعلى منها لهيدريد المجموعة ١٤ غير القطبي. هذا التأثير أعظم في الدورة الثانية عنه في الدورات الأقل (الشكل رقم ٣,٧)، حيث إن التجاذب الناتج عن وجود الروابط N-H أو O-H أو F-H أقوى بكثير من الاستقطاب الثنائي الدائم، في هذه الحالات، يعود التأثير فقط إلى الربط الهيدروجيني *hydrogen bonding*. إجمالاً، مثل هذه الروابط الهيدروجينية حوالي ٥-١٠٪ من قوة الرابطة التساهمية وفي حالة الماء فإنه كافٍ لجعله سائلاً في درجة حرارة الغرفة.

تندش من النظرة الأولى عندما نجد أن لفلوريد الهيدروجين نقطة غليان أقل من الماء، على الرغم من أنه يحتوي على رابطة H-F أكثر قطبية. بينما الروابط الهيدروجينية المنفردة في HF أقوى منها في الماء، فإن الأخير يمكن أن يكون روابط هيدروجينية أكثر. كل جزيء ماء يحتوي على ذرتين  $H^{\delta+}$  وكل  $O^{\delta-}$  لديه زوجان من الإلكترونات المنفردة؛ وبالتالي يكون أربع روابط هيدروجينية مع جيرانه (الشكل رقم ٣,٨).





الشكل رقم (٣,٧). نقطة الغليان للهيدريدات التساهمية مرسومة بواسطة الدورة.



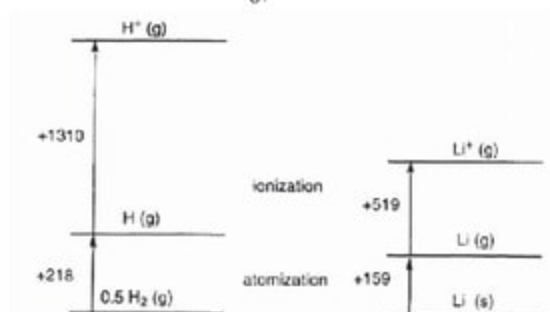
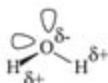
الشكل رقم (٣,٨). يستطيع الماء أن يكون روابطه هيدروجينية مع العديد من جزيئات الماء الأخرى.

في العادة، يستطيع كلٌّ من HF و  $\text{NH}_3$  أن يكون رابطتي هيدروجين مع الجزيئات المجاورة، وكما هو متوقع، ينتج عن الربط الهيدروجيني بين جزيئات  $\text{NH}_3$  الأقل قطبية نقص في نقطة غليان النشادر عن فلوريد الهيدروجين. سوف نغطي الخواص الحمضية-القاعدية في الفقرة القادمة.

### (٣,٣) أيون الهيدروجين - الأحماض والقواعد

#### The Hydrogen Ion - Acids and Bases

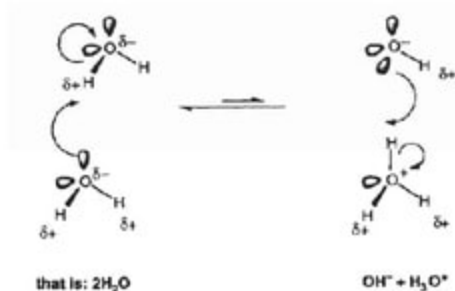
كما يتضح من الشكل رقم (٣,٩)، فإنه يأخذ أكثر من ضعف الطاقة لتكوين البروتون الحر،  $H^+$ ، من غاز الهيدروجين عن تكوين  $Li^+$  من الليثيوم. نتيجة لذلك، وعلى خلاف فلزات المجموعة الأولى، لا يكون الهيدروجين مركبات مثل الموجودة بشكل كاتيون بسيط. ومع ذلك، من الواضح في الفقرة الأخيرة أن ذرات الهيدروجين ترتبط تساهمياً بالذرات الأكثر سالبية كهربية مؤدية لشحنة موجبة جزئياً، على سبيل المثال في الماء.



الشكل رقم (٣,٩). طاقات تكوين  $H(g)$  و  $Li^+(g)$  من العناصر (جميع القيم بوحدة كيلو جول لكل مول).

تجذب ذرات  $H^+$  زوجاً منفرداً من الإلكترونات على الجزيئات المجاورة. ومع ذلك، بالإضافة إلى تكوين رابطة هيدروجينية، من الممكن للزوج المنفرد من الإلكترونات أن يكون رابطة تناسقية بالرابطة الهيدروجينية. إذا حدث ذلك، ينبغي

كسر الرابطة التساهمية الأصلية كما هو موضح في الشكل رقم (٣,١٠). بالطبع، من الممكن لتحركات تلك الإلكترونات أن تعكس نفسها، ولكن، المدى بسيط على الأقل، يتأين الماء ذاتياً، ويحتوي على كميات صغيرة من  $\text{OH}^-(\text{aq})$  و  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ . يمكن اعتبار أيون الهيدروكسونيوم،  $\text{H}_3\text{O}^+$ ، الشكل المعقد المتكون من أيون  $\text{H}^+$  الحر وجزيء الماء والذي يعمل كمانح للزوج الإلكتروني.



الشكل رقم (٣,١٠). التأين الذاتي للماء.

هذا السلوك للتأين الذاتي غير مقصور على الماء، بل إنه محتمل أيضاً في فلوريد الهيدروجين والنشادر السائلة (المعادلة رقم ٣,٥ و ٣,٦).



عرّف برونستد ولوري Brønsted & Lowry الحمض بأنه مانح البروتون والقاعدة بأنها مستقبلة للبروتون. على هذا الأساس، يمكن النظر إلى التأين الذاتي للماء على أنه تفاعل حمض وقاعدة مع جزيء واحد من الماء يعمل كحمض والآخر كقاعدة. ثابت التوازن للتأين الذاتي مكتوب كما في المعادلة رقم (٣,٧).

$$(٣,٧) \quad K_c = \frac{[H_3O^+(aq)][OH^-(aq)]}{[H_2O(l)]^2}$$

ومع ذلك، حيث إن القليل جداً من الماء يوجد بشكل أيونات، فإن تركيز الماء يمكن اعتباره ثابتاً. يمكن أن يُكتب الأيون  $H_3O^+$  مثل  $H^+(aq)$  (ولكن ليس  $H^-$  تماماً). يسمح ذلك باستخدام المعادلة رقم (٣,٨) حيث يعود  $K_w$  إلى الحاصل الأيوني للماء، كتعبير مبسط مطبق لجميع المحاليل المائية المخففة.

$$(٣,٨) \quad K_w = [H^+(a)][OH^-(aq)]$$

مثل أي ثابت توازن، تعتمد قيمة  $K_w$  على درجة الحرارة، ولكن عند  $٢٥^\circ\text{م}$  تكون القيمة  $1 \times 10^{-14} \text{ M}^2$  (المعادلة رقم ٣,٩). في الماء النقي عند  $٢٥^\circ\text{م}$ ، ينبغي أن تكون تراكيز  $H^+(aq)$  و  $OH^-(aq)$  متساوية (المعادلة رقم ٣,١٠) مؤدية إلى قيمة  $1 \times 10^{-7} \text{ M}$  بالنسبة إلى  $H^+(aq)$ . من الملائم استخدام التدرج اللوغاريتمي للعديد من هذه الكميات. عموماً، لأي كمية  $X$ ، يمكن تعريف التدرج  $pX$  (المعادلة رقم ٣,١١). ويؤدي ذلك إلى تدرجات مثل  $pH$  و  $pOH$  و  $pK_w$  (المعادلة رقم ٣,١٢ و ٣,١٣ و ٣,١٤). للماء النقي عند  $٢٥^\circ\text{م}$  فإن  $pH = pOH = 7$  و  $pK_w = 14$ .

$$(٣,٩) \quad K_w = 1 \times 10^{-14} \text{ M}^2 = [H^+(aq)][OH^-(aq)]^2 = [H^+(aq)]^2$$

$$(٣,١٠) \quad \text{So } \sqrt{K_w} = [H^+(aq)] = [OH^-(aq)] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$(٣,١١) \quad pX = -\log_{10} X$$

$$(٣,١٢) \quad pH = -\log_{10} [H^+(aq)]$$

$$(٣,١٣) \quad pOH = -\log_{10} [OH^-(aq)]$$

$$(٣,١٤) \quad pK_w = -\log_{10} K_w$$

الماء النقي *pure* متعادل، بغض النظر عن درجة الحرارة، حيث إن التركيزين  $[H^+(aq)]$  و  $[OH^-(aq)]$  متساويان. ومع ذلك، حينما يُثَبَّت  $K_w$  بواسطة درجة الحرارة فإن الجزئين  $H^+(aq)$  و  $OH^-(aq)$  في محلول مائي يمكن أن يكونا مختلفين تماماً. أي محلول فيه  $[H^+(aq)] > [OH^-(aq)]$  يكون حمضياً، بينما في المحلول القاعدي  $[H^+(aq)] < [OH^-(aq)]$  يذوب كلوريد الهيدروجين في الماء معطياً محلولاً حمضياً بسبب تفاعله مع الماء (المعادلة رقم ٣، ١٥، أو المعادلة رقم ٣، ١٦ الأكثر بساطة).



يعمل HCl كحمض برونستد-لوري يمنح  $H^+$  إلى  $H_2O$  الذي يعمل كقاعدة برونستد-لوري. ونتيجة لذلك يرتفع  $[H^+(aq)]$  بينما ينخفض  $[OH^-]$  للمحافظة على قيمة  $K_w$ . ويُعد حمض الهيدروكلوريك حمضاً قوياً، حيث إنه عند التوازن يتأين كله فعلياً ليمنح البروتونات.

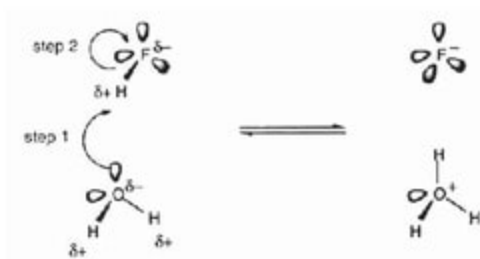
يتفكك فلوريد الهيدروجين أيضاً في الماء، ولكنه يعطي محلولاً أقل حمضية (المعادلة رقم ٣، ١٧، أو المعادلة رقم ٣، ١٨ الأكثر بساطة).



المدى الذي يعمل عنده HF كمانح للبروتون، أي قوة الحمض، يعطى بقيمة ثابت تفكك الحمض،  $K_a$  (المعادلة رقم ٣، ١٩).

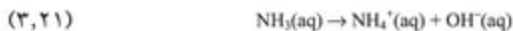
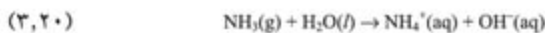
$$(٣، ١٩) \quad K_a = \frac{[H^+(aq)][F^-(aq)]}{[HF(aq)]^2}$$

ميكانيكية أي من هذه التفاعلات موضحة في الشكل رقم (٣،١١). وتتضمن الخطوة الأولى تكوين رابطة تناسقية، حيث إن الشحنة  $\delta^-$  على ذرة الهيدروجين في HF أكبر، فإن ذلك لا يفسر لماذا HCl حمض أقوى. ومع ذلك، تتضمن الخطوة الثانية تكسير الرابطة التساهمية في جزيء هاليد الهيدروجين. قيم طاقة الرابطة معطاة في الجدول رقم (٣،٢) موضحة أن الرابطة H-Cl أضعف من الرابطة H-F ويفسر ذلك لماذا يتأين الأول بسهولة أكثر في المحلول المائي.



الشكل رقم (٣،١١). تفاعل فلوريد الهيدروجين في الماء.

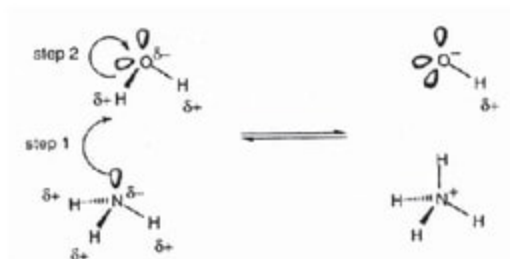
تذوب النشادر في الماء لتعطي محلولاً قاعدياً (المعادلة رقم ٣،٢٠، أو المعادلة رقم ٣،٢١ الأكثر بساطة).



النشادر مانح فقير للبروتون عن الماء؛ ولهذا يعمل في هذه الحالة كقاعدة برونستد-لوري. قوة النشادر كقاعدة، بمدى قبوله للبروتونات من الماء، وتعطى بثابت تفكك القاعدة  $K_b$  (المعادلة رقم ٣،٢٢). ميكانيكية تفاعل النشادر مع الماء موضحة في الشكل رقم (٣،١٢).

(٣, ٢٢)

$$K_b = \frac{[NH_4^+(aq)][OH^-(aq)]}{[NH_3(aq)]}$$



الشكل رقم (٣, ١٢). تفاعل النشادر مع الماء.

الفوسفين، PH<sub>3</sub>، له شكل بنائي مشابه للنشادر NH<sub>3</sub>، ولكن ليس له خاصية قاعدية فعلياً. لا يكون ذلك بسبب الخطوة الثانية (الشكل رقم ٣, ١٢) والتي تشابه في هذه الحالة. ومع ذلك، تتطلب الخطوة الأولى منح زوج من الإلكترونات المنفردة من هيدريد المجموعة ١٥ إلى ذرة الهيدروجين على جزيء الماء. يوضح الجدول رقم (٣, ٢) أن السالبيية الكهربية للفسفور والهيدروجين نفسها تماماً، ولهذا فإن ذرات الفسفور في PH<sub>3</sub> لها شحنة جزئية مهملة؛ ولهذا لا تستطيع أن تمتح الزوج المنفرد من الإلكترونات إلى جزيء الماء.

### (٣, ٤) حمض الكبريتيك

#### Sulphuric Acid

ربما يُعد حمض الكبريتيك H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (الشكل رقم ٣, ١٣) المادة الكيميائية الصناعية الأكثر أهمية. إنه يُصنَّع بكميات ضخمة حول العالم. ففي عام ١٩٨٠م، صنَّع حوالي ٥ ميجا طن سنوياً من حمض الكبريتيك في المملكة المتحدة وحوالي

ثمانية أضعاف هذه الكمية في الولايات المتحدة الأمريكية. صُنِعَ في أوروبا في القرن السادس عشر.



الشكل رقم (٣،١٣). الشكل البنائي لحمض الكبريتيك في الطور الغازي.

حمض الكبريتيك اللامائي سائل زيتي القوام وكثيف ولزج. إنه يتحول إلى الحالة الصلبة عند حوالي ١١°م. إنه يمتزج مع الماء وعملية تذيويه في الماء طاردة جداً للحرارة. إضافة الحمض إلى الماء أمر خطير، حيث إن التصاعد السريع للحرارة ينتج عنه ترشيش (طرطشة). عندما يكون من الضروري مزج حمض الكبريتيك مع الماء، ينبغي أن يُضاف الحمض إلى الماء بعناية ومع التقليب.

يُعد الحمض اللامائي موصلًا كهربياً؛ وهذا بسبب تأينه ذاتياً\* (المعادلة رقم (٣،٢٣)).



ثابت التأين الذاتي المعطى بواسطة  $[\text{HSO}_4^-][\text{H}_3\text{SO}_4^+]$  عند ٢٥°م حوالي  $3 \times 10^{-4}$ ، والذي يمكن مقارنته مع القيمة المكافئة  $10^{-14}$  للماء.

\* يسمى الأنيون  $\text{HSO}_4^-$  بإيون ثاني كبريتات أو كبريتات هيدروجينية.



يلدوب العديد من الفلزات في حمض الكبريتيك ؛ ولهذا فإن إضافة الحديد لحمض الكبريتيك (معروف أساساً بزيت الزجاج) ينتج عنه كبريتات الحديد الثنائي،  $FeSO_4$ . أيون الكبريتات،  $SO_4^{2-}$ ، رباعي السطوح. إضافة وجوده على شكل رباعي السطوح، فإنه يرتبط بفلزات القطوع-d-كليجاندا أحادي السن أو ثنائي السن (الفصل السادس).

المسارات الحديثة إلى حمض الكبريتيك كبيرة عبر ثاني أكسيد الكبريت،  $SO_2$ ، ويتم ذلك بالتحكم في أكسدة الكبريت أو بتحميم معادن الكبريتيد. الأكسدة التالية لثاني أكسيد الكبريت في وجود حفاز تنتج ثالث أكسيد الكبريت،  $SO_3$ ، والذي يتفاعل مع الماء تحت ظروف محكمة ليكون حمض الكبريتيك. العملية الإجمالية لإنتاج حمض الكبريتيك طاردة جداً للحرارة والاستخدام الفعّال للطاقة المتصاعدة هام للاحتفاظ بتكلفة الحمض منخفضة. ليس هناك أي عملية بكفاءة ١٠٠٪ على الإطلاق، وسوف يهرب بعض  $SO_2$  من المصنع. تُعدّ التحكّات البيئية من هروبه ولكن تنطلق كميات معتبرة من  $SO_2$  إلى الغلاف الجوي. هناك مصادر أخرى عديدة لثاني أكسيد الكبريت في الغلاف الجوي، وخصوصاً محطات القوى التي تعمل بالفحم والزيوت المحترق، ومصافي الزيوت ومصاهر معدن النحاس. يدمر ثاني أكسيد الكبريت في الغلاف الجوي الحياة النباتية عند تراكيز منخفضة جداً (١-٢ جزء من المليون<sup>\*</sup>) عن المستويات المسموح بها في الغلاف الجوي، وهو أحد أهم أسباب الأمطار الحمضية.

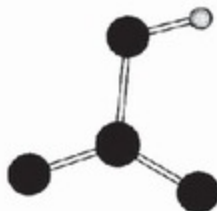
### (٣،٥) حمض النيتريك

#### Nitric Acid

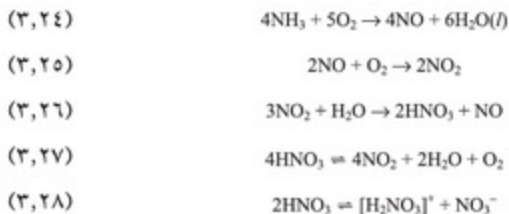
يُصنّع حمض النيتريك،  $HNO_3$  بتوسع (الشكل رقم ٣،١٤) بواسطة الأكسدة المحفزة للشادار. تحت هذه الظروف يتكون أكسيد النيتروجين  $NO$  وتتأكسد بالتالي إلى

\* جزء من المليون (ppm) par per million.

ثاني أكسيد النيتروجين  $\text{NO}_2$  قبل معاملة  $\text{NO}_2$  الناتج مع الماء لتكوين حمض النيتريك (المعادلة رقم ٣، ٢٤ و ٣، ٢٥ و ٣، ٢٦). يتحول حمض النيتريك إلى اللون البني عندما يستمر راكداً؛ وذلك بسبب تفككه في ضوء النهار، وتكوين  $\text{NO}_2$  (المعادلة رقم ٣، ٢٧). يتأين حمض النيتريك ذاتياً بسرعة جداً (المعادلة رقم ٣، ٢٨) لتكوين النترات.



الشكل رقم (٣، ١٤). الشكل البنائي لحمض النيتريك في الطور الغازي.



## الفصل الرابع

### عناصر القطاع s-

#### s-BLOCK ELEMENTS

عناصر القطاع s- هي العناصر التي يشغل إلكتروناتها الأخير مدار s تحت المستوى. تمثل تلك العناصر في الجدول الدوري القياسي أقصى عمودين ناحية اليسار. وبهذا التعريف، يكون على رأس هذين العمودين الهيدروجين والهليوم. ومع ذلك، يتحرك الهليوم في الجدول الدوري القياسي *standard periodic table* على رأس المجموعة ١٨، لأنه مشترك مع عناصر المجموعة ١٨ الأخرى في أنه غاز غير فعّال\*.

إذا تجاهلنا الهيدروجين (انظر الفصل الثالث) والهليوم (انظر الفصل الخامس)، فجميع العناصر التي تكون إلكتروناتها الأبعد تحت المستوى s هي فلزات. كلا العمودين في القطاع s- يُشار إليه بأسماء خاصة. عناصر المجموعة الأولى تُعرف بالفلزات القاعدية *alkali metals*، بينما عناصر المجموعة الثانية الفلزات القلوية الأرضية *alkaline earth metals*. بعض البيانات الرئيسية يوضحها الجدول رقم (١، ٤).

\* في أشكال أخرى من الجدول الدوري مبنية بشكل صارم على الترتيبات الإلكترونية، يكون الهليوم في المجموعة ٢.

الجدول رقم (٤، ١). بعض البيانات عن عناصر اللقطة s.

الفرانسيوم	السيوم	البروميدوم	النيوسوم	الصوديوم	الليثيوم	الفلزات القاعدية
[Rn] 7s <sup>1</sup>	[Xe] 6s <sup>1</sup>	[Kr] 5s <sup>1</sup>	[Ar] 4s <sup>1</sup>	[Ne] 3s <sup>1</sup>	[He] 2s <sup>1</sup>	الترتيب الإلكتروني
0.270	0.267	0.248	0.235	0.191	0.156	نصف قطر الذرة/nm
0.176	0.169	0.148	0.133	0.095	0.060	نصف قطر الأيون/nm
381	376	402	418	494	519	طاقة التأين الأول/ <sup>1</sup> mol kJ
	2420	2650	3070	4560	7300	طاقة التأين الثانية/ <sup>2</sup> mol kJ
	3300	3850	4600	6940	11800	طاقة التأين الثالثة/ <sup>3</sup> mol kJ
	76	81	89	107	159	طاقة الشربة/ <sup>1</sup> mol kJ
	302	312	337	371	454	نقطة الانصهار/K
	941	961	1032	1156	1615	نقطة الغليان/K
0.7	0.79	0.82	0.82	0.93	0.98	السالبية الكهربية بولنج
-2.92	-2.92	-2.92	-2.71	-3.04		H <sup>+</sup> (aq) → M(s) Δ E <sup>0</sup> /V
الراديوم	الباريوم	الاسترونسيوم	الكالسيوم	المغنسيوم	البريليوم	الفلزات القلوية الأرضية
[Rn] 7s <sup>2</sup>	[Xe] 6s <sup>2</sup>	[Kr] 5s <sup>2</sup>	[Ar] 4s <sup>2</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup>	[He] 2s <sup>2</sup>	الترتيب الإلكتروني
0.220	0.222	0.215	0.197	0.160	0.112	نصف قطر الذرة/nm
0.140	0.135	0.113	0.099	0.065	0.31	نصف قطر الأيون/nm
510	502	549	590	736	900	طاقة التأين الأول/ <sup>1</sup> mol kJ
	966	1060	1150	1450	1760	طاقة التأين الثانية/ <sup>2</sup> mol kJ
	3390	4120	4940	7740	14800	طاقة التأين الثالثة/ <sup>3</sup> mol kJ
159	182	164	178	146	324	طاقة الشربة/ <sup>1</sup> mol kJ
973	1000	1050	1115	923	1560	نقطة الانصهار/K
2010	2143	1655	1757	1363	2742	نقطة الغليان/K
0.9	0.89	0.95	1.00	1.31	1.57	السالبية الكهربية بولنج
-2.92	-2.90	-2.89	-2.87	-2.38	-1.85	M <sup>2+</sup> (aq) → M <sup>+</sup> (s) Δ E <sup>0</sup> /V

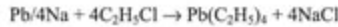
## (٤, ١) الاستخدامات

## Uses

يحتوي العديد من الأطعمة على تلك العناصر، والكثير من تلك المعادن ضروري للصحة. على سبيل المثال، نحتاج إلى أملاح الكالسيوم، وخاصة للأطفال، لتكوين العظام. يساعد توزيع أيونات الصوديوم والبوتاسيوم على تنظيم محتوى الماء للخلايا الحية. ومع ذلك، فإن الاستهلاك الزائد للصوديوم، على سبيل المثال باستخدام الملح الكثير جداً على الطعام، يمكن أن يؤدي إلى الارتفاع الخطير لضغط الدم. من المعروف منذ بداية التسعينات من القرن العشرين بأن مركبات الليثيوم تُظهر تأثيراً صيدلانياً. يمكن أن تساعد جرعات من كربونات الليثيوم،  $Li_2CO_3$ ، في علاج اضطرابات الهوس الاكتيبي. من غير الواضح كيف يحدث ذلك، ولكن من المحتمل أن أيونات الليثيوم في الجسم تؤثر على توازن الصوديوم/البوتاسيوم بين الخلايا وما يحيط بها.

على الرغم من فعاليتها العالية، فإن فلزات القطع-5 لها استخدامات تجارية عديدة وهامة. الصوديوم والمغنيسيوم أوسعها استخداماً، ولكن كميات صغيرة من الفلزات الأخرى ضرورية للتطبيقات الخاصة. أكثر من ١٠٠ ٠٠٠ طن من الصوديوم تستخدم سنوياً، بشكل سبائك مع الرصاص، في تصنيع رباعي إيثيل الرصاص،  $Pb(C_2H_5)_4$ ، "مانع للخبط" يُضاف للبنزين. ومع ذلك، بسبب الاعتبارات البيئية عن التلوث بالرصاص، تضاهل استخدام الصوديوم لهذا الغرض وانخفاض الطلب عليه مستمر.

(٤, ١)



التوصيل الحراري الممتاز ونقطة الانصهار المنخفضة لفلزات المجموعة الأولى جعلها مبردات فعالة جداً، على الرغم من الطرق الخاصة لتداولها واللازمة لإعطائها

فعاليتها العالية. تستخدم المفاعلات النووية "السريعة" في فرنسا الصوديوم المصهور الدائر لتحويل الطاقة الناتجة من باطنها إلى غلايات بخار. يستخدم المغنيسيوم بتوسع في السبائك منخفضة الكثافة؛ لأنه يمتلك قوة ممتازة وخواص مقاومة للحرارة. وتستخدم هذه في صناعة الطائرات والمركبات الفضائية وتزود بها صفائح الوقود في المفاعلات النووية "ماجناكس" Magnox. الليثيوم من مكونات السبائك الخاصة والبطاريات خفيفة الوزن دائمة الاستخدام والموجودة غالباً في الحاسبات الآلية والكاميرات والأجهزة التقنية الأخرى. العديد من مركبات عناصر القطاع-s لها أيضاً أهمية صناعية، وهناك كميات هائلة من الملح (كلوريد الصوديوم) والحجر الجيري (كربونات الكالسيوم) تستخدم مباشرة وفي تصنيع المواد الأخرى.

