

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة حمه لخضر بالوادي

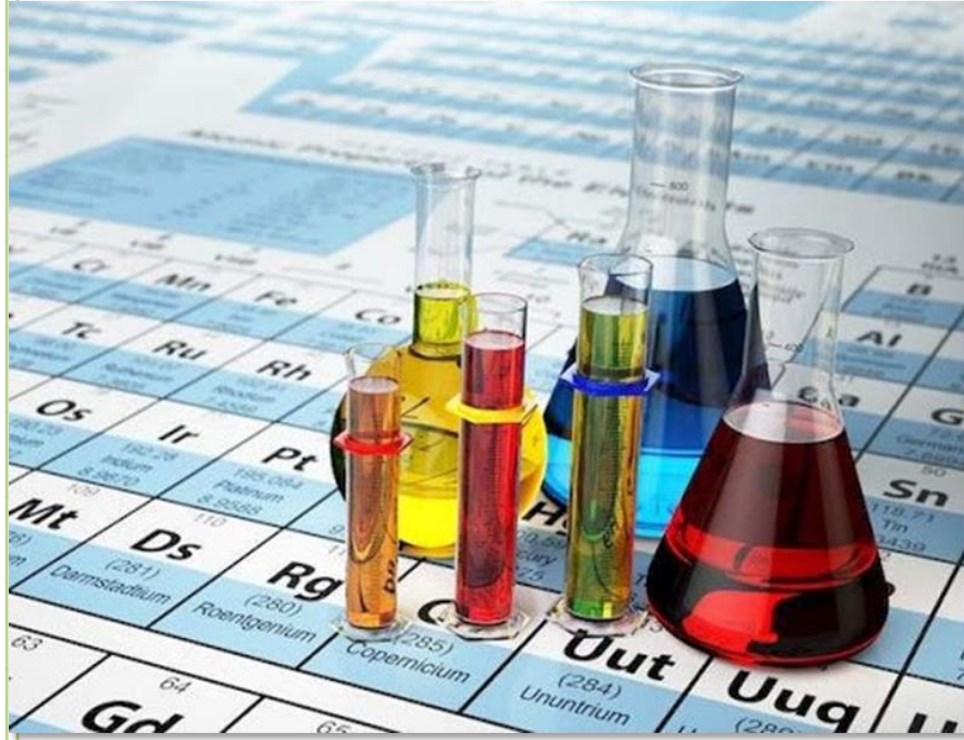


كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

مطبوعة دروس وتمارين لمقياس الكيمياء المعدنية

السنة الثانية
ليسانس كيمياء



من إعداد الدكتور

مصباحي محمد عادل

السنة الجامعية 2024-2025

الصفحة	الفهرس
1	مقدمة.....
المحور الأول: الجدول الدوري	
3	I.1 العناصر الكيميائية في الجدول الدوري
3	1.1.I تعريف العنصر.....
3	2.1.I محاولات العلماء في تصنيف العناصر
4	3.1.I مفاهيم أساسية
4	1.3.1.I الأعداد الكمية
7	2.3.I الترتيب الإلكتروني للعناصر
7	3.3.1.I وصف الجدول الحديث
8	4.3.1.I تحديد الدور العمود و المجموعة
8	4.1.I المجموعات
8	1.4.1.I المجموعة A
10	2.4.1.I المجموعة B
10	5.1.I الدور
11	6.1.I الخواص العامة الدورية للعناصر الرئيسية
12	7.1.I الخواص العامة للعناصر المعدنية واللامعدنية وأشباه المعادن
12	2.I العائلات الكيميائية
16	تمارين
المحور الثاني : الروابط الكيميائية	
17	1.I أنواع الروابط الكيميائية
17	1.1.I روابط داخل الجزيئات
17	1.1.1.I الروابط التساهمية
19	2.1.1.I الروابطة الأيونية (الشاردية)
22	3.1.1.I الرابطة المعدنية
23	2.1.I الروابط بين الجزيئات
23	1.2.1.I روابط فاندرفالس (liaison de van der waals)
24	2.2.1.I الروابط الهيدروجينية
25	2.I الأوربتالات الذرية والجزيئية ومخطط الطاقة
25	1.2.I الأوربتال الذري (Orbitale atomique)
26	2.2.I الأوربتالات الجزيئية (Orbitale moleculaire)
28	3.2.I مستويات الطاقة للأوربتالات الجزيئية
28	1.3.2.I مخططات الطاقة للجزيئات ثنائية الذرة
33	2.3.2.I خصائص مخططات الطاقة
34	3.3.2.I المغناطيسية العكسية والمغناطيسية الطردية للجزيئات
35	2.I التهجين والبنية الهندسية للجزيئات متعدد الذرات

35 1.2.II التهجين
35 1.1.2.II التهجين من النوع SP
36 2.1.2.II التهجين من النوع SP^2
37 3.1.2.II التهجين من النوع SP^3
38 2.2.II البنية الهندسية للجزيئات متعددة الذرات حسب نظرية جيليسبي (Théorie de Gillespie)
41 تمارين

المحور الثالث : المعقدات

43 1.III تعريف
44 2.III تسمية المعقدات
44 1.2.III كتابة صيغة المعقد
44 2.2.III طريقة التسمية
46 3.III نظرية الرابطة في المعقدات
46 1.3.III نظرية الرابطة التكافئية
53 2.3.III نظرية الحقل البلوري
53 1.2.3.III تأثير المجال البلوري للمعقدات الثمانية الوجوه
63 2.2.3.III تأثير المجال البلوري للمعقدات رباعي الوجوه
65 3.2.3.III العوامل المؤثرة على طاقه الانفصام Δ_0
67 4.III الحالة المغناطيسية للمعقد
68 5.III تطبيقات عملية للمعقدات المعدنية
69 تمارين

المحور الرابع : الهيدروجين

72 1.IV تعريف
72 2.IV الخواص الفيزيائية و الكيميائية للهيدروجين
73 3.IV طرق تحضير الهيدروجين
74 4.IV الهيدريدات
74 5.IV إستخدامات الهيدروجين

المحور الخامس : الأكسجين

76 1.V تعريف
76 2.V الخواص الفيزيائية والكيميائية للأكسجين
77 3.V طرق تحضير الأكسجين
77 4.V استخدامات الأكسجين

المحور السادس : الهالوجينات

79 1.VI تعريف
79 2.VI الخواص الفيزيائية والكيميائية للهالوجينات
81 3.VI تواجدها في الطبيعة
81 4.VI استخدامات الهالوجينات

المحور السابع : الكبريت

83	1.VII	تعريف
83	2.VII	الخواص الفيزيائية والكيميائية للكبريت
83	3.VI	مشتقات الكبريت
83	1.3.VI	كبريت الهيدروجين
84	2.3.VI	أكاسيد الكبريت
84	3.3.VI	حامض الكبريت
85	4.VI	إستخدامات الكبريت

المحور الثامن: الآزوت

87	1.VIII	تعريف
87	2.VIII	الخواص الكيميائية والفيزيائية للآزوت
87	3.VIII	أشهر مركبات النيتروجين
87	1.3.VIII	النشادر
88	2.3.VIII	أكاسيد الآزوت
88	3.3.VIII	حمض الآزوت (حمض النتريك)
88	4.VIII	ستخدامات النيتروجين

المحور التاسع: الفسفور و الزرنيخ و الأثمد

90	1.IX	الفسفور
91	2.IX	الزرنيخ
91	3.IX	الأثمد

المحور العاشر: السيليكون

93	1.X	مقدمة
93	2.X	وجود السيليكون في الطبيعة
93	3.X	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للسيليكون
93	1.3.X	الخصائص الفيزيائية
94	2.3.X	الخصائص الكيميائية
95	4.X	مركبات السيليكون
95	1.4.X	السيليكا (Silice) SiO_2
95	2.4.X	حمض السيليسيك (Acides siliciques) $SiO_2.nH_2O$
96	3.4.X	السيليكات (Silicate)

المحور الحادي عشر: المعادن

99	1.XI	المعادن القلوية
99	1.1.XI	مقدمة
99	2.1.XI	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمعادن القلوية
101	3.1.XI	الصوديوم
101	1.3.XI	تعريف

102 طرق الحصول على الصوديوم	2.3.XI
102 بعض المركبات الكيميائية للصوديوم	3.3.XI
103 الألمنيوم	2.XI
103 تعريف	1.2.XI
103 اكتشافه ووجوده في الطبيعة	2.2.XI
104 الخواص الفيزيائية والكيميائية للألمنيوم	3.2.XI
105 مجالات استعمال الألمنيوم	4.2.XI
106 الحديد	3.XI
106 مقدمة	1.3.XI
106 أصل الحديد و وجوده في الطبيعة	2.3.XI
107 الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد	3.3.XI
109 مركبات الحديد وأملاحه	4.3.XI
110 أهم استخدامات مركبات الحديد العملية	5.3.XI
112 المراجع	

مقدمة :

يسرنا أن نقدم مجموعة من الدروس في الكيمياء المعدنية ، وأن نضعها بين أيديكم بغية المشاركة في تسهيل العلوم باللغة العربية ، وتوفير المراجع اللازمة لتحقيق هذا الهدف النبيل .

هذه الدروس تعطي للطالب أولاً فكرة شاملة عن الجدول الدوري لعناصر الكيمياء، وهي تحتوي على المعلومات الخاصة بكل عنصر على حدى، واكتشافه، ووجوده في الطبيعة، وطرق استحصاله، وخواصه الكيميائية، ومجالات استخدامه.

ثانياً تعطي فكرة للرابطة الكيميائية بدراسة أنواعها وكيفية تكوينها وخواصها ، وكذلك مناقشة تهجين ونظرية تناظر الأزواج الإلكترونية وتأثيرها على شكل الجزيئات ، ودرسنا بعض الظواهر الفيزيائية الهامة مثل العزم القطبي والترابط الجزيئي التي تؤثر على الجزيئات .

ثالثاً تطرقنا لدراسة المعقدات التي تحتوي على أيون المعدن المركزي المحاط بالمرتبطات ودراسة خصائصه المغناطيسية و الطيفية المختلفة ، ولفهم طبيعة الرابطة بين المركز التساندي و المرتبطات تطرقنا لدراسة نظرية الرابطة في المعقدات كنظرية الرابطة التكافئية ونظرية المجال البلوري .

في الختام أقول إن الوصول إلى الكمال أمر مستحيل، ومن طبيعة الإنسان أن يشوب عمله النقص ما، لكن ارجو أن أكون قد وفيت الموضوع حقه، وأملى كبير في ألا يبخل علينا أحد في إبداء أية ملاحظة أو تصويب .

المؤلف

المحور الأول

الجدول الدوري



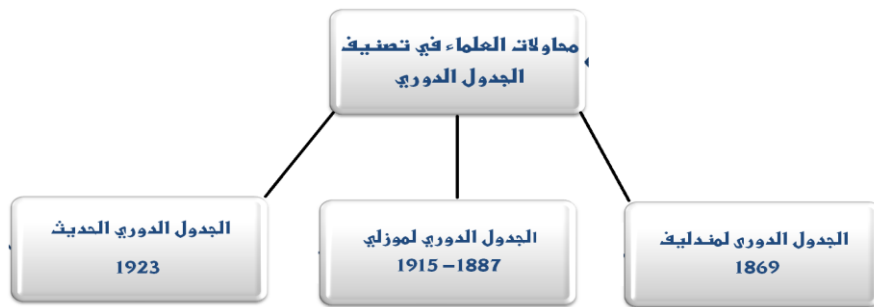
I. الجدول الدوري :

يتعذر على الكيميائي الإلمام بالخواص الفيزيائية والكيميائية لكل العناصر؛ لذا يعتبر الجدول الدوري الوسيلة (بل أهم أداة) لدارسي علم الكيمياء لتيسير دراستهم لعناصر.

I.1 العناصر الكيميائية في الجدول الدوري :

1.1.1 تعريف العنصر: كل الأفراد الكيميائية التي لها نفس العدد الذري (Z) وهي تشمل كل من الذرات و الشوارد والنظائر .

1.2.1 محاولات العلماء في تصنيف العناصر: تعددت محاولات العلماء لتصنيف العناصر بقصد : سهوله دراساتها- وإيجاد علاقة بينها وبين خواصها الفيزيائية والكيميائية وكانت على النحو الموضح في الشكل 1 .



الشكل 1: مخطط توضيحي لمحاولات العلماء في تصنيف الجدول الدوري

1.2.1.1 الجدول الدوري لمندليف 1869 : هو يعتبر أول جدول دوري حقيقي

الذي يعتبر من أول العلماء الذين أرسوا القواعد الأساسية لتركيب هذا الجدول. و تصنيف العناصر و عدد العناصر التي سجلها هو 66 عنصرا .



Dmitri Mendeleiev
1834 - 1907

* طريقه تصنيف العناصر :

- 1- سجل على بطاقات منفردة أسماء العناصر مع أوزانها الذرية .
 - 2- رتب العناصر المتشابهة الخواص الفيزيائية والكيميائية في أعمدة سميت فيما بعد بالمجموعات.
 - 3- رتب العناصر تصاعديا حسب أوزانها من اليسار إلى اليمين في صفوف أفقية سميت فيما بعد بالدور .
 - 4- تتكرر خواص العناصر بشكل دوري مع بداية كل دور جديد .
 - 5- تنبأ العالم مندليف بإمكانية اكتشاف عناصر جديدة فترك لها مكانا فارغا . ولقد شاب هذا التصنيف بعض العيوب منها :
- 1- أخل بالترتيب التصاعدي للأوزان الذرية لبعض العناصر لوضعها في المجموعات التي تتناسب مع خواصها .
 - 2- تعامل مع نظائر العنصر الواحد على انها عناصر مختلفة لإختلاف أوزانها الذرية .
 - 3- وضع أكثر من عنصر في خانة واحدة مثل النايكل $^{58.9}_{28}\text{Ni}$ والكوبالت $^{58.9}_{27}\text{Co}$.



Henry Moseley

2.2.1.I الجدول الدوري لموزلي (1887-1915) : اكتشف هنري موزلي ان دورية العناصر ترتبط بأعدادها الذرية وليس بأوزانها الذرية وذلك بعد اكتشاف النواة للعالم الشهيرة رودرفورد وفهم بنيه النواة .

ومن تعديلات موزلي على الجدول الدوري كانت كالتالي :

- 1- رتب العناصر تصاعديا حسب إعدادها الذرية .
- 2- قسم العناصر إلى فرعين رئيسيين A و B .
- 3- أضاف مجموعة الغازات الخاملة في الجدول الدوري وسماها المجموعة الصفيرية (0) .
- 4- خصص مكان أسفل الجدول الدوري لمجموعتي عناصر الانثانيدات والأكتانيدات .

3.2.1.I الجدول الدوري الحديث (1923) : بعد اكتشاف المستويات الطاقوية الرئيسية وعددها سبعة مستويات في أثقل الذرات المعروفة حتى الآن ، واكتشاف أن لكل مستوى طاقي رئيسي يحوي عدد من المستويات الطاقوية الفرعية ، تم تصنيف العناصر في الجدول الدوري تبعا لي :

- 1- الترتيب التصاعدي للأعداد الذرية .
- 2 - حسب الطريقة المعتمدة لملي المستويات الطاقوية الفرعية بالالكترونات (مبدأ البناء التصاعدي للمستويات الطاقوية الفرعية)

3.1.I مفاهيم أساسية :

1.3.1.I الأعداد الكمية :

* **العدد الكمي الرئيسي (مستوى الطاقة الرئيسي):** ويرمز له بالرمز n ، وهو يمثل بصفة عامة طاقة المدار ومدى بعده عن النواة . وكل منها له طاقة كمومية محددة تسمى مستوى طاقة.

عرفت مستويات الطاقة في الذرة من توزيع خطوط . وأطلق العلماء في بادئ الأمر على مجموعات خطوط الطيف تسميات استخدموا لها حروف مثل K و L و M وغيرها للتمييز بينها . ثم جاء القرن العشرين حيث بدأ العلماء يفهمون البنية الذرية وما يحكمها من سلوك كمومي في اكتساب الطاقة وإصدارها . ووجدوا تفسيراً لما كانوا يسمونه من قبل مجموعة K ، L ، M..... إلخ وأصبحت على النحو التالي: - المدارات الذرية التي لها $n = 1$ يطلق عليها الغلاف K ، المدارات الذرية التي لها $n = 2$ يطلق عليها الغلاف L

- المدارات الذرية التي لها $n = 3$ يطلق عليها الغلاف M ، المدارات الذرية التي لها $n = 4$ يطلق عليها

الغلاف N

- المدارات الذرية التي لها $n = 5$ يطلق عليها الغلاف O ، المدارات الذرية التي لها $n = 6$ يطلق عليها

الغلاف P

- المدارات الذرية التي لها $n = 7$ يطلق عليها الغلاف Q .

يحدد الرقم طاقة الإلكترون في مجال نواة الذرة بالتالي يأخذ العدد الكمي الرئيسي أعدادا صحيحة موجبة دائما ؛ من 1 إلى 7.

* **العدد الكمي الثانوي (مستوى الطاقة الفرعي) :** ويرمز له بالرمز l ، حيث يحتوي كل مستوى طاقة رئيسي له على عدد من المستويات الطاقوية الفرعية (تحت الطبقة) وهو يمثل أربعة مستويات

كالتالي : { S,P,d,f } ، وهو يصف تواجد الإلكترون في الغلاف الذري ، ويأخذ قيما صحيحة تتراوح من الصفر إلى القيمة (n-1) ، وهي مرتبطة بقيم عدد الكم الرئيسي (n) حيث أن :

$$0 \leq \ell \leq n-1 = \text{عدد الكم الثانوي}$$

حيث (n) يساوي رقم الغلاف

حيث لو طبقنا أعداد الكم الرئيسية من 1 إلى 4 نجد أعداد الكم الثانوي كالتالي ؛

المستويات الفرعية	عدد الكم الثانوي	عدد الكم الرئيسي	
		رمزه	N
S	0	K	1
S,P	0,1	L	2
S,P,d	0,1,2	M	3
S,P,d,f	0,1,2,3	N	4

* **العدد الكمي المغناطيسي** : ويرمز له بالرمز m ، وهو عدد يحدد عدد الأوربيتالات في كل مستوى فرعي وطاقتها وأشكالها واتجاهاتها الفراغية بالنسبة لمحاور الذرة في الفراغ .

حيث أكتشف عدد الكم (المغناطيسي) باستخدام مجال مغناطيسي قوى فوجد أن كل خط طيفي واحد هو عبارة عن عدد فردي من الخطوط الطيفية ويتميز بالآتي :

- كل مستوى فرعي يحتوي علي عدد فردي من الأوربيتالات .
 - المستوى الفرعي S له أوربيتال واحد شكله كروي منتظم .
 - المستوى الفرعي P له ثلاث أوربيتالات تأخذ شكل كرئين متقابلتين بالرأس وتتخذ محاورها الاتجاهات الفراغية الثلاثة .
 - المستوى الفرعي d له خمس أوربيتالات معقدة الشكل .
 - المستوى f له سبع أوربيتالات .
 - أوربيتالات مستوى الطاقة الفرعي الواحد متساوية في الطاقة ومتشابهة في الشكل .
- يمكن تحديد عدد الأوربيتالات في مستويات الطاقة الرئيسية وذلك من خلال العلاقة : $m=2\ell+1$ حيث ؛ $-\ell \leq m \leq +\ell$.

والجدول الموالي يوضح أعداد الكم المغناطيسي لمستويات الفرعية $\ell = 0, 1, 2, 3$.

الجدول 1 : أعداد الكم المغناطيسي لمستويات الفرعية $\ell = 0, 1, 2, 3$

المستوى فرعي ℓ	عدد المستويات الطاقوية المتساوية الطاقة $m=2\ell+1$	أعداد الكم المغناطيسي m
$\ell=0 \leftarrow (S)$	1	0
$\ell=1 \leftarrow (P)$	3	-1, 0, +1
$\ell=2 \leftarrow (d)$	5	-2,-1, 0, +1,+2
$\ell=3 \leftarrow (f)$	7	-3,-2,-1, 0, +1,+2,+3

* عدد الكم المغزلي أو اللفي : ويرمز له بالرمز S ، وهو تحديد إتجاه دوران الإلكترون حول محوره ، فيمكن ان يدور الإلكترون حول محوره في إتجاه عقارب الساعة و يمكن ان يكون إتجاه دورانه عكس عقارب الساعة ،

"حيث يحدد نوع الحركة المغزلية للإلكترون حول محوره " فقد تأخذ إتجاه عقارب الساعة (\uparrow) أو عكس إتجاه عقارب الساعة (\downarrow) ، ويحدد بالقيمتين ؛ $+1/2$ و $-1/2$ على التوالي ، أي أنه إذا شغل إلكترونان نفس مستوى طاقة في الذرة فإن أحدهما يتخذ عدد كم مغزلي $+1/2$ ، و أن يتخذ الآخر عدد الكم المغزلي $-1/2$.



الشكل 3 الموالي يوضح قيم العدد الكمي المغزلي .

الشكل 3 : قيم العدد الكمي المغزلي

2.3.1.I الترتيب الإلكتروني للعناصر: ويتم التوزيع الإلكتروني للعناصر طبقا للقواعد التالية :

1- قاعدة كلشكوفسكي : سميت باسم العالم لكيميائي الروسي Vsevolod Kletchkovski ، وهي طريقة تجريبية للتنبؤ بدقة ترتيب ملء الإلكترونات في الطبقات الفرعية للذرات .

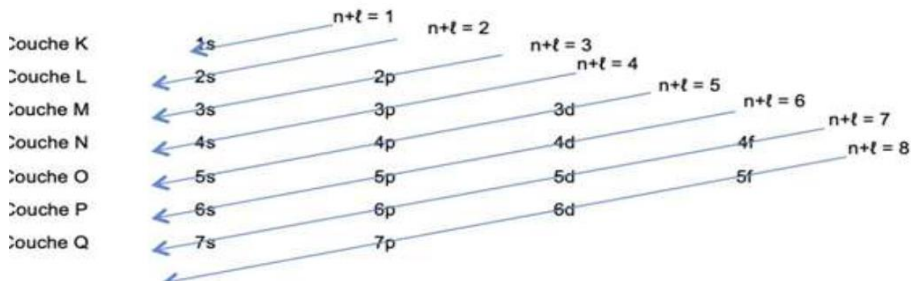


Vsevolod Kletchkovski
1900 - 1972

تشغل الإلكترونات المحطات الذرية تبعا لطاقتها المتزايدة ، وتملئ الإلكترونات في مستويات الطاقة الفرعية ذات الطاقة المنخفضة أولا ثم تملأ الأعلى منها بعد ذلك .

تشغل إلكترونات الذرة المحطات الذرية الأكثر استقرارا أي ذات طاقات الأكثر انخفاضا.

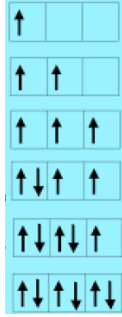
ويمكن توضيح ترتيب ملء المدارات حسب هذه القاعدة من خلال الشكل 4 الذي يبين طريقة التوزيع الإلكتروني حيث نبدء من 1S ثم 2S ثم 2P ثم 3S وهكذا.....



الشكل 4 : يوضح التوزيع الإلكتروني تبعا للتزايد في الطاقة



Friedrich Hund
1896 - 1997



قاعدة هوند : يوزع إلكترون بصفة منفردة على كل مستوى طاقي فرعي المتساوي الطاقة ثم يحدث الإزدواج .

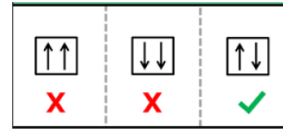
بمعنى اخر (لا يحدث ازدواج بين الكترونين في مستوى الطاقة الثانوي الواحد إلا بعد أن تشغل اوربيتالاته فرادى أولاً).



Wolfgang Pauli
1900-1958

2- قاعدة الاستبعاد لباولي : لا يمكن أن يكون أكثر من إلكترونين يشغلا نفس الحجيرة ، ويشترط أن تكون حركتهما المغزلية متعاكسة .

لا يمكن أن يملك إلكترونان لنفس الذرة أربعة أعداد كمية متشابهة.



3.3.1.I وصف الجدول الحديث : حيث تم الاعتماد على الأسس التالية :

- 1- ترتيب العناصر حسب التزايد في أعدادها الذرية .
 - 2- صفت العناصر في سطور أفقية وتسمى بالدور ، تبعا لعدد مستويات الطاقة المشغولة بالالكترونات وعددها سبعة .
 - 3- وضعت العناصر في أعمده (مجموعات) ، تبعا لعدد التكافؤ والتشابه في الخصائص الفيزيائية والكيميائية وعددها 18 عمودا .
- وبشكل عام يتكون الجدول الدوري الحديث من 118 عنصر منها 92 طبيعي والباقي اصطناعي .
- 4.3.1.I تحديد الدور العمود و المجموعة :** نرسم للأعمدة بأرقام رومانية من I إلى IIII وهي مقسمة إلى مجموعتين أساسيتين A و B .
- المجموعة A : التوزيع الالكتروني ينتهي ب S أو P .
 - المجموعة B: التوزيع الالكتروني ينتهي ب d أو f .
 - الطريقة المعتمدة في تحديد الدور العمود كالتالي؛
- 1- تكتب البنية الالكترونية للعنصر حسب القواعد المذكورة بتوزيع الالكترونات على المحطات الذرية (الحجيرات)
 - 2- اكبر قيمه لـ n تمثل رقم الدور .
 - 3- عدد الالكترونات الخارجية تمثل الكترونات التكافؤ وهو رقم العمود الذي ينتمي اليه العنصر .
 - 4- تم تقسيم الجدول الدوري إلى 4 قطاعات (Blocks) وهي : (s,p,d,f) .

تضم العناصر التالية : البور ${}^5\text{B}$ ، الألمنيوم ${}^{13}\text{Al}$ ، الغاليوم ${}^{31}\text{Ga}$ ، الأنديموم ${}^{49}\text{In}$ ، الباريوم ${}^{56}\text{Ba}$ ، التاليموم ${}^{81}\text{Ti}$ ، ويُعتبر البور من أشباه المعادن بينما بقية العناصر فهي تتصف بصفات معدنية واضحة .

■ **المجموعة IVA :** وهي من عناصر القطاع P تقع على يمين الجدول الدوري ، لها البنية الإلكترونية للطبقة الخارجية nS^2np^2 ، و لها تكافؤ رباعي ، وهي تضم كل من العناصر : الكربون ${}^6\text{C}$ ، السيليسيوم ${}^{14}\text{Si}$ ، الجرمانيوم ${}^{32}\text{Ge}$ ، القصدير ${}^{50}\text{Sn}$ ، الرصاص ${}^{82}\text{Pb}$ ، هناك اختلافاً جوهرياً بين صفات الكربون من جهة و السيليسيوم والجرمانيوم من جهة أخرى وباقي العناصر وهذا لإختلاف الكهروسالبية بينها ، لذا كان الكربون لامعدن و و السيليسيوم والجرمانيوم شبه معدن والباقي معادن .

■ **المجموعة VA :** وهي من عناصر القطاع P تقع على يمين الجدول الدوري ، لها البنية الإلكترونية للطبقة الخارجية nS^2np^3 ، و لها تكافؤ خماسي ودرجات الأكسدة (-2 ، +3 ، +5) ، وهي تضم كل من العناصر الأزوت ${}^7\text{N}$ ، الفوسفور ${}^{15}\text{P}$ ، الزرنيخ ${}^{33}\text{As}$ ، الأثمد ${}^{51}\text{Sb}$ والبزموت ${}^{83}\text{Bi}$ ، حيث يعتبر الأزوت و الفوسفور من لامعدن و الزرنيخ والأثمد من أشباه المعادن بينما البزموت من المعادن .

■ **المجموعة VIA :** وهي من عناصر القطاع P تقع على يمين الجدول الدوري ، سداسية التكافؤ ، لها البنية الإلكترونية للطبقة الخارجية nS^2np^4 ، ودرجات الأكسدة له (-2) عند إكتساب إلكترونين ، أو حالة الأكسدة العظمى عند فقدان الإلكترونات أحيانا (+6) وهذا حسب طبيعة المرتبط ، وهي تضم كل من العناصر التالية : الأكسجين ${}^8\text{O}$ ، الكبريت ${}^{16}\text{S}$ ، السيلينيوم ${}^{34}\text{Se}$ ، التلوريوم ${}^{52}\text{Te}$ ، البلونيوم ${}^{84}\text{Po}$ ، حيث يعتبر الأكسجين و الكبريت و السيلينيوم من اللامعدن بينما التلوريوم و البلونيوم هي من أشباه المعادن .

■ **المجموعة VIIA (الهالوجينات) :** وهي من عناصر القطاع P تقع على يمين الجدول الدوري ، ولها البنية الإلكترونية للطبقة الخارجية nS^2np^5 ، ودرجات الأكسدة لها (-1) لأنه ينقصها إلكترون واحد للوصول للتشبع ، وهي تضم كل من العناصر التالية : الفلور ${}^9\text{F}$ ، الكلور ${}^{17}\text{Cl}$ ، البروم ${}^{35}\text{Br}$ ، اليود ${}^{53}\text{I}$ ، الأستاتين ${}^{85}\text{At}$ ، وهي تصنف من اللامعدن .

■ **المجموعة VIIIA :** وهي من عناصر القطاع P تقع على يمين الجدول الدوري ، وتدعى بالمجموعة الخاملة أو الصفرية لأن حالة الأكسدة لديها (0) ، ولها البنية الإلكترونية للطبقة الخارجية nS^2np^6 ، ماعدا الهيليوم فله التشكيل الإلكتروني $1S^2$ ، وهي عناصر مشبعة لا تبدي أي تفاعل ، وهي تضم كل من العناصر التالية : الهيليوم ${}^2\text{He}$ ، النيون ${}^{10}\text{Ne}$ ، الأرجون ${}^{18}\text{Ar}$ ، الكريبتون ${}^{36}\text{Kr}$ ، الإكزينون ${}^{54}\text{Xe}$ ، الرادون ${}^{86}\text{Rn}$.

2.4.1.I المجموعة B :

تدعى بعناصر القطاع d و f ، فعناصر القطاع d تقع وسط الجدول الدوري

تتضمن 29 عنصراً ، كثيرة التكافؤ تمثل البنية الإلكترونية الخارجية لها من الشكل :

$$ns^2(n-1)d^x \text{ ، مع أخذ } x \text{ قيم من } 1 \text{ إلى } 10 .$$

بينما عناصر القطاع f : يتكوّن من سلسلتين من العناصر، كلّ سلسلةٍ تحتوي على 15 عنصراً، بناءً على الترتيب التالي: السلسلة الأولى وتُسمّى (اللانثانيدات) و السلسلة الثانية : تُسمّى (الاكتينيدات) .

5.1.I. الدور : يقسم الجدول الدوري حسب عدد العناصر التي يضمها كل خط أفقي إلى نوعين من الأدوار قصيرة و طويلة ويلاحظ على هذا التقسيم أن بداية كل دور يمثل غلاف الكتروني جديد .

1- الدور القصيرة : يظهر فيها ثلاث ادوار كالتالي ؛

- الدور القصير الأول : تضم كل من الهيدروجين و الهيليوم ويمتلأ الغلاف الالكتروني عند $n=1$ الذي يحتوي على إلكترونين .
- الدور القصير الثاني: تضم ثمانية عناصر وهي ؛ (Li , Be, B, C, N, O, F, Ne) ويمتلأ الغلاف الالكتروني عند $n=2$.
- الدور القصير الثالث: تضم ثمانية عناصر أيضا وهي ؛ (Na, Mg, Al, S , P, S Cl, Ar) ويمتلأ الغلاف الالكتروني عند $n=3$.

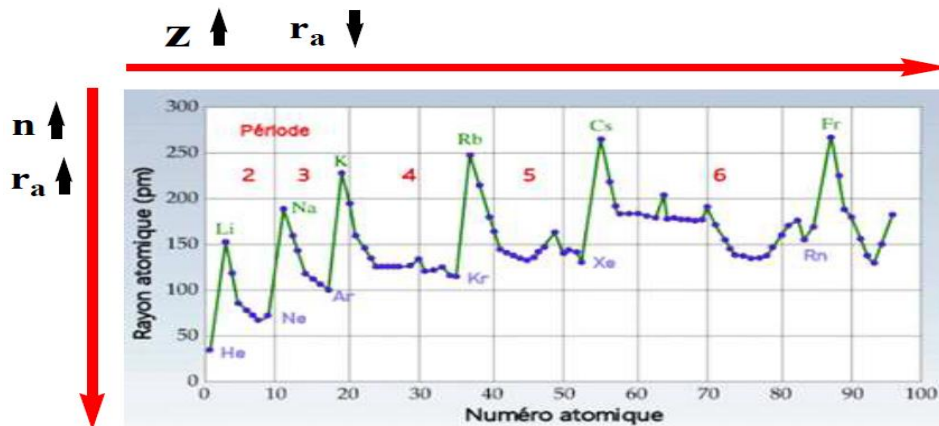
2- الدور الطويل: يحوي على 4 أدوار طويلة ؛

- الدور الطويل الأول : يضم 18 عنصرا تبدأ بالبوتاسيوم K وتنتهي بالكر بيتون Kr .
- الدور الطويل الثاني : يضم 18 عنصرا بداية من الربيديوم Rb إلى الإكزيون Xe .
- الدور الطويل الثالث: يضم هذا الدور 32 عنصرا منها 9 عناصر إنتقالية (Hf → Hg) بالإضافة 15 عنصرا من الأثنانيدات (La → Lu) والتي يفرد لها مكانا أسفل الجدول الدوري .
- الدور الطويل الرابع: يضم هذا الدور 17 عنصرا منها 15 عنصرا تمثل مجموعة الأكتينيدات ؛ (Ac → Lw) التي تقع أسفل الجدول الدوري .

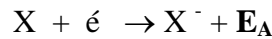
6.1.I الخواص العامة الدورية للعناصر الرئيسية :

1- نصف القطر الذري r : يمثل لمسافه بين النواة وأبعد إلكترون .

- ينقص نصف القطر في الدور الواحد من اليسار إلى اليمين وهذا لزيادة قوه التجاذب بين الإلكترونات والنواة .
- يزداد نصف القطر في العمود الواحد من الأعلى إلى الأسفل لزيادة الدور حيث يكون الالكترون في مدار ابعده

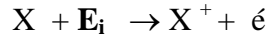


2- الألفة الإلكترونية E_A : هي الطاقة التي تحررها ذرة عندما تكتسب إلكترون .

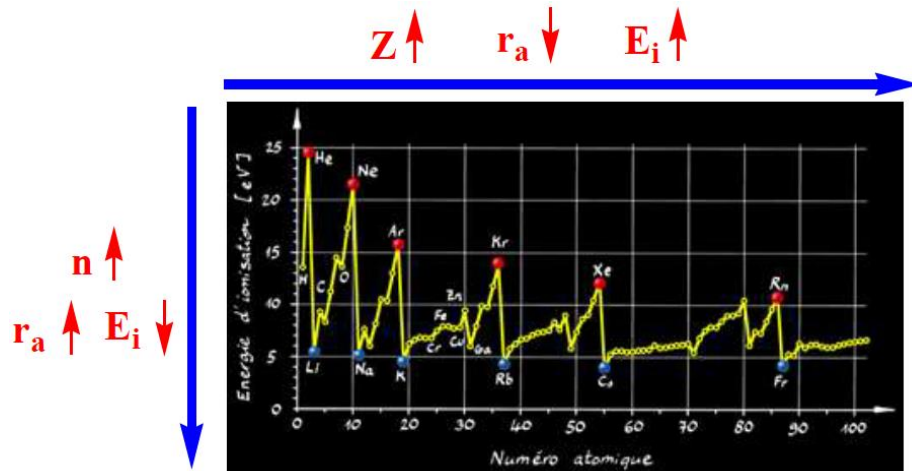


- في الدور يزداد من اليسار إلى اليمين للزيادة سهولة جذب الإلكترونات .
- في العمود يقل من الأعلى إلى الأسفل لأن الكثرونات المدارات الخارجية أقل ارتباطا بالنواة مما يصعب جذب الإلكترون .

3- طاقة التأيين E_i : هي الطاقة اللازمة لنزع إلكترون أو عدة إلكترونات من الذرة .



- في الدور الواحد تزداد من اليسار إلى اليمين وهذا لزيادة صعوبة نزع الإلكترونات نتيجة قوة التجاذب بين الإلكترونات والنواة . .
- في العمود تقل من الأعلى إلى الأسفل لسهولة نزع إلكترون المدار الأخير .



4- الكهروسالبية X : هي قدرة الذرة على جذب الإلكترونات . ويعتبر بولينك (Pauling) أول من اقترح طريقة لتقييم كهروسالبية العناصر .

- تزداد الكهروسالبية في الدور الواحد من اليسار إلى اليمين لأن حجم الذرة يقل لذلك تكون النواة قادرة على جذب الكثرونات التكافؤ أكثر .
- تقل في العمود الواحد من الأعلى إلى الأسفل لأن زيادة الدور يعني زيادة حجم الذرة فيسبب ضعف جذب النواة لإلكترونات التكافؤ .
- هناك عدم إنتظام للكهروسالبية لدى العناصر الإنتقالية
- أعلى قيمة الكهروسالبية تكون لعناصر الهالوجينات والأكسجين و النيتروجين والكبريت .
- أدنى قيم الكهروسالبية تكون عند العناصر المعدنية القلوية والقلوية الترابية .
- الهالوجينات هي أعلى قيم الألفة الإلكترونية لأنها ينقصها إلكترون كي تصل لوضع الغازات الخاملة .

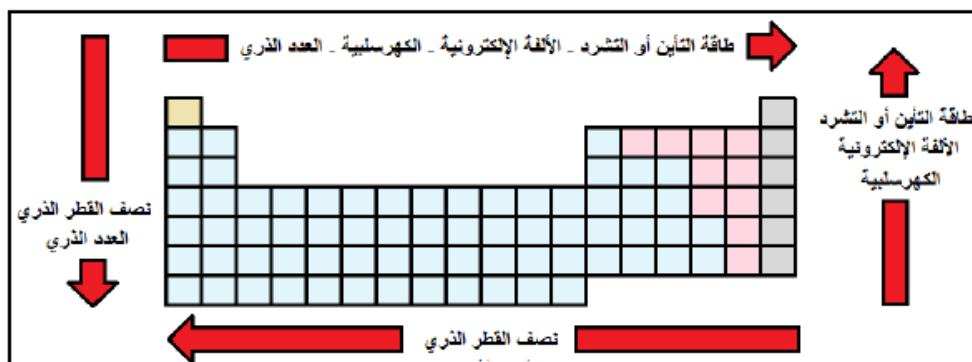
وهناك عدة سلاسل لقياس الكهروسالبية منها ؛

$$X^M = (E_A + E_i) / 2 \quad (\text{eV}) \quad \text{*سلم ميليكان ؛}$$

$$|X_A - X_B| = 0.208 \sqrt{E_{AB} - 1/2(E_{A_2} + E_{B_2})} \quad \text{*سلم باولينغ ؛}$$

حيث : E_{AB} ، E_{A_2} ، E_{B_2} هي طاقات الرابطة بين الذرات AB ، A_2 ، B_2 على الترتيب ، وهي

معبّر عنها بالوحدة Kcal/mol ، والشكل 5 يوضح كل الخواص الدورية العامة للعناصر .



