Inorganic Chemistry

Second year

1st semester

2020/2021

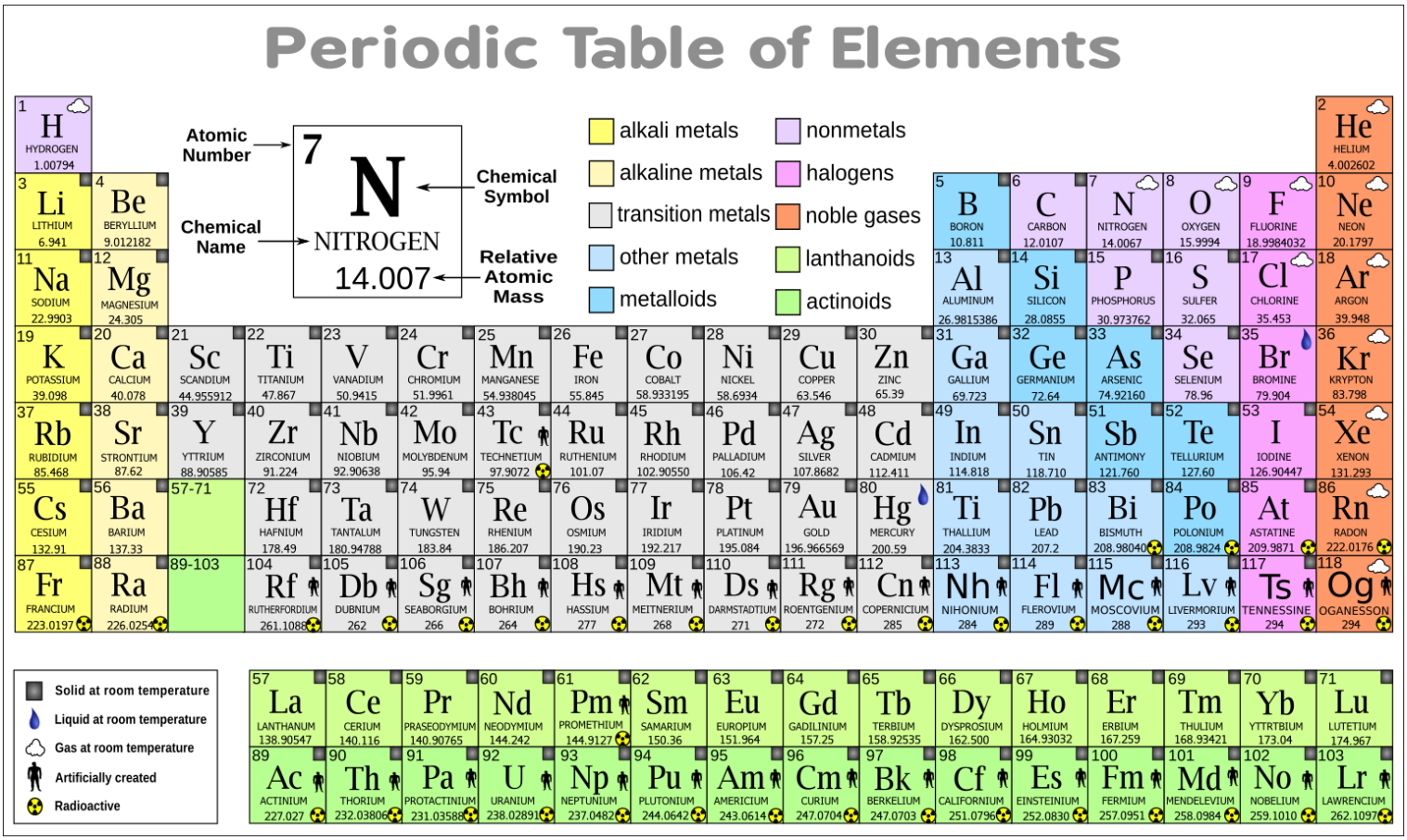
Prepared and taught by:

Prof.Dr. Abbas Alhamadany

Dr. Areej Kamal Aldabbagh

College of Science for Women

University of Baghdad



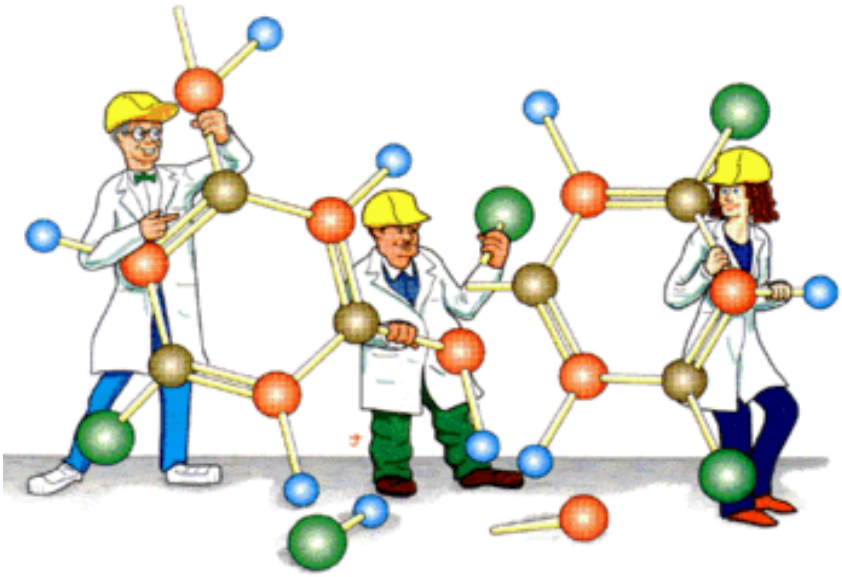
المصادر:

1-Advanced Inorganic Chemistry by F.Albert Cotton ,Geoffrey Wilkinson , Carlos A. Murillo , Manfred Bochmann ; Sixth Edition 2009.

2-Concise Inorganic Chemistry by J.D.Lee ; Fifth Edition 2011.

٣- الكيمياء اللاعضوية الجزء الثاني الدكتور نعمان سعد الدين النعيمي واخرون ١٩٧٨

٤- الكيمياء اللاعضوية الدكتور عصام جرجيس سلومي (جامعة الموصل)



المفردات للفصل الدراسي الاول:

١- الحوامض والقواعد

٢- الجدول الدوري

٣- الهيدروجين ومركباته

٤- كيمياء الفلزات القلوية

٥- كيمياء الفلزات الترابية القلوية

تعاريف واساسيات علم الكيمياء

- الذره:-اصغر جزئ في العنصر وتحمل خواص ذالك العنصر.
- العنصر:اصغر جزء في الماده ويحمل خواصها ولايمكن ان يتحلل إلى مواد أبسط عن طريق أي من العمليات الكيميائية العادية .
- الجزيئ:عباره عن اتحاد ذرات متشابه اومختلفه وبنسب ثابته وغيرثابته/كل المركبات جزيئات.
- المركب:-عباره عن اتحاد لعنصرين مختلفين وبنسب ثابته دائما.
- الايونات:-عباره عن ذرات فقدت او اكتسبت الكترون او اكثر.
- الالكترون:-جسيم يدورحول النواه في مستويات ثابته تسمى مستويات الطاقه وله شحنه سالبه.
- الكاتيون:-عباره عن ذره فقدت الكترون او اكثر/عباره عن ايون موجب.
- الانيون:-عباره عن ذره اكتسبت الكترون او اكثر/عباره عن ايون سالب.
- الالكتروفيل:ذره اوذرات لهاالقدره على اكتساب الكترونات وتشمل الكاتيونات واحماض لويس.
- النيوكليوفيل:هو ذره اوذرات لها القدره على منح الكترونات وتشمل الانيونات وقواعد لويس.
- احماض لويس:-لها القدره على اكتساب الالكترونات محبه للشحنه السالبه.
- قواعد لويس:-لها القدره على منح الالكترونات محبه للشحنه الموجبه.
- نصف القطر الذري:-يمثل نصف المسافه بين نواتي ذرتان مرتبطتان ومتماثلتان.
- السالبيه:-عباره عن قوة جذب النواه للالكترونات.
- الميل الالكتروني:-مقياس لقابلية الذرات على اكتساب الالكترونات.
- طاقة التأين:-كمية الطاقه اللازمه لنزع الكترونات الغلاف الخارجي في الذرات.
- الكترونات التكافئ:-عباره عن الالكترونات الموجوده في الغلاف الخارجي للذره.
- العددالتكافئ:هوالالكترونات التي تفقدها اوتكتسبها اوتشارك بها الذرات وصولا للاستقرار.
- العدد الذري:- عدد البروتونات الموجبه داخل النواه.
- العدد الكتلي:- مجموع عدد البروتونات والنيوترونات في نواة الذره.
- الجدول الدوري الحديث:- جدول يضم العناصرالمكتشفه (١١٥ عنصر) ويتكون من ٧ دورات افقية و ١٨ عمودا افقيا.
- الغازات النبيله :- وهي العناصر التي ليس لها القدره على فقد اواكتساب الالكترونات في مستوى الطاقه الخارجي لذراتها (مستقره الكترونيا).
- الرابطه الايونيه :- عباره عن قوى جذب كهربي بين الايونات المختلفه في الشحنه.
- الرابطه التساهميه:- تنشأ نتيجه مشاركة الذرات ب الالكترونات.
- التفاعل الكيميائي:- تحول المواد الكيميائيه الى مواد جديده لها صفات وخواص مختلفه بسبب كسر روابط كيميائيه وتكوين روابط جديده.
- الصيغه الكيميائيه:- تعبير لأنواع الذرات في العناصر والمركبات.
- الرابطة التناسقيه:- تتكون نتيجه لمشاركة ذرة فقط بزوج الكترونات الرابطه.
- الرابطه الهيدروجينه:تنشأ لوجودشحنه سالبه وشحنه موجبه جزئيه تربط بين الجزيئات.
- روابط فاندرفال:- قوة تجاذب بين انوية الذرات في الجزيئات مع الكترونات التكافؤ لذرات في جزيئات مجاوره نتيجة" لوجود شحنات سالبه او موجبه مؤقته لحضيه.

✓**المجموعات الذريه :- عباره عن مجموعه من الذرات تحمل شحنات سالبه او موجبه وتسلك سلوك الذره الواحده اثناء التفاعلات الكيميائيه.**
✓**السحابة الالكترونيه:- هي منطقه حول النواة حيث يكون احتمال وجود الالكترون عال فيها.**
✓**الفلك الذري :- المنطقة الفراغية حول النواة التي يكون فيها اكبراحتمال لوجود الالكترون.**
✓**كم الطاقة:كمية الطاقه اللازمة لنقل الكترون من مستوى الطاقه الساكن فيه الى مستوى طاقة اعلى.**
✓**الصيغة البنائيه:- توضح عدد ونوع وطريقة ارتباط الذرات الداخله في تركيب الجزيئ.**
✓**الصيغة الجزيئيه:- توضح عدد ونوع الذرات الداخله في تركيب الجزيئ.**
✓**الصيغه الاوليه:- توضح ابسط نسبة عدديه للذرات الداخلة في تركيب الجزيئ.**
✓**قاعدة هند:يتم في البداية التوزيع الفردي للألكترونات في الافلاك الذرية ثم التوزيع الازدواجي.**
✓**مبدأالبناءالتصاعدي:تتوزع الالكترونات حول النواة بدأ بالمستويات الاقل طاقة ثم الاعلى طاقة.**
✓**مبدأ باولي للأستبعاد:- لا يوجد لألكترونين في اي ذرة نفس اعداد الكم الاربعة.**
✓**المعادله الكيميائية:- عباره عن وصف موجز وقصير يوضح التفاعل الكيميائي.**
✓**اعداد الكم:- هي التي تحدد مكان تواجد الالكترون في الذرة.**
✓**عدد الكم الرئيسي:- هو الذي يحدد مستويات الطاقه في الذرة.**
✓**عدد الكم الثانوي:- هو الذي يحدد عدد تحت مستويات الطاقه في كل مستوى طاقة رئيسي.**
✓**عدد الكم المغزلي:- يحدد نوع حركه الالكترون المغزليه حول محوره.**

Lecture 1
Inorganic Chemistry
الكيمياء اللاعضويه

What is **Inorganic Chemistry**?

Organic chemistry is defined as the chemistry of hydrocarbon compounds $C_nH_mX_k$ (X = nonmetal). ***Inorganic chemistry*** can be broadly described as the chemistry of "everything else". As can be imagined, the inorganic real m is extremely broad. ***Organometallic chemistry*** bridges both areas by considering compounds containing carbon metal bonds.

ماهي **الكيمياء اللاعضوية ؟**

الكيمياء العضوية تعرف بانها العلم الذي يدرس مركبات الهيدروكاربونات (مركبات الهيدروجين + الكاربون)، أما **الكيمياء اللاعضوية** هي الكيمياء التي تعنى بدراسة كل المركبات الاخرى عدا مركبات الهيدروكاربونات. ان المنطقة التي يغطيها هذا التعريف واسعة جدا وتشمل العديد من المركبات الكيميائية. تمثل **الكيمياء العضوية الفلزية** الجسرالذي يربط بين هاتين المنطقتين (العضوية واللاعضوية) وهي تشمل المركبات العضوية التي تحتوي على اصرة مع فلزلاعضوي.

Electron affinity:

The **electron affinity** (E_{ea}) of an atom or molecule is defined as the amount of energy released when an electron is attached to a neutral atom or molecule in the gaseous state to form a negative ion.

$$X(g) + e^- \rightarrow X^-(g) + \text{energy}$$

الألفه الألكترونيه:

هي كمية الطاقة المتحرره عند إضافة إلكترون لذرة غازية متعادلة وهي في ادنى حالات الطاقه لتكوين أيون غازي الاحادي السالب في ادنى حالات الطاقه.

Electronegativity:

Symbol, measures the tendency of an atom to attract a shared pair of electrons.

الكهرسلبيه أوالسالبيه الكهربائيه:

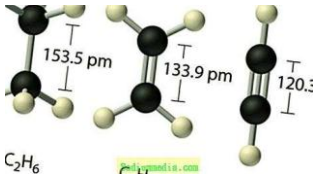
هي مقياس لمقدرة الذرة في الجزيء التساهمي على جذب الإلكترونات في الروابط الكيميائية .

Bond distance:

It is defined as the average distance between nuclei of two bonded atoms in a molecule. It is related to bond order: when more electrons participate in bond formation the bond is shorter.

طول الأصره:

هوعبارة عن المسافة بين نواتي ذرتين مكوّنتين لرابطة كيميائية في جزيء. يتعلق طول الرابطة برتبتها، إذ أنه كلما ازداد عدد الإلكترونات المشاركة في تشكيل الأصره الكيميائية كلما كانت أقصر.



Bond strength:

Is the measure of **bond strength** in a chemical bond. For example, the carbon–hydrogen bond energy in methane $BE_{(C–H)}$ is the enthalpy change (ΔH) of breaking one molecule of methane into a carbon atom and four hydrogen radicals, divided by four.

*Do not mix between bond energy and bond destruction.

قوة الأصره:

طاقه الاصره هي مقياس لقوة الاصره الكيميائيه بين ذرتين مرتبطتين معا في رابطة كيميائية. فمثلا طاقة الرابطة C-H في جزيء الميثان E(C-H) هي التغير في الإنثالبي الحادث عند تكسر جزيء واحد من الميثان إلى ذرة كربون وأربعة ذرات هيدروجين مقسوما على أر بعة.

*يجب عدم الخلط بين طاقة الاصره (E) وبين طاقة تفكك الاصره.

Electric dipole moment:

Is a measure of the separation of positive and negative electrical charges within a system.

عزم ثنائي قطب:

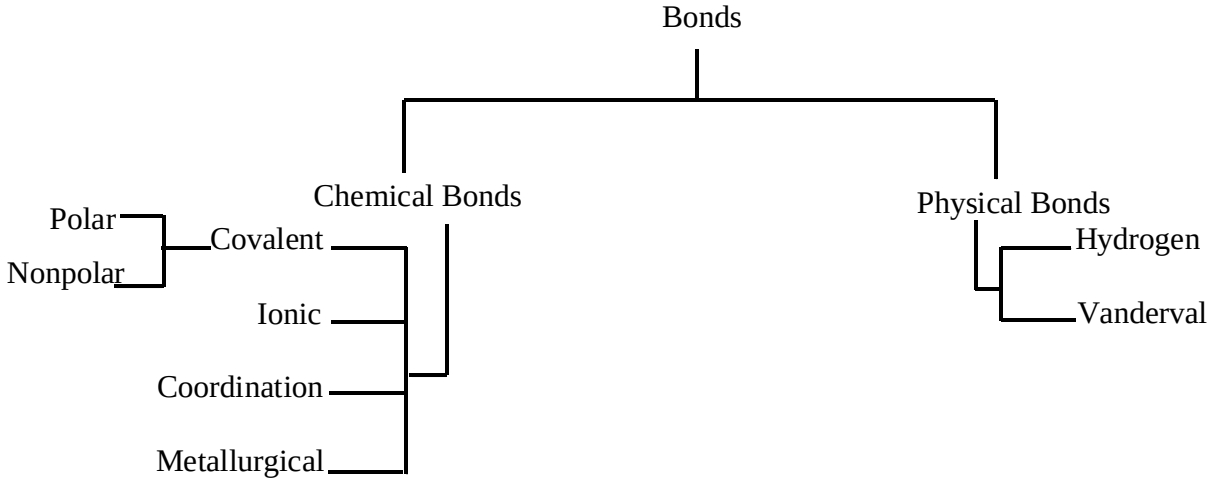
هو مقياس لفصل الشحنات الكهربية الإيجابية والسلبية في النظام.

Chemical bond:

Is an attraction between atoms, ions or molecules that enables the formation of chemical compounds. The bond may result from the electrostatic force of attraction between oppositely charged ions as in ionic bonds or through the sharing of electrons as in covalent bonds.

الروابط أو الأواصر الكيميائيه:

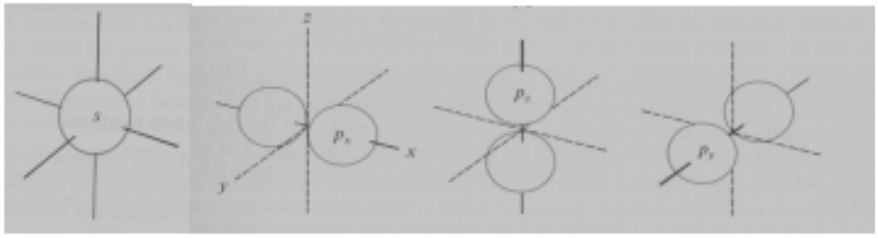
هي ظاهرة تماسك الذرات في الجزيء. وترجع لتفاعل الإلكترونات الموجودة في الذرة. وهذه الإلكترونات جزء من المدار الذري للذرة. ولكن في الرابطة تقوم الإلكترونات بتكوين مدار جزيئي بين ذرتين أو أكثر ويتماسك الجزيئ ويكون أقل طاقة وأكثر استقرارا.