#### (٤,٢) التواجد والاستخلاص

##### Occurrence and Extraction

على الرغم من أن الصوديوم والبوتاسيوم والمغنيسيوم والكالسيوم متوفرة تماماً في الطبيعة، إلا أنها لا توجد مطلقاً في الحالة الحرة كفلزات فعالة جداً. حيث إن العديد من مركبات القطاع-s وخاصة عناصر المجموعة الأولى، القابلة للذوبان في الماء، تميل إلى الانجراف نحو البحر. في المتوسط، يحتوي ماء البحر على حوالي ٣.٥٪ بالكتلة من الأملاح المذابة مع تركيب نموذجي موضح في الجدول رقم (٤,٢). الوفرة النسبية للصوديوم والبوتاسيوم في القشرة الأرضية متماثلة، ولا تشبه الموجودة في ماء البحر، حيث يسود الصوديوم بقوة، وهذا مصحوب بالذوبان النسبي لأملاح الصوديوم والبوتاسيوم. أملاح الصوديوم أكثر ذوباناً؛ وبالتالي تنجرف بسهولة أكثر نحو البحر.

الجدول رقم (٤,٢). وفرة عناصر المجموعتين الأولى والثانية في ماء البحر.

الكاتيونات	Z بالكتلة	الأيونات	Z بالكتلة
Li <sup>+</sup>	0.000018	F <sup>-</sup>	0.0000130
Na <sup>+</sup>	1.105	Cl <sup>-</sup>	1.987
K <sup>+</sup>	0.0416	Br <sup>-</sup>	0.000673
Rb <sup>+</sup>	0.000012	I <sup>-</sup>	0.0000060
Cs <sup>+</sup>	0.00000005	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.271
Be <sup>2+</sup>	0.0000000006	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.014
Mg <sup>2+</sup>	0.133		
Ca <sup>2+</sup>	0.0422		
Sr <sup>2+</sup>	0.081		
Ba <sup>2+</sup>	0.000003		

قبل استخلاص الفلزات من البحر. ينبغي تبخير ماء البحر لتترك المادة الصلبة. وهذا غالبي الثمن بمصطلحات الطاقة، وغالباً من المفضل تجارياً استخدام الترسبات للمعادن مثل الملح الصخري (NaCl) والذي يتكون بواسطة التبخير الطبيعي للبحار القديمة. بعض المصادر الرئيسية لتلك العناصر موضحة في الجدول رقم (٤,٣).

تُستخلص عادة فلزات القطع-s الفعالة بالتحليل الكهربائي لكلوريداتها المصهورة. يُستخلص الصوديوم، على سبيل المثال، باستخدام خلية دونز Downs الموضحة في الشكل رقم (٤,١).

وللتحليل الكهربائي يلزمنا كلوريد صوديوم سائل. كلوريد الصوديوم له نقطة انصهار عالية وسوف يكون باهظاً بمصطلحات الطاقة أن نسيهه. ومع ذلك، فإن مخلوطاً من كلوريد الصوديوم (٤٠٪) وكلوريد الكالسيوم (٦٠٪) له نقطة انصهار أقل بكثير من كلوريد الصوديوم النقي؛ وبالتالي يساعد على خفض تكاليف الطاقة. يحدث التفاعلات الموضحة بالمعادلة رقم (٤,١) و (٤,٢) في الخلية عند ٥٨٠ م°.

- (٤, ١)  $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$  (أيضاً  $\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$ ) عند المهبط الفولاذي
- (٤, ٢)  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$  عند المصعد الكربوني

الجدول رقم (٤, ٣). معادن فلزات المجموعتين الأولى والثانية.

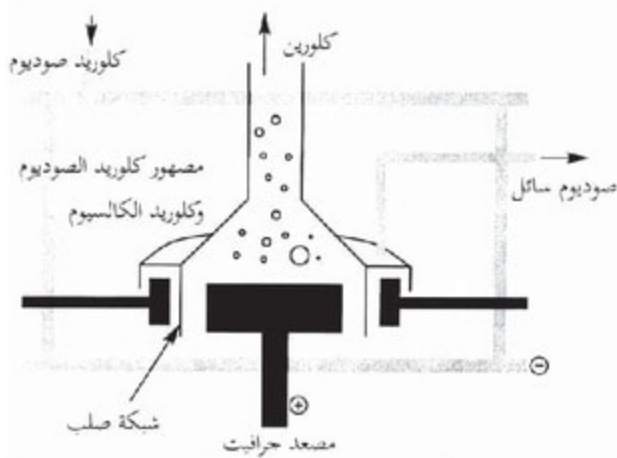
العنصر	مصادره الشائعة
الليثيوم	السوديومين (معدن من البوكسيتات) ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ )
الصوديوم	الملح الصخري ( $\text{NaCl}$ )، تروما ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )، الملح الصخري ( $\text{NaNO}_3$ )
البوتاسيوم	السلفيت ( $\text{KCl}$ )، الكاملايت ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
الروبيديوم	شوائب في ليبدوليت الليثيوم للمعدن
البريليوم	البريل (حجر كريم) ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}$ )
المغنيسيوم	لمغنيسيت ( $\text{MgCO}_3$ )، الدولوميت ( $\text{MgCO}_3/\text{CaCO}_3$ )
الكالسيوم	الحجر الجيري ( $\text{CaCO}_3$ )، الجبس ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )، الفلوريت ( $\text{CaF}_2$ )
الاسترونشيوم	السيلست ( $\text{SrSO}_4$ )، الاسترونثايت ( $\text{SrCO}_3$ )
الباريوم	الباريت ( $\text{BaSO}_4$ )

يتبلور معظم الكالسيوم في الناتج عند التبريد، وربما يفصل من مصهور الصوديوم. يعود الكالسيوم الصلب إلى خلية التحليل الكهربائي ويتفاعل مع كلوريد الصوديوم لإعادة توليد كلوريد الكالسيوم وتكوين صوديوم جديد (المعادلة رقم ٤, ٣).



لا نستطيع تكوين فلز البوتاسيوم بهذه الطريقة بسبب ذوبانيته العالية في المصهور وبسبب تطايره العالي. حقاً، اختزال مصهور كلوريد البوتاسيوم،  $\text{KCl}$ ، مع فلز الصوديوم عند  $850^\circ\text{M}$  ينتج عنه تكوين بوتاسيوم فلزي في عملية متوازنة. هذه العملية تزيج التوازن لتسمح باستمرار التفاعل. تستخدم العمليات المشابهة لتصنيع الروبيديوم والسيزيوم الفلزي.





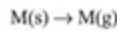
الشكل رقم (٤,١). تمثيل تخطيطي لتحلية دونر.

### (٤,٣) الشكل النهائي للعناصر

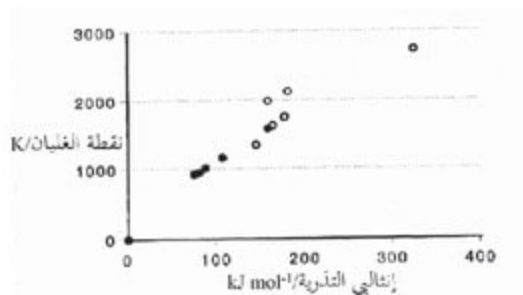
#### Structure of the Elements

تُعرف طاقة التذرية بأنها التغير في المحتوى الحراري عند إنتاج مول واحد من الذرات الغازية من العنصر في أكثر الحالات استقراراً عند ٢٥°م وضغط جوي واحد. بالنسبة لفلزات القطع-s، يمكن تمثيل ذلك بالمعادلة رقم (٤,٤).

(٤,٤)



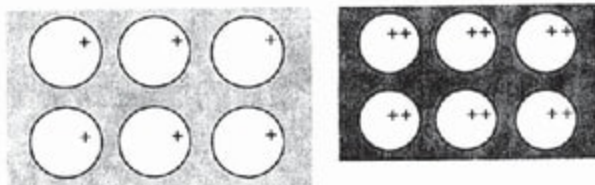
يُقاس كلٌّ من طاقة التذرية ونقطة الغليان (الجدول رقم ٤,١) الطاقة اللازمة للتغلب تماماً على قوى التجاذب التي تمسك الجزيئات معاً في النظام الشبكي الفلزي. كما يبدو من الشكل رقم (٤,٢)، توجد علاقة جيدة بين تلك الخواص لعناصر القطع-s. عموماً، يمكن متابعة التغير في نقطة الغليان بالميل في نقطة الانصهار لتلك العناصر.



الشكل رقم (٤,٢). العلاقة بين نقطة الغليان وطاقة التثيرة لعناصر القطاع-s. الدوائر المصمتة لعناصر المجموعة الأولى والدوائر المجوفة لعناصر المجموعة الثانية.

تتكون الفلزات من صفوف منتظمة من الذرات. في النظام الشبكي البلوري الفلزي، تتداخل الإلكترونات الخارجية لذرات الفلز مع ذرات الفلز المجاورة. التداخل عبارة عن تجاذب بين تلك الإلكترونات، السالبة الشحنة، والأنوية المجاورة، الموجبة الشحنة. ويمكن التعبير عن ذلك بتداخل مدارات الإلكترون الخارجي مع مدارات الذرات المحيطة. طريقة واحدة لتوضيح ذلك بعدم تمركز الإلكترونات الخارجية كبحر متحرك تُعمر فيه كاتيونات الفلز (الشكل رقم ٤,٣).

يمكن اعتبار الربط الفلزي بمثابة التجاذب بين أنوية أيونات الفلز وبحر الإلكترونات غير المتمركز. تزداد قوة التجاذب مع كثافة البحر الإلكتروني وشحنة النواة، ولكنها تقل مع زيادة نصف قطر الأيون وعدد الإلكترونات الداخلية المحجوبة. تزداد طاقة التثيرة ونقطة الغليان ونقطة الانصهار عند الانتقال خلال المجموعتين الأولى والثانية، ولكن تقل عموماً عند المرور لأسفل أي منهما. يُفسر الحيود عن هذا النموذج البسيط في المجموعة الثانية بالفروق في طريقة تعبئة ذرات الفلز



جموعه ١

جموعه ٢

الشكل رقم (٤,٣). يؤكد عمق التظليل في تلك الأشكال الباقية الفلزية الكثافة النسبية للإلكترونات غير المتمركزة.

معاً في النظام الشبكي الفلزّي لهم. تُعبأ جميع عناصر المجموعة الأولى في نظام تشابكي على شكل مكعب. ومع ذلك، في المجموعة الثانية، البريليوم والمغنيسيوم معبأة بإحكام على شكل سداسي الأضلاع والزوايا، الكالسيوم والستراتشيوم معبأة بإحكام على شكل مكعب، والباريوم على شكل مكعب مركزي الجسم.

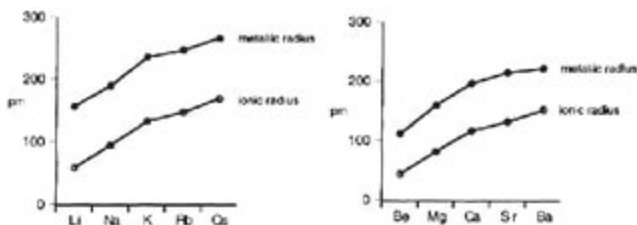
#### (٤,٤) الميول الدورية أسفل عناصر القطار-s

##### Periodic Trends Down the s-Block Elements

يُلخّص الجدول رقم (٤,١) بعض الخواص الذرية والفيزيائية الرئيسية لعناصر القطار-s. يتأثر الحجم الذري، المعطى هنا بواسطة نصف القطر الفلزّي، بثلاثة عوامل رئيسية:

- الشحنة على النواة *the charge on the nucleus*: كلما تزداد الشحنة، تُرسم الإلكترونات أقرب للنواة، ولهذا تميل إلى تقليل حجم الذرة.
- عدد الأغلفة المحتوية على الإلكترونات *the number of inner electrons*: البدء بغلاف زائد يزيد من نصف القطر الذري.

- عدد الإلكترونات الداخلية *the number of inner electrons* التي تساعد على حجب *screen* الإلكترونات الخارجية من جذب النواة. كلما ازداد هذا الحجب سوف يزداد حجم الذرة. ويعود هذا التأثير إلى عدد أغلفة الإلكترونات في الذرة. عند الانتقال خلال الدورة، فإن التغير فقط في زيادة شحنة الذرة؛ ولهذا فإن ذرة المجموعة الثانية تكون دائماً أصغر من ذرة المجموعة الأولى (الشكل رقم ٤، ٤). هذا بسبب القابلية الزائدة للنواة لجذب الإلكترونات. عند الانتقال لأسفل أي من المجموعتين، فإن تأثير زيادة شحنة النواة يُرَجَّحُ بإضافة غلاف زائد مشغول وبالتالي يزداد عدد الإلكترونات الداخلية المحجوبة، وينتج عن ذلك زيادة في حجم الذرة.

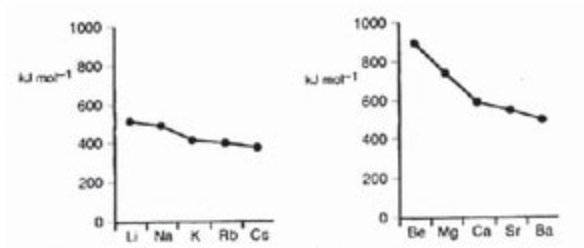


الشكل رقم (٤، ٤). نصف القطر الفلزي والأيوني لعناصر المجموعتين الأولى والثانية.

عند التفاعل، تُزال الإلكترونات في الغلاف الخارجي للعناصر من الكاتيونات. كلما ظلت شحنة النواة دون تغيير، يقل عدد الأغلفة الإلكترونية وعدد الإلكترونات المحجوبة، كاتيونات القطع-s أصغر من ذراتها الأصلية. التغير في نصف قطر الذرة أو الأيون موضح بالرسم في الشكل رقم (٤، ٤). عموماً، الكاتيونات أصغر دائماً من الذرات الأصلية.

تأثر معظم الخواص الأخرى لعناصر القَطْع-s بنفس العوامل التي تحدد حجم الذرة. طاقة التأين الأولى (الشكل رقم ٤,٥) هي التغير في الطاقة عند إزالة إلكترون من الذرة في الحالة الغازية (المعادلة رقم ٤,٥). تتعين القيم عموماً من الطيف البصري. ينبغي التغلب على جذب النواة لأقرب إلكترون مرتبط بها. يزداد ذلك كلما ارتفعت شحنة النواة، ولكن يقل كلما ازداد كلٌّ من حجم الذرة وعدد الإلكترونات الداخلية المحجوبة. وبالتالي، فإن طاقة التأين الأولى للفلزات القلوية الأرضية (المجموعة الثانية) أكبر منها للفلزات القلوية (المجموعة الأولى) في نفس الدورة، ولكن تقل القيم عند المرور لأسفل أي من المجموعتين.

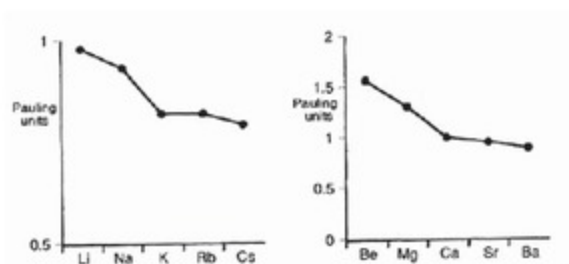
(٤,٥)



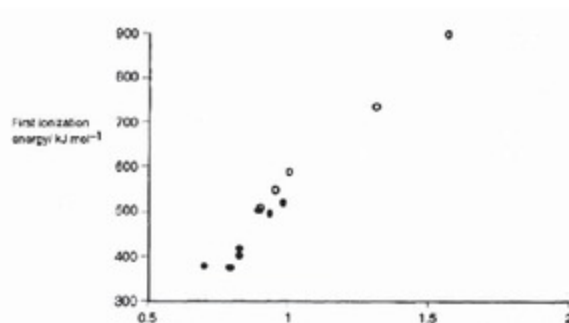
الشكل رقم (٤,٥). طاقات التأين الأولى لعناصر المجموعتين الأولى والثانية.

السالبية الكهربية مقياس لجذب الذرة للإلكترونات في الرابطة التساهمية عندما تكون تلك الذرة في جزيء. عموماً، تقل السالبية الكهربية لأسفل الجدول الدوري وتزداد من اليسار إلى اليمين عبر الجدول كما هو موضح في الشكل رقم (٤,٦). طاقة التأين مقياس أيضاً للعميل إلى جذب الإلكترونات، ولو أنها في الذرات بدلاً من

الجزئيات. كما هو موضح في الشكل رقم (٤,٧)، هناك علاقة قوية جداً بين السالبية الكهربية وطاقة التأين الأولى في القطاع-s.



الشكل رقم (٤,٦). ميول المجموعة في السالبية الكهربية لعناصر المجموعتين الأولى والثانية.



الشكل رقم (٤,٧). العلاقة بين السالبية الكهربية وطاقة التأين الأولى. الدوائر المصمتة لعناصر المجموعة الأولى والدوائر المفرغة لعناصر المجموعة الثانية.

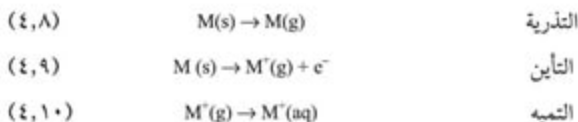
(٤,٥) جهد القطب القياسي  
Standard Electrode Potential, E°

يُقاس جهد القطب القياسي ميول العنصر للتأين في المحلول تحت ظروف قياسية، على سبيل المثال، ١ ضغط جوي، ودرجة حرارة ٢٥° م وتركيز مائة 1 M. اعتبر المعادلة رقم (٤,٦) و (٤,٧).



للقيمة الأكثر سالبة من E°، تقع التوازنات لتلك المعادلات غالباً ناحية اليسار، مفضلة الأيونات، حيث إن طاقة التأين الأولى تقل عند المرور لأسفل الدورة، سوف تُصبح قيم E° أكثر سالبة أيضاً. ويبقى ذلك حقيقياً للمجموعة الثانية (الجدول رقم ٤,١). ومع ذلك، يُظهر الجدول رقم (٤,١) أيضاً أن الليثيوم عند قمة المجموعة الأولى له قيمة E° الأكثر سالبة للجميع.

ويقع تفسير ذلك في نطاق علم الطاقة بتكوين أيونات مائة من الفلز. بصرف النظر عن طاقة التأين الأولى، هناك تغيران آخريان في المحتوى الحراري يتضمنان: التذرية *atomization* والتميه *hydration* (لعناصر المجموعة الأولى: المعادلة رقم ٤,٨ و ٤,٩ و ٤,١٠). كما تُظهر البيانات في الجدول رقم (٤,٤)، الطاقة المطلقة عند تميه أيون الليثيوم الصغير يجعل التغير الكلي في المحتوى الحراري لتكوين Li<sup>+</sup>(aq) من الفلز مفضلاً أكثر لأي من فلزات المجموعة الأخرى.



الجدول رقم (٤، ٤). بصرف النظر عن العمود الأخير، جميع القيم بوحدة الكيلو جول/مول.

العصر	طاقة التذبذبة $M(s) \rightarrow M(g)$	طاقة التأين الأولى $M(g) \rightarrow M^+(g)$	طاقة التمهيد $M^+(g) \rightarrow M^+(aq)$	التغير الكلي للمحتوى الحراري $M(s) \rightarrow M^+(aq)$	$E^{\circ}/\text{فولت}$
Li	+159	+519	-519	+159	-3.04
Na	+107	+494	-406	+195	-2.71
K	+89	+418	-322	+185	-2.92
Rb	+81	+402	-301	+182	-2.92
Cs	+76	+376	-276	+176	-2.92

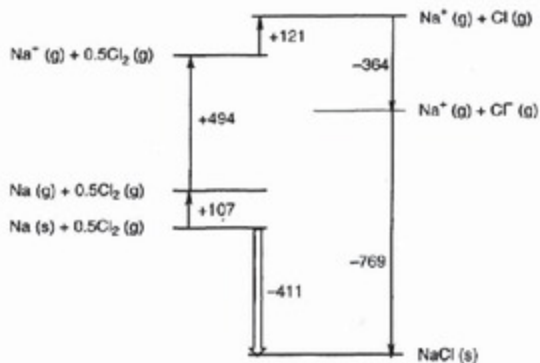
### (٤، ٦) التفاعلات النموذجية

#### Typical Reactions

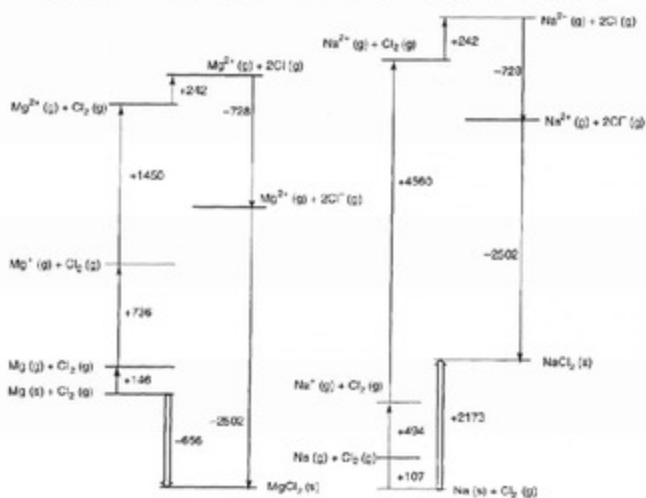
يتحكم في كيمياء العناصر ميولها لفقد الإلكترونات لتكوين  $M^+$  في حالة عناصر المجموعة الأولى أو  $M^{2+}$  في حالة عناصر المجموعة الثانية. تتفاعل جميع فلزات القطاع-s مع اللافلزات سالبة الشحنة، مثل الهالوجينات؛ لتكوّن مركبات أيونية. مع الكلور، على سبيل المثال، تكوّن الفلزات القلوية مواداً صلبة متبلورة لها الصيغة العامة MCl. يتضمن التغير في المحتوى الحراري تكوين NaCl(s) من عناصره، موضح ذلك في دورة بورن-هابر في الشكل رقم (٤، ٨).

القوة المحركة الرئيسية لهذا التفاعل هي طاقة الترابط البلوري العالية لكلوريد الصوديوم، وهي الطاقة المنطلقة عند تكوين النظام الشبكي الأيوني الصلب من الأيونات الغازية المنفصلة، وهذا أكثر مما يعادل الطاقة اللازمة لتكوين الأيونات من العناصر. تتفاعل الفلزات القلوية الأرضية أيضاً مع الكلور، ولكنها تكوّن مركبات أيونية صلبة لها الصيغة العامة  $MCl_2$ . دورة بورن-هابر لتكوين  $MgCl_2$  موضحة في الشكل رقم (٤، ٩). مرة أخرى، يعود ثبات هذا المركب بدرجة كبيرة إلى طاقة الترابط البلوري. طاقة الترابط البلوري أكبر بالنسبة إلى  $MgCl_2$  عن NaCl، حيث إن أيونات  $Mg^{2+}$  تجذب أيونات  $Cl^-$  بقوة أكثر عن أيونات  $Na^+$ .



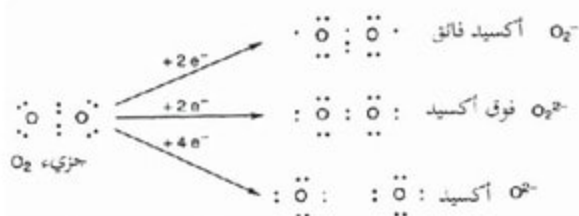


الشكل رقم (٤,٨). دورة بورن-هاير لتكوين NaCl(s) (جميع القيم بوحدة كيلو جول/مول).

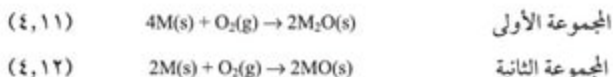


الشكل رقم (٤,٩). دورة بورن-هاير لتكوين MgCl<sub>2</sub>(s) (على اليسار) والمركب الافتراضي NaCl<sub>2</sub> (على اليمين) (جميع القيم بوحدة كيلو جول/مول).

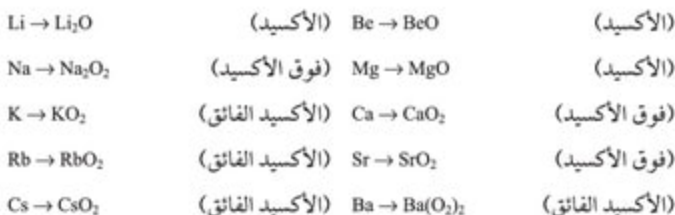
إذن، لماذا لا يتفاعل الصوديوم مع الكلور ليكون  $\text{NaCl}_2$ ؟ إذا افترضنا أولاً أن المحتوى الحراري للترابط البلوري لهذا المركب سوف يكون مثل  $\text{MgCl}_2$ ، ومن ثم تكون دورة بورن-هابر لتكوينه موضحة في الشكل رقم (٤,٩). يوضح ذلك أن  $\text{NaCl}_2$  سوف يكون أقل ثباتاً من العناصر المكونة له. وهذا بسبب القيمة العالية جداً لطاقة التأين الثانية للصوديوم (الجدول رقم ٤,١). يتضمن ذلك إزالة إلكترون من تحت المستوى  $2p$  الداخلي، المستوى الذي له جذب أكبر بكثير للنواة عن مستوى التكافؤ  $3s$ . ولهذا، تكون فلزات القطاع- $s$  مركبات أيونية، حيث تفقد ذراتها إلكترونات  $s$  الخارجية فقط، حيث إن إزالة أي إلكترونات أخرى غير مفضل من ناحية علم الطاقة. على الرغم من أن جميع فلزات القطاع- $s$  تتفاعل بطريقة مشابهة مع الكلور، إلا أنه من المحتمل أن ينتج أنواع مختلفة من المركبات عند التفاعل مع الأكسجين. تحت ظروف معينة، مثل تكوين أيونات الأكسيد،  $\text{O}^{2-}$ ، يمكن أن تقبل جزيئات الأكسجين وإلكترونات أو إلكترونين لتكوين أيونات الأكسيد الفائق،  $\text{O}_2^-$ ، وفوق الأكسيد،  $\text{O}_2^{2-}$ ، على التوالي (الشكل رقم ٤,١٠). عند استخدام زيادة من الغاز، يتكون الأكسيد البسيط عادة (المعادلة رقم ٤,١١ و ٤,١٢).



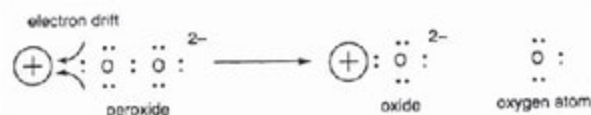
الشكل رقم (٤,١٠). تكوين الأكسيد الفائق وفوق الأكسيد والأكسيد من جزيئات الأكسجين.