الشكل 5 : الخواص الدورية لعناصر الجدول الدوري .

5. الحجب

تؤثر مقدار قوة جذب النواة لأي إلكترون متواجد ضمن الأغلفة الثانوية على مقدار الطاقة اللازمة لأنتراع ذلك الإلكترون ، فمثلا الإلكترون المتواجد في 1S يحس بالشحنة النووية المؤثرة Z^* (التي تمثل قوة جذب النواة لذلك الإلكترون) أكثر من الإلكترون المتواجد في الغلاف 2S ويمكن حساب الشحنة النووية المؤثرة Z^* من خلال الصيغة :

$$Z^* = Z - S$$

Z^* : الشحنة النووية المؤثرة

Z : العدد الذري S : ثابت الحجب

يمكن حساب ثابت الحجب Shielding Constant بإتباع قواعد معينة وضعت من قبل العالم سليتر Slater وكما يأتي:

● قواعد سليتر لحساب ثابت الحجب لأي إلكترون يقع في الغلاف من النوع nS أو nP :

1- يكتب الترتيب الإلكتروني للعنصر حسب الترتيب الاتي:

$$(1S) (2S 2P) (3S 3P) (3d) (4S 4P) (4d) (4f) \dots\dots, \text{ect.}$$

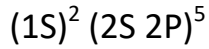
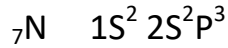
2- أي إلكترون في nS أو nP لا يدخل ضمن حساب ثابت الحجب.

3- كل الإلكترونات الواقعة ضمن نفس المدار للإلكترون المعني (كل الإلكترونات ضمن المدار n) تحجب بمقدار (0.35) من الشحنة النووية المؤثرة .

4- كل الإلكترونات ضمن المدار $(n-1)$ للإلكترون تحجب بمقدار (0.85) .

5- كل الإلكترونات ضمن المدار $(n-2)$ فما دون تحجب بمقدار (1) .

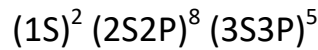
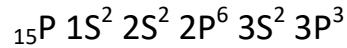
مثال : أحسب الشحنة النووية المؤثرة لألكترون التكافؤ الأخير لذرة ${}_{7}\text{N}$:



$$S = (4 * 0.35) + (2 * 0.85) = 3.10$$

$$Z^* = Z - S = 7 - 3.10 = 3.9$$

مثال : أحسب مقدار Z^* للألكترون الأخير في ذرة الفسفور ${}_{15}\text{P}$:

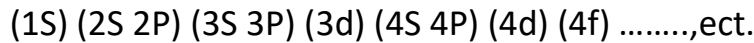


$$S = (4 * 0.35) + (8 * 0.85) + (2 * 1) = 10.20$$

$$Z^* = Z - S = 15 - 10.20 = 4.80$$

● قواعد سليتر لحساب ثابت الحجب لأي إلكترون يقع في الغلاف من نوع (n d) أو (n f)

1- يكتب الترتيب الألكتروني للعنصر حسب الترتيب الآتي:

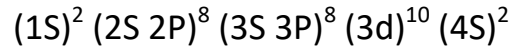
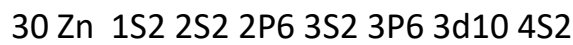


2- أي إلكترون في يمين nd أو nf لا يدخل ضمن حساب ثابت الحجب.

3- الألكترونات المتبقية في نفس الغلاف nd أو n f تحجب بمقدار (0.35) لأما بقية الألكترونات بأجمعها فتحجب حجبا كاملا.

مثال : أحسب الشحنة النووية المؤثرة Z^* التي يحس بها الألكترون التكافؤي (4S) والألكترون الأخير في (3d)

لذرة الزنك ${}_{30}\text{Zn}$



* للألكترون الأخير 4S :

$$S = (1 * 0.35) + (18 * 0.85) + (10 * 1) = 25.65$$

$$Z^* = 30 - 25.65 = 4.35$$

* للألكترون الأخير 3d :

$$S = (9 * 0.35) + (18 * 1) = 21.15$$

$$Z^* = Z - S = 30 - 21.15 = 8.85$$

ولهذا فإن مقدار الشحنة النووية المؤثرة يزداد في الدورة الواحدة بزيادة العدد الذري وتقل في الزمرة الواحدة بزيادة العدد الذري .

7.1.I الخواص العامة للعناصر المعدنية واللامعدنية وأشباه المعادن :

1- العناصر المعدنية :

العناصر المعدنية كلها صلبة ماعدا الزئبق فهو سائل ، والمعادن عناصر لامعة لها القدرة على عكس الضوء ، موصله جيدة للكهرباء والحراره وقابل للطرق ، وتشمل اغلب عناصر الجدول الدوري .

2- العناصر اللامعدنية وأشباه المعادن :

تكون اللامعادن عادة غازية أو صلبة هشّة عند درجه حرارة الغرفة ، رديئة التوصيل للحرارة والكهرباء ، وهي تشمل 18 عنصرا فقط وتتضمن عناصر أساسيه وهي الكربون والكبريت والفسفور والنيتروجين و الأكسجين و الهيدروجين و السيليونيوم و الهالوجينات و الغازات النبيلة . أما العناصر التي تقع بين المعادن واللامعادن تسمى أشباه المعادن وهي التي تشترك في بعض صفاتها مع المعادن والبعض الآخر مع اللامعادن وتشمل سبعة عناصر وهي البور السليكون الجرمانيون الزرنيخ الاثمد والتلوريوم و البولونيوم .

2.I العائلات الكيميائية : هي مجموعة العناصر الكيميائية التي تنتمي إلى نفس العمود في الجدول الدوري، ومن أهم العائلات الكيميائية نذكر منها ؛

1.2.I عائلة القلويات : تعرف أول ستة عناصر الموجودة في المجموعة IA من الجدول الدوري باسم المعادن القلوية، فهذه العناصر لينة مقارنة مع المعادن الأخرى، نشطة جدا بحيث أنها لا توجد مطلقا في الطبيعة بدون أن تكون مرتبطة مع عناصر أخرى ، و تعتبر أيضا عوامل اختزال قويّة بحيث تعطي إلكترونات بسهولة، و تتفاعل بشدة مع الماء لتكون غاز الهيدروجين والهيدروكسيدات ، أو القواعد القوية .

ترتب العناصر في المجموعة حسب الزيادة في العدد الذري إلى ليثيوم 3Li ، صوديوم 11Na ، بوتاسيوم 19K ، ربيديوم 37Rb ، سيزيوم 55Cs ، و فرانسسيوم 87Fr . تذوب أكاسيد الليثيوم ، الصوديوم، البوتاسيوم ، الربيديوم و السيزيوم في الماء ناتجا عن ذلك محاليل قلوية قوية، و من هنا جاءت تسميتها باسم العناصر القلوية . ينتهي التوزيع الإلكتروني لعناصر المجموعة الأولى بـ nS^1 و هي بالتالي تقع ضمن النطاق S في الجدول الدوري .

2.2.I عائلة القلويات الترابية : وهي من عناصر المجموعة IIA والقطاع S تقع على يسار الجدول الدوري ، ثنائية التكافؤ ذات البنية الالكترونية للطبقة الخارجية nS^2 ، وهي لها رقم الأكسدة (+2) نتيجة فقدانها للزوج الإلكتروني ، وهي تضم العناصر التالية : البريليوم 4Be ، المغنزيوم 12Mg الكالسيوم 20Ca ، السرانشيوم 38Sr ، الباريوم 56Ba ، الراديوم 87Ra . المعادن القلوية الترابية لها لون فضي ، وهي معادن صلبة قليلة الكثافة وتتفاعل بسرعة مع الهالوجينات لتكوين أملاح أيونية، ومع الماء لتكوين هيدروكسيدات قلوية (قاعدية) ، ولكنها ليست في نفس سرعة تفاعلات المعادن القلوية .

3.2.I عائلة الكربون وعناصر المجموعة IVA : وهي من عناصر القطاع P تقع على يمين الجدول الدوري ، لها البنية الالكترونية للطبقة الخارجية nS^2np^2 ، ولها تكافؤ رباعي ، أول عنصر في المجموعة هو عنصر الكربون وهو غير معدني (6C)، والعنصران التاليين هما السيليكون (14Si) و الجرمانيوم (32Ge) وهما أشباه معادن ، بينما القصدير (50Sn) والرصاص (82Pb) معدنان لايتفاعلان مع الماء لكنهما يتفاعلان مع الأحماض ، ويعود هذا الاختلافا بين صفات الكربون من جهة و السيليكون والجرمانيوم من جهة أخرى وباقي العناصر ، لإختلاف الكهروسالبية بينها ، تشكل عناصر

هذه المجموعة مركبات فيها رقم الأكسدة +2 و +4 ، وهذا متوافقاً مع الترتيب الإلكتروني للطبقة الخارجية .

4.2.I عائلة الأزوت وعناصر المجموعة VA : وهي من عناصر القطاع P تقع على يمين الجدول الدوري، لها البنية الإلكترونية للطبقة الخارجية ns^2np^3 ، ولها تكافؤ خماسي ودرجات الأكسدة (-2 ، +3 ، +5) ، وهي تضم كل من العناصر الأزوت $7N$ ، الفوسفور $15P$ ، الزرنيخ $33As$ ، الأثمد $51Sb$ والبزموت $83Bi$ ، حيث يعتبر الأزوت و الفوسفور من لامعادن و الزرنيخ والأثمد من أشباه المعادن بينما البزموت من المعادن .

يشكل غاز النيتروجين عدداً من الأكاسيد الغازية ($N_2O_5, N_2O_4, NO_2, N_2O_3, NO$) ، بينما خامس أكسيد النيتروجين هو من أكاسيد النيتروجين لكنه يوجد في حالة صلبة. ويوجد الفوسفور كجزيئات P_4 ، ويشكل نوعان من الأكاسيد الصلبة (P_4O_6, P_4O_{10}) التي إذا تفاعلت مع الماء فإنه يتشكل الحمض الموافق H_3PO_4 ، أما بقيت العناصر فهي أقل فعالية .

5.2.I عائلة الأكسجين وعناصر المجموعة VIA : وهي من عناصر القطاع P تقع على يمين الجدول الدوري ، سداسية التكافؤ ، لها البنية الإلكترونية للطبقة الخارجية ns^2np^4 ، ودرجات الأكسدة له (-2) عند اكتساب إلكترونين ، أو حالة الأكسدة العظمى عند فقدان الإلكترونات أحياناً (+6) وهذا حسب طبيعة المرتبط ، وهي تضم كل من العناصر التالية : الأكسجين $8O$ ، الكبريت $16S$ ، السيلينيوم $34Se$ ، التلوريوم $52Te$ ، البلونيوم $84Po$ ، حيث يعتبر الأكسجين و الكبريت و السيلينيوم من اللامعادن بينما التلوريوم و البلونيوم هي من أشباه المعادن .

6.2.I عائلة الهالوجينات : وهي من عناصر القطاع P وتنتمي للمجموعة VIIA ، تقع على يمين الجدول الدوري ، وتدعى بالهالوجينات ، ولها البنية الإلكترونية للطبقة الخارجية ns^2np^5 ، ودرجات الأكسدة لها (-1) لأنه ينقصها إلكترون واحد للوصول للتشبع ، وهي تضم كل من العناصر التالية : الفلور $9F$ ، الكلور $17Cl$ ، البروم $35Br$ ، اليود $53I$ ، الأستاتين $85At$ ، وهي تصنف من اللامعدن ، وهي عناصر نشطة تشكل مع القلويات أملاح ومع الهيدروجين أحماض قوية .

7.2.I عائلة المعادن الإنتقالية : تدعى بعناصر القطاع d و f وتنتمي للمجموعة B ، فعناصر القطاع d تقع وسط الجدول الدوري تتضمن 29 عنصراً ، وتسمى بالعناصر الإنتقالية الرئيسية ، كثيرة التكافؤ تمثل البنية الإلكترونية الخارجية لها من الشكل : $ns^2(n-1)d^x$ مع أخذ x قيم من 1 إلى 10 .

بينما عناصر القطاع f والتي تسمى بالعناصر الإنتقالية الداخلية : تتكوّن من سلسلتين من العناصر ، كلّ سلسلةٍ تحتوي على 15 عنصراً ، بناءً على الترتيب التالي : السلسلة الأولى وتسمى (اللانثانيدات) ، و السلسلة الثانية : وتسمى (الاكتينيدات) .

تمارين

التمرين الأول :

1. ما هو العنصر الذي ينتمي الى الدورة (السطر) الثالثة وله نفس الخواص الكيميائية لعنصر الباريوم ^{56}Ba .
2. حدد العناصر التي عدد الكترونها اقل من 18 الكترون وتملك الكترونين عازبين في الحالة الأساسية. من بين هذه العناصر أيها ينتمي الى دورة ^4Be ومجموعة ^{32}Ge .
3. ماهو العدد الذري Z للذرة X حيث: X^{2+} تملك نفس البنية الالكترونية للارقون ^{18}Ar .
4. اذا كانت البنية الالكترونية لـ: Y^{3+} من الشكل $^{36}\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^1$ فما هو العدد الذري Z للعنصر Y وما هو موقعه في الجدول الدوري (الدورة والمجموعة).

التمرين الثاني:

1. من بين العناصر التالية ما هو العنصر الأكبر حجما:
 $\text{Br}(Z=35), \text{Ga}(Z=31), \text{Ca}(Z=20), \text{K}(Z=19), \text{Cs}(Z=55)$
2. ارفق كل عنصر من العناصر التالية الكهروسالبية الموافقة له:
 $^1\text{H}, ^2\text{He}, ^3\text{Li}, ^7\text{N}, ^8\text{O}, ^9\text{F}, ^{11}\text{Na}, ^{37}\text{Rb}$
الكهروسالبية: 0,9 ; 4,0 ; 2,1 ; 0 ; 0,8 ; 3,0 ; 1,0 ; 3,5
3. رتب هذه الايونات حسب تزايد احجامها : $^{34}\text{Se}^{2-}, ^{35}\text{Br}^-, ^{37}\text{Rb}^+, ^{38}\text{Sr}^{2+}$
4. احسب كهروسالبية I, Br حسب سلم ميليكان Mulliken حيث:
 $E_{i(\text{Br})} = 1140 \text{ KJ/mol}, A_{e(\text{Br})} = 324,6 \text{ KJ/mol}$
 $E_{i(\text{I})} = 1013 \text{ KJ/mol}, A_{e(\text{I})} = 332,0 \text{ KJ/mol}$
5. احسب كهروسالبية F في جزيء F-Cl حسب سلم باولينغ Pauling اذا علمت ان:
 $E_{n(\text{Cl})} = 3,2 \text{ échelle Pauling}; E_{(\text{F-F})} = 155 \text{ KJ/mol}$
 $E_{(\text{Cl-Cl})} = 240 \text{ KJ/mol}; E_{(\text{F-Cl})} = 249 \text{ KJ/mol}$

المحور الثاني

الروابط الكيميائية

II. الروابط الكيميائية :

بعد اكتشاف البنية الإلكترونية للذرة ظهرت نظريات حول طبيعة الرابطة الكيميائية وهي :

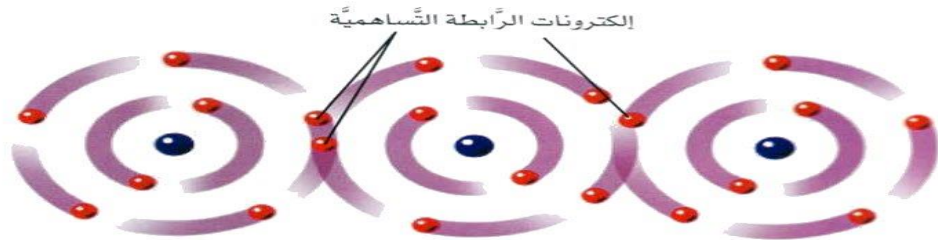
نظريه لويس : نصها أن الرابطة الكيميائية عبارة عن زوج إلكتروني مشترك بين ذرتين .
نظريه كوسيل : ونصها أن الرابطة الكيميائية عبارة عن انتقال الإلكترونات من ذرة إلى أخرى ، مما يكون شوارد موجب وأخرى سالبة تتجاذب بينها بقوى كهروساكنة ، ومن اجل شرح التفاعلات الكيميائية وبنية المركبات لابد من دراسة طبيعة الروابط الكيميائية، وهي تنقسم لقسمين رئيسيين هما ؛
القسم الأول : خاص بالروابط داخل الجزيئات وتشمل كل من الروابط التساهمية الشاردية المعدنية .
القسم الثاني : الروابط بين الجزيئات وتشمل على روابط فاندر فالس والروابط الهيدروجينية .

1.II أنواع الروابط الكيميائية :

1.1.II روابط داخل الجزيئات :

1.1.1.II الروابط التساهمية :

أ - تعريف : هي احد أشكال الترابط الكيميائي وتتميز بمساهمه زوج أو أكثر من الإلكترونات بين الذرات مما ينتج تجانب جانبي يعمل على تماسك الجزيء ، تميل الذرات للمساهمة بالإلكترونات التكافئية للوصول إلى بنيه الغازات الخاملة، و هي أقوى من الروابط بين الجزيئات كالرابطة الهيدروجينية .
الرابطة التساهمية غالبا ما تحدث بين اللامعادن لأن لها كهرسالبيه عاليه حيث أنها تلزم طاقه كبيره لتحريك إلكترون من الذرة .



ب- المفهوم الكلاسيكي للرابطة التساهمية : نتيجة النظريات حول البنية الذرية و البنية الإلكترونية للعناصر الخاملة ، قادت العالم لويس (Lewis) 1916 الى صياغة نظريته التي إعتمدت على قاعدة الثمانية .

* نظريه لويس وقاعدة الثمانية :

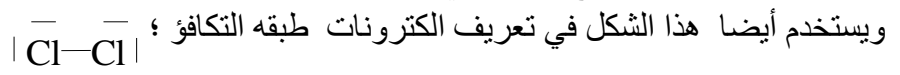
تميل العناصر إلى اكتساب أو فقد الإلكترونات من طبقتها التكافئية حيث يصبح تركيبها الإلكتروني مثل تركيب الغازات الخاملة هذا ما يسمى بقاعدة الثمانية .

* كيفية تشكل الروابط حسب هذا النموذج :

تتشكل الرابطة التساهمية بوضع الإلكترونات بصورة مشتركة في للذرات المتحدة .



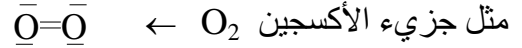
حيث تدل النقاط علي الكترولونات الطبقة التكافئية ويدل Cl على رمز العنصر أما الخط فيدل على الرابطة التساهمية أو الزوج الإلكتروني المشترك بين الذرتين .



* أشكالها :

- الرابطة البسيطة الأحادية : تتشكل من زوج الكتروني مشترك بين ذرتين مثل جزيء الهيدروجين $(H-H) \leftarrow H_2$

- الرابطة المزدوجة الثنائية : تتشكل فيهما ذرتين بزوجين من الالكترونات ، حيث يتم جذب الزوجين الالكترونيين من طرف نواتين في آن واحد .



- الرابطة ثلاثية : وتتشكل بإشتراك الذرتين بثلاث أزواج الكترونية تجذبها نواتي الذرتين في نفس الوقت مثل جزيء الأزوت $|N\equiv N| \leftarrow N_2$

* الحالات التي لا تتحقق فيها قاعدة الثمانية :

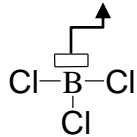
رغم أهميه هذه القاعدة إلا أنها ليست عامة ، حيث لا يمكن تطبيقها عمليا في العناصر الانتقالية، كما يوجد حالات أخرى لا يتحقق فيها قاعدة الثمانية وهي :

1- العجز الالكتروني :

يظهر هذا العجز في المركبات التي تحتوي على بعض عناصر المجموعة IA مثل LiH والمجموعة IIA مثل $BeCl_2$ والمجموعة IIIA مثل BCl_3 .

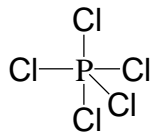
فعند تمثيل لويس لهذه المركبات نجد عدد الأزواج الالكترونية الرابطة أقل من ثمانية إلكترونات ، فذرة البور مثلا في جزيء BCl_3 ، عدد أزواجه الرابطة حول الذرة هو ستة إلكترونات فقط أي أقل من ثمانية إلكترونات ، لذا فذرة البور فقيرة بالالكترونات و قاعدة الثمانية غير محققة .

حجرة فارغة



2- الإفراط الالكتروني :

ويظهر ذلك في عناصر الأدوار $n \geq 3$ التي تتشعب بأكثر من ثمانية إلكترونات ، وذلك راجع إلى وجود الطبقة التكافئية ((d)) لذلك نجد أن ذرات عناصر هذه الأدوار تحتوي على أكثر من ثمانية إلكترونات في طبقتها الخارجية، وبالتالي يمكن أن تشكل أكثر من 4 روابط تساهمية .

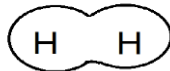


مثل : PCl_5

ج- أنواع الروابط التساهمية :

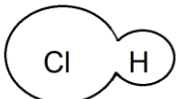
1- الرابطة التساهمية النقية : وهي تحدث بين ذرتين مساويتين في الكهروسالبية (ذرتين متشابهتين)

مثل الرابطة في جزيء الهيدروجين، حيث يكون توزيع الكثافة الالكترونية متساوي بين الذرتين والفرق في الكهروسالبية معدوم ($\Delta X=0$).

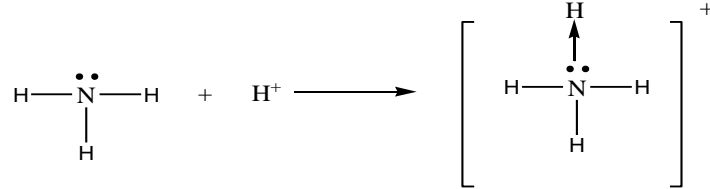


2- الروابط التساهمية القطبية : تحدث بين ذرتين مختلفتين في الكهروسالبية مثل كلوريد الهيدروجين

HCl في هذا المثال نلاحظ التباين في الكهروسالبية بين الكلور Cl الذي يتميز بكهروسالبية مرتفعة و الهيدروجين ذو الكهروسالبية المنخفضة ، توزيع الكثافة الالكترونية حول الكلور اكبر من الهيدروجين .



3- الروابط التساهمية التناسقية (الروابط التساندية) : وهي تكون نتيجة مساهمة ذرة مع الأخرى بزواج من الإلكترونات الغير رابطة حيث تقدم الذرة زوجها الإلكتروني لذرة أخرى تحوي حجيرة فارغة وتسمى الذرة الأولى بالمانحة والثانية بالمستقبلة ، وتنشأ هذه الرابطة بين الذرات لتكوين الجزيئات أو بين ذرة في جزيء و أيون (شاردة) أو بين ذرة في جزيء وذرة في جزيء آخر. مثال: ايون الامونيوم NH_4^+ حيث هناك زوج في الأمونيا واربثال فارغ في ايون الهيدروجين .

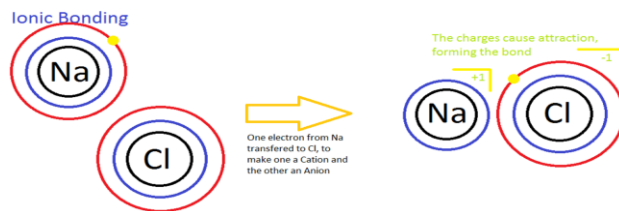
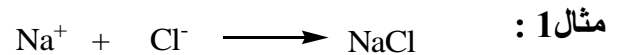


د- خواص الروابط التساهمية :

- تكون المواد التي تحتوي على روابط تساهمية عادة على شكل غازات أو سوائل ، وقد تكون صلبة إذا كان وزنها الجزيئي كبير ، وتظهر العلاقة بين الحالة الفيزيائية وقيم الوزن الجزيئي واضحة في حالة الهالوجينات ، فالكلور ذو الوزن الجزيئي 71 g/mol غازي ، والبروم ذو الوزن الجزيئي g/mol 160 سائل ، واليود ذو الوزن الجزيئي 254 g/mol صلب .
- الجزيئات ذات الروابط التساهمية في الحالة السائلة أو الغازية العمل اللازم لفصل المركبات صغير . أما المركبات الصلبة فهي قاسية ولها درجات انصهار و غليان مرتفعة جدا ، لذا يجب بذل طاقة كبيره جدا في تحطيم الشبكة البلورية المشتركة ، كما أنها غير ناقل للتيار الكهربائي في حالتها المنصهرة وغير منحل في الماء أو ضعيفة الذوبانية مثل اليود .

2.1.1.II الروابطة الأيونية (الشاردية):

1- تعريف : يتم فيها إنتقال إلكترون أو أكثر من ذرة معدنية منخفضة الكهروسالبية إلى أخرى لا معدنية شديدة الكهروسالبية ، ويصبح الجزيء عبارة عن زوج من الشوارد المتعاكسة الشحنة ، تتجاذب في ما بينها بقوى كهروساكنة ، فيشكل هذا التجاذب الرابطة الشاردية التي تنعدم فيها الكثافة الإلكترونية بين النواتين .



بصفة عامة تتشكل الرابطة الشاردية بين العناصر الموجودة على يسار الجدول الدوري مع يمينه ، حيث تتفاعل معظم عناصر المجموعة IA و المجموعة IIA مع عناصر المجموعة VIIA و المجموعة VIA على التوالي لتشكيل مركبات شاردية .

2- عزم ثنائي القطب الكهربائي :

في جزيئة متغايرة النوى AB تكون الرابطة مستقطبة إذا كانت الذرتين مختلفتين في الكهروسالبية ، تكتسب الذرة الأكثر كهروسالبية شحنة جزئية سالبة (δ^-) ، في حين الذرة الأخرى تكتسب شحنة جزئية موجبة (δ^+) ، ونرمز بالعزم ثنائي القطب الكهربائي بالرمز μ_{AB} .

• عزم ثنائي القطب التجريبي (Moment dipolaire expérimental) :

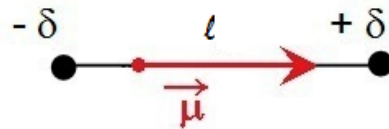
يعطى بالعلاقة؛ $\mu_{AB (exp.)} = \delta \cdot l$. حيث؛ δ : تمثل الشحنة الجزئية ووحدتها الكولوم C l

تمثل طول الرابطة ووحدتها المتر m

• عزم ثنائي القطب النظري (Moment dipolaire théorique) :

هنا نفترض أن ذرة واحدة تحمل شحنة الإلكترون أي أن ($\delta = q_e$) وتصبح العلاقة كالتالي ؛

$$\mu_{AB (Théor.)} = q_e \cdot l \quad \text{حيث ؛ } q_e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$



• ومنه يكون مقدار الشحنة الكهربائية النسبية على كل ذرة :

$$\mu_{AB (exp.)} / \mu_{AB (Théor.)} = \delta \cdot l / q_e \cdot l = \delta / q_e$$

• وتكون النسبة المئوية للصفة الأيونية $\Phi\%$ كالتالي :

$$\Phi\% = (\mu_{AB (exp.)} / \mu_{AB (Théor.)}) * 100 = (\delta / q_e) * 100$$

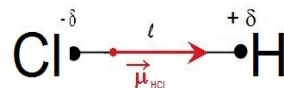
• يعرف μ بوحدة (C.m) في النظام الدولي للوحدات (S.I.) أو بوحدة الديباي Debye .

$$1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

مثال : من أجل جزيء HCl يكون لدينا عزم ثنائي القطب النظري 6.11 D وعزم ثنائي

القطب التجريبي هو 1.03 D . المطلوب حساب النسبة المئوية للصفة الأيونية ؟

$$\Phi\% = (\mu_{AB (exp.)} / \mu_{AB (Théor.)}) * 100 = (1.03 / 6.11) * 100 = 16.85\%$$



• في جزيئة متعددة الذرات عزم ثنائي القطب الكلي للجزيئة يساوي المجموع الهندسي لعزوم الروابط

$$\vec{\mu} = \sum \vec{\mu}_i \quad \text{حيث ؛ } \vec{\mu}_i \text{ يمثل عزم ثنائي القطب للرابطة}$$

3- مقارنة بين الروابط التساهمية والشاردية من حيث قطبية الروابط :

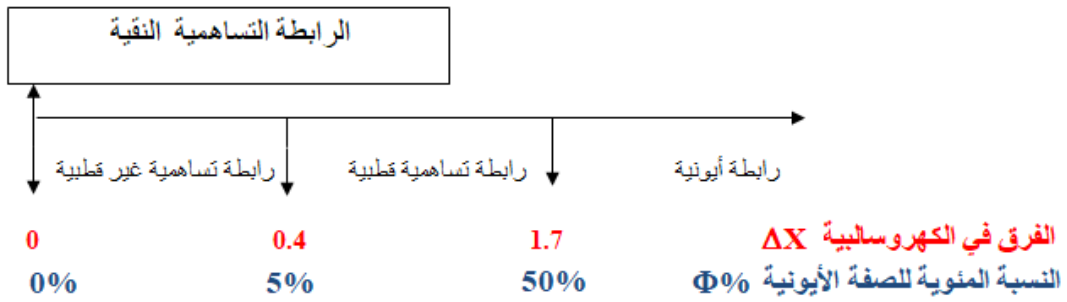
الروابط التساهمية النقية كغاز الكلور Cl_2 والروابط الشاردية كملح الطعام NaCl هما حالتان حديتان

توجد بينهما عدة مركبات ذات روابط من ضعيفة إلى عالية الإستقطاب مثل (HBr , H_2O , NH_3 ,.....)

، ونسميها بالرابطة التساهمية ذات الصفة الشاردية ، حيث تزداد فيها الصفة الشاردية

للرابطة بإزدياد الفرق في الكهروسالبية بين العنصرين في نفس الجزيء وبالتالي تزداد قطبية الرابطة

، كما هو موضح في الشكل 6 و الجدول 2 .



الشكل 6 : مخطط توضيحي مقارنة بين الروابط التساهمية والشاردية

جول 2 : قيم الفرق في الكهروسالبية والنسبة المئوية للصفة الأيونية في تحديد نوع الرابطة

الرابطية التساهمية النقية	الرابطية التساهمية الغير قطبية	الرابطية التساهمية القطبية	الرابطية الأيونية
$\Delta X=0$	$0 < \Delta X < 0.4$	$0.4 \leq \Delta X \leq 1.7$	$\Delta X > 1.7$
$\Phi\%=0\%$	$0\% < \Phi\% < 5\%$	$5\% \leq \Phi\% \leq 50\%$	$\Phi\% > 50\%$

مثال : لنبين نوع الروابط لكل من HCl و NaCl ؟ لمعرفة نوع الروابط لكل من كلور الماء و ملح الطعام (NaCl) لابد من حساب الفرق في الكهروسالبية بين الذرات للروابط .

* ومنه نقول أن الرابطة Na-Cl أيونية . $\Delta X_{NaCl} = X_{Cl} - X_{Na} = 3.16 - 0.93 = 2.23 \Rightarrow \Delta X > 1.7$

* ومنه نقول أن الرابطة H-Cl تساهمية قطبية . $\Delta X_{HCl} = X_{Cl} - X_H = 3.16 - 2.1 = 1.65 \Rightarrow 0.4 \leq \Delta X \leq 1.7$

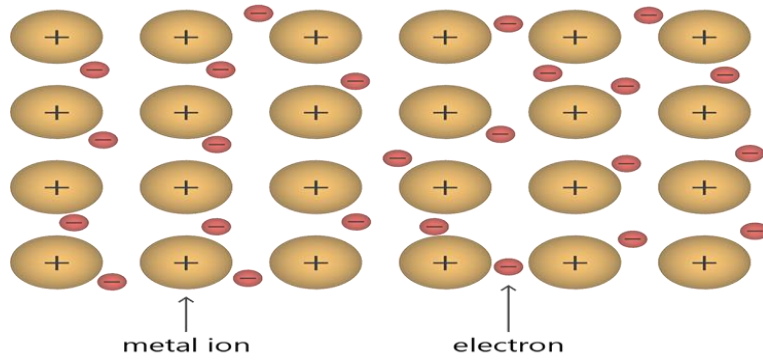
4- الخواص العامة للمركبات الشاردية :

- التركيب البلوي : لها بلورات صلبة و شكل محدد نتيجة قوى التجاذب بين الأيونات والكاتيونات .
- درجة الإنصهار والغليان : لها درجات إنصهار و غليان مرتفعة ، حيث يتطلب طاقة حرارية كبيرة لكسر الرابطة والتغلب على قوى التجاذب .
- الذوبانية : تذوب المركبات الأيونية في المذيبات القطبية نتيجة لتفكك الشبكة البلورية وإنجذاب أيوناتها إلى الأيونات المخالفة لها في الشحنة في المذيب القطبي .
- التوصيل الكهربائي : المركبات الأيونية غير موصلة للتيار الكهربائي في حالتها الصلبة لأن أيوناتها مقيدة برابطة أيونية قوية ، وتكون موصلة للتيار في حالتها الذائبة فقط على شكل محلول ، وتكون عبارة عن أيونات حرة في المحلول ، والتوصيل الكهربائي فيها يكون بسبب حركة الأيونات الحرة نحو الأيونات المخالفة لها في الشحنة .

3.1.1.II الرابطة المعدنية :

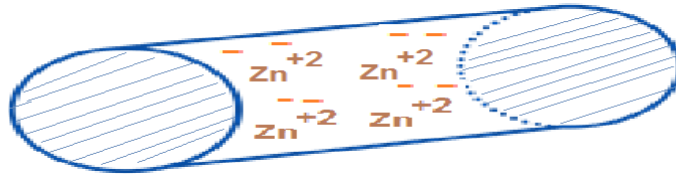
تشكل المعادن ثلاث أرباع العناصر في الجدول الدوري، وتتميز بخواص فيزيائية منها :
الناقلية الفعالة للحرارة - الناقلية الفعالة للكهرباء - اللمعان - قابلة للطرق - درجة الانصهار الكبيرة ،
هذه الخواص دفعت العالم لورنتز (Lorentz) عام 1916 لاقتراح أول نموذج للرابطة المعدنية ،
حيث افترض أن المعادن مشكلة من شوارد موجبة (cation) كروية غير قابلة للتشوه مغمورة داخل

سحابة الكترونية، ويتكون هذا الأخير من الكترولونات التكافؤ المنزوعة من الذرات المعدنية عند تشكيل الشوارد الموجبة وهذا لسهولة فقدانها لأن ساليبتها الكهربائية منخفضة، و تكون فيها الالكترولونات تتحرك بحرية داخل الشبكة المعدنية .
 إذن تظهر الرابطة المعدنية كرابط شوارد موجبة -الكترولونات غير متوضعة (متحركة) ، حيث تضمن التماسك الكبير في المعادن ، وهذا كما يوضحه الشكل 7 التالي .



الشكل 7 : الترابط المعدني

الرابطة المعدنية توجد في المعادن وكمثال على ذلك معدن الزنك كما هو موضح في الشكل 8 .



الشكل 8 : الترابط المعدني لمعدن الزنك

2.1.II الروابط بين الجزيئات:

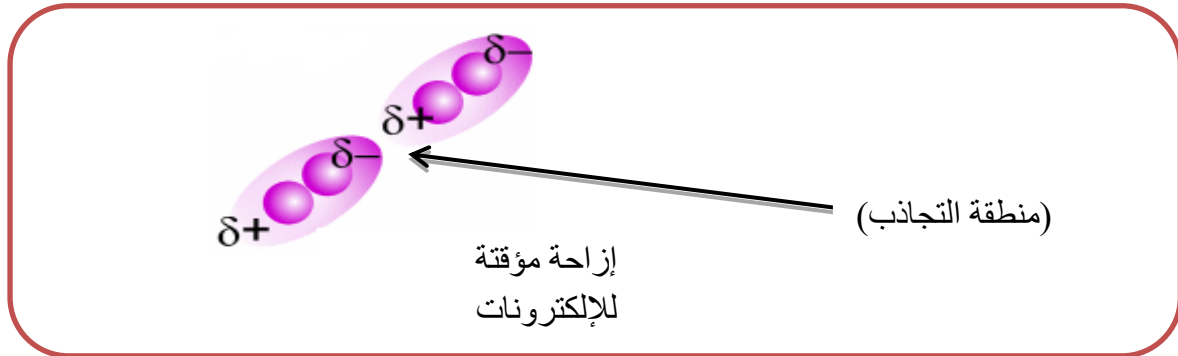
1.2.1.II روابط فاندرفالس (liaison de van der waals) :

تتجاذب الجزيئات فيما بينها تجاذبا ضعيفا نتيجة الفعل المتبادل بين النوى و الالكترولونات ، وأول من أشار إلى هذه القوى هو العالم الهولندي فاندرفالس van der waals (1873) وهذا طبقا للانحراف الملاحظ في سلوك الغازات النادرة ، فسميت هذه القوى الضعيفة بقوى فاندرفالس (force de van der waals) ، إن هذه القوى تكون اضعف من قوى التكافؤ ب 100 مرة .
 ويوجد نوعان من القوى بين الجزيئات وهما قوى التبعثر للندن في الجزيئات اللاقطبية وقوى التجاذب لكيسوم في الجزيئات القطبية.

أ- القوى الموجودة بين الجزيئات اللاقطبية - قوى التبعثر للندن (forces de dispersion de London) :

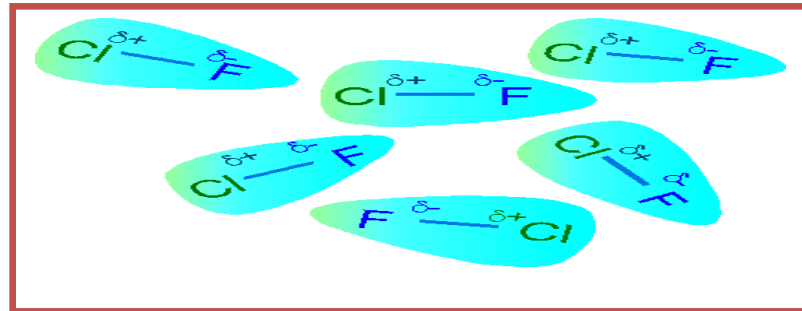
فسر العالم لندن 1930 تولد قوى جاذبة بين الجزيئات اللاقطبية التي تدعى بقوى التبعثر نتيجة الحركة المستمرة التي تقوم بها الإلكترولونات في افلاكها في الجزيء حول النواة ، حيث يحدث في لحظة زمنية قصيرة تباعد مركز الشحنات الموجبة والسالبة في الجزيء ، فينشأ ثنائي قطب ($+\sigma, -\sigma$) يتواجد لمدة قصيرة لكنها كافية لتشويه السحابة الالكترونية للجزيء المجاور ، فينشأ عن هذا التشويه عزم ثنائي قطب لحظي يؤدي إلى تجاذب

بين الجزيئات القطبية اللحظية ، توجد هذه القوى في الغازات الخاملة والجزيئات اللاقطبية مثل O_2 ، I_2 ... الخ ، كما هو موضح في الشكل 9 التالي .