الاوربيتالات الذرية Atomic orbital's : إن مربع دالة موجة يمكن أن يعطي معنى فيزيائي دقيق يعبرعن احتمال وجود الإلكترون في موقع معين من الفراغ بحيث كلما كانت قيمة مربع الدالة الموجية كبيرا في وحدة الحجم من الفراغ كان احتمال وجود الإلكترون في ذلك الحجم كبيرا وتكون الكثافة الإلكترونية عالية. ولقد ساهمت الاوربيتالات الذرية في توضيح كيفية اتحاد الذرات لتكوين الجزيئات.

أشكال الاوربيتالات Orbital's shapes : الاوربيتال الذري هومنطقة من الفراغ حول النواة التي يكون فيها احتمال وجود الإلكترون أكبرما يمكن وتسمى بالسحابة الإلكترونية Electron cloud.
تقسم الأغلفة الرئيسية إلى اغلفه فرعية تساوي رقم الغلاف الرئيسي ويعبرعنها بالرموز: (s, p, d, f), وتدل هذه الاغلفه الفرعية للطاقة على أشكال المسارات التي تتبعها الإلكترونات أثناء دورانها حول النواة.

طاقة الإلكترونات Energy of electrons : للإلكترونات طاقة معينه يمكن الدلالة عليها بـــ :
1.مستوى الطاقة الرئيسي (رقم الكم) وهومستوى يتعلق بحجم المنطقة التي يشغلها الإلكترون.
2.مستوى الطاقة الفرعي يتعلق بشكل الغلاف.
3.إن كل غلاف له عدد من الاغلفه الفرعية sub orbital متساوية في الطاقة تقريبا وتختلف في أوضاعها في الفراغ ماعدا الغلاف s الكروي الشكل.
4.للإلكترونات حركة مغزلية نتيجة لدورانها حول نفسها والشكل التالي يوضح أشكال الغلافين s, p حيث تكون اغلفه s كروية الشكل واغلفه p على شكل كرتان توشكان على التلامس.



نوع الغلاف الفرعي	s	p	d	f
أقصى عدد للإلكترونات يحتويه	2	6	10	14
عدد الاغلفه الفرعية	1	3	5	7

5.في الغلاف p لاتوجد فرصة لوجودالإلكترون في منطقة النواة، تسمى هنا النواة "بمنطقة فراغ".
6. كلما أبتعد الإلكترون عن النواة كلما ازدادت طاقته.
7. لا يتسع الغلاف s وكل غلاف فرعي لأكثرمن إلكترونين.

التوزيع الإلكتروني Electron configuration : إن التوزيع الإلكتروني للعناصر يعطينا انطباع على طبيعة العنصر وتكافؤه ونوع الروابط التي يمكن أن يكونها ويتم توزيع الإلكترونات حول النواة في الاغلفه الفرعية وفقا للمبادئ التالية :

To build up an atomic structure we should follow the rules:

مبدأ أوف باو Aufbau principle :

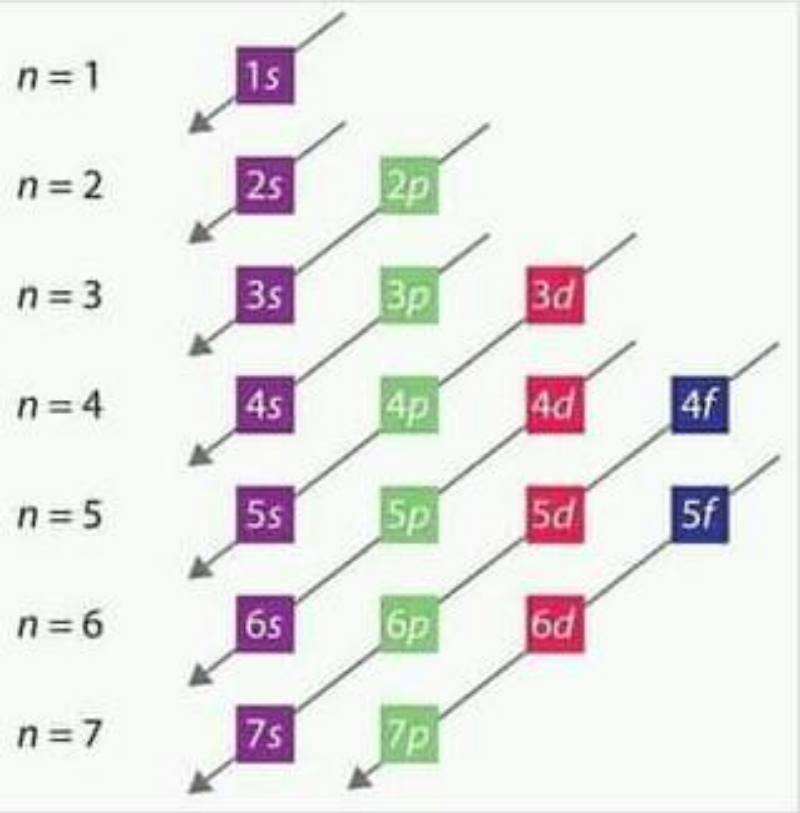
States that:

"The orbitals of lower energy are filled first with the electrons, and then the orbitals of high energy are filled."

The orbital energy does not depend on value of **n** only but also on **l** , using (n + l) rule , the lower energy orbital is that of lower value of (n + l) .

If (n + l) values of different orbitals are equa,l the one with the lowest value of n fill first.

يعرف بمبدأ البناء التصاعدي Building up حيث يتم توزيع الإلكترونات في الاغلفه على حسب التسلسل في الطاقة أي الأقل فالأعلى وهكذا ويتم ذلك بتتبع الأسهم في الشكل التالي:



مبدأ باولي للاستثناء Pauli exclusion principle : إن كل غلاف يحتوي على إلكترونين يدوران حول النواة ويدوران حول نفسيهما في اتجاهين متضادين وذلك للتغلب على قوة التنافر بينهما ويمثل كل واحد منهم بسهم عكس الأخر ↑↓.

No two electrons in the same orbital can have the same four quantum no.s, only electrons with opposite spin can occupy the same orbital.

قاعدة هوند Hund's rule : يشترط التوزيع الفردي للإلكترونات في الاغلفه الفرعية أولا ثم التوزيع المزدوج و تنص على **إن التوزيع الإلكتروني الأكثر استقرارا في الاغلفه الفرعية هو ذلك التوزيع الذي تكون فيه الإلكترونات متواجدة بشكل مفرد أكبر ما يمكن.**

Electrons fill degenerate orbitals one at a time before doubling up in the same orbital"
The p,d,f,g orbitals sets are equivalent in energy but differ in orientation in space ml=(2*l*+1) p(3) , d(5) ,f(7), g(9) . So they should be half filled before any are filled to avoid electron-electron repulsion as repulsion means high energy.

س / ما التوزيع الإلكتروني للعناصر التالية في الأغلفة الرئيسية والفرعية موضحا الإلكترونات في غلاف التكافؤ؟ $_{9}F$, $_{8}O$, $_{7}N$, $_{6}C$

ذرة العنصر	التوزيع الإلكتروني في الأغلفة الفرعية	غلاف التكافؤ	اغلفه التكافؤ
$_{6}C$	$1s^2\ 2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^2$	
$_{7}N$	$1s^2\ 2s^2 2p^3$	$2s^2 2P^3$	
$_{8}O$	$1s^2\ 2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^4$	
$_{9}F$	$1s^2\ 2s^2 2p^5$	$2s^2 2p^5$	

عدد عناصر الدوره =
مجموع الكترونات الغلاف الاخيروالاغلفه المتداخله معه للعنصرالنبيل الذي يقع نهايه الدوره.

n=1
$_{2}$He: $1S^{2}$
عدد عناصر الدوره الاولى = 2 عنصر

n=2
$_{10}$Ne: $1S^{2}$ $2S^{2}2P^{6}$
عدد عناصر الدوره الثانيه = 2+6 = 8 عناصر

n=3
$_{18}$Ar: [Ne] $3S^{2}3P^{6}$
عدد عناصر الدوره الثالثه = 2+6 = 8 عناصر

n=4
$_{36}$Kr: [Ar] $4S^{2}$ $3d^{10}4P^{6}$
عدد عناصر الدوره الرابعه = 2+10+6 = 18 عنصر

n=5
$_{54}$Xe: [Kr] $5S^{2}$ $4d^{10}5P^{6}$
عدد عناصر الدوره الخامسه = 2+10+6 = 18 عنصر

n=6
$_{86}$Rn: [Xe] $6S^{2}$ $4f^{14}5d^{10}6P^{6}$
عدد عناصر الدوره السادسه = 2+14+10+6 = 32 عنصر

n=7
$_{118}$Og: [Rn] $7S^{2}$ $5f^{14}6d^{10}7P^{6}$
عدد عناصر الدوره السابعه = 2+14+10+6 = 32 عنصر

n=8
$_{168}$X: [Og] $8S^{2}$ $5g^{18}6f^{14}7d^{10}8P^{6}$
عدد عناصر الدوره الثامنه = 2+18+14+10+6 = 50 عنصر

س/كم تتوقع ان يكون عددعناصرالدوره الثامنه (n=8) التي لم يكتشف منها اي عنصرلحد الان!

ج/

0-1	0	+2	= 2		s
1-2	2	+8	= 10	8 6	p
2-3	10	+8	= 18	8	
3-4	18	+18	= 36	18 10	d
4-5	36	+18	= 54	18	
5-6	54	+32	= 86	32 14	f
6-7	86	+32	= 118	32	
7-8	118	+50	= 168	50 18	g

امثله متنوعه للترتيب الالكتروني:

$_{7}N: 1S^{2}\ 2S^{2}2\underline{P}^{3}$

عنصر ال N من الدوره الثانيه

الزمره الخامسه VA

حيث ان رقم الزمره = الكترونات P + الكترونات S

5 = 2 + 3

$_{14}Si: [Ne]\ 3S^{2}3\underline{P}^{2}$

عنصر ال Si من الدوره الثالثه

الزمره الرابعه IVA

حيث ان رقم الزمره = الكترونات P + الكترونات S

4 = 2 + 2

$_{19}K: [Ar]\ 4\underline{S}^{1}$

عنصر ال K من الدوره الرابعه

الزمره الاولى IA

حيث ان رقم الزمره = الكترونات S

1 =

$_{35}Br: [Ar]\ 4S^{2}3d^{10}4\underline{P}^{5}$

عنصر ال Br من الدوره الرابعه

الزمره السابعه VIIA

حيث ان رقم الزمره = الكترونات P + الكترونات S

7 = 2 + 5

$_{25}Mn: [Ar]\ 4S^{2}3\underline{d}^{5}$

عنصر ال Mn من الدوره الرابعه

الزمره السابعه VIIB

حيث ان رقم الزمره = الكترونات P + الكترونات S

7 = 2 + 5

* أذا كان d^{10} لايدخل في حساب الزمره للعناصر التي تنتهي بالغلاف d

$_{30}Zn: [Ar]\ 4S^{2}3\underline{d}^{10}$

عنصر ال Zn من الدوره الرابعه

الزمره الثانيه IIB

حيث ان رقم الزمره = الكترونات S

2 =

* I II III IV V VI VII VIII

الشذوذ في الترتيب الالكتروني:

VIB

$_{24}Cr$	[Ar] $4S^1 3d^5$
$_{42}Mo$	[Kr] $5S^1 4d^5$
$_{74}W$	[Xe] $6S^1 4f^{14} 5d^5$

IB

$_{29}Cu$	[Ar] $4S^1 3d^{10}$
$_{47}Ag$	[Kr] $5S^1 4d^{10}$
$_{79}Au$	[Xe] $6S^1 4f^{14} 5d^{10}$

* العناصر التي غلافها الثانوي الاخير d، أذا كان مجموع الكترونات s and d = 8 or 9 or 10
فيعتبر العنصر من الزمره الثامنه VIIIB

VIIIB

$_{26}Fe$	
$_{27}Co$	
$_{28}Ne$	

$_{29}Cu$	[Ar] $4S^2 3d^9$	[Ar] $4S^1 3d^{10}$

*عناصراللانثانات والاكتينات (العناصرالتي غلافها الثانوي الاخيرf)، لها دوره وليس لها زمره.

$_{62}Sm$: [Xe] $6S^2\ 4f^6$

عنصر ال Sm من الدوره السادسه

*عناصراللانثانات تدعى سلسله 4f الانتقاليه.
*عناصرالاكتينات تدعى سلسله 5f الانتقاليه.
*جميع عناصرالاكتينات شاذه في ترتيبها الالكتروني.
* عند التوزيع الإلكتروني يتم توزيع العدد الذري وليس الوزن الذري .
* إلكترونات التكافؤvalence electrons: هي الإلكترونات الموجودة في الغلاف الأخير Outer-Shell (غلاف التكافؤ the valence shell) أذ تساهم بها الذرات مع بعضها (تنتقل من ذرة لأخرى لتكوين الجزيئه).

Lecture 2

الحوامض والقواعد Acids and Bases

الحامض هو مركب كيميائي، ويمكن الحصول عليه من مصادر مختلفة، فهو إما أن يكون نباتيّاً، أو حيوانيّاً، أومن أصل معدني، والنوعان الأولان يستخدمان في الغذاء، وهما هامّان لصحة الإنسان، أمّا الأحماض المعدنيّة فهيه سامّة، وحارقة للجلد. يمكن تصنيف الحوامض بحسب قوتها الى نوعان رئيسيان هما حامض قوي، وحامض ضعيف، ويعتمد هذا التصنيف على درجة تأين الحامض في الماء، فكلّما كانت الأيونات متفككة في الماء أكثر، اعتبر أكثر قوة.

تحتل الأحماض والقواعد مساحة كبيرة في التفاعلات الكيميائية الهامة خاصة في المحاليل، فملح الطعام ناتج عن تفاعل مركب حامضي، مع مركب قاعدي، وكثير من الأطعمة تحتوي على الحوامض، وخاصة الحمضيّات وهي تتميز بطعمها الحامضي، أما القواعد فتتميز بطعمها المر وملمسها الزلق كما انها تؤثر في الكواشف فتحول لون ورقة عباد الشمس من الاحمر الى الازرق وهي تستخدم على نحو واسع في البناء، وكذلك في تصنيع الصابون والمنظفات والأسمدة الزراعية،

ويمكن تلخيص الصفات العامة للحوامض والقواعد بالتالي:

الحوامض لها طعم حامضي	القواعد لها طعم قاعدي مر وملمس انزلاقي
محاليلها المائية موصلة للتيار الكهربائي	محاليلها المائية موصلة للتيار الكهربائي
تغير لون ورقة عباد الشمس من الازرق للاحمر	تغيرلون ورقة عباد الشمس من الاحمرللازرق
تتفاعل مع المواد الفعالة وتحرر الهيدروجين	لها ملمس صابوني في طبيعتها
تختفي الصفات الحامضية بتفاعلها مع ق (تتعادل)	تختفي الصفات القاعدية بتفاعلها مع ح (تتعادل)

خواص محاليل الأحماض :
موصلة للتيّار الكهربائي، كلّما كان الحامض أقوى زادت قابليته لتوصيل الكهرباء.
يتغير لونه مع الكواشف مثل الميثيل، والفينوفثالين، وبالتّالي يمكن التّأكد من نوع المحلول فيما إذا كان حامضياً بسهولة عن طريق تغيّر لونه. تتفاعل مع الفلزّات بقوة، وتنتج غازالهيدروجين.

القاعدة هي مركب كيميائي ، يذوب في الماء لينتج محلولاً قاعديّاً، لها انتشار كبير، واستخدامات كثيرة وتختلف قوّة المحلول القاعدي باختلاف عدد الأيونات المتحللة منه في الماء، فكلّما زادت مجموعة الهيدوكسيد في الماء كان المحلول أقوى .

خواص محاليل القواعد :
موصلة للتيّارالكهربائي، وتزاد قابليتها للتوصيل كلما زاد عدد الأيونات المتحللة في الماء.
يتغيّر لونها مع الكواشف، وبالتّالي يمكن الكشف عنها بسهولة من خلال تغيّر لونها بعد إضافة المحاليل الكاشفة.

- يعد العالم روبرت بويل (١٦٦٣) اول من وصف الاحماض وذلك بانها مواد تضفي اللون الاحمرعلى بعض الاصباغ النباتية مثل عباد الشمس.
- اعتقد العالم لافوازيه (١٧٧٠-١٧٨٠) بان الاوكسجين يدخل في تركيب كل الاحماض على اساس ان اكاسيد عناصرالكاربون والنتروجين والكبريت لها خواص الاحماض، وظل هذا الاعتقاد سائدا الى ان اوضح العالم دافى (١٨١٠) ان حمض الهيدروكلوريك لا يحتوي على اوكسجين وان كل الاحماض تحتوي على عنصر الهيدروجين.
- عام ١٨٣٨ عرف العالم ليبك بان الاحماض مواد تحتوي على هيدروجين قابل للانحلال بالفلزات، ولما كانت القواعد الى ذلك الوقت تعرف بانها مواد تتعادل مع الاحماض لتعطي املاحا.
- اخيرا، جاءت نظرية التفكك الالكتروني من قبل العالمين اوستفالد وارهينيوس (١٨٨٠-١٨٩٠) والتي اوضحت ان ذرات الهيدروجين المسؤولة عن الخواص الحامضية هي فقط تلك التي تعطي ايونات هيدروجين (بروتونات H^+) في المحلول، وقياسا عليه عرفت القواعد بانها المواد التي تعطي ايونات هيدروكسيد (OH^-) في المحلول ومن ثم فان تعادل الاحماض مع القواعد ينتج ملحا وماء كما في التفاعل الاتي:

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

-
- على النقيض من ذلك فان قواعد مثل الامونيا تتعادل مع الحوامض دون تكوين الماء وبالتالي قسمت الى قواعد مائية وهي التي تعطي ماء عند تعادلها مع الاحماض مثل KOH، والنوع الاخر سمي بالقواعد الغيرمائية وهي التي تتعادل مع الاحماض بنزع ايونات الهيدروجين من الحامض دون تكوين الماء مثل الامينات كما في الامونيا NH_3.
- كان للدراسات التي تناولت خواص المواد في المذيبات غيرالمائية وعلى طبيعة ايون الهيدروجين في المحاليل المختلفة، لها اثرها في توضيح قصور التعاريف السابقة اعلاه للاحماض والقواعد ومن امثلة ذلك:

وجد ان محلول ايثوكسيد الصوديوم في كحول الاثيلي اقوى قاعدية من محلول هيدروكسيد الصوديوم في الكحول الاثيلي.
ثبت عدم وجود (H^+) في المحاليل ولكن ايون الهيدروجين يتحد مع جزيئة الماء معطيا ايون الهيدرونيوم (H_3O^+) ومع جزيئة مذيب كحول الاثيلي معطيا ($C_2H_5OH_2^+$) ومع الامونيا يعطي ايون الامونيوم الموجب NH_4^+، وهكذا.
هناك ادلة قوية على وجود الايون ($H_9O_4^+$) في محاليل بعض الاحماض في الماء ولكن يفضل اصطلاح تمثيل ايون الهيدروجين في المحاليل المائية بالصيغة (H_3O^+) ؟

هناك ثلاث نظريات حديثة لتعريف مفهوم concept الحوامض والقواعد

نظرية أرهينيوس Arrhenius theory

استنتج العالم أرهينيوس سنة ١٨٨٧م نظرية تتعلق بالمحاليل إلكتروليتية والتي تتضمن الأحماض والقواعد، حيث عرف الحامض:على أنه المادة التي عند ذوبانها في الماء تتأين مكونه أيونات الهيدروجين الموجبة H^+ (البروتونات)، والقاعدة:هي المادة التي تطلق أيونات الهيدروكسيد السالبة OH^- .