النواتج الرئيسية المتحصل عليها عند تسخين الفلزات في زيادة من الأكسجين عند الضغط الجوي هي :



يبدو أن مقدرة أي فلز من القطاع-s على تكوين فوق الأكسيد أو الأكسيد الفائق يعتمد على نصف قطر ذلك الكاتيون (الجدول رقم ٤,١). الكاتيونات الأكبر فقط تكون الأكاسيد الفائقة، بينما أيونات الفلزات الأصغر قليلاً تكون فوق الأكاسيد، والكاتيونات الأصغر من  $Na^+$  (95 pm) تكون فقط الأكاسيد العادية. ويكمن السبب في ضعف الرابطة التي تربط ذرات الأكسجين في  $O_2^{2-}$  وعلى وجه الخصوص في  $O_2^{2-}$ . إذا جذبت نواة الكاتيون الإلكترونات بقوة كافية، فإن تلك الروابط تنكسر مطلقة غاز الأكسجين ومكونة الأكسيد العادي (الشكل رقم ٤,١١).



الشكل رقم (٤, ١١). تمثيل تعطيبي لكسر رابطة فوق الأكسيد.

يقبل جذب الكاتيون للإلكترونات عند المرور لأسفل القطع- $s$  حيث يزيد نصف قطر الأيون وعدد الإلكترونات المحجوبة الداخلية يفوق تأثير زيادة شحنة النواة. حيث إن كاتيونات المجموعة الثانية أصغر من نظيراتها في المجموعة الأولى، فإن تلك العناصر أقل تفضيلاً لتكوين فوق الأكاسيد والأكاسيد الفائقة.

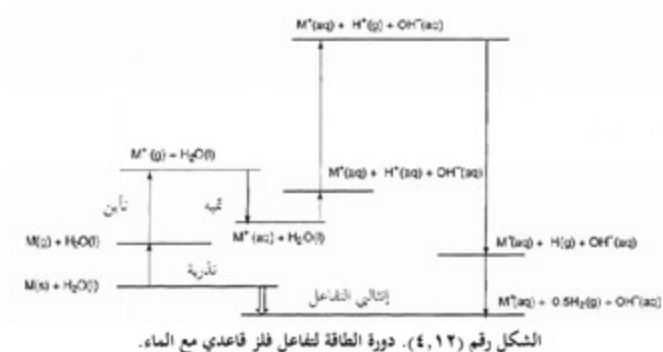
تستخدم فوق الأكاسيد والأكاسيد الفائقة لتحلل محل الأكسجين وتزيل ثاني أكسيد الكربون في الغواصات والعربات الفضائية التي يقودها الإنسان، حيث إنه من غير العملي أن نحمل إمدادات كافية من الهواء النقي (المعادلة رقم ٤،١٣ و ٤،١٤).



تتفاعل جميع الفلزات القلوية مع الماء البارد لتكوين غاز الهيدروجين وهيدروكسيد الفلز المائي (المعادلة رقم ٤،١٥). يزداد عنف هذا التفاعل بشكل مرضٍ أسفل المجموعة.



أي دورة طاقة لهذا التفاعل موضحة في الشكل رقم (٤،١٢). ثلاثة فقط من تغيرات المحتوى الحراري تشمل الفلز: التذرية والتأين والتميه للأيون  $M^+(g)$  (لمعرفة القيم انظر الجدول رقم ٤،٥). تتضمن تغيرات المحتوى الحراري المتبقية الماء فقط ونواتجه (الشكل رقم ٤،١٣).

الجدول رقم (٤, ٥). المحوى الحراري للتأين والتحيه للأيون  $M^+(g)$ .

Cs	Rb	K	Na	Li	$\Delta H/kJ mol^{-1}$
+76	+81	+89	+107	+159	M التبرية،
+376	+402	+418	+494	+519	M التأين،
-276	-301	-322	-406	-519	$M^+$ التحيه،
-380	-380	-380	-380	-380	(الماء)
-204	-203	-195	-1853	-221	الكلي

	$\Delta H/kJ mol^{-1}$
$H_2O(l) \rightarrow H^+(aq) + OH^-(aq)$	+57
$H^+(aq) \rightarrow H^+(g)$	+1091
$H^+(g) + e^- \rightarrow H(g)$	-1310
$H(g) \rightarrow 0.5H_2(g)$	-218
$H_2O(l) + e^- \rightarrow OH^-(aq) + 0.5H_2(g)$	-380

الشكل رقم (٤, ١٣). اختزال الماء بواسطة إلكترون.

التفاعل مع الماء يُصبح طارداً أكثر للحرارة وأشد قسوة عند المرور لأسفل المجموعة الأولى، ومن الكالسيوم لأسفل الفلزات القلوية الأرضية يتفاعل أيضاً مع الماء البارد، على الرغم من أنها أقل عنفاً من مثيلاتها فلزات المجموعة الأولى (المعادلة رقم ٤،١٦).



### (٤,٧) المركبات

#### Compounds

معظم مركبات الفلزات والفلزات القلوية الأرضية لها خواص أيونية نموذجية. وبالتالي، فإنها مواد صلبة بلورية ذات نقاط انصهار عالية وتوصل الكهرباء عندما تكون مصهورة أو في محلول. ومع ذلك، ومثلما يحدث مع الفلزات، بعض التغيرات في خواص المركبات واضحة عند المرور لأسفل كل مجموعة. بيانات الذوبانية في الماء للكلووريدات والهيدروكسيدات والكبريتات والكاربونات ملخصة في الجدول رقم (٤,٦).

على الرغم من أن التعامل التام مع هذا الموضوع يتضمن الطاقة الحرة، يوضح ذلك الجدول، خلال أي سلسلة خاصة من المركبات، تزيد الذوبانية الجزئية عموماً كلما أصبح المحتوى الحراري للمحلول طارداً أكثر للحرارة. يمكن اعتبار أن العملية الكلية للتذبذب تحدث في مراحل. ينبغي الإمداد بالطاقة لفصل الأيونات في النظام الشبكي، ولكنها تنطلق عند تميؤ الأيونات منفردة. كمثال، قارن هيدروكسيد الصوديوم مع هيدروكسيد المغنيسيوم. تتضمن التغيرات في المحتوى الحراري لكل مركب ما هو واضح في الشكل رقم (٤,١٥) و(٤,١٦).

الجدول رقم (٤,٦). التراكيز المولية للمحاليل المائية المشبعة لبعض مركبات القطع-s عند 293 K. المحتوى الحراري المولاري للمحلول بوحدة الكيلو جول موضحة بين الأقواس.

الكربونات	الكبريتات	الهيدروكسيد	الكلوريد	
0.2 (-18)	3.2 (-30)	5.3 (-21)	19.5 (-37)	الليثيوم
2.0 (-25)	1.4 (-2)	27.3 (-43)	6.2 (+4)	الصوديوم
8.1 (-33)	0.6 (+24)	20.0 (-55)	4.7 (+17)	البوتاسيوم
19.6 (-40)	1.8 (+24)	17.4 (-63)	7.6 (+17)	الروبيديوم
مرتفع (-53)	4.9 (+17)	22.2 (-71)	11.0 (+18)	السيوم
(غير مستقر)	3.7	منخفض	مرتفع	البريليوم
منخفض (-25)	2.8 (-91)	منخفض (+6)	5.7 (-155)	المغنيسيوم
منخفض (-12)	منخفض (-18)	منخفض (-16)	6.7 (-83)	الكالسيوم
منخفض (-3)	منخفض (-9)	0.1 (-46)	3.4 (-52)	الإسترونشيوم
منخفض (+4)	منخفض (+19)	0.2 (-52)	1.7 (-13)	الباريوم

 $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$ 

النظام الشبكي المتحرر	$\text{Na}^+\text{OH}^-(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{OH}^-(\text{g})$	+823
أيونات الهيدرات	$\text{Na}^+(\text{g}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq})$	-406
	$\text{OH}^-(\text{g}) \rightarrow \text{OH}^-(\text{aq})$	-460
الكلية	$\text{Na}^+\text{OH}^-(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	-43

الشكل رقم (٤,١٥). تفكك هيدروكسيد الصوديوم.

 $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$ 

النظام الشبكي المتحرر	$\text{Mg}^{2+}(\text{OH})_2^-(\text{s}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{g})$	+2846
أيونات الهيدرات	$\text{Mg}^{2+}(\text{g}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq})$	-1920
	$2\text{OH}^-(\text{g}) \rightarrow 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-920
الكلية	$\text{Mg}^{2+}(\text{OH})_2^-(\text{s}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	+6

الشكل رقم (٤,١٦). تفكك هيدروكسيد المغنيسيوم.

ليس فقط المحتوى الحراري للمحلول أقل تفضيلاً لهيدروكسيد المغنيسيوم، ولكن طاقة الترابط البلوري الأعلى تمثل طاقة تنشيط أكبر، وتمثل حاجز طاقة تنشيط أكبر للذوبان. لا تندesh أن هيدروكسيد الصوديوم يذوب بسهولة في الماء. بينما هيدروكسيد المغنيسيوم يذوب فقط بشكل طفيف.

كلوريد الليثيوم والبريليوم غير عاديين في القطاع-s، لكونهما يذوبان بدرجة ليست قليلة في المذيبات العضوية مثل الكحولات. يؤكد هذا السلوك الخاصة التساهمية المعتبرة في الربط. لجميع المركبات الأيونية، هناك ميول للكاتيون لجذب الإلكترونات من الأنيون. إذا كان التأثير كبيراً بدرجة كافية فإن ذلك يؤدي إلى مشاركة جزئية للإلكترونات من الأنيون بواسطة الكاتيون، وتلك هي الخاصة التساهمية. الأحجام الصغيرة للأنيون  $Li^+$  و  $Be^{2+}$ ، وبالتالي كثافة الشحنة العالية، تجعلهما جاذبين بقوة للإلكترونات وقادرين على تشويه الأنيونات الكبيرة نسبياً مثل  $Cl^-$  و  $Br^-$  و  $I^-$  (الشكل رقم ٤، ١٧).



الشكل رقم (٤، ١٧). تشوه الأنيون بواسطة الكاتيون.

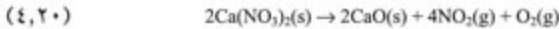
تتحلل كربونات ونترات عناصر القطاع-s عادة عند التسخين. عموماً، أملاح الفلزات القلوية أكثر ثباتاً من الفلزات القلوية الأرضية، ويزداد الثبات الحراري عند النزول لأسفل كل مجموعة. على سبيل المثال، كربونات الليثيوم وكربونات المجموعة الثانية تكون الأكسيد وثاني أكسيد الكربون عند التسخين بينما كربونات المجموعة الأخرى الأولى ثابتة حرارياً (المعادلة رقم ٤، ١٧ و ٤، ١٨).



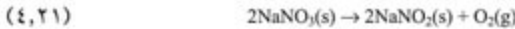


في الواقع ، مثل هذه التفاعلات تتضمن ببساطة كسر أيون الكربونات ، ويعزز ذلك بتأثير الاستقطاب على الكاتيون ، والذي يجذب الكثافة الإلكترونية من الأنيون. إذا كان الكاتيون صغيراً بدرجة كافية ، فإن كثافة الشحنة تسبب استقطاباً كافياً لكسر الروابط خلال أيون الكربونات.

يحدث تأثير مشابه لنترات القطع-s. فقط نترات الليثيوم والفلزات القلوية الأرضية تتفكك تماماً عند التسخين لتعطي أكسيد الفلز (المعادلة رقم ٤,١٩ و ٤,٢٠).



تتفكك نترات الفلزات القلوية عند التسخين ، ولكن فقط إلى النيتريت والأكسجين (المعادلة رقم ٤,٢١).



#### (٤,٨) كلوريد الليثيوم: امتصاص الماء والحماية من الصدأ

##### Lithium Chloride: Water Absorption and Rust Protection

تكلفة حماية العوارض الصندوقية الفولاذية الداخلية التي تصنع القوس الشمالي لجسر هامبر الباهر في المملكة المتحدة بالدهان حوالي خمسة ملايين جنيه إسترليني تقريباً (سبعة ملايين ونصف المليون دولار أمريكي). ومع ذلك ، يمكن إيقاف التآكل عن لوحة جسر هامبر باستخدام مادة مخففة للرطوبة مبنية على كلوريد الليثيوم بتكلفة فقط عشرة آلاف جنيه إسترليني (خمسة عشر ألف دولار أمريكي). هذا النظام

مستخدم بالفعل للتحكم في الهواء الجوي داخل غرف الخرسانة الثابتة التي تشتمل على الكابلات المعلقة عند أي من طرفي الجسر.

يُسحب الهواء الرطب من داخل الغرف خلال عملية تدور ببطء مشبعة بكلوريد الليثيوم. مثل معظم كلوريدات الفلزات القلوية، يمتص هذا المركب الرطوبة بسهولة من الهواء. تُزال هذه الرطوبة بنفخ الهواء الساخن خلال العجلة ومن ثم يُقذف خلال أنبوب إلى خارج الجسر. تقل الرطوبة النسبية داخل الحجرات إلى حوالي ٣٥٪، وهي كافية لإيقاف تآكل الكابلات.

### عناصر القطاع-p p-BLOCK ELEMENTS

عناصر القطاع-p (الجدول رقم ٥, ١) هي تلك العناصر التي يوجد آخر إلكترون لذراتها في الغلاف p وهي تبدأ بعناصر المجموعة الثالثة عشرة وتنتهي بعناصر الغازات النبيلة (المجموعة الثامنة عشرة) والتي عندها يكمل الإلكترون الأخير المستوى الإلكتروني للغلاف p. تتناول الفقرات التالية في هذا الفصل التغيرات في الخواص مع الحركة رأسياً باتجاه المجموعات السفلى في الجدول الدوري. ولكن من الملائم هنا أن نتناول اتجاهات الخواص بالحركة أفقياً عبر الجدول الدوري. ولغرض المقارنة بين هذه الاتجاهات الأفقية توجد عناصر القطاع-s في الرسم البياني. يتحكم الترتيب الإلكتروني بكمياء العناصر. كل مجموعة في الجدول الدوري لها ترتيب إلكتروني خاص بها (الجدول رقم ٥, ٢).

الجدول رقم (٥,١). الفلزات واللافلزات (خط سميك) وأشباه الفلزات (مربعات مظللة) في القطع-p. يحدد الشكل أيضاً حالة العناصر غير الصلبة عند درجة حرارة ٢٥° م.

B	C	N غاز	O غاز	F غاز	Ne غاز
Al	Si	P	S	Cl غاز	Ar غاز
Ga	Ge	As	Se	Br سائل	Kr غاز
In	Sn	Sb	Te	I	Xe غاز
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn غاز

الجدول رقم (٥,٢). ترتيب المجموعة الإلكترونية لعناصر المنطقة p و s.

18	17	16	15	14	13	2	1	المجموعة
$ns^2np^6$	$ns^2np^5$	$ns^2np^4$	$ns^2np^3$	$ns^2np^2$	$ns^2np^1$	$ns^2$	$ns^1$	الترتيب

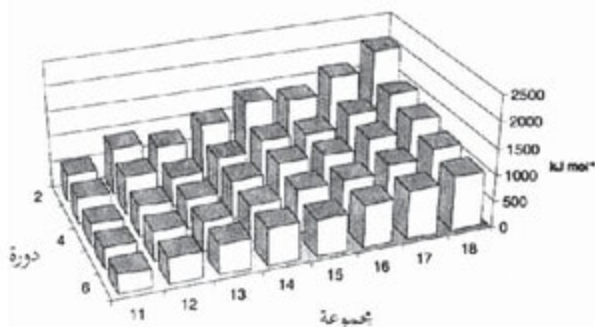
### (٥,١) الاتجاهات خلال الجدول الدوري

#### Trends Across the Periodic Table

حدّد الفصل الأول بعض الاتجاهات الدورية العامة. عناصر القطع-p في أسفل اليسار تكون فلزية (الفقرة ٢,١) بينما تكون لافلزية في أعلى اليمين. وتمتلك مجموعة العناصر على القطر خواص متوسطة بينها؛ ولذلك أطلق عليها أشباه الفلزات (الجدول رقم ٥,١). أما العناصر في الأعلى وتحديدًا جهة القمة واليمين فهي غازات. البروم وحده يكون سائلاً عند ٢٥° م والباقي صلباً.

إن طاقة التأين هي مقدار تغير الطاقة المصاحبة لتكوين الأيونات  $M^+$  من ذرات الغاز M. ويعني العدد الكبير الموجب أنه من الصعب طرد الإلكترون. وكما هو موضح في رسم طاقة التأين الأولى (الشكل رقم ٥,١) أنها تصبح أكثر صعوبة عند

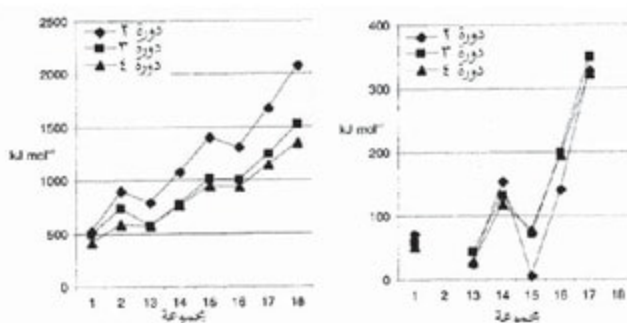
إزالة الإلكترون من عناصر القطع-s والقطع-p مع الحركة من اليسار إلى اليمين عبر الجدول. وفي هذا الاتجاه تزداد الشحنة النووية وبينما تُحجب إلكترونات التكافؤ من الشحنة الكلية بواسطة إلكترونات المركز، فإن محصلة الشحنة النووية الفعالة *effective nuclear charge* تزداد أيضاً. عندما تكون الشحنة الفعالة الموجبة أكبر، تماسك الإلكترونات بقوة أكثر وتقترب أكثر من النواة. وهذا يزيد من صعوبة إزالة الإلكترونات من الذرة. يوضح أيضاً الشكل رقم (٥،١) اتجاه طاقة التأين للانخفاض عند التحرك أسفل المجموعة. وتكون مدارات التكافؤ أكبر في العناصر الثقيلة وبالتالي تبعد الإلكترونات الموجودة فيها عن النواة. وتُحجب أيضاً عن النواة بالإلكترونات الداخلية، ويعني ذلك أنها أضعف قيداً ومن السهل إزالتها.



الشكل رقم (٥،١). التغير في طاقة التأين الأولى لعناصر القطع-s والقطع-p.

يعتبر الرسم ثلاثي الأبعاد فعالاً جداً لرؤية الاتجاهات الكاملة، لكن يكشف الرسم البياني العادي "المخالفات" بطريقة أكثر وضوحاً (الشكل رقم ٥،٢). يوضح هذا الرسم أن

الاتجاهات ليست على شكل منحنى سلس. نجد أن قيم عناصر المجموعة الثالثة عشرة أقل مما هو متوقع مقارنة بقيم المجموعة السادسة عشرة. كما أن ترتيب عناصر المجموعة الثالثة عشرة الإلكتروني هو  $ns^2np^1$ . يوجد آخر إلكترون على مدار من النوع  $p$  وتكون في المتوسط أبعد عن النواة من إلكترونات المدار  $s$ ، وتنجذب إلكترونات المدار  $s$  إلكترونات المدار  $p$  عن النواة. والنتيجة هي أنه من السهل نسبياً إزالة إلكترونات  $p$  من الذرة بالترتيب  $ns^2np^1$  عنه في الترتيب  $ns^2$ . يستخدم طرح مختلف أحياناً لشرح الانخفاض في عناصر المجموعة السادسة عشرة، وهنا ترتيب المجموعة الإلكتروني هو  $ns^2np^4$ . وفي هذه الحالات يقع الإلكترون الأخير في مدار يحتوي على إلكترون بالفعل. وينتج عن ذلك تنافر الإلكترونات في المدار  $p$ . ونتيجة لهذا التنافر فإنه من السهل إزالة الإلكترون الأخير.



الشكل رقم (٥، ٢). التعبير في طاقة التأين الأولى (يسار) واللفة الإلكترونية (يمين) لعناصر القطاع  $s$  والقطاع  $p$ .

















ولأسباب مشابهة، فإن ميل الذرات لجذب الإلكترونات لتكوين الأيونات يزداد عبر الجدول (الشكل رقم ٥، ٢). ويعني ذلك أن كيمياء العناصر الموجودة على

اليمن يسيطر عليها الميل في الحصول على إلكترون واكتساب حالة أكسدة سالبة بدلاً من فقد إلكترون. ويقل هذا الميل في المجموعات على يسار وأسفل المجموعات حيث تكون حالة الأكسدة الموجبة أكثر أهمية. إن الألفة الإلكترونية في عناصر المجموعة الخامسة عشرة منخفضة جداً - أي مقارنة بالمجموعتين الرابعة عشرة والسادسة عشرة على كل جانب، حيث نجد أنه من الصعب تكوين أيونات  $M^-$ . والترتيب الإلكتروني للمجموعة الخامسة عشرة هو  $ns^2np^3$ . يعطي اكتساب إلكترون لتكوين  $M^-$  الترتيب  $ns^2np^4$ . ويجب أن يدخل إلكترون رابع في المدار p الذي يحتوي بالفعل على إلكترون، وتدفع عقوبة من الطاقة نتيجة لذلك لأن الإلكترونين بطبيعتهما متنافران. وهذا ينتج عنه انخفاض في الألفة الإلكترونية.

### (٥،٢) الحجم الأيوني

#### Ionic Size

في أمثلة عديدة، تُكوّن العناصر على يسار الجدول الدوري مركبات أيونية مع أيونات عناصر المجموعتين السادسة عشرة والسابعة عشرة. ويصف الشكل رقم (٥،٣) نصف القطر الأيوني لباليونج والذي يوضح أن حجم أيون  $X^{2+}$  في المجموعة ١٦ في نفس حجم أيون  $X^-$  في المجموعة السابعة عشرة. وتصبح الأيونات أكبر عند الانخفاض مع أسفل المجموعة؛ لأنه يتم حجب حجم المدار والإلكترونات الداخلية (انظر الفقرة ٥،١). وهذه الاتجاهات في الأحجام لها تأثيرات على الشكل البنائي (التركيب)، وعلى سبيل المثال، في هاليدات المجموعة الأولى، حيث إن أحجام الأيونات والكاتيونات النسبية تحدد تركيب الحالة الصلبة.

		مجموعة			
		14	15	16	17
دورة	2	 260	 171	 140	 136
	3	 271	 212	 184	 181
	4	 272	 222	 195	 195
	5	 294	 245	 221	 216

الشكل رقم (٥,٣). أنصاف أقطار بولنج الأيونية للأيونات  $X^-$  (المجموعة السابعة عشر) و  $X^{2-}$  (المجموعة السادسة عشر) و  $X^{3-}$  (المجموعة الخامسة عشر) و  $X^{4-}$  (المجموعة الرابعة عشر).

### (٥,٣) الاتجاهات في صيغ الهاليدات والأكاسيد

#### Trends in Formulae of Halides and Oxides

يوضح الجدول رقم (٥,٣) صيغ فلوريدات الدورة الثانية (Li-Ne) وحالة أكسدة عناصر القطاع-s والقطاع-p. ويوضح الجدول رقم (٥,٤) و (٥,٥) عناصر الدورتين الثالثة والسادسة. في فلوريدات الدورة الثانية فإن عناصر المجموعات ١٤-١٨ تساهمية، وتتبع حكم قاعدة الثمانيات. فلوريد المجموعة الثالثة عشرة ومثالها  $BF_3$ ، تساهمي لكن عنصر البورون له ستة إلكترونات في المدار الخارجي (ثلاثة من البورون وواحد من كل فلوريد في الثلاثة). فلوريدات المجموعتين الأولى والثانية هي شبكيات أيونية (يتضح ذلك بدرجات الذوبان العالية في الجدول رقم ٥,٦) حيث إن كل أيون لديه الترتيب الإلكتروني للغاز النبيل - دائماً لدى الفلوريدات الترتيب الإلكتروني للغاز النبيل التالي لها (Ne) بينما يكون للكاتيونات التركيب الإلكتروني للغاز النبيل السابق لها (He). يمكن ملاحظة نمط مماثل في عناصر الدورة الثالثة لكن لاحظ أن  $SF_2$  لديه وجود عابر.



الجدول رقم (٥,٣). فلوريدات الدورة الثانية.

17	16	15	14	13	2	1	عدد الأكسدة
			CF <sub>4</sub>				+4
		NF <sub>3</sub>		BF <sub>3</sub>			+3
	OF <sub>2</sub>				BeF <sub>2</sub>		+2
						LiF	+1
F <sub>2</sub>							0

الجدول رقم (٥,٤). فلوريدات الدورة الثالثة.

17	16	15	14	13	2	1	عدد الأكسدة
	SF <sub>6</sub>						+6
ClF <sub>3</sub>		PF <sub>5</sub>					+5
	SF <sub>4</sub>		SiF <sub>4</sub>				+4
ClF <sub>2</sub>		PF <sub>3</sub>		AlF <sub>3</sub>			+3
	[SF <sub>2</sub> ]				MgF <sub>2</sub>		+2
ClF						NaF	+1
							0

الجدول رقم (٥,٥). فلوريدات الدورة السادسة.

17	16	15	14	13	2	1	عدد الأكسدة
		BiF <sub>5</sub>					+6
			PbF <sub>4</sub>				+5
		BiF <sub>3</sub>		TlF <sub>3</sub>			+4
			PbF <sub>2</sub>		BaF <sub>2</sub>		+3
				TlF		CsF	+2
							+1
							0

الجدول رقم (٥,٦). درجات انصهار فلوريدات الدورة الثانية.