الشكل 9 : الروابط بين الجزيئات قوى التبعثر للندن

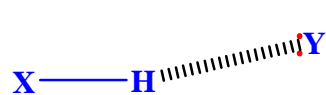
ب- القوى الموجودة بين الجزيئات القطبية - فعل كيسوم (forces de keesom) :
عندما تتركب المادة من جزيئات قطبية مثل (CO, CIF) ، هذا يعني أنه يمكن تمثيل كل جزيء قطبي بثنائي قطب كهربائي ، حيث يقوم القطب السالب له بجذب القطب الموجب لجزيء آخر مجاور ، وهذا الفعل يسمى بفعل كيسوم كما يوضحه الشكل 10.



الشكل 10: الروابط بين الجزيئات - قوى التبعثر للندن - للجزيئات CIF

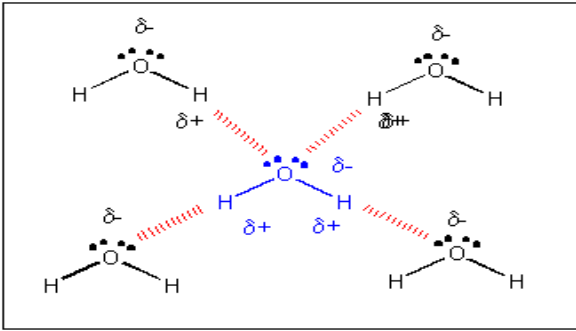
2.2.1.II الروابط الهيدروجينية :

تتشكل الرابطة الهيدروجينية بين الجزيئات التي تحوي على ذرة هيدروجين مرتبطة برابطة تساهمية قطبية مع عنصر شديد الكهروسالبية ؛ (F, O,N) ، ونرمز له بالرمز (X) وجزيئات تحوي عناصر شديدة الكهروسالبية وحاملة للزوج الإلكتروني ؛ (F, O,N) ونرمز لها بالرمز (Y) وتكون على النحو التالي :

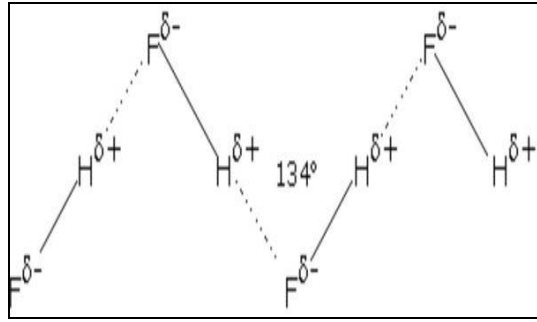


حيث : X و Y هما ذرتين شديدتي الكهروسالبية .

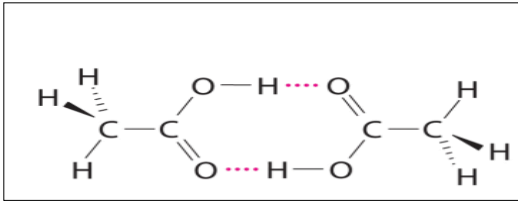
مثال : الروابط الهيدروجينية بين الجزيئات ؛ H_2O, NH_3, HF, CH_3COOH



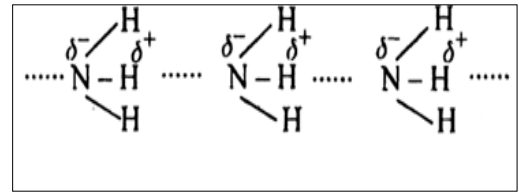
روابط هيدروجينية بين جزيئات



روابط هيدروجينية بين جزيئات الماء
فلوريد الهيدروجين



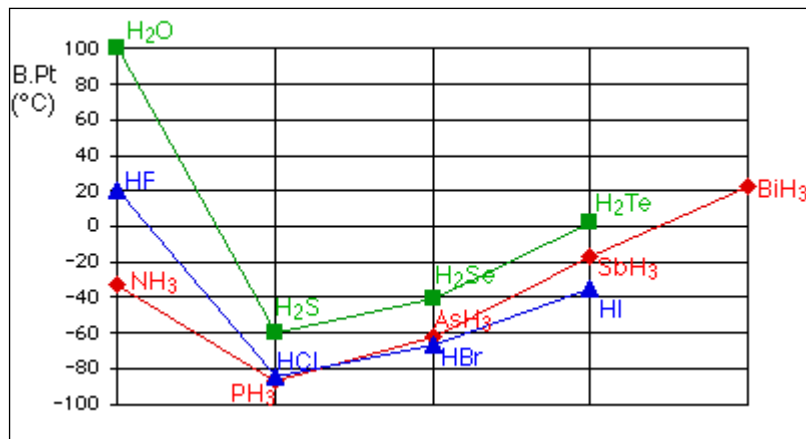
روابط هيدروجينية بين جزيئات



روابط هيدروجينية بين جزيئات النشادر
 CH_3COOH

*** خواص الروابط الهيدروجينية:**

- تتواجد الرابطة الهيدروجينية في الحالة السائلة والصلبة للمركبات .
- طاقة الروابط الهيدروجينية ضعيفة نسبيا ولكن أقوى من روابط فاندر فالس بـ 10 مرات .
- إن الرابطة الهيدروجينية لها أثر على خواص المادة ، فدرجات الغليان والانصهار للمواد المحتوية على روابط هيدروجينية أعلى من درجات الانصهار وغليان مثيلاتها من المواد ويظهر هذا الأثر واضح على جزيئات الماء ، فدرجات الغليان له $100^{\circ}C$ مرتفعة جدا إذا قورنت بدرجات غليان مركبات عناصر المجموعة VIA مع الهيدروجين بالرغم من أن الوزن الجزيئي للماء اقل ، والشكل 11 يوضح هذا التأثير .

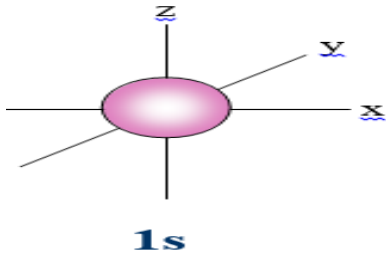


الشكل 11 : مخطط توضيحي لتأثير الروابط الهيدروجينية في رفع درجة الغليان للمركبات

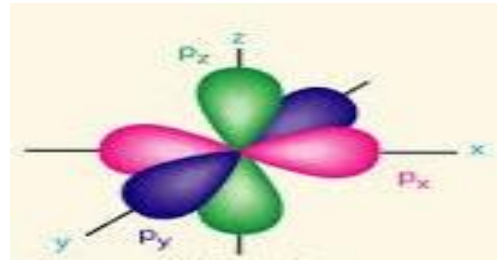
2.II الأوربتالات الذرية والجزيئية ومخطط الطاقة :

لمعرفة الأوربتالات الجزيئية ومخطط الطاقة لا بد من معرفة للأوربتالات الذرية أولاً .

1.2.II الأوربتال الذري (Orbitale atomique): تبين من معادلة شرودنجر ان احتمال وجود الكترون في الفضاء يتناسب مع طاقته و عبر عليها بذلك الحيز من الفراغ الذي يمكن ان يتواجد فيه الإلكترون .
تحتل الالكترونات التي تحتوي على اقل طاقة الأوربتال الكروي 1S وهو الأقرب للنواة ، ثم الأعلى 2S ويكون هذا الأوربتال ابعد عن النواة وحجمه اكب نسبيا ، أما "p" فله ثلاث أوربتالات متساوية الطاقة كل أوربتال على شكل نواة بين قطبين متقابلين متعامدة مع بعضها البعض ، تقع على ثلاث محاور Z ,Y,X ولذلك يرمز لها ب: P_Z, P_Y, P_X

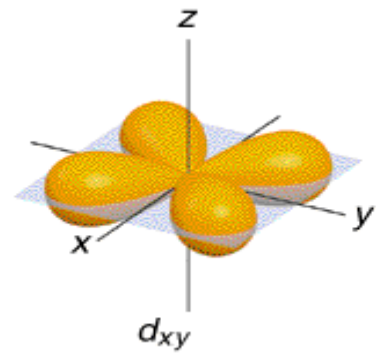
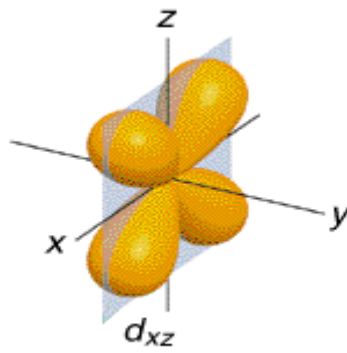
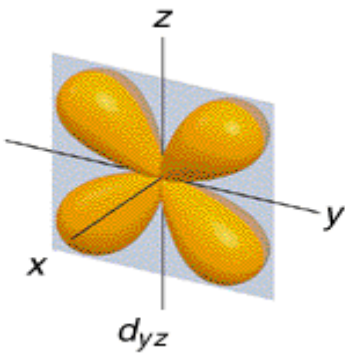
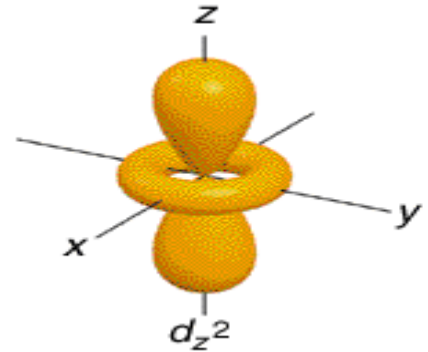
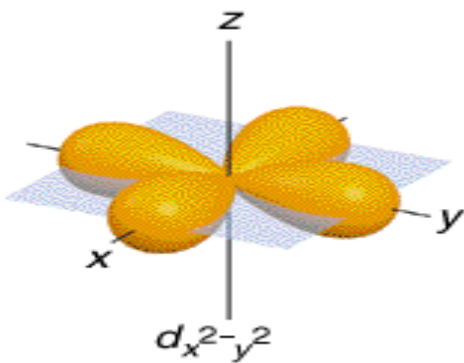


الأوربيتال الذري (S)



الأوربيتالات الذرية (P)

أما d فهو يحوي على خمس أوربيتالات متساوية الطاقة على مستوى المحاور كالتالي :



2.2.II الأوربتالات الجزيئية (Orbitale moleculare) :

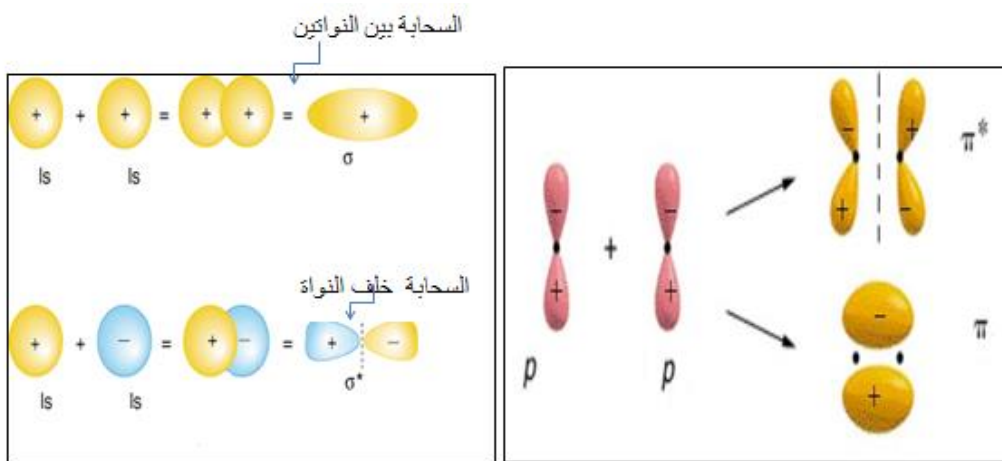
وهي المنطقة المشتركة بين الذرتين التي يحتمل ان يوجد فيها الكترونات .

وهناك عدة طرق استعملت لدراسة الجزيئات متعددة الذرات أهمها طريقة (LCAO) (الاتحاد الخطي للاوربتالات الذرية) (Linear Combination of Atomic Orbitales)، التي تعتبر أن الجزيء كوحدة واحدة يحدث فيها تداخل بين جميع الاوربتالات الذرية (O.A) لتكوين الاوربتالات الجزيئية (O.M)، اذا كان تداخل راسي يعطي (σ) واذا كان تداخل جانبي يعطي (π).

- تتكون الاوربتالات الجزيئية من اتحاد الاوربتالات الذرية اثناء اقترابها من بعضها، ويعطي كل اتحاد اوربتالين ذريين اوربتالين جزيئيين؛ اوربتال رابط و اوربتال مضاد للربط.

- الكثافة الالكترونية للاوربتال الجزيئي الرابط تكون معظم الوقت بين النوى، مساعدا بذلك على ارتباطهما كيميائيا ونرمز له بالرمز (σ أو Π).

- اما الكثافة الالكترونية للاوربتالات الجزيئية المضاد للربط تكون معظم الوقت خلف النوى، مسببا تباعدها وتدافعها عن بعضها البعض ويرمز له بالرمز (σ^* او π^*).



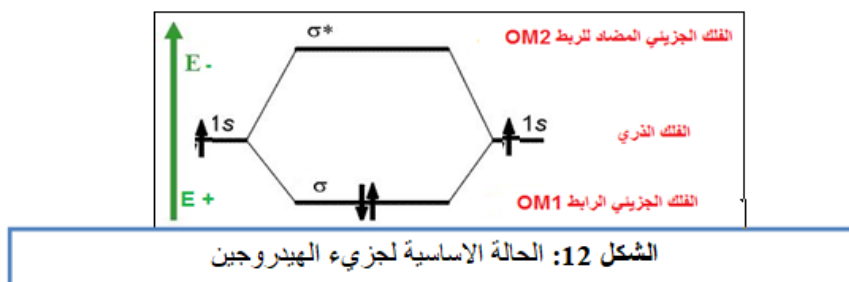
مثال : تمثيل الأوربتالات الجزيئية لجزيء الهيدروجين حسب طريقة LCAO.

في تكوين الروابط الجزيئية للهيدروجين نلاحظ الآتي؛

- مستوى الطاقة لـ OM_1 اصغر من مستويات الطاقة للأفلاك 1s لكل ذرة هيدروجين .

- مستوى الطاقة لـ OM_2 اكبر من مستويات الطاقة للأفلاك 1s لكل ذرة هيدروجين وكما يوضحه الشكل

12 الموالى :



الشكل 12: الحالة الأساسية لجزيء الهيدروجين

- عندما يشغل الإلكترونان الفلك الجزيئي الرابط OM_1 فإن مستواه الطاقي يكون اقل ، مما يعطي الأولوية لتشكيل الجزيء، لان الطبيعة تبحث دائما على مستوى الطاقة الأدنى ، في هذه الحالة نقول ان الإلكترونين يشغلان " مستوى رابط" ، وبالعكس إذا شغلا الفلك الجزيئي المضاد للرابط OM_2 ، نقول ان الاكترونين يشغلان مستوى "مضاد للرابط" .

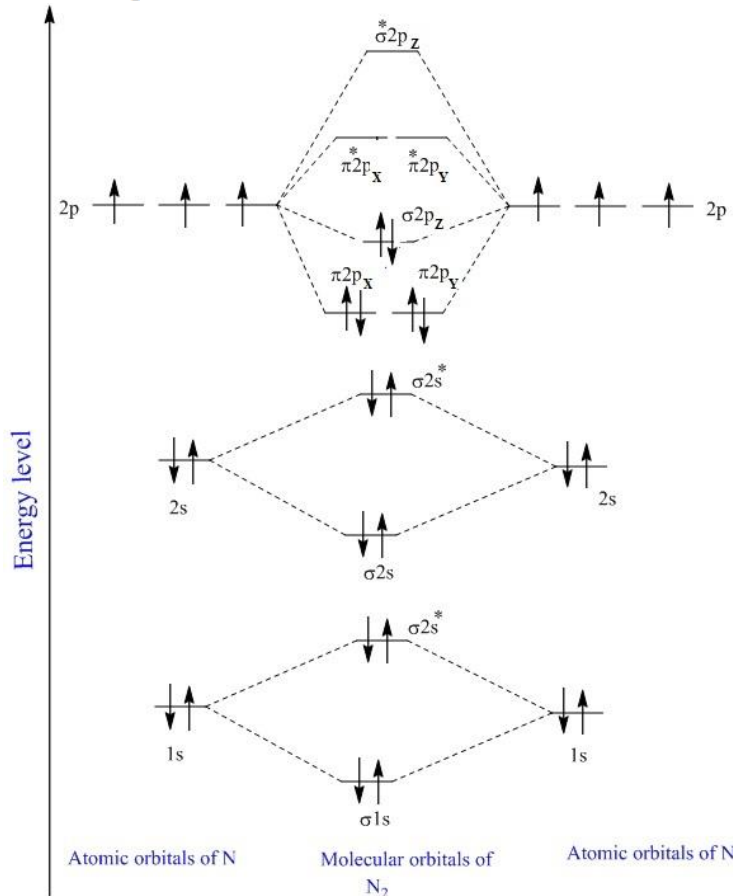
3.2.II مستويات الطاقة للأوربتالات الجزيئية :

1.3.2.II مخططات الطاقة للجزيئات ثنائية الذرة : بالاعتماد على مستويات الطاقة للأوربتالات الذرية يمكن تمثيل مخطط الطاقة للجزيئات ثنائية الذرة حسب الحالات التالية ؛
1. جزيئات متجانسة الذرات A-A :

في حالة ($Z < 16$) :

مثال 1 : نأخذ جزيء النتروجين (N_2) ، و نوضح المخطط الطاقوي له كما في الشكل 13 ، حيث نميز نوعين من الأوربتالات الجزيئية : اوربتالات جزيئية من نوع σ واوربتالات جزيئية من نوع π .

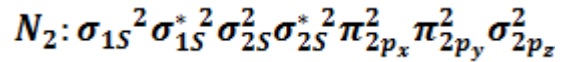
تحتوي كل ذرة الأزوت على خمسة إلكترونات خارجية، منها ثلاث إلكترونات من $2p^3$ و $2s^2$ و $1s^2$: $7N: [1s^2 2s^2 2p^3]$



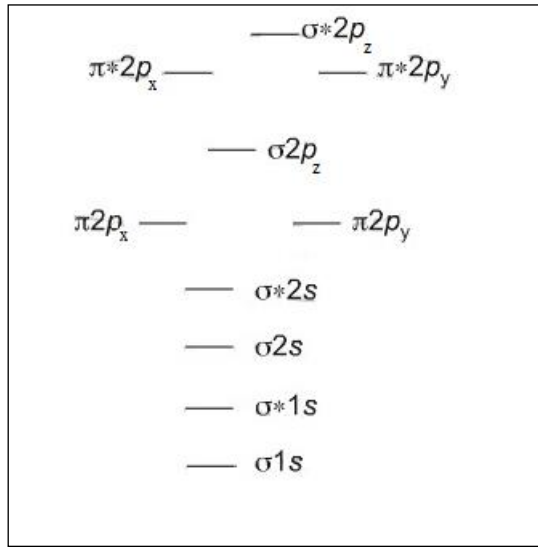
الشكل 13: مخطط الطاقة لجزيء الأزوت N_2

ملاحظات :

- الأوربتلات الجزيئية من نوع σ لها تناظرا حول محور الجزيء.
- عند اتحاد أوربتالين ذريين $2P_z$ نحصل على أوربتالين جزيئيين أحدهما رابط σ_{2Pz} والثاني مضاد للربط σ_{2Pz}^* .
- عند اتحاد أوربتالين ذريين $2P_x$ و $2P_y$ نحصل على أوربتالين جزيئيين Π_{2P_x} Π_{2P_y} على التوالي .
- تحتوي كل ذرة ازوت على خمسة الكترونات في طبقتهما التكافؤية .
- عدد الأوربتلات الجزيئية هو نفس عدد الأوربتلات الذرية التي شارك في تكوينها .
- البنية الالكترونية لجزيء N_2 :

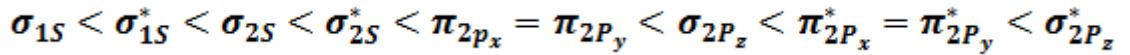


الحالة العامة: يوضح الشكل 14 مخطط الطاقة لجزيئات متجانسة الذرات A-A عندما $Z < 16$



الشكل 14 : مخطط الطاقة لجزيئات متجانسة الذرات A-A عند ($Z < 16$)

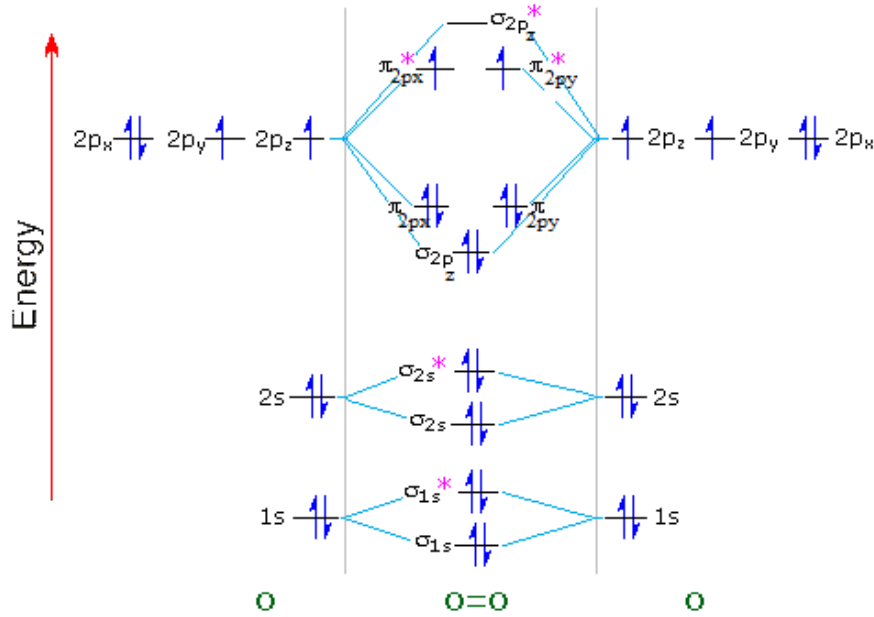
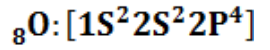
ويكون امتلاء الأوربتلات الجزيئية حسب الترتيب التالي :



عندما يكون المستويات الطاقية لـ $2P$ و $2S$ قريبة من بعضها ، تتدافع حينئذ الإلكترونات الموجودة على الأوربتالين σ_{2s} و σ_{2pz} بصورة متبادلة مما يؤدي إلى أن يصبح الأوربتالين Π_{2px} و Π_{2py} ذات طاقة أخفض من σ_{2pz} .

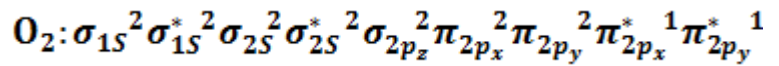
في حالة ($Z \geq 16$):

مثال 2 : نأخذ جزيء الأكسجين O_2 ، و نوضح المخطط الطاقوي له كما في الشكل 15 ، حيث نميز نوعين من الأوربتالات الجزيئية : اوربتالات جزيئية من نوع σ واوربتالات جزيئية من نوع π .
تحتوي كل ذرة اكسجين على ستة إلكترونات خارجية، منها إلكترونين اعزبين .

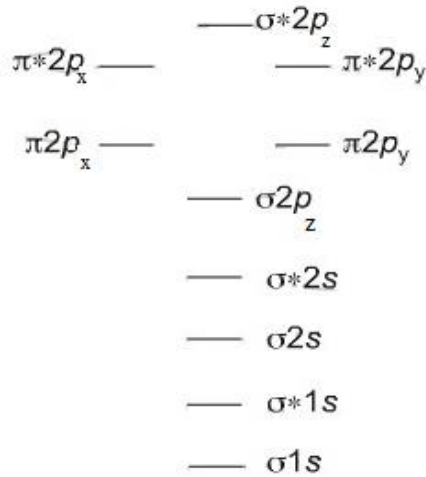


الشكل 15: مخطط الطاقة لجزيء الأكسجين O_2

- البنية الالكترونية لجزيء O_2 :



الحالة العامة : يوضح مخطط الطاقة لجزيئات متجانسة الذرات A-A عند ($Z \geq 16$) كما في الشكل 16 .



الشكل 16: مخطط الطاقة للجزيئات متجانسة الذرات A-A عند ($Z \geq 16$)

ويكون امتلاء الأوربتالات الجزيئية حسب الترتيب التالي:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_z} < \pi_{2p_x} = \pi_{2p_y} < \pi_{2p_x}^* = \pi_{2p_y}^* < \sigma_{2p_z}^*$$

2. جزيئات غير متجانسة الذرات A-B :

مثال 1 : نأخذ جزيء فلور الهيدروجين HF ، و نوضح المخطط الطاقوي للأوربتالات الذرية والجزيئية له ، كما في الشكل 17

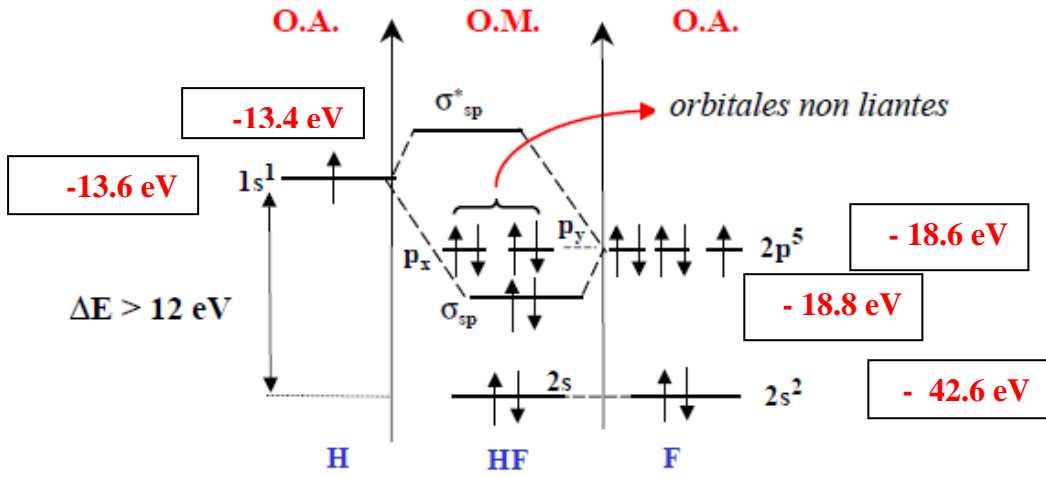
* البنية الالكترونية لذرة الهيدروجين $1s^1$: $1H$

* البنية الالكترونية لذرة الفلور : $1s^2 2s^2 2p^5$: $9F$

* تنتج الأوربتالات الجزيئية لفلوريد الهيدروجين من تداخل الأوربتال $1s$ للهيدروجين واحدى أوربتالات $2p$ للفلور ، و هذا لتقاربهما في المستوى الطاقوي .

* ان الأوربتال $1s$ في ذرة الهيدروجين لا يتداخل مع الأوربتال $1s$ ولا مع الأوربتال $2s$ لذرة الفلور ، ذلك لان الالكترونيات شديدة الارتباط بنواة الفلور الشديدة الشحن ، ولان ذرة الفلور أكثر كهروسلبية من ذرة الهيدروجين ، فإنها تعمل على جذب الكترونات التكافؤ بقوة عكس ذرة الهيدروجين .

* طاقة الأوربتالات $1s$ و $2s$ لذرة الفلور منخفضة جدا فهي لا تشارك في الربط .



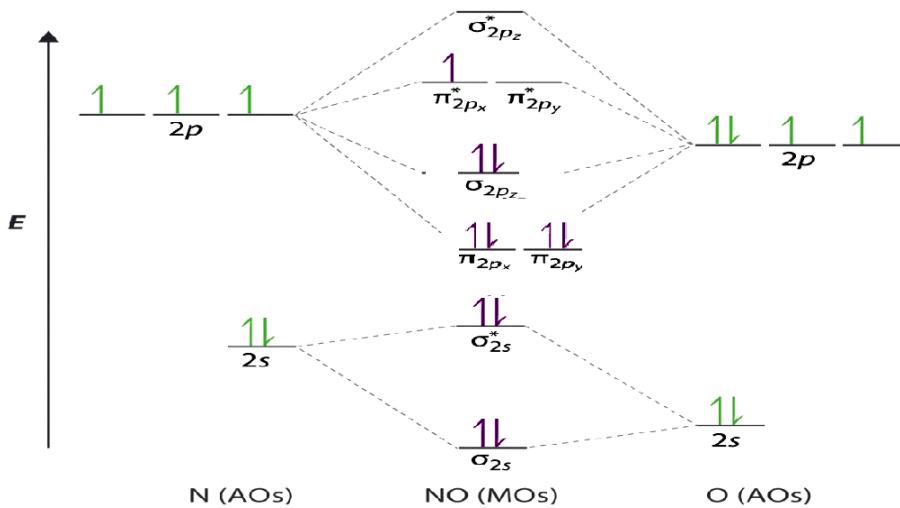
الشكل 17 : مخطط الطاقة لجزيء HF

*البنية الالكترونية للجزيء HF: $K(2S)^2(\sigma)^2(2p_x)^2(2p_y)^2$

ملاحظة: الذرة التي سالبيتها الكهربائية أكبر لها مدارات أقل طاقة وبالتالي تزيد مساهمتها في مدارات الربط ، أما الذرة التي سالبيتها الكهربائية أقل فلها مدارات أكبر طاقة ، وبالتالي تزيد مساهمتها في مدارات المضادة للربط

مثال 2 : نأخذ جزيء جزيء اكسيد الازوت NO ، و نوضح المخطط الطاقوي للأوربتالات الذرية والجزيئية له ، كما في الشكل 18 .

*البنية الالكترونية لذرة الاكسجين : $8O: 1S^2 2S^2 2P^4$ *البنية الالكترونية لذرة الازوت : $7N: 1S^2 2S^2 2P^3$



الشكل 18 : المخطط الطاقوي لجزيء اكسيد الازوت NO

* البنية الالكترونية لجزيء NO : $NO: k k \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^* 2 \pi_{2p}^4 \sigma_{2p}^2 \pi_{2p}^* 1$

2.3.2.II خصائص مخططات الطاقة : من الخصائص المستنتجة من مخططات الطاقة مايلي ؛

أ- رتبة الرابطة OL : تعرف أيضا بقرينة الرابطة وهي تتمثل في العلاقة التالية :

$$OL = \frac{n - n^*}{2}$$

حيث ؛ n : يمثل عدد الإلكترونات الرابطة .

n^* : يمثل عدد الإلكترونات الغير رابطة .

مثال 1 : جزيء الهيدروجين ، ($H_2 : \sigma_{1s}^2$) ، رتبة الرابطة $OL = \frac{2 - 0}{2} = 1$

رتبة الرابطة 1 ؛ يعني أن لدى جزيء الهيدروجين رابطة بين ذراته .

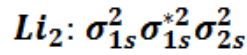
ب- العلاقة بين رتبة الرابطة ونوعها : العدد الذي تشير اليه رتبة الرابطة يدل على نوعها

مثال 2 : جزيء البيريليوم $Be_2 : \sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2}$ $3e_2$

رتبة الرابطة هي ؛ $OL = \frac{4 - 4}{2} = 0$

ان قيمة رتبة الرابطة لا يتشكل وهذا ما يفسر غياب جزيء Be_2 كجزيء مستقر

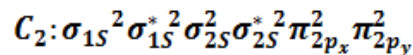
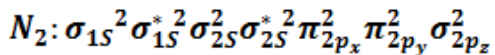
$$OL = \frac{4 - 2}{2} = 1$$



مثال 3 : جزيء Li_2

وهذا ما يفسر الرابطة البسيطة في جزيء الليثيوم ← (Li-Li)

مثال 4 : جزيء C_2 و N_2



$$OL(N_2) = \frac{10 - 4}{2} = 3$$

$$OL(C_2) = \frac{8 - 4}{2} = 2$$

في جزيء C_2 رتبة الرابطة 2 اي انه يحوي رابطة مضاعفة .

في جزيء N_2 رتبة الرابطة 3 وهذا ما يفسر تكون الرابطة الثلاثية .

ج - العلاقة بين رتبة الرابطة وطاقة الربط : طاقة الرابطة هي الطاقة المتحررة عندما تتحد ذرتان لتشكيل جزيء مستقر

، وتزداد طاقة الرابطة كلما ازدادت قوة الرابطة وتكون الرابطة أقوى كلما كانت قيمة رتبة الرابطة أكبر .

مثال 5 : طاقة الرابطة لجزيء N_2 كبيرة قدرها 940.5 KJ/mol ، ويرجع ذلك لتشكيل الرابطة الثلاثية .

د- العلاقة بين رتبة الرابطة و طول الرابطة : عندما تزداد رتبة الرابطة فان طول الرابطة ينقص ، لأن الذرات المتحدة اكثر تماسكاً .

3.3.2.II المغناطيسية العكسية والمغناطيسية الطردية للجزيئات :

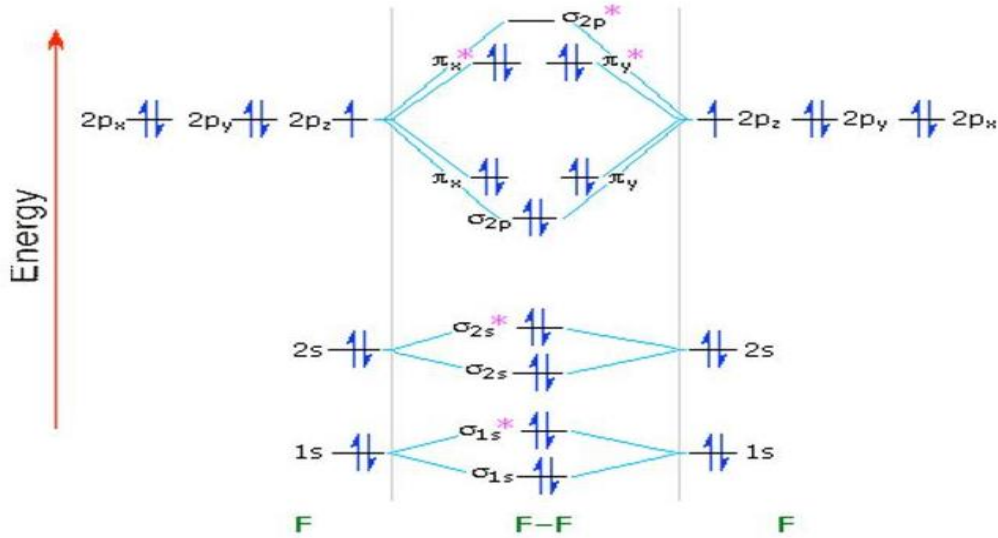
لقد وجد أن هناك بعض الجزيئات تنجذب نحو الحقل المغناطيسي الخارجي، بينما البعض الآخر لا يجذب، ويعود هذا الاختلاف إلى طبيعة الالكترونات الموجودة في الطبقة الخارجية بها ، فاذا كانت هذه الالكترونات غير متزاوجة عندئذ تنجذب الجزيئات نحو الحقل المغناطيسي الخارجي وتعرف بانها ذات مغناطيسية طردية (بارا مغناطيسية Para magnétique) ، و أما إذا كانت الالكترونات الطبقة الخارجية متزاوجة فان هذه الجزيئات لا تنجذب نحو الحقل المغناطيسي وتعرف بأنها ذات مغناطيسية عكسية (ديا مغناطيسية Dia magnétique) .

مثال 1 : ليكن لدينا جزيء F_2 المطلوب معرفة خصائصه المغناطيسية .

✚ التوزيع الإلكتروني لذرة الفلور كالتالي ؛

$${}_9F: 1s^2 2s^2 2p^5$$

وفي الشكل 19 الموالي يوضح المخطط الطاقوي لجزيء الفلور F_2 .



الشكل 19: مخطط الطاقة لجزيء الفلور F_2

✚ التوزيع الإلكتروني لجزيء الفلور كالتالي؛

$$F_2: K K \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p_z}^2 \pi_{2p_x}^2 \pi_{2p_y}^2 \pi_{2p_x}^{*2} \pi_{2p_y}^{*2}$$

✚ نجد وفق مخطط الطاقة لجزيء F_2 ان كل الالكترونات متزاوجة ومنه ينتج جزيء له خواص ديا مغناطيسية .

مثال 2 : جزيء الأكسجين O_2 يحوي إلكترونين أعزبين في الفلكين ؛ $\Pi_{2P_x}^*$ و $\Pi_{2P_y}^*$ وينتج بذلك جزيء له خواص بارامغناطيسية .

2.II التهجين والبنية الهندسية للجزيئات متعددة الذرات :

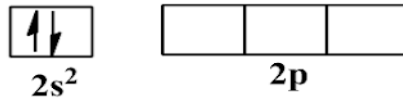
1.2.II **التهجين** : هو عبارة عن إتحاد أوربتالين أو أكثر متقاربين في الطاقة في نفس الذرة لتنتج أوربتالات جديدة متكافئة الطاقة .

إن تداخل الأوربتالات الذرية أعطى فكرة واضحة عن كيفية ترابط الجزيئات البسيطة ، ولكنها غير كافية لشرح الأشكال الهندسية للجزيئات المختلفة ، لذا تم اللجوء إلى نظرية التهجين ، ففي ذرة الكربون مثلا يمكن أن يحدث به ثلاث أنواع من التهجين ؛ فيتم في النوع الأول دمج أوربتال واحد **S** مع ثلاث أوربتالات من نوع **P** في المستوى الطاقة الرئيسي الثاني ، ليتكون أربع أوربتالات مهجنة من نوع SP^3 .

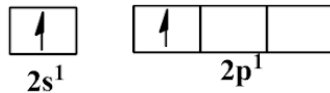
- وفي النوع الثاني يندمج أوربتال واحد **S** مع أوربتالين من نوع **P** في المستوى الطاقة الرئيسي الثاني ، ليتكون ثلاث أوربتالات مهجنة من نوع SP^2 .
- وفي النوع الثالث يندمج أوربتال واحد **S** مع أوربتال واحد من نوع **P** في المستوى الطاقة الرئيسي الثاني ، ليتكون أوربتالين مهجنين من نوع SP .

1.1.2.II التهجين من النوع SP : وكمثال على ذلك نأخذ جزيء هيدريد البريليوم BeH_2 .