- إن الأحماض والقواعد القوية تتأين بالكامل في الماء وتكون محاليلها موصلة جيدة للكهرباء وتسمى إليكتروليتات قوية strong electrolytes

يمكن ان نكتب معادلة تفكك HCl في الماء

حامض قوي $HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl$

قاعده قويه $Ca(OH)_2 + H_2O \longrightarrow Ca^{++} + 2OH^-$

- إن الأحماض والقواعد الضعيفة تتأين جزئيا في الماء وتكون محاليلها ضعيفة التوصيل للكهرباء وتسمى إليكتروليتات ضعيفة weak electrolytes

حامض ضعيف $HCOOH + H_2O \longleftrightarrow HCOO^- + H_3O^+$

قاعده ضعيفه $NH_3 + H_2O \longleftrightarrow NH_4^+ + OH^-$

من الامثلة على المركبات التي تعتبر حوامض ارهينيوس

HCl , HI , HBr ,HNO_3 , $HClO_4$, H_2SO_4

من الامثلة على المركبات التي تعتبر من قواعد ارهينيوس

$NaOH$, KOH ,$Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$

نظرية برونستند – لوري Bronsted-Lowry theory

عرفت هذه النظرية الحامض:على أنه المادة التي تعطي بروتونا" في محلولها، وأن القاعدة هي المادة التي تستقبل ذلك البروتون.
ويمكن تمثيل ذلك على الصورة الاتية: $A = B + H^+$ حيث يسمى A, B بزوج حامض-قاعدة مقترن، ويمكن الرمز بصورة عامة لتفكك الاحماض والقواعد في الماء بالتفاعلين:

الاحماض: $H:A + H_2O = H_3O^+ + :A^-$

القواعد: $B: + H_2O = B:H^+ + OH^-$

كما يمكن القول بان $Acid_1 + Base_2 = Acid_2 + Base_1$

$$CH_3COOH + NaOH \longleftrightarrow CH_3COO^-Na^+ + H_2O$$

إن لبعض المواد القدرة على فقد واكتساب بروتون في نفس الوقت مثل الماء وتسمى بالمواد الأمفوتيرية amphoteric

$$H_2O + NH_3 \longleftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$
ح ق

$$H_2O + HCl \longleftrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$
ق ح

في حالة الأحماض والقواعد العضوية الضعيفة التي تتأين جزئيا في الماء يكون تركيز الأيونات المنطلقة قليل فهي تسلك سلوك التفاعلات العكسية وبالتالي يمكن قياس مدى قوتها عن طريق ثابت تأينها K_a.

مثال / ثابت تأين الحامض :

$$CH_3COOH_{aq} + H_2O_{l} \longleftrightarrow CH_3COO^-_{aq} + H_3O^+_{aq}$$

ثابت تأين الحامض $K_a = \dfrac{[CH_3COO^-]\ [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$

$pK_a = - \log K_a$

مثال / ثابت تأين القاعدة :

$$C_2H_5OH_{aq} + H_2O_{l} \longleftrightarrow C_2H_5O^-_{aq} + H_3O^+_{aq}$$

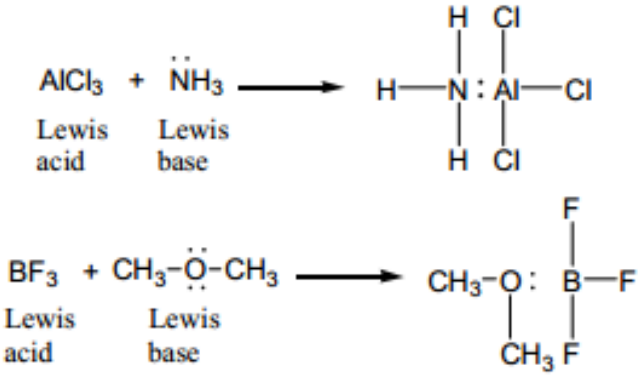
ثابت تأين القاعده $K_b = \dfrac{[C_2H_5O^-]\ [H_3O^+]}{[C_2H_5OH]}$

$pK_b = - \log K_b$

عند مقارنة ثوابت التأين لمجموعة من الأحماض المختلفة التي تم قياسها عند نفس الظروف نجد أنه كلما كانت قيمة K_a عالية كلما زادت مقدرة الحامض على التأين مقتربا" من سلوك الأحماض القوية ونفس الشيء بالنسبة للقواعد الضعيفة.

نظرية لويس Lewis theory

عرفت هذه النظرية الحامض:على أنه تلك المادة التي لها المقدرة على كسب زوج من الإلكترونات وتعتبراليكتروفيلات، وعرفت القاعدة:على أنها المادة التي لها القدرة على منح زوج من الإلكترونات وتعتبر نيوكلوفيلات.



تسمى الرابطة التي تنشأ عن طريق مساهمة أحدى الذرات بزوج من الإلكترونات بالرابطة التساهمية Coordinate covalent bond.

تعريف أرهينيوس للأحماض:هي المركبات التي تتأين في المحاليل المائية لتعطي أيونات الهيدروجين (بروتون H^+) أما القواعد:هي المركبات التي تتأين لتعطي أيونات الهيدروكسيل OH^-.
تعريف برونستد-لوري للأحماض:هومعطي(مولد للبروتونات) أما القواعد:هي مستقبل للبروتونات.

تفاعل الحامض مع القاعدة من أبرز التفاعلات الكيميائيّة، وينتج عنه ملح وماء، وذلك بعد اتحاد باستبدال أيون الهيدروجين في الحامض بأيون موجب. يسمى التفاعل بين الحامض والقاعدة بتفاعل التعادل (Neutralization reaction) وهو يتضمن تفاعل بين ايون H^+ و ايون OH^- لينتج جزيئة ماء كما يتضمن تكوين ملح من تفاعل الايونات الاخرى الموجودة في المحلول، مثلا تفاعل حامض الهيدروكلوريك مع قاعدة هيدروكسيد الصوديوم ينتج ملح كلوريد الصوديوم وماء.

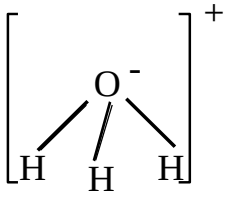
$$NaOH + HCl \longrightarrow Cl + H_2O$$

من الجدير بالذكر ان ايون H^+ لايوجد بشكل ايون منفرد حرفي الماء فهو يتحد مع جزيئات المذيب ويهدرجها لينتج ايون الهيدرونيوم H_3O^+

$$H^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ \quad (aq)$$

س/ ما هو ايون الهيدرونيوم الموجب H_3O^+ ؟

ج/ وفق مفهوم ارهينيوس للحامض انه المادة التي تعطي ايون H^+ في المحاليل المائية. الهيدروجين الموجب هو عبارة عن بروتون فقد الكترون ولايمكن ان يوجد ايون الهيدروجين منفرد بسبب صغر حجمة وارتفاع كثافته الشحنة الموجبة علية لذلك يرتبط ايون الهيدروجين الذي يحتوي على اوربتال فارغ بذرة الاوكسجين التي تحتوي على زوج من الالكترونات من جزيئة الماء ليكون معه رابطة تساهمية تناسقية فيتكون ايون الهيدرونيوم الموجب .



*الدليل على صحة نظرية ارهينيوس جاء من حرارة التفاعل ΔH^0 بالنسبة لتفاعل التعادل بين حامض قوي وقاعدة قوية الذي هو بالحقيقة تفاعل بين ايون الهيدرونيوم H_3O^+ وايون الهيدروكسيل OH^- والذي يجب ان ينتج حرارة متساوية لانتاج مول واحد من جزيئة الماء حيث وجد عمليا ان هذه القيمة تساوي 55.9 Kjl/mol-.

اوجه القصور في تعريف ارهينيوس Limitations of Arrhenius Concept

عجز عن تفسير الخواص القاعدية لمحاليل بعض المواد التي لاتحتوي على الهيدروكسيد (OH^-) مثل الامونيا NH_3.

عجزعن تفسيرالسلوك الحامضي والقاعدي لبعض الاملاح التي لها خواص حامضية وقاعدية مثل KCN , CH_3COOH , NaF.

اقتصر تعريفة على المحاليل المائية فقط، مثلا HCl لايعد حامضا لأنه غاز حسب مفهوم ارهينيوس رغم انه له سلوك حامضي ولا يعد غاز NH_3 قاعدة على الرغم كونهما يتفاعلان في الوسط المائي وينتج عن تفاعلهما ملح كلوريد الامونيوم NH_4Cl كما يتفاعلان في الحالة الغازية وينتج الملح دون ان يتأين HCl_g لتعطي H^+ ودون ان تتأين NH_{3g} ليعطي OH^-.

$$NH_{3g} + HCl_g \longrightarrow NH_4Cl$$

يمكن اعادة كتابة معادلة تفكك الماء بالشكل التالي:

$$H_2O \longleftrightarrow H^+ + OH^-$$
$$H^+ + H_2O \longleftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

$$H_2O + H_2O \longleftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

قوة الحوامض والقواعد Strength of Acids and Bases

تمكن ارهينيوس من تصنيف الحوامض القوية والضعيفة باعتبارها كهربائية وفق موصليتها للتيار الكهربائي بحيث ان:
الحامض القوي :هو الجزيء الذي يتاين بشكل عالي في المحاليل المائية ومحاليلها موصل قوي للتيارالكهربائي
الحمض الضعيف :هو الجزيء الذي يتاين بشكل قليل في المحاليل المائية ومحاليلها موصل ضعيف للتيار الكهربائي

تكمن اهمية مفهوم ارهينيوس انه استطاع تفسير السلوك الحامضي والقاعدي لكثير من الحوامض والقواعد في المحاليل المائية
فالحامض الذي يتأين بشكل كبير في المحلول يعطي عدد اكبرمن ايونات الهيدروجين في المحلول يعرف بالحامض القوي Strong Acid قيمة K_a لهذا الحامض تكون اعلى من 0.1 مثلا
(HCl ,HNO_3 ,H_2SO_4 , $HClO_4$) هذه حوامض قوية جدا، بينما قيمة K_a للحوامض الضعيفة يكون قلية جدا $1.8X10^{-5}$ للحوامض مثلا
(CH_3COOH, HCN, H_3PO_3, H_2CO_3, H_3BO_3), بمعنى اخر ان عملية التاين في الحوامض الضعيفة تكون قليلة جدا وان معظم المادة تبقى غيرمتفككة. وينطبق نفس هذا المفهوم على القواعد القوية والقواعد الضعيفة.
أيضا" H_3PO_4, HNO_2, H_2SO_3 هي احماضا متوسطة القوة.
ويمكننا ان نتوصل من مفهوم برونشتد الى الاستنتاجين التاليين:

١- كلما كان الحامض قويا فان قاعدته المقترنة ضعيفة والعكس بالعكس.
٢- جميع اتجاهات التفاعلات التي يتم من خلالها انتقال البروتونات سوف تؤدي الى تكوين الاحماض الاضعف وكذلك القاعدة الاضعف. كما في التفاعل:

$$HCl + H_2O = H_3O^+ + Cl^-$$

حيث يتنافس الحامضان HCl , H_3O^+ على اعطاء بروتون الى قاعدة ما وبما ان التفاعل يسير بصورة شبه كاملة من اليسار الى اليمين لذا يعد حامض الهيدروكلوريك حامض اقوى بكثير من ايون الهيدرونيوم وبالتالي يرمز الى ذلك باستخدام اسهم غير متساوية الطول تعبر عن قوة الحامض.
اضافة الى ماتقدم، توجد طريقتان من خلال استخدامها امكن ترتيب عدد كبيرمن المواد حسب قوتها كاحماض وقواعد، كما ياتي:

١- مقارنة ميل الاحماض المختلفة لاعطاء بروتوناتها الى نفس القاعدة وفي حالة الاحماض متوسطة القوة يستخدم الماء كقاعدة وتتم المقارنة بقياس ثابت تفكك الحامض k_a كما في تفاعلي حامض الخليك والهيدروسيانيد مع الماء.
٢- باضافة الحامض المعني الى القاعدة المقترنة للاخر وقياس التراكيز المختلفة عند الاتزان، اذ وجد بان الايثوكسيد قاعدة اقوى من ايون الهيدروكسيد والماء حمضا اقوى من الكحول الاثيلي، كما في المثال:

$$H_2O + C_2H_5O^- = C_2H_5OH + OH$$

Lecture 3

المواد الامفوتيرية: Amphoterice Substances

هي المواد التي تتفاعل كاحماض في بعض التفاعلات وكقواعد في البعض الاخر، ومن اشهرها الماء الذي يتفاعل كقاعده تجاه الاحماض الاقوى وكحامض تجاه مواد مثل الامونيا والامينات وايون الايثوكسيد، الخ. كما يتضح ذلك في معادلة التاين التلقائي للماء:

$$H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^-$$

ومن المواد الامفوتيرية الاخرى: $NH_3, HPO_4^{2-}, H_2PO_4^-, HCO_3^-, HSO_4^-$

تاثير التساوي: The Levelling effect

الاحماض القوية الاتية ($HNO_3, HCl, H_2SO_4, HClO_4$) تتصرف وكان لها نفس القوة في محاليلها المائية، والسبب في ذلك ان جميع الاحماض التي تقع فوق ايون الهيدرونيوم H_3O^+ في جدول الاحماض تتاين كليا تقريبا في محاليلها المائية المخففة، وهذا يعني ان الحامضية الظاهرية لمحاليل الاحماض القوية في الماء قد انخفضت الى مستوى حامضية ايون الهيدرونيوم (H_3O^+)، حيث تعرف هذه الظاهرة بتاثير التساوي ويمكن القول بان اقصى حامض يمكن ان يوجد بكمية ملحوظة في مذيب امفوتيري كالماء (H_2O) هو الحامض القرين لهذا المذيب (H_3O^+). ولذلك:
عند استخدام حامض الخليك كمذيب امفوتيري كالماء مثلا ستكون الفصيلة المسؤولة عن الحامضية هي $CH_3COOH_2^+$، وفي الامونيا NH_4^+، وفي الكحول الاثيلي $C_2H_5OH_2^+$.

وبالمثل فالمذيبات الامفوتيرية لها نفس التاثيرعلى القواعد القوية، فقاعدية $NaH, NaNH_2, C_2H_5ONa$ في محاليلها المائية المخففة تتساوى جميعها تقريبا مع قاعدية ايون الهيدروكسيد (OH^-)، فالقواعد $H^-, NH_2^-, C_2H_5O^-$ تتفاعل جميعها مع الماء معطية ايونات (OH^-)، وبالتالي يمكن القول بان اقوى قاعدة في مذيب امفوتيري هي القاعدة القرينة لهذا المذيب.

$$BH \longleftrightarrow H^+ + B^-$$

حامض بروتون قاعدة قرينه

القاعده القرينه Conjugate base: هي الماده الناتجه بعد فقدان بروتون من قبل حامض برونشتد،
الحامض القرين Conjugate acid: هي الماده الناتجه بعد تقبل بروتون من قبل قاعده برونشتد.

- لكل حامض قاعدة مرافقة له. ولكل قاعدة حامض مرافق له. وبالتالي تسمى القاعدة B^- بالقاعدة المرافقة للحامض BH والحامض BH هو الحامض المرافق للقاعده B^-.
- يعتبر تعريف برونستد–لوري تعريفا عاما حيث يمكن تطبيقه على أي نوع من المذيبات، بينما يقتصر تطبيق أرهينيوس على المحاليل المائية.
- البروتون الحر لايمكن تواجده إلا في الفراغ أو في الغازات المخففة جدا.
- كل تفاعلات الأحماض والقواعد من النوع التالي:

$$A1 + B2 \longleftrightarrow B1 + A2$$

- لإظهار الخاصية الحامضية لأي حمض، فلابد من توفر مستقبل للبروتونات (أي القاعدة).
- القاعدة المرافقة للحامض القوي تكون ضعيفة.
- القاعدة المرافقة للحامض الضعيف تكون قوية. اي انه كلما كان الحامض قويا تكون قاعدته المرافقة ضعيفة والعكس صحيح. فمثلا أيونات الهيدروكسيل OH^- أي القاعدة هي قاعدة مرافقة للماء وهو حامض ضعيف. أي أن أيونات الهيدروكسيل هي قاعدة قوية.

الأس الهيدروجيني pH

* هو اللوغاريتم السالب لتركيز أيونات الهيدروجين.
* يمكن حساب الـ pH للماء النقي:

$$\mathbf{pH = - \log [H^+]}$$
$$\mathbf{pH = - \log 10^{-7}}$$
$$\mathbf{pH = 7.0}$$

* القيم المنخفضة أقل من 7.0 من الـpH (الأوساط الحامضية) تعني تركيزات عالية من أيونات الهيدروجين $[H^+]$.
* القيم المرتفعة أعلى من 7.0 من الـpH (الأوساط القاعدية) تعني تركيزات منخفضة من أيونات الهيدروجين $[H^+]$.

- الأحماض القوية هي التي تتأين كليا حتى في المحاليل عالية الحامضية (الـ pH منخفض).
- الأحماض الضعيفة مثل الأسيتيك CH_3COOH (الخل) فهي التي تتأين أوتتفكك جزئيا في المحاليل الحامضية.

- أيضا فإن الـ pOH هواللوغارتم السالب لتركيز أيونات الهيدروكسيل OH^-.
$pOH = - \log [OH^-]$
- مجموع الـ pH والـ pOH = تركيز أيون الهيدروجين في المحاليل الحامضية والقاعدية = يساوي ١٤

$14 = pH + pOH$
$pH = 14 - \log [OH^-]$

قاعدية الحامض Basicity or Protocity of an Acid

هي صفة لتحديد قوة اتحاد الحوامض بالقواعد وتقدر بعدد ذرات هيدروجين الحامض التي يمكن احلال فلز او ايون قاعدي محلها لمول واحد من الحامض اعتمادا على تفاعل التفكك. فاذا تم احلال ذرة هيدروجين واحدة يسمى احادي لقاعدة (monobasic) واذا كان احلال لذرتين يسمى ثنائي (dibasic) وهكذا. تتفكك dissociate الحوامض متعددة البروتونات polyprotic acids بخطوات متعددة.