درجة الانصهار /°C	الصيغة
1118	LiF
1073	BeF <sub>2</sub>
144.5	BF <sub>3</sub>
89	CF <sub>4</sub>
66.5	NF <sub>3</sub>
49.3	OF <sub>2</sub>
53.53	F <sub>2</sub>

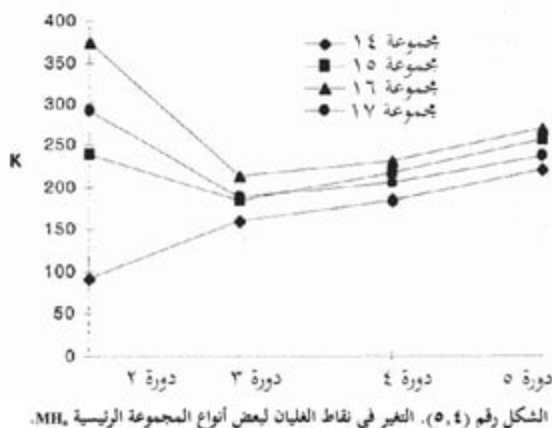
على يمين الجداول، يعتبر "توسيع قاعدة الثمانيات" واضحاً في المرة الأولى لدى  $PF_5$  و  $SF_6$  و  $ClF_3$  والتي تحوي عشرة إلكترونات (بسبب توفر مدارات d) في مدارات تكافؤ الذرة المركزية. تذهب الهاليدات العليا مثل  $SF_6$  و  $ClF_3$  أكثر مع اثني عشر إلكترون تكافؤ. وعند النزول الرأسي للمجموعات تكون تراكيب مثل  $TlF$  و  $PbF_2$  أكثر وضوحاً. ويكون لها أعداد أكسدة للقطاع-p أقل مرتين من الطبيعي. ويبدو أن إلكترونات s أقل ميلاً للمشاركة في الربط عند النزول الرأسي للمجموعات، وهذا هو ما يطلق عليه تأثير التزاوج الخامل\* *inert pair effect*.

#### (٥، ٤) اتجاهات خواص الهيدريدات

##### Trends in Properties of Hydrides

يوضح رسم نقاط الغليان في هيدريدات القطاع-p (الشكل رقم ٥، ٤) أن نقاط الغليان لهيدريدات الدورة الثانية في المجموعات الخامسة عشرة والسادسة عشرة والسابعة عشرة أعلى مما هو متوقع. هذا أيضاً يعني أن الماء سائل في الطبيعة أكثر من كونه غازاً، مما يعطي الحياة شكلها المعروف. هذا الشذوذ الواضح في نقاط الغليان نتيجة الرابطة الهيدروجينية. في الماء، اختلاف السالبية الكهربية بين العنصرين بما يعني أن روابط O-H قطبية، وبالتالي يكون الهيدروجين موجب الشحنة إلى حد ما والأكسجين سالب الشحنة نوعاً ما، وهذه الشحنات الجزئية ناتجة عن وجود تجاذبات داخلية كبيرة بين الشحنات الجزئية على الجزئيات المتجاورة، ويمكن استخدام مناقشات مماثلة لتوضيح القيم الكبيرة لتقطني غليان  $NH_3$  و  $HF$ .

\* الحسابات الكمية الحديثة على العنصر ١١٤ (Uuq)، والذي يقع تحت الرصاص في الجدول الدوري، ترجع أنه يمكن نظرياً تحضير  $UuqF_6$ ، ولكن  $UuqF_3$  أقل احتمالاً بكثير.



### (٥، ٥) أشكال جزيئات القطع-p

#### Shapes of p-Block Molecules

من الواضح أن شكل الجزيء مهم. من المهم أن تعرف شكل الجزيء إذا رغبت في فهم تفاعلاته، ومن المرغوب فيه أيضاً وجود طريقة بسيطة لتوقع أشكال الجزيئات، وبالنسبة لمركبات القطع-p، تستخدم طريقة تنافر الزوج الإلكتروني لغلاف التكافؤ (فسيير) *Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR)* مجموعة بسيطة من قواعد محاسبة الإلكترونات لتنفيذ التوقع، وتعامل الجزيئات العضوية بنفس النجاح مع الجزيئات غير العضوية.

يتطلب تطبيق طريقة فسيير VSEPR بعض الافتراضات المبسطة عن طبيعة الربط. وبالرغم من هذه التبسيطات، عادة ما يتم الحصول على الشكل الصحيح. في طريقة فسيير VSEPR كما هو موضح هنا من المفترض أن الهندسة الفراغية للجزيء تعتمد فقط على التداخل بين الإلكترونات.

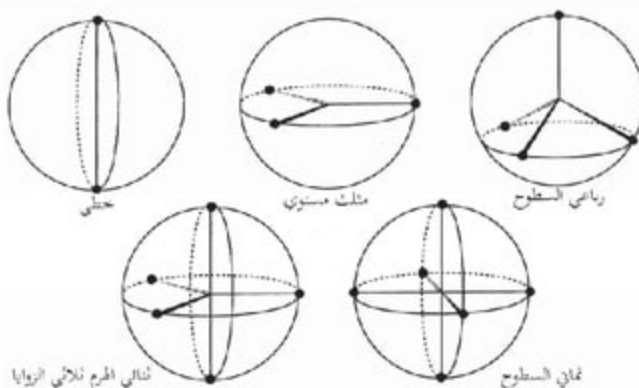
يجب الحصول على بعض المعلومات في البداية. يجب معرفة الاتصالات المختلفة للذرات في الجزيء، أو بمعنى آخر أي الذرات ترتبط ببعض. والافتراضات الضمنية التي وضعتها طريقة فسيبر VSEPR هي التالية :

- ترتبط الذرات في الجزيء بأزواج إلكترونية يطلق عليها أزواج الربط *bonding pairs*. هناك أكثر من مجموعة من أزواج الربط الإلكتروني يمكنها أن تربط أي ذرتين معاً (ربط متعدد).
- يمكن لبعض الذرات في الجزيء أن يكون لديها أزواج من الإلكترونات غير مشتركة في الربط، ويطلق عليها أزواج منفردة *lone pairs* أو أزواج غير مترابطة *non-bonded pairs*.
- أزواج الربط والأزواج المنفردة حول أي ذرة في جزيء تتخذ مواضع يقل فيها تناورها المتبادل، والمنطق هنا بسيط، شحنة أزواج الإلكترونات سالبة وسوف توجد بعيدة عن بعضها قدر الإمكان.
- تشغل الأزواج المنفردة زاوية مجسمة أكبر على النواة عن أزواج إلكترونات الربط.
- تشغل الروابط الثنائية زاوية مجسمة أكبر على النواة عن الروابط الأحادية. من المهم أن تعرف أفضل ترتيب لأي عدد من مجموعات الإلكترونات تحيط بذرة ما. وجد أن هذه الترتيبات تتخذ تكوينات فراغية بسيطة. ويشمل ذلك وضع نواة الذرة المدروسة في مركز كرة ثم وضع الأزواج الإلكترونية على سطح الكرة بحيث تبعد قدر الإمكان عن بعضها بعضاً، وغالباً ما يكون الترتيب الناتج واضحاً بشكل بديهي (الجدول رقم ٥،٧).

الجدول رقم (٥,٧). أشكال فسيير VSEPR الهندسية الفراغية.

الشكل الهندسي الفراغي	الزوج الإلكتروني
خطي	2
مثلث مستوي	3
رباعي السطوح	4
ثنائي الهرم ثلاثي الزوايا	5
ثمان السطوح	6

بالنسبة للحالات التي بها زوجين فقط من الإلكترونيات (الشكل رقم ٥,٥) يكون الترتيب بسيطاً وأن أقل ترتيب للطاقة هو عندما تُكوّن الأزواج الإلكترونية ترتيباً خطياً مع النواة، وفي هذا الترتيب تُكوّن زاوية الزوج الإلكتروني - النواة - الإلكترون هي  $180^\circ$ ، وتوصف هندسة الذرة المركزية بأنها خطية *linear*.



الشكل رقم (٥,٥). ترتيبات لعدد ٢-٦ أزواج إلكترونية على سطح كرة.

ترتّب ثلاثة أزواج من الإلكترونات على شكل ثلاثي *trigonally* أي تكون زوايا الربط  $120^\circ$ . قد تتوقع لأربعة أزواج من إلكترونات الربط أن يكون شكل المربع المسطح مناسباً لها، بالرغم من ذلك، زاوية الرابطة في رباعي السطوح هي  $109,5^\circ$ ، أكبر عن زوايا المربع المسطح ومقدارها  $90^\circ$ . تبعد أزواج الإلكترونات عن بعضها في الترتيب الرباعي عنه في ترتيب المربع المسطح. كما يوجد تنافر أكثر بين أزواج الإلكترونات في الشكل المربع المسطح؛ وبالتالي يكون الشكل رباعي الأسطح *tetrahedral* هو الأكثر تفضيلاً<sup>٧</sup>.

يكون التنسيق الخماسي أكثر صعوبة بقليل، وأغلب الجزئيات التي يحدد شكلها خمسة أزواج من الإلكترونات هي ثلاثية الزوايا ثنائية الهرم *trigonal bipyramidal*. كما يوجد هيكل مرشح أكثر معقولة وهو الهرم ذو القاعدة المربعة، وهذا الترتيب هو ثماني الأسطح تزال فيه مجموعة واحدة، وتنتقل أربع مجموعات متجاورة لأسفل قليلاً لتشغل الفراغ الناتج بشكل جزئي. عملياً، هذا الشكل الهندسي غير مفضل قليلاً مقارنة بثلاثي الزوايا ثنائي الهرم.

بالنسبة لنظام التنسيق السداسي يعتبر الشكل ثماني الأسطح *octahedral* هو الأكثر أهمية. الشكل الهندسي البديل نظرياً، وهو المنشور ثلاثي الزوايا غير مألوف. عادة ما تعتبر رابطة لويس الأحادية من النوع  $\sigma$ . تذكر أن هيكل لويس المنقط يسمح بروابط ثنائية وثلاثية بين بعض العناصر. بالنسبة لأغراض فسيبر VSEPR الحسابية عادة ما تعتبر الرابطة المزدوجة أنها رابطة  $\pi + \sigma$ ، بينما دائماً ما تعامل الرابطة

<sup>٧</sup> هناك بيتان في ثنائي الهرم ثلاثي الزوايا وهما الاستوائي والمحوري، وهما بيتان مختلفتان كيميائياً.



الثلاثية على أنها  $2\pi + \sigma$ . وتعامل الروابط الثنائية والثلاثية كمجموعات إلكترونات فردية ولا تزال تشغل محور تناسق واحداً. لذا تحدد رابطة  $\sigma$  شكل الجزيء. كل محور من الجسم التناسقي متعدد الأوجه مشغول بالرابطة  $\sigma$  (وقد تدعمها الرابطة  $\pi$ ) أو زوج واحد من التماثل  $\sigma$  وإلا قد لا يوجد المحور التناسقي؛ لذا يعتمد تحديد هندسة الجزيء على حساب عدد الإلكترونات الموجودة في مدارات  $\sigma$ ؛ لذا فإن الإلكترونات في الروابط  $\pi$  يجب أن تدرك جيداً مع الحذر من خلطها مع إلكترونات رابطة  $\sigma$ . الإجراء التالي، غير المفيد يعمل جيداً، والأمثلة التالية سوف توضحه.

١- ارسم شكل لويس البنائي للجزيء أو الأيون. سوف يتضح في الأمثلة التالية أنه يمكن إحداث بعض التبسيطات الممكنة.

٢- حدد عدد إلكترونات التكافؤ في الذرة المركزية المتعادلة.

٣- دوّن شكل لويس البنائي المعدل بتحديد جميع الذرات أو المجموعات المرتبطة بالذرة موضوع الدراسة كروابط فردية، ثنائية أو ثلاثية. يعطي الجدول رقم (٥,٨) أمثلة على هذا التحديد. كما أنه ليس من الضروري تدوين الأزواج الفردية بل ستحددها الحسابات. حدد جميع المجموعات أحادية الرابط المذكورة كأنها روابط من نوعية زوج الإلكترونات المشتركة لمجموعات مرتبطة معينة سوف تُناقش أدناه. انتبه دائماً إلى المجموعات مثل  $O=$  و  $S=$  كروابط ثنائية على الذرة المركزية متكونة من رابطة  $\sigma$  ورابطة  $\pi$  وكلتاها روابط من زوج إلكتروني. انتبه للمجموعات مثل  $N=$  و  $P=$  كروابط ثلاثية حيث تتكون الرابطة الثلاثية من رابطة  $\sigma$  ورابطتين  $\pi$  وجميعها تشترك في روابط زوج الإلكترون المشترك.

٤- يعدد الإطار العام للرابطة  $\sigma$  وحده الترتيب الهندسي التناسقي، والآن أصبح من الضروري تقليل إلكترونات الذرات المركزية التي تشترك في الروابط  $\pi$ . وحيث إن

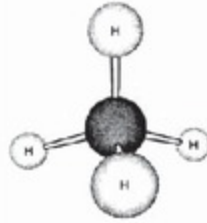
- كل رابطة  $\pi$  هي زوج إلكترون مشترك مع إلكترون واحد خارج من كل ذرة، اطرح كل إلكترون لكل رابطة  $\pi$  بما فيها الذرة المركزية.
- ٥- أي شحنة كلية على الجزيء عادة ما تكون للذرة المركزية، حتى وإن تطلب الأمر تعديدها على مكان ما، وهكذا تُكوّن الشحنة السالبة إلكترونات إضافياً للذرة المركزية، بينما تتطلب الشحنة الموجبة طرح إلكترون واحد من حساب إلكترونات الذرة المركزية.
- ٦- اقم عدد الإلكترونات الكلية والمرتبطة بالإطار العام للرابطة  $\sigma$  على ٢ للحصول على عدد أزواج إلكترونات  $\sigma$ . حدد الهندسة التناسقية وميّز بين الأيزوميرات (الصيغ المتشابهة).

الجدول رقم (٥،٨). تصنيف أنواع روابط الذرة المركزية.

لثائية	ثنائية	أحادية
		F, Cl, Br I
	=O, =S	OH, SH
=N, =P	=NH, =PH	NH <sub>2</sub>
=CH	=CH <sub>2</sub>	Me, Ph
		H
		SiMe <sub>3</sub>

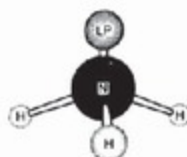
عادة ما يبدو بيان القواعد أكثر فرضياً عن تنفيذها الفعلي؛ لذا من المناسب اختبار بعض العينات الحسابية. وتوضح حسابات الميثان أن ذرة الكربون ترتبط بثمانية إلكترونات من النوع  $\sigma$ . ويتطابق ذلك بأربعة أزواج من الإلكترونات المحددة للشكل. وبالتالي يكون شكل الكربون الهندسي رباعي السطوح. كما يوجد أربع مجموعات مرتبطة، وبالتالي لا توجد أزواج إلكترونات مفردة.



الشكل الهندسي للميثان،  $CH_4$ .

الميثان، $CH_4$	
$\begin{array}{c} H \\   \\ H-C-H \\   \\ H \end{array}$	شكل لويس البنائي
كربون	الذرة المركزية
4	إلكترونات التكافؤ على الذرة المركزية
4	كل 4H تساهم بالكربون واحد
8	المجموع
4	بالقسمة على 2 تعطي الأزواج الإلكترونية
	أربعة أزواج إلكترونية: شكل الهرم الرباعي

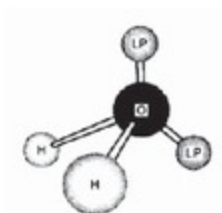
للنشادر (الأمونيا) أيضاً أربعة أزواج إلكترونية والترتيب الهندسي للنيتروجين يعتمد على رباعي السطوح للأزواج الإلكترونية. يوجد ثلاث مجموعات مرتبطة وبالتالي هناك زوج مفرد واحد. وبالرغم من أن هذه الأزواج المفردة تساعد في تحديد الشكل، إلا أنها لا توصف بشكل طبيعي كجزء من الشكل؛ لذا فإن شكل النشادر هرمي *pyramidal*.

الشكل الهندسي للنشادر،  $\text{NH}_3$ .

النشادر، $\text{NH}_3$	
$\text{H}-\text{N}-\text{H}$   $\text{H}$	شكل لويس البنائي
نتروجين	الذرة المركزية
5	إلكترونات التكافؤ على الذرة المركزية
3	كل 3H تساهم بإلكترون واحد
8	المجموع
4	بالقسمة على 2 لتعطي الأزواج الإلكترونية
	أربعة أزواج إلكترونية: ترتيب الهرم الرباعي

في إلكترونات زوج الربط، يوجد إلكترونان بين النواتين والتي تجذبهما معاً. بينما يختلف الزوج المفرد إذ إنه يجذب إلى نواة واحدة، وبالتالي يتخذ موضع أقرب إلى النواة الواحدة عن إلكترونات أزواج الربط، ويكون تأثير الزوج المفرد هو تنافر الإلكترونات الأخرى حول الذرة المركزية بقوة أكثر، وهذا يعني أن الزوايا المحسّمة الفعالة التي تشغلها الأزواج الفردية أكبر من تلك التي تشغلها أزواج الربط. كما تتطلب الأزواج الفردية مساحة زاوية أكبر وتوجد قريبة من ذراتها أكثر عن أزواج الربط، وينتج عن ذلك في النشادر أن الأزواج المفردة تعطي مساحة لنفسها بدفع ثلاث ذرات الهيدروجين معاً، وتكون زوايا ربط H-N-H أقل قليلاً (١٠٦,٦°) عن زاوية رباعي الأسطح المثالية (١٠٩,٥°).

للماء أربعة أزواج إلكترونية والتناسق الهندسي *coordination geometry* للأكسجين يعتمد على الترتيب رباعي الأسطح لأزواج الإلكترونات، وحيث إنه توجد مجموعتان مرتبطتان وهناك فقط زوجان مفردان لم يذكر في الوصف، فإن شكل الماء ينحني. وتقترب الأزواج المفردة لزواوية ربط H-O-H من زاوية رباعي الأسطح المثالية إلى ١٠٤,٥°.

الشكل الهندسي للماء،  $\text{OH}_2$ .

الماء، $\text{OH}_2$	
H—O—H	شكل لويس البنائي
أكسجين	الذرة المركزية
6	إلكترونات التكافؤ على الذرة المركزية
2	كل 2H تساهم بإلكترون واحد
8	المجموع
4	بالقسمة على ٢ لتعطي الأزواج الإلكترونية
	أربعة أزواج إلكترونية: ترتيب الهرم الرباعي

ثلاثي فلوريد البورون له ستة إلكترونات تكافؤ، وهو أحد الجزئيات التساهمية النادرة نسبياً في الدورة الثانية التي لا تتفق مع قاعدة الثمانية. توجد ثلاث مجموعات مرتبطة؛ لذا لا يوجد زوج مفرد، وتتضمن ستة إلكترونات في ثلاثة أزواج إلكترونية وبالتالي تُكوّن شكلاً ثلاثي الزوايا *trigonal*.

الشكل الهندسي لتثلاثي فلوريد البورون،  $BF_3$ .

تثلاثي فلوريد البورون، $BF_3$	
$\begin{array}{c} \text{F} - \text{B} - \text{F} \\   \\ \text{F} \end{array}$	شكل لويس البنائي
بورون	الذرة المركزية
3	إلكترونات التكافؤ على الذرة المركزية
3	كل 3F تساهم بإلكترون واحد
6	المجموع
3	بالقسمة على 2 لتعطي الأزواج الإلكترونية
	أربعة أزواج إلكترونية: شكل ثلاثي الزوايا

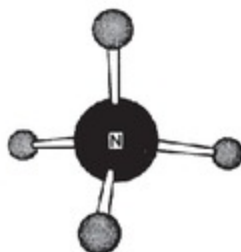
وحيث إن  $BF_3$  ينقص إلكترونين عن ترتيب قاعدة الثمانية، فإن التفاعل المميز هو التفاعل مع مانح الزوج المنفرد. كما أن قبول زوج الإلكترونات يعطي  $BF_3$  صفة حمض لويس *Lewis acid*. زوج الإلكترون من  $NH_3$  هو قاعدة لويس *Lewis base*.

بالنسبة لسداسي فلورو فوسفات،  $[PF_6]^-$  توجد ست مجموعات مرتبطة وبالتالي لا يوجد أزواج مفردة. يعتبر هذا الأيون مفيداً في التحضيرات، حيث إنه غالباً ما يساعد في بلورة الكاتيونات الضخمة عن طريق توفير حجم معقول يتناسب مع الكاتيون. لاحظ أن الشحنة السالبة لأغراض الحساب توضع في الفسفور بغرض الحساب بالرغم من أن الشحنة السالبة في الحقيقة متمركزة على الذرات السبع للأيون.

الشكل الهندسي لسداسي فلورو فوسفات،  $[PF_6]^-$ .

سداسي فلورو فوسفات، $[PF_6]^-$	
	شكل لويس البنائي
فسفور	الذرة المركزية
5	إلكترونات التكافؤ على الذرة المركزية
6	كل F تساهم بإلكترون واحد
1	إضافة واحد إلى الشحنة السالبة على الفسفور
12	المجموع
6	بالقسمة على 2 لتعطي الأزواج الإلكترونية
	أربعة أزواج إلكترونية: شكل ثنائي الأسطح

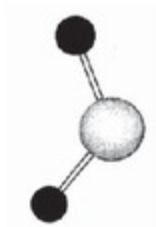
توجد أربع روابط  $\sigma$  بين أربع مجموعات هيدروجين تتصل بالنتروجين في كاتيون الأمونيوم، وتتوقع الحسابات عدم وجود أزواج مفردة على الذرة المركزية. لاحظ أن الشحنة الموجبة توضع بشكل رسمي على النتروجين بالرغم من أنها في الواقع متمركزة على الأيون كله.

الشكل الهندسي لكاتيون الأمونيوم،  $[\text{NH}_4]^+$ .

الأمونيوم، $[\text{NH}_4]^+$	
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{N}^+-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	شكل لويس البنائي
نيوتروجين	الذرة المركزية
5	إلكترونات التكافؤ على الذرة المركزية
4	كل 4H تساهم بإلكترون واحد
-1	طرح واحد من الشحنة الموجبة على النيوتروجين
8	المجموع
4	بالقسمة على 2 لتعطي الأزواج الإلكترونية
	أربعة أزواج إلكترونية: شكل ترتيب الهرم الرباعي

بالنسبة لثاني أكسيد الكبريت،  $\text{SO}_2$ ، تتوقع الحسابات وجود زوج مفرد واحد على ذرة الكبريت المركزية. يمكن هنا رؤية الرابطة الثنائية في معالجة فسيير VSEPR. في هذه الحالة تكون المنافسة بين الزوج المفرد والرابطين الثنائيين مرسومة، بحيث تكون زاوية ربط  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$  قريبة جداً من الزاوية المثالية من  $120^\circ$  عند  $119,3^\circ$ . ومن المثير للاهتمام مقارنة ذلك بتركيب ثاني أكسيد النيتروجين،  $\text{NO}_2$ . يُحدّد شكل ثاني أكسيد

النيتروجين بالكربون واحد أقل عن ثاني أكسيد الكبريت  $SO_2$  وبدلاً من الزوج المفرد يوجد إلكترون مفرد (أي نصف زوج مفرد). وبالتالي، يتناظر هذا المدار النصف ممتلئ بشكل أقل عن المدار الممتلئ وتفرج زاوية  $ONO$  إلى  $134^\circ$ . إضافة إلكترون إلى  $NO_2$  للحصول على  $NO_2^-$  يؤدي إلى إكمال الزوج المفرد، وبالتالي تكون زاوية  $ONO$  حادة أكثر، وفي هذه الحالة عند أقل من  $120^\circ$  (تحديداً  $115^\circ$ ).



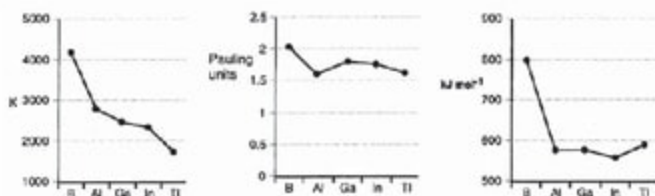
الشكل الهندسي لثاني أكسيد الكبريت،  $SO_2$ .

ثاني أكسيد الكبريت، $SO_2$	
$O=S=O$	شكل لويس البنائي
كبريت	الذرة المركزية
6	إلكترونات التكافؤ على الذرة المركزية
2	كل 20 تساهم بالكربون واحد
-2	طرح واحد لكل إلكترون تساهم به الكبريت للرابطة باي $\pi$
6	المجموع
3	بالقسمة على 2 لتعطي الأزواج الإلكترونية
	أربعة أزواج إلكترونية: شكل ثلاثي الزوايا

## عناصر المجموعة الثالثة عشرة (٥, ٦)

## Group 13 Elements

لا تحمل عناصر المجموعة الثالثة عشرة أي اسم مجموعة خاص. جميع العناصر هذه المجموعة هامة لأسباب عدة. انظر الشكل رقم (٥, ٦) لاتجاهات المجموعة. هذه المجموعة هي الأعلى في الطبيعة الفلزية بين عناصر القطع-p والبيرون وحده غير فلزي\*.



الشكل رقم (٥, ٦). بعض الاتجاهات في عناصر المجموعة الثالثة عشرة: نقطة الغليان (يسار)، سالبة باولنج الكهربائية (وسط)، وطاقة التأين الأولى (يمين).

يوجد البيرون في عدد من الأشكال التآصلية المعقدة. على سبيل المثال، يحتوي  $\alpha$  و  $\beta$  البيرون بشكل المنشور السداسي المنتظم على  $B_{12}$  عشريتي الوجود مرتبطة ببعضها عبر تجاذبات من النوع B-B. أكثر المصادر المعدنية شيوعاً للبيرون هو ألومينو سليكات التورمالين. يعتبر الألنيوم معدناً مفيداً من الناحية التركيبية؛ ولذا من الطبيعي أن يكون نشطاً بشكل مرتفع. ومع ذلك، فإن أسطح الألنيوم عادة ما تكون محمية بطبقة أكسيد خاملة. يمكن تنفيذ الأعمال الملونة على أسطح الألنيوم بإضافة الأصباغ خلال طبقة

\* خواص المجموعة: سالبة كهربية القوى وعناصر ثابثة الذرة نشطة.

اسم المجموعة: لا يوجد.

عناصر المجموعة: B, Al, Ga, In, Tl.

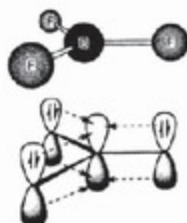
ترتيب المجموعة:  $ns^2np^1$ .



الأكسيد. يستخرج الألمنيوم من المناجم على نطاقات واسعة مثل البوكسيت ( $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ ). يحتوي البوكسيت على شوائب من  $SiO_2$  و  $Fe_2O_3$ . وللحصول على ألمنيوم نقي يجب إزالة هذه الشوائب من البوكسيت. يتم ذلك عن طريق المعالجة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم مما ينتج عنها محلول ألومينات الصوديوم وسليكات الصوديوم، ويتبقى الحديد على صورة صلبة، وعند نفخ ثاني أكسيد الكربون في المحلول الناتج تظل سليكات الصوديوم في المحلول، بينما يترسب الألمنيوم على صورة هيدروكسيد الألمنيوم، ويمكن ترشيحه وغسله وتسخينه للحصول على ألومينا نقية،  $Al_2O_3$ . يمكن الحصول على الألمنيوم النقي من  $Al_2O_3$  بطريقة التحليل الكهربائي، حيث إن الألمنيوم موجب الشحنة الإلكترونية.