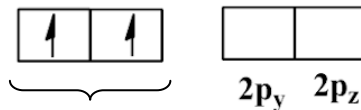
- كتابة التوزيع الإلكتروني لغلاف التكافؤ لذرة البريليوم في الحالة المستقرة ؛



- تتحول الذرة الي الحالة المثارة ؛

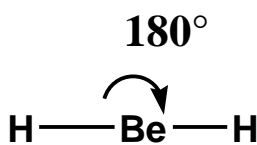


- يحدث الإتحاد بين الأوربتال **s** و أوربتال واحد **P** وينتج أوربتالين مهجنين من نوع SP الزاوية بينهما 180° درجة .

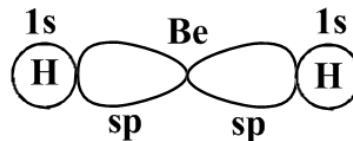


أوربتالين مهجنين من نوع

- تنشأ رابطتين بين ذرة البريليوم وذرتي الهيدروجين من التداخل المحوري بين الأوربتالين المهجنين SP في البريليوم والأوربتالين $1s$ في ذرتي الهيدروجين .

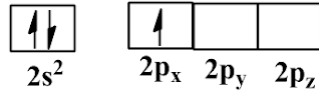


الشكل
الهندسي : خطي

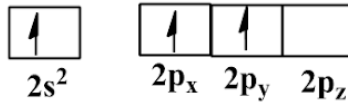


الزاوية بين الروابط 180° درجة

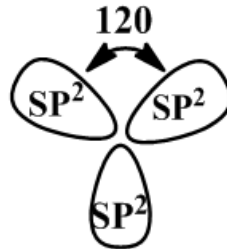
2.1.2.II التهجين من النوع SP^2 : نأخذ جزيء فلوريد البورون BF_3 كمثال.
- كتابة التوزيع الإلكتروني لغلاف التكافؤ لذرة البور في الحالة المستقرة ؛



- غلاف التكافؤ في الحالة المثارة ؛



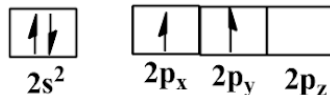
- يحدث اتحاد بين الأوربتال S مع أوربتالين من P ينتج ثلاث أوربتالات sp^2 مهجنة متماثلة في الشكل والطاقة والزوايا بينها 120 درجة .



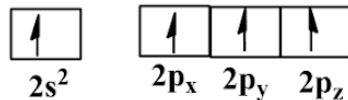
- تنشأ ثلاث روابط بين ذرة البور وثلاث ذرات الفلور من التداخل المحوري بين الأوربتالات المهجنة SP^2 للبور مع الأوربتالات 2P لذرات الفلور .

3.1.2.II التهجين من النوع SP^3 : نأخذ جزيء الميثان CH_4 كمثال .

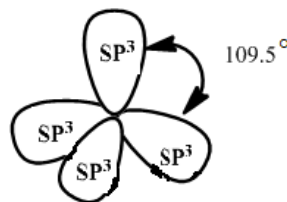
- غلاف التكافؤ لذرة الكربون في الحالة المستقرة ؛



- غلاف التكافؤ في الحالة المثارة ؛

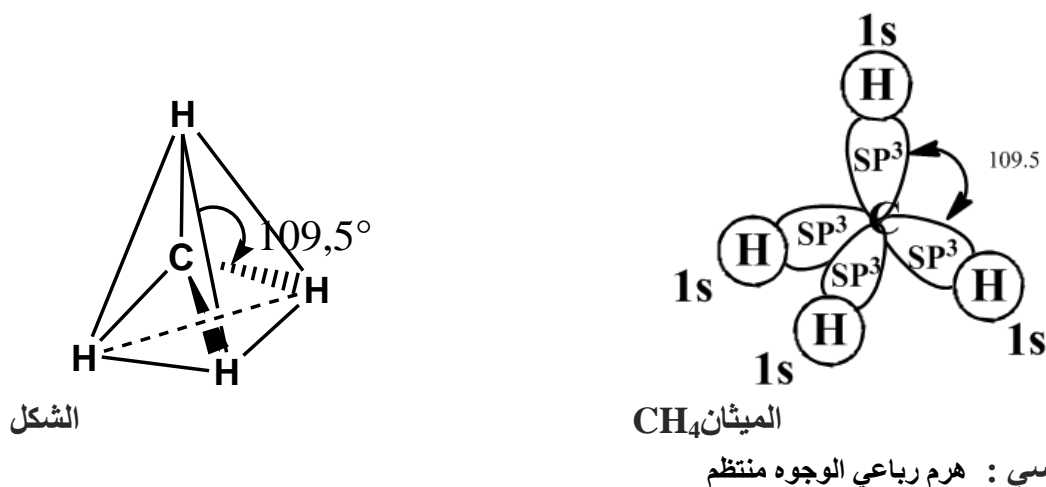


- يحدث اتحاد بين الأوربتال S مع ثلاث أوربتالات P ينتج أربعة أوربتالات SP^3 مهجنة متماثلة في الشكل والطاقة والزوايا بينها 109.5 درجة .



أربعة أوربتالات مهجنة SP^3 الزوايا بينها 109.5 درجة

- تتكون أربعة روابط بين ذرة الكربون وذرات الهيدروجين نتيجة التداخل المحوري بين الأوربتالات SP^3 في ذرة الكربون والأوربتالات $1s$ في ذرات الهيدروجين .



2.2.II البنية الهندسية للجزيئات متعددة الذرات حسب نظرية جيليسبي (Théorie de Gillespie) :

في سنة 1957 ، طور العالم الكيميائي جيليسبي نظريته وسماها طريقة (VSEPR) وهي تعني تأثير الأزواج الإلكترونية على تنافر الروابط (Valence Shell Electron Pair Repulsion) . وتكتب صيغة الجزيء على الشكل AX_nE_m . حيث : A : الذرة المركزية.

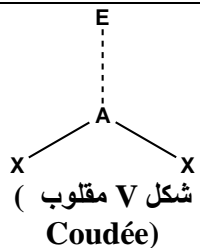
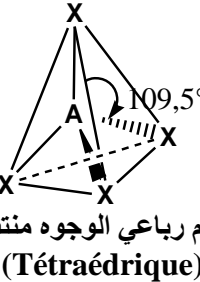

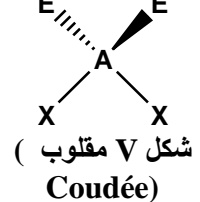
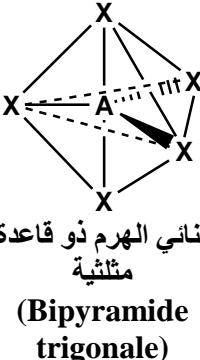
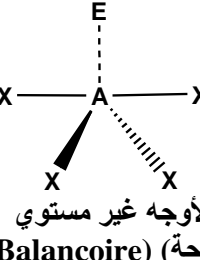
n : عدد الروابط البسيطة (الأحادية)؛ (الروابط σ أو التساندية) .

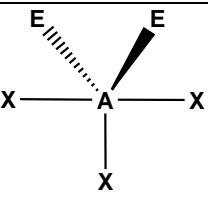
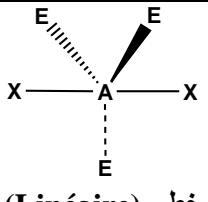
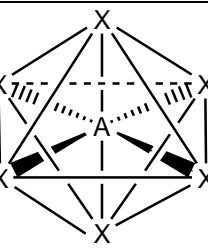
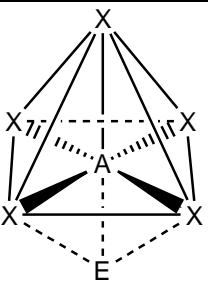
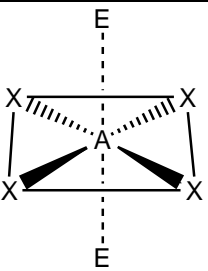
m : عدد الأزواج الحرة .

و تستخدم نظرية جيليسبي في الكيمياء بغرض تعيين الشكل الهندسي للجزيء وتحديد الزوايا بين الروابط . والجدول 3 الموالي يلخص مختلف الأشكال الهندسية حسب نظرية جيليسبي .

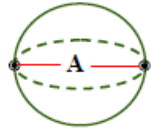
الجدول 3 : تمثيل الأشكال الهندسية حسب نظرية جيليسبي (طريقة VSEPR) .

الشكل الهندسي	AX_nE_m	N	m	n	مثال	التهجين
<p>خطي (Linéaire)</p>	AX_2	2	0	2	$BeCl_2$	SP
<p>مثلث متساوي الأضلاع مستوي (Triangle plan)</p>	AX_3		0	3	BF_3	

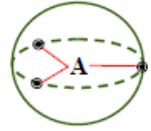
 <p>شكل V مقلوب (Coudée)</p>	AX_2E	3	1	2	SO_2	SP^2
 <p>هرم رباعي الوجوه منتظم (Tétraédrique)</p>	AX_4	4	0	4	CH_4	SP^3
 <p>هرم ذو قاعدة مثلثية (Pyramide Trigonale)</p>	AX_3E		1	3	NH_3	
 <p>شكل V مقلوب (Coudée)</p>	AX_2E_2		2	2	H_2O	
 <p>ثنائي الهرم ذو قاعدة مثلثية (Bipyramide trigonale)</p>	AX_5		0	5	PCl_5	
 <p>رباعي الأوجه غير مستوي (شكل أرجوحة) (Balancoire)</p>	AX_4E_1	5	1	4	SF_4	

 <p>(Forme T) T شكل</p>	AX_3E_2		2	3	BrF_3	SP^3d
 <p>(Linéaire) خطي</p>	AX_2E_3		3	2	XeF_2	
 <p>ثماني الوجوه منتظم (Octaédrique)</p>	AX_6		0	6	SF_6	SP^3d^2
 <p>هرم ذو قاعدة مربعة (Pyramide à base carrée)</p>	AX_5E_1	6	1	5	BrF_5	
 <p>مربع مستوي (Carré plan)</p>	AX_4E_2		2	4	XeF_4	

ومن خلال الشكل الهندسي تحدد الزوايا بين الروابط كالتالي :



2 doublets AX₂
linéaire : $\alpha = 180^\circ$



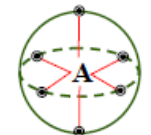
3 doublets AX₃
triangle plan : $\alpha = 120^\circ$, mais aussi AX₂E₁
 $\Rightarrow \alpha < 120^\circ$



4 doublets AX₄
tétraèdre : $\alpha = 109,5^\circ$, mais aussi AX₃E₁ et AX₂E₂ $\Rightarrow \alpha < 109,5^\circ$



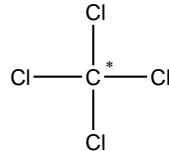
5 doublets AX₅
 $\alpha = 120^\circ$, $\beta = 90^\circ$
bipyramide à base triangulaire, mais aussi : AX₄E₁, AX₃E₂ et AX₂E₃



6 doublets AX₆
octaèdre : $\alpha = 90^\circ$,
mais aussi : AX₅E₁, AX₄E₂, AX₃E₃ et AX₂E₄

بصفة عامة : تمثل N عدد الأزواج الرابطة والأزواج الغير رابطة (n + m)؛ وهي تمثل عدد التهجين ومن خلاله نستطيع معرفة نوع التهجين .

مثال : ليكن لدينا المركب CCl₄ .



- عدد الأزواج الحرة للذرة المركزية m = 0

- عدد الأزواج الرابطة البسيطة (عدد الروابط σ) n = 4

- عدد التهجين N=(n+m)=4 ومنه ؛ نستنتج نوع التهجين وهو SP³ .

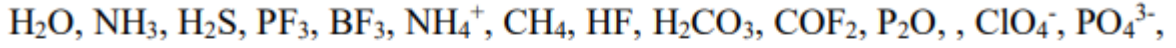
ومنه نقول أن هناك علاقة بين مجموع (عدد الروابط البسيطة والأزواج الحرة) ونوع التهجين كالتالي ؛

نوع التهجين	عدد التهجين (N)
SP	2
SP ²	3
SP ³	4
SP ³ d	5
SP ³ d ²	6

تمارين

التمرين الأول.

اعط تمثيل لويس للجزيئات والشوارد التالية مع تعيين الطريقة.



التمرين الثاني.

تتميز جزيئة SO_2 بهندسة من الشكل V حيث الزاوية بين الرابطين S-O هي $\alpha = 119^\circ$ والعزم الكلي

للجزيئة هو $\mu_T = \mu_{\text{SO}_2} = 1,633 \text{ D}$ ، طول الرابطة S-O هي $d = 1,435 \text{ \AA}$.

1. اعط تمثيل لويس لهذه الجزيئة (SO_2).

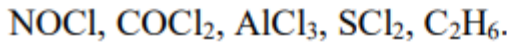
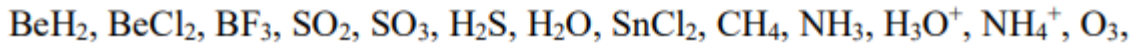
2. احسب عزم ثنائي القطب الجزئي للرابطة S-O بطريقتين.

3. احسب الشحنة الجزئية (δ) للذرتين S و O.

4. احسب النسبة الايونية للرابطة ($\delta\%$).

التمرين الثالث.

اعط تمثيل لويس والتمثيل الهندسي حسب نظرية جيلسبي VSEPR وتهجين المركبات التالية:



المحور الثالث

المعتقدات

III. المعقدات :

III.1 تعريف : المعقد هو عبارة عن شاردة متعددة الذرات التي تتكون من كاتيون معدني (cation métallique) يدعى الشاردة المركزية أو المركز التساندي و يرتبط به عدد معين من المجموعات (جزيئات أو شوارد) تدعى بالسنادات أو المرتبطات (Ligand)، ويتم الإرتباط بينهما بقوى جذب كهروساكنة.

وحيث أن؛

- المرتبطات : هي جزيئات أو شوارد قادرة على تقديم زوج إلكتروني أو أكثر .
- الشاردة المركزية : هي كتيون معدني المتمثلة بالمعادن الإنتقالية ذات الخصائص المغناطيسية والطيفية المختلفة

تقدم المرتبطات أزواجها الإلكترونية للشاردة المركزية القابلة للأزواج الإلكترونية مشكلة روابط تساهمية تساندية .

مثال 1 : لتكن الشاردة المعقدة التالية ؛ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

$$\text{لدينا ؛ } X_{\text{Cu}} + 4X_{\text{NH}_3} = +2 \Rightarrow X_{\text{Cu}} + 4(0) = +2 \Rightarrow X_{\text{Cu}} = +2$$

ومنه نقول أن الشاردة المركزية هي ؛ Cu^{2+} و هو المرتبط ؛ NH_3 .

مثال 2 : لتكن الشاردة المعقدة التالية ؛ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

$$\text{لدينا ؛ } X_{\text{Ag}} + 2X_{\text{CN}} = -1 \Rightarrow X_{\text{Ag}} + 2(-1) = -1 \Rightarrow X_{\text{Ag}} = +1$$

ومنه نقول أن الشاردة المركزية هي ؛ Ag^+ و هو المرتبط ؛ CN^- .

بصفة عامة : الشاردة المعقدة من الشكل ؛ $[\text{ML}_n]^q$ ، وحيث أن ؛

M : الشاردة المركزية ، L : المرتبطات ، n : عدد المرتبطات أو عدد التساند ، q : الشحنة .

أمثلة :

الشاردة المعقدة	الشاردة المركزية	المرتبط	عدد التساند
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	Zn^{2+}	CN^-	4
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Fe^{2+}	CN^-	6

III.2 تسمية المعقدات :

III.2.1 كتابة صيغة المعقد : عند كتابة صيغة المعقد ، تكتب رموز الذرات ثم الشوارد والجزيئات المكونة له بهذا الترتيب ؛ $[\text{C}(\text{L.a})_a (\text{L.n})_n (\text{L.c})_c]^q$ ، حيث أن ؛

C : الذرة أو الشاردة المركزية (métal Central) .
L.a : المرتبط شاردة سالبة (Ligand anionique) ؛

{ - لعضوية
 - عضوية }

L.n : المرتبط جزيئات معتدلة (Ligand neutre) ؛

{ - لعضوية
 - عضوية }

L.c : المرتبط شاردة موجبة (Ligand cationique) ؛

{ - لعضوية
 - عضوية }

كما يجب أن تكتب الصيغة بين عارضتين .
 ومن أمثلة ذلك :

المرتبطات		الشاردة المركزية	الشاردة المعقدة
NH ₃	NO ₂ ⁻	Ca ³⁺	[Ca(NO ₂) ₃ NH ₃]
المرتبط جزيئة معتدلة لا عضوية	المرتبط شاردة سالبة لا عضوية		
H ₂ O		Ti ³⁺	[Ti (H ₂ O) ₆] ⁺³
المرتبط جزيئة معتدلة لا عضوية			

2.2.III طريقة التسمية : تتم تسمية المعقدات حسب التسمية الحديثة كما يلي ؛

- يعطى عدد الأكسدة للشاردة المركزية بالأرقام الرومانية ؛ (I , II , III ,) .
- عند التسمية يذكر إسم الشاردة المركزية بعد أسماء المرتبطات والمذكورة في نفس الترتيب المعطى سابقا ؛

L.a , L.n , L.c metal central (C) (I , II , III ,)

- إذا كان المعقد شاردة سالبة نضيف النهاية "ate" لإسم المعدن المركزي .

مثال :

الشاردة المعقدة	التسمية
[Co(NO ₂) ₄ (NH ₃) ₂] ⁻	Tetra nitrodiammine cobaltate(III)
K[Co(NO ₂) ₄ (NH ₃) ₂]	Tetra nitrodiammine cobaltate(III) de potassium

- إذا كان المعقد شاردة موجبة أو معتدلة لا توجد نهاية معينة للإسم
- المرتبطات الشاردية السالبة التي تنتهي بـ "ure,ite,ate" نستبدلها بالنهاية "o" .

أمثلة :

الشاردة السالبة	الإسم	إسم المرتبط في المعقد
F^-	ion fluorure	Fluoro
Cl^-	ion chlorure	Chloro
Br^-	ion bromure	Bromo
I^-	ion iodure	Iodo
CN^-	ion cyanure	Cyano
SCN^-	ion thiocyanate	Thiocyanato
$S_2O_3^{2-}$	ion thiosulfate	Thiosulfato
NO_2^-	ion nitrite	Nitro
ONO^-	ion nitrite	Nitrito
CH_3COO^-	ion acétate	Acétato
$C_2O_4^{2-}$	ion oxalate	Oxalato

تذكر المرتبطات المعدلة بأسمائها العادية ماعدا :

المرتبطات المعدلة	إسم المرتبط
H_2O	Aqua
NH_3	Ammine
NO	Nitrosyl
CO	Carbonyl
CS	Thiocarbonyl
NS	thionitrosyl

لتوضيح عدد المرتبطات المختلفة نضيف لإسم المرتبط الكلمات (mono , di , tri , tetra , وتعني؛ (أحادي،ثنائي، ثلاثي، رباعي،)) ، والجدول 4 الموالي يوضح تسميات بعض المعقدات .

جدول 4 : أمثلة توضيحية لكيفية تسمية المعقدات الشاردية .

الشاردة المعدلة	التسمية
$[Co(NO_2)_3(NH_3)_5]$	Tri nitro penta ammine cobalte(III)
$[CrCl_2(H_2O)_4]^+$	Di chloro tetra aqua chrome (III)
$[NiF_6]^{2-}$	Hexa fluoro nickelate (IV)
$[PtCl(NH_3)_5]^{3+}$	Chloro penta ammine platine (IV)
$[Ag(CN)_2]^-$	Di cyano argentate (I)
$[Fe(H_2O)_6]^{+2}$	Hexa aqua fer (II)

3.III نظرية الرابطة في المعقدات :

1.3.III نظرية الرابطة التكافئية : ترتبط هذه النظرية بتهجين الأوربتالات الذرية للمركز التساندي (الشاردة المركزية) للحصول على أوربتالات هجينة فارغة ، وتنتج الرابطة من تداخل الأوربتالات المهجنة الفارغة للشاردة المركزية و الأوربتالات (الخالصة أو المهجنة) للمرتبطات ،تطبيق هذه النظرية على بعض المعقدات يعطى في الجدول 5 التالي :

جدول 5 : تطبيق نظرية الرابطة التكافئية على بعض المعقدات الشاردية .

الشاردة المعقدة	التسمية	العدد التساندي	التهجين	البنية الهندسية
$[Cu(NH_3)_2]^+$	Di ammine cuivre (I)	2	خطي	SP
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	Penta ammine zenc (II)	4	هرم رباعي الوجوه منتظم	SP ³
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	Penta cyano nickelate(II)	4	مربع مستوي	dSP ²
$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	Hexa ammine chrome (III)	6	ثماني الوجوه منتظم	d ² SP ³

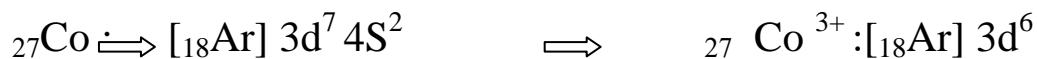
مثال 1 : دراسة تهجين المعقد الشاردي $[Co(CN)_6]^{3-}$:

التسمية : Hexa cyano cobaltate (III) .

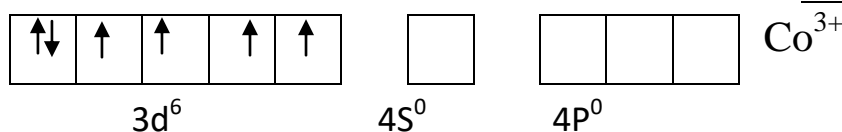
الشاردة المركزية : Co^{3+} : $X_{Co} + 6(-1) = -3 \Rightarrow X_{Co} = +3 \Rightarrow$

المرتبط : CN^- ، عدد التساند : 6 .

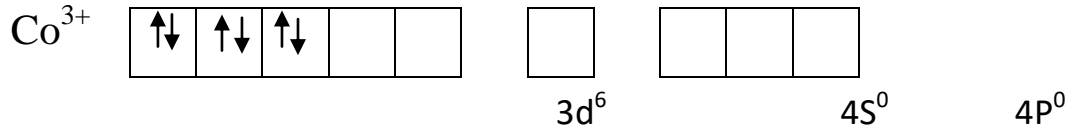
البنية الإلكترونية للشاردة Co^{3+} :



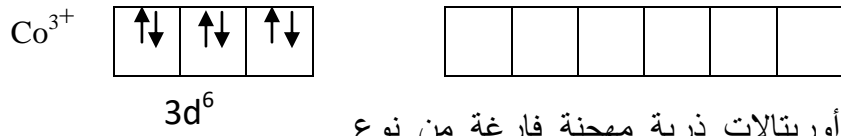
- الحالة الأساسية :



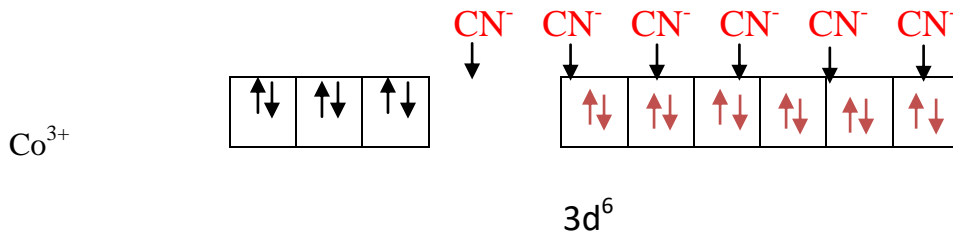
- حالة الإثارة : العزم المغناطيسي للشاردة المعقدة $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ يساوي الصفر ، أي أنه لا يحوي إلكترونات منفردة ، ومنه نقول أن كل الإلكترونات متزاوجة في الأوربتال d .
ومنه يصبح تمثيل الشاردة المركزية Co^{3+} تحت تأثير المرتبط CN^- على النحو التالي ؛



- حالة التهجين: عدد التساند 6 لذا يجب أن تظهر على الشاردة المركزية (Co^{3+}) 6 أوربتالات مهجنة فارغة من نوع d^2sp^3 .

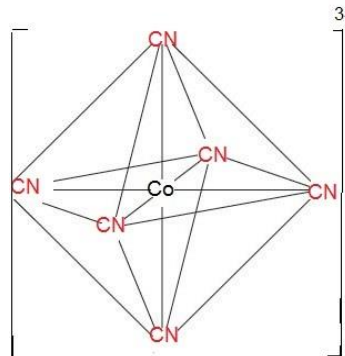


- تشكيل المعقد : تتشكل 6 روابط تساندية نتيجة تقديم المرتبط CN^- ستة أزواج إلكترونية لستة أوربتالات هجينة فارغة من نوع d^2sp^3 للشاردة المركزية Co^{3+} $\Leftrightarrow \text{Co}^{3+} + 6 (\text{CN}^-) \rightarrow [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$



- الحالة المغناطيسية : كل إلكترونات الشاردة المعقدة متزاوجة والبتالي المعقد ديا مغناطيسي .

- الشكل الهندسي للمعقد الشاردي : يتميز بالبنية لثماني الوجوه منتظم مركزه الشاردة Co^{3+} ورؤوسه المرتبطات CN^- كما في الشكل 20 .



الشكل 20 : الشكل الهندسي لثماني الوجوه منتظم

مثال 2 : دراسة تهجين المعقد الشاردي $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$:

التسمية : Hexa cyano ferrate (III)

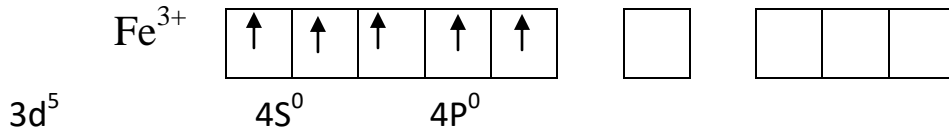
الشاردة المركزية : Fe^{3+} $\Rightarrow X_{\text{Fe}} = +3 \Rightarrow X_{\text{Fe}} + 6(-1) = -3$

المرتبط : CN^- ، عدد التساند : 6

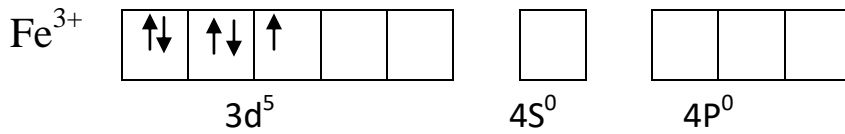
البنية الإلكترونية للشاردة Fe^{3+} :



- الحالة الأساسية :



- حالة الإثارة : العزم المغناطيسي للشاردة المعقدة $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ يساوي 1.73 MB ، أي أنه يحوي إلكترونات منفردا في الأوربتال d ، ومنه يصبح تمثيل الشاردة المركزية Fe^{3+} تحت تأثير المرتبط CN^- على النحو التالي ؛

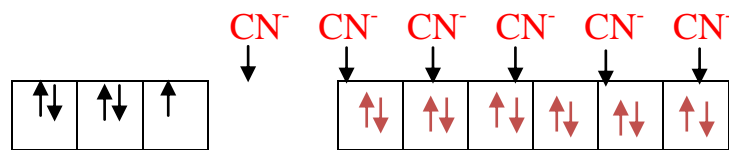


- حالة التهجين : عدد التساند 6 لذا يجب أن تظهر على الشاردة المركزية (Co^{3+}) 6 أوربتالات مهجنة فارغة من نوع d^2sp^3 .



6 أوربتالات ذرية مهجنة فارغة من نوع

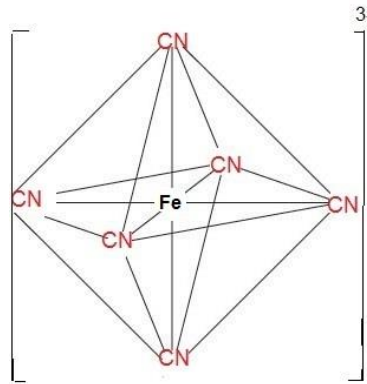
- تشكيل المعقد : تتشكل 6 روابط تساندية نتيجة تقديم المرتبط CN^- ستة أزواج إلكترونية لستة أوربتالات هجينة فارغة من نوع d^2sp^3 للشاردة المركزية Fe^{3+} .

$$\text{Fe}^{3+} + 6 (\text{CN}^-) \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$$


Fe^{3+}

$3d^5$

- الحالة المغناطيسية : يحتوي المعقد على إلكترونات أعزبا وبالتالي المعقد بارا مغناطيسي .
- الشكل الهندسي للمعقد الشاردي : يتميز بالبنية لثماني الوجوه منتظم مركزه الشاردة Fe^{3+} ورؤوسه المرتبطات CN⁻ ، وهو نفس الشكل 20 السابق ؛



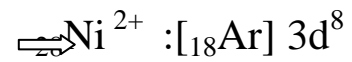
الشكل الهندسي ثماني الوجوه منتظم

مثال 3 : دراسة تهجين المعقد الشاردي $[Ni(CN)_4]^{2-}$:

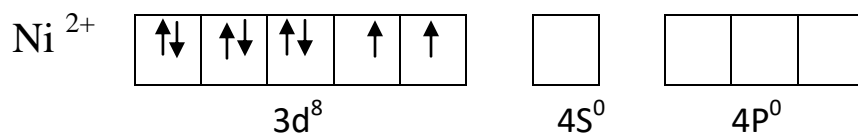
- التسمية : Tetra cyano nickelate (II)
- الشاردة المركزية : Ni^{2+} $\Rightarrow X_{Ni} + 4(-1) = -2 \Rightarrow X_{Ni} = +2$

- المرتبط : CN^- ، عدد التساند : 4

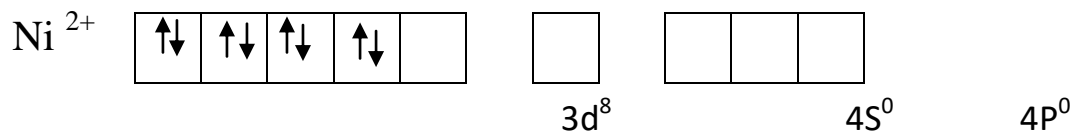
البنية الإلكترونية للشاردة Ni^{2+} :



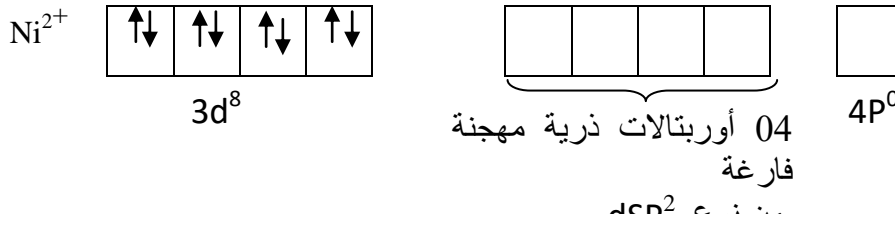
- الحالة الأساسية :



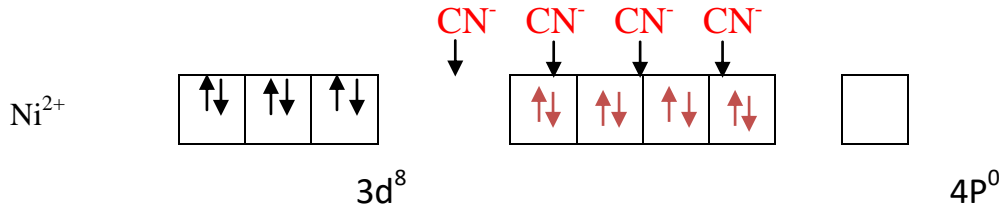
- حالة الإثارة : العزم المغناطيسي للشاردة المعقدة $[Ni(CN)_4]^{2-}$ يساوي الصفر ، أي أنه لا يحوي إلكترونات مفردة ، ومنه نقول أن كل الإلكترونات متزاوجة في الأوربتال d .
- ومنه يصبح تمثيل الشاردة المركزية Ni^{2+} تحت تأثير المرتبط CN^- على النحو التالي ؛



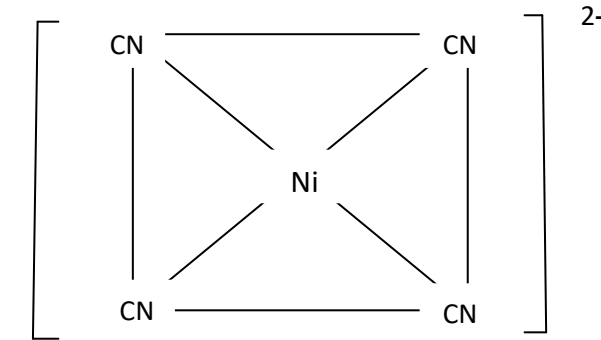
- حالة التهجين : عدد التساند 4 لذا يجب أن تظهر على الشاردة المركزية (Ni^{2+}) 4 أوربتالات مهجنة فارغة من نوع dsp^2 .



- تشكيل المعقد: تتشكل 4 روابط تساندية نتيجة تقديم المرتبط CN^- أربعة أزواج إلكترونية لأربعة أوربتالات هجينة فارغة من نوع dsp^2 للشاردة المركزية Ni^{2+} $\Leftrightarrow Ni^{2+} + 4 (CN^-) \rightarrow [Ni(CN)_4]^{2-}$



- الحالة المغناطيسية: كل إلكترونات الشاردة المعقدة متزاوجة وبالتالي المعقد ديا مغناطيسي .
 - الشكل الهندسي للمعقد الشاردي: يتميز بالبنية لثمانية الوجوه منتظم مركزه الشاردة Ni^{2+} ورؤوسه المرتبطات CN^- كما في الشكل 21 .



الشكل 21 : الشكل الهندسي مربع مستوي

مثال 4 : دراسة تهجين المعقد الشاردي $[Zn(CN)_4]^{2-}$:

التسمية : Tetra cyano zincate (II) .

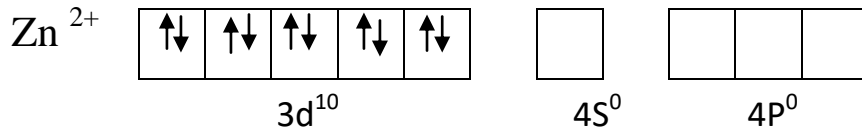
الشاردة المركزية : Zn^{2+} $\Rightarrow X_{Zn} = +2 \Rightarrow X_{Zn} + 4(-1) = -2$

المرتبط : CN^- ، عدد التساند : 4 .

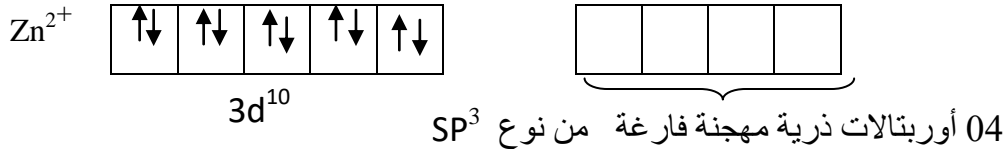
البنية الإلكترونية للشاردة : Zn^{2+} :



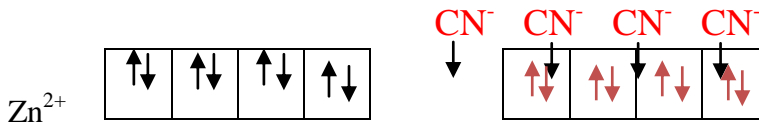
- الحالة الأساسية :



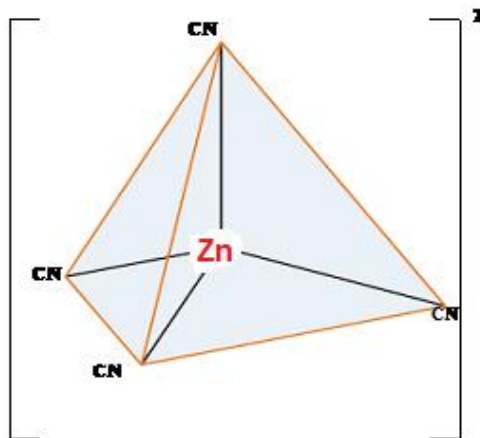
- حالة الإثارة : العزم المغناطيسي للشاردة المعقدة [Zn(CN)₄]²⁻ يساوي الصفر ، أي أنه لا يحوي إلكترونات منفردة ، ومنه نقول أن كل الإلكترونات متزاوجة في الأوربتال d .
- حالة التهجين: عدد التساند 4 لذا يجب أن تظهر على الشاردة المركزية (Zn²⁺) 4 أوربتالات مهجنة فارغة من نوع SP³ .



- تشكيل المعقد : بسدس 4 روابط تساهمية ببيجه بعديم المرابط CN أربعة أزواج إلكترونية لأربعة أوربتالات هجينة فارغة من نوع sp³ للشاردة المركزية Zn²⁺ \Leftrightarrow Zn²⁺ + 4 (CN⁻) \rightarrow [Zn(CN)₄]²⁻



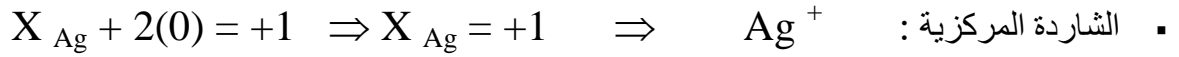
- الحالة المغناطيسية : كل إلكترونات الشاردة المعقدة متزاوجة والبتالي المعقد ديا مغناطيسي .
- الشكل الهندسي للمعقد الشاردي: يتميز ببنية هرم رباعي الوجوه منتظم مركزه الشاردة Zn²⁺ ورؤوسه المرتبطات CN⁻ كما في الشكل 22 .



الشكل 22: الشكل الهندسي هرم رباعي الوجوه منتظم

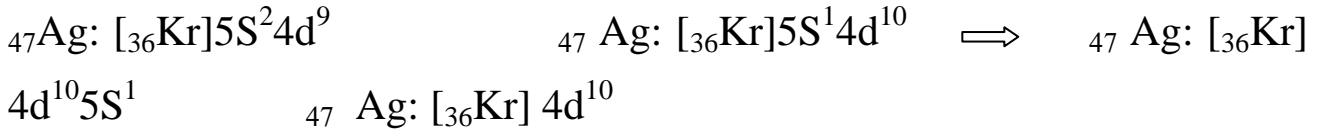
مثال 5 : دراسة تهجين المعقد الشاردي [Ag(NH₃)₂]⁺ :

التسمية : Di ammine argent (I)

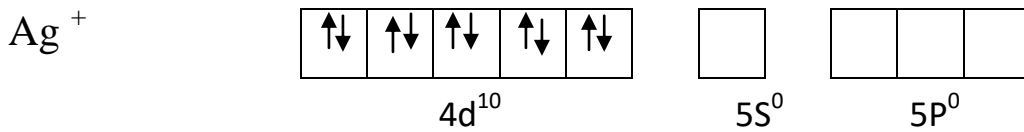


▪ المرتبط : NH_3 ، عدد التساند : 2

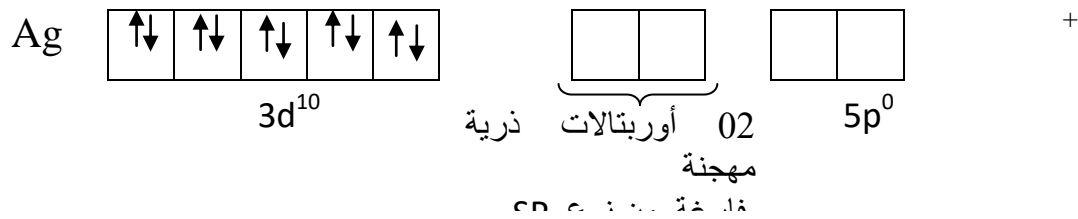
البنية الإلكترونية للشاردة Ag^+ :



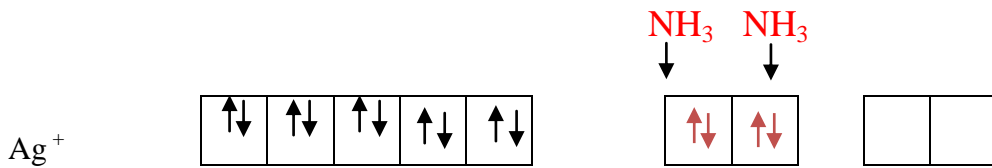
- الحالة الأساسية :



- حالة التهجين: عدد التساند 2 لذا يجب أن تظهر على الشاردة المركزية (Ag^+) 2 أوربتالات مهجنة فارغة من نوع SP .