Acid	Dissociation	Basicity
HCl	$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$	1 [Monoprotic]
HNO_3	$HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$	1 [Monoprotic]
CH_3COOH	$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	1 [Monoprotic]
H_2SO_4	$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4$	
	$HSO_4 \rightleftharpoons H^+ + SO_4^-$	
	$\boxed{H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^-}$	2[Diprotic]

واضح من الجدول أعلاه بان قاعدية الحوامض ليس من الضروري ان تمثل عدد ذرات الهيدروجين الموجودة في جزيئة واحدة من الحامض لكنها تساوي عدد ذرات الهيدروجين التي يمكن احلالها او استبدالها لمول واحد من الحامض .
بشكل عام تسمى الحوامض polybasic/polyprotic عندما يستبدل فيها اكثرمن ذرة هيدروجين واحدة في المحلول المائي.

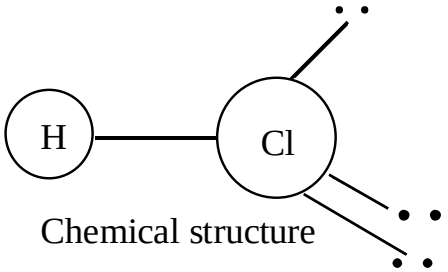
حامضية القاعدة Acidity or Hydroxicity of a Base

حامضية القاعدة هي عدد ايونات الهيدروكسيل التي يمكن استبدالها الموجودة في جزيئة واحدة من القاعدة في عملية التفكك .ُتعرف أيونات أيون أوهايو OH التي تتحرر 1 أو 2 أو 3 على التوالي باسم أحادي هيدروكسي monohydroxic أو ثنائي هيدروكسي dihydroxic أو ثلاثي هيدروكسي trihydroxic. مثال للقواعد الاحادية (هيدروكسيد الصوديوم ، هيدروكسيد الامونيوم ، هيدروكسيد البوتاسيوم) اما الثنائية مثلا (هيدروكسيد الكالسيوم ، هيدروكسيد الباريوم) وهكذا التي تحتوي على اكثر من ايون هيدروكسيد تسمى متعددة الهيدروكسيد polyhydroxic.
ملاحظة: يمكن تعريف حامضية القواعد ايضا بانها عدد ايونات الهيدروجين التي يمكن ان تستقبلها جزيئة واحدة من القاعدة.

هناك تعاريف اعم واشمل تتضمن كافه التفاعلات وكل الظواهر منها:

نظرية أوزانوفتش Usanovish

ان الحامض قد يكون كاتيونا" او يعطي كاتيونا" أو يتقبل زوجا" من الالكترونات او ماده مؤكسده وعلى غرار ذلك تعرف القاعده بأنها اي ماده قابله على اعطاء انيونات او الكترونات او تتحد مع كاتيونات.
حامض الهيدروكلوريك HCl أو الكلوريدريك (حامض كلورالماء)؛ وسماه جابر بن حيان في القرن ١٥ الميلادي روح الملح، هو حامض معدني هيدروجيني قوي، وهو عبارة عن محلول مائي لغاز كلوريد الهيدروجين HCl بتراكيزمختلفه، يعدّ حامض الهيدروكلوريك المكوّن الرئيس للعصارة الهضمية، والتي تساعد على استفادة الجسم من الغذاء. يوجد في المعده بنسبه 2% ± . زياده النسبه في المعده تسبب تقرحات المعده.



Chemical structure

- الحوامض اما ان تكون غازيه مثل HCl او صلبه مثل H_3PO_4.

حامض الكبريتيك H_2SO_4 هو غاز SO_3 ينحل في الماء عند درجة الغليان ويعطي حامض تركيزه 98% ناشرا كمية كبيرة من الحرارة، ونتيجة لذلك ينصح بالحذرعند تمديد الحامض، وذلك بصب الحامض فوق الماء وليس العكس لأنه شره جدا للماء والتفاعل ماص للحراره مما يؤدي الى تبخر الماء ويتناثر الحامض ويسبب الاذى، لهذا يستعمل في تجفيف الغازات الرطبة كما يخرب المواد العضوية والخلايا الحية لسحبه الماء منها.

حامض النتريك HNO_3 (حامض الآزوت أو ماء النار أو ماء الفضة) كما سماه جابربن حيان هو حامض معدني قوي وهو غاز N_2O_5 ينحل في الماء، شديد التآكلية، سام، وله القدرة على إحداث حروق خطيرة هو عديم اللون في حالة نقاوته، العينات القديمة يميل لونها إلى الأصفر نتيجة تراكم أكاسيد النيتروجين .

حامض H_3PO_4 حامض صلب ينتج من اذابه P_4O_{10} في الماء، ويدخل في صناعه البيبسي.

- القواعد

NaOH هيدروكسيد الصوديوم مركب كيميائي قوي له الصيغة الكيميائية (الصودا الكاوية) ويستخدم في العديد من الصناعات درجة ذوبانه في الماء عالية جداً، ويعتبر هيدروكسيد الصوديوم المصدر الأساسي في صناعة ملح الطعام كلوريد الصوديوم. تعتبر قاعده غير قياسيه لانها تمتص CO_2 من الجو مكونه Na_2CO_2.

Na_2CO_2 هي رماد الصودا التي تعتبر ملح قاعدي (ق قويه و ح ضعيف)

$$2NaOH + H_2CO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + 2H_2O$$

عند اتحاد رماد الصودا مع السيليكا تكون الزجاج

$NaHCO_3$ تسمى الصودا الحلوه.

Lecture 4

الجدول الدوري

س/ لماذا سمي الجدول الدوري بهذا الاسم؟
ج/ وذلك لان بض صفات العناصر تعود بالظهور في كل مره.

يمكن تصنيف الجدول الدوري الى قسمين :

١- الجدول القديم: هو ذلك الجدول الذي تم تصنيفه بغض النظر عن نوع الاوربيتال الخارجي او التكافؤي سواء كان من نوع s او p او d أي

IA, VIIIA , IB

٢- الجدول الحديث: هو الجدول الذي اخذ بنظر الاعتبار نوع الاوربيتال الخارجي او التكافؤي سواء كان من نوع s او p او d او f والذي بدأ من:

IA, IIA, IIIA, IIIB, VIIIB, IB, IIB, IIA, VIIIA

تم تصنيف الجدول الدوري 1869 من قبل العالمين مندليف ولوثرفي البدايه حسب ازدياد الكتل الذريه اي حسب زياده الوزن الذري، بعدها تم تغيير هذا التصنيف حسب زياده الاعداد الذريه اي حسب الكتل الذريه النسبيه.

S- block elements

IA and IIA

Group 1 - elements with only **one valence electron**:
These are called the **Alkali-Metal Group**

		Electronic configuration
^{3}Lithium	Li	$\{He\}2s^1$
^{11}Sodium	Na	$\{Ne\}3s^1$
^{19}Potassium	K	$\{Ar\}4s^1$
^{37}Rubidium	Rb	$\{Kr\}5s^1$
^{55}Cesium	Cs	$\{Xe\}6s^1$
^{87}Francium	Fr	$\{Rn\}7s^1$

Physical Properties
metals i.e good conductors, soft, low melting point and boiling point

S- block elements

IA and IIA

Group 2 - elements with **tow valence electrons**:

These are called the **Alkaline Earth Metals (IIA) Group**

		Electronic configuration
^{4}Beryllium	Be	{He}$2s^2$
^{12}Magnesium	Mg	{Ne}$3s^2$
^{20}Calcium	Ca	{Ar}$4s^2$
^{38}Strontium	Sr	{Kr}$5s^2$
^{56}Barium	Ba	{Xe}$6s^2$
^{88}Radium	Ra	{Rn}$7s^2$

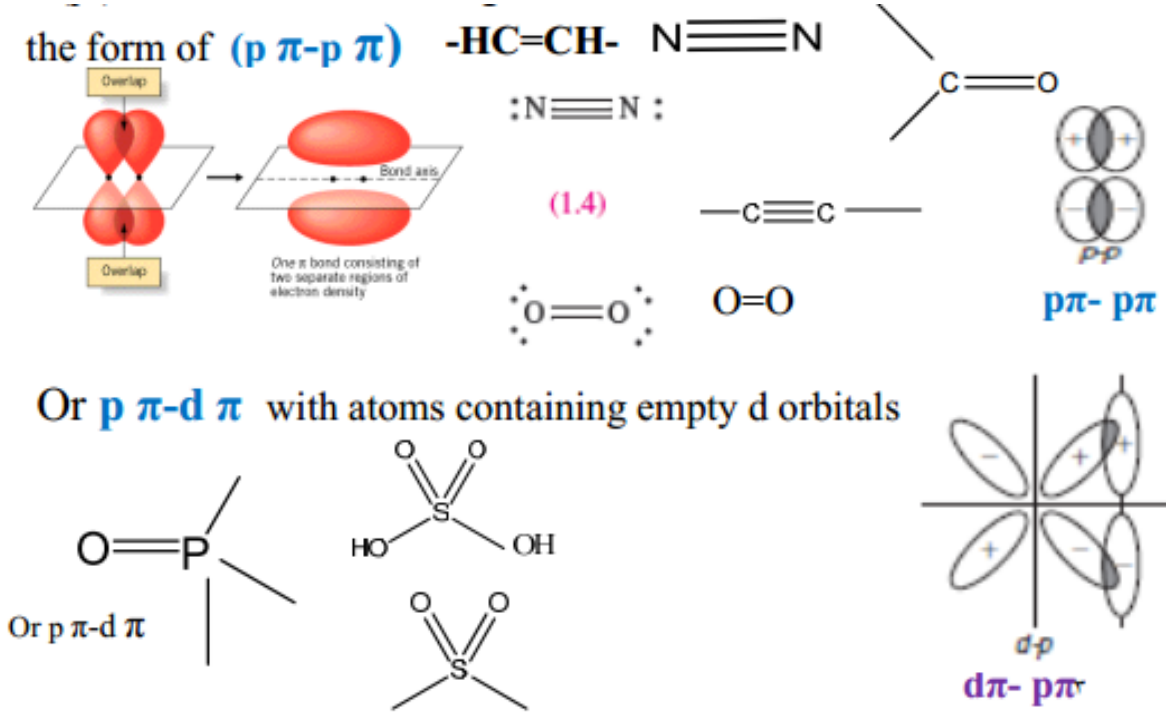
The last element, radium, is radioactive and will not be considered here.

The uniqueness properties of **2nd row elements** are due to:

1 – Small size: Small size leads to high IP, EA, and larger charge density e.g. **F** is most Electronegative than its group but EA of **F** is less than **Cl**, EA of **O** is less than **S** because adding e^- to these small atoms experience more e-e repulsion than larger atoms in their groups.

high nuclear charge density Z*/r of **Li**, **Be**, **B**, **C** related to small size make covalent compounds of these elements because of high polarizing effect e.g. **LiCl** is more covalent because it polarizes the chloride anion cloud, while **NaCl** is more ionic because Z*/r is lower and r Na^+> r Li^+ and hence polarizing effect of **Li** cation is higher than that of **Na** cation.

2- π (pi) bond formation: The small size of **2nd row elements** increases the likelihood of π (pi) bond formation among them and with other elements in the form of **(p π-p π):**



Diagonal effect:

The top element in each group tends to resemble the second element of the group on the right in chemical and physical properties. Elements of **2nd row** differ in behavior from elements of their groups:

Li is resembles **Mg** rather than its group **Na** → **Cs**, **Be** is closely related to **Al** than to its group ….etc (diagonal effect) here is related to resemblance in Z*/r of metals. Diagonal effect on nonmetals is related to resemblance in EN.

العنصر الانتقالي Transition element: هو ذلك العنصر الذي يكون الغلاف الثانوي ال d او f فيه غيرمشبع اونصف مشبع d^{1-9} او f^{1-13} في احدى حالاته الذريه او احدى حالاته المتأينه (احدى حالات الاكسده المستقره الخاصه به).

س/ لماذا سميت العناصر الانتقاليه بهذا الاسم؟

ج/ وذلك لانها تعتبر انتقاليه من عناصر الزمره **IIIA** ⟵ **IIA** اي من عناصر ذو كهروموجبيه عاليه الى عناصر ذو كهروموجبيه قليله.

For Example:

$_{23}V = [Ar]\ 4S^2\ 3d^3$
$_{46}Pd = [Kr]\ 5S^2\ 4d^8$
$_{57}La = [Xe]\ 6S^2\ 4f^1$

اما عنصر الخارصين $_{30}Zn$ فأنه عنصر غير انتقالي لان d^{10} لذره ال Zn كذلك ال Zn^{+2}

$_{30}Zn = [Ar]\ 4S^2\ 3d^{10}$
$= [Ar]\ 3d^{10}\ 4S^2$
$Zn^{+2} = [Ar]\ 3d^{10}\ 4S^0$

كذلك عنصري $_{48}Cd$ ، $_{80}Hg$ فأنها عناصر غير انتقاليه.

* عناصر الزمره **IIB** تعتبر عناصر غير انتقاليه وهي:

IIB

$_{30}Zn$	$[Ar]\ 4S^2 3d^{10}$
$_{48}Cd$	$[Kr]\ 5S^2 4d^8$
$_{80}Hg$	[ ]

اما عنصر النحاس $_{29}Cu$ فأنه عنصر انتقالي رغم ان d^{10} له

$_{29}Cu$	$[Ar]\ 4S^2 3d^9$	$[Ar]\ 4S^1 3d^{10}$

وذلك لانه Cu^{+2} يكون له d^9 اي d غيرمشبع.

Cu^{+2}	$[Ar]\ 4S^0 3d^9$

* عناصر الزمره **IB** تعتبر عناصر انتقاليه رغم ان لها d^{10}
وتدعى عناصر العمله Coinage elements وهي:

IB

Cu^{+2}	$\longleftarrow$ $_{29}Cu$	$[Ar]\ 4S^1 3d^{10}$
Ag^{+2}	$\longleftarrow$ $_{47}Ag$	$[Kr]\ 5S^1 4d^{10}$
Au^{+3}	$\longleftarrow$ $_{79}Au$	$[Xe]\ 6S^1 4f^{14} 5d^{10}$

* عندما يفقد العنصر الانتقالي من الكتروناته فأنه يفقد من s ثم من d ثم من f.

$_{26}Fe = [Ar]\ 4S^2\ 3d^6$
$= [Ar]\ 3d^6\ 4S^2$
$Fe^{+2} = [Ar]\ 3d^6\ 4S^0$
$Fe^{+3} = [Ar]\ 3d^5\ 4S^0$

واذا لا يحتوي العنصر الانتقالي d فأنه يفقد من s ثم من f.

$_{62}Sm = [Xe]\ 6S^2\ 4f^6$
$= [Xe]\ 4f^6\ 6S^2$
$Sm^{+3} = [Xe]\ 4f^5\ 6S^0$

* وبالرجوع الى الاغلفه الثانويه في s و p و d و f و g فان عدد الكم الثاني L يحدد عدد الاغلفه الثانويه ضمن الغلاف الرئيسي n. حيث يأخذ العدد L القيم الاتيه:

g	f	d	p	s
4	3	2	1	0

ان قيم L ضمن الغلاف الرئيسي n هي:

$L = 0 \longrightarrow (n-1)$

For Example:
n =1
$L = 0 \longrightarrow (n-1)$
$= 0 \longrightarrow (1-1)$
$= 0 \longrightarrow 0$

اذن يوجد الغلاف الثانوي 1s ضمن الغلاف الرئيسي n = 1

$L = 0 \longrightarrow$ s

For Example:

n =3

L = 0 ⟶ (3-1)

= 0 ⟶ 2

اذن يوجد الاغلفه الثانويه 3s, 3p, 3d ضمن الغلاف الرئيسي n = 3

L = 0, 1, 2

s p d

س/ لماذا لا يوجد الغلاف الثانوي 1p ؟ ج / الغلاف الثانوي 1p

n =1

L = 0 ⟶ (n-1)

= 0 ⟶ (1-1)

= 0 ⟶ 0

اذن يوجد الغلاف الثانوي 1s ضمن الغلاف الرئيسي n = 1 ولا يوجد الغلاف الثانوي 1p

L = 0 ⟶ 1s

س/ لماذا لا يوجد الغلاف الثانوي 3f ؟ ج / الغلاف الثانوي 3f

n =3

L = 0 ⟶ (3-1)

= 0 ⟶ 2

اذن يوجد الاغلفه الثانويه 3s, 3p, 3d ضمن الغلاف الرئيسي n = 3 ولايوجدالغلاف الثانوي 3f

L = 0, 1, 2

3s 3p 3d

Deviation from (n+ l) rule

In some main transition elements and inner transition elements some deviation from (n + l) rule is observed.

The interaction between the two Cr and Cu in 1st tr. Series electrons in 4S orbital is of high energy (paring energy) this effect places an extra electron to 3d level and removes from 4s causing:

$_{24}Cr$ [Ar] $3d^5$ $4s^1$(half-filled orbitals)
$_{29}Cu$ [Ar] $3d^{10}$ $4s^1$(half-filled s-orbitals and full d-orbitals)

The difference in energy between an orbital of 2e and 1e can be explained as the pairing energy is higher than energy gap between ns & (n-1)d as the value of Z* increase the energy of shells decreases.

تقسم العناصر الانتقاليه الى قسمين او الى سلسلتين:

1. Main transition elements (d-block)

* Main transition elements (d-block) take their collective name from their role as a bridge between the chemically active metals of gr. IA & IIA and much less active metals of gr. 12(Zn family), 13(Boron family), 14(Carbon family).
* As s-block elements are metallic in nature and p-block elements are non-metallic, hence d-block elements show a transition from metallic to non-metallic nature. In other words, they show a transition from most electropositive s-block elements to least electropositive or most electronegative p-block elements.

* The elements $_{30}Zn$, $_{48}Cd$, $_{80}Hg$ (gr. 12) have unique properties, while they resemble the alkaline earth metals IIA in giving oxidation state of (+2), they differ from IIA of having higher Z* and more polarizing effect.