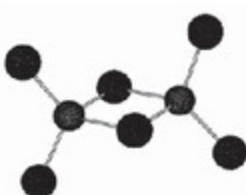
يتميز الجاليوم بدرجة حرارة ذوبانه عند حوالي  $30^\circ$  م أو أعلى من درجة حرارة الغرفة بقليل، ينصهر الجاليوم عند تدفئته بحرارة اليد. ومع ذلك، فإن نقطة الغليان مرتفعة حوالي  $2200^\circ$  م معطياً للجاليوم أكبر مدى للحالة السائلة بين كل العناصر.

جميع العناصر ما عدا البورون تُكوّن أيونات  $M^{3+}$  وتُكوّن جميعها رابطة تساهمية من جزيئات  $MX_3$  متعددة. عدد الإلكترونات في جزيئات مثل  $BF_3$  و  $AlCl_3$  هو ستة أي أن التركيب الثماني لم يكتمل. تتحدد كيمياء هذه الفصائل بميلها لاكتساب زوج إضافي من الإلكترونات للوصول إلى التركيب الثماني. في  $BF_3$  يكون البورون مثلثاً (الشكل رقم 5,7) كما هو متوقع من طريقة فسيير VSEPR. كل رابطة من روابط B-F الثلاثة روابط من النوع  $\sigma$  تحتوي على إلكترونين أي ستة إجمالاً. ثلاثة منها تنشأ من البورون وواحدة من كل ذرة من الفلور. للبورون مدار p فارغ vacant في خارج مستوى الجزيء. يتفاعل هذا المدار مع الكثافة الإلكترونية من إلكترونات أزواج الفلور المفردة، وتحدداً تُكوّن ذرات الفلور روابط تساهمية عكسية لمدار p الفارغ، وهذا يعني أن ترتيب الرابطة الفعال بين البورون وكل ذرة فلور أكبر بقليل من 1، وهو السبب في قصر روابط B-F الملحوظة بالفعل.



الشكل رقم (٥,٧). ثلاثي فلوريد البورون،  $BF_3$ ، وتجاذبات المدارات التي تؤدي إلى قصر رابطة  $B-F$ .

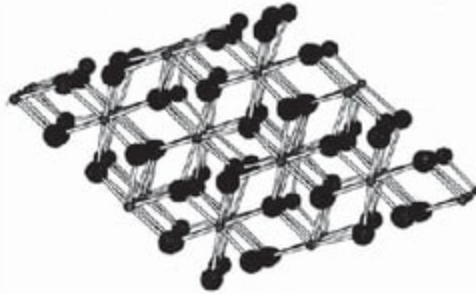
يعتبر الشكل البنائي للطور البخاري في  $AlCl_3$  مثيراً للاهتمام. عدد الإلكترونات على ذرة الألمنيوم في  $AlCl_3$  ستة، وهي أقل باثنين من التركيب الثماني. وهذا ما يجعل الألمنيوم في  $AlCl_3$  يميل إلى قبول زوج من الإلكترونات، وبعبارة أخرى يعمل كحمض لويس. يوجد العديد من الأزواج الإلكترونية على ذرات الكلور، ويصل الألمنيوم إلى التركيب الثماني عن طريق قبول زوج إلكتروني من  $AlCl_3$  المجاور. وبالتالي تتبع مجموعة  $AlCl_3$  الأولى بزواج إلكتروني لذرة الألمونيوم الثانية. الثنائي الناتج (الشكل رقم ٥,٨) يحتوي على رابطتين جسريتين بين الكلور.



الشكل رقم (٥,٨). التركيب الجزيئي في  $AlCl_3$ .

تعتبر الألومينا  $Al_2O_3$  هي الأكثر أهمية، حيث إنها من أكبر مصادر معدن الألمنيوم. وفي الكورونديم *corundum*، يمكن اعتبار شبكية  $Al_2O_3$  أيونية (الشكل رقم ٥,٩) أي تتكون من أيونات  $Al^{3+}$  و  $O^{2-}$ . وتأكيداً لهذه الملاحظة توصل الألومينا المنصهرة الكهرباء. ومع ذلك، فإن أيونات الأكسيد المشوهة بالكاتيونات الثلاثية الصغيرة والعالية الشحنة من الألمنيوم تؤدي إلى تولّد فيض من الكثافة الإلكترونية رجوعاً إلى الكاتيونات. في الواقع، يعتبر هذا مشاركة تساهمية. العينات البلورية الصغيرة من الكورونديم واضحة، وإذا كانت هناك آثار لكاتيونات القطاع d، مثل الحديد أو التيتانيوم في صورة شوائب تكون النتيجة حجر الياقوت الأزرق الكريم، لكن إذا كانت الشوائب من الكروم يكون الحجر الناتج هو الياقوت الأحمر (انظر الفصل السادس).

في الاتجاه لأسفل المجموعة، تميل العناصر مثل الثاليوم إلى عرض أرقام أكسدة مثل ١+ وكذلك ٣+. وهكذا يفقد  $TiCl_3$  الكلور عند تسخينه ليكون  $TiCl$ . كما أن حالة أكسدة  $Ti(I)$  تكون أكثر استقراراً من  $Ti(III)$ .



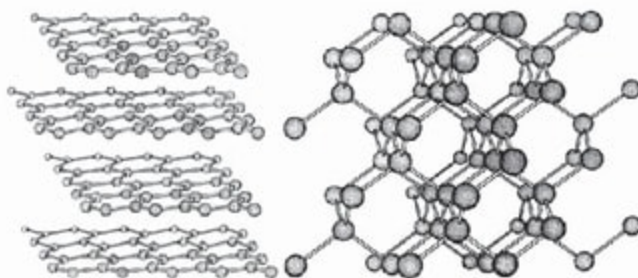
الشكل رقم (٥,٩). تركيب الحالة الصلبة في الألومينا،  $Al_2O_3$ .

## عناصر المجموعة الرابعة عشرة (٥,٧)

## Group 14 Elements

لا تحمل عناصر المجموعة الرابعة عشرة أي اسم مجموعة خاص. جميع عناصر هذه المجموعة هامة لأسباب عدة.

يعتبر الجرافيت من أكثر أشكال الكربون شيوعاً، بينما الماس هو الأصل الثاني للكربون لكنه أقل شيوعاً بكثير. يحتوي الجرافيت على تركيب من الطبقات (الشكل رقم ٥,١٠) يرتبط فيها الكربون بثلاث ذرات كربون أخرى. المركزية على الروابط واضحة، حيث إن المسافات بين C-C متساوية وأقصر من الروابط الأحادية الطبيعية. كما يوجد شكلان من الجرافيت مرتبطان بطريقة تراكم الطبقات فوق بعضها. تتكون أشكال الكربون "غير المتبلورة" مثل السناج وسخام المصابيح من جزيئات صغيرة من الجرافيت.

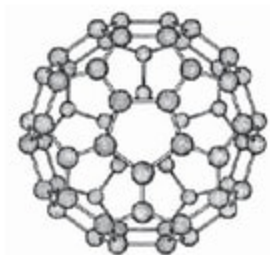


الشكل رقم (٥,١٠). ترتيب الذرات في أكثر الأشكال التأسيسية شيوعاً للكربون: الجرافيت (يساراً) والماس (يميناً).

يعتبر الماس هيكل أكثر اندماجاً؛ وبالتالي أعلى في الكثافة، ويُعرف مظهر الماس جيداً وهو من أصلب المواد المعروفة، وهو مثل الجرافيت خامل نسبياً لكنه يحترق

في الهواء عند ٦٠٠-٨٠٠ م. ترتبط كل ذرة كربون بأربع في شكل رباعي السطوح؛ وبالتالي فإن كل بلورة من الماس هي تركيب شبكي فردي عملاق. من حيث المبدأ (وعملياً!) يمكن تحويل الجرافيت إلى ماس باستخدام الحرارة والضغط\*.

تم مؤخراً التعرف على شكل متأصل آخر للكربون، بينما الماس والجرافيت يمثلان تراكيب شبكية غير محدودة، فإن جزيء بوكينستر الفوليرين *buckminsterfullerene*  $C_{60}$  من فصيلة الكربون (الشكل رقم ٥،١١). جزيء بوكينستر الفوليرين شبكة جزيئية محدودة من الخماسيات والسداسيات المدمجة في كرة. التأثير مشابه جداً لأجزاء من خماسيات وسداسيات رقع الجلد المتصل ببعض ليكون كرة القدم. والفوليرين حالياً متوافر في الأسواق كما تم التعرف عليه في الغبار و الفضاء النجمي.



الشكل رقم (٥،١١). بوكينستر الفوليرين،  $C_{60}$ .

\* خواص المجموعة: سلبية كهربية أقوى وعناصر ثمانية الذرة نشطة.

اسم المجموعة: لا يوجد.

عناصر المجموعة: C, Si, Ge, Sn, Pb.

ترتيب المجموعة:  $ns^2np^2$ .

إن أشكال العناصر الأثقل التي تطابق الجرافيت غير معروفة، وتراكيب هياكل السليكون والجيرمانيوم والقصدير الرمادي لها علاقة بهيكل الماس. في انعكاس الميل الطبيعي لزيادة الخاصية الفلزية في المجموعات السفلية، هيكل الرصاص من نوع محكم التراص المكعبي وقلزي.

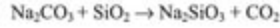
بينما ثاني أكسيد الكربون،  $\text{CO}_2$ ، غاز فإن نظيره الثقيل هو  $\text{SiO}_2$  يعرف بالكوارتز أو الكريستوباليت أو الرمل العادي. ثاني أكسيد الكربون هو جزيء خطي ثلاثي الذرات، أما هيكل حالة السيليكا الصلب فيوضحه الشكل رقم (٥، ١٢) ويوضح أن كل ذرة من السليكون يحيط بها شكل رباعي السطوح مكون من أربع ذرات أكسجين. عموماً، فإن الهيكل هو شبكية جزيئية عملاقة (أو جزيء عملاق).



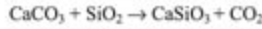
الشكل رقم (٥، ١٢). السيليكا،  $\text{SiO}_2$ .

يعتبر أكسيد السليكون مهماً في صناعة الزجاج. يصنع زجاج الصودا بإذابة السليكا (الرمل  $\text{SiO}_2$ ) مع كربونات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  والحجر الجيري  $\text{CaCO}_3$  عند حوالي ١٨٠٠ كلفن (المعادلة رقم ٥، ١ و ٥، ٢). عند التبريد، تنتج مادة شفافة مكونة من سليكات الكالسيوم والصوديوم، ويُطلق عليها زجاج الصودا.

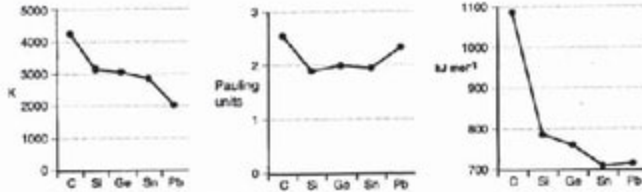
(٥,١)



(٥,٢)



واليوم، تُصنع كميات هائلة من هذا الزجاج كل سنة، وتوجد عدة أشكال أخرى قيد الاستخدام. على سبيل المثال، إضافة أكسيد البورون المذاب للمصهور تعطي زجاج البوروسليكات (البيركس) الذي يمكنه تحمل درجات الحرارة العالية. ويصنع الزجاج الملون بإضافة أكاسيد المعادن إلى المصهور. وهكذا، فإن إضافة أملاح كوبالت معين إلى المصهور يعطي درجات أزرق حية. يمكن عمل الزجاج الأحمر بإضافة كبريتيد الكادميوم والسلينيوم. وأغلب الزجاج ذي الحافة لونه أخضر باهت؛ ويرجع ذلك إلى شوائب الحديد الثاني، بينما يكون الزجاج ذو تراكيز الحديد الثاني الأعلى أخضر غامقاً، مثل هذا الزجاج له خواص حرارية مطلوبة.



الشكل رقم (٥,١٣). بعض اتجاهات عناصر المجموعة الرابعة عشرة: نقطة الغليان (إلى اليسار)، السالبية الكهربائية لبأولي (في الوسط)، وطاقة التأين الأولى (إلى اليمين).

## (٥,٨) عناصر المجموعة الخامسة عشرة

## Group 15 Elements

يشار في بعض الأحيان إلى عناصر المجموعة الخامسة عشرة بالاسم بنيكتوجينات *pnicogens*. جميع العناصر هامة، ويمكن الاهتمام بالزموث؛ لأنه أثقل العناصر التي ليس لها نظائر مشعة\*.

يشكل النيتروجين  $N_2$  (النيتروجين الثنائي) أربعة أخماس الغلاف الجوي، وحيث إنه لا يستخدم بشكل مباشر أثناء عملية التنفس إلا أنه هام؛ لأنه يخفف عنصر الأكسجين في الغلاف الجوي إلى المستوى المقبول. غاز النيتروجين غاز ثنائي الذرة برابطة ثلاثية تربط الذرتين. يوضح تمثيل لويس أن الرابطة الثلاثية مطلوبة لتسمح بتكون ثمانية الإلكترونات في كل ذرة، وتفتتح بشكل صحيح أن  $N_2$  يجب ألا يحتوي على إلكترونات مفردة - أي أنه دايا مغناطيسي *diamagnetic*. في حالة النيتروجين الصلب، تتراص جزيئات النيتروجين  $N_2$  (الشكل رقم ٥,١٤) بنمط يشبه عظمة السمكة.

يختلف الفسفور تماماً عن النيتروجين، حيث يوجد الفسفور في عدد من الأشكال المتأصلة مثل الأحمر، والأبيض، والأسود. ومع ذلك، هناك عدد من التعديلات الأخرى والتي لا تزال طبيعة بعض منها غير معروفة. في الطور البخاري أقل من  $800^\circ K$  يوجد الفسفور بشكل كبير في الشكل رباعي السطوح  $P_4$ ، وتوجد هذه الوحدات أيضاً في الفسفور الأبيض الصلب (الشكل رقم ٥,١٤). يبدو أن طبيعة الفسفور الأحمر والأسود أكثر تعقيداً، لكن كلا الشكلين مستقر في الهواء، بينما يجب تخزين الفسفور الأبيض تحت الماء؛ لأنه يشتعل بسرعة.

\* خواص المجموعة: سلبية كهربية أقوى وعناصر ثنائية الذرة نشطة.

اسم المجموعة: بنيكتوجينات *pnicogens*.

عناصر المجموعة: N, P, As, Sb, Bi.

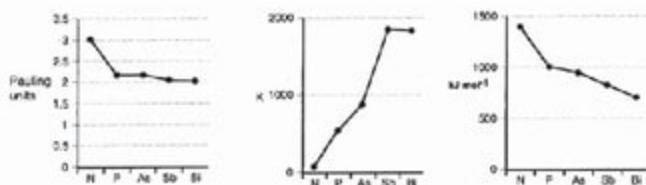
ترتيب المجموعة: ns<sup>2</sup>np<sup>3</sup>.





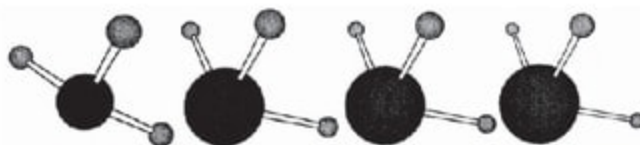
الشكل رقم (٥،١٤). تركيب الحالة الصلبة للنتروجين N<sub>2</sub> (فوق) والفسفور الأبيض (تحت).

تشير الرسومات في الشكل رقم (٥،١٥) إلى أن النتروجين يختلف بوضوح عن أفراد المجموعة الآخرين، والتي ترتبط الكيمياء فيها ببعضها بعضاً بقوة. وتعتبر هذه الظاهرة واضحة في بعض مجموعات القطاع p الأخرى. لذا، ليس من الغريب على الكتب العلمية أن تتناول كيمياء النتروجين في قسم مختلف عن العناصر الأقل منه. عادة ما يكون النتروجين ثلاثي التكافؤ، بينما تظهر العناصر الأقل متعددة التكافؤ. يزداد الميل نحو السلوك الفلزّي بالاتجاه لأسفل المجموعة. يجب وجود ثلاثة إلكترونات لهذه العناصر؛ لتكتسب التركيب الإلكتروني الثماني. ومع ذلك، فإن تكلفة الطاقة الكبيرة للوصول إلى تركيب أيون  $M^{3+}$  يعني أن أيون  $M^{3+}$  نادراً، والبديل التساهمي هو الطبيعي. يمكن الحصول على ترتيب الغلاف الإلكتروني المغلق عن طريق تكوين  $M^{2+}$  لكنها غير معروفة. بالرغم من ذلك، الأملاح التي تحتوي على  $Bi^{3+}$  معروفة.



الشكل رقم (٥, ١٥). بعض الاتجاهات في عناصر المجموعة الخامسة عشرة: نقطة الغليان (يساراً)، سالبة بولنج الكهربائية (وسطاً)، وطاقة التأين الأولى (يميناً).

إن مركبات الهيدروجين الثنائية كلها هرمية الشكل. بينما تشير قواعد فسيير VSEPR إلى أن جميع الأشكال البنائية (التراكيب) تعتمد على أربعة أزواج من الإلكترونات أحدها زوج مفرد، وحده النشادر لديه زوايا ربط تطابق الترتيب رباعي السطوح لأزواج الإلكترون (الشكل رقم ٥, ١٦). تقترب زوايا الربط في الأشكال الأقل من  $90^\circ$  MH<sub>3</sub> والطريقة الوحيدة لفهم ذلك تقترح أن هذه الأزواج المفردة في المركبات الأثقل تتمركز بالقرب من الذرة المركزية مُجبرة ذرات الهيدروجين الثلاث على الاقتراب من بعضها.



الشكل رقم (٥, ١٦). زاوية الربط  $\angle \text{H-N-H} = 106.7^\circ$  في  $\text{NH}_3$  (يسار)، زاوية الربط  $\angle \text{H-P-H} = 93.4^\circ$  في  $\text{PH}_3$  (وسط يسار)، زاوية الربط  $\angle \text{H-As-H} = 92.1^\circ$  في  $\text{AsH}_3$  (وسط يمين)، زاوية الربط  $\angle \text{H-Sb-H} = 91.6^\circ$  في  $\text{SbH}_3$  (يمين).

تكوّن عناصر المجموعة الخامسة عشرة عدداً من الأكاسيد الهامة. تشتمل الأكاسيد المحتوية على النيتروجين أكسيد النيتروز ( $N_2O$ ) وأكسيد النيتريك ( $NO$ ) وثاني أكسيد النيتروجين ( $NO_2$ ) ورابع أكسيد ثنائي النيتروجين ( $N_2O_4$ ). أكسيد النيتروز هو غاز خامل نسبياً، إنه يُعرف بمخاوصه المخدرة ("غاز الضحك"). يتكون أكسيد النيتريك في العديد من التفاعلات التي تتضمن إذابة المعادن في حمض النيتريك المركز.



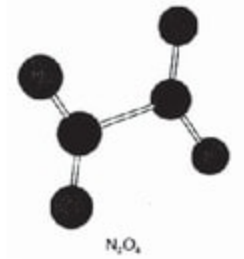
لدى أكسيد النيتريك عدد فردي من الإلكترونات [ $N(5) + O(6) = NO(11)$ ]؛ لذا فهو بارا مغناطيسي *paramagnetic*، ويُزال الإلكترون المنفرد بسهولة، ويُعرف أيون النيتروسونيوم الناتج جيداً ( $NO^+$ ) خاصة لقدرته على تكوين روابط تناسقية كليجاندا مع عناصر القطاع d. يتفاعل أكسيد النيتريك بسهولة مع الأكسجين ليكون ثاني أكسيد النيتروجين  $NO_2$  البني اللون والمعروف جيداً. ثاني أكسيد النيتروجين له هو الآخر عدد فردي من الإلكترونات؛ ولذا فهو بارا مغناطيسي. في هذه الحالة، يتحد جزيئان من  $NO_2$  عن طريق ازدواج الإلكترونات المفردة ليكون  $N_2O_4$  عديم اللون.\*

تبريد



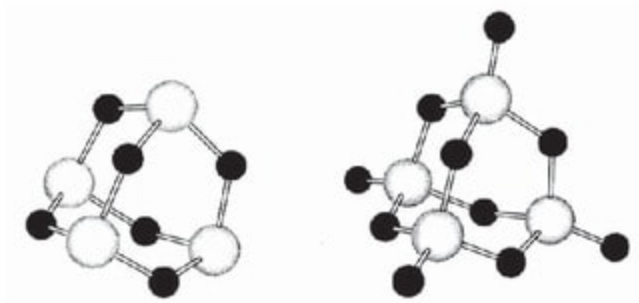
حرارة

\* المركبات البارامغناطيسية هي تلك التي تحوي إلكترونات واحداً مفرداً على الأقل، بينما المركبات الدايا مغناطيسية هي تلك التي لا تحوي على أي إلكترونات غير متزاوجة.



يحتوي هذا المركب على إلكترونات غير متزاوجة ؛ لذا فهو دايا مغناطيسي. يوجد ثاني أكسيد النيتروجين ورابع أكسيد ثنائي النيتروجين  $N_2O_4$  في اتزان يعتمد على درجة الحرارة. عند التبريد إلى درجة التجمد يتجه التوازن لناحية  $N_2O_4$ . وفي الطور البخاري فوق  $140^\circ$  م يتجه التوازن لناحية  $NO_2$ ، بينما في البخار البارد وفي الحالة السائلة توجد محاليل منهما.

أهم أكاسيد الفسفور هو  $P_4O_{10}$  (أكسيد الفسفور الخماسي (V) ويشار إليه بخامس أكسيد الفسفور  $P_2O_5$  في المراجع الأقدم). يتكون من جزيئات منفصلة رباعية السطوح (الشكل رقم ١٧، ٥). كل حافة من رباعي السطوح تتكون من وصلات من POP وترتبط كل ذرة P مع ذرة أكسجين أخرى. الجزيء ذو الصلة،  $P_4O_6$ ، أكسيد الفسفور (III) معروف لكنه لا يحتوي على ذرات الأكسجين النهائية. المركب  $P_4O_{10}$  عامل مجفف ممتاز حتى لدرجة نزع الماء من حمض الكبريت ليكون  $SO_3$ . تفاعل تميؤ  $P_4O_{10}$  ينتج عنه  $H_3PO_4$ ، حمض الأورثو فسفوريك أو فقط حمض الفسفور. هذا الحامض مهم ويتوافر في صورة شراب بدرجة نقاوة ٨٥٪ مع بعض الماء. إن حمض الفسفور هو حمض ثلاثي القاعدة *tribasic* ويحتوي الفوسفات على أيونات الفوسفات  $PO_4^{3-}$  رباعية السطوح وهي معروفة ومهمة. على سبيل المثال، يعتبر فوسفات النشادر سماداً مهماً.



الشكل رقم (٥، ١٧). التركيب في  $P_4O_6$  (يساراً) و  $P_4O_{10}$  (يميناً).

### (٥، ٩) عناصر المجموعة السادسة عشرة

#### Group 16 Elements

دائماً ما يُشار إلى عناصر المجموعة السادسة عشرة بالكالوجينات *chalcogens* وجميعها هامة ما عدا البولونيوم، وهو نادر جداً. مثل عناصر المجموعة الخامسة عشرة، فإن خواص العنصر الأول، الأكسجين، مميزة عن العناصر الأقل (انظر الشكل رقم ٥، ١٨).

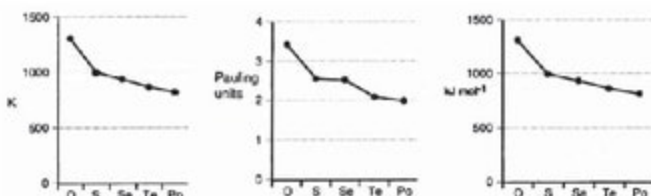
يشغل الأكسجين  $O_2$  (الثاني) حُمس الغلاف الجوي، وهو أساسي للحياة. يوجد كمية وفيرة من الأكسجين المذاب في الماء. أغلب هذا الأكسجين من أصل حيوي، خاصة من التحول البنائي الضوئي للماء إلى أكسجين عن طريق النباتات الخضراء. أغلب الأكسجين المستخدم في المعامل يتم الحصول عليه من إسالة الهواء

❖ خصائص المجموعة: سالبة كهربية عالية وعناصر نشطة.

اسم المجموعة: الكالوجينات.

عناصر المجموعة: O, S, Se, Te, Po.

الترتيب الإلكتروني  $ns^2np^4$ .



الشكل رقم (٥،١٨). بعض الاتجاهات في عناصر المجموعة السادسة عشرة: نقطة الغليان (يساراً)، سالبة بولنج الكهربائية (وسطاً)، وطاقة التأيّن الأولى (يميناً).

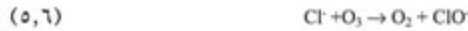
ويتم إمداده في أسطوانات مضغوطة. على نطاق أضيق، يمكن توليد الأكسجين بالتحلل الحراري لكلورات البوتاسيوم (المعادلة رقم ٥،٥).



الأكسجين جزيء ثنائي الذرة برابطة ثنائية تربط الذرتين. يوضح شكل لويس أن الرابطة الثنائية مطلوب منها السماح بتكوّن ثمانية إلكترونات في كل ذرة، لكنها تقترح أن  $\text{O}_2$  يجب ألا يحتوي على أي إلكترونات مفردة (المركبات التي لا تحتوي على إلكترونات وحيدة يطلق عليها دايا مغناطيسي). في الحقيقة،  $\text{O}_2$  الأكسجين بارا مغناطيسي *paramagnetic*، أي أنه يحتوي على إلكترونات مفردة. تنبيه الرؤية الأكثر تفصيلاً عن نموذج لويس لهذه الظاهرة بنجاح. للأكسجين المسال والصلب لون أزرق باهت.