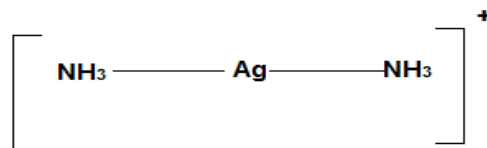


- تشكيل المعقد : تتشكل 2 روابط تساندية نتيجة تقديم المرتبط NH_3 زوجين إلكترونين للأوربتالين المهجنين فارغين من نوع sp للشاردة المركزية Ag^+ $\Leftrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$



- الحالة المغناطيسية : كل إلكترونات الشاردة المعقدة متزاوجة والبتالي المعقد ديا مغناطيسي .

- الشكل الهندسي للمعقد للشاردي : يتميز ببنية خطية مركزه الشاردة Ag^+ ورؤوسه المرتبطات NH_3 كما في الشكل 23



الشكل 23 : الشكل الهندسي خطي

2.3.III نظرية الحقل البلوري (Théorie de champ cristalline) :

نجحت هذه النظرية في توضيح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية وفهم طبيعة الرابطة بين المركز التساندي والمرتببات، حيث تؤثر المرتببات على الأوربتال d على للمركز التساندي فتغير طاقته من خلال الفعل المتبادل للقوي الكهروساكنة .

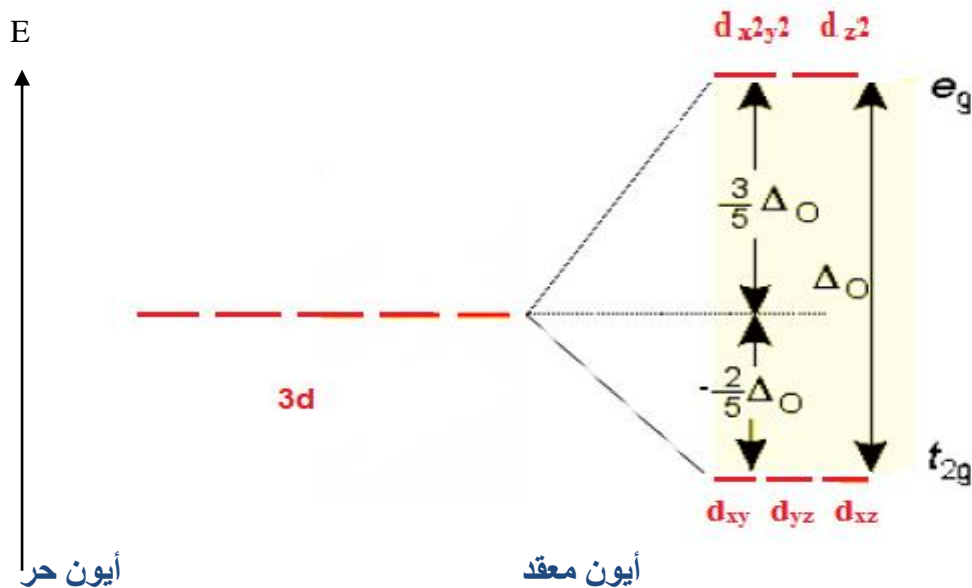
تفترض هذه النظرية أن المرتببات تشكل قبل اقترابها من الذرة المركزية حقلًا كرويًا متناظرًا و نقطيا وعند اقترابها تولد حول الذرة المركزية حقلًا كهربائيا ساكنا يؤثر على الكترونات المعادن على مستوى طاقة الاوربتال d ، وبذلك يحصل أنقسام (انقسام) يؤدي إلى نشوء مستويين طاقيين مختلفين .

من خلال تمثيل الأوربتالات d الخمسة نلاحظ الأوربتالات (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) تقع الكثافة الالكترونية ما بين المحاور ، بينما الأوربتالات $(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$ تقع كثافتها الالكترونية على المحاور ، وعند اقتراب المرتببات من الأوربتالات d نحصل على مستويين طاقيين ؛ (e_g, t_{2g}) .

1.2.3.III تأثير المجال البلوري للمعقدات الثمانية الوجوه (Complexe Octaèdre) :

لتكن الشاردة المركزية M^{n+} محاطة بـ 6 مرتببات مشحونة وبسبب التداخل الكهروستاتيكي على الإحداثيات (x,y,z) ، فإن الإلكترونات تكتسب إستقرارا نسبيا في الأوربتالات (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) لأن فصوصها تتجه بين الإحداثيات ، ويكون لها طاقة أدنى و يطلق عليها باسم المستوى الطاقوي t_{2g} ، ويحصل عكس ذلك على الأوربتالات $(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$ محدثا أقصى تنافر بين إلكترونات الاوربتالات d والمرتببات السالبة مما يؤدي إلى طاقة أعلى ، و يطلق عليها باسم المستوى الطاقوي e_g .

والشكل 24 يوضح مخططا لمستويات الطاقة للأوربتالات d .



الشكل 24 : مخطط مستويات الطاقة للأوربتالات d في حقل ثماني الأوجه .

نلاحظ أن طاقة للمستوى الطاقوي eg ترتفع بـ $3/5 \Delta o$ ، بينما تنخفض طاقة المستوى الطاقوي t_{2g} بـ $2/5 \Delta o$.

يطلق على الطاقة بين المستويين الطاقويين eg و t_{2g} بالمقدار Δo ، وهو يمثل طاقة الإنقسام أو طاقة المجال البلوري للمعدن ثماني الوجوه ووحدها الجول أو الكلوري .

* طاقة استقرار المجال البلوري لثماني الوجوه (E_{sc}) Energie de stabilisation du champ cristalline :

و هي طاقة الإستقرار للمعدن نتيجة وضع المدارات d في المجال البلوري ، و هي المجموع الجبري لطاقات جميع الإلكترونات في الأوربتالات الخمس d في ذلك المجال . و يرمز لها بالرمز (E_{sc}) .
و تعطى الطاقة الكلية لاستقرار المجال البلوري من المعادلة:

$$E_{sc} = x (-2/5) \Delta o + y (3/5) \Delta o + nP$$

حيث :

$x \leftarrow t_{2g}$: هو عدد الإلكترونات التي تشغل المستوى الطاقوي t_{2g} .

$y \leftarrow eg$: هو عدد الإلكترونات التي تشغل المستوى الطاقوي eg .

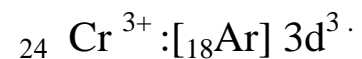
P : طاقة تكوين زوج من الإلكترونات .

n : عدد أزواج طاقة تكوين الزوج الإلكتروني .

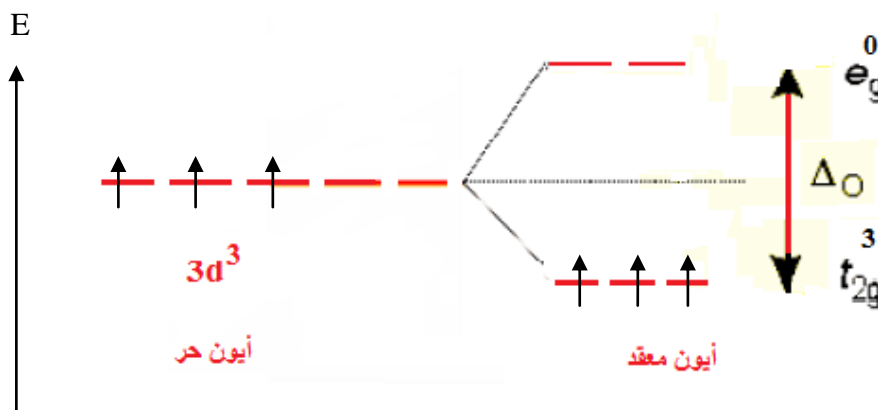
ملاحظة :

* طاقة الأزواج الإلكتروني P : هي الطاقة اللازمة لآزواج إلكترونات في أوربتال واحد ، فإذا كانت كبيرة فإن الإلكترون يفضل أن ينتقل إلى أوربتال أعلى في الطاقة .

مثال 1 : أحسب طاقة الإستقرار للمجال البلوري ثماني الوجوه للمعدن الشاردي $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$.
البنية الإلكترونية للشاردة المركزية :



ويكون التوزيع الإلكتروني على المستويات الطاقوية للأوربتالات d في حقل ثماني الأوجه على النحو التالي ؛



من العلاقة : $E_{sc} = x (-2/5 \Delta_o) + y (3/5 \Delta_o) + nP$

لدينا ؛ $n=0$ ، $e_g^0 \Rightarrow y=0$ ، $t_{2g}^3 \Rightarrow x=3$

ومنه ؛ $E_{sc} = 3 (-2/5 \Delta_o) + 0 (3/5 \Delta_o) + 0P \Rightarrow E_{sc} = -6/5 \Delta_o$

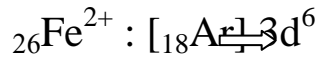
* مفهوم الحقل القوي والحقل الضعيف :

لتكن الشاردة المعدنية M^{n+} ذات البنية $d^{4,5,6,7,\dots}$ ، ولتكن Δ_o مقدار طاقة المجال البلوري لثماني الوجوه و P الطاقة اللازمة للإزدواج إلكترونين .

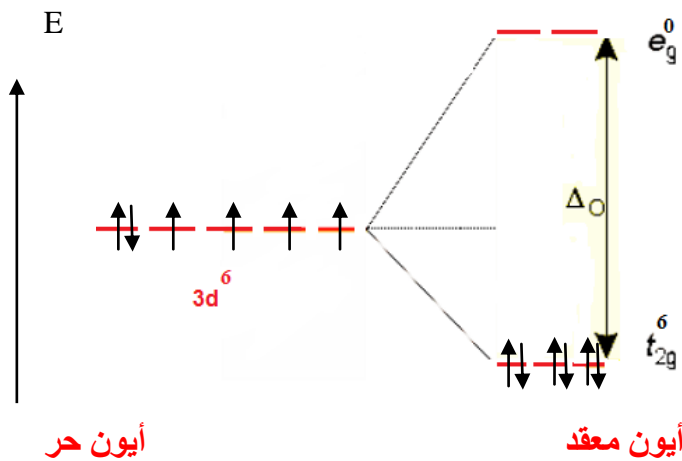
1. إذا كان $\Delta_o > P$: يكون المجال البلوري قوي ويكون للمرتبط حقل قوي ، وتحتل الإلكترونات السويات t_{2g} حتى التشبع ثم السويات e_g ، حيث لا تتحقق فيها قاعدة هوند لتباعد طاقة الأوربتالات بين المستويات الطاقوية (e_g و t_{2g}) ، والمعقد له عزم لفي ذاتي منخفض .

مثال 2 : إذا كان $\Delta_o > P$ في هذه الحالة أحسب طاقة الإستقرار للمجال البلوري ثماني الوجوه للمعقد الشاردي $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

البنية الإلكترونية للشاردة المركزية :



في هذه الحالة تكون قاعدة هوند غير محققة ، حيث التوزيع الإلكتروني يتم على المستويات الطاقوية للأوربتالات d في حقل ثماني الأوجه على النحو التالي ؛



من العلاقة : $E_{sc} = x (-2/5 \Delta_o) + y (3/5 \Delta_o) + nP$

لدينا ؛ $n=3$ ، $e_g^0 \Rightarrow y=0$ ، $t_{2g}^6 \Rightarrow x=6$

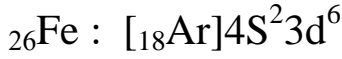
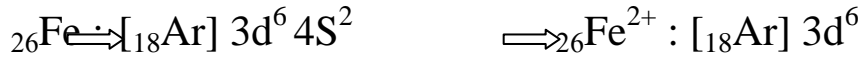
ومنه ؛ $E_{sc} = 6 (-2/5 \Delta_o) + 0 (3/5 \Delta_o) + 3P \Rightarrow E_{sc} = -12/5 \Delta_o + 3P$

• العزم اللفي الذاتي منخفض : $S = 0 (1/2) = 0$

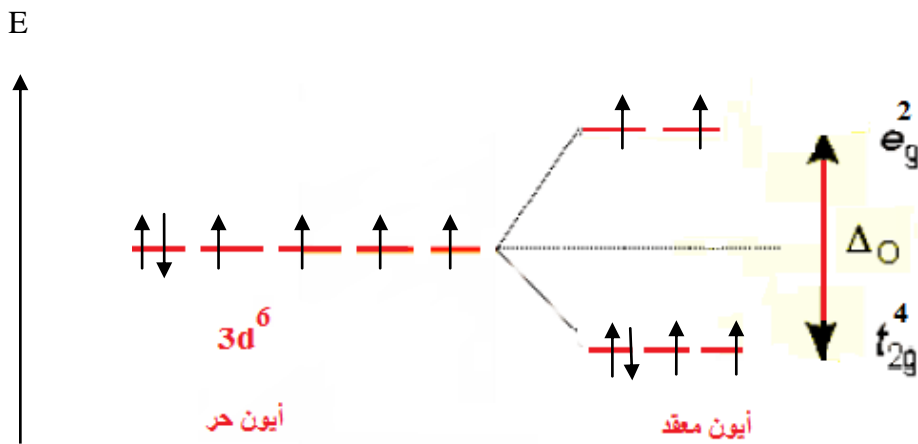
2. أما إذا كان $\Delta_o < P$: يكون المجال البلوري ضعيف ويكون للمرتبط حقل ضعيف وفي هذه الحالة لا تفقد المرتبطات إلكتروناتها بسهولة ، وتحتل الإلكترونات السويات (e_g و t_{2g}) حيث تتحقق فيها قاعدة هوند لتقارب طاقة الأوربتالات بين المستويات الطاقوية (e_g و t_{2g}) ، والمعقد يكون له عزم لفي ذاتي مرتفع .

مثال 3 : إذا كان $\Delta_o < P$ في هذه الحالة أحسب طاقة الإستقرار للمجال البلوري ثماني الوجوه للمعقد الشاردي $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

البنية الإلكترونية للشاردة المركزية :



في هذه الحالة تكون قاعدة هوند محققة ، حيث التوزيع الإلكتروني يتم على المستويات الطاقوية للأوربتلات d في حقل ثماني الأوجه على النحو التالي ؛



من العلاقة : $E_{\text{sc}} = x (-2/5 \Delta_o) + y (3/5 \Delta_o) + nP$

لدينا ؛ $n=1$ ، $e_g^2 \Rightarrow y=2$ ، $t_{2g}^4 \Rightarrow x=4$

ومنه ؛ $E_{\text{sc}} = 4 (-2/5 \Delta_o) + 2 (3/5 \Delta_o) + 1 P \Rightarrow E_{\text{sc}} = - 2/5 \Delta_o + P$

• العزم اللفي الذاتي مرتفع : $S = 4.(1/2) = 2$

والشكل 25 يوضح طاقة المجال البلوري لثماني الوجوه في الحالتين المذكورتين سلفا .



الحالة 2 : $\Delta_o < P$

الحالة 1 : $\Delta_o > P$

الشكل 25: علاقة طاقة المجال البلوري Δ_o بطاقة الازدواج الإلكتروني P.

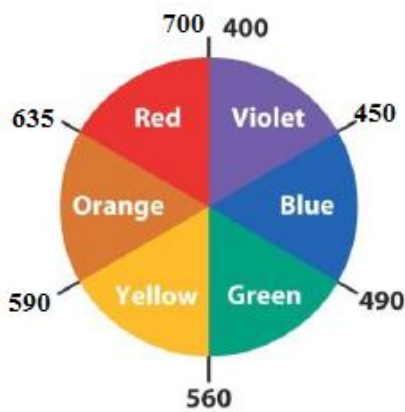
• ظاهرة اللون في المعقدات :

يفسر تلون المعقدات الشاردية للمعادن الإنتقالية بالقفز الإلكتروني لإلكترون الأوربتال d، تحت تأثير أشعة الطيف الضوئي يقفز الإلكترون من المستوى الأدنى إلى المستوى الأعلى بامتصاص الضوء ، وفي هذه الحالة يصدر المعقد اللون المكمل للون الممتص .

ويعطى طول الموجة λ للضوء الممتص من العلاقة :

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} , \quad c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1} \quad \text{حيث} \quad \Delta E = \Delta \epsilon = \frac{hc}{\lambda}$$

إستطاعت نظرية المجال البلوري أن تعطي تفسير مقنع و واضح لظهور الألوان في الشوارد المعقدة للمعادن الإنتقالية ، حيث بينت العلاقة بين ألوان المعقدات المتعددة و الواسعة النطاقات . ذلك باننتقال الإلكترون المنفرد من المجموعة t_{2g} إلى مجموع و عند عودته يطلق موجة في المجال المرئي . تستخدم ظاهرة الألوان لفهم ألوان المركبات للمعقدات الشاردية ، فعلى سبيل المثال عند الضوء الأبيض من خلال ماده تمتص الضوء الأحمر، فإنه يظهر للمادة للمشاهد باللون الأخضر ، وهو يمثل اللون المكمل للأحمر ، ويمكن توضيح الألوان المكملة لبعضها كأزواج متقابلة في دائرة الألوان المبيّن في



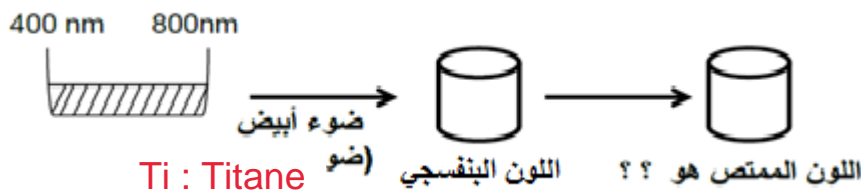
الشكل 26: د

وفي الشكل 27 يوضح طول الموجة لأطياف اللون الممتص .

اللون	طول الموجة
الأحمر	700–635 nm ~
البرتقالي	635–590 nm ~
الأصفر	590–560 nm ~
الأخضر	560–490 nm ~
الأزرق	490–450 nm ~
البنفسجي	450–400 nm ~

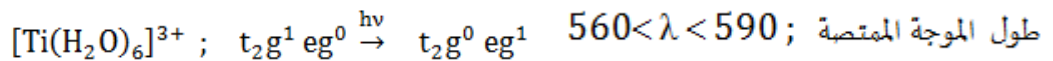
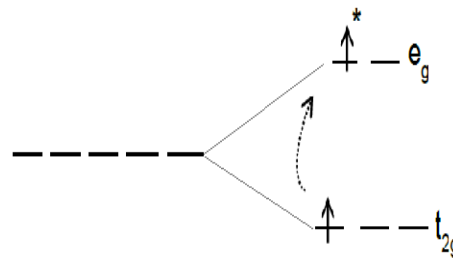
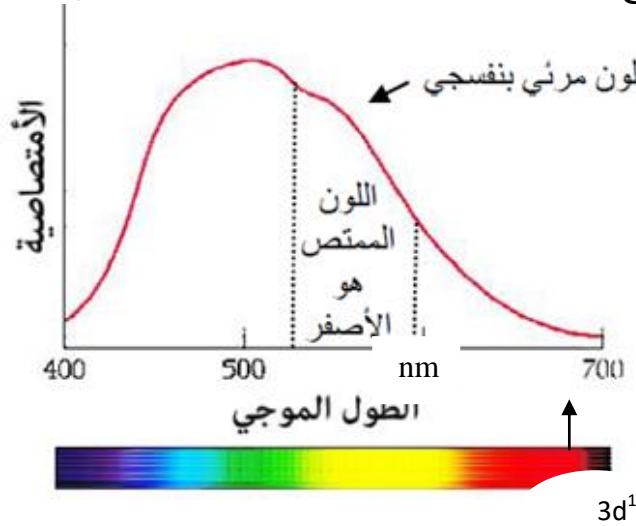
الشكل 27 : طول الموجة لأطياف اللون الممتص

مثال 5 : ليكن لدينا المعقد الشاردي $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ، لونه بنفسجي ماهو اللون الممتص إذا ؟



عندما نمرر اللون الأبيض عبر كأس يحتوي على المعقد المذكور فإن اللون الممتص هو اعتمادا على دائرة الألوان هو اللون الأصفر .

التفسير : الشاردة المركزية للمعدن الانتقالي Ti^{3+} التي تحمل البنية الإلكترونية التالية ؛ $[18Ar] 3d^1$: Ti^{3+} ، يحتل فيها الإلكترون الموجود في الأوربتال d المستوى الطاقوي الأقل t_{2g} ، نتيجة تمرير طاقة ضوئية ينتج إنتقال إلكترون من المستوى t_{2g} إلى المستوى e_g ، و هي عملية إنتقال للإلكترون من الحالة المستقرة إلى الحالة المثارة ، ينتج عنها تحول للون المحلول من اللون الأصفر إلى اللون البنفسجي.



* قياس مقدار طاقة المجال البلوري لثمانى الوجوه Δ_o :

مثال 1 : ليكن لدينا المعقد الشاردي $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ، ولقياس مقدار طاقة المجال البلوري Δ_o ، لابد من إيجاد قيمة طول الموجة لطيف الإمتصاص λ .

عند إمتصاص طاقة ضوئية للمعقد ينتج تغير في اللون نتيجة إنتقال إلكترون من المستوى t_{2g} إلى المستوى e_g ، معطيا حزمة إمتصاص قدرها 20200 cm^{-1} .
المطلوب حساب المقدار Δ_o ؟

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{\frac{1}{\lambda}} = \frac{1}{20200} \text{ cm} = \frac{10^{-2}}{20200} \text{ m} = 495 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 495 \text{ nm}$$

$$\Delta_o = \Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{495 \cdot 10^{-9}} = 4,053 \cdot 10^{-19} = 405,3 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 405,3 \cdot 10^{-24} \text{ kJ}$$

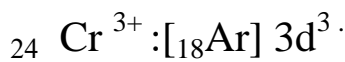
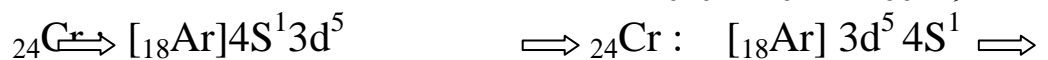
$$\Delta_o = 405,3 \cdot 10^{-24} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 244,1 \text{ KJ/mol} \left\{ \begin{array}{l} \text{ذرة 1} \\ \Delta_o \leftarrow N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \end{array} \right.$$

مثال 2 : إذا كان قيمة العدد الموجي للمعقد الشاردي $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ هي 174000 Cm^{-1} .

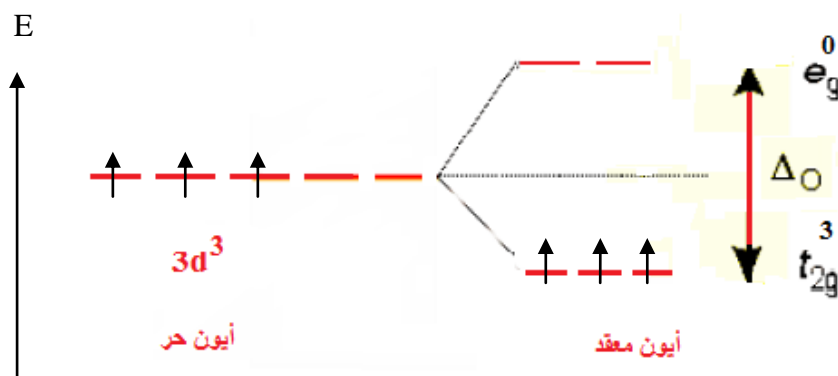
المطلوب ؛ 1 - حساب طاقة المجال البلوري Δ_o لهذا المعقد ؟

2- ماهي طاقة إستقرار المجال البلوري له؟

البنية الإلكترونية للشاردة المركزية :



ويكون التوزيع الإلكتروني على المستويات الطاقوية للأوربتلات d في حقل ثماني الأوجه على النحو التالي ؛



1 - حساب طاقة المجال البلوري Δ_o :

$$\lambda = \frac{1}{\nu} = \frac{10^{-2}}{17400} = 575 \cdot 10^{-9} \text{ m} \Rightarrow \Delta_o = \frac{hc}{\lambda} \cdot N_A = \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6.023 \cdot 10^{23}}{575 \cdot 10^{-9}}$$

$$\Delta_o = 20,81 \cdot 10^4 \text{ J/mol} = 208,1 \text{ KJ/mol}$$

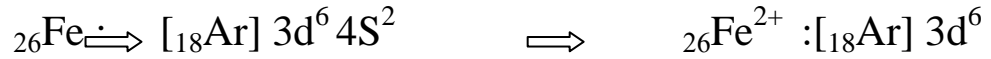
2- حساب طاقة إستقرار المجال البلوري E_{sc} :

$$E_{sc} = 3 \left(-\frac{2}{5} \Delta_o \right) + 0 \left(\frac{3}{5} \Delta_o \right) + 0 P ; E_{sc} = -\frac{6}{5} \Delta_o = -\frac{6}{5} (208,1) = -249,72 \text{ KJ/mol}$$

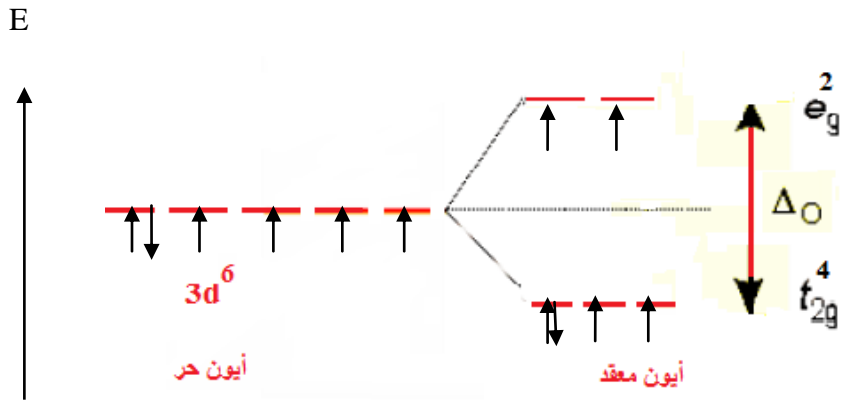
مثال 3 : وضح كيف يكون الإنقسام في الحقل البلوري ، وأعطي عدد الإلكترونات في كل مستوى طاقي ، ثم أحسب العزم اللفي وطاقة الإستقرار للمجال البلوري لثماني الوجوه .

[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	[CoF ₆] ⁴⁻	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	المعقد الشاردي
275,08	155.48	392,886	124,383	Δ _o (KJ/mol)
251,16	251,16	210,496	210,496	P (KJ/mol)

1- المعقد الشاردي [Fe(H₂O)₆]²⁺



بما أن $\Delta_o < P$ \Leftarrow العزم اللفي الذاتي مرتفع و المرتبط H_2O ذو حقل ضعيف ، وتحتل الإلكترونات السويات t_{2g} و e_g (قاعدة هوند محققة) .



$$* E_{\text{sc}} = 4 \left(-\frac{2}{5} \Delta_o \right) + 2 \left(\frac{3}{5} \Delta_o \right) + 1 P \Rightarrow E_{\text{sc}} = -\frac{2}{5} \Delta_o + P = -\frac{2}{5}(124,383) + 210,496$$

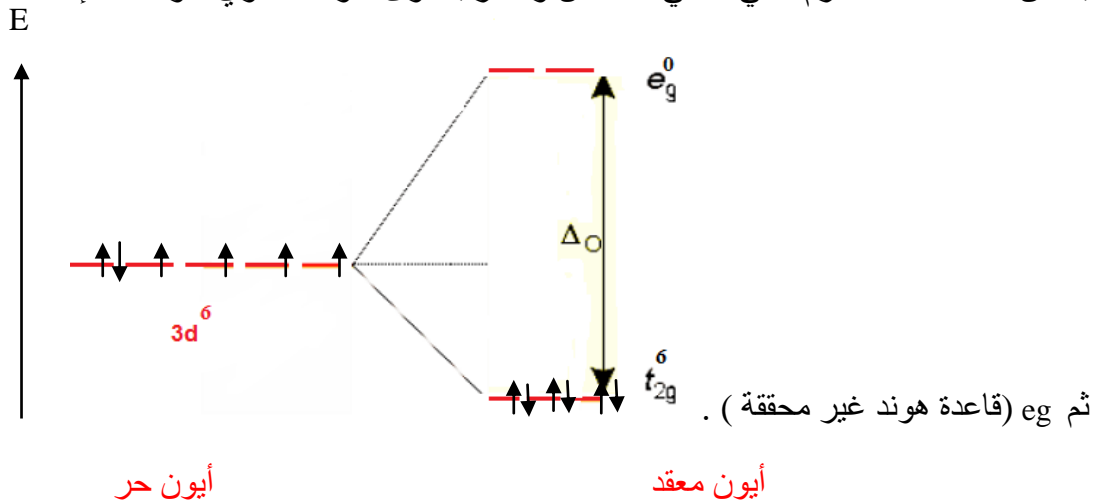
$$E_{\text{sc}} = 160,74 \text{ KJ/mol}$$

$$* S = 4(1/2) = 2$$

2 - المعقد الشاردي [Fe(CN)₆]⁴⁻



بما أن $\Delta_o > P \Leftarrow$ العزم اللفي الذاتي منخفض و المرتبط وى ذو حقل قوي ، وتحتل الإلكترونات السويات t_{2g}



$$E_{sc} = 6 \left(-\frac{2}{5} \Delta_o \right) + 0 \left(\frac{3}{5} \Delta_o \right) + 3 P \quad E_{sc} = -12/5 \Delta_o + 3 P = -12/5(392,886) + 3*210,496$$

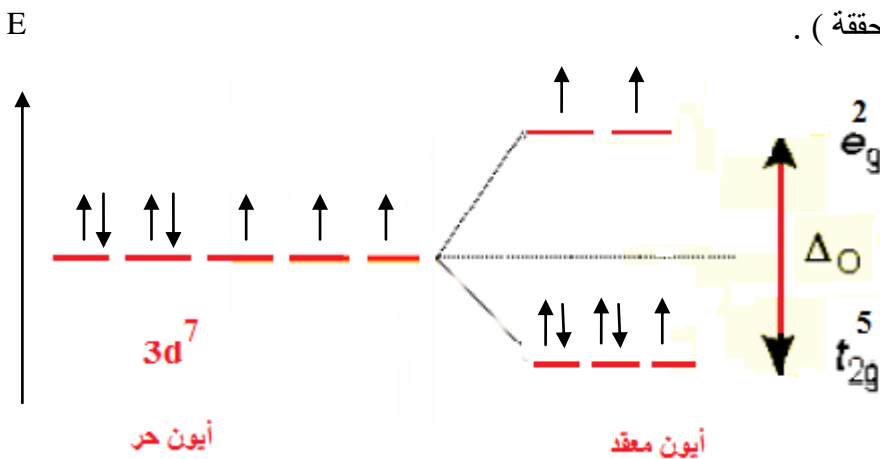
* \Rightarrow

$$E_{sc} = -311.44 \text{ KJ/mol}$$

$$* S=0(1/2)=0$$



بما أن $\Delta_o < P \Leftarrow$ العزم اللفي الذاتي مرتفع و المرتبط F^- ذو حقل ضعيف ، وتحتل الإلكترونات السويات t_{2g} و e_g (قاعدة هوند محققة) .



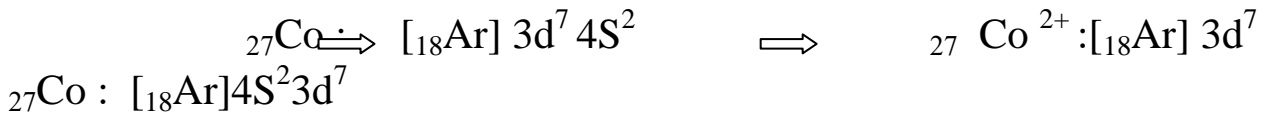
$$E_{sc} = 5 \left(-\frac{2}{5} \Delta_o \right) + 2 \left(\frac{3}{5} \Delta_o \right) + 2 P \quad E_{sc} = -4/5 \Delta_o + 2 P = -4/5(155.48) + 2*251,16$$

* \Rightarrow

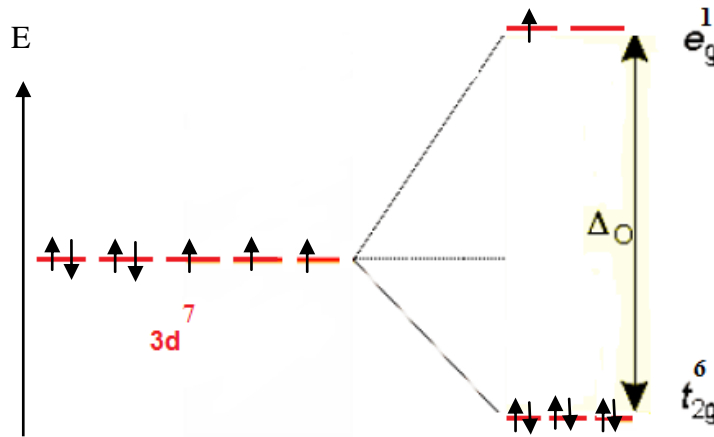
$$E_{sc} = 377,94 \text{ KJ/mol}$$

$$S= 3(1/2) = 3/2$$

4- المعقد الشاردي $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$:



بما أن $\Delta_o < P \Leftarrow$ العزم اللفي الذاتي منخفض و المرتبط NH_3 ذو حقل قوي ، وتحلل الإلكترونات السويات t_{2g} ثم e_g (قاعدة هوند غير محققة) .



أيون حر

أيون معقد

$$* E_{\text{sc}} = 6 \left(-\frac{2}{5} \Delta_o \right) + 4 \left(\frac{3}{5} \Delta_o \right) + 3 P \Rightarrow E_{\text{sc}} = -\frac{9}{5} \Delta_o + 3 P = -\frac{9}{5}(275,08) + 3 * 251,16$$

$$E_{\text{sc}} = 258,34 \text{ KJ/mol}$$

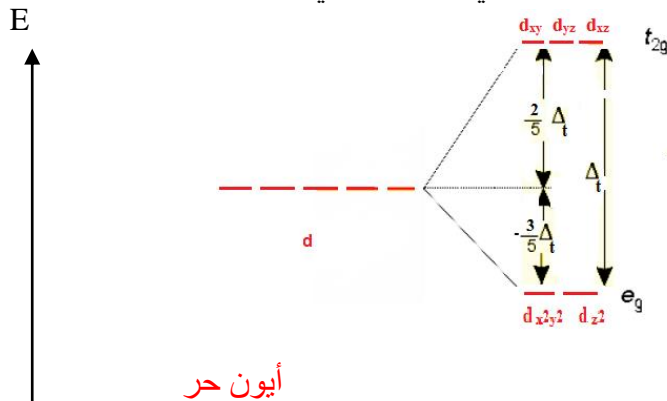
$$* S = 1 * (1/2) = 1/2$$

2.2.3.III تأثير المجال البلوري للمعقدات رباعي الوجوه Tetrahedrique :

في المعقد رباعي الوجوه يحدث إنقسام للأوربتالات الذرية d إلى مجموعتين (مستويين طاقيين) عكس الترتيب الموجود في ثماني الوجوه وذلك لأن :

1- مجموعة الأوربتالات (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) يحدث فيها تنافر مع الأيونات السالبة بسبب وضع فصوصها بالنسبة للمحاور مما يزيد من طاقتها .

2- مجموعة الأوربتالات $(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$ تكون بعيدة عن تنافر الشحنات السالبة مما يؤدي لإنخفاض طاقتها . والشكل 28 الموالي يوضح إنقسام الأوربتالات d في الحقل رباعي الوجوه .



أيون حر

أيون معقد

الشكل 28 : مخطط مستويات الطاقة للأوربتلات d في حقل رباعي الوجوه.

نلاحظ أن طاقة للمستوى الطاقوي t_{2g} ترتفع بـ $2/5 \Delta t$ ، بينما تنخفض طاقة المستوى الطاقوي e_g بـ $3/5 \Delta t$.

يطلق على الطاقة بين المستويين الطاقويين e_g و t_{2g} بالمقدار Δt ، وهو يمثل طاقة الإنقسام أو طاقة المجال البلوري للمعقد رباعي الوجوه ..

* طاقة استقرار المجال البلوري لرباعي الوجوه (**E_{sc}**) **Energie de stabilisation du champ cristalline** :

و تعطى الطاقة الكلية لاستقرار المجال البلوري من المعادلة:

$$E_{sc} = x (-3/5) \Delta_t + y (2/5) \Delta_t$$

حيث :

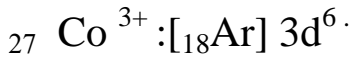
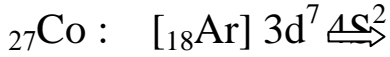
$y \leftarrow t_{2g}$: هو عدد الإلكترونات التي تشغل المستوى الطاقوي t_{2g} .

$x \leftarrow e_g$: هو عدد الإلكترونات التي تشغل المستوى الطاقوي e_g .

مثال 1 :

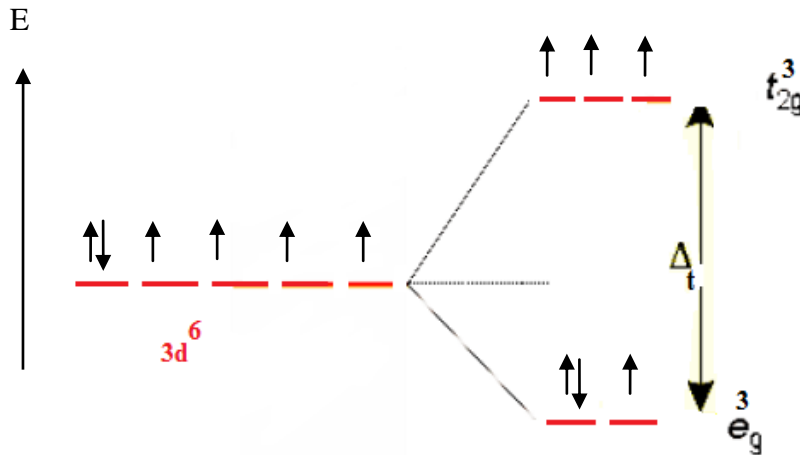
أحسب طاقة الإستقرار المجال البلوري لرباعي الوجوه للمعقدات الشاردية التالية ؛ $[Co(NH_3)_4]^{3+}$ ، $[CoCl_4]^{2-}$.