1st transition element series: A part of (Period 4)
[Ar] $3d^{1-10}$ $4s^{1-2}$ This is also called as 3d series (10 elements)

$_{21}$**Sc** {Ar} $3d^1$ $4s^2$
$_{22}$**Ti** {Ar} $3d^2$ $4s^2$
$_{23}$**V** {Ar} $3d^3$ $4s^2$
$_{24}$**Cr** *{Ar} $3d^5$ $4s^1$
$_{25}$**Mn** {Ar} $3d^5$ $4s^2$
$_{26}$**Fe** {Ar} $3d^6$ $4s^2$
$_{27}$**Co** {Ar} $3d^7$ $4s^2$
$_{28}$**Ni** {Ar} $3d^8$ $4s^2$
$_{29}$**Cu** *{Ar} $3d^{10}$ $4s^1$
$_{30}$**Zn** {Ar} $3d^{10}$ $4s^2$ **(non Tr.)**
* Deviate from (n+*l*)

2nd transition element series: A part of (period 5)
[Kr] $4d^{1-10}$ $5s^{1-2}$ This is also called as 4d series (10 elements)

Element	Atomic Number	Symbol	Electronic configuration
Yttrium	39	Y	[Kr] $4d^1$ $5s^2$
Zirconium	40	Zr	[Kr] $4d^2$ $5s^2$
Niobium	41	Nb	*[Kr] $4d^4$ $5s^1$
Molybdenum	42	Mo	*[Kr] $4d^5$ $5s^1$
Technetium	43	Tc	*[Kr] $4d^5$ $5s^2$
Ruthenium	44	Ru	*[Kr] $4d^7$ $5s^1$
Rhodium	45	Rh	*[Kr] $4d^8$ $5s^1$
Palladium	46	Pd	*[Kr] $4d^{10}$ $5s^0$
Silver	47	Ag	*[Kr] $4d^{10}$ $5s^1$
Cadmium(non Tr.)	48	Cd	[Kr] $4d^{10}$ $5s^2$

* Deviate from (n+*l*); ? May have [Kr] $4d^6$ $5s^1$

3rd Transition element Series: A part of (period 6) [Xe] $4f^{14}$ $5d^{1-10}$ $6s^{1-2}$ except La [Xe] $4f^{0}$ $5d^{1}$ $6s^{2}$? Lanthanum and Hafnium to Mercury. This is also called as 5d series (10 elements)

Element	Atomic number	Symbol	Electronic configuration
Lanthanum	57	La	*[Xe] $4f^{0}$ $5d^{1}$ $6s^{2}$
Hafnium	72	Hf	[Xe] $4f^{14}$ $5d^{2}$ $6s^{2}$
Tantalum	73	Ta	[Xe] $4f^{14}$ $5d^{3}$ $6s^{2}$
Tungsten	74	W	[Xe] $4f^{14}$ $5d^{4}$ $6s^{2}$
Rhenium	75	Re	[Xe] $4f^{14}$ $5d^{5}$ $6s^{2}$
Osmium	76	Os	[Xe] $4f^{14}$ $5d^{6}$ $6s^{2}$
Iridium	77	Ir	[Xe] $4f^{14}$ $5d^{7}$ $6s^{2}$
Platinum	78	Pt	*[Xe] $4f^{14}$ $5d^{9}$ $6s^{1}$
Gold	79	Au	*[Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^{1}$
Mercury(non Tr.)	80	Hg	[Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^{2}$

*** Deviate from($n+l$)**

2. Inner transition elements

The elements in which the additional electrons enters (n-2)f orbitals are called inner transition elements. The valence shell electronic configuration of these elements can be represented as $(n-2)f^{0-14}$ $(n-1)d^{0-1}$ ns^{2}.

4f inner transition metals are known as lanthanides because they come immediately after lanthanum **(14 elements)**, and **5f inner transition metals** are known as actinoids because they come immediately after actinium **(14 elements)**.

Electronic Configuration of Lanthanoids (part of period period 6)

Element name	Symbol	Z	M	Ln^{3+}	r (Ln^{3+}/pm)
Lanthanum	La	57	*[Xe] $5d^1$ $6s^2$	[Xe]$4f^0$	116
Cerium	Ce	58	*[Xe]$4f^{15}d^1$ $6s^2$	[Xe]$4f^1$	114
Praesodymium	Pr	59	[Xe]$4f^3 6s^2$	[Xe]$4f^2$	113
Neodymium	Nd	60	[Xe]$4f^4 6s^2$	[Xe]$4f^3$	111
Promethium	Pm	61	[Xe]$4f^5 6s^2$	[Xe]$4f^4$	109
Samarium	Sm	62	[Xe]$4f^6 6s^2$	[Xe]$4f^5$	108
Europium	Eu	63	[Xe]$4f^7 6s^2$	[Xe]$4f^6$	107
Gadolinium	Gd	64	*[Xe]$4f^7 5d^1 6s^2$	[Xe]$4f^7$	105
Terbium	Tb	65	[Xe]$4f^9 6s^2$	[Xe]$4f^8$	104
Dysprosium	Dy	66	[Xe]$4f^{10} 6s^2$	[Xe]$4f^9$	103
Holmium	Ho	67	[Xe]$4f^{11} 6s^2$	[Xe]$4f^{10}$	102
Erbium	Er	68	[Xe]$4f^{12} 6s^2$	[Xe]$4f^{11}$	100
Thulium	Tm	69	[Xe]$4f^{13} 6s^2$	[Xe]$4f^{12}$	99
Ytterbium	Yb	70	[Xe]$4f^{14} 6s^2$	[Xe]$4f^{13}$	99
Lutetium	Lu	71	[Xe]$4f^{14} 5d^1 6s^2$	[Xe]$4f^{14}$	98
Or			[Xe]$4f^2$ $6s^2$		

*deviates from (n+*l*)

Electronic configuration of Actinoids (part of period 7

Element name	Symbol	Z	M	M^{3+}	Radius M^{3+}/pm
Actinium	Ac	89	*[Rn] $6d^1 7s^2$	[Rn]$5f^0$	111
Thorium	Th	90	*[Rn]5f $6d^2$ $7s^2$	[Rn]$5f^1$	
Protactinium	Pa	91	*[Rn]$5f^2 6d^1 7s^2$	[Rn]$5f^2$	
Uranium	U	92	*[Rn]$5f^3 6d^1 7s^2$	[Rn]$5f^3$	103
Neptunium	Np	93	*[Rn]$5f^4 6d^1 7s^2$	[Rn]$5f^4$	101
Plutonium	Pu	94	[Rn]$5f^6 7s^2$	[Rn]$5f^5$	100
Americium	Am	95	[Rn]$5f^7 7s^2$	[Rn]$5f^6$	99
Curium	Cm	96	*[Rn]$5f^7 6d^1 7s^2$	[Rn]$5f^7$	99
Berkelium	Bk	97	[Rn]$5f^9 7s^2$	[Rn]$5f^8$	98
Californium	Cf	98	*[Rn]$5f^{10} 7s^2$	[Rn]$5f^9$	98
Einsteinium	Es	99	[Rn]$5f^{11} 7s^2$	[Rn]$5f^{10}$	
Fermium	Fm	100	[Rn]$5f^{12} 7s^2$	[Rn]$5f^{11}$	
Mendelevium	Md	101	[Rn]$5f^{13} 7s^2$	[Rn]$5f^{12}$	
Nobelium	No	102	[Rn]$5f^{14} 7s^2$	[Rn]$5f^{13}$	
Lawrencium	Lr	103	[Rn]$5f^{14} 6d^1 7s^2$	[Rn]$5f^{14}$	
Or			*[Rn]$5f^9 6d^1 7s^2$		

*deviates from (n+l)

Comparison of f- elements with d- elements:

The transition metal of d-block elements are d-partially filled shells (3d, 4d, 5d, 6d). The d-orbital is projected well out to the periphery of the atoms and ions.

In marked contrast to this, the (4f) orbitals in the lanthanoid elements are **rather deeply buried in the atom and ions**.

The behavior of actinides (5f) lies between the two types because the (5f) orbitals are **not so well shielded** as are the 4f orbitals although they are **not so exposed** as are the d-orbital elements.

Lanthanoid contraction

There is a general **decrease** from left to right in the **radii** of main tr. metals, as well as Lanthanoids, this is called **Lanthanoid contraction**.

The effective nuclear charge **Z***(?) experienced by 4f electrons **increases from left to right with increasing atomic numbers**, this is because the **shielding effect** of one (f) electron on the other from the effect of nuclear charge is **quite weak on account of the shapes of the f- orbitals. As a result** effective nuclear charge **Z* increases** and hence causes a **shrinkage in the radii** of atoms or ions as one proceeds from **La** → **Lu** which goes further to d-block of 2^{nd} and third transition series.

Heavy metals and inert valence s^2 electron pair effect:

The heavy metals of post transition metals of (period 6) (representative elements) located at the end of groups:

13 ($_{81}$Tl) [Xe] $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^1$

14 ($_{82}$Pb) [Xe] $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^2$

15 ($_{83}$Bi) [Xe] $4f^{14}5d^{10}\ 6s^2\ 6p^3$

and 16 ($_{84}$Po) [Xe] $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^4$

are characterized of low activity of the electron pair of **6s** orbitals of valence shell they are more stable when losing the **p** electrons only to form cations of valence lower than their groups by 2e and their compounds are more stable.

Lecture 5

الجدول الدوري

S- Block elements الزمره الاولى IA
Alkali-Metal Group العناصر القلويه

^{3}Lithium Li $\{He\}2s^1$
^{11}Sodium Na $\{Ne\}3s^1$
^{19}Potassium K $\{Ar\}4s^1$
^{37}Rubidium Rb $\{Kr\}5s^1$
^{55}Cesium Cs $\{Xe\}6s^1$
^{87}Francium Fr $\{Rn\}7s^1$

وجودها:

١. توجد بصوره مركبات في الطبيعه بحاله تأكسد (+١).
٢. Li, Rb, Cs عناصر نادره الوجود في القشره الأرضيه.
٣. Fr عنصر غير موجود في الطبيعه حيث يحضر في المفاعلات النوويه.
٤. تعتبر الترسبات الملحيه مصادر مهمه للعناصر القلويه.
٥. يدخل Na, K في تركيب انسجه الكائنات الحيه، ويعتبر K عنصر اساسي في تركيب انسجه النبات لذلك فأن نسبه K في الرماد تساوي 90%.

الترتيب الالكتروني:

لذرات العناصرالقلويه الكترون واحد فقط في الغلاف الخارجي ns. ونظرا" لتشابهها في الترتيب الالكتروني وفي التكافؤ فمن البديهي ان تتشابه في الكثير من خواصها.

الخواص العامه للزمره:

١. العناصرالقلويه فلزات لينه وشديده الفعاليه لذلك لاتوجد حره في الطبيعه.
٢. مركباتها ايونيه عديمه اللون.
٣. تفقد العناصرالقلويه الكترونها الوحيد في الغلاف الخارجي ns^1 بسهوله مكونه الايون M^+ اي لجميعها حاله التأكسد (+١).

٤. تتفاعل جميعها مع الماء محررة" غاز H_2.

$$M + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2\uparrow$$

٥. يكون جهد التأين الثاني اعلى بكثير من جهد التأين الاول لان العناصر القلويه تفقد الكترونها الوحيد في الغلاف الخارجي ns^1 بسهوله وتكون M^+ الذي له ترتيب الغاز النبيل.

٦. يقل جهد التأين وتزداد فعاليه العناصرالقلويه بأزدياد العدد الذري.

$$_3Li \langle \text{----------} \langle \ _{87}Fr$$

أقلهم فعاليه أكبرهم فعاليه

كما في تفاعلها مع الماء: Li بطيئ

Na بشده

K يحدث لهب

Rb, Cs يحدثا انفجار

٧. لاتميل العناصرالقلويه الى تكوين ايونات معقده، لان قابليه الاستقطاب قليله اي ان نسبه **الشحنه/الحجم** قليله لذلك فان طاقه التميه واطئه لايوناتها:

$$M^+_g + XH_2O \longrightarrow M^+_{aq}$$

٨. لها درجات انصهار واطئه لانها تحتوي 1e في غلاف التكافؤ ولهذا تكون طاقه الترابـــط E Binding في منظومه الشبكيه الفلزيه ضعيفه.

٩. تعتبرذات ايجابيه كهربائيه عاليه highly electro positive حيث تطلق الالكترونات عند تشعيعها بالضوء ولهذا السبب يستخدم K, Cs في الخلايا الضويئه.

١٠. عند تعريضها الى اللهب فان الأكترونات تتهيج الى مستويات طاقه اعلى، وعند هبوطها الى مستوى الطاقه الاولي فأنها تعطي الطاقه المكتسبه القليله على شكل ألوان مرئيه مختلفه من عنصرالى اخر، وهذا يفسر تلون اللهب (لهب مصباح بنزن) بألوان مختلفه عند تعريض العناصرالقلويه اليه.

تحضير العناصر القلويه Preparation:

١. يحضر Li, Na بالتحليل الكهربائي لمنصهرات املاحها.

٢. تحضر العناصر K, Rb, Cs بمعامله منصهر كلوريد الفلزالقلوي مع بخار Na في برج تجزيئي وتنقى جميع هذه الفزات بطريقه التقطير.

٣. Fr يتكون بعمليه التحلل الاشعائي لبعض النظائر المشعه.

$$^{227}Ac \longrightarrow {}^{223}Fr + {}^{4}He$$

التفاعلات الكيميائيه Chemical Reactions:

١. تزداد فعاليه العناصرالقلويه مع الماء والهواء بزياده العدد الذري حيث ان كلا" مـــــن Li, Na, K تتأكسد بسرعه في الهواء لذلك يجب التعامل معها بجو خامل وبحذرمنعا" لتأكسدها.

$$4Na + O_2 \longrightarrow 2Na_2O$$

بصوره عامه تكون اوكسيد العنصر كما في المعادله الاتيه:

$$4M + O_2 \longrightarrow 2M_2O$$

٢. تتفاعل مع الهالوجينات مكونه هاليد العنصر:

$$4M + X_2 \longrightarrow 2MX$$

هالوجين

٣. تذوب الفلزات القلويه في Hg بشده مكونه الملغم، مثل ملغم الصوديوم Na/Hg الذي يكون عامل مختزل جيد.

٤. تتفاعل مع بخار الكبريت مكونه كبريتيد الفلز.

$$2M + S \longrightarrow M_2S$$

٥. تتفاعل الفلزات القلويه مع الكحولات معطيه الكوكسيدات $R\text{-}O^-M^+$.

$$R\text{-}OH + Na \longrightarrow R\text{-}O^-Na^+ + 1/2H_2$$

كوكسيد الصوديوم

٦. ذوبان الفلزات القلويه في سائل الامونيا:

تذوب الفلزات القلويه في سائل الامونيا وتكون صفات المحلول الناتج هي:

أ- يكون المحلول المخفف ازرق اللون.

ب-موصل جيد للتيار الكهربائي.

ت-للمحلول صفه بارامغناطيسيه.

ث-سبب التوصيل للتيارالكهربائي هو وجود الكترون متمذوب Solvated ذوعمر طويل نسبيا".

ج- سبب اللون الازرق هو امتصاص الضوء في منطقه الطيف عند 150 000 pm.

ح- تقل صفه البارامغناطيسيه بزياده تركيزالمحلول بسبب تجمع الالكترونات لتكوين الازواج الالكترونيه:

$$Na \rightleftharpoons Na \rightleftharpoons Na^+ + e^-$$

Solid Solution Solvated

$$2e^- \rightleftharpoons e_2$$

Solvated pair

وعند ذوبان Na في سائل NH_3 يحصل التفاعل الاتي:

$$Na + NH_3 \rightleftharpoons NaNH_2 + 1/2H_2$$

Solid L

مركبات العناصر القلويه Compounds of Alkali metals:

١. الاكاسيد M_2O: تشتعل العناصر القلويه في غاز O_2 مكونه الانواع الاتيه من الاكاسيد:
الاوكسيد Li_2O, فوق الاكسيد (بيروكسيد): Na_2O_2
يحضر الاوكسيد الاولي M_2O (باستثناء Li) باختزال MNO_3 ب M نفسه. مثال:

$$2NaNO_3 + 10Na \longrightarrow 6Na_2O + N_2$$

تكون اكاسيدها الاوليه سهله الذوبان في الماء ولها صفه قاعديه حيث تطلق ايونات OH^- في المحلول

$$M_2O + H_2O \rightleftharpoons 2M^+ + 2OH^-$$

٢. الكبريتيدات M_2S: تحضر بالمعادله الاتيه:

$$M + S \xrightarrow{Toluene} M_2S$$

منصهر

مثال:

$$Na + S \xrightarrow{Toluene} Na_2S$$

كما وتوجد كبريتيدات ذوات الصيغه:

$$K_2S_2,\ K_2S_3,\ Rb_2S_4$$

كما وتكون كبريتيدات هيدروجينيه MHS مثل KHS.

٣. الهاليدات MX: تكون MX المتبلوره ايونيه مثل NaCl, KBr وغيرها.
اما LiI فيكون تساهمي لان I^- اكبرايون بسيط سالب واسهل استقطابا" وان Li^+ اصغر ايون موجب لفلز قلوي وله اكبر قوه استقطاب.

٤. الاملاح الاوكسجينيه $M_2CO_3,\ M_2SO_4,\ MNO_3$:
Li يكون $Li_2SO_4.H_2O$
K, Rb, Cs تكون M_2SO_4 اي لاتحوي H_2O في تركيبها.
Na يمكن ان يكون Na_2SO_4 او $Na_2SO_4.nH_2O$.
كما وتوجد الكبريتات المزدوجه مثل $KAl(SO_4)_2.12H_2O$

٥. المركبات النتروجينيه MN:
أ. تتفاعل العناصرالقلويه والامونيا السائله بالتسخين لتكوين الاميد MNH_2 وهو بلورات بيضاء.

$$Li + NH_3 \xrightarrow{\Delta} LiNH_2 + 1/2H_2$$

ب. يحضر Li_3N الاحمر من تسخين خليط Li وغاز N_2.

$$6Li + N_2 \xrightarrow{\Delta} 2Li_3N$$

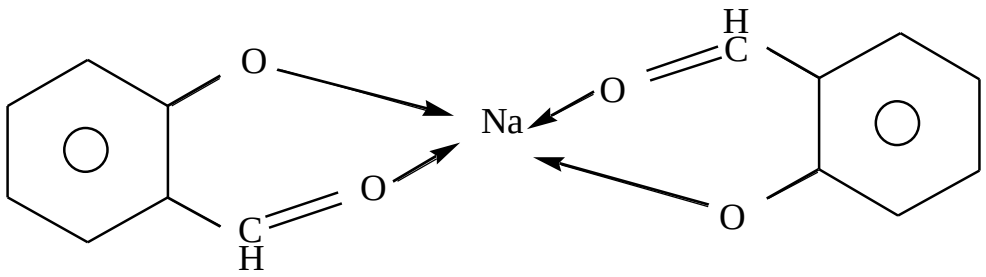
ت. يحضر Na_3N من اذابه Na وازيد الصوديوم في سائل الامونيا.

$$NaN_3 + Na \xrightarrow[Li]{NH_3} Na_3N$$

٦. المركبات المعقده: لا تساعد حجوم (التراتيب الالكترونيه) ايونات الفلزات القلويه M^+ على تكوين معقدات مع قواعد لويس بسيطه (ليكاندات)، الا ان المركبات الكليتيه (المعقدات) تكسب هذه الايونات M^+ تجعلها تكون مركبات معقده مستقره.