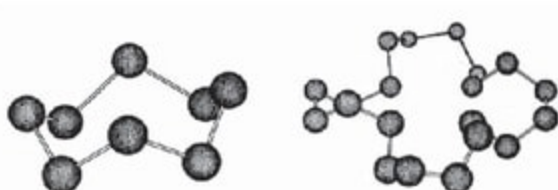
يطلق على الصورة الثانية المتأصلة *allotrope* من الأكسجين اسم الأوزون *ozone* وصيغتها  $\text{O}_3$ . والأوزون بارا مغناطيسي ولونه أزرق في الصورة السائلة. الأوزون النقي مادة متفجرة. الحالة الصلبة لونها بنفسجي-أسود. ومع أن الأوزون سام إلا أنه مهم في طبقة الغلاف الجوي الأعلى مثل طبقة الأوزون. طبقة الأوزون لها دور في امتصاص

الأشعة فوق البنفسجية الضارة (٢٢٠-٢٩٠ نانومتر) ويوجد في الوقت الحالي اهتمام بالغ لظهور "ثقوب" في طبقة الأوزون فوق القطبين مما يبدو أنه قد يؤدي إلى زيادة في معدلات سرطان الجلد. بشكل جزئي، يرجع سبب ثقوب الأوزون إلى إخراج غازات المبردات ومحركات المحاليل الهوائية مثل  $CF_2Cl_2$  و  $CFCl_3$  إلى الغلاف الجوي، وبسبب أكاسيد النيتروجين الخارجة من عوادم المحركات. وبمجرد صعودها إلى طبقة الغلاف الجوي الأعلى تؤدي إلى تكوّن جذور حرة مثل  $Cl\cdot$  الذي يمكنه تحفيز تحلل طبقة الأوزون (المعادلة رقم ٥,٦ و ٥,٧) وينتج الجذر 'O' عن طريق التحلل الضوئي للأكسجين الثاني\* .



يوجد الكبريت في الطبيعة كعنصر حر وعلى شكل خامات. إنه عنصر هام وشائبة غير مرغوب فيها في الفحم والزيوت الخام، حيث يجب إزالته. ويوجد الكبريت العنصري في عدد من الأشكال المتأصلة، وخاصة في أشكال متعددة من  $S_8$ ، بالرغم من أن الحلقات الكبيرة مثل  $S_{12}$  و  $S_{20}$  ... إلخ معروفة (الشكل رقم ٥,١٩). عادة ما يحتوي الكبريت على شوائب من السيلينيوم والتيلينيوم في خامات الكبريت الخام، بينما لا يوجد نظير ثابت للبولونيوم. وكالعادة، فإن الميل تجاه الخواص الفلزية يزداد لأسفل المجموعة، ويمكن اعتبار البولونيوم عنصر فلزي. على سبيل المثال، الأكسيد  $PoO_2$  أيوني ويتفاعل مع HCl ليكون  $PoCl_4$ .



الشكل رقم (٥، ١٩). تركيب الحالة الصلبة في  $S_2$  و  $S_8$ .

الأكسجين عامل مؤكسد جيد كما يوحي اسمه ، وجميع أكاسيده من العناصر معروفة تقريباً. ثاني أكسيد الكبريت،  $SO_2$ ، وثالث أكسيد الكبريت،  $SO_3$ ، لهما أهمية خاصة. الأول ملوثٌ ينتج عن حرق الوقود الذي يحتوي على الكبريت مثل الفحم وبعض الزيوت. ويمجرد خروجه للهواء يتفاعل مع الأكسجين والماء ليكون حمض الكبريت،  $H_2SO_4$ ، الذي يذوب في السحاب مسبباً الأمطار الحمضية. والمطر الحمضي قضية سياسية كبيرة، وبينما توجد تكنولوجيا لتقليل انبعاث  $SO_2$  فإن استخدامها ما زال بعيداً عن أن يكون عالمياً. يتفاعل ثاني أكسيد الكبريت،  $SO_2$ ، مع الأكسجين تحت تأثير حفاز مثل البلاتين أو  $V_2O_5$  ليكون  $SO_3$ . وفي التصنيع، يتم امتصاص  $SO_2$  بنسبة ٩٨٪ في حمض الكبريتيك لتكوين حمض الكبريتيك البخاري، الأوليم *oleum*، الذي يخفف مرة أخرى بالماء ليكون حمض الكبريتيك النقي. هذه طريقة آمنة أكثر من تفاعل  $SO_2$  المباشر مع الماء، حيث إن هذا التفاعل طارد للحرارة بصورة كبيرة. حمض الكبريتيك هو مادة كيميائية تنتج بأطنان كبيرة كل سنة حول العالم.

حيث إن أكسيد الهيدروجين الثنائي  $H_2O$ ، الماء، ضروري للحياة على هذا الكوكب، وعلى العكس فإن مركب الكبريت المشابه،  $H_2S$ ، ليس كذلك. حقاً، كبريتيد الهيدروجين ذو الرائحة الكريهة سام أكثر من سيانيد الهيدروجين،  $HCN$ . زاوية الرابطة H-O-H تساوي  $104.5^\circ$ ؛ أي قريبة من زاوية رباعي السطوح المثالية  $109.5^\circ$  م كنتيجة



للتأثير التنافري لأزواج الإلكترونات. ومع ذلك، فإن نفس الزاوية للمتشابهات الأقل تقترب من  $90^\circ$  م ( $H-S-H, 92^\circ, H-Se-H, 91^\circ, H-Te-H, 90^\circ$ ). اقتراب هذه القيم من  $90^\circ$  م لا يعامل بصورة مرضية مع قواعد فسيير VSEPR لكن يمكنه أن يُدرك بنفس الطريقة كمماثل لنتائج عناصر المجموعة الخامسة عشرة (انظر الفقرة ٥,٨). يقل الاستقرار الحراري للمركبات أسفل المجموعة، حيث تقل طاقات الروابط. ويوضح رسم نقاط غليان  $H_2O-H_2Te$  الزيادة المتوقعة بالاتجاه لأسفل عناصر المجموعة مع الاستثناء الواضح أن نقطة غليان الماء أعلى بكثير مما هو متوقع. وهذا لحسن الحظ، إذ إن الماء السائل يوجد في درجة حرارة ملائمة للحياة، وأصل هذه الظاهرة هي الرابطة الهيدروجينية (انظر الفقرة ٣,٢).

يوضح الرسم في الشكل رقم (٥, ١٨) أن الأكسجين مميز إلى حد كبير عن العناصر السفلية، وأن خواص العناصر في أسفل المجموعة متشابهة إلى حد ما. يشير انخفاض السالية الكهربائية في أسفل المجموعة إلى أن العناصر السفلى أقل احتمالاً لتكوين مركبات أيونية. وتبدو حالات الأكسدة وأعداد التناسق الأعلى في أسفل المجموعة واضحة. هذا التوسع الثماني بعد الدورة الثانية يسمح بوجود أنواع من المركبات مثل  $SF_6$  و  $SF_4O$ .

### عناصر المجموعة السابعة عشرة (٥, ١٠)

#### Group 17 Elements

دائماً ما يشار إلى عناصر المجموعة السابعة عشرة بالهالوجينات *halogens*. توجد على صورة جزيئات ثنائية الذرة، لكنها لا توجد على صور غير متحدة في الطبيعة. جميعها هامة ما عدا الأستاتين *astatine*، فإنه غير موجود على الكوكب. في الحقيقة، القليل الذي نعرفه عن خواصه يشير إلى أنه امتداد للهالوجينات الأخف\*.

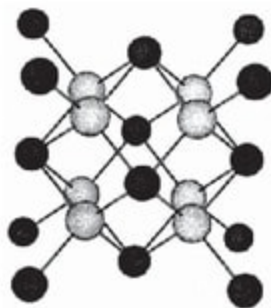
\* خصائص المجموعة: سالية كهربية عالية وعناصر ثنائية الذرة نشطة.

اسم المجموعة: الهالوجينات.

عناصر المجموعة: F, Cl, Br, I, At.

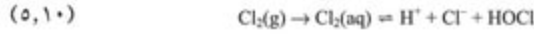
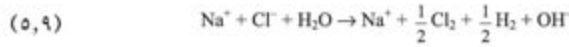
الترتيب الإلكتروني:  $ns^2np^5$ .

يوجد الفلور في الطبيعة كمعادن مثل الفلوروسبار (الشكل رقم ٥,٢٠ ،  $\text{CaF}_2$ ). يمكن استرداده بصعوبة على صورة غاز أصفر نشط مسبب للتآكل بفعل التحليل الكهربائي لخليط مصهور ساخن من  $\text{KF}$  و  $\text{HF}$ . من الصعب تخزين الفلور؛ لأنه يتفاعل مع أغلب المعادن ما عدا الصلب وحاويات فلز المونيل *Monel metal* والتي يمكن استخدامها كسطح معدني غير متفاعل خلال تكوين أسطح الفلوريدات الخاملة. تستخدم مركبات الفلوريد المتطايرة مثل  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  كمبردات.  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  المتبلر (رباعي فلورو الإيثان *polytetrafluoroethane* (PTFE) هو مقاوم لهجوم أغلب الكيماويات، وتعزل بشكل جيد، وتقدم أسطح غير قابلة للالتصاق (مثل حلل الطهي غير اللاصقة)، ويتفاعل الفلور مع الماء ليكون  $\text{HF}$  والأكسجين (المعادلة رقم ٥,٨).

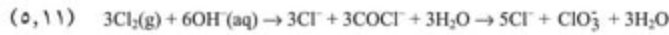


الشكل رقم (٥,٢٠). التركيب في الفلوريت،  $\text{CaF}_2$ .

يوجد الكلور بكمية كبيرة في ماء البحر، حيث يوجد على شكل أيون الكلوريد. يمكن استرداده على صورة غاز نشط له صفة التآكل ذي لون أخضر باهت من الماء المالح (محلول كلوريد الصوديوم في الماء) بالتحليل الكهربائي (المعادلة رقم ٥,٩). يذوب الكلور في الماء بصورة معقولة، لكنه يتفاعل أكثر ليكون HOCl (المعادلة رقم ٥,١٠).



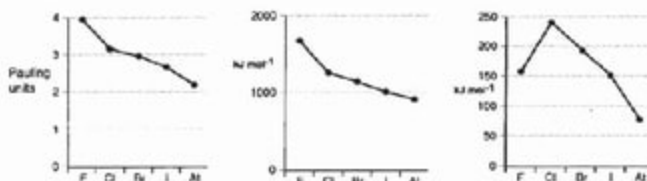
إن التفاعل مع القاعدة أسرع، وينتج عنه OCl<sup>-</sup> لكنه بالرغم من ذلك يميل للتفاعل أكثر بواسطة تفاعل غير تناسبي ليكون الكلورات، ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> (المعادلة رقم ٥,١١). تعتبر الكلورات مثل كلورات الصوديوم قاتلة للأعشاب. مع الحرص بسبب أخطار الانفجار يمكن تحويل الكلورات إلى البيركلورات ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. تستخدم البيركلورات في بعض الأحيان في الأعمال النارية، لكنها حساسة للطرق؛ مما يتطلب الحرص في التعامل معها.



يوجد البروم أيضاً في ماء البحر على صورة ملح الصوديوم، لكن بكميات أقل بكثير من الكلوريد. يمكن الحصول عليه عن طريق معالجة ماء البحر بغاز الكلور واندفاع الهواء عبره. أساس أكسدة البروميد إلى بروم موضحة بإضافة القليل من ماء الكلور إلى المحاليل المائية للبروميد. تتحول هذه المحاليل إلى اللون البني لتكوّن أشكال البروم العنصري. إنه سائل مسبب للتآكل، متطاير ذو لون أحمر غامق في درجة حرارة الغرفة. البروم يذوب في الماء بصورة معقولة وفي عدد من المذيبات العضوية بصورة عالية.

يوجد اليود أيضاً في ماء البحر، وتستطيع بعض الأحياء البحرية تركيزه. يمكن عزله أيضاً عن طريق الأكسدة. اليود حالة صلبة بلورية سوداء اللون، ويجب تخزينها في عبوات محكمة الغلق إذ إنه يتسامى في درجة حرارة الغرفة ليعطي بخاراً يسبب التآكل متطايراً مميزاً. بينما يذوب إلى حد ما في الماء، فإنه يذوب بسهولة في بعض المذيبات العضوية. محاليله الكحولية (المحاليل الطبية لليود) مطهرة ومفيدة جداً للجروح البسيطة والتسلخات.

تقص جميع الهالوجينات إلكتروناتاً عن الترتيب الإلكتروني المكافئ الممتلئ وسيطر الميل لاكتساب هذا الإلكترون على كيميائها. يتم ذلك إما باكتساب إلكترون ليتكون الأنيون  $X^-$  أو عن طريق تكوين رابطة تساهمية مفردة. جميع الهالوجينات عالية السالبية الكهربية - وأكثرها الفلور (الشكل رقم ٥،٢١). الفلور نفسه نشط بشكل خاص. ويرجع ذلك إلى ضعف الرابطة F-F (الشكل رقم ٥،٢١) وقوة الرابطة M-F. إن ضعف الرابطة F-F مرتبط بتنافر أزواج الإلكترونات المفردة بين الذرات المتجاورة في الفلور الثنائي.



الشكل رقم (٥،٢١). بعض الاتجاهات في عناصر المجموعة السابعة عشرة: سالبية باولنج الكهربية (يساراً)، طاقة التأيين الأولى (وسطاً)، طاقة تكوين الرابطة في الهالوجينات  $X_2$  (يميناً).

تذوب معظم أملاح الهاليدات في الماء، ويعتبر  $Pb(II)$  و  $Ag(I)$  حالات استثنائية. وهكذا، فإن أيونات الهاليدات في الماء يمكن الكشف عنها بإضافة القليل من نترات الفضة المائية. ينتج عن ذلك رواسب من الأبيض إلى الأصفر  $AgCl$  أبيض،  $AgBr$  سكري،  $AgI$  أصفر) ماعدا في حالة الفلوريد. ترسب جميع أيونات الهاليدات الأربعة مع  $Pb(II)$ . يعتبر بروميد الفضة مهماً في التصوير الأبيض والأسود، ويعتبر من مكونات الفيلم. يتفكك بروميد الفضة إلى الفضة عند التعرض للضوء، لكن يكون بعض الضوء مطلوباً لإنتاج ذرات الفضة ولتحفيز إنتاج العديد من ذرات الفضة. جزء من عملية التطوير تشمل المعالجة (الثبيت) مع ثيوكبريتات الفضة (hypo). وينتج عن ذلك إزالة  $AgBr$  الزائد كأيون مذاب  $[Ag(S_2O_3)_2]^-$ ، وتكون الفضة المتبقية في الفيلم تكون الصورة السلبية. تكون أغلب العناصر في الجدول الدوري الهاليدات. للعناصر التي تحتوي على الهيدروجين أهمية خاصة. تختلف الهاليدات في الطبيعة من عالية التأين (المجموعة الأولى من الهاليدات مثال جيد لذلك) (الفصل الرابع) إلى مركبات تساهمية لافئة للنظر مثل  $CCl_4$ . عموماً، أعلى حالات الأكسدة الأساسية للعناصر توجد في الفلوريدات. وتشمل الأمثلة  $PF_6^-$  و  $UF_6$  للأخير أهمية كبيرة. بالرغم من عدد الأكسدة الرسمي  $+6$  إلا أنها مركبات تساهمية عالية. إنها تنصهر عند حوالي  $64^\circ C$  ولها ضغط بخار بحوالي  $115$  مم في درجة حرارة الغرفة. وعلى هذا النحو، يستخدم سادس الفلوريد في عمليات انتشار الغاز لفصل نظائر اليورانيوم.

### (٥، ١١) عناصر المجموعة الثامنة عشرة

#### Group 18 Elements

دائماً ما تتم الإشارة إلى عناصر المجموعة الثامنة عشرة بالغازات النبيلة *noble gases*. إنها توجد كجزيئات أحادية الذرة على صورة منفردة في الطبيعة. وترتيب المجموعة

الإلكتروني هو  $ns^2np^6$  مما يعني أن غلاف التكافؤ ممتلئ. بينما الهليوم ( $2s^2$ ) ليس لديه أي إلكترونات في  $p$  أي أن غلاف التكافؤ ممتلئ، وأغلب الجداول الدورية تضع الهليوم فوق النيون في المجموعة الثامنة عشرة. يمكن عمل دراسة لوضع الهليوم فوق البريليوم في المجموعة الثانية (التي ترتيبها الإلكتروني أيضاً  $ns^2$ ).

غازات المجموعة الثامنة عشرة من مركبات الغلاف الجوي الموجودة بكميات ضئيلة، ويتم عزل النيون والأرجون والكريبتون والزينون عن طريق التقطير التجزيئي للهواء المسال. وبالرغم من أن الهليوم يوجد في الغلاف الجوي إلا أنه يمكن الحصول على الهليوم تجارياً من بعض آبار الغاز الطبيعي، خاصة في الولايات المتحدة الأمريكية. ويمكن أن يصل التركيز إلى ٥-٧٪، ومن المفضل أن يكون أصل الهليوم في هذه الغازات عن طريق تحلل العناصر المشعة في الصخور، وجميع نظائر الرادون مشعة ويوجد اهتمام في بعض المناطق في العالم، حيث تتسبب التهوية السيئة بالمنازل في تكون غاز الرادون (الذي يأتي من الصخور التي تُبنى عليها المنازل) \*.

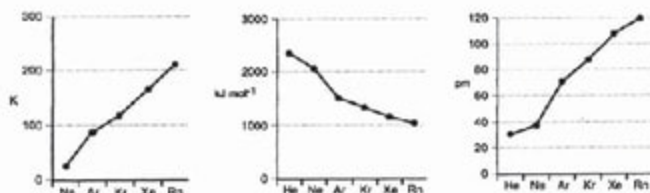
العناصر كلها عديمة اللون. تزيد نقاط غليان هذه العناصر قليلاً كلما اتجهنا أسفل المجموعة (الشكل رقم ٥،٢٢). ينفرد الهليوم بأن ليس له نقطة غليان ثلاثية - أي لا يوجد مزج أحادي للحرارة والضغط في حالة وجود الغاز في الحالات الصلبة والسائلة والغازية. وعند حوالي ٢ كلفن يتحول الهليوم ليكون شكل من  $He_{II}$  المرمز. هذه الصورة للهليوم لها خواص غريبة، وتشمل القدرة على تكوين أفلام بسمك من عدة مئات من الذرات التي تتدفق بوضوح بدون احتكاك حتى على جوانب العبوة.

\* خصائص المجموعة : غازات أحادية الذرات خاملة بصورة عالية.

اسم المجموعة : الغازات النبيلة.

عناصر المجموعة : (He), Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.

الترتيب الإلكتروني  $ns^2np^6$ .

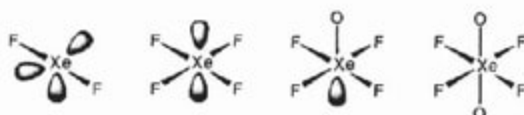


الشكل رقم (٥،٢٢). بعض الاتجاهات في عناصر المجموعة الثامنة عشرة: نقطة الغليان (يساراً)، طاقة التأين الأولى (وسطاً)، نصف القطر الذري (يميناً).

تستخدم الغازات لملء القوارير الضوئية بألوان جميلة ومختلفة. علاوة على ذلك، تستخدم لتوفير الغازات الخاملة المستخدمة في اللحام. يستخدم الأرجون بشكل منتشر لتوفير مناخ خامل لعمل تفاعلات حساسة في المعمل، ويوجد الآن اهتمام باستخدام الغازات المسالة كمذيبات لبعض التفاعلات الخاصة.

لعناصر المجموعة الثامنة عشرة قابلية تفاعل محدودة - وبالفعل أصل كلمة الغاز النبيل ترجع إلى النقص الواضح في قابليته للتفاعل. ومع ذلك، للكيمياء اهتمام خاص بالزيتون.

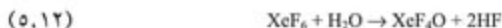
يعرف الأكسجين بالتفاعل مع  $\text{PIF}_6$  لتكوين الملح البرتقالي  $[\text{PIF}_6][\text{O}_2]$ . تحتوي هذه المادة على كاتيونات  $\text{O}_2^+$  منعزلة. ميل غاز الزيتون للتأين هو نفسه في الأكسجين الثنائي، وبالتأكيد لا يتفاعل غاز الزيتون مع  $\text{PIF}_6$  بالرغم من أن هذا التفاعل معقد. ترتبط كيمياء الزيتون بالفلوريدات وأكسي فلوريدات (الشكل رقم ٥،٢٣). والفلوريد الثنائي والرابعي متوافر عن طريق تفاعل الزيتون مع الفلور تحت ضغط عالٍ. الفلوريد السداسي متوافر أيضاً بشكل مباشر، ولكنه يتطلب ظروف ضغط كبيرة.



الشكل رقم (٥, ٢٣). بعض فلوريدات وأكسي فلوريدات الزينون.

تتوقع نماذج فسيبر VSEPR البسيطة هذه الأشكال من مركبات الزينون. وهكذا، فإن الإطار العام لروابط  $\sigma$  في  $\text{XeF}_2$  يتحدد بعشرة إلكترونات، أي هرم ثنائي ثلاثي الزوايا. وعلى الورق يمكن وجود عدد من الأشكال المتشابهة، لكن الذي يقلل من تنافر أزواج الإلكترونات يكون به اثنان فلور في المواضع المحورية مما يجعل الجزيء خطياً رباعياً الفلوريد مربعاً مستوياً. إن حالة  $\text{XeF}_2$  أكثر أهمية، ويحدد شكلها سبعة أزواج من الإلكترونات، وتشير النتائج التجريبية إلى أن حالة الهيكل الصلب معقدة جداً ومشوهة.

تتفاعل فلوريدات  $\text{XeF}_4$  و  $\text{XeF}_6$  مع الماء لتكوّن ثلاثي الأكسيد المفرق  $\text{XeO}_3$ . وهذه الخاصية الخطيرة توضح السبب أن - فقط - الكيميائيين المهرة وحدهم يمكنهم العمل مع فلوريدات الزينون، حيث إنه يمكن لكميات قليلة من الماء إنتاج  $\text{XeO}_3$ . وهذا المركب هرمي وللزينون زوج إلكترونات مفردة أحادية الاتجاه، وتتفاعل  $\text{XeF}_6$  الحذر والمتحكم فيه مع الماء ينتج عنه الأكسو فلوريد  $\text{XeF}_4\text{O}$  (المعادلة رقم ٥, ١٢)، وتتفاعل هذه المادة مع  $\text{XeO}_3$  لتكوّن ثاني الأكسيد  $\text{XeF}_2\text{O}_2$  (المعادلة رقم ٥, ١٣).





مرة أخرى ، أشكال هذه المركبات يمكن توقعها بنجاح عن طريق تطبيق قواعد  
 فسيبر VSEPR. هذه المركبات لها أشكال تحددها ستة وخمسة أزواج إلكترونات مفردة  
 على التوالي. المركب  $XeF_4O$  له زوج إلكتروني واحد ؛ ولذا فإن شكله هرمي بقاعدة  
 مربعة ، بينما الشكل الهندسي الفراغي للزينون في  $XeF_2O_2$  هرم ثنائي ثلاثي الزوايا مع  
 ليجانندات أكسيد استوائية وزوج إلكتروني مفرد.  
 سداسي الفلوريد  $XeF_6$  أيون فلوريد مستقبل ؛ وبالتالي يتفاعل  $CsF$  ليكون  
 الفلوروزينات السباعية ، وعند التدفئة البسيطة تتحول هذه المادة إلى الفلوروزينات  
 الثمانية المميزة  $Cs_2[XeF_8]$  (المعادلة رقم ١٤ ، ٥).



(٥، ١٤)

### عناصر القطاع-d

#### d-BLOCK ELEMENTS

يشير مصطلح عناصر القطاع-d إلى الثلاثين عنصراً الموجودة في الأعمدة العشرة (3-12) في الجدول الدوري (داخل الغلاف الخلفي). إنه مصطلح مناسب أيضاً لاشتماله على عناصر الحارصين والكاديوم والزنك، والتي من خواصها أنها مناسبة لأدراجها مع نقاش كيمياء المعادن الانتقالية. يرتبط مصطلح الغلز الانتقالي *transition metal* عادة مع تلك العناصر التي لديها مستوى-d الفرعي والممتلئ جزئياً بالكترونات في ذراته أو في حالات أكسدة شائعة. وكما يوضح الجدول رقم (6,1) أنه بموجب هذا التعريف لا يعتبر الحارصين معدناً انتقالياً، وكلٌّ من السكانيديوم والنحاس مجرد اختلاف في ترتيب إلكتروني واحد لكل منهما.

#### (6,1) حالة الأكسدة المتغيرة

##### Variable Oxidation State

بالرغم من أن عناصر القطاع-d متشابهة في عدة نواح مع عناصر القطاع-s و p إلا أن لها ميلاً أكبر لإظهار حالات أكسدة متغيرة. وكمثال، يوجد أربعة فلوريدات من الفانديوم: VF<sub>2</sub> (أزرق)، VF<sub>3</sub> (أخضر-أصفر)، VF<sub>4</sub> (أخضر فاتح)،

و  $VF_5$  (عديم اللون). يوضح الجدول رقم (٦، ١) الترتيب الإلكتروني لكل عنصر في الصف الأول من القطوع d مع حالات الأكسدة الشائعة له.

الجدول رقم (٦، ١). الترتيب الإلكتروني للذرات وحالات الأكسدة الشائعة للعناصر في الصف الأول للقطوع d.

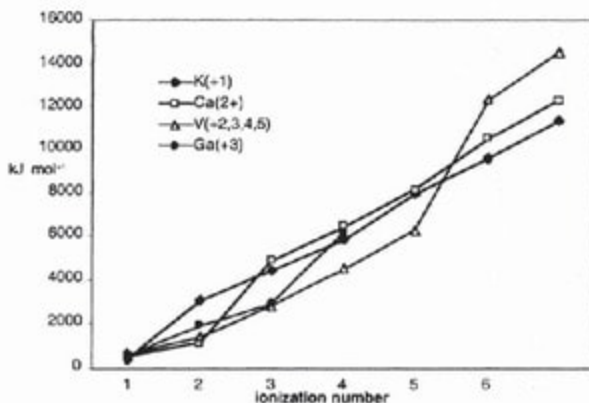
حالة الأكسدة	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
0	[Ar]	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^4 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^9 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
1	[Ar]									
2	[Ar]	$3d^2$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^{10}$
3	[Ar]	$3d^1$	$3d^1$	$3d^2$		$3d^3$	$3d^4$			
4	[Ar]		$3d^1$							
5	[Ar]			$3d^1$						
6	[Ar]				$3d^1$					
7	[Ar]					$3d^1$				

يوضح الشكل رقم (٦، ١) أن طاقات التأين المتتالية للمعادن في القطوعين s و p عامة تُظهر قفزة كبيرة عند تشوه الترتيب الإلكتروني للغاز النبيل، وهو ما يحدد حالة أكسدة المعادن في المركبات الأيونية البسيطة. بالنسبة لعناصر القطوع d مثل الفانديوم فإنه بعد فقد إلكترونات 4s، فإن بعض أو كل إلكترونات 3d يمكن إزالتها بنجاح دون قفزة مفاجئة في طاقة التأين.