- حساب E_{sc} للمعقد الشاردي $[Co(NH_3)_4]^{3+}$ ؛



البنية الإلكترونية للشاردة المركزية:

ويكون التوزيع الإلكتروني على المستويات الطاقوية للأوربتلات d في حقل رباعي الوجوه على النحو التالي ؛



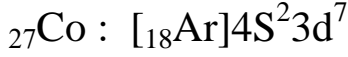
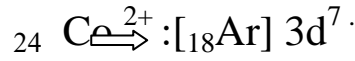
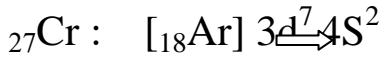
من العلاقة : $E_{sc} = x (-3/5) \Delta_t + y (2/5) \Delta_t$

لدينا ؛ $eg^3 \Rightarrow x=3$ ، $t_{2g}^3 \Rightarrow y=3$

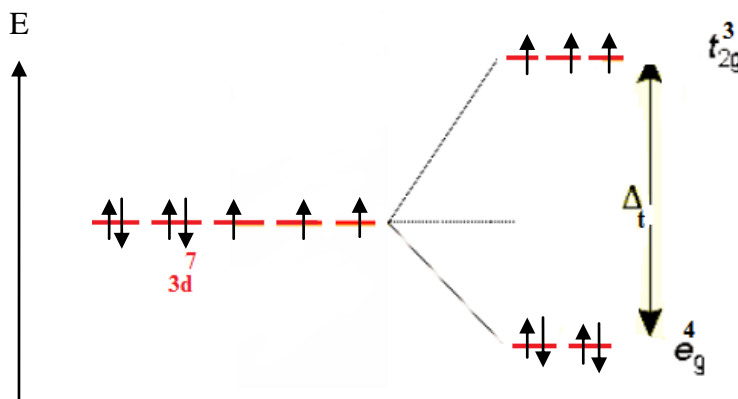
$$E_{sc} = 3 (-3/5) \Delta_t + 3 (2/5) \Delta_t \Rightarrow E_{sc} = -3/5 \Delta_t$$

- حساب E_{sc} للمعقد الشاردي $[CoCl_4]^{2-}$ ؛

البنية الإلكترونية للشاردة المركزية :



ويكون التوزيع الإلكتروني على المستويات الطاقوية للأوربتالات d في حقل رباعي الوجوه على النحو التالي ؛



من العلاقة : $E_{sc} = x (-3/5) \Delta_t + y (2/5) \Delta_t$

لدينا ؛ $eg^4 \Rightarrow x=4$ ، $t_{2g}^3 \Rightarrow y=3$

$$E_{sc} = 4 (-3/5) \Delta_t + 3 (2/5) \Delta_t \Rightarrow E_{sc} = -6/5 \Delta_t$$

ملاحظات عامة :

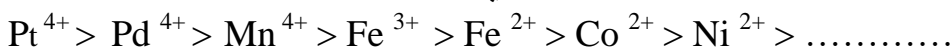
عدد المرتبطات لرباعي الوجوه اقل من عدد المرتبطات لثماني الوجوه ، لهذا فان الانقسام (الانفصام) للأوربيتالات d يعطى بالعلاقة التالية : $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$. فكلما كان عدد المرتبطات اكبر كلما زادت قيمه طاقه المجال البلوري .

نظرا لان قيمة Δ_t في رباعي الوجوه اصغر من Δ_o في ثماني الوجوه ، فان المعقدات رباعيه الوجوه دائما ما تفضل عدم ازدواج الالكترونات في الأوربتالات d ، ويعطي عزم لفي ذاتي مرتفع مع جميع المرتبطات (القوية أو الضعيفة).

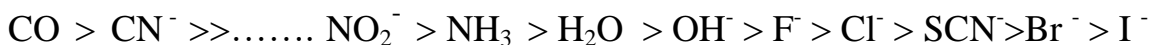
3.2.3.III العوامل المؤثرة على طاقه الانفصام Δ_o :

1- الشكل الهندسي للمعقد : كلما كان عدد المرتبطات اكبر كلما ارتفعت طاقه المجال البلوري $\Delta_o > \Delta_t$.

2- حاله الأكسدة للشاردة المعدنية: زيادة الشحنة الموجبة على الايون المعدني يؤدي إلى زيادة جذب المرتبطات أكثر ، وهذا ما يجعلها اقرب من المدارات d للمعدن ، فتزداد قوه التنافر بين المرتبطات و الأوربتالات d أكثر ، محدثا تهيجا في الأوربتالات d أكثر فتزداد بذلك طاقة المجال البلوري Δ_o .

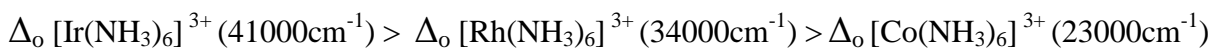


3- طبيعة المرتبط: تؤثر طبيعة المرتبط على درجة الانقسام للأوربتالات d وبالتالي تؤثر على قيم Δ_o ، حيث كلما زادت قوة المرتبط زادت قيمه طاقه الانفصام ، ويمكن ترتيب المرتبطات حسب قوة حقلها التي تدعى بسلسلة الطيف الكيمائية على النحو التالي ؛



4- العدد الكمي n للشاردة المركزية: يزداد Δ_o مع ازدياد العدد الكمي n ؛ $\dots > 5d > 4d > 3d$

لأنه كلما كان المرتبط قريب من المدارات d كالمدار 5d مثلا لأنه اكبر من المدارات 3d أو 4d يكون تأثيره اكبر ، وهذا يؤدي إلى قوه التنافر اكبر ، وتصبح قيمه Δ_o أكبر .
تزداد قيمة Δ_o كلما اتجهنا من الأعلى إلى أسفل المجموعة في العناصر الإنتقالية كما يلي ؛



والجدول 6 المبين أدناه يعطي قيم طاقه المجال البلوري لبعض المعقدات المعدنية ثماني الوجوه :

الجدول 6 : قيم طاقه المجال البلوري لبعض المعقدات المعدنية ثماني الوجوه

CN ⁻	NH ₃	H ₂ O	Cl ⁻	المرتبط	
				الشاردة المركزية	
26.6	21.5	17.4	13.7	[Ar]3d ³	²⁴ Cr ⁺³
30	-	8.5	7.5	[Ar]3d ⁵	²⁵ Mn ²⁺
(35)	-	14.3	11	[Ar]3d ⁵	²⁶ Fe ³⁺
(32.8)	-	10.4	-	[Ar]3d ⁶	²⁶ Fe ²⁺
(34.8)	(22.9)	(20.7)	-	[Ar]3d ⁶	²⁷ Co ³⁺
(45.5)	(34)	(27)	(20.4)	[Ar]4d ⁶	⁴⁵ Rh ³⁺
-	10.8	8.5	7.5	[Ar]3d ⁸	²⁸ Ni ²⁺

- القيم المتحصل عليها تضرب في 10^3 ووحدتها cm^{-1} وهي تعبر عن قيم لطاقة المجال البلوري Δ_0 .
- القيم التي بين قوسين تتميز بعزم لفي ذاتي منخفض.

مثال : رتب المعقدات الشاردية الآتية حسب تسلسل ازدياد قيمه Δ_0 ؛ $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ ، $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ، $[\text{CrF}_6]^{3-}$ * من ملاحظه السلسلة الطيفية للمرتبطات فهو يقع حسب تسلسل التالي ؛ $\text{H}_2\text{O} > \text{F}^- > \text{Cl}^-$ وبذلك فإن قيمة Δ_0 المعطيات في المثال تتبع نفس التسلسل .

4.III الحالة المغناطيسية للمعقد :

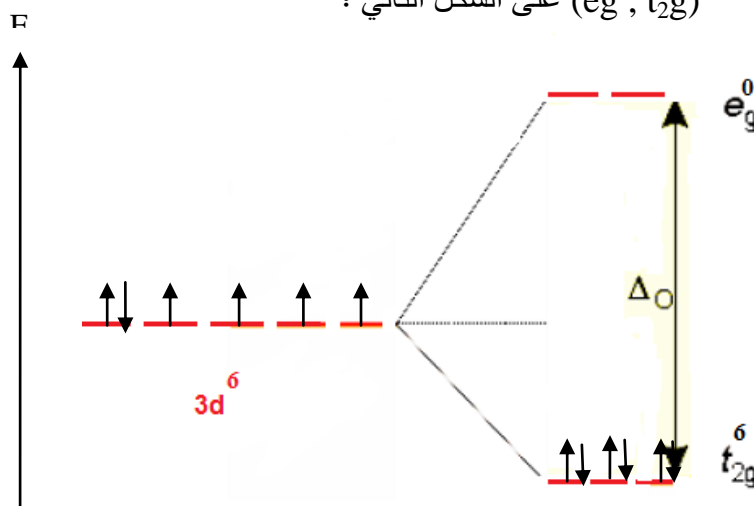
يسمى المعقد الذي يحوي الالكترونات مزدوجة بديامغناطيسي ويتميز بعزم مغناطيسي معدوم . ويسمى المعقد الذي يحوي الكترونات منفردة ببارا مغناطيسي .
تقدر الحالة المغناطيسية لمعقد بالعزم المغناطيسي الذي يعطى بالعلاقة التالية :

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ (M.B)}$$

وحدة العزم المغناطيسي بالوحدة M.B وهي ثابت مغنطون بور (Magnéton de Bohr) حيث ؛ $1\text{M.B} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$ ، n : عدد الإلكترونات المنفردة

مثال 1: ليكن لدينا المعقد الشاردي $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ المطلوب حساب العزم المغناطيسي للمعقد ؟
البنية الإلكترونية للشاردة المركزية : $^{27}\text{Co}^{3+} : [18\text{Ar}] 3d^6$

المرتبط CN^- قوي - عدد التساند 6 - الشكل الهندسي للمعقد ؛ ثماني الوجوه منتظم .
تحت تأثير الحقل الكهروساكن المولد من طرف المرتبطات الستة ، ينتج إنقسام للاوربتالات d إلى مستويين طاقيين (e_g, t_{2g}) على الشكل التالي ؛

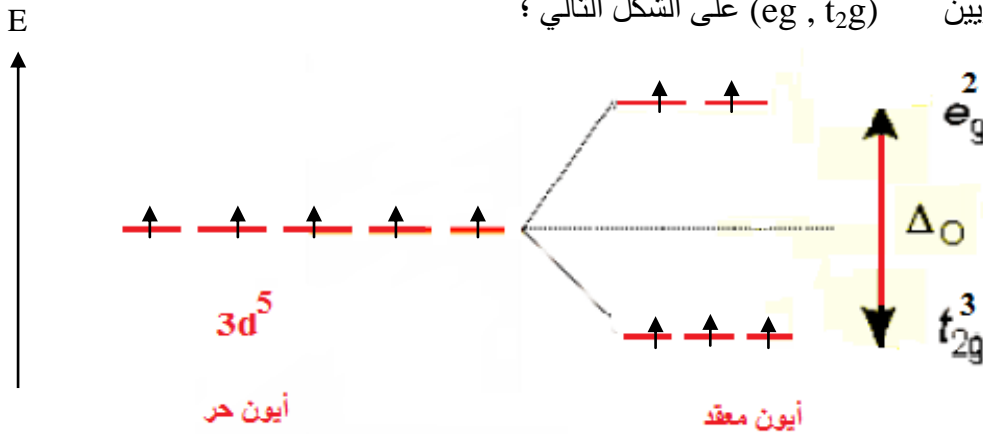


- المرتبط CN^- تكون حقلًا قويًا والعزم اللفي الذاتي للمعقد معدوم .
- الحالة المغناطيسية ؛ المعقد ديا مغناطيسي لأن العزم المغناطيسي له معدوم ($n=0 \rightarrow \mu=0$) .

مثال 2 : ليكن لدينا المعقد الشاردي $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ المطلوب حساب العزم المغناطيسي للمعقد ؟
البنية الإلكترونية للشاردة المركزية : $^{26}\text{Fe}^{3+} : [18\text{Ar}] 3d^5$

- المرتبط H_2O ضعيف - عدد التساند 6 - الشكل الهندسي للمعقد ؛ ثماني الوجوه منتظم .-

- تحت تأثير الحقل الكهروساكن المواد من طرف المرتبطات الستة ، ينتج إنقسام للأوربتالات d إلى مستويين طاقيين (eg , t_{2g}) على الشكل التالي ؛

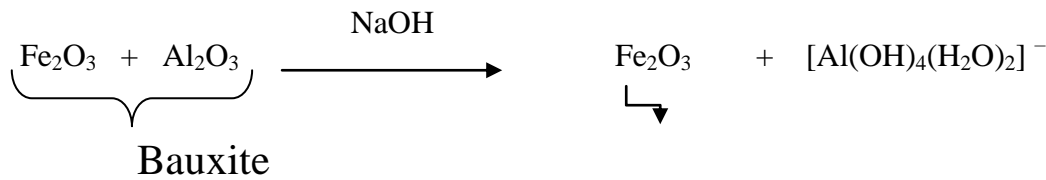


- العزم اللفي الذاتي للمعقد كبير $S=5(1/2)=5/2$
- الحالة المغناطيسية ؛ المعقد بارا مغناطيسي لأن له إلكترونات منفردة ($n = 5$) وعزمه المغناطيسي يختلف عن الصفر ؛

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{5(5+2)} = \sqrt{35} = 5.9 \text{ M.B}$$

5.III تطبيقات عملية للمعقدات المعدنية :

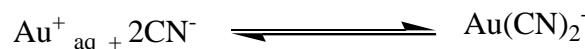
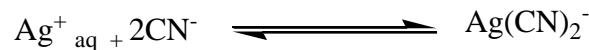
- 1- في علم المعادن (En métallurgie) : يتم فصل معقد عن طريق الترسيب من جملة خلائط معقدة والباقي يكون على شكل محلول. مثل فصل الحديد عن الألمنيوم في معالجه البوكسيت (حجر يتكون من عدة معادن) .



- 2- في علم الفوتوغرافيا (En photographie) : الطبقة الحساسة للضوء التي تحتوي على هالوجينات الفضة ؛ (AgBr, AgCl) عند تعرضها للضوء يتم إرجاعه بواسطة الهيدروكينون ، حيث يختزل هذا الأخير هاليدات الفضة إلى عنصر الفضة الذي يستخدم في تجميع الأفلام والأوراق الفوتوغرافية .



- 3- استرجاع المعادن النفيسة (Récupération des métaux nobles) : في وجود الهواء وعند ؛ ($E_0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=1.23 \text{ V}$, PH=8) تنترسب معادن الفضة والذهب (Ag , Au) وتنتشكل معقدات مع أيونات CN^-



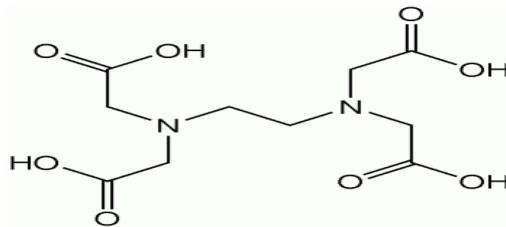
4- الكيمياء المضادة للأورام (Chimie Anti Tumorale) : فعاليتها مرتبطة بالتبادل الممكن بين المرتبط Cl^- للمعدن

$Cis[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ وذرات الأزوت N لخيوط ADN المسؤول عن إنتاج الخلايا السرطانية ، هذا التبادل يعيد إنتاج الخلايا السليمة من جديد .

5- معالجه التسمم الناتج عن تناول الرصاص (التسمم بالرصاص ; Saturnisme) : المواد المتناولة مثل الماء الملوث و الدهون التي تحتوي على نسبة من الرصاص ، عندما يتعرض لها الإنسان يتم معالجتها بواسطة تناول المعدن EDTA الذي يلتقط شوارد الرصاص السامة ثم يتم طرحها من الجسم عن طريق البول .



* تحذير : استعمال مفرط للـ EDTA الذي يعد مادمه سامه مضر بصحة الإنسان ، لأن هذا الأخير يمتص الكالسيوم من الجسم.



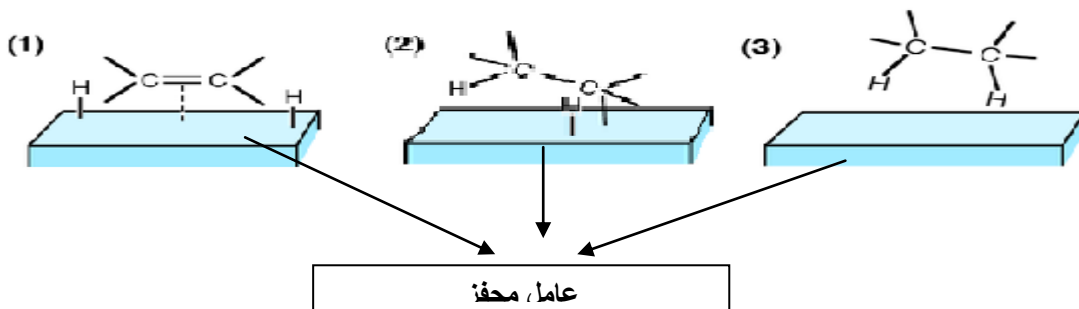
EDTA ; Ethylène Diammine Tétra Acide acétique .

6- كواشف ملونة : المعقدات لها دور سريع في تحديد الكميات نظرا لقابليتها على تكوين معقدات مستقرة ملونة ، إذ استغلت صفة اللون السائد في التحاليل الكيميائية والطيفية ، لهذا السبب أستخدمت ككواشف لونية مثل برمنغنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) .

*مثل : تفاعل برمنغنات البوتاسيوم مع كبريتات الحديد الثنائي ؛ فعند تغير لون الكاشف للبرمنغنات من اللون البنفسجي إلى عديم اللون يعني أنه تم أكسدة الحديد من الثنائي إلى ثلاثي .

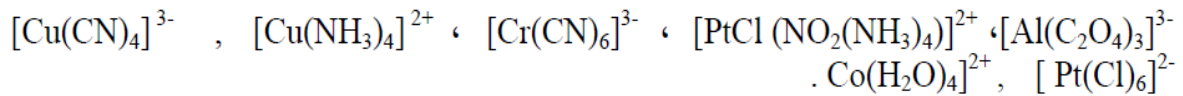


7- محفزات كيميائية : تستخدم المعقدات المعدنية في التحفيز لعدة تفاعلات كيميائية حيث تبدي انتقائية عالية في تفاعل الهدرجة مثل محفز ؛ $[Fe(CO)_5]$, $[RuCl_6]^{2-}$.



تمارين

التمرين 1 : لتكن لدينا المعقدات التالية :



1 - سم المعقدات التالية حسب نظام التسمية العالمي .

2 - اكتب الصيغ التركيبية للمعقدات الشاردية التالية:

Oxotetrafluorochromate (III), Hydroxopentaaquoaluminium (III), Pentacyanocarbonylferrate (II),
Octacyanotungstate (V), Tétrachlorodiamminecobaltate (III), Tétrachlorocobaltate (II), Tétraaquocuvire (II)

التمرين 2 : يشكل الزنك Zn مع الأمونياك NH_3 المعقد $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$

1 - أوجد تكافؤ الزنك في هذا المعقد وما هي قيمة n إذا علمت أن هندسة المعقد السابق رباعي وجوه ؟

2 - وضح طبيعة الروابط المشكلة بين الزنك و المرتبطات NH_3 ؟

3 - يعطي Fe^{2+} مع الأيون CN^- معقد ديا مغناطيسي يكون فيه الحديد سداسي التساند (يرتبط مع 6 مرتبطات CN^-) .

ماهي شحنة المعقد ؟ حدد هندسته . يعطى: $_{26}\text{Fe}$ ، $_{30}\text{Zn}$

التمرين 3:

إن طبيعة المغناطيسية لمختلف الأيونات المعقدة مشكلة ابتداء من المعادن الإنتقالية هي معطيات في الجدول التالي :

المعقد	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Pt}(\text{Cl})_4]^{2-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
الحالة المغناطيسية	ديا مغناطيسي	بارا مغناطيسي	ديا مغناطيسي	ديا مغناطيسي

1 - حسب درجة الأكسدة المركز التساندي في كل حالة .

2 - اكتب البنية الالكترونية وبين توزيع الالكترونات في الحجيرات الكمية للمرتبطات ثم أعط الشكل الهندسي لكل معقد .

$_{27}\text{Co}$, $_{26}\text{Fe}$, $_{78}\text{Pt}$, $_{28}\text{Ni}$

المحور الرابع

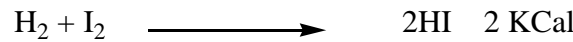
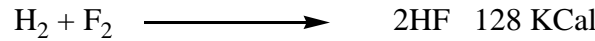
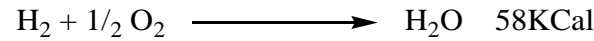
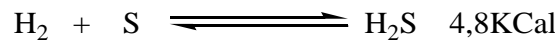
الهيدروجين

IV الهيدروجين

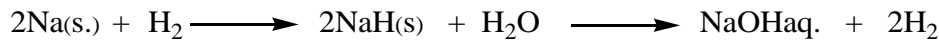
1.IV تعريف : هو عنصر كيميائي في الجدول الدوري ويرمز له بالرمز H وله الرقم الذري 1، يقع في الجدول الدوري ضمن عناصر المجموعة الأولى (IA) والدور الأول، ذو بنية إلكترونية من الشكل (1S¹) ، وفي ظروف الضغط والحرارة القياسية فإنه غاز عديم اللون ورائحة، لا معدني ، وحيد التكافؤ، سريع الاشتعال، ثنائي الذرة ، غير سام الهيدروجين أخف الغازات وأكثرها تواجدا في الكون ، حيث يشكل 75% من حجم الكون ، يتواجد في شكل روابط تساهمية في الماء و كل المركبات العضوية .

2.IV الخواص الفيزيائية و الكيميائية للهيدروجين :**أ- الخواص الفيزيائية :**

- يعتبر أخف العناصر الكيميائية على الإطلاق وأقل كثافة و هو أخف من الهواء 14ب— مرة .
- درجة الغليان للهيدروجين °C -252 ، ودرجة إنصهاره °C -259 .
- له أكبر قدر على الانتشار من بين الغازات جميعا .
- درجه لزوجته منخفضة .
- غاز الهيدروجين عازل للتيار الكهربائي .
- كثافته الهيدروجين (0,08988 g/l) .

ب- الخواص الكيميائية : يتفاعل الهيدروجين :**- مع الهالوجينات :****- مع الأكسجين :** يتفاعل الهيدروجين مع الأكسجين معطيا الماء ؛**-مع الكبريت :** عند تفاعل الهيدروجين مع الكبريت يكون تفاعلا متوازنا ؛

- مع المعادن : يتفاعل الهيدروجين مع المعادن القلوية و القلوية الترابية عند درجة حرارة تتراوح بين °C 160 و °C 700 وتتحصل بذلك على هيدريدات المعادن ومن أمثلة ذلك :
*مع المعادن القلوية :



NaH (s.) مركب غير مستقر سرعان ما يتفاعل مع الماء معطيا NaOH

* مع المعادن القلوية الترابية :



CaH₂ (s.) مركب غير مستقر سرعان ما يتفاعل مع الماء معطيا Ca(OH)₂

3.IV طرق تحضير الهيدروجين :

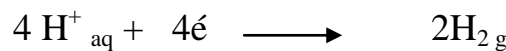
أ- التحليل الكهربائي للماء ؛ هي عملية يتم فيها تسليط تيار كهربائي في الوسط المائي لإحداث تفاعل كيميائي (تحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية) ، وهو إجراء تحليل كهربائي للماء (H₂O) لفصله إلى مكوناته أي الأكسجين (O₂) والهيدروجين (H₂) ، ويتم ذلك في الخلية الإلكتروليتية .
تحتوي الخلية الإلكتروليتية على قطبين ؛ قطب تحدث فيه عملية الأكسدة يسمى بالمصعد (Anode) وقطب تحدث فيه عملية الإرجاع وتسمى بالمهبط (Cathode) ، والتفاعل الحاصل عند القطبين كالتالي :

* عند المصعد (Anode) :
ينتج جزيء الماء في تفاعل الأكسدة جزيء الأكسجين و أيونات و تفقد الإلكترونات وفق التفاعل التالي :

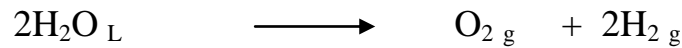


* عند المهبط (Cathode) :

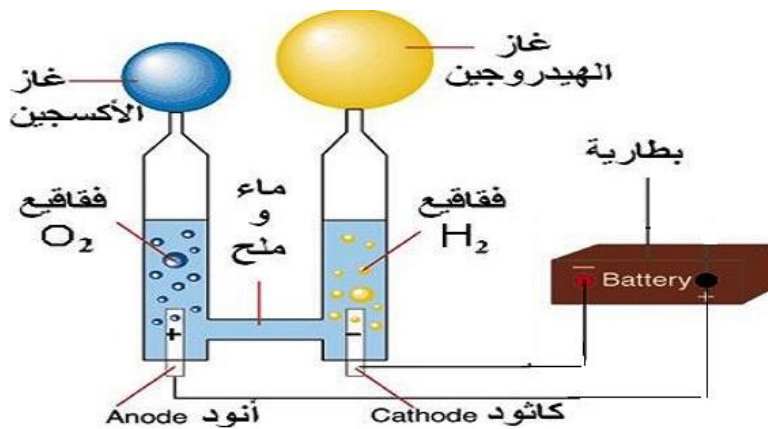
يتكون غاز الهيدروجين بإرجاع أيونات الهيدروجين للإلكترونات محدثا تفاعل الإرجاع وفق التفاعل التالي :-



من أجل "إغلاق" الدائرة الكهربائية (توازن التفاعل الكيميائي في الشحنات) الذي يعطي معادلة التحلل الكهربائي التالية :



والشكل 29 يوضح التحلل الكهربائي للماء في الخلية الإلكتروليتية

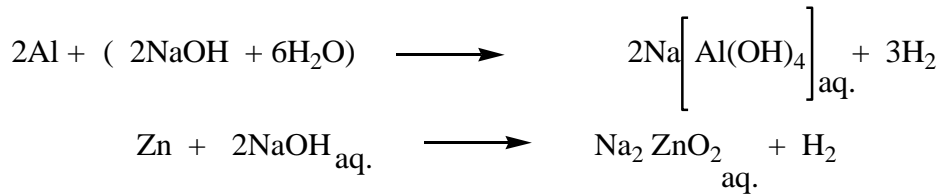


الشكل 29 يوضح التحلل الكهربائي للماء في الخلية الإلكتروليتية

ب- تفاعل الصودا مع المعادن (Al , Zn) ؛

يتم فيها إزاحة هيدروجين القاعدة في تفاعل معدن الألمنيوم أو الزنك مع محلول قلوي (NaOH ,KOH) ، ويتم ذلك وفق مراحل :

- 1- إذابة الهيدروكسيد في الماء مع التحريك لفترة قليلة .
- 2- إضافة الألمنيوم أو الزنك على شكل رقائق لتسهيل التفاعل ، خلال ثواني قليلة نلاحظ تلون المحلول إلى اللون الرمادي نتيجة تشكل المعقد في المحلول وإطلاق غاز الهيدروجين وفق المعادلات التالية :



4.IV الهيدريدات :

- يشكل الهيدروجين مركبات مع عناصر لها كهر وسالبيه ضعيفه نسبيا مثل المعادن وأشباه المعادن مركبات تدعى بهيدريدات المعادن ، حيث يحمل الهيدروجين في المركبات الناتجة شحنة جزئية سالبة (H⁻) تدعى بالهيدريد .
- مثال ؛ ارتباط الهيدروجين مع عناصر المجموعة IA و IIA يعطي مركبات الهيدريد مثل ؛ هيدريد الصوديوم (NaH) وهيدريد الكالسيوم (CaH₂) .
- الهيدروجين له قابليه عاليه للإنحلال في المعادن الانتقاليه ، حيث يحتل الهيدروجين الفراغ البيني للتركيب البلوري للعنصر مثل هيدريد النيكل (NiH₂) وهيدريد البلاديوم (PdH₂) ، حيث تختفي الجزيئات الهيدروجينية في الفراغات البلورية مما يجعلها أكثر هشاشة وعرضه للكسر .

5.IV إستخدامات الهيدروجين :

- يدخل الهيدروجين في عدد كبير من الصناعات الكيميائيه و النفطية مثل ؛ صناعة الأمونيا ، و تصنيع الوقود ، و عمليات الهدرجة للزيوت الغير مشبعة .
- يعتبر الهيدروجين عامل إرجاع مهم للعناصر المعدنية من خاماتها .
- يستخدم في العديد من التطبيقات الفيزيائية ، حيث يستخدم كغاز للتبريد العميق مثل تبريد الآلات التوربينية وذلك بسبب لزوجته القليلة .
- يستعمل كطاقة بديلة بدل عن البنزين في السيارات (السيارات الهيدروجينية) .

المحور الخامس

الأكسجين

V الأكسجين

1.V تعريف : هو عنصر كيميائي في الجدول الدوري ويرمز له بالرمز O ، وله الرقم الذري 8 ، يقع في الجدول الدوري ضمن عناصر المجموعة (VIA) والدور الثاني ، ذو بنية إلكترونية من الشكل؛ $(2P^4)$ $[2He]2S^2$ ، وهو عنصر لا معدني يميل لضم إلكترونين فيكون له حالة الأكسدة (-2)، وهو يشكل غاز ثنائي الذرة O_2 ، عديم اللون و الرائحة ، ويشكل مانسبته % 48,9 وفرة في القشرة الأرضية .

2.V الخواص الفيزيائية والكيميائية للأكسجين :

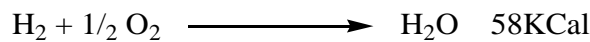
أ- الخواص الفيزيائية :

- عند تبريد الأكسجين عند درجة الحرارة $182,95\text{ }^\circ\text{C}$ يتكثف ونحصل على أكسجين سائل ذو لون أزرق ، وعند التبريد عند درجة الحرارة أقل من $218,79\text{ }^\circ\text{C}$ ، يتجمد ونحصل على أكسجين صلب على هيئة بلورات زرقاء .
- إنحلاله في الماء ضعيف .
- كثافته الأكسجين (1,429 g/l) .

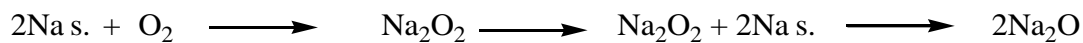
ب- الخواص الكيميائية : يتميز بأن O_2 له القدرة على الإتحاد بجميع العناصر ماعدا الغازات النبيلة وبعض العناصر اللامعدنية ، فيتفاعل الأكسجين :

- مع العناصر البسيطة :

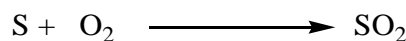
* يتفاعل الأكسجين مع الهيدروجين معطيا الماء ؛



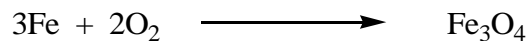
تفاعل الصوديوم مع الأكسجين يعطي بيروكسيد الصوديوم كمرحلة الإنتقالية ، ثم نحصل على أكسيد الصوديوم في نهاية التفاعل .



*يتفاعل الأكسجين مع الكبريت مكونا ثاني أكسيد الكبريت ؛

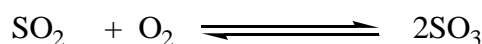


*يتأكسد الحديد المسخن لدرجة الاحمرار بالأكسجين منتجا أكسيد الحديد المغناطيسي ؛

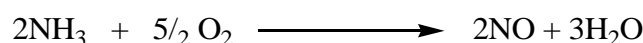


- مع المركبات :

* يتفاعل الأكسجين مع ثاني أكسيد الكبريت معطيا ثالث أكسيد الكبريت ؛



* يتفاعل الأكسجين مع النشادر معطيا أكسيد الأزوت ؛



* يتأكسد أكسيد الأزوت بالأكسجين تلقائيا معطيا ثاني أكسيد الأزوت ؛

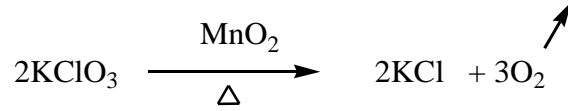


3.V طرق تحضير الأكسجين :

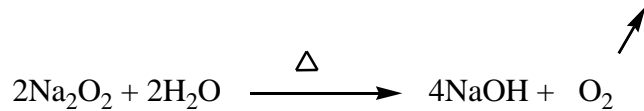
✚ مخابريا : يحضر الأكسجين عن طريق ؛

- التفكك الحراري لبعض المركبات الأكسجينية .

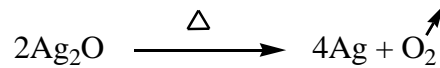
- تسخين الأملاح الغنية بالأكسجين مثل كلورات البوتاسيوم في وجود ثاني أكسيد المنغنيز كعامل محفز .



- تسخين فوق أكسيد الصوديوم (تفاعل قوي وسريع) .



- من تسخين أكسيد المعدن مثل أكسيد الفضة .



✚ صناعيا :

- يحضر الأكسجين في الصناعة بالتقطير التجزيئي للهواء المسال ، حيث يتصاعد الأزوت ويبقى الأكسجين

لأنه أقل تطايرا ، وتعرف هذه الطريقة بطريقه "لند" (linde) ، حيث يحضر الأكسجين بالإسالة التجزيئية

للـهـواء ، و فيها يبرد الهواء تحت ضغط مرتفع عند الدرجة $-118,8^\circ\text{C}$.

- و يمكن تحضيره أيضا على درجه عاليه من النقاء بالتليل الكهربائي للماء .

4.V استخدامات الأكسجين : للأكسجين استخدامات عديدة في الصناعة منها ؛

- تحضير بعض أنواع الفولاذ بإستخدام غاز الأكسجين من اجل صهر خام الحديد إلى فولاذ ، حيث يزيل الأكسجين شوائب لكبريت وفائض الكربون وذلك على شكل SO_2 و CO_2 على التوالي .
- يخلط الأكسجين مع الوقود في مشعل اللحام لإنتاج لهب ساخن جدا (كإحراق غاز الأستيلين بالأكسجين) .
- يستخدم الأكسجين السائل في الصواريخ التي تدفع بالوقود السائل .
- يستخدم الأكسجين المضغوط في اسطوانات خاصة في أجهزة التنفس ، الخاصة بالمستشفيات و الخاصة بالغواصين والطيارين ورجال الإنقاذ .

المحور السادس

الهالوجينات

VI الهالوجينات

1.VI تعريف: هي عناصر في الجدول الدوري تقع ضمن عناصر المجموعة (VIIA)، ذات البنية الإلكترونية آخر دور من الشكل؛ $(nS^2 nP^5)$ وهي تضم كل من؛ الفلور (9F)، الكلور (17Cl)، البروم (35Br)، اليود (53I)، والعنصر المشع الأستاتين (85At)، تنقص طبقات الإلكترونات الخارجية إلكترونًا واحدًا لتصل لدرجة التشبع، وبالتالي إما تكتسب إلكترونًا واحدًا وبالتالي إما تكتسب إلكترونًا فتصبح على شكل الأيون (X^-) ، أو تكوين رابطة تساهمية مكملة طبقتها الإلكترونية الخارجية بثمانية إلكترونات. أو تكوين رابطة تساهمية مكملة طبقتها الخارجية، الفلور دائمًا يكتسب إلكترونًا واحدًا ليحمل رقم الأكسدة (-1) أو يكون رابطة تساهمية مكملة طبقتها الخارجية، لأنه أكثر الهالوجينات كهروسالبية، بينما تتراوح أرقام الأكسدة مع العناصر الأخرى من 1- إلى +7 كما في الجدول 7 الموالي؛

الجدول 7 : حالات الأكسدة للهالوجينات

nS^0nP^0	nS^2nP^0	nS^2nP^1	nS^2nP^2	nS^2nP^4	nS^2nP^6	التوزيع الإلكتروني للطبقة الخارجية
-	-	-	-	-	F^-	حالة الأكسدة للهالوجينات
Cl^{7+}	Cl^{5+}	Cl^{4+}	Cl^{3+}	Cl^+	Cl^-	
-	Br^{5+}	Br^{4+}	-	Br^+	Br^-	
I^{7+}	I^{5+}	-	I^{3+}	I^+	I^-	

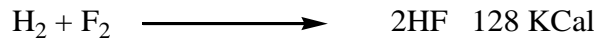
2.VI الخواص الفيزيائية والكيميائية للهالوجينات :

أ- الخواص الفيزيائية :

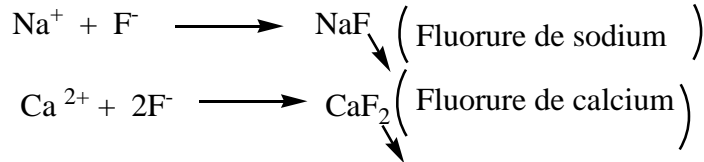
- الفلور غاز أصفر باهت صعب الإسالة وله رائحة واخزة، درجة تجمده $-219,52^\circ C$ و يبلغ طول الرابطة التساهمية (F-F) له 143 Pm حيث؛ $(1Pm=10^{-12} m)$ ، وله كهروسالبية مرتفعة تقدر بـ (3,98) حسب سلم باولينغ.
- الكلور غاز أصفر مخضر ثنائي الذرة، ينتمي لسلسلة الهالوجينات المكونة للأملاح، يذوب في الماء نشيط، ذو رائحة كريهة، عامل مؤكسد قوي، مبيض للأقمشة، كهروسالبيته تقدر بـ (3,16) حسب سلم باولينغ.
- البروم سائل بني محمر متطاير في درجة حرارة الغرفة، له نشاط متوسط أقل من الفلور والكلور، رائحته كريهة، قليل الذوبانية في الماء، كهروسالبيته تقدر بـ (2,96) حسب سلم باولينغ.
- اليود مادة صلبة عند درجة الحرارة العادية له مظهر معدني مبلور، لونه رمادي مسود، سهل التسامي، كهروسالبيته تقدر بـ (2,66) حسب سلم باولينغ.