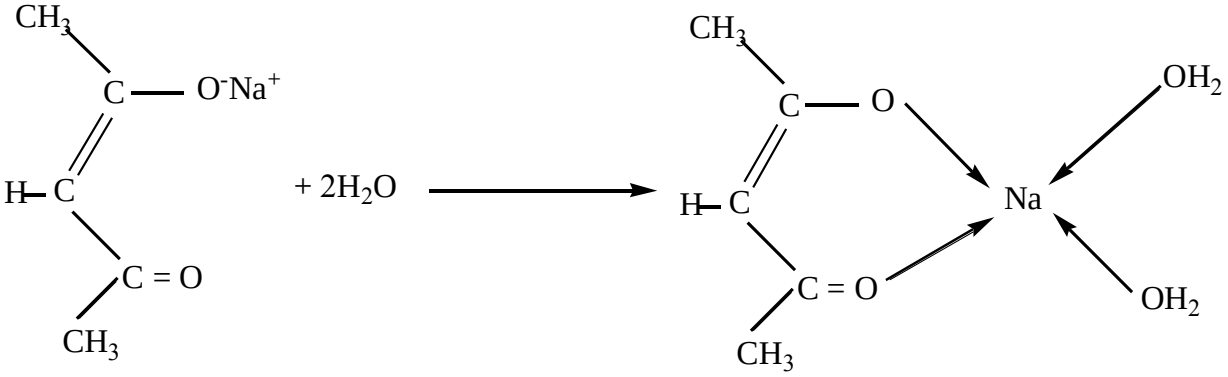
مثال:

أضافه NaOH الى سالسلديهايد ويتكون المعقد الاتي:



الصيغه التركيبيه لمعقد Na مع سالسلديهايد.

كما ويتحد ملح الصوديوم الاسيتيل اسيتون مع الماء ليكون معقد شبيه بالملح ثنائي ماء التبلور



معقد الصوديوم الشبيه بالملح

شذوذ ال Li في خواصه

يشذ ال Li في كثيرمن خواصه عن بقيه عناصر زمرته ويعود سبب ذلك الى قوه استقطابه العاليه Polarizing power

$$\text{قوه الاستقطاب} = \frac{\text{الشحنه الايونيه}}{(\text{نق الايون})^2}$$

اي تكون كثافه الشحنه ل Li^+ اكبر مما هي لايونات بقيه الزمره، ومن الخواص الشاذه ل Li ما يأتي:

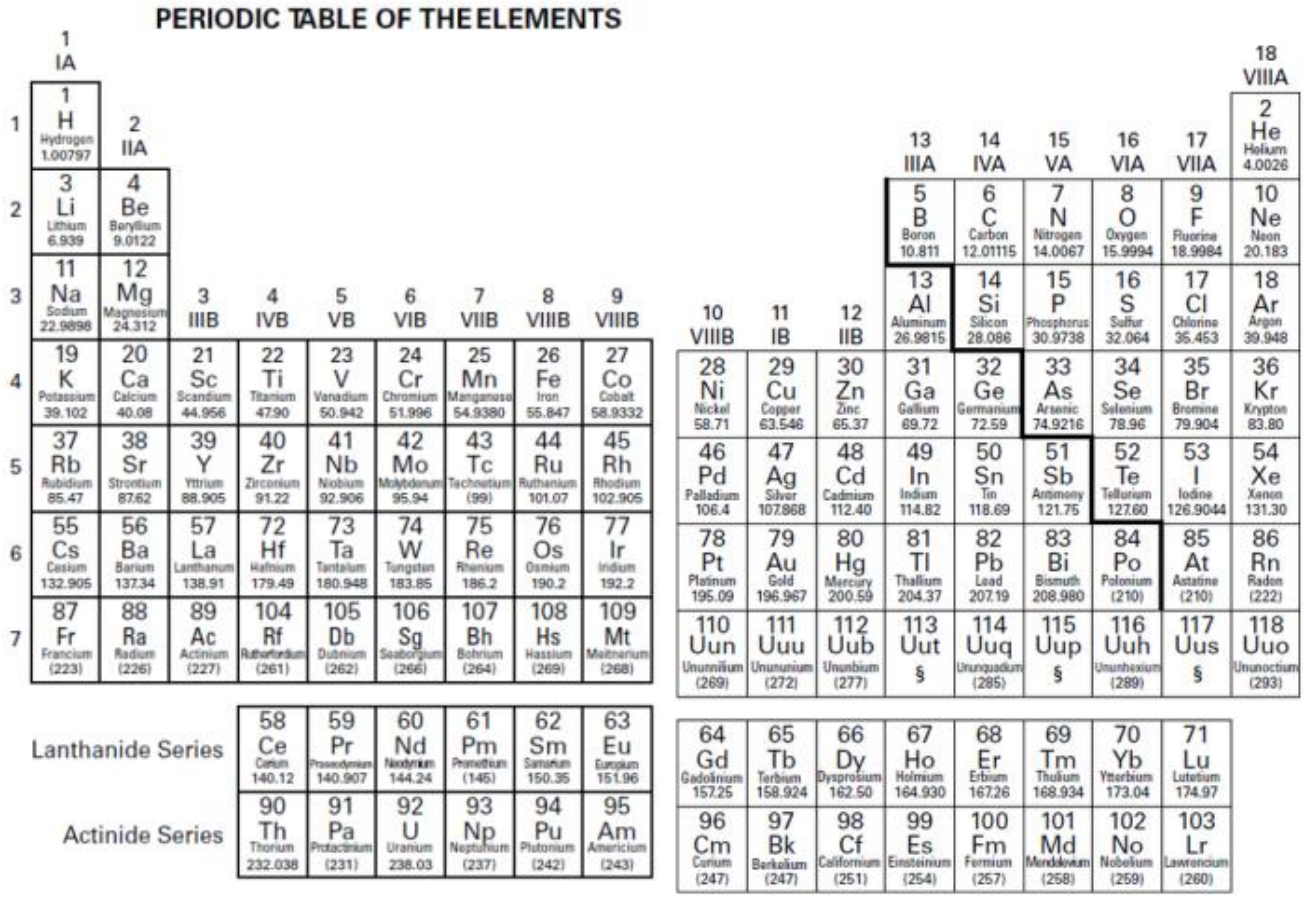
١. له ميل شديد للذوبان في المذيبات
٢. يكون اواصر تساهميه على غرار H مثل H-F, Li-F
٣. Li اكثر صلابه من بقيه عناصر زمرته
٤. درجه انصهاره ودرجه غليانه عاليه مقارنه ببقيه عناصر الزمره
٥. لا تكون Li_2SO_4 املاح مزدوجه، بينما تكون كبريتات بقيه عناصر الزمره مثل $KAl(SO_4)_2.12H_2O$

استعمالات مركبات العناصر القلويه Uses of Alkali metals of

١. تستعمل مركبات ال Li في صناعه الزجاج وطلائه
٢. ملح الطعام يستعمل لتحضير Na, Cl_2
٣. املاح K تستعمل كأسمده
٤. ل NaOH استعمالات متعدده مثل صناعه الصابون والورق والنسيج.

Lecture 6

الجدول الدوري



IIA الزمره الثانيه S- Block elements
Alkaline Earth Metals فلزات عناصرالاتربه القلويه

^{4}Beryllium Be $\{He\}2s^2$
^{12}Magnesium Mg $\{Ne\}3s^2$
^{20}Calcium Ca $\{Ar\}4s^2$
^{38}Strontium Sr $\{Kr\}5s^2$
^{56}Barium Ba $\{Xe\}6s^2$
^{88}Radium Ra $\{Rn\}7s^2$

The last element, radium, is radioactive and will not be considered here.

اهميه Mg

أن الحياة على الكره الارضيه ماكان لها ان تدوم لولا وجود Mg, اذ انه يدخل في تركيب ماده الكلوروفيل التي تمتص الطاقه الشمسيه المستخدمه مع H_2O, CO_2 في صناعه الغذاء.

خامات العناصر

Be: خام البيريل صيغته $Be_3Al_2(SiO_3)_6$

Mg: خام كارالايت صيغته $KCl.MgCl_2.6H_2O$
خام دولمايت صيغته $MgCO_3.CaCO_3$
خام مغتايت صيغته $MgCO_3$
ماء البحر يعتبر المصدر الاساس لل Mg (نسبه Mg في ماء البحر 13-0 %)

Ca: خام حجر الجير Limestona وهو $CaCO_3$
خام دولمايت صيغته $MgCO_3.CaCO_3$
خام جيبسوم صيغته $CaSO_4. 2H_2O$
خام اباتايت صيغته $Ca(F, Cl)_2. 3Ca_3 (PO_4)_2$
خام الفلورسبار صيغته CaF_2
Sr: خام سترونيتات صيغته $SrCO_3$
خام سليستايت صيغته $SrSO_4$

Ba: خام ويثرايت صيغته $BaCO_3$
خام بارايت صيغته $BaSO_4$

Ra: يوجد في خامات اليورانيوم.

أستخلاص عناصر الزمره

تستخلص عناصرالزمره IIA من خاماتها بالتحليل الكهربائي لمنصهراملاحها بعد معاملتها بالاحماض لازاله عنصري Al, Si. ويشترط عدم وجود الماء اثناء عمليه التحليل نظرا" لفعاليه عناصرالزمره تجاه الماء.

١. يستخلص Be بالتحليل الكهربائي لمنصهر $BeCl_2$ الذي له طبيعه تساهميه، فتكون قابليه توصيله الكهربائي ضئيله لذلك يضاف له NaCl لزياده قابليه توصيله الكهربائي.
٢. يستخلص Mg بالتحليل الكهربائي من خام كلوريده المزدوج مع Ca. كما ونحصل على Mg بأختزال اوكسيده المزدوج مع Ca وذلك بتسخينه مع سيليد الحديد (II) FeSi

$$CaO.MgO + FeSi \longrightarrow Mg + CaF$$

سيليكات

٣. نحصل على Ca بالتحليل الكهربائي لمنصهراملاحه اوبأختزال هاليداته ب Na.
٤. يحضر Ba كما في المعادله:

$$3BaO + 2Al \xrightarrow{\varnothing} Al_2O_3 + 3Ba$$

٥. Ra يستخلص من خامات اليورانيوم.

أستخلاص Mg من ماء البحر

يستخلص Mg من ماء البحر بأتباع المراحل الاتيه:

١. تسخين قشورالكائنات الحيوانيه التي تدعى النواعم حيث تتكون قشورها (الصدفه) من $CaCO_3$ بنسبه عاليه فتتحول الى CaO.

$$CaCO_3 \xrightarrow{\varnothing} CaO + CO_2$$

٢. يضاف CaO الى ماء البحر فيتكون $Ca(OH)_2$

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{+2} + 2OH^-$$

٣. يتفاعل $Ca(OH)_2$ مع ملح Mg الذائب في ماء البحر مكونا" $Mg(OH)_2$ غير الذائب

$$Mg^{+2} + 2OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2$$

٤. يفصل $Mg(OH)_2$ غيرالذائب بالترشيح ويضاف له حامض HCl فيتكون $MgCl_2$

$$Mg(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow Mg^{+2} + 2Cl^- + 2H_2O$$

٥. $MgCl_2$ يحلل كهربائيا" معطيا" عنصر Mg بنسبه نقاوه 99.9%.

$$Mg^{+2} + 2e^- \longrightarrow Mg \quad Cathod$$

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^- \quad Anod$$

الخواص العامه لعناصرالزمره الثانيه IIA :

١. جميع ايونات M^{+2} عديمه اللون وذلك لاستحاله حصول انتقال الكتروني في الايون M^{+2}، وقد تبدو بعض مركباتها ملونه بسبب الايون السالب المتحد مع M^{+2} اوبسبب الانحراف عن الشكل المنتظم للبلوره.

٢. تفقد العناصرالترابيه القلويه الكترونان من الغلاف الخارجي ns^2 مكونه الايون M^{+2} اي لجميعها حاله التأكسد (+2) العاليه الاستقرار وذلك بسبب ارتفاع طاقه الشبكيه البلوريه لمركبات ايونات العناصر بحاله الاكسده (+2).

٣. يقل جهد التأين وتزداد فعاليه العناصرالقلويه الترابيه بأزدياد العدد الذري بأستثناء Ba الذي له جهد تأين اقل مما لل Ra.

٤. يزداد نق ذرات العناصرالقلويه الترابيه بأزدياد العدد الذري.

٥. حاله الاكسده (+1) واطئه الاستقرار لذلك تكون مركباتها غيرثابته.

$$2MX \longrightarrow M + MX_2$$

$$Be + BeCl_2 \longrightarrow 2Be^{+1} + 2Cl^-$$

٦. جميع عناصرالزمره تكون احادي الاوكسيد MO مثل BeO, MgO.

Lecture 7

الجدول الدوري

تفاعلات عناصرالزمره الثانيه IIA :

١. جميع عناصر الزمره تتحد مع الهالوجينات مكونه MX_2.

$$M + X_2 \longrightarrow MX_2$$

$$Ca + Br_2 \longrightarrow CaBr_2$$

٢. تتحد مع O_2 مكونه الاوكسيد MO.

$$M + 1/2O_2 \longrightarrow MO$$

$$Be + 1/2O_2 \longrightarrow BeO$$

Ba, Sr, Ra تكون فوق الاوكسيد MO_2

$$M + O_2 \longrightarrow MO_2$$

$$Ba + O_2 \longrightarrow BaO_2$$

٣. تتحد مع S مكونه كبريتيد الفلز MS.

$$M + S \longrightarrow MS$$

$$Mg + S \longrightarrow MgS$$

٤. تكون النتريد عند تسخينها مع غاز N_2

$$M + N_2 \longrightarrow M_3N_2$$

$$3Mg + N_2 \longrightarrow Mg_3N_2$$

٥. تسخين عناصرالزمره (بأستثناء Be) في جو من غاز H_2 يؤدي الى تكوين الهيدريد.

$$M + H_2 \longrightarrow MH_2$$

$$Ca + H_2 \longrightarrow CaH_2$$

٦. تتفاعل بشده مع الحوامض محرره غاز H_2 (بأستثناء Be)

$$M + 2H^+ \longrightarrow M^{+2} + H_2\uparrow$$

$$Mg + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + H_2\uparrow$$

٧. يتفاعل مع الماء البارد كل من Ca, Sr, Ba, Ra مكونه $M(OH)_2$

$$Ca + 2H_2O \longrightarrow Ca(HO)_2 + H_2$$

اما Be, Mg فيكونان الاوكسيد مع بخار الماء.

$$Be + H_2O \longrightarrow BeO + H_2$$

٨. تتفاعل جميع عناصرالزمره (بأستثناء Be) مع حامض HNO_3 بشده محرره غاز NO.

$$3M + 8H^+ + 2NO_3^- \longrightarrow 3M^{+2} + 4H_2O + 2NO$$

شذوذ ال Be فى خواصه

١. يميل Be الى تكوين اواصرتساهميه بسبب ارتفاع نسبه الشحنه الى نق.

مثال: $BeCl_2$ لايوصل منصهره التيار الكهربائي الا قليلا"، كذلك يمكن تبخيره بسهوله اكثر من كلوريدات بقيه الزمره.

٢. Be عنصرسام كذلك معظم مركباته سامه جدا" لذلك يجب الحذر الديد عند التعامل معها.

٣. Be صغيرالحجم فأذا فرضنا ان حجم Mg =1، Ca =3، Sr=5، Ba=8 فان Be = 1/8.

٤. يسلك Be سلوكا" امفوتيريا"

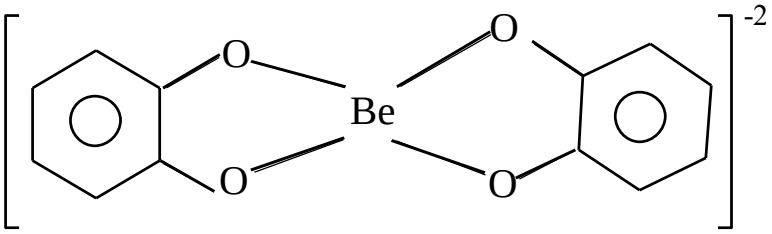
مثال: BeO ذو تاثير قاعدي كذلك $Be(OH)_2$، اما سلوكه الحامضي فيظهر في التفاعل الاتي:

$$[Be(H_2O)_4]^{+2} \longrightarrow [Be(H_2O)_3OH]^{+} + H^{+}$$

٥. يكون Be مركبات معقده اكثرثباتا" من باقي عناصر الزمره.

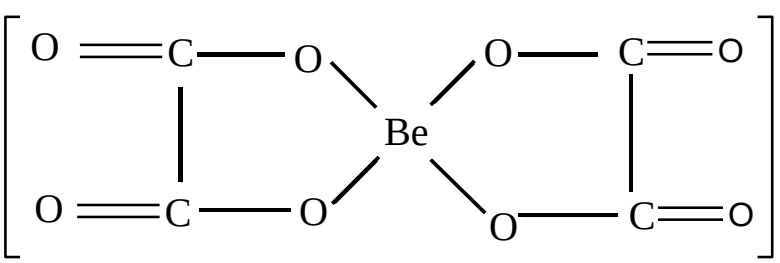
مثل $[BeF_4]^{-2}$,

معقد الكاتيكول $[Be(C_6H_4O_2)_2]^{-2}$،



الصيغه التركيبيه لمعقد الكاتيكول

معقد الاوكزالات $[Be(C_2O_4)_2]^{-2}$



الصيغه التركيبيه لمعقد الاوكزالات

مركبات العناصر القلويه الترابيه Compounds of Alkaline Earth Metals:

١. الاكاسيد MO:

أ- جميع MO لعناصر الزمره صفه ايونيه بأستثناء BeO الذي له صفه تساهميه.

ب- جميع MO تكون ثابته في الهواء.

ت- تزداد الصفه القاعديه لـــ MO بأزدياد العدد الذري.

ث- لا يتحلل MgO مائيا"، أما بقيه الاكاسيد RaO, BaO, SrO, CaO فتتحلل مائيا" الى $M(OH)_2$, BeO خامل تجاه الماء.

٢. الهاليدات MX_2:

أ- تزداد الصفه الايونيه لـــ MX_2 بأزدياد العدد الذري للعنصر.

ب- تذوب جميع BeX_2 في الماء، أما بقيه هاليدات الزمره فتذوب بدرجه اكبر (باستثناء MF_2) فأنها شحيحه الذوبان في الماء.

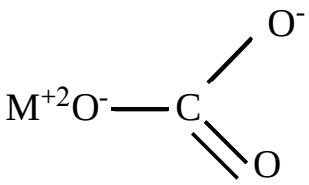
٣. الكاربونات MCO_3:

أ- تتفكك كاربونات عناصرالزمره MCO_3 الى MO، CO_2 عند درجات الحراره المئويه الاتيه:

$BeCO_3$	100^0
$MgCO_3$	450^0
$CaCO_3$	960^0
$SrCO_3$	2190^0
$BaCO_3$	1360^0

س/ كيف يحصل التتفكك الحراري لـــMO ، CO_2؟

ج/ ان الصيغه التركيبيه ل MCO_3 تكون بالشكل الاتي:



اي ان الايون M^{+2} يتصل بـــ O^- بأصره ايونيه. وكلما صغر حجم الايون M^{+2} تزداد قوى التجاذب الالكتروستاتيكي بين M^{+2} و O^- وبذلك تزداد الصفه التساهميه في الاصره بين M^{+2} O^- وتضعف في الوقت نفسه الاصره بين C - O^- لذلك يميل المركب MCO_3 الى التفكك الى MO و CO_2.