### (٦، ٢) العناصر الانتقالية والمركبات الملونة

#### Transition Elements and Coloured Compounds

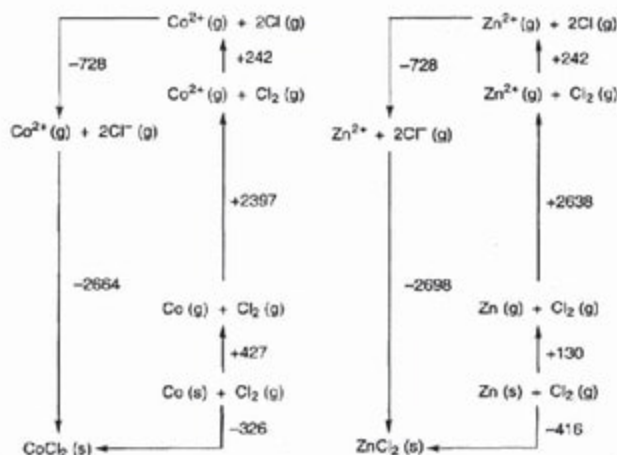
إن العديد من مركبات القطوع d، وليس كلها، غير اعتيادية في كونها ملونة. وبالتالي فإن حالات الأكسدة المنخفضة غالباً ما تكون هذه الخاصية مرتبطة بتحت



الشكل رقم (٦,١). طاقات تأين بعض العناصر. تفاعلات الأكسدة والاختزال لأنواع من معادن القطاع d المذكورة في الفقرة (٦,٧).

الأغلفة d الفرعية التي تمتلئ جزئياً بالإلكترونات. تذكر أن أي عنصر لديه هذا الترتيب إما في الذرة وإما في حالات الأكسدة الشائعة يعتبر فلزاً انتقالياً.

إن الرابطة بين المركبات الملونة ومستوى d الفرعي الممتلئ جزئياً يمكن اكتشافها عن طريق مقارنة تغيرات الطاقة الداخلة في تكوين الكلوريد اللامائي:  $\text{CoCl}_2$ ، ذي اللون الأزرق ( $3d^7$ ) و  $\text{ZnCl}_2$ ، عديم اللون ( $3d^{10}$ ). توجد دلالة بسيطة لأي اختلاف عند مقارنة دورات بورن-هاير لتكوين المركبات (الشكل رقم ٦,٢). كل كلوريد أكثر استقراراً عن عناصره بفضل طاقة الشبكية الحرارية العالية والناجمة من الانجذاب الشديد بين أيونات  $\text{M}^{2+}$  و  $\text{Cl}^-$  في البلورة. لتبدأ بأخذ اللون الأزرق لكلوريد الكوبالت في الانتباه، يجب أن ننتبه إلى التنافر بين الإلكترونات على أيونات المعادن والهاليدات عندما تقترب من بعضها لتكون الشبكية.

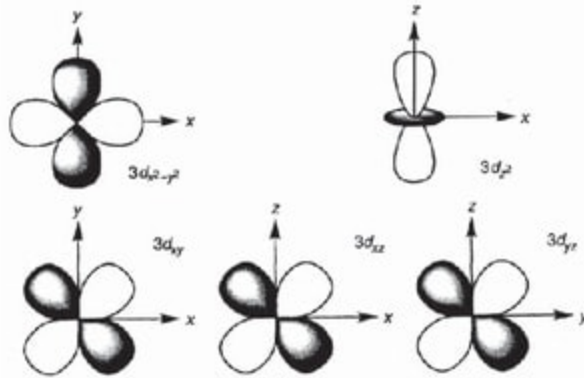


الشكل رقم (٦،٢). دورات بورن-هاير لتكوين الهاليدات  $\text{CoCl}_2(\text{s})$  و  $\text{ZnCl}_2(\text{s})$ . كل القيم معطاة بوحدة كيلوجول لكل مول.

إذا كانت أيونات  $\text{Co}^{2+}$  أو  $\text{Zn}^{2+}$  في الحالة الغازية، فإن جميع مدارات d الخمسة تكون على نفس مستوى الطاقة، ولا يهم في أي الاتجاهات تكون محاور x، y، z. ويتم ترتيب عمل مدارات d الخمسة في الفراغ بالنسبة لبعضها كما هو موضح في الشكل رقم (٦،٣). لا توجد ميزة للطاقة في الإلكترون الموجود في أي مدار معين. في الواقع، بالرغم من أن مدارات d عادة ما ترمز وفقاً للنظام المتناسق الديكارتي (xyz) فلا يوجد للأيون المنعزل أي إحساس بالاتجاه.

ومع ذلك، عندما تتكون الأشكال الشبكية، تعاني إلكترونات d في الكاتيون من تنافر الإلكترونات في الأيونات المحيطة. وتُرتَّب الإلكترونات الموجودة في المدار d نفسها في الفراغ لتقلل التنافر بينها، ويتم ذلك لأبعد حد ممكن عن طريق ترتيب

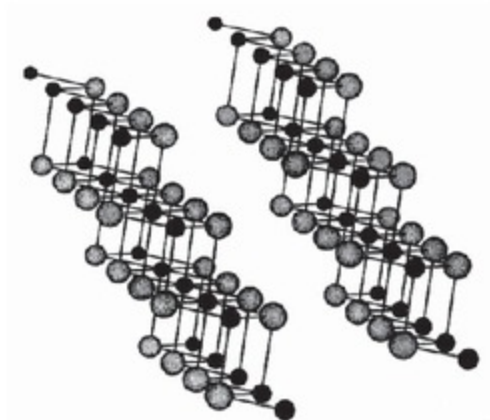
الإلكترونات لنفسها بحيث لا تنجبه مباشرة نحو الأيونات. إنها تميل إلى أن تشغل أماكن الفراغ موجودة بين الأيونات. يعتمد نظام توجيه مدارات  $d$  على الهندسة الفراغية للأيونات المحيطة في الشبكية، وفي هذه الحالة تُحدد اتجاهات  $x$ ،  $y$  و  $z$ ؛ لذا تقع الأيونات على المحاور المتناسقة.



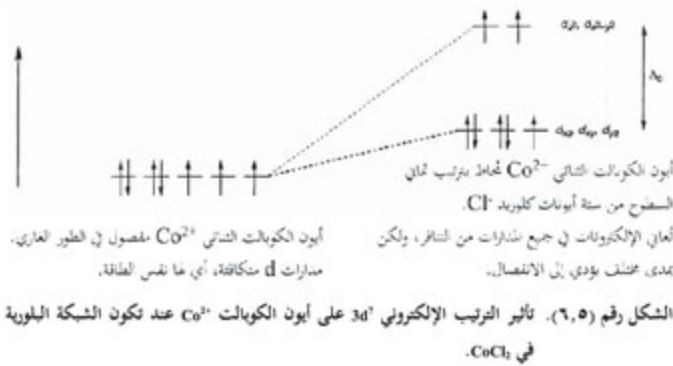
الشكل رقم (٦،٣). مدارات  $d$  الخمسة، لاحظ التغيرات في ترميزات المحاور لكل مدار.

في شبكة كلوريد الكوبالت (II) (الشكل رقم ٦،٤) كل أيون  $Co^{2+}$  في مركز الترتيب ثماني الأوجه لأيونات  $Cl^-$  الستة. تترتب مدارات  $d$  بحيث يتجه مداري  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  في أيون المعدن نحو أيونات  $Cl^-$  مباشرة، وتظل المدارات الباقية  $d_{xy}$ ،  $d_{yz}$  و  $d_{zx}$  موجودة بين الأيونات. لم تعد مدارات  $d$  الآن بنفس الطاقة؛ لأن الإلكترونات التي تشغل المدارات التي تشير مباشرة إلى أيونات الكلوريد سوف تعاني من تنافر شديد أكثر من تلك الموجودة في مجموعة المدارات الأخرى. وفي كلوريد الكوبالت (II)

اختلاف الطاقة بين مجموعتي مدارات  $d$  والتي يُشار إليها بطاقة فصل المجال البلوري  $crystal\ field\ splitting\ energy$  في ثماني الأوجه  $\Delta_o$ ، وهي أقل من الطاقة المطلوبة للتغلب على التنافر بين الإلكترونات الموجودة في نفس المدار؛ لذا فإن الترتيب الإلكتروني للحالة المستقرة للإلكترونات  $d$  سوف يوضحها الشكل رقم (٦،٥).



الشكل رقم (٦،٤). تركيب الحالة الصلبة لكلوريد الكوبالت  $CoCl_2$ . لاحظ تركيب الطبقات. كل أيون كوبالت (تظليل مظلم) محاط بستة هاليدات في صف من ثماني الأوجه.



يمتص كلوريد الكوبالت (II) الضوء المرئي نحو النهاية الحمراء للطييف. الضوء عند هذا الطول الموجي لديه الطاقة المطلوبة لارتقاء الإلكترون من مجموعة مدارات الطاقة المنخفضة إلى الأعلى بمدارات d. الضوء في الحافة الزرقاء للطييف المرئي لا يتم امتصاصه، وهذا الضوء غير الممتص هو السبب في اللون الملحوظ لكلوريد الكوبالت (II).

تعاني مدارات d في كلوريد الخارصين من انفصال طاقة المجال البلوري. ومع ذلك، فإن المدارات جميعها مشغولة؛ لذا لا يوجد ترقق في المجموعات السفلية في المدار d لتصل إلى المجموعات الأعلى؛ لذا لا يمتص هذا المركب الضوء المرئي.

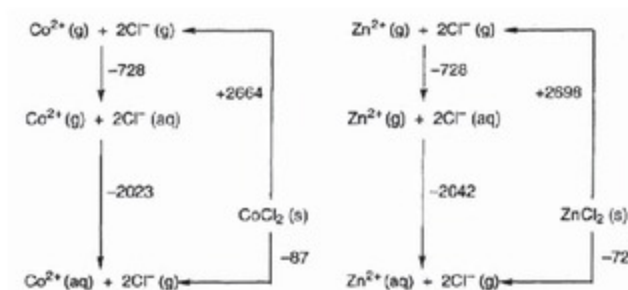
### (٦,٣) المركبات المائية: إذابة المركب المعدني في الماء

#### Aqua Complexes: Dissolving a Metal Compound in Water

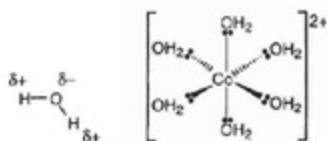
يذوب كلٌّ من كلوريد الكوبالت (II) وكلوريد الخارصين بتفاعل طارد للحرارة في الماء. وبما أن جزيئات الماء قطبية، فإنها تنجذب مباشرة إلى الأيونات والطاقة الناتجة



عن هذا الاندماج في عملية الهدرة أكثر من كافية للتغلب على الانجذاب بين الأيونات في الشبكية (الشكل رقم ٦,٦).

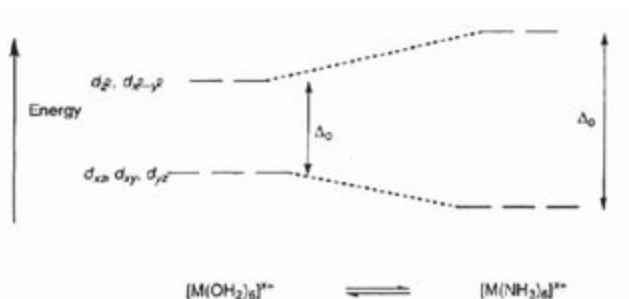


الشكل رقم (٦,٦). التغيرات في المحتوى الحراري (الإنتالبي) المصاحب لإذابة  $\text{CoCl}_2(\text{s})$  و  $\text{ZnCl}_2(\text{s})$  في زيادة من الماء. كل القيم معطاة بوحدة كيلوجول لكل مول.



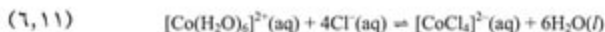
التركيب في  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ . المتبرعات بالزوج الإلكتروني يشار إليها أيضاً بقواعد لويس، وهي نيكلوبيلية.

مدارات d في المعدن عنها في الليجانداات المائية، وهذا يعني أن حزم امتصاص d-d سوف تحدث عند طاقة أعلى، أي في اتجاه المنطقة الزرقاء-البنفسجية (الشكل رقم ٦,١٠).



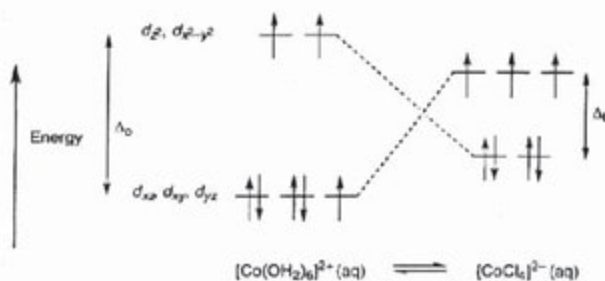
الشكل رقم (٦,١٠). الليجانداات الأمنية تنسب في انفصال أكبر لمدارات d عنها في الليجاندا المائي.

قد تُحدث جزيئات الماء المتناسقة في المعقدات المائية تبادلات مع الليجانداات الأخرى. كما أن إضافة حامض الهيدروكلوريك المركز، على سبيل المثال، غالباً ما ينتج عنها معقد الكلورو رباعي الأسطح tetrahedral (المعادلة رقم ٦,١١).

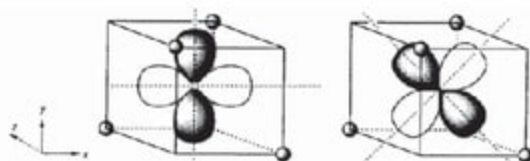


يمكن تفسير التغير في عدد التناسق هنا من حيث الأحجام النسبية لليجانداات المتناسقة، وحيث إن أيونات الكلوريد أكبر من جزيئات الماء، فإن عدداً قليلاً يمكن أن يتلاءم حول الأيون المعدني المركزي، وحيث إن الشكل الهندسي للمعقد قد تغير فإن نمط فصل مدار d، والذي أحدثته التفاعلات مع إلكترونات الليجاندا، يتغير هو الآخر. في حالة المجال البلوري رباعي الأسطح، أقل تنافر إلكتروني يمكن الحصول عليه عند توجيه مجال مدار d الموضح في الشكل رقم (٦,١١)، وفي كل من مجموعتي مدارات d

لا يشار مباشرة إلى الليجاند (الشكل رقم ٦،١٢)؛ لذا فإن طاقة فصل المعقد رباعي الأسطح،  $\Delta_0$ ، أقل من المعقد ثماني الأسطح،  $\Delta_0$ .



الشكل رقم (٦،١١). انفصال مدارات  $d$  لثماني الأسطح (يساراً) ورباعي الأسطح (يميناً) في مجال الكوبالت (II).



الشكل رقم (٦،١٢). مدار  $d_{xy}$  (يساراً) و  $d_{z^2}$  (يميناً) في مجال رباعي الأسطح.

ينتج تغير اللون من القرمزي إلى الأزرق من إزاحة الامتصاص نحو الطاقة المنخفضة، أي منطقة الطيف الأحمر. وتعود هذه الإزاحة جزئياً إلى التغير في الشكل الهندسي للمعقد، وجزئياً إلى قوى الفصل الأضعف لليجاندا الكلووريد.

## تسمية المعقدات

توجد قواعد نظامية لتسمية المركبات التناسقية. بعض هذه التقاليد الهامة موضحة أدناه.

(١) الأنواع الكاتيونية أو الأنيونية في المعقدات تسمى بكلمة واحدة، حيث تسبق الليجنندات أيون المعدن.

(٢) الليجنندات ذات الشحنة السالبة تسمى قبل الليجنندات المتعادلة، وفي كل مجموعة تدرج الليجنندات بالترتيب الأبجدي.

(ب) أسماء ليجنندات الأيونات سالبة الشحنة تنتهي بحرف الواو مثل  $Cl^-$  هو كلورو. عادة ما تكون الليجنندات المتعادلة أسماء عادية. تشمل الاستثناءات الليجانند الشائع  $H_2O$  الذي يطلق عليه مائي *aqua* و  $NH_3$  الذي يطلق عليه أمين *amino*.

(ج) عدد كل نوع من الليجانند غالباً ما يشار إليه المقاطع:

mono-	١- أحادي
di-	٢- ثنائي
tri-	٣- ثلاثي
tetra-	٤- رباعي
penta-	٥- خماسي
hexa-	٦- سداسي

(٣) إذا كان للمعقد شحنة سالبة إجمالاً يكون لاسم المعدن نهاية *ate*، والصيغة اللاتينية تستخدم غالباً في هذه الحالة، الحديد (الفيرات)، والنحاس (الكوبرات)، والفضة (الأرجينتات). تكتب حالة أكسدة المعدن بالأعداد الرومانية، بين أقواس، بعد اسمه.

٤) في المركبات الأيونية، يسمى الأيون الموجب قبل الأيون السالب بغض النظر عما إذا كان معقداً.

بالرغم من أن هذه القواعد قد تبدو معقدة، إلا أن الأمثلة التالية سوف توضح عملياً أنها سهلة التطبيق.

$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$  يحتوي على  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  و  $2\text{Cl}^-$ . يسمى الكاتيون في البداية ثم يليه الأنيون: سداسي الماء كلوريد النيكل (II). لاحظ الفراغ بين الأيونين، وأنه لا توجد حاجة إلى تحديد عدد أيونات الكلوريد.

$[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]$  مركب متعادل؛ لذا له اسم مكون من كلمة واحدة: ثلاثي الماء ثلاثي هيدروكسو الحديد (III)، لاحظ أن الليجندات مدرجة بالترتيب الأبجدي بغض النظر عن المقطع الأول.

$\text{Na}_2[\text{CoCl}_4]$  يحتوي على  $2\text{Na}^+$  و  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ، ويسمى الكاتيون أولاً ثم يليه المعقد الأنيوني: رباعي كلورو كوبالتات (II) الصوديوم، لاحظ أن atc هي نهاية أيونات المعقد سالبة الشحنة.

### (٦,٦) أنواع الليجاند

#### Types of Ligand

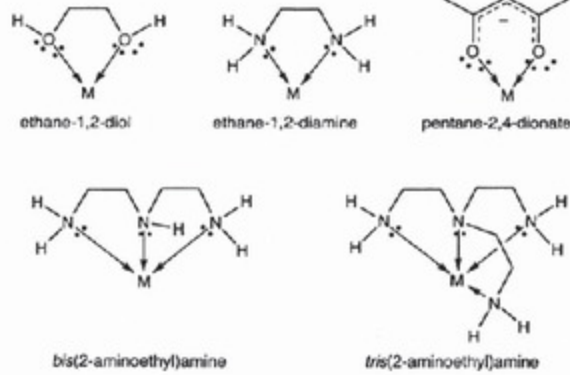
العديد من الليجندات البسيطة التي ذكرت في الأجزاء السابقة تحوي أكثر من زوج مفرد وحيد من الإلكترونات (الشكل رقم ٦,١٣). بالرغم من أن هذه الأنواع تعمل كجسر عن طريق التبرع بزوج من الإلكترونات لاثنتين من أيونات المعدن في أيون ثنائي الكرومات (VI) (الشكل رقم ٦,٩)، إلا أنه يشار إليها بأحادية السن، حيث إنه يمكن لذرة واحدة فقط أن تتبرع بزوج مفرد إلكتروني.



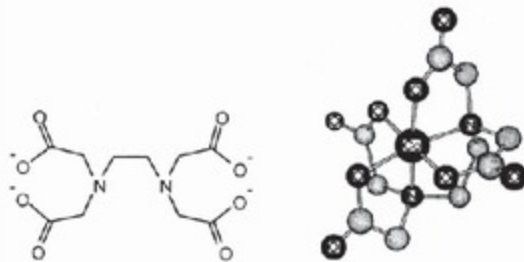
الشكل رقم (٦,١٣). بعض الليجانداات بها أكثر من زوج إلكتروني مفرد واحد.

بالرغم من ذلك، بعض الليجانداات تحتوي على ذرتين أو أكثر يمكنها أن تعمل كماتحة لأزواج مفردة إلكترونية، ويوضح الشكل رقم (٦,١٤) أمثلة على هذه الليجانداات ثنائية وثلاثية ورباعية السن. إن أيون المعدن الذي يقبل زوجين أو أكثر من الإلكترونات من نفس الليجاندا يصبح مشتركاً داخل نظام حلقي يعرف بالمخليات. وهذه المعقدات عامة أقل عرضة لتفاعلات التبادل عن المعقدات غير المخيلية *non-chelates* وذلك لأنه يجب كسر رابطتين تناسقتين أو أكثر في نفس الوقت لإطلاق الليجاندا. وهكذا، فإن أنيون الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الحل *Ethylenediamine tetraacetic acid* (EDTA) الذي يمكنه المنح حتى ستة أزواج إلكترونية لأيون فلزي واحد، يُكوّن أشكالاً من المعقدات غاية في الاستقرار من النوع الموضح في الشكل رقم (٦,١٥).

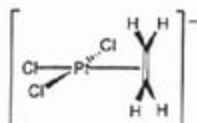
بالرغم من أنها لا تملك أي أزواج مفردة، تعمل الألكينات كليجانداات عن طريق منح زوج من إلكترونات الرابطة  $\pi$ ، كما في الأيون  $[PtCl_2(C_2H_4)]$  (الشكل رقم ٦,١٦). المجزيئات التي تحتوي على حلقة غير متمركزة من إلكترونات  $\pi$  مثل البنزين يمكنها أيضاً أن تعمل كليجانداات. مثال على ذلك في جزيئات "الساندويتش" من ثنائي بنزين الكروم  $[Cr(C_6H_6)_2]$  والفيروسين (الشكل رقم ٦,١٧).



الشكل رقم (٦, ١٤). بعض الليجندات المتعددة السن.



الشكل رقم (٦, ١٥). التركيب في اليس [ثنائي(كربوكسي ميثيل)-أمينو] إيثان-الرباعي الأيون (يعرف مشاعاً باسم EDTA) والتركيب في معقد الكوبالت مع EDTA.

الشكل رقم (٦, ١٦). الأيون  $[PCl_2(C_2H_5)_2]^-$ .

الشكل رقم (٦, ١٧). جزيئات الساندويتش من الفيروسين (يساراً) ولثالي بنزين الكروم (يميناً).

### (٦,٧) الجهود القياسية، $E^\circ$ ، وتفاعلات الأكسدة والاختزال

#### Standard Potentials, $E^\circ$ , and Redox Reactions

توضح هذه الفقرة مصطلح جهود القطب القياسية *standard electrode potentials*

وتوضح كيف أنها تستخدم لتوقع مسارات تفاعلات الأكسدة والاختزال. تشمل تفاعلات الأكسدة والاختزال انتقال الإلكترونات. أي نوع يفقد إلكترونات يُقال عليه أنه تأكسد، بينما الذي يكتسب الإلكترونات يُقال عليه أنه اختزل. لا يمكن أن تحدث أي عملية منهما منعزلة عن الأخرى بل يجب أن تحدث في نفس الوقت.

وعندما يُعمر الفلز في محلول من أيوناته، يحدث توازن بين الأكسدة والاختزال

(المعادلة رقم ٦, ١٢).

(٦, ١٢)

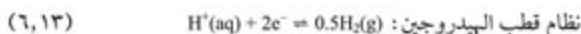


وكلما كان المعدن (M) أفضل في التخلي عن إلكتروناته، أصبحت الشحنة

السالبة أعلى أثناء وصول المعدن الصلب لحالة التوازن.



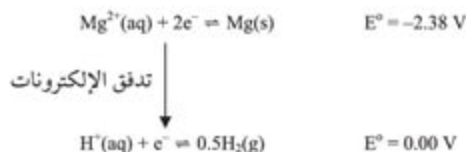
لا يمكن قياس جهد قطب الأكسدة والاختزال بمفرده، لكن يمكن قياس فرق الجهد بين أي قطبين أثناء تشغيل الخلية الكيمائية. ومثل أي توازن آخر، سوف يعتمد وضع نظام الأكسدة والاختزال على الظروف المختارة. يمكن تعريف الجهد القياسي لأي نظام بالجهد المقاس بالنسبة لقطب الهيدروجين (المعادلة رقم ٦، ١٣) عند ٢٥ °م و١ ضغط جوي ومع جميع التراكيز المائية التي تساوي مولار واحد.



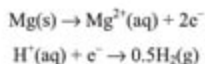
كلما زادت القيمة السالبة لجهد القطب القياسي، سهل على النظام أن يفقد الإلكترونات؛ ومن ثم تزداد قدرته الاختزالية (تضعف قدرته على الأكسدة)؛ لذا يمكننا استخدام قيم  $E_0$  لتخمين مسار التفاعلات التي تتضمنها توازنات الأكسدة والاختزال. على سبيل المثال، اعتبر أن إضافة معدن المغنيسيوم إلى حامض الكبريتيك المخفف. توضح المعادلة رقم (٦، ١٤) و (٦، ١٥) نظامي الأكسدة والاختزال الداخلة في هذا التفاعل.



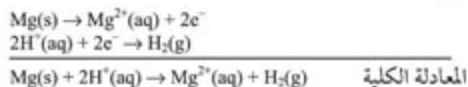
وعندما يتصل النظامين ببعضهم، تتدفق الإلكترونات كلما أمكن من النظام السالب أكثر (المعادلة رقم ٦، ١٤) إلى الموجب أكثر (المعادلة رقم ٦، ١٥).



وهذا سوف يخل بتوازن الأكسدة والاختزال أعلاه، وتحدث التفاعلات منتجة أيونات المغنيسيوم المائية وغاز الهيدروجين:



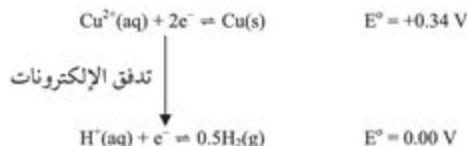
وللحصول على المعادلة العامة من الضروري التأكد من أن عدد الإلكترونات المنطلقة بواسطة العامل المختزل مساوٍ لعدد الإلكترونات المقبولة بواسطة العامل المؤكسد. وفي هذه الحالة يتم الوصول إلى هذا التوازن عن طريق مضاعفة القيم في المعادلة رقم (٦، ١٥).