ب- الخواص الكيميائية :

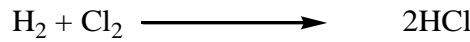
1. ذرة الفلور له تفاعلية عالية نظرا لكهروسالبية المرتفعة ، لذلك فان الفلور ينتمي إلى أقوى المؤكسات الفاعلة عند درجة حرارة الغرفة ، إذ يتفاعل مع أغلب المواد ما عدا الهيليوم والنيون، ومن أمثلة ذلك ؛
* تفاعل الفلور مع الهيدروجين يعطي فلوريد الهيدروجين ؛



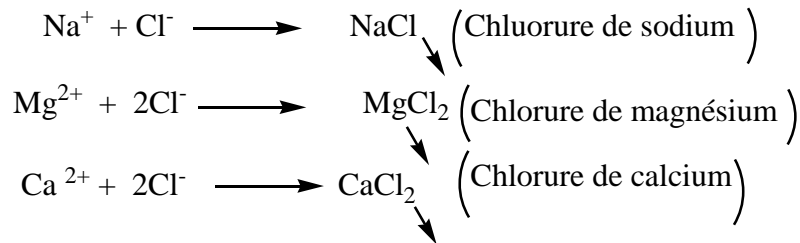
* تفاعل أيون الفلور مع المعادن ؛ الفلوريدات هي مركبات يرتبط فيها الفلوريد مع المعادن لتشكل الأملاح الفلور .



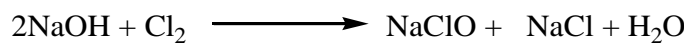
2. الكلور يتفاعل بسرعة مع كل العناصر الأخرى خاصة مع ؛
* الهيدروجين معطيا كلوريد الهيدروجين (حمض كلور الماء) ، وهو حمض قوي لاعضوي :



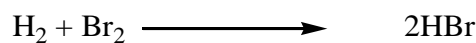
* تفاعل ايون الكلوريد مع المعادن ؛ أقرب مثال على ذلك الكلوريد مع معدن الصوديوم شكلا ملح الطعام ، وأملاح أخرى مثل المغنيزيوم و الكالسيوم ؛



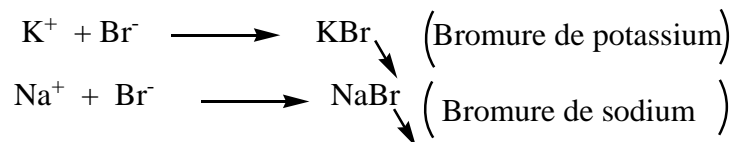
* يتفاعل الكلور مع الصودا الكاوية معطيا هيبوكلوريت الصوديوم NaClO ، الذي تم انتاجه عام 1789 من قبل العلم كلود لويس برتولي بباريس ، عن طريق تمرير غاز الكلور بمادة البوتاس ، الذي أستبدل بالصودا ذو الكلفة الأقل :



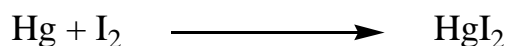
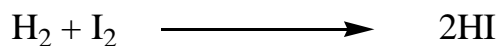
3. يتفاعل البروم مع الهيدروجين معطيا بروميد الهيدروجين :



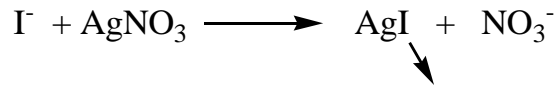
*تفاعل ايون البروميد مع المعادن ؛ مثل البوتاسيوم والصوديوم يعطي بروميد البوتاسيوم وبروميد الصوديوم على التوالي ؛



4. يتفاعل اليود مع الهيدروجين والزنبق معطيا يوديد الهيدروجين و يوديد الزنبق على التوالي :



* تفاعل ايون اليوديد مع نترات الفضة معطيا يوديد الفضة ؛



3.VI تواجدها في الطبيعة :

- لا توجد الهالوجينات حرة في لأنها عناصر نشطة جدا ، وعوامل أكسدة قوية حيث ؛
- يتواجد الفلور على هيئة ملح فلوريد الكالسيوم (CaF_2) والكريوليت ($\text{Na}_3 \cdot \text{AlF}_6$) .
- يتواجد الكلور على شكل أيون الكلوريد ، التي تمثل حجم كبير من الأملاح الذائبة في المحيطات ؛ (1.9 % من كتلة ماء البحر عبارة عن أيونات الكلوريد) ، معظم الكلوريدات ذائبة في الماء ، أما الكلوريدات الصلبة فتتواجد في الأماكن الجافة ككلوريد الصوديوم و كلوريد البوتاسيوم
- بينهما يتواجد البروم في الطبيعة على هيئة بروميدات في أشكال كثيرة من الصخور القشرية ، ومن الترسحات للأملاح البروم في ماء البحر أو في البحار شديدة الملوحة .
- يتواجد اليود في الطحالب البحرية الذي تم إكتشافه من طرف العالم كرتوا سنة 1811 ذو لون بنفسجي ، ويتواجد في المياه الشديدة الملوحة على هيئة أملاح (كمياء الآبار ومياه البحر)، وهو أيضا يتواجد في الأسماك و الفواكه والخضراوات .

4.VI استخدامات الهالوجينات :

- يستخدم الفلور في تصنيع الكيماويات الزراعية التي تستعمل كمبيدات للأعشاب الضارة والفطريات .
- يستخدم الكلور في تعقيم مياه الشرب والمسباح .
- البروم يستخدم في استخلاص الذهب ، و يستخدم بروميد البوتاسيوم كمهديء وفي قياس الأشعة تحت الحمراء، ويستخدم بروميد الفضة في التصوير الضوئي .
- يستخدم اليود في صناعة صبغة اليود المستخدمة في تطهير الجروح . وكذلك يستخدم في علاج الغدة الدرقية .

المحور السابع

الكبريت

VII الكبريت

1.VII تعريف : هو عنصر كيميائي لامعدني رمزه S ، و عدده الذري 16 ، يقع في الجدول الدوري ضمن عناصر المجموعة (VIA) الدور الثالث ، ذو بنية إلكترونية من الشكل ؛ $([10\text{Ne}]3\text{S}^2 3\text{P}^4)$ ، يتواجد على شكل خام في النفط الحمضي الحاوي على غاز كبريتيد الهيدروجين (H_2S) ، أو على شكل خام في سطح الأرض .

2.VII الخواص الفيزيائية والكيميائية للكبريت :**أ- الخواص الفيزيائية :**

- درجة حرارة الانصهار له تقدر بـ $115,21^\circ\text{C}$ ودرجة حرارة الغليان $444,61^\circ\text{C}$.
- كثافته الكبريت ($2,07 \text{ g/l}$) وأرقام أكسدته كالتالي (-2 ، +2 ، +4 ، +6) .
- لون الكبريت أصفر وهو رديء التوصيل للحرارة والكهرباء .

ب- الخواص الكيميائية :

* يتفاعل الكبريت المغلى مع بخار الماء معطيا كبريتيد الهيدروجين وثاني أكسيد الكبريت ؛



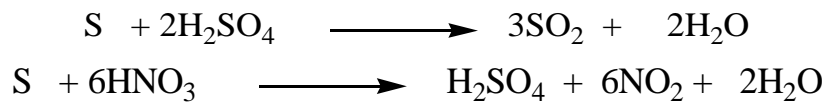
* يتفاعل الكبريت مع الهيدروكسيدات مثل هيدروكسيد البوتاسيوم ، معطيا كبريتيد البوتاسيوم وثيوكبيرات البوتاسيوم؛



* يتفاعل الكبريت مع جميع المعادن ماعدا (الذهب والبلاتين) مشكلا كبريتيد المعدن :
- كتفاعل الكبريت مع الحديد مشكلا كبريتيد الحديد ؛



* يتأكسد الكبريت بالأحماض المركزة كحمض الكبريت وحمض الآزوت ، معطيا ثاني أكسيد الكبريت و حمض الكبريت على التوالي :

**3.VI مشتقات الكبريت :**

1.3.VI كبريت الهيدروجين : هو مركب كيميائي يحمل الصيغة H_2S ، وهو غاز عديم اللون قابل للإشتعال ، يستخرج من الغاز المصاحب للبتروول ويتم فصله بالحرارة ، رائحته تشبه عفن البيض .

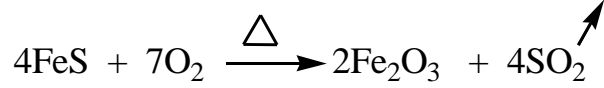
• تحضيره ؛

عملية تحضير كبريتيد الهيدروجين ينتج من كبريت عنصري وهيدروجين عند ضغط مرتفع وعند درجة حرارة مرتفعة .



2.3.VI أكاسيد الكبريت :

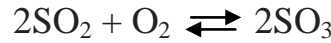
*يتم أكسدة كبريتيد المعدن مثل كبريتيد الحديد في تيار من الهواء بالإستعانة بالتسخين ، لنحصل على غاز أكسيد الكبريت الثنائي SO_2 .



*ينتج ثنائي أكسيد الكبريت من حرق معدن الكبريت :



*يتم إنتاج ثالث أكسيد الكبريت كوسيط للإنتاج الصناعي لحمض الكبريتيك عن طريق عملية التلامس، والمعروفة أيضاً بإسم عملية باير (Bayer) يتأكسد ثاني أكسيد الأوكسجين في وجود محفز خامس أكسيد الفاناديوم (V_2O_5) للحصول على SO_3 :



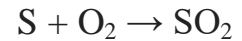
3.3.VI حامض الكبريت :

هو سائل زيتي غير ملون كثافته $1,84 \text{ g/cm}^3$ له عدة تفاعلات ، كالتفاعل مع الأسس (تفاعل حمض -أساس) و التفاعل مع المركبات العضوية العطرية (تفاعل السلفنة) .

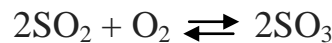
• تحضيره :

من أهم الطرق في تحضير حمض الكبريت طريقه التلامس والمعروفة أيضاً بإسم عملية باير (Bayer) ، هذه الطريقة أكتشفت سنة 1831 وهي الاكثر إنتشارا بتكلفتها القليلة وهي كالاتي :

1. يصهر الكبريت ويرشح ثم يضخ إلى وحدة خاصة بحرق الكبريت للحصول على ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) .



2. يمرر ثاني أكسيد الكبريت على سخان ثم ينقل إلى وحدة التحويل لأكسدته مع محفز مثل خامس أكسيد الفاناديوم (V_2O_5) للحصول على ثالث أكسيد الكبريت .

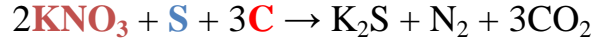


3. يمتص غاز ثالث أكسيد الكبريت بواسطة الماء لنحصل على حامض الكبريت وفق المعادلة التالية :



4.VI إستخدامات الكبريت :

- أغلب الكبريت يستخدم في تحضير حمض الكبريت ، الذي له أهميه كبيرة في الصناعة الكيميائية ، كإنتاج الأسمدة الكيميائية و صناعة بطاريات السيارات وإنتاج الكحولات و الأصبغة ، ويدخل في صناعة المنظفات الخ .
- يدخل الكبريت في صناعة الأدوية .
- حمض H_2SO_3 يستخدم في تبييض الأقمشة .
- يدخل في صناعة البارود



(نترات البوتاسيوم) 75% 10% 15%

المحور الثامن

الآزوت

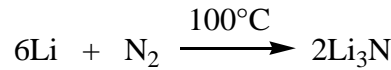
VIII الآزوت

1.VIII تعريف : هو عنصر كيميائي يرمز له بالرمز N ، وله الرقم الذري 7 ، يقع في الجدول الدوري ضمن عناصر المجموعة (VA) الدور الثاني ، ذو بنية إلكترونية من الشكل ؛ $([2\text{He}]2\text{S}^2 2\text{P}^3)$ ، وهو عنصر لا معدني ، وهو يكون في الشروط العادية على شكل غاز ثنائي الذرة N_2 ، عديم اللون والرائحة ، ويشكل مانسبته % 78 وفرة في الغلاف الجوي للأرض ، أما في القشرة الأرضية فيتواجد على شكل أملاح عضوية .

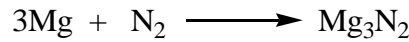
2.VIII الخواص الكيميائية والفيزيائية للآزوت :**أ- الخواص الفيزيائية :**

- غاز عديم اللون والرائحة .
- غاز غير قابل للإشتعال درجة تجمده $^{\circ}\text{C} -210$.
- درجة تكثفه $^{\circ}\text{C} -196$.
- انحلاله في الماء ضعيف .
- كتلته الحجمية $(1,24982 \text{ g/l})$.

ب- الخواص الكيميائية : أغلب مركبات النيتروجين ذات روابط تساهمية ، إلا إذا كان المتفاعل ذو نشاط كبير .
* فيتفاعل بقوة مع المعادن القلوية ، مثل تفاعل الآزوت مع الليثيوم ؛



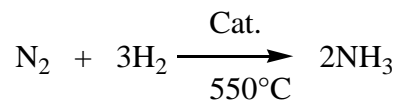
* ويتفاعل مع المعادن القلوية الترابية مثل تفاعل الآزوت مع المغنيزيوم ؛



* من أشهر المركبات التساهمية الناتجة من النتروجين ؛ النشادر (NH_3) ، حمض النتريك (HNO_3) ، أكاسيد الآزوت .

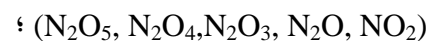
3.VIII أشهر مركبات النيتروجين :**1.3.VIII النشادر :**

يتم إنتاج النشادر من غاز النيتروجين كمصدر أساسي له والهيدروجين ، ويتم إنتاج النشادر في الصناعة بواسطة عملية هابر :

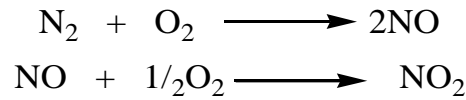


وهو سهل المميع (التحول الى الحالة السائلة) ، وهو يتفكك بالحرارة إلى آزوت وهيدروجين ، ويتأكسد بوجود عامل محفز كالبلاتين في درجة الحرارة العالية $^{\circ}\text{C} 850$ مكونا ثاني أكسيد الآزوت .

2.3.VIII أكاسيد الآزوت : هي مركبات ناتجة من الأكسجين والنيتروجين أو خليط من عدة أكاسيد للنيتروجين

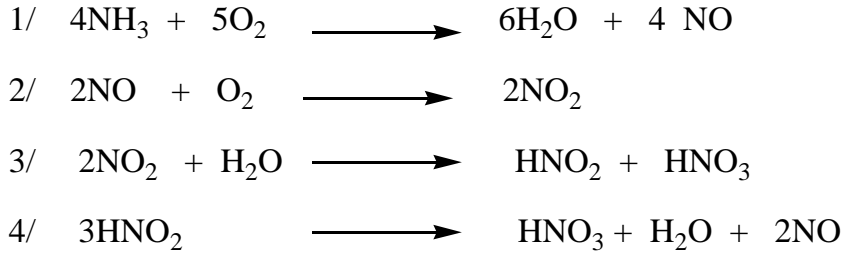


مثل :

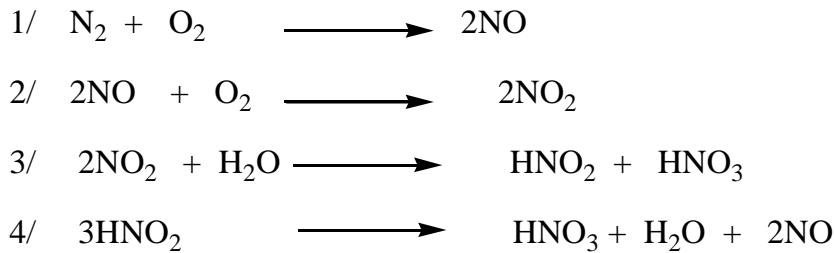


3.3.VIII حمض الآزوت (حمض النتريك) : هو حمض معدني قوي عديم اللون في حالة النقاوة .
* تحضيره صناعيا :

أ- من النشادر؛



ب- من الآزوت؛



4.VIII استخدامات النيتروجين : النتروجين له عدة استخدامات صناعية من خلال مركباته الناتجة من الآزوت مثلا ؛

- استخدام الهيدرازين وقودا دافعا عن في الصواريخ بسهولة أكسدته .
- يستخدم النشادر كسماد مخصب للتربة وفي إنتاج حمض النتريك .
- حمض النتريك له أهميه كبيرة في إذابة الذهب والبلاتين والفضة ، ويدخل في صناعه مواد متفجرة كـ (TNT) .

المحور التاسع

الفسفور و الزرنيخ و الأتد

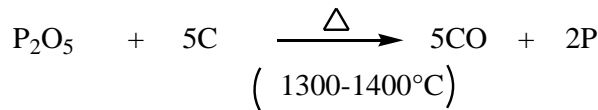
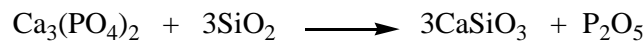
IX الفسفور والزرنيخ والأثمد

1.IX الفسفور :

✚ **تعريف :** هو عنصر كيميائي لامعدني رمزه الكيميائي P و عدده الذري 15 ، نشط كيميائيا غير موصلة للحرارة ، يقع في الجدول الدوري ضمن عناصر المجموعة (VA) الدور الثالث، ذو بنية إلكترونية من الشكل؛ $([10\text{Ne}]3\text{S}^2 3\text{P}^3)$.

✚ **تواجده في الطبيعة :** لا يوجد في الطبيعة في الحال العنصرية ، ولكنه موجود في أنواع كثيرة من الصخور على هيئة فوسفات ، وترتيب 11 من بين أكثر العناصر الموجودة في القشرة الأرضية ، يعتبر الفوسفات الكالسيوم $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$ أشهر معادنه .

✚ **تحضيره :** تعتمد الطريقة الحديثة على معالجة مزيج من فوسفات الكالسيوم $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$ والرمل و الكربون و حمض الساليسيليك في فرن كهربائي ، ينتج عنه انهيدريد حمض الفوسفوريك عند تلامسه بالكربون المتوهج ينتج الفسفور.



✚ **أشكال الفوسفور :** ومن أشكاله ؛

- **الفسفور الأبيض (P_4) :** له رائحة تشبه رائحة الثوم ولين كالشمع ، أبيض و شفاف بخاره سام جدا ، يحترق تلقائيا بالأكسجين بينتوكسيد الفسفور، و بخصوص بينتوكسيد الفسفور فهو يعتبر مسترطبا قويا لهذا فهو يتفاعل مع أي جزيئة ماء مجاورة له ، ونتيجة التفاعل تنتهي بإنتاج قطرات من حمض الفوسفوريك .



- **الفسفور الأحمر :** نتيجة تأثير الحرارة لمدة طويلة ، يتحول الفسفور الأبيض إلى أحمر غير سام .

- **الفسفور الأسود :** بتسخين الفسفور الأبيض عند درجة الحرارة 200°C وتحت ضغط عالي وبوجود الزئبق كحافز ، يتحول لونه أسودا مثل الفحم الجرافيت .

✚ **استخداماته :**

- مورد هام جدا في صناعة حمض الفوسفور ، الذي بدوره يدخل في عدة صناعات أخرى ، مثل صناعة أملاح الفوسفات و صناعة الحديد الفولاذ الذي لا يصدأ .
- يستعمل في صنع الإشارات والأصبغة المتوهجة التي تستعمل في الطرقات وفي الألعاب النارية .
- يستعمل الفسفور الأحمر في صناعة أعواد الثقاب ، عند الاحتكاك يتحول الى فوسفور أبيض ليشتعل تلقائيا بشده ، ويستعمل أيضا في صنع المبيدات الحشرية .
- يستعمل الفسفور الأبيض في صناعة السم الفئران ، وصنائه قنابل الفسفور الأبيض .

2.IX الزرنيخ :

تعريف : هو عنصر كيميائي شبه معدني ، ذو لون رمادي ، رمزه الكيميائي As و عدده الذري 33 ، يقع في الجدول الدوري ضمن عناصر المجموعة (VA) الدور الرابع ، ذو بنية إلكترونية من الشكل؛ $4P^3$ $[[18Ar]3d^{10}4S^2]$ ، وهو يعتبر أشد المواد سمية ، فهو لا يملك لا طعم ولا رائحة .

تواجده في الطبيعة :

لا يوجد في الطبيعة في الحال العنصرية ، ولكنه موجود على هيئة خامات ممزوجة بمعادن أخرى ، مثل بيريث الزرنيخ ؛
(مركب كيميائي من الحديد والكبريت والزرنيخ FeAsS) .

إستخداماته :

- يستخدم بشكل رئيسي في صناعة أنصاف النواقل .
- أستعمل الزرنيخ منذ القدم لأغراض عديدة كالأدوية ، و كذلك السموم فهو يدعى بسم المشاهير ، لأنه كان سبب موت نابليون و بيتهوفن .
- ويستخدم في صناعة مبيدات الطحالب و القوارض ، وفي صناعة السيراميك والزجاج .

3.IX الأثمد :

تعريف : هو عنصر كيميائي شبه معدني ، رمزه الكيميائي Sb و عدده الذري 51 ، يقع في الجدول الدوري ضمن عناصر المجموعة (VA) الدور الخامس ، ذو بنية إلكترونية من الشكل؛ $5P^3$ $[[36Kr]4d^{10}5S^2]$ ، تسمى أملاحه بحجر الكحل أو حجر الأثمد ، قال عنه رسول الله ﷺ " إكتحلوا بالأثمد فإنه يجلو البصر وينبت الشعر " .

تواجده في الطبيعة : يتواجد في الطبيعة بشكل حر كحجر الأثمد المغربي ذو اللون الفضي أو الشامي ذو اللون الأحمر ، ولكن أغلبه يوجد في شكل مركبات كبريتية أو أكاسيد أو أكاسيد كبريتية ، ومركبه الكبريتي هو الخام الرئيسي له وهو هش سريع التفتت .

إستخداماته :

- صناعة البطاريات - السبائك قليلة الإحتكاك - الأدوية العقاقير .
- يستخدم للإكتحال (كحل للعين) فهو يقضي على الجراثيم والميكروبات الموجودة في العين ، وتستخدم للزينة أيضا .

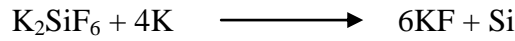
المحور العاش

السيكون

X السيليكون

1.X مقدمة : لا يعرف تمامًا من اكتشف السيليكون لأن السيليكا (بشكل صوان) إستخدمها الإنسان الحجري ، وكلمة سيليك في اللاتينية (Silix) و تعني صوان، واستخدمت السيليكا في صناعة الأواني الفخارية والزجاج منذ القدم .

لم يعزل السيليكون إلا في القرن التاسع عشر ، فلقد حصل غي لوساك وتينارد على مسحوق بني بإرجاع رباعي فلور السيليكون (SiF₄) بالبوتاسيوم لكنهما لم يُعرّفاه كعنصر ، واستطاع جونز برزيليوس عام 1823 استحضار السيليكون عديم الشكل في السويد (بشكل مسحوق بني) من التفاعل :



وحضر العالم ديفيل عام 1857 السيليكون البلوري الظاهر في الشكل 30 وهو رمادي اللون ذو بريق معدني .



الشكل 30 : صورة للسيليكون البلوري

2.X وجود السيليكون في الطبيعة :

السيليكون عنصر واسع الانتشار في الطبيعة فهو يدخل بنسبة 25.7% من تكوين القشرة الأرضية، وبهذا فهو في المرتبة الثانية بعد الأوكسجين من حيث سعة الانتشار. لا يوجد السيليكون في الطبيعة بشكل حر وإنما يوجد بشكل رئيسي بشكل أكسيد السيليكون ، وهذا الأخير موجود في الرمال والكوارتز والصخور والكريستال والأحجار الكريمة... الخ . أو موجود بشكل سيليكات مثل :

• الفلسبار ؛ سيليكات الألمنيوم والبوتاسيوم (K₂O . Al₂O₃.6SiO₂) .

• الأنورثيت ؛ سيليكات الكالسيوم والألمنيوم (CaO . Al₂O₃.2SiO₂) .

• الطين والصلصال .

السيليكا والسيليكات الطبيعية هي المواد الأساسية لصناعة مواد البناء والمواد التجارية والزجاج .

3.X الخصائص الفيزيائية والكيميائية للسيليكون :

1.3.X الخصائص الفيزيائية :

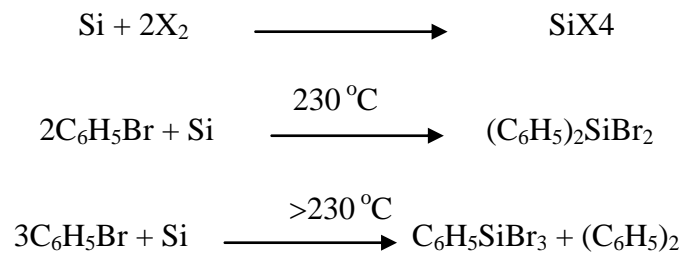
السيليكون لا يشبه الكربون أو القصدير أو الرصاص ، وهي من العناصر التي تشارك معهم في نفس العامود في الجدول الدوري لكنها ناقلة للتيار الكهربائي عند إضافة بعض الشوائب ، متحولاً إلى نصف (شبه) ناقل للتيار من النوع المانح (n) أو القابل (p) ، وثبت أن جميع أشكال السيليكون (البلوري أو عديم الشكل) لها بنية الألماس .

- العدد الذري 14 - البنية البلورية مكعب متركز الوجوه حيث يتبلور السيليكون في بلورات تشبه في تركيبها البنيوي بلورات الماس - نصف القطر الذري 1.46 A⁰ - نصف القطر الشاردي 0.26 A⁰ - نصف القطر التساهمي 1.11 A⁰

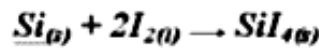
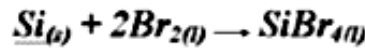
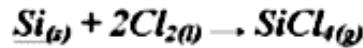
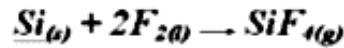
- نقطة الانصهار 1683°K - نقطة الغليان 2628°K - حرارة التبخر 384.2 KJ mol^{-1} - الكثافة 2329 Kg/m^3 -
الكهرسلبية حسب باولينغ : 1.8 .

2.3.X الخصائص الكيميائية :

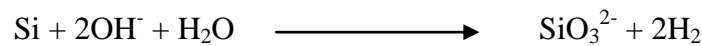
السيليكون من أشبته المعادن ، يحتوي على (14) إلكترون أو (بروتون)، وعلى (14) نيوترون ، ينتمي السيليكون إلى الدور الثالث والمجموعة IVA ، ذو بنية إلكترونية من الشكل ؛ $([10\text{Ne}] 3\text{S}^2 3\text{P}^2)$.
- يتفاعل السيليكون مع الهالوجينات ومشتقاتها (الألكيلية والأريلية) الفعالة ، ففي الدرجة العادية من الحرارة يتفاعل مع الفلور وفي الدرجة (300°C) يتفاعل مع الكلور، وفي الدرجة (500°C) فيتفاعل مع البروم كالتالي :



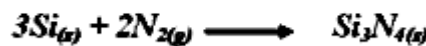
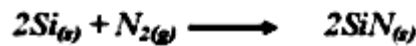
وهذه معادلات عامة للتفاعلات مع الهالوجينات :



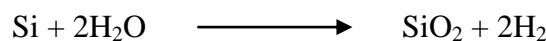
- يتفاعل مع محاليل القلويات الساخنة ؛



- لا يتأثر السيليكون بالهواء عند الدرجة العادية من الحرارة ، ولكن عند الدرجة (950°C) تكوّن أكاسيد السيليكون بعملية بطيئة جداً، وذلك لتشكل طبقة رقيقة وواقية من السيليكا .
- وهذه بعض التفاعلات مع غازات الأكسجين والأزوت :



- لا يتأثر السيليكون المسحوق بالماء النقي، ولكن عند الدرجة (600°C) يحرر الهيدروجين :



4.X مركبات السيليكون :

1.4.X السيليكا (Silice) SiO₂ :

وهي من المكونات الأساسية للقشرة الأرضية، وهي ثاني مادة درست بشكل واسع بعد الماء . إذ إنها تتحد مع أو تحل أكاسيد 90% من العناصر، وتشكل آلاف التراكيب الكيميائية والتي تنضوي تحت ما يعرف بالكيمياء الخزفية .

وتعرف أيضا بإسم ثنائي أكسيد السيليكون ، أكسيد السيليكون ، الكوارتز ، لونه أبيض وهو صلب بلوري . يوجد الكوارتز في الطبيعة بعدة أشكال، منها: الكريستال الصخري، والكوارتز الوردية والكوارتز الدخاني ، والرمل السيليسي والحجر الرملي، والصوان إلخ . والسيليكا عديمة الشكل (شكل غير بلوري) يحوي على 3 ~ 12 % من الماء ، وتوجد مواد خفيفة التبلور .

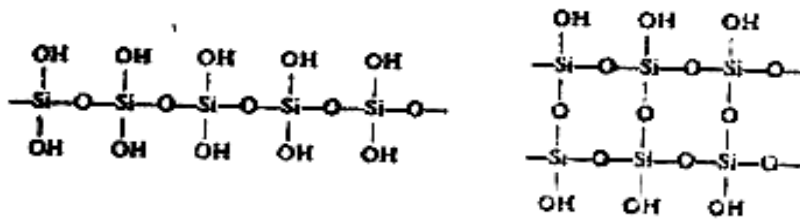
2.4.X حمض السيليسيك (Acides siliciques) SiO₂.nH₂O :

عند تعديل محلول سليكات الصوديوم بحض معدني أو عضوي تتشكل سليكا مميهة لها قوام هلامي ، يمكن ترسيحها وغسلها حتى تصبح حره من الشوارد الذوابة ، وعند تجفيفها تخسر كثيرا من مائها وتتحول إلى شكل شفاف حبيبي ، تعرف بـ هلام السيليكا (Silica gel) كما يمكن تحضيرها بلمهة SiCl₄ . تتميز هلام السيليكا بمسمايتها ومساحاتها السطحية النوعية العالية ، التي تتراوح بين 500-800 m²/g ، وبذلك فهي قادرة على إمتصاص كمية كبيرة من الغازات لذا تستخدم كعامل تجفيف . هناك خمس أنواع من السيليكا المميهة المعروفة بحموض السيليسيك ، كما في الجدول 8 التالي :

جدول 8 : أنواع السليكا المميهة

اسم الحمض	الصيغة	نسبة الماء	التوبية ml/L في الدرجة 20°C
ثنائي السيليسيك خماسي الماء	H ₁₀ Si ₂ O ₉	42.8	2.9*10 ⁻⁴
أورتو السيليسيك	H ₄ SiO ₄	37.4	7*10 ⁻⁴
بيرو السيليسيك	H ₆ Si ₂ O ₇	32.3	9.6*10 ⁻⁴
ميثا السيليسيك	H ₂ SiO ₃	32.1	10*10 ⁻⁴
ميثا ثنائي السيليسيك	H ₂ Si ₂ O ₅	13.03	20*10 ⁻⁴

ترتبط ذرة الأكسجين مع ذرتي السيليكون ، لذا فحمض ميثا سيليسيك و حمض ميثا ثنائي سيليسيك يكونا بوبيميرات ، وأيضا حمض أورتو السيليسيك يتكاثف أيضا إلى حموض متعددة كما يلي ؛



حمض ميثا السيليسيك البوليمري

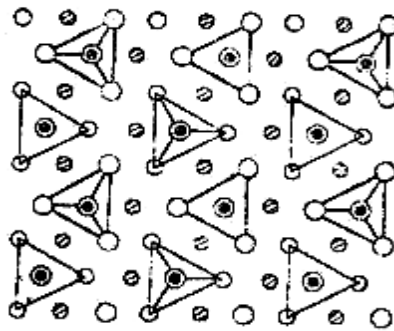
3.4.X السيليكات (Silicate) :

السيليكات عبارة عن معادن يتكون هيكلها الأساسي من السيليكون و الأكسجين (SiO_4) رباعي الاسطح مكماً بالألمنيوم والمغنيسيوم و الحديد و البوتاسيوم والصوديوم وعناصر أخرى ، تتم مناقشه بنية السيليكات تبعاً للوحدات الرباعية SiO_4 وطريقه ارتباطها معا وهنا نميز الأنواع التالية للسيليكات ؛

السيليكات الحاوية على الشوارد السالبة المنفصلة : وهي تتضمن الأنواع التالية ؛

أ- الأورتوسيليكات البسيطة :

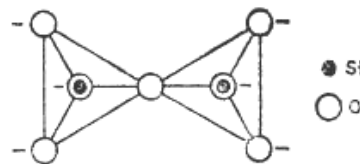
وهي التي تحتوي على الشوارد SiO_4^{4-} المنفصلة ، التي ليس لها ذرات أكسجين تتشارك مع وحدة أخرى. لقد وجد من الشوارد الموجبة الثنائية مثل؛ (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}) ، هي التي توجد في الطبيعة، كما في الأولفين (Olivine) $(\text{M}^{2+})_2\text{SiO}_4^{4-}$ التي لها البنية الممثلة بالشكل 31 .



الشكل 31 البنية — M_2SiO_4

ب- البيروسيليكات :

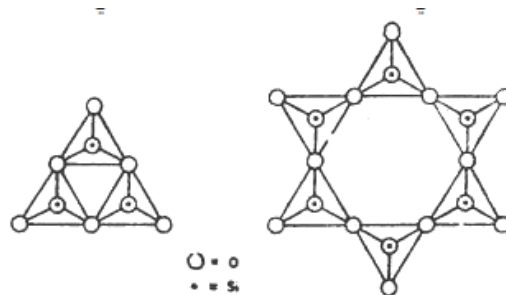
وتتشكل من ارتباط رباعي الوجوه عن طريق ذرة أكسجين ، وتحتوي على الشوارد السالبة $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ ، كما في $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ، كما في الشكل 32 .



الشكل 32: بنية الشاردة $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$

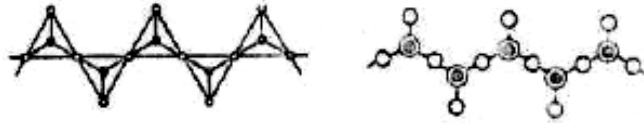
ج- السيليكات الحاوية على الشوارد السالبة الحلقية $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$:

ومنها الحلقية الثلاثية $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ كما في $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ ، والحلقية السداسية $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ كما في البيريل $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. كما في الشكل 33 .



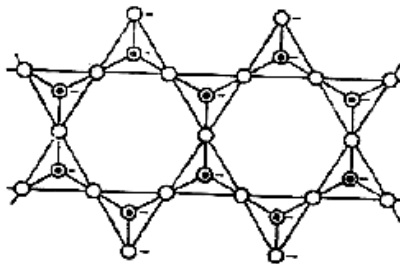
الشكل 33: بنية السيليكات الحلقية

السيليكات ذات السلاسل المتعددة : وفيها نوعين رئيسيين وهما ؛
النوع الأول : ترتبط رباعيات الوجوه ببعضها عن طريق ذرتي أوكسجين ، لتشكل سلاسل أحادية وتكون صيغتها العامة من الشكل $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ وتعرف باسم البيروكسانات مثل؛ السبومين $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ والدايوسايد $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ ، وترتبط السلاسل في ما بينها الشوارد المعدنية الموجبة الواقعة بينها كما في **الشكل 34** التالي :



الشكل 34: بنية السيليكات السلسلية الأحادية $(\text{SiO}_3^{2-})_n$

النوع الثاني : ترتبط سلسلتان أحاديتان معا عن طريق الأوكسجين فيصبح الاشتراك في الوحدات رباعية الوجوه عن طريق ثلاث ذرات أوكسجين ، وتحتوي الشوارد السالبة $(\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-})_n$ و تعرف بلامفيبولات مثل؛ الترموليت $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ والإسبستوس $\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_6.n\text{H}_2\text{O}$.
تقع الشوارد المعدنية بين السلاسل المتوازية وترتبط بينها ، أما شوارد الهيدروكسيد فترتبط بالشوارد المعدنية ، و يظهر الشكل التالي بنية السيليكات السلسلية المزدوجة كما في **الشكل 35** .



الشكل 35: بنية السيليكات السلسلية المزدوجة $(\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-})_n$

المحور الحادي عشر

المعادن

XI المعادن

1.XI المعادن القلوية :


1.1.XI مقدمة : تعرف أول ستة عناصر الموجودة في المجموعة الأولى (IA) من الجدول الدوري باسم العناصر القلوية، فهذه العناصر لينة مقارنة مع المعادن الأخرى، نشطة جدا بحيث أنها لا توجد مطلقا في الطبيعة بدون أن تكون مرتبطة مع عناصر أخرى ، و تعتبر أيضا عوامل اختزال قوية بحيث تعطي إلكترونات بسهولة، و تتفاعل بشدة مع الماء لتكون غاز الهيدروجين والهيدروكسيدات ، أو القواعد القوية .

ترتب العناصر في المجموعة حسب الزيادة في العدد الذري إلى ليثيوم Li ، صوديوم Na ، بوتاسيوم K ، روبيدوم Rb ، سيزيوم Cs ، و فرانسيم Fr . تذوب أكاسيد الليثيوم ، الصوديوم ، البوتاسيوم ، الروبيديوم و السيزيوم في الماء ناتجا عن ذلك محاليل قلوية قوية، و من هنا جاءت تسميتها باسم العناصر القلوية . ينتهي التوزيع الإلكتروني لعناصر المجموعة الأولى بـ ns^1 و هي بالتالي تقع ضمن النطاق s في الجدول الدوري .

2.1.XI الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمعادن القلوية :

أ- الخصائص الفيزيائية:

- عناصر المجموعة الأولى نشطة جدا لذلك لا توجد في الطبيعة بصورتها الحرة.
- لونها يميل إلى اللون الأبيض الفضي ، و هي لينة و خفيفة الوزن .
- عادة ما توجد على شكل هاليدات مثل NaCl ، KCl .
- تمتلك عناصر تلك المجموعة أكبر حجم ذري مقارنة مع عناصر أخرى التي تتشارك معها نفس الدور ، والحجم في المجموعة يزداد من أعلى لأسفل .
- عناصر المجموعة الأولى خفيفة و كثافتها منخفضة ، حيث تزداد كثافة العناصر القلوية من الليثيوم إلى السيزيوم مع ملاحظة أن كثافة البوتاسيوم أقل من كثافة الصوديوم كحالة استثنائية .
- درجات انصهار عناصر المجموعة الأولى منخفضة نسبيا و تقل كلما انتقلنا في المجموعة من أعلى لأسفل.
- طاقات التأين الأولى لعناصر هذه المجموعة تعتبر الأقل مقارنة مع عناصر الجدول الدوري الأخرى ، فهي تميل إلى فقدان إلكتروناتها الموجود في الأوربتال s بسهولة مقارنة مع عناصر الجدول الدوري الأخرى ، و بالتالي الوصول إلى التوزيع الإلكتروني للعناصر النبيلة الأكثر استقرارا، طاقات التأين الأولى لعناصر تلك المجموعة تقل كلما إنتقلنا من الأعلى إلى الأسفل في المجموعة.
- جميع أملاح الفلزات القلوية أيونية (ما عدا الليثيوم) و هي قابلة للذوبان في الماء ، و الطاقة الناتجة عن ذوبانها في الماء مرتفعة جدا .