ب- قابليه ذوبان MCO_3 كلما ازداد حجم الايون M^{+2} لذلك تستعمل MCO_3 في المساحيق المستعمله لازاله الحموضه من المعده وذلك لشحه ذوبانه.

٤. الكبريتات MSO_4:

تقل قابليه ذوبان MSO_4 في الماء بزياده حجم الايون M^{+2} لذلك تستعمل $MgSO_4.7H_2O$ (ملح أبسوم) بصفته ملين، اذ أنها كثيره الذوبان في الماء. $2CaSO_4.H_2O$ (عجينه باريس) له القابليه لامتصاص الماء ليصبح $CaSO_4.2H_2O$ مع تصلب العجينه لذلك يستعمل بصفته جبيره للكسور. $BaSO_4$ لا تذوب في الماء ولا تحتوي ماء تبلور Lattice water لذلك تعطى للمرضى لأظهار المعده عند تصويرها بأشعه X-.

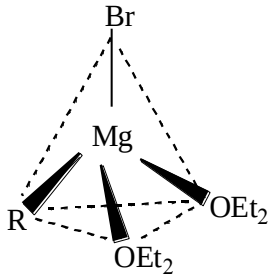
مركبات اخرى لعناصر الزمره IIA

١. Ba, Sr, Ca تتحد مع عنصر C مكونه كاربيد الفلز MC_2.

٢. يكون Mg, Ca مركبات معقده مع المركب EDTA اثيلين ثنائي الامين رباعي الخلات في محلول قاعدي مثل $[Ca(EDTA)]^{-2}$ ويستعمل هذا لازاله ايون Ca^{+2} من الماء ، وكذلك يعتبر من الطرق التحليليه الحجميه لتقدير عنصر Ca.

٣. أهم مركبات Mg هي كواشف كرينيارد RMgX. وقد استعملت أشعه X- لتعيين شكل الجزيئه $Mg(R)Br.2Et_2O$ فوجد انه رباعي السطوح وعلى هذا الاساس يجب ان يكون القانون الكيميائي لكاشف كرينيارد هو: RMgX.n(Solvent)،

وأهم مركبات Mg العضويه هو الكلوروفيل.



الصيغه التركيبيه لكاشف كرينيارد

عسره المياه

١. **العسره المؤقته** temporary hardness (عسرالكربونات): هي نتيجة وجود أملاح بيكربونات المغنسيوم أوالكالسيوم الذائبة فى الماء، وسمى مؤقتاً لأننا نستطيع التخلص منه بغليان الماء (بالتسخين) أوإضافة softener مثل هيدروكسيد الكالسيوم.

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} MgCO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$

*مع التسخين يقل ذوبان CO_2 فى الماء وتترسب الكربونات على صورة راسب أبيض. كما يمكن ازاله العسره المؤقته بأضافه Na_2CO_3 الى الماء العسر.

$$Mg(HCO_3)_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{\Delta} MgCO_3\downarrow + NaHCO_3$$

٢. **العسره الدائميه** permanent hardness:هي وجود أملاح (كبريتات،كلوريدات،سيليكات) الكالسيوم أوالمغنسيوم الذائبة بالماء، والتي تزال بأمرار الماء العسرخلال اعمده تحتوي ماده الزيولايت Zeolite تركيبها $Na_2Al_2Si_4O_{12}$ التي تعمل بصفتها مبادل ايوني.

Lecture 8

الهيدروجين Hydrogen

هو عنصركيميائي له الرمز H وله العدد الذري 1 وعدد الكتله 1 ،يقع الهيدروجين في الجدول الدوري ضمن عناصرالدورة الأولى وفوق عناصرالمجموعة الأولى. في الظروف القياسية من الضغط والحرارة يكون الهيدروجين غازا عديم اللون والرائحة، سريع الاشتعال، غيرسام، ثنائي الذرة أحادي التكافؤ له الصيغة الجزيئيّة H_2.

يعد الهيدروجين أخف العناصرالكيميائية وأكثرها وفرة في الكون، حيث يشكل ٧٥% من حجم الكون. إن أغلب الهيدروجين الموجود على الأرض يكون على شكل جزيئي وذلك بدخوله على شكل رابطة تساهمية في بنية الماء ومعظم المركبات العضوية.

يعود الفضل في اكتشاف الهيدروجين إلى العالم هنري كافيندش عام ١٧٦٦ حيث عرف الهيدروجين لأول مرة كمادّة متميّزة عن غيرها من الغازات القابلة للاشتعال. سمّى كافيندش الغاز المنطلق الناتج عن تفاعل الفلزات مع الأحماض (بالهواء القابل للاشتعال) وفي عام ١٧٨١ اكتشف أنّ هذا الغاز يعطي باحتراقه الماء، لذلك ينسب اكتشاف هذا العنصرله. في عام ١٧٨٣، قام العالم لافوازية بمنح العنصر المكتشف اسم الهيدروجين، وذلك باشتقاق التسمية من الاغريقية (لفظة هيدرو تعني ماء ولفظة جين تعني مكون أو مولد).

ذرة الهيدروجين عبارة عن نواة واحدة بها بروتون واحد (موجب الشحنة) ويدور حولها إلكترون واحد (سالب الشحنة).

- فقد الإلكترون يجعل ذرة الهيدروجين تحمل شحنة موجبة وتسمى في هذه الحالة بروتون أو أيون الهيدروجين.

جزيئات الهيدروجين Hydrogen molecules

لايوجد الهيدروجين في الظروف العادية بحالة ذرية وذلك بسبب اتحاد ذرتي الهيدروجين مع بعضهما بواسطة اصرة تساهمية مكونة جزيئة هيدروجين، نحتاج الى طاقة مقدارهـــــــــــا (- ١٠٣ Kcal/mol) لكسرهذه الاصرة والحصول على الهيدروجين الذري. الهيدروجين الجزيئي غازعديم اللون والرائحة وعديم الذوبان في الماء واقل الغازات كثافة ويمكن تحضيره بعدة طرق منها تفاعل الحوامض المخففة مع الفلزات (الخارصين، الحديد) ويحضرصناعيا بالتكسيرالحراري للهيدروكاربونات. ويكون الهيدروجين عادة" جزيئات ثنائيه الذره أيضا" مثل:

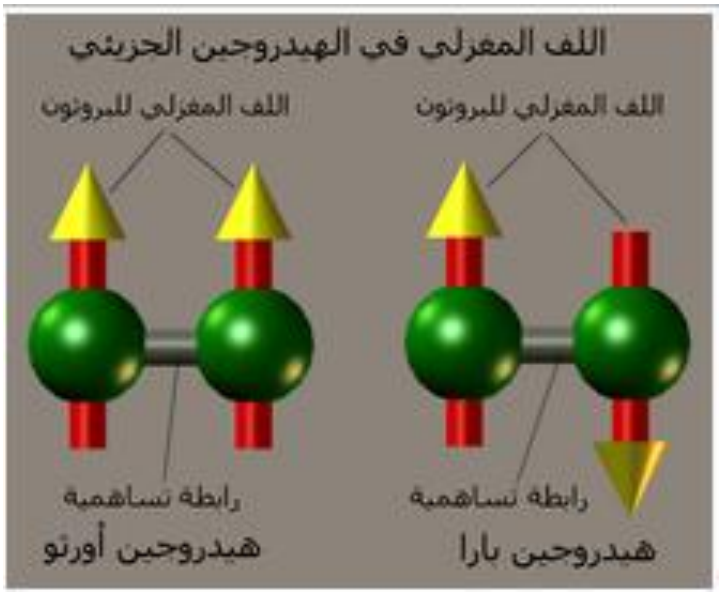
DT, HT, HD, T_2, D_2, H_2

تتكون جزيئة الهيدروجين من بروتونين يدورحول كل منهما الكترونان، يدورالالكترونان دورانا مغزليا حول نفسيهما اضافة الى دورانهما حول البروتونين، في نفس الوقت تدورالنواة حول نفسها دورانا مغزليا ايضا. يوجد نظيران لكل من جزيئه D_2, H_2 أعتمادا" على برم نواتي الذرتين هما:

أ- **النظير اورثو Ortho isotope (الاورثوهيدروجين)**: يكون فيه برم النواتين بالاتجاه نفسه (دوران النواتين بأتجاه واحد).

ب- **النظير بارا Para isotope (الباراهيدروجين)**:يكون فيه برم النواتين بأتجاهين متعاكسين (دوران النواتين بأتجاهين مختلفين).

وجزيئة الهيدروجين الاعتيادية هي عبارة عن مزيج من الاثنين في حالة اتزان.



نظائر جزيئة الهيدروجين Isotope for Hydrogen molecule

نظائر الهيدروجين	البروتيوم	الديوتيريوم	التريتيوم
الرمز	$_1^1H$	$_1^2H$	$_1^3H$
عدد البروتونات	1	1	1
عدد النيوترونات	-	1	2
العدد الكتلي	1	2	3
العدد الذري	1	1	1

يرافق الهدروجينَ في مركباته جميعها النظير isotope (٣ نظائر):

أكثرنظائرالهيدروجين وفرة هو البروتيوم H، الذي له الرمز $_1^1H$ ويتألف من بروتون واحد فقط دون وجود نيوترونات في النواة.

١. الديوتيريوم D (Deuterium)، الذي له الرمز $_1^2H$ واسمه يعني (الثاني) باليونانية، اكتشَف هذا النظيرالأميركي اوري عام١٩٣٢. يستعمل هذا النظيرفي المفاعلات النووية كمهدئاً للنترونات، يختلف هذا النظيرعن الهدروجين العادي باحتواء نواته على نترون إضافة الى البروتون في الهدروجين العادي.
يحضرالديوتيريوم بالتحليل الكهربائي للماء الثقيل D_2O والذي يمكن الحصول علية من التحلل الكهربائي للماء العادي (عشرين لتر) حتى ينخفض الحجم الى ١.٥ سم ^{3} ويحتوي الحجم المتبقي على حوالي ٦٦% من الماء الثقيل وباستمرار التحليل الكهربائي يمكن الحصول على ماء ثقيل نقي نحصل منه على الديوتيريوم. لايمكن تميز الديوتريوم عن الهيدروجين كيميائيا غيران هناك اختلاف في الخواص الفيزيائية منها درجة الانصهار (K)، درجة الغليان (K) ضغط البخار. يمكن تحضيرمركبات الديوتريوم باستخدام الماء الثقيل D_2O فيمكن الحصول على ND_3 مثلا من تفاعل نتريد المغنسيوم (MgN_2) مع D_2O, كما يمكن تحضيرD_2SO_4 من تفاعل SO_2 مع D_2O. يحدث تبادل سريع بين الهيدروجين والديوتريوم القابلين للتاين غيران الديوتريوم المرتبط تساهميا لايتبادل مع الهيدروجين المرتبط تساهميا الا بوجود عوامل مساعدة للهدرجة وبفضل هذه الخواص التبادلية توجد للديوتريوم تطبيقات هامة لاسيما في دراسة ميكانيكية التفاعلات كما ويستعمل ايضا كنظير دال على سلوك الهيدروجين في التفاعلات.

٢. التريتيوم T (Tritium)، الذي له الرمز $_1^3H$ واسمه يعني (الثالث) باليونانية. تحوي نواته نترونين إضافة إلى البروتون، وقد حضرة العالم الفاريز Alvarez بقذف الديوتريوم بوساطة النترونات. يحضرالتريتيوم (T) بالتحلل الكهربائي المستمر بكميات كبيرة من الماء الثقيل يتبقى جزء صغير من T_2O ومنه يحضرالتريتيوم بواسطة بعض التفاعلات النوية. عنصر التريتيوم عنصرمشع يتحول الى الهليوم ويقدرعمرالنصف له بحوالي ١٦.٥ سنة وتحدث تفاعلات استبدال بين النظائر المختلفة للهيدروجين.

أن اغلب الخواص الكيميائيه للنظائرالثلاثه T, D, H متماثله جوهريا" الا فيما يختص بسرعه /معدل التفاعل (Rate of Reaction) وثوابت الاتزان للتفاعلات (Equilibrium Constant).
مثال: الهيدروجين العادي $_1^1H$ اكثر في سرعة الامتصاص على الاسطح واقل في طاقة التنشيط في التفاعلات مع الهالوجينات وبالتالي يتفاعل اسرع.

خصائص غاز الهيدروجين
Properties of Hydrogen

الخواص الفيزيائية
Physical Properties

- غاز عديم اللون والطعم والرائحة
- قليل الذوبان في الماء (درجة انحلالية في الماء بمقدار ١.٦ ملغم/لتر)
- خفيف (اخف من جميع العناصر)(أقل الغازات كثافه)
- ثنائي الذرة عازل للتيار الكهربائي
- يمتلك أكبر قدرة على الانتشارمن بين الغازات جميعها.
- يملك أعلى موصلية لدرجة الحرارة، وأكبر قدرة على التدفق.
- درجة لزوجته منخفضة.

الخواص الكيميائية
Chemical Properties

أ- الاحتراق Combustion
الهيدروجين غازقابل للاشتعال، يشتعل بلهب ازرق في جومن الاوكسجين، ومع ذلك فغاز الهيدروجين لايساعد على الاشتعال، ينتج عن اشتعال غازالهيدروجين الماء وحسب المعادلة التالية

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$
$$H_2 + 1/2O_2 \longrightarrow H_2O$$

ب- تفاعلات الازدواج Combination reactions
لايعتبرالهيدروجين من الفلزات شديدة الفعالية فهو لايتفاعل بشكل مباشرمع العناصرالاخرى. طاقة التفكك للأصرة بين ذرتي الهيدروجين (H-H) تساوي (٤٣٦ $Kj\ mol^{-1}$) وهي عالية جدا بالمقارنة مع اي طاقة اصرة بين اي ذرتين فيتفكك ٩٥% منها في درجة ٥٠٠٠ كلفن (5000 k)

$$H_2(g) \longrightarrow 2H(g)$$

لذلك فان معظم تفاعلات الهيدروجين تحدث في درجات الحرارة العالية.
في ظروف مناسبة يستطيع الهيدروجين ان يكون مركبات مع الفلزات القلوية والفلزات الترابية القلوية (باستثناء البريليوم). هذه الفلزات تتحد بشكل مباشرمع الهيدروجين عند تسخينها في الظروف العادية. والمركبات الناتجة تسمى بالهيدريدات

$$2Li + H_2 \longrightarrow 2LiH$$
$$Ca + H_2 \longrightarrow CaH_2$$

هذه الهيدريدات هي مركبات متكافئة الكترونيا، ومنصهراتها موصلة للكهربائية، كما يتفاعل الهيدروجين مع اللافلزات مثل (الهالوجينات X_2، الاوكسجين، الكبريت، النتروجين ....الخ) بشكل مباشرفي الظروف العادية أو تحت ظروف خاصه وتنتج هيدريدات تساهمية ثابتة.

ج- الطبيعة الاختزالية Reducing nature
بما ان للهيدروجين ميل كبير للأوكسجين، فهو مهم جدا في ازالة الاوكسجين (عامل مختزل للأكاسيد)، فاكاسيد الفلزات التي لها كهروموجبية عالية مثل (النحاس، الحديد، رصاص .....الخ) تختزل الى الفلزاتها عند تسخينها مع الهيدروجين

$$PbO_2 + H_2 \longrightarrow PbO + H_2O$$
$$PbO + H_2 \longrightarrow Pb + H_2O$$
$$Fe_3O_4 + 4H_2 \longrightarrow 3Fe + 4H_2O$$

كما ويستخدم كعامل مختزل للمركبات العضويه واللاعضويه بوجود عامل مساعد. يستفاد من هذه الخاصيه في هدرجه الزيوت.

د- تفاعل مع احادي اوكسيد الكاربون Reaction with carbon monoxide
في درجة حرارة ٧٠٠ k وتحت ضغط وبوجود العامل المساعد (ZnO/Cr_2O_3) يتفاعل الهيدروجين مع CO وينتج الميثانول

$$CO + H_2 \xrightarrow{700\ k\ 200\ atm\ ZnO/Cr_2O_3} CH_3OH$$

تحضير الهيدروجين Preparation of Hydrogen

يمكن تحضير الهيدروجين من ثلاث مصادر رئيسية هي:

١- الماء ٢-الحوامض ٣- القواعد

اولا تحضيرالهيدروجين من الماء Preparation Hydrogen from Water

أ- يتفاعل الماء البارد (Cold Water) مع الفلزات القلوية والقلوية الترابية لتحريرالهيدروجين، التفاعل قوي، ولتقليل حدة التفاعل نستخدم الفلزات القلوية على شكل ملغم

$$2Na(Hg) + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2 \uparrow$$

Sodium amalgam

ب- الماء الساخن اوبخارالماء Hot Water or Steam

حيث يتم تمريره فوق سطح المعدن الساخن مثل (Zn, Fe, Mn, Co, Cr, Sn) حيث يتحلل الماء لتحريرالهيدروجين.

$$Zn + H_2O \longrightarrow ZnO + H_2$$
$$3Fe + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$$

عند امرارالبخارالساخن للماء فوق فحم الكوك الساخن الابيض يتحررالهيدروجين المائي.

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

Hot coke steam water gas

ج- تفاعل الماء مع الهيدريدات الايونية By action of water on ionic hydrides

تتحلل الهيدريدات الايونية مائيا وتحررالهيدروجين، حيث يتاكسد ايون الهيدريد الى الهيدروجين ويمكن اعتبارهذه التفاعلات تفاعلات حامض – قاعدة

$$NaH + H_2O \longrightarrow NaOH + H_2$$
$$LiH + H_2O \longrightarrow LiOH + H_2$$
$$CaH_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2$$
$$[-H- + H_2O \longrightarrow H_2 + OH]$$

يتفاعل بوروهيدريد الصوديوم ايضا مع الماء ويحرر الهيدروجين ايضا

$$NaBH_4 + 2H_2O \longrightarrow NaBO_2 + 4H_2$$

خ- من تفاعل الميثان وبخار الماء By the reaction of methane and steam

حيث يتفاعل الميثان مع بخار الماء في درجة حرارة عالية بوجود عامل مساعد لينتج غاز الهيدروجين واحادي اوكسيد الكاربون

$$CH_4 + 2H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$

د- من التحلل الكهربائي للماء By electrolysis of water

الماء موصل رديء للكهربائية، يصبح موصلا جيدعند اضافة حامض او قاعدة، يتم تحليل الماء الحاوي على كمية قليلة (٢٠-١٥%) من الحامض اوالقاعدة بواسطة خلية التحليل الكهربائي. حيث يفصل كاثود وانودالخلية بواسطة حاجز اسبيتوزيصنع الكاثود عادة من الحديد بينما يصنع الانود من النيكل تستخدم هذه العملية في الاماكن التي يكون الحصول فيها على الماء بشكل سهل ورخيص .

مثلا :الماء المحتوي على حامض الكبريتيك (Water containing sulphuric acid)، الايونات الموجودة في هذا المحلول هي ($-H^+ , OH^- , 2SO_4$) عند امرار التيارالكهربائي تتحرك ايونات H^+ نحو الكاثود بينما تتحرك ايونات ($-OH^- , 2SO_4$) نحو الانود.

في الكاثود (القطب السالب) يتم سحب شحنة ايون الهيدروجين ويتحول الى غازالهيدروجين.

عند الانود (القطب الموجب) يفقد ايون الهيدروكسيل شحنته ويتحول الى غازالاوكسجين.

لايفقد ايون $2SO_4^-$ شحنته على الانود كما في ايون OH^- وذلك لان الطاقة اللازمة لفقدان الشحنة اعلى منها لايون OH^-.

ثانيا تحضير الهيدروجين من الحامض Hydrogen from Acids Preparation

يحضر(يتحرر) الهيدروجين بهذه الطريقة من خلال تفاعل الفلزات التي تمتلك فعالية عالية والتي يكون موقعها فوق الهيدروجين في السلسلة الكهروكيميائية مثل الفلزات القلوية والفلزات الترابية القلوية والزنك والمغنيسيوم والحديد...الخ مع حامض الهيدروكلوريك المخفف اوحامض الكبريتيك المخفف كما في المعادلات التالية

$$Mg + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + H_2$$

$$Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2$$

$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$$

كما وتتفاعل فلزات Mg و Mn مع حامض النتريك المخفف (HNO_3) ويتحرر الهيدروجين.

ثالثا تحضير الهيدروجين من القواعد Preparation Hydrogen from Alkalis

تتفاعل الفلزات ذات السلوك الامفوتيري (Zn , Al , Sn , Pb , Si) مع المحاليل الساخنة للقواعد (NaOH , KOH) وتحرر الهيدروجين

$$Zn + 2NaOH \longrightarrow Na_2ZnO_2 + H_2$$
Sodium Zincate

$$Sn + 2NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2SnO_3 + 2H_2$$
Sodium Stannite

$$2Al + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow 2Na_2AlO_2 + 3H_2$$
Sodium meta-aluminate

رابعا طريقة أوبينو Uyenos Method

يتم الحصول على الهيدروجين النقي جدا بسرعه من تفاعل هيدروكسيد البوتاسيوم مع الالمنيوم الخردة وقد استخدمت هذه الطريقة في الاغراض العسكرية.

$$2Al + 2KOH + 2H_2O \longrightarrow 2KAlO_2 + 3H_2$$

خامسا في المختبر Laboratory Method

يحضر الهيدروجين مختبريا من تفاعل حامض الكبريتيك المخفف مع **الزنك الحبيبي التجاري** حيث لايتفاعل الحامض مع الزنك النقي فيتحرر الهيدروجين الذي يمكن جمعة ودراسته.

سادسا الطرق الصناعية لتحضير الهيدروجين

أ- طريقة التحلل الكهربائي: يحضرالهيدروجين من خلال التحلل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم المائي اوهيدروكسيد الصوديوم المائي في خلايا التحلل الكهربائي.

ب- اختزال بخارالماء بأول اوكسيد الكربون: حيث يحرربخارالماء فوق الفحم الحجري وهوساخن مما ينتج عنه ما يسمى بالغازالمائي وهوعبارة عن مزيج من اول اوكسيد الكاربون والهيدروجين بكميات متساوية.

$$CO + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

ثم يتم مزج الغازالمائي مع زيادة من بخارالماء ويمرر فوق عامل مساعد (الحديد المنشط) مع كمية من احد القواعد ويسخن المزيج الى درجة (٥٠٠ م).

$$CO_2 + H_2 \xrightarrow[\text{حرارة}]{\text{الحديد}} C + H_2O$$

يمكن ازالة غاز ثاني اوكسيد الكاربون بغسل المزيج بالماء المقطر.

ح- طريقة التحلل الحراري للأمونيا : يتم تعريض الامونيا الى درجة حرارة عالية بوجود عامل مساعد

$$2NH_3 \longrightarrow 3H_2 + N_2$$

خ- امرارغازالميثان على عامل مساعد مكون من النيكل المنشط والمسخن الى درجة حرارة (٧٥٠م).

Lecture 9

الهيدروجين Hydrogen

مركبات الهيدروجين Hydrogen compounds

٣ أنواع مركبات H تبعاً لنوع الاواصربامكان H تكوينها بالاعتمادعلى عملية التبادل الالكتروني:

١. **الهيدريدات**: يرتبط الهيدروجين مع عناصرسالبيتها الكهربائية واحد أواقل خاصة عناصرالزمرة الاولى والثانية (Li, Na, K, Ca). يكون التآصرايوني Ionic Bond حيث يتحول الهيدروجين الى أيون سالب (H^-) بعد اكتسابه لالكترون من العناصرالمذكورة وتمتازالهيدريدات بكونها مركبات غيرمتطايرة (nonvolatile) مثل هدريدالصوديوم M^+H^- (NaH) وهدريدالكالسيوم $M^{+2}H_2^-$ (CaH_2) SiH_4.

٢. **مركبات الهيدروجين التساهمية**: يتفاعل H مع عناصرسالبيتها الكهربائية بحدود (1.6 –2.9) (وتشمل عناصرزمرة النتروجين (V) بالاضافة الى العناصرالقريبة الى النتروجين من الزمر4، 6، 7) بواسطة أواصرتساهمية مكوناً مركبات تساهمية مثل الميثان، الامونيا، الماء، حامض HCl بالاضافة الى قصديرات الهيدروجين (SnH_4)، (AsH_3)، (SbH_3) بالاضافة الى (H_2) وتمتازهذه المركبات بانها متطايرة (Volatile).

٣. **مركبات ذات آصرة هيدروجينية**: ٣ عناصرفقط (N, O, F) ترتبط مع ذرة H ارتباط مباشربنوع جديد من الاواصرأضعف من الاواصرالتساهمية تعرف بالاصرة الهيدروجينية. منها:

أ. **فلوريدالهيدروجين HF**: الفلوريمتازبسالبية كهربائية عالية فانه يقوم بسحب الكترون الهيدروجين (في نفس الجزيئة) نحوه بشدة مما يولد شحنة موجبة قليلة على الهيدروجين وشحنة قليلة سالبة على الفلورفيحدث تجاذب بين ذرة H من جزيئة مع ذرة F من جزيئة أخرى مجاورة فيتكون H_2F_2 مما يقلل من حامضيـــــة المركب $F^{\delta-} : H^{\delta+}$ $F^{\delta-} : H^{\delta+}$

ب. **الماء H_2O**: تتولدآصرة هيدروجينية بين H في جزيئة ماء مع O في جزيئة ماء أخرى مجاورة.

ث. **هيدروكسيدالامونيوم NH_4OH**: تتولد آصرة هيدروجينية في نفس الجزيئة (NH_4OH) كونها تتألف من جزيئتين في الاساس (ماء وأمونيا)

والآصرة الهيدروجينية هي رابط مهم في العديد من البلورات المتميهة.

الهيدريدات :

١. **<u>الايونية</u>** (شبيهة الملح اوالملحيه): وتحوي أيون الهدريد السالب H^- ولها صفات عامة شبيهة بالاملاح ومن خواصها:

- لها توصيليه كهربائيه عاليه.
- لها درجة انصهارعالية ومصهورها يوصل التيارالكهربائي ويحررغاز H_2 عند القطب الموجب anode.

$$NaH \longrightarrow Na^+ + H^-$$
$$Na^+ + 1e^- \longrightarrow Na \quad Cathod$$
$$2H^- \longrightarrow H_2 + 2e^- \quad Anod$$

- عوامل مختزلة قوية تتفاعل مع الماء والهواء ويتصاعد الهيدروجين.

$$:H^- + H_2O \longrightarrow OH^- + H_2$$
$$:H^- + NH_3 \longrightarrow :\dot{\dot{N}}H_2^- + H_2$$

وتدعى هذه بتفاعلات الازاحه ***Displacement***

- تكون قواعد قويه عند تحللها المائي

$$LiH + H_2O \longrightarrow LiOH + H_2$$

- نق الهدريد السالب H^- يقع بين نق F^-, Cl^-.
- تكون بلورات صلبه فعاله ذات لون ابيض عندما تكون نقيه.
- تذوب في منصهر هاليدات القلويات MX.

٢. **<u>الفلزية</u>:** تكونها العناصرالانتقالية (لهذه الهيدريدات توصيلية كهربائية وكل صفات الفلزات أوأشباه الفلزات).

٣. **التساهمية أو البوليمرية**: تتكون نتيجة ارتباط الهيدروجين مع العناصرذات الكهروسالبية العالية مثل عناصرالقطاع P. تشتمل على هيدريدات البورون والعناصرالمجاورة للبورون في الجدول الدوري التي بأمكانها ان تكون ناقصة الثماني الكترونات في مدارها الاخير (IIIA-VIIA) وهي هيدريدات متطايرة (Volatile) مثل HCl, NH_3، HF، SbH_3.
ومن خواصها:

- مركبات لينة
- لها درجات منخفضة من حيث الانصهار والغليان والتطاير وعدم القدرة علي التوصيل.
- تزداد الصفه الحامضيه للهيدريدات التساهمية للدوره الواحده بزياده العدد الذري للعنصر

$$HF > \quad H_2O > \quad NH_3$$

اكبرهم حامضيه — اقلهم حامضيه

- تزداد درجه الغليان للهيدريدات التساهمية للزمر من IVA وحتى VIIA بزياده العدد الذري للعنصربأستثناء هيدريدات (N, O, F) حيث لها درجه غليان اعلى من المتوقع بسبب وجود الاصره الهيدروجينيه.

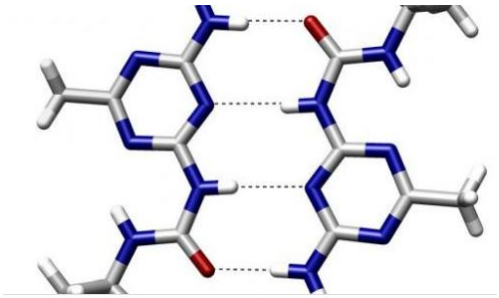
$$SbH_3 > \quad AsH_3 > \quad PH_3$$

اكبرهم د.غ — اقلهم د.غ

٤. **التساهمية الجزيئية** – المركبات التكافؤية الاعتيادية للزمرة الاساسية الرابعة - السابعة مع آصرة ذات مزدوج الكتروني مع الهيدروجين. وتشمل عناصر قطاع d وعنصري الانديوم In والثاليوم Ti. في هذه الهيدريدات يقع H في حيزبين ذرات العنصردون ان يغير كثيرا" في المسافات بين ذرات العنصر، لذلك اطلق عليها الهيدريدات البينيه. ومن خواصها:

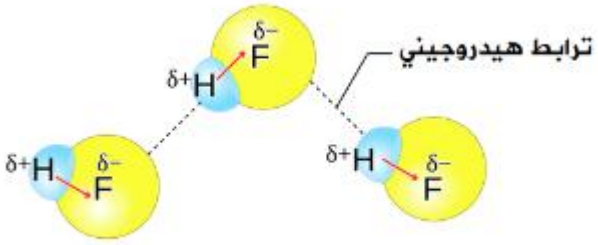
- مواد صلبه ذات لون رمادي – اسود مثل هيدريدات الفلزات الانتقاليه.
- متوسطه الثبات في الهواء.
- تحضرهيدريدات الفلزات الانتقاليه بالتفاعل المباشربين الفلزالانتقالي وغازH_2 وبالتسخين. ومن هذه الهيدريدات تكون هيدريدات معقده وغيرمتزنه كيميائيا" مثل: $TiH_{1.7}$, $ZrH_{1.9}$.

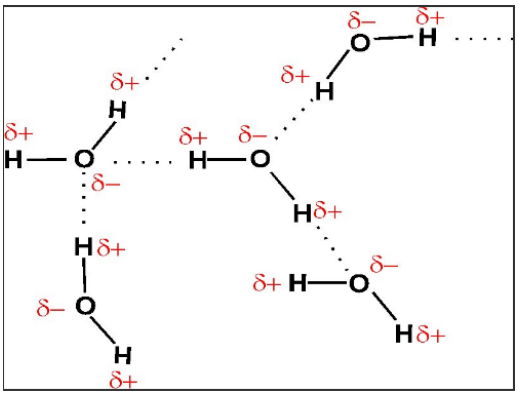
أنواع الروابط الهيدروجينية Types of Hydrogen bonds



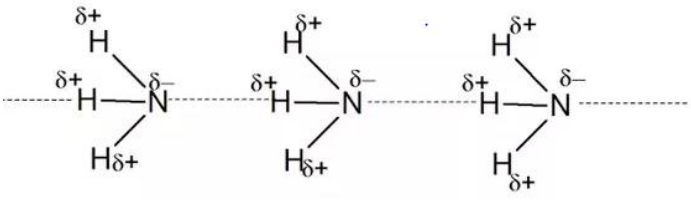
تتشكل الروابط الهيدروجينية داخل جزيءٍ واحد، بين جزيئين متشابهين، أو بين جزيئين مختلفين.

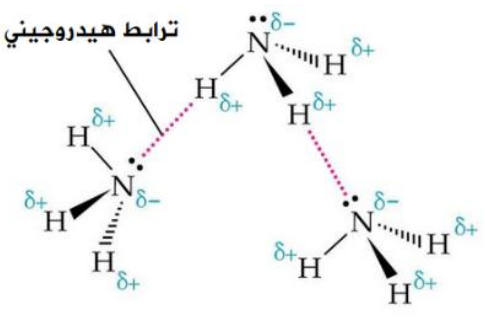
- **الروابط داخل الجزيئات (Intramolecular Hydrogen Bonds):** تتشكل بين ذرتين مشحونتين جزئيًّا في ذات الجزيء، أي يجب أن تكون كلٌ من الذرة المانحة والمستقبلة داخل جزيءٍ واحد، وعلى مقربةٍ من بعضهما البعض.





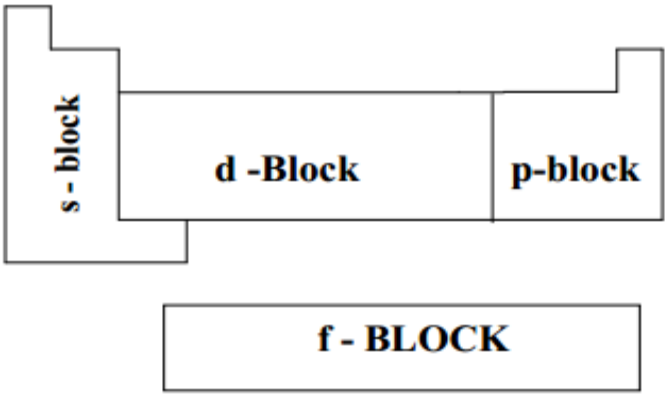
- **الروابط بين الجزيئات (Intermolecular Hydrogen Bonds):** تتشكل بين الجزيئات المنفصلة في المادة (بين أي عددٍ من الجزيئات المتشابهة أوغيرالمتشابهة)، فمثلًا يمكن أن تتشكل هذه الروابط بين جزيئات NH_3 وحدها، أو بين جزيئات H_2O وحدها، أو بين جزيئات NH_3 وH_2O.





Lecture 10

Oxidation states and Oxidation number



القطاعات :

كما هو معروف فأن الجدول الدوري مقسم الى ٤ مناطق:
المنطقة الاولى قطاع s: (مجاميع IA وIIA).
المنطقة الثانية قطاع p: (مجاميع IIIA الى VIIA والمجموعة الثامنة VIIIA).
المنطقة الثالثة قطاع d: (مجاميع العناصر الانتقالية)
المنطقة الرابعة قطاع f: (مجاميع العناصر الانتقالية الداخلية).

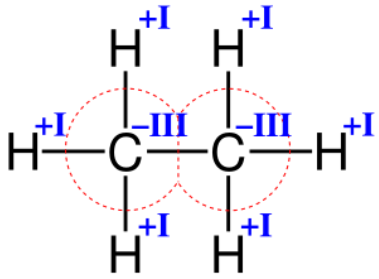
- المناطق تتوافق مع أقصى عدد للالكترونات التي تشغل تحت الأغلفه f , d , p، s

Oxidation state حالة الأكسدة

هومصطلح يشير إلى درجة تأكسد ذرة في مركب كيميائي.
مفهوم حالة الأكسدة: هي الشحنة الكهربائية التي تكتسبها ذرة إذا كانت جميع ارتباطاتها مع عناصر أخرى من نوع الرابطة الأيونية بنسبة ١٠٠%.
وتمثل حالة الأكسدة بأرقام صحيحة، قد تكون موجبة أوسالبة الإشارة وقد تكون مساوية للصفر.
أعلى درجات التأكسد هي +٨ في رباعي أكسيد الزينون ورباعي أكسيد الروثينيوم ورباعي أكسيد الأوزميوم، بينما أقل حالة أكسدة -٤ ونجدها في في بعض عناصر مجموعة الكربون.
زيادة حالة أكسدة ذرة خلال تفاعل كيميائي يسمى **"أكسدة"** وأما انخفاض حالة الأكسدة فيسمى **"اختزال"**.
تتضمن تلك التفاعلات انتقال للإلكترونات. ويعتبر اكتساب ذرة إلكترونات اختزالًا، أما فقدانها إلكترونات فهو أكسدة.

- حالة الأكسدة للعناصر النقية تساوي صفرًا.

الفرق بين حالة أكسدة وعدد الأكسدة



عدد الأكسدة للكربون والهيدروجين في الإيثان

تتساوى في أغلب الأحوال قيمة حالة الأكسدة oxidation state وقيمة مايسمى عدد الأكسدة oxidation number ولكنهما مختلفان. يستخدم عدد الأكسدة في المعقدات التساندية وفيها تختلف قواعد عد الإلكترونات عنها في حالة الأكسدة، نطبق مع المعقدات التساندية القاعدة: كل إلكترون ينتسب إلى أحد الارتباطات بصرف النظرعن ماله من سالبية كهربائية. نرمزلعدد الأكسدة بالرموزاللاتينية بينما نرمزلحالة الأكسدة بالأرقام العربية. كما أننا يمكن أن نستخدم عدد الأكسدة لذرة مركزية في تسمية مركب معقد تساندي، مثل iron(II,III) oxide، ولاتدخل في تسمية المركب حالة الأكسدة.
يكتب عدد الأكسدة إما على يمين رمزالعنصر بالحروف اللاتينية Fe^{III} أوبين قوسين بعد اسم العنصر iron