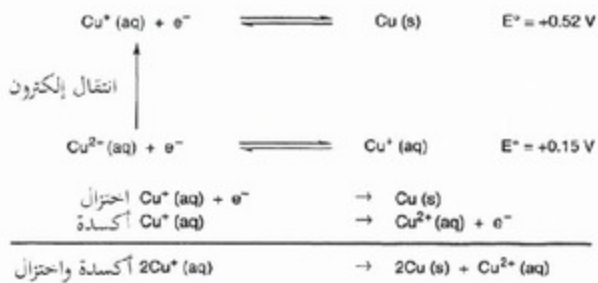


لذا، من المتوقع في هذه الحالة حدوث تفاعل بين المغنيسيوم وحامض الكبريتيك المخفف، بالرغم من أن هذا يصلح فقط إلا في الأحوال التي تُقاس فيها جهود القطب المعيارية، والآن اعتبر إضافة معدن النحاس إلى حامض الكبريتيك المخفف. وتعطي المعادلة رقم (٦، ١٦) و (٦، ١٧) التفاعلين موضع السؤال.

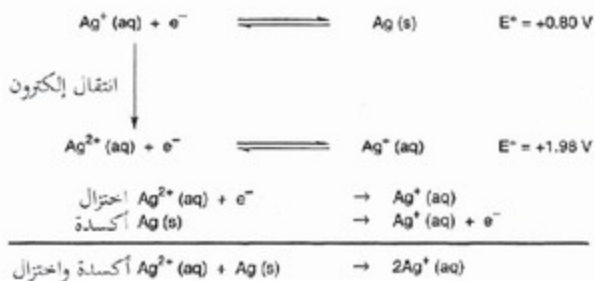


في هذه الحالة، من المتوقع تدفق الإلكترونات من نظام الهيدروجين السالب أكثر إلى نظام النحاس.

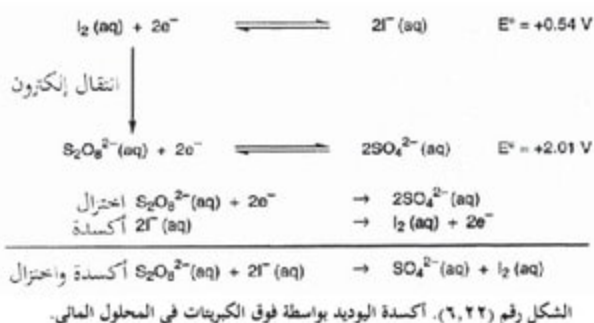




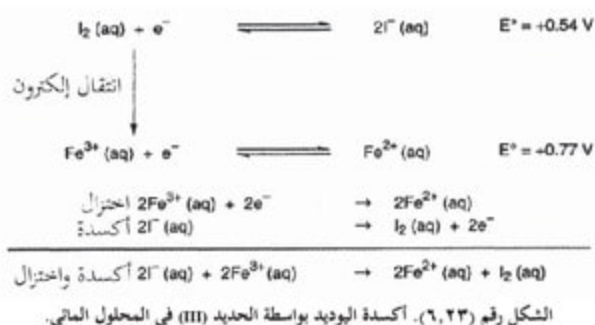
الشكل رقم (٦، ٢٠). عدم التناسب في Cu(I).

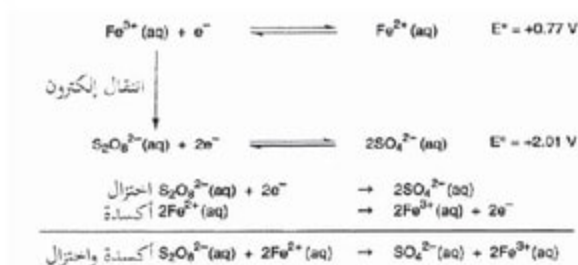


الشكل رقم (٦، ٢١). لا يحدث عدم التناسب في Ag(I).



على الرغم من أنه مفضل جداً أن يكون التفاعل بطيئاً جداً؛ لأن الشحنة السالبة على كل الأنواع سوف تؤدي إلى تنافر متبادل كلما اقتربت من بعضها. ومع ذلك، إضافة الكميات الصغيرة من  $\text{Fe}^{3+}$  (مائي) تسرع التفاعل بشكل درامي عن طريق توفير مسار تفاعل بديل. تشمل الخطوة الأولى أكسدة اليوديد بواسطة الحديد (III) (الشكل رقم ٦,٢٣)، ثم يختزل فوق الكبريتات بواسطة الحديد (II) المتكون (الشكل رقم ٦,٢٤).

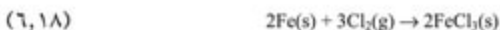




الشكل رقم (٦, ٢٤). اختزال فوق الكبريتات بواسطة الحديد (II) في المحلول المائي.

يعمل الحديد كوسيط في انتقال الإلكترون من  $\text{Fe}^{2+}$  إلى  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ، وحيث إنه يسرع من التفاعل ويتكون مرة أخرى، فإن  $\text{Fe}^{2+}$  (مائي) يعمل كعامل حفاز. وبالطبع، فإن  $\text{Fe}^{2+}$  (مائي) يمكن أن يكون له فعالية مساوية.

قبل ترك موضوع الأكسدة والاختزال، تجدر الإشارة إلى تحضير الحديد من الكلوريدات الالامائية  $\text{FeCl}_2$  و  $\text{FeCl}_3$ . مرة أخرى، تعتبر الظروف مهمة في تحديد أي منتج سيتكون. فإذا سُخِّنَ الحديد في بخار من الكلور، فإن الطبيعة المؤكسدة للهالوجين تعني إنتاج الكلوريد الأعلى (المعادلة رقم ٦, ١٨). ويمكن أن يُختزل إلى كلوريد الحديد (II) بتسخينه في بخار الهيدروجين (المعادلة رقم ٦, ١٩).



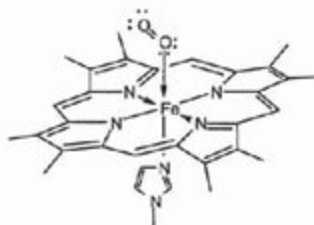
يمكن تحضير كلوريد الحديد (II) مباشرة من المعدن عن طريق تسخينه في بخار غاز كلوريد الهيدروجين، ويضمن الهيدروجين الناتج أيضاً تكون حالة أكسدة أقل (المعادلة رقم ٦, ٢٠).



## (٦,٩) بعض مركبات القطاع d الهامة

## Some Important d-Block Compounds

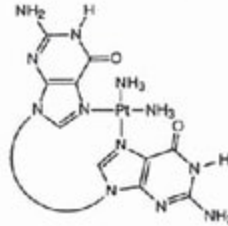
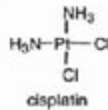
في المكان المتاح هنا يمكن فقط إعطاء نكهة لأهمية وتنوع استخدامات مركبات القطاع d. يمكن القول إن الحياة الحيوانية نفسها تعتمد على معقدات المعادن الانتقالية مثل الهيموجلوبين *haemoglobin*. هذا الجزيء، الذي يحتوي على  $Fe^{2+}$  في مركز مجموعة الهيم رباعية السن يعمل كحامل للأكسجين في الدم عن طريق قبول زوج وحيد مفرد من إلكترونات  $O_2$  (الشكل رقم ٦,٢٥). يعتبر أول أكسيد الكربون ساماً؛ لأنه يتحد بقوة أكثر مع الحديد عنه في جزيء الأكسجين. المرضى الذين يعانون من أنواع معينة من فقر الدم تتم معالجتهم بأقراص تحتوي على كبريتات الحديد (II) التي ترفع مستويات الحديد في الدم.



الشكل رقم (٦,٢٥). طبيعة الهيموجلوبين موضحة تناسق ثنائي الأكسجين.

إن أكثر العقاقير المضادة للسرطان نجاحاً ليست جزيئات عضوية معقدة، بل هي معقدات مربعة السطح من البلاتين. لم يكن اكتشاف الخواص المضادة للسرطان في السيس بلاتين متوقعاً بشكل كبير، وظهر من البحث العلمي في تأثير المجالات الكهربائية

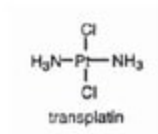
على المحاليل التي تحتوي على بكتيريا حية. تم اختيار البلاتين للأقطاب الكهربائية حيث إنه معدن خامل؛ ولذا من غير المحتمل أن يؤثر على النتائج.



الشعاب سيس cis فقط له الشكل الصحيح ليرتبط بنفسه بالجوانب المجاورة لسلسلة الحمض النووي بهذه الطريقة

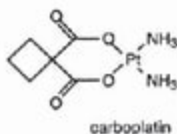
الشكل رقم (٦،٢٦). ترابط البلاتين لشطر من الجزيء الحيوي DNA.

وُجد أنه بالرغم من أن الخلايا الفردية تنمو بشكل طبيعي، إلا أن تكوّن خلايا جديدة بالانقسام مثبط. وبعد استهلاك جميع المتغيرات الممكنة في التجربة التي قد تكون سبب هذا التأثير استنتج الباحثون أنه ربما تفاعل البلاتين مع المحلول وأنتج مركباً كيميائياً جديداً يتدخل في انقسام الخلايا. وجدوا كميات صغيرة جداً (حوالي ١٠ أجزاء في المليون) من السيس بلاتين مع نظيره الترانس بلاتين (ليجانادات الكلوريد في مواجهة بعضها بدلاً من أن تكون متجاورة). أثبتت أبحاث أخرى أنه على العكس من السيس بلاتين، ليس للترانس بلاتين أي تأثير على انقسام الخلايا.



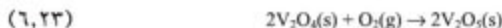
حيث إن الأورام تنتج عن الانقسام غير المتحكم فيه للخلايا السرطانية، فمن المعقول أن يكون السيس بلاتين علاجاً فعالاً إذا تم حقنه مباشرة في الورم. وتؤكد ذلك بالتجارب، والعقار الآن شائع ودواء فعّال في سرطان الخصية بشرط أن يتم التشخيص مبكراً بوقت كافٍ.

بالرغم من أنه شديد الفعالية، إلا أن السيس بلاتين سام، وله آثار جانبية غير مرغوب فيها. وشجع ذلك البحث العلمي على فحص خواصه المضادة للسرطان ليتمكنوا من تطوير بدائل أكثر أماناً. يبدو أن السيس بلاتين يفقد ليجاندي الكلوريد ثم يتحد في موضع معين (ذرات N-7 مع ذرات الجوانين المجاورة) على سلسلة الحمض النووي DNA (الشكل رقم ٦,٢٦). في أكثر من ٢٠٠٠ مركب ذي صلة، تم إجراء تجارب طبية، ويستخدم الكاربو بلاتين حالياً في العيادات. يحافظ ذلك على ترتيب سيس *cis* لجزيئات  $\text{NH}_3$  في السيس بلاتين، لكنه يستبدل ليجانداً الكلوريد بمجموعة عضوية. إنه بنفس فعالية السيس بلاتين، لكنه أقل سمية.





في الفقرة الأخيرة، تم توضيح أهمية حالة الأكسدة المتغيرة في التفاعلات المحفزة لمركبات الفلزات الانتقالية. في العملية المتصلة بتصنيع حامض الكبريتيك يستخدم أكسيد الفاناديوم (V) كعامل حفاز غير متجانس لأكسدة ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت، وفي التفاعل بدون استخدام العامل المساعد (المعادلة رقم ٦،٢١) يتأكسد ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت. أما في التفاعل المحفّز يتخلى خامس أكسيد الفاناديوم عن الأكسجين لثاني أكسيد الكبريت (المعادلة رقم ٦،٢٢) قبل أن يتأكسد مرة ثانية بفعل الأكسجين (المعادلة رقم ٦،٢٣).



تتكون أفلام التصوير أحادية اللون من مستحلب بروميد الفضة على خلفية بلاستيكية. عندما يتعرض إلى الضوء تتحلل بعض هاليدات الفضة إلى عناصرها (المعادلة رقم ٦،٢٤).



يحسّن "المظهر" هذه العملية في المناطق التي يتعرض فيها الفيلم إلى الضوء منتجاً صورة سوداء مرئية "التيجاتيف" لمعدن الفضة. عند هذه المرحلة قد يتسبب التعرض الأكثر لسواد الفيلم؛ لذا من المهم إزالة هاليد الفضة غير المتغير. يتم تثبيت الفيلم بمعالجته بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  الذي يحول هاليد الفضة غير الذائب إلى المعقد  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$ ، وحيث إن لها شحنة كهربائية كلية فإنها تذوب في الماء ويغسل من خلفيته، تاركاً صورة الفضة المعدنية وراءه.

## مراجع للقراءة

### FURTHER READING

1. Mingos, D.M.P. (1998). *Essential trends in inorganic chemistry*. Oxford University Press, Oxford, UK.
2. Sanderson, R.T. (1962). *Chemical Periodicity*. Reinhold, New York, USA.
3. Mingos, D.M.P. (1995). *Essential trends in inorganic chemistry 1*. Oxford University Press, Oxford, UK.
4. Nomran, N.J. (1997). *Periodicity as the s- and p-block elements*. Oxford University Press, Oxford, UK.
5. Winter, M.J. (1994). *Chemical bonding*. Oxford University Press, Oxford, UK.
6. Winter, M.J. (1994). *d-Block chemistry*. Oxford University Press, Oxford, UK.
7. WebElements [<http://www.webelements.com/>] — the periodic table on the WWW.
8. Housecroft, C.E. and Constable, E.C. (1997). *Chemistry – an integrated approach*. Addison Wesley Longman, Essex, UK.
9. Huheey, J.E., Keiter, E.A., and Keiter, R.L. (1993). *Inorganic chemistry – principles of structure and reactivity* (4th edn). Harper International, New York, USA.
10. Shriver, D.F., Atkins, P.W., and Langford, C.H. (1990). *Inorganic chemistry*, Oxford University Press, Oxford, UK.
11. Atkins, P. (1995). *The periodic kingdom*, HarperCollins, New York, USA.
12. Rispoli, P. and Andrew, J. (1999). *Chemistry in focus*. Hodder & Stoughton, UK.
13. Jolly, W.L. (1991). *Modern inorganic chemistry*, McGraw-Hill, Inc., New York, USA.
14. Butler, I.S. and Harrod, J.F. (1989). *Inorganic chemistry – principles and applications*, Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc., Redwood City, California, USA.
15. Rossoti, H. (1998). *Diverse atoms – profiles of the chemical elements*. Oxford University Press, Oxford, UK.

16. Mackay, K.M. and Mackay, R.A. (1989). *Introduction to modern inorganic chemistry* (4th edn). Blackie, London, UK.
17. Porterfield, W.W. (1984). *Inorganic chemistry – A unified approach*. Addison Wesley, Reading, MA, USA.
18. Cotton, F.A., Wilkinson, G. and Gaus, P.L. (1987). *Basic inorganic chemistry* (2nd edn). John Wiley and Sons, New York, USA.
19. Purcell, K.F., and Kotz, J.C. (1985). *Inorganic chemistry* (Int. Edn). Holt Saunders, Japan.

## ثبتت المصطلحات

أولاً: عربي-إنجليزي

### أ

Periodic trends	اتجاهات دورية
IUPAC	الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية
Acids and bases	الأحماض والقواعد
Lewis acids and bases	أحماض وقواعد لويس
Shapes of p-block molecules	أشكال جزيئات القطاع p
Redox	أكسدة واختزال
Electron affinity	الألفة الإلكترونية
Electrons	إلكترونات
Charge transfer	انتقال الشحنة
Radioactive decay	الانحلال الإشعاعي
Ozone	الأوزون
EDTA	الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الخل

## ب

Paramagnetism	بارا مغناطيسي
Protons	بروتونات
Pnictogens	بنيكوجينات
Buckminsterfullerene	بوكمينستر فوليرين

## ت

Inert pair effect	تأثير التزاوج الخامل
Ligand exchange	تبادل الليجاند
Transplatin	ترانس بلاتين
Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR)	تنافر الزوج الإلكتروني لغلاف التكافؤ (فسير)
$sp^2$ hybrid	تحمجين $sp^2$

## ث

Triads	ثلاثيات
Octahedral	ثماني الأسطح
Dibenzenechromium	ثنائي بنزين الكروم

## ج

standard electrode potentials	جهود القطب القياسي
-------------------------------	--------------------

## ح

Oxidation states	حالات الأكسدة
Ionic size	الحجم الأيوني
d-d absorption bands	حزم امتصاص d-d

Sulphuric acid حمض الكبريتيك

Nitric acid حمض النيتريك

### ث

Downs cell خلية داونز

### د

Bond order درجة الرابطة

Doberiner دوبرينر

Born-Haber cycle دورة بورن-هابر

### ذ

Atoms الذرات

### ر

Ionic bonding ربط أيوني

Covalent bonding ربط تساهمي

Metallic bonding ربط فلزي

### ز

Glass زجاج

### س

Electronegativity السالبية الكهربية

Cisplatin سيس بلاتين

**ش**

Metalloid	شبه فلزي
Trigonal geometry	شكل ثلاثي الزوايا
Trigonal bipyramidal geometry	شكل ثلاثي الزوايا ثنائي الهرم
Linear geometry	شكل خطي
Tetrahedral geometry	شكل رباعي السطوح

**ص**

Allotropism	الصورة المتأصلة
-------------	-----------------

**ط**

Ionization energy	طاقة التأين
Lattice energy	طاقة الشبكية
Crystal field splitting energy	طاقة فصل المجال البلوري

**ع**

Coordination number	عدد التناسق
Quantum number	عدد الكم
Principal quantum number	عدد الكم الرئيسي
Spin quantum number	عدد الكم المغزلي
Semi-metallic elements	عناصر شبه فلزية

**غ**

Noble gases	غازات نبيلة
-------------	-------------

## ف

Monel metal	فلز المونيل
Transition metal	فلز انتقالي
Alkali metals	الفلزات القلوية
Alkaline earth metals	الفلزات القلوية الأرضية
Fluorspar	فلوروسبار
Ferrocene	فيروسين

## ق

Hydrogen electrode	قطب الهيدروجين
Reducing power	قوة الاختزال
Oxidizing power	قوة الأكسدة

## ك

Chalcogens	كالموجينات
Sulphur	الكبريت
Electron density	الكثافة الإلكترونية
Cabroplatin	كربوبلاتين
Quartz	كوارتز

## ج

Ligands	ليجانداات
Tridentate ligands	ليجانداات ثلاثية السن
Didentate ligands	ليجانداات ثنائية السن



Tetradentate ligands

ليجانادات رباعية السن

## م

Water

ماء

Meyer

ماير

Chelates

مغلييات

Orbitals

مدارات

d orbitals

مدارات d

Hybrid orbitals

مدارات مهجنة

Aqua complexes

معقدات مائية

Mendeleev

مندليف

## ن

Ammonia

نشادر

Metallic radius

نصف قطر فلزي

Isotopes

نظائر

Bohr model

نموذج بوهر

Neutrons

نيوترونات

Newlands

نيولاند

## هـ

Halogens

هالوجينات

Hybrides

هيدريدات

Haemoglobin

هيموجلوبين

## 9

Atomic weight

الوزن الذري

## ثانياً: إنجليزي-عربي

## A

Acids and bases	الأحماض والقواعد
Alkali metals	الفلزات القلوية
Alkaline earth metals	الفلزات القلوية الأرضية
Allotropism	الصورة المتأصلة
Ammonia	نشادر
Aqua complexes	معقدات مائية
Atomic weight	الوزن الذري
Atoms	الذرات

## B

Bohr model	نموذج بوهر
Bond order	درجة الرابطة
Born-Haber cycle	دورة بورن-هابر
Buckminsterfullerence	بوكمينستر فوليرين

## C

Cabroplatin	كربوبلاتين
Chalcogens	كالكوجينات
Charge transfer	انتقال الشحنة
Chelates	مخليات
Cisplatin	سيس بلاتين
Coordination number	عدد التناسق
Covalent bonding	رابط تساهمي

Crystal field splitting energy

طاقة فصل المجال البلوري

**D**

d orbitals

مدارات d

d-d absorption bands

حزم امتصاص d-d

Dibenzenechromium

ثنائي بنزين الكروم

Didentate ligands

ليجندات ثنائية السن

Doberiner

دوبرينر

Downs cell

خلية دونز

**E**

EDTA

الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الخل

Electron affinity

الألفة الإلكترونية

Electron density

الكثافة الإلكترونية

Electronegativity

السالبية الكهربية

Electrons

إلكترونات

**F**

Ferrocene

فيروسين

Fluorspar

فلوروسبار

**G**

Glass

زجاج

**H**

Haemoglobin

هيموجلوبين

Halogens

هالوجينات

Hybrid orbitals

مدارات مهجنة

Hybrides

هيدريدات

Hydrogen electrode		قطب الهيدروجين
	<b>I</b>	
Inert pair effect		تأثير التزاوج الخامل
Ionic bonding		رابط أيوني
Ionic size		الحجم الأيوني
Ionization energy		طاقة التأين
Isotopes		نظائر
IUPAC		الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية
	<b>L</b>	
Lattice energy		طاقة الشبكية
Lewis acids and bases		أحماض وقواعد لويس
Ligand exchange		تبادل الليجاند
Ligands		ليجندات
Linear geometry		شكل خطي
	<b>M</b>	
Mendeleev		مندليف
Metallic bonding		رابط فلزي
Metallic radius		نصف قطر فلزي
Metalloid		شبه فلزي
Meyer		ماير
Monel metal		فلز المونيل
	<b>N</b>	
Neutrons		نيوترونات

Newlands	نيولاند
Nitric acid	حمض النيتريك
Noble gases	غازات نبيلة
<b>O</b>	
Octahedral	ثماني الأسطح
Orbitals	مدارات
Oxidation states	حالات الأكسدة
Oxidizing power	قوة الأكسدة
Ozone	الأوزون
<b>P</b>	
Paramagnetism	بارا مغناطيسي
Periodic trends	اتجاهات دورية
Pnictogens	بنيكتوجينات
Principal quantum number	عدد الكم الرئيسي
Protons	بروتونات
<b>Q</b>	
Quantum number	عدد الكم
Quartz	كوارتز
<b>R</b>	
Radioactive decay	الانحلال الإشعاعي
Redox	أكسدة واختزال
Reducing power	قوة الاختزال
<b>S</b>	
Semi-metallic elements	عناصر شبه فلزية

Shapes of p-block molecules	أشكال جزيئات القطاع p
$sp^2$ hybrid	تحمين $sp^2$
Spin quantum number	عدد الكم المغزلي
Standard electrode potentials	جهود القطب القياسي
Sulphur	الكبريت
Sulphuric acid	حمض الكبريتيك
<b>T</b>	
Tetradentate ligands	ليجندات رباعية السن
Tetrahedral geometry	شكل رباعي السطوح
Transition metal	فلز انتقالي
Transplatin	ترانس بلاتين
Triads	ثلاثيات
Tridentate ligands	ليجندات ثلاثية السن
Trigonal bipyramidal geometry	شكل ثلاثي الزوايا ثنائي الهرم
Trigonal geometry	شكل ثلاثي الزوايا
<b>V</b>	
Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR)	تنافر الزوج الإلكتروني لغلاف التكافؤ (فسير)
<b>W</b>	
Water	ماء

## كشاف الموضوعات

أ	ب
اتجاهات دورية ١٢	بارا مغناطيسي ١٢٦
الاتحاد الدولي للكيمياء والتطبيقية ٣	بروتونات ٢
الأحماض والقواعد ٥٥	بنيكوجينات ١٢٠
أحماض وقواعد لويس ١٠٨	بوكمينستر فوليرين ١١٧
أشكال جزيئات القطع ٩٩ p	
أكسدة واختزال ١٦٠	
الألفة الإلكترونية ١٦	
إلكترونات ١	
انتقال الشحنة ١٥٠	
الانحلال الإشعاعي ٣	
الأوزون ١٢٧	
الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الخل ١٥٥	
	ت
	تأثير التزاوج الخامل ٩٨
	تبادل الليجانند ١٥٣
	ترانس بلاتين ١٦٨
	تنافر الزوج الإلكتروني لغلاف التكافؤ (فسبير) ٩٩
	تهجين $sp^2$ ٣٩



دوبرينر ١٠	<b>ث</b>
دورة بورن-هابر ٣١	ثلاثيات ١٠
	ثمانى السطوح ١٠١
<b>ذ</b>	ثنائى بنزين الكروم ١٦٠
الذرات ١	
	<b>ج</b>
<b>و</b>	جهود القطب القياسى ٧٨ ، ١٦٠
ربط أبونى ٢١	
ربط تساهمى ٢١	<b>ح</b>
ربط فلزى ٢١	حالات الأكسدة ١٣٩
	الحجم الأيونى ٩٥
<b>ز</b>	حزم امتصاص d-d ١٥٢
زجاج ١١٦	حمض الكبريتيك ٦٠
	حمض النيتريك ٦٢
<b>س</b>	
السالبية الكهربية ١٦	<b>ط</b>
سيسى بلاتين ١٦٨	خلية دونز ٧١
<b>ش</b>	<b>د</b>
شبه فلزى ١٢	درجة الرابطة ٣٣

- شكل ثلاثي الزوايا ١٠١  
 شكل ثلاثي الزوايا ثنائي الهرم ١٠١  
 شكل خطي ١٠٠  
 شكل رباعي السطوح ١٠١
- غ**  
 غازات نبيلة ١٣١
- ف**  
 فلز المونيل ١٢٨  
 فلز انتقالي ١٣٩  
 الفلزات القلوية ٦٥  
 الفلزات القلوية الأرضية ٦٥  
 فلوروسبار ١٢٨  
 فيروسين ١٦٠
- ص**  
 الصورة المتأصلة ١٢٧
- ط**  
 طاقة التأين ١٤  
 طاقة الشبكية ٢٨  
 طاقة فصل المجال البلوري ١٤٤
- ق**  
 قطب الهيدروجين ١٦١  
 قوة الاحتزال ١٦١  
 قوة الأكسدة ١٦١
- ك**  
 كالجوجينات ١٢٦  
 الكيريت ١٢٨  
 الكثافة الإلكترونية ٥
- م**  
 عدد التناسق ٢٦  
 عدد الكم ٧  
 عدد الكم الرئيسي ٧  
 عدد الكم المغزلي ٧  
 عناصر شبه فلزية ١٢

نصف قطر فلزي ٢٦

نظائر ٢

نموذج بوهر ٣

نيوترونات ٢

نيولاند ١٠

**هـ**

هالوجينات ١٣٠

هيدريدات ٤٧

هيموجلوبين ١٦٦

**و**

الوزن الذري ٣

كربولانين ١٦٨

كوارتز ١١٩

**ل**

ليجانندات ١٥٤

ليجانندات ثلاثية السن ١٥٤

ليجانندات ثنائية السن ١٥٥

ليجانندات رباعية السن ١٥٥

**م**

ماء ١٠٥

ماير ١٠

مخليات ١٥٥

مدارات ٥

مدارات d ١٤٣

مدارات مهجنة ٣٧

معقدات مائية ١٤٦

متدليف ١٠

**ن**

نشادر ١٠٦