Alkali Metals (Group 1 Elements)					
3 Li Lithium 6.94	11 Na Sodium 22.990	19 K Potassium 39.098	37 Rb Rubidium 85.468	55 Cs Cesium 132.905	87 Fr Francium 223.020
					

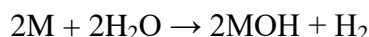
نعرض بعض الخصائص الفيزيائية لمجموعة المعادن القلوية في الجدول 9 .

الجدول 9 : بعض الخصائص الفيزيائية لمجموعة المعادن القلوية .

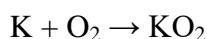
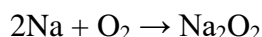
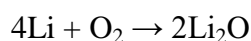
الفلز القلوي	الكهرسلبية مقياس باولينغ	الكثافة غ/سم ³	نقطة الغليان (كلفن)	نقطة الانصهار (كلفن)	الوزن الذري القياسي (و.ك.ذ)
ليثيوم	0.98	0.534	1615	453.69	6.941
صوديوم	0.93	0.968	1156	370.87	22.990
بوتاسيوم	0.82	0.89	1032	336.53	39.098
روبيديوم	0.82	1.532	961	312.46	85.468
سيزيوم	0.79	1.93	944	301.59	132.905
فرانسيوم	0.7	1.87	950	295	(223)

ب- الخصائص الكيميائية :

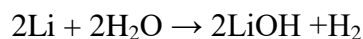
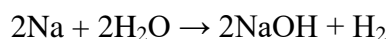
* الأملاح البسيطة للمعادن القلوية : تميل أملاح المعادن القلوية لأن تكون شديدة الذوبان في الماء و خصوصا أملاح الصوديوم و الليثيوم ، على الرغم من وجود بعض أملاح للبوتاسيوم و الروبيديوم و السيزيوم لا تذوب في الماء ، و أيضا بعض الأملاح شحيحة الذوبان في الماء مثل LiF و Li_2CO_3 .
تميل جميع فلزات المجموعة الأولى إلى التفاعل مع الماء حيث يكون الليثيوم أبطأها و تزداد شدة ذلك التفاعل كلما انتقلنا في المجموعة من أعلى لأسفل ، حيث ينتج عن ذلك الهيدروكسيدات و غاز الهيدروجين.



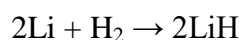
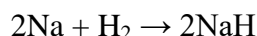
* التفاعل مع الأكسجين : عندما يتم تسخين الفلزات القلوية مع الأكسجين أو عندما تتفاعل مع الهواء فإنها تنتج الأكاسيد و تعتمد طبيعة و خصائص الأكاسيد الناتجة على المعدن بحد ذاته .



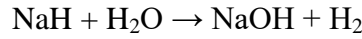
* التفاعل مع الماء : تتفاعل الفلزات القلوية بشدة مع الماء و ينتج عن ذلك تحرر كبير للحرارة.



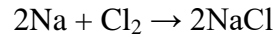
* التفاعل مع الهيدروجين : تتحد الفلزات القلوية مع الهيدروجين عند درجة حرارة 400 درجة مئوية تقريبا ، ناتجا عن ذلك الهيدريدات الأيونية ذات درجات انصهار عالية.



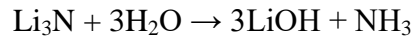
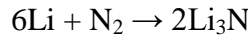
تتفاعل هيدريدات الفلزات القلوية بسهولة مع الماء ناتجا عن ذلك تحرير للهيدروجين .



* التفاعل مع الهالوجينات : تتفاعل الفلزات القلوية بكل سهولة مع الهالوجينات (عناصر المجموعة VIIA) ناتجا عن ذلك هاليدات أيونية قابلة للذوبان بسهولة في الماء ما عدا فلوريد الليثيوم (LiF) ، كما نلاحظ بأن أكثر العناصر ميلا للتفاعل مع الهالوجينات هو السيزيوم و أقلها الليثيوم ، حيث أن الخاصية الكهروإيجابية تزداد في المجموعة كلما انتقلنا فيها من أعلى لأسفل ، فإن سهولة تكوين الهاليدات تزداد كلما انتقلنا فيها من أعلى لأسفل ، كما أن الفلزات القلوية تميل للتفاعل مع الهالوجينات حسب الترتيب التالي : الفلور ثم الكلور ثم البروم و أخيرا اليود .



* التفاعل مع النيتروجين : الليثيوم هو العنصر الوحيد من الفلزات القلوية الذي يتحد مع غاز النيتروجين ، حيث ينتج عن ذلك نيتريد الليثيوم وعند تميؤه فإن الأمونيا تتشكل .



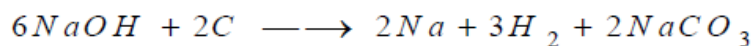
* الطبيعة الإختزالية للفلزات القلوية : تعتبر جميع المعادن القلوية عوامل إختزالية قوية ، فمن بين جميع المعادن القلوية يعتبر الليثيوم الأكثر إختزالا بينما الصوديوم أضعفها ، و على الرغم من أن الليثيوم يمتلك أعلى طاقة تأين إلا أنه يعتبر عامل مختزل قوي .

3.1.XI الصوديوم : من بين أهم المعادن القلوية معدن الصوديوم . فما هو الصوديوم ؟

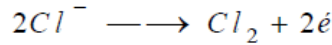
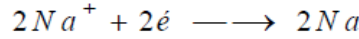
1.3.XI تعريف : الصوديوم معدن خفيف ذو لون فضي أبيض ، شديد الفعالية وينتمي إلى عائلة المعادن الأساسية المكونة للمجموعة IA في الجدول الدوري للعناصر . يتأكسد الصوديوم في الهواء ، ويتفاعل بشدة مع الماء لذا يجب حفظه في وسط غير مؤكسد، يكون الصوديوم في درجة حرارة الغرفة ليينا لدرجة أنه يمكن قطعه بالسكين .وفي الهواء، يتناقص البريق الفضي بسرعة كبيرة على سطح مقطع حديث العهد .ويعد ناقلا جيدا للحرارة .

2.3.XI طرق الحصول على الصوديوم :

- يتحصل على الصوديوم قديما بتسخين مادة الصودا الكاوية مع مزيج من الكربون والحديد عند درجة 1000° م حسب التفاعل التالي :



- يحضر الصوديوم حديثا بالتحليل الكهربائي لمصهور مزيج كلوريد الصوديوم (40 %) وكلوريد الكالسيوم (60 %) أو فلوريد الصوديوم ، لهذا الغرض نستعمل خلية التحليل والتي تعرف بخلية داونز "Downs" . ينصهر المزيج عند الدرجة 580° م وهي درجة الحرارة التي تعمل عندها الخلية ، وتحدث فيها التفاعلات التالية :



أنتج الصوديوم تجارياً عام 1855 بواسطة إرجاع كربونات الصوديوم وبوجود الكربون في الدرجة 1100 ° م وفق عملية Deville :



3.3.XI بعض المركبات الكيميائية للصوديوم :

تعد المركبات الكيميائية للصوديوم ذات أهمية كبيرة، وذلك على مرّ التاريخ وخاصة في المجال التجاري والصناعي، حيث كان لها استخدام مركزي خاص في صناعات مختلفة ، منها صناعة الزجاج والورق والصابون والنسيج .

1- **مركبات الصوديوم اللاعضوية :** يعدّ كلوريد الصوديوم (ملح الطعام أو ملح المائدة NaCl) ، هو أكثر مركبات الصوديوم اللاعضوية شيوعاً ، وكذلك هيدروكسيد الصوديوم (الصودا الكاوية NaOH) .

2- **مركبات هاليدات الصوديوم :** وأشهرها مركب كلوريد الصوديوم NaCl المتوفّر بكثرة، ويعدّ المصدر الأساسي للحصول على الصوديوم في الطبيعة. أمّا باقي الهاليدات فهي مركبات ثابتة ومعروفة، كفلوريد الصوديوم NaF ، وبروميد الصوديوم NaBr ، ويوديد الصوديوم NaI .

3- **هيدريدات الصوديوم :** للصوديوم مركبين ينتميان إلى الهيدريدات وهما ؛ هيدريد الصوديوم NaH ، وبور هيدريد الصوديوم NaBH₄ ، واللذان يستخدمان في الاصطناع العضوي كمختزلات .

4- **المركبات الأكسجينية للصوديوم :** يرتبط الصوديوم مع الأكسجين ليشكّل عدّة أكاسيد أشهرها : أكسيد الصوديوم Na₂O ، وبيروكسيد الصوديوم Na₂O₂ ، وفوق أكسيد الصوديوم NaO₂ ، حيث تستخدم أكاسيد الصوديوم المختلفة في صناعة الزجاج والورق والنسيج ويعدّ هيدروكسيد الصوديوم NaOH من القلويات الشائعة ، حيث يستخدم محلوله بشكل كبير في الصناعة .

5- **المركبات الكبريتية للصوديوم :** يعطي الصوديوم مع كبريتيد الهيدروجين ملحين وهما ؛ كبريتيد الصوديوم Na₂S و بيكبريتيد الصوديوم NaHS ، واللذان يستخدمان في تعدين المعادن الثقيلة ، ويستخدم كبريتات الصوديوم Na₂SO₄ في صناعة الورق ، أمّا بيكبريتات الصوديوم فيستخدم في منتجات التنظيف ، ومن مركبات الصوديوم الكبريتية أيضاً مركب ثيوكبريتات الصوديوم الذي يستخدم في التصوير الضوئي .

6- **أملاح أخرى للصوديوم :** يصنّف مركبات كربونات الصوديوم Na₂CO₃ و بيكربونات الصوديوم NaHCO₃ على أنّهما أملاح صوديوم لحمض الكربونيك، وهي واسعة الانتشار والاستخدام على الصعيدين المنزلي والصناعي، وذلك بالإضافة إلى نترات الصوديوم NaNO₃ ومركبات فوسفات الصوديوم المختلفة .

7- **الصوديوم العضوي :** جرى تحضير العديد من مركبات الصوديوم العضوية ، نتيجة لإستقطاب للرابطة الكيميائية بين C-Na ، فإنّ هذه المركبات تعدّ كمصدر للكربانيونات . من بين هذه المركبات بنتاديينيد

الصوديوم الحلقي NaC_5H_5 ، وبسبب كبر حجم وضعف القوة المستقطبة للكاتيون Na^+ ، فإنه يستطيع أن يثبت الأيونات العطرية الجذرية الكبيرة القابلة للاستقطاب ، مثلما هو الحال في نفتالينيد الصوديوم $\text{Na}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$ ، وهو مختزل قوي جداً .

2.XI الألمنيوم :

1.2.XI تعريف : هو عنصر كيميائي رمزه الكيميائي Al و عدده الذري 13 ، يقع في الجدول الدوري ضمن عناصر المجموعة (IIIA) الدور الثالث ، ذو بنية إلكترونية من الشكل؛ $([\text{Ne}] 3\text{S}^2 3\text{P}^1)$ ، وهو عبارة عن معدن لونه أبيض فضي خفيف ، قابل للسحب والتصفيح ومقاوم للتآكل بسبب طبقة السطحية السميكة المكونة من أكسيد الألمنيوم التي تتشكل عند تعرض المعدن للهواء ، يكون طريا في الحالة النقية و غير متين، لكن عند احتوائه على كميات قليلة جدا من معادن أخرى ترتفع متانته ، وهو ناقل جيد للحرارة والكهرباء .

2.2.XI اكتشافه ووجوده في الطبيعة :

عزل الألمنيوم في الحالة الغير النقية من قبل "Wohler" سنة 1825 م، وعزل في الحالة الغير نقية من قبل "Henri Sainte-Claire Deville" سنة 1854 م .

يعتبر الألمنيوم من أوسع المعادن انتشارا في الطبيعة، فهو يأتي في المرتبة الأولى من حيث سعة انتشاره في القشرة الأرضية ، إذ يُولف حوالي % 7,5 من وزن القشرة الأرضية، ويأتي في المرتبة الثالثة بين العناصر (بعد الأكسجين والسيليكون) ، لا يوجد الألمنيوم حرا في الطبيعة لشدة ألفته بالأكسجين ، وأهم خاماته تكون مع السيليكا في الصخور البركانية بشكل فلبسار $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ الذي يُولف حوالي % 60 من هذه الصخور ، كما يوجد في الميكا $\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$ و الغضار $\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{Si}_2.\text{H}_2\text{O}$ و الزيوليت $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)\text{H}_2\text{O}$ ، كما يوجد على شكل أكاسيد مميهة كالبوكسيت $\text{Al}_2\text{O}_3.n\text{H}_2\text{O}$ الذي يعتبر المصدر الأساسي للحصول على الألمنيوم .

3.2.XI الخواص الفيزيائية والكيميائية للألمنيوم :

✚ الخواص الفيزيائية : من الصفات الفيزيائية للحديد كالتالي ؛

الخاصية	القيمة العددية
العدد الذري (Z)	13
العدد الكتلي (A)	27
الوزن الذري الغرامي (g)	26,98
نصف القطر الذري (°A)	1,43
الكثافة الحجمية (g/cm ³)	2,7
درجة الانصهار (°C)	660
درجة الغليان (°C)	2450
طاقة التأين الأولى (kj/mol)	0,578
طاقة الألفة الإلكترونية (e.v)	0,6
الكهروسلبية	1,61
الناقلية الكهربائية (μ ohm) ⁻¹	0,377

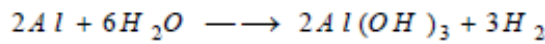
✚ الخواص الكيميائية :

* التفاعل مع الأكسجين :

الألمنيوم غير قابل للتفاعل مع الأكسجين لوجود طبقة الأكسيد ولكن بإزالة هذه الطبقة يصبح نشطا كيميائيا، وتتشكل عليه من جديد طبقة من الأكسيد، يحترق مسحوق الألمنيوم بشدة مع انتشار كمية من الحرارة عند التقائه مع لهب مصباح بنزن مشكلا أوكسيد الألمنيوم Al_2O_3 .

* التفاعل مع الماء :

لا يتفاعل الألمنيوم مع الماء العادي بسبب طبقة الأكسيد السطحية والكتومة ، ولكن المياه المالحة تزيل هذه الطبقة وبالتالي يستمر تآكل الألمنيوم فيها ، أما الألمنيوم المسحوق فيتفاعل مع الماء البارد ببطء وبسرعة مع الماء الساخن .

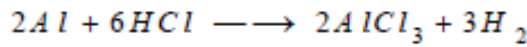


* التفاعل مع اللامعادن :

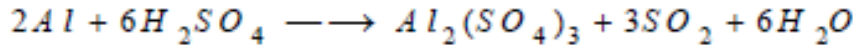
يتفاعل الألمنيوم مع جميع الهالوجينات مع انتشار كمية من الحرارة مشكلا مركبات بالشكل AlX_3 ، بتسخينه مع الكبريت والكربون يشكل المركبات Al_2S_3 و Al_4C_3 التوالي.

* التفاعل مع الحموض :

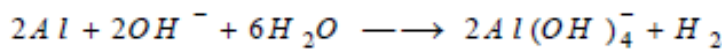
يتفاعل الألمنيوم ببطء مع حمض كلور الماء الممدد وبسرعة مع المركز والساخن مطلقا غاز الهيدروجين :



أما حمض الكبريت المركز والساخن فيتفاعل معه بعنف وفق التفاعل التالي :

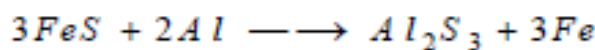


* التفاعل مع الأسس : يتفاعل الألمنيوم بسهولة مع الأسس القوية وينطلق غاز الهيدروجين ويتشكل مركب ألومينات الصوديوم:



* الخواص الإرجاعية للألمنيوم :

يعتبر الألمنيوم من العوامل المرجعة القوية، فهو يصنف مع المعادن الشديدة الكهروإيجابية ، ويستطيع بالتسخين أن يرجع كلا من CO و CO_2 إلى C ، كما يستطيع إرجاع الكثير من الهاليدات مثل PCl_5 إلى العنصر الحر ، ويرجع الأكاسيد المعدنية إلى المعدن الحر كذلك ، وتستخدم هذه الخاصية لتحضير كثير من المعادن مثل؛ Mn و Cr و Fe إلخ.....



4.2.XI مجالات استعمال الألمنيوم :

لا يتمتع الألمنيوم بقوة شد عالية، غير أن معالجة سبائك الألمنيوم بعملية حرارية ميكانيكية تظهر تحسنا ملحوظا في الخصائص الميكانيكية، خاصة عندما يتم مزجها بمعادن أخرى، تشكل خلائط هذا المعدن مكونات حساسة في الطائرات والصواريخ وذلك بسبب نسبها العالية بين القوة والوزن، ويشكل الألمنيوم بسهولة مع كثير من العناصر مثل النحاس والزنك والمغنيزيوم والسيليكون ، وأستعمل الألمنيوم في البناء عام 1895 م، وفيما يلي نذكر بعض أهم استخداماته :

- في النقل (صناعة السيارات والطائرات والقطارات والناقلات البحرية والدراجات وغيرها (كألواح معدنية وأنابيب) .
- في التغليف (صناعة علب ورقاقات معدنية) .
- في البناء (صناعة الشبائيك والأبواب والجدران وأسلاك الأبنية) .
- في صنع أوعية الطبخ وأعمدة الإنارة في الطرقات وصواري السفن والدعامات .
- يستخدم في أسلاك نقل الطاقة الكهربائية وفي الإلكترونيات .
- وبشكل واسع يستخدم في إنتاج الساعات بسبب متانته ومقاومته لفقدان البريق والتآكل .

3.XI الحديد :

1.3.XI مقدمة : الحديد يعتبر من أقدم العناصر المكتشفة و يرمز له بالرمز Fe ، حيث أنه يملك عدد ذري مساويا (26) ، يقع في الجدول الدوري ضمن عناصر المجموعة (VIII B) الدور الرابع ، ذو بنية إلكترونية من الشكل؛ $([18Ar] 4S^2 3d^6)$ ، وتكمن أهمية الحديد الصناعية والكيميائية ، من خلال استخداماته الكثيرة في صنع المعدات والآلات والأجهزة ، سواء بشكل فولاذ أو بشكل خلائط مع المعادن الأخرى - و أيضا من خلال خاصية التمتع لهذا العنصر ، فهو يدخل في تشكيل أجهزة الراديو والمسجلات....إلخ .

فالحديد أقوى الفلزات على الإطلاق و أكثرها أهمية للأغراض الهندسية ، بشرط حمايته من الصدأ (التفاعل مع الأكسجين) ، و هناك عدة طرق لحمايته من الصدأ نذكر منها : منع تماس الأكسجين و الرطوبة مع الحديد ، و ذلك بتغليفه بمادة عازلة مثل استخدام الدهان أو عوازل PVC .

ومما يزيد في أهمية الحديد بأنه يشكل 35% من مكونات الأرض ، و هو أكثر المعادن ثباتا ، و لم يتواصل العلم حتى الآن إلى اكتشاف معدن له خواص الحديد في بأسه و قوته و مرونته و شدة تحمله للضغط ، و هو أيضا أكثر المعادن كثافة حيث تصل كثافته إلى : (7800 Kg/ m3) ، و الحديد يتميز أيضا بأعلى الخصائص المغناطيسية .

و في واقع الأمر فإن البشرية عرفت أهمية الحديد الصناعية منذ قدم التاريخ ، و قد دل على ذلك القرآن الكريم ، حيث قال الله تعالى في سورة الكهف : { أتوني زبر الحديد حتى إذا ساوى بين الصدفين قال انفخوا حتى إذا جعله نارا قال أتوني أفرغ عليه قطرا فما استطاعوا أن يظهروا و ما استطاعوا له نقبا } .

حيث اتجه العالم إلى صناعة الحديد و اكتفوا أيسر الوسائل لاستخراجه ، و أصبح الحديد حجر الزاوية في جميع استعمالات البشر ، فهو يستخدم كأنسب معدن في صناعة الأسلحة و لجميع الصناعات الثقيلة و الخفيفة .

2.3.XI أصل الحديد و وجوده في الطبيعة :

ويعتبر الحديد من العناصر واسعة الانتشار في الطبيعة ، فهو يأتي بعد الألمنيوم بسعة انتشاره ، إذ يشكل 4.2% من القشرة الأرضية وزنا - ويوجد الحديد في الطبيعة بشكل أكاسيد كالمغنيتيت ، Fe_3O_4 (أكسيد الحديد المغناطيسي) أو الهيماتيت Fe_2O_3 ذو اللون الأحمر ، وأيضا يوجد الحديد بشكل متبلور و يكون بالصيغة التالية ؛ ($Fe_2O_3 \cdot n H_2O$) و يدعى معدن الليمونيت ، كما يوجد الحديد بشكل كربونات $FeCO_3$ في السبيريت ، ومن المعادن أيضا ماءات الحديد $Fe(OH)_3$ ، و أما مركب البيريت أو ثاني كبريت الحديد FeS_2 ، فهو الذي لا يستثمر للحصول على الحديد بسبب رداءة الحديد الناتج عنه ، لاحتوائه على نسبة عالية من الكبريت ، و إنما يستخدم كمادة أولية في صناعة حمض الكبريت .

3.3.XI الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد :

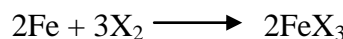
الخصائص الفيزيائية :

- معدن الحديد كغيره من العناصر الانتقالية (d) ، معدن نموذجي بخواصه الفيزيائية ، فهو ناقل للحرارة و الكهرباء ، كما أنه يقبل السحب و الطرق ، ويشكل خلائط مع المعادن الأخرى ، و كثافته عالية .
- ويتميز الحديد أيضا بارتفاع درجة الانصهار و الغليان .
- يكون عنصر الحديد و هو في حالته المعدنية المترابطة و النقية أبيض ذو بريق رمادي .
- ومن الصفات الفيزيائية للحديد مايلي ؛

الخاصية	القيمة العددية
العدد الذري	26
الوزن الذري	$55.845 \text{ g.mol}^{-1}$
درجة الانصهار م°	$1538 \text{ }^\circ\text{C}$
درجة الغليان م°	$2862 \text{ }^\circ\text{C}$
نصف القطر الذري A	126 pm
كمون التشرذ الأول	$762,5 \text{ KJ.mol}^{-1}$
كمون التشرذ الثاني	$1561,9 \text{ KJ.mol}^{-1}$
كمون التشرذ الثالث	2957 KJ.mol^{-1}
الكهروسالبية (سلم باوليينغ)	1,83

الخصائص الكيميائية :

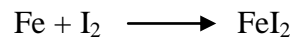
* التفاعل مع الهالوجينات : توضح المعادلة التالية تفاعل الحديد مع الهالوجينات بشكل عام :



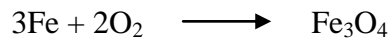
فمثلا يتأكسد الحديد بالكور بوجود آثار من الرطوبة مشكلا كلوريد الحديد (+3) وفق المعادلة :



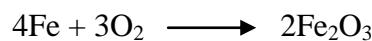
أما عند تفاعله مع اليود فنحصل على المركب FeI_2 وفق المعادلة :



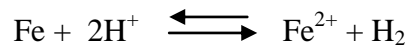
* التفاعل مع الأكسجين : يتأكسد الحديد في الشروط العادية ببطء شديد بواسطة أكسجين الهواء و بالتسخين إلى درجة الحرارة (500) م° ، يتأكسد بسهولة مشكلا أكسيد الحديد المغناطيسي وفق المعادلة :



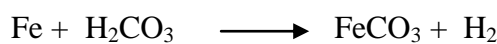
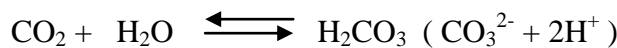
وبالتسخين إلى درجات أعلى يشكل أكسيد الحديد (+3) :



ولا يتأثر الحديد و هو في الحالة المتراسة النقية بالهواء الجاف ، إلا أن الحديد المشوب بمختلف المعادن الأخرى يكون عرضة للتآكل تحت تأثير الهواء الرطب و الحاوي على غاز ثاني أكسيد الكربون ، ويكون الصدأ المتشكل على سطحه مؤلفا في معظمه من أكسيد الحديد المائي $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ، و هذا الصدأ يشكل طبقة مسامية هشة لا تقي المعدن من استمرار التآكل .
إن التفاعل الرئيسي في عملية تآكل الحديد هو :



و يتسرع هذا التفاعل فيما لو ارتبطت ذرات الهيدروجين الناتج بوجود الأكسجين المنحل في الماء ، فيتأكسد الحديد حتى نحصل على Fe^{3+} على شكل Fe_2O_3 ، كما يتأكسد الهيدروجين مكونا الماء و يتم هذا التفاعل على مراحل عدة :



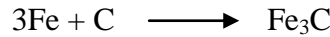
و لحفظ الحديد من التآكل يعتمد إلى عزله عن الهواء ، بطبقة من الدهان الزيتي أو من معدن آخر مقاوم للتآكل مثل الزنك و القصدير ، إلا أن زوال قسم من الطبقة المعدنية الواقعية يؤدي إلى تآكل الزنك بسرعة و من ثم الحديد أو إلى تآكل الحديد مع بقاء طبقة القصدير و ذلك بسبب تشكل الأبيال الكهربائية ؛ $\text{Fe} - \text{Zn}$ أو $\text{Sn} - \text{Fe}$.

* التفاعل مع الكبريت و الكربون : يتم تفاعل الحديد مع الكبريت و الكربون في درجات حرارة عالية أي بالتسخين وفق المعادلات التالية :



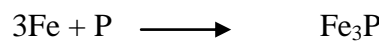
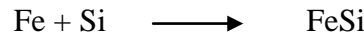
أما مع الكربون فيشكل الحديد مجموعة من المركبات صيغتها : Fe_3C و Fe_2C ، و يتم التفاعل في درجة حرارة أعلى من

1200 °C م وفق المعادلة :



* التفاعل مع السيليسيوم و الفسفور :

يتحد الحديد في درجات مرتفعة من الحرارة مع السيليسيوم و الفسفور و الزرنيخ و الأثمد، ويكون التفاعل نشيطا في معظم الحالات ، حيث يشكل الحديد مع السيليسيوم المركبات : Fe_3Si_2 و Fe_2Si و FeSi و FeSi_2 . و يتم التفاعل وفق المعادلة التالية :

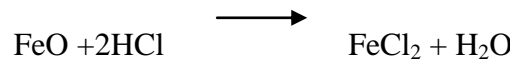


أما التفاعل مع الفسفور :

4.3.XI مركبات الحديد وأملاحه :

🚩 المركبات و أملاح الحديد الموافقة لدرجة الأكسدة (+2) :

- أكسيد الحديد (FeO) : هو عبارة عن مادة بلورية سوداء اللون لا تتحلل في الماء و المحاليل القلوية ، و يظهر خواص أساسية فهو يتفاعل مع الحموض مشكلا الأملاح :

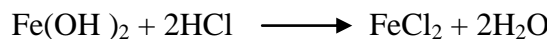


نستطيع الحصول على أكسيد الحديد بالإرجاع غير الكامل لأكسيد الحديد المغناطيسي بأول أكسيد الكربون و ذلك وفق المعادلة التالية :

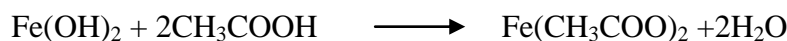


و يوافق هذا الأكسيد الهيدروكسيد $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ذو الخواص الأساسية .

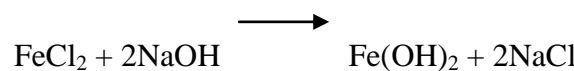
- هيدروكسيد الحديد $\text{Fe}(\text{OH})_2$: يملك خواص أساسية واضحة فهو يتفاعل بسهولة مع الحموض، فمثلا يتفاعل مع حمض كلور الماء وفق المعادلة :



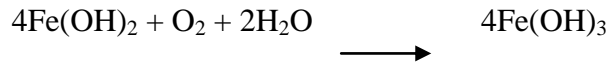
كما يتفاعل مع الحموض الضعيفة مثل حمض الخل وفق المعادلة :



و يحصل على هيدروكسيد الحديد (+2) من تأثير المحاليل القلوية على أملاح الحديد الثنائي ، كما في المعادلة التالية :

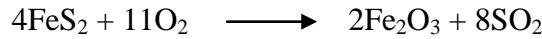


وهو عبارة عن راسب أبيض مصفر اللون ، يتأكسد بوجود أكسجين الهواء إلى $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ذي اللون البني المحمر :

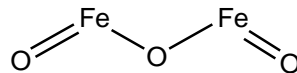


✚ مركبات و أملاح الحديد الموافقة لدرجة الأكسدة (3+) :

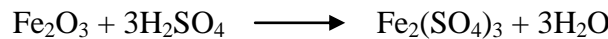
- أكسيد الحديد Fe_2O_3 : عبارة عن مسحوق أحمر غامق اللون لا ينحل في الماء ويتم الحصول عليه وفق المعادلة :



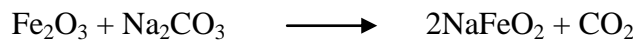
أو يمكن تحضيره بطرد الماء من الماءات $\text{Fe}(\text{OH})_3$ بالتسخين ، ولهذا المركب البنية التالية :



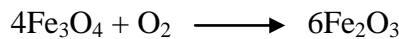
يستعمل الأكسيد هذا كصبغ معدني ، وهو ينحل في الحموض مكونا أملاح الشاردة Fe^{3+} ، أي أن له خواص أساسية كما في المعادلة :



إلا أنه يتمتع بخواص حمضية ضعيفة ، إذ يتحد بصهره مع كربونات الصوديوم مكونا ملح الفيريت (الحديدية) حسب المعادلة :



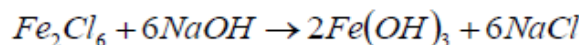
وبتسخين هذا الأكسيد إلى الدرجة (3000 م°) يخسر من أكسجينه متحولا إلى أكسيد الحديد المغناطيسي . وبدرجات أخفض من الحرارة (حوالي 1300 م°) ينعكس التفاعل ببطء :



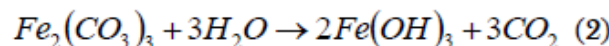
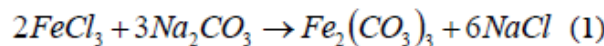
- أكسيد الحديد المغناطيسي Fe_3O_4 : وهو من أهم خامات الحديد ، حيث أن عنصر الحديد في هذا المركب يأخذ درجتين أكسدة (2+ ، 3+) ، هذا المركب و هو في حالته الصلبة البلورية ذو لون أسود و كثافة تساوي 5170 كغ/م³ ، وهو ينصهر عند الدرجة 1600 م° ، و تبلغ نسبة الحديد فيه حوالي 72,36 % .

- هيدروكسيد الحديد $\text{Fe}(\text{OH})_3$: يتم الحصول على هيدروكسيد الحديد الثلاثي بمعالجة محاليل أملاح الحديد الثلاثي بهيدروكسيدات أو كربونات المعادن القلوية وفق المعادلات التالية :

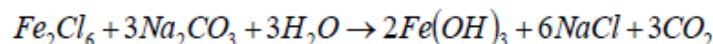
الطريقة الأولى :



الطريقة الثانية: على مرحلتين:

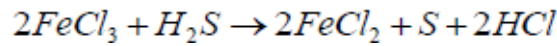
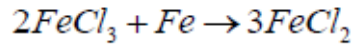
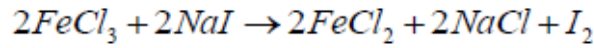


وبجمع المعادلتين :



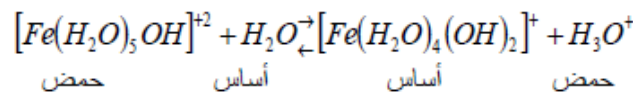
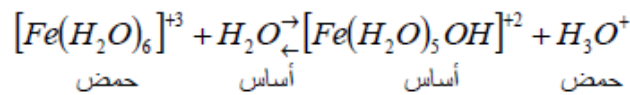
- هاليدات الحديد FeX_3 : يلعب الحديد في كلوريد الحديد دور حمض لويس ، كما يظهر في معقداته المختلفة، فيستغل كلوريد الحديد في صناعة الأصبغة ، وفي الطب كمخثر للدم لإيقاف النزيف .
* الخواص المؤكسدة للحديد (+3) :

- تعتبر مركبات الحديد الثلاثي مؤكسدات قوية ، و ترجع إلى الحديد الثنائي و نوضح ذلك بالمعادلات التالية :



* الصفة الحمضية لمحلول الشاردة (Fe^{3+}) :

يتحملة الحديد الثلاثي بصورة أسرع من حلمة الحديد الثنائي ، و السبب في ذلك يعود إلى أن شحنة الشاردة Fe^{3+} أكبر من الشحنة الشاردة Fe^{2+} ، وبالتالي تجذب نحوها جزيئات الماء بقوة أكبر من شاردة الحديدي . تحاط الشاردة Fe^{3+} في الماء بست جزيئات ماء ، و إذا كان الوسط ليس شديد الحموضة إلى درجة كافية ، فإنه يحدث حلمة وفق المعادلات التالية (وهي عبارة عن تفاعلات حمض - أساس) ؛



تشير التفاعلات السابقة إلى الوظيفة الحمضية للشاردة المعقدة $(Fe(H_2O)_6)^{3+}$
5.3.XI أهم استخدامات مركبات الحديد العملية :

- تم حديثا وفي مجال الكيمياء التحليلية بإستعمال طرق المعايرة اللونية و الطيفية ، بإستخدام معقدات الحديد من الكشف عن وجود الفلور وإستخلاصه ، ويتم ذلك في وسط من سيترات الصوديوم .
-الحديد الزهري : يستخدم في صناعة الأدوات التي لا تتعرض للصدمات مثل : أنابيب المياه .
- الحديد المطاوع : يستخدم في صنع المغناطيسيات الكهربائية المؤقتة المستخدمة في الأجهزة الكهربائية ، كما يستخدم في قضبان التسليح المستخدمة في البناء .
- الصلب : يستخدم في صناعة السفن وقضبان سكك الحديد والجسور والسيارات.
- مركبات الحديد منتشرة في الصناعة، وتستخدم في العديد من الاستخدامات المتخصصة، فيستخدم كلوريد الحديد الثلاثي في تنقية المياه ومعالجة مياه الصرف الصحي ، وفي صنع القمامع وكعامل لتلوين الطلاء، كما يضاف لأعلاف الحيوانات، أما كبريتات الحديد الثنائي فتستخدم لاختزال أملاح الكرومات في صناعة الإسمنت ، كما يستخدم لعلاج افتقار الدم لعنصر الحديد ، بينما يستخدم كلوريد الحديد الثنائي كعامل مرجع في بض الصناعات العضوية لأعلاف الحيوانات .
- الخواص المؤكسد لمركبات الحديد الثلاثي و الصفات المرجعة لمركبات الحديد الثنائي ، تمكنا من اصطناع العديد من المركبات الكيميائية، كما أن لمركبات الحديد المعدنية العضوية أهمية في تطور كيمياء المركبات المعدنية العضوية (كإكتشاف الفيروسين و غيره من المواد العضوية المعدنية) .

الجدول الدوري الحديث

<p>عناصر القشرة s</p> <p>1A المجموعة (1A) H هيدروجين 1</p> <p>2A المجموعة (2A) Be بيريلايوم 9, Mg ماغنسيوم 24, Ca كالسيوم 40, Sr سترانسيوم 87.62, Ba باريم 137.3, Ra راديوم 226</p>																	
<p>عناصر القشرة d</p> <p>3B المجموعة (3B) Sc سكانديوم 44.9, Y يتربيوم 88.9</p> <p>4B المجموعة (4B) Ti تيتانيوم 47.88, Zr زركونيوم 91.22, Hf هافنيوم 178.5</p> <p>5B المجموعة (5B) V فاندسيوم 50.94, Nb نيوبيوم 92.9, Ta تانتاليوم 180.9</p> <p>6B المجموعة (6B) Cr كروم 52, Mo موليبدوم 95.94, W تنغستن 183.84</p> <p>7B المجموعة (7B) Mn منغنيز 54.94, Tc تكنيشيوم 98, Re رينيوم 186.2</p> <p>8 المجموعة (8) Fe حديد 55.84, Ru روثينيوم 101.1, Os أوزونيوم 190.25</p> <p>9 المجموعة (9) Co كوبالت 58.93, Rh رودينيوم 102.9, Ir آيريديوم 192.22</p> <p>10 المجموعة (10) Ni نيكيل 58.69, Pd بلاديوم 106.42, Pt بلاتين 195.1</p> <p>11B المجموعة (11B) Cu نحاس 63.55, Ag فضة 107.9, Au ذهب 197</p> <p>12B المجموعة (12B) Zn خا منجن 65.39, Cd كاديوم 112.4, Hg زئبق 200.6</p>																	
<p>عناصر القشرة p</p> <p>13A المجموعة (3A) B بورون 10.81, Al الألومنيوم 27</p> <p>14A المجموعة (4A) C كربون 12, Si سيلينيوم 28, Ge جاليوم 72.64, Sn القصدير 118.7, Pb رصاص 207.2</p> <p>15A المجموعة (5A) N نيتروجين 14, P فوسفور 31, As آرسين 74.92, Sb أنتيمون 121.75, Bi بزموت 209</p> <p>16A المجموعة (6A) O أكسجين 16, S كبريت 32, Se سيلينيوم 78.96, Te تيلوريوم 127.6, Po بولونيوم 209</p> <p>17A المجموعة (7A) F فلور 19, Cl كلور 35.5, Br بروم 79.9, I يود 127, At أستاتين 210</p> <p>18A المجموعة (0) He هيليوم 4, Ne نيون 20, Ar أرجون 39.9, Kr كريبتون 83.8, Xe زينون 131.3, Rn رادون 222</p>																	
<p>عناصر القشرة f</p> <p>lanthanides (اللانثانيدات) Ce 58, Pr 59, Nd 60, Pm 61, Sm 62, Eu 63, Gd 64, Tb 65, Dy 66, Ho 67, Er 68, Tm 69, Yb 70, Lu 71</p> <p>actinides (الأكتيينيدات) Th 90, Pa 91, U 92, Np 93, Pu 94, Am 95, Cm 96, Bk 97, Cf 98, Es 99, Fm 100, Md 101, No 102, Lr 103</p>																	

■ فلزات الألقا
■ فلزات الألقا الأرضية
■ أشباه الفلزات
■ الهالوجينات
■ اللانثانيدات
■ فلزات أخرى
■ الفلزات القلوية
■ فلزات الألقا الانتقالية
■ الأكتيينيدات

المراجع

- Chimie Générale – 3^e Edition corrigée, 1986. R. Ouahes, B. Devallez.
- Précis de la structure de la matière – 1^{ère} Année L.M.D, 2007. Nadia Ouabadi-Serkhane.
- Chimie Générale – 3^e Edition ; traduction de la 4^e édition américaine par Jean Toullec, Paris, 2013. Mc Quarrie, P.A. Rock, E.A. Gallogly.
- Chimie Générale – Rappels de cours, Exercices avec corrigés détaillés, Dunod, Paris, 2009. Élisabeth Bardez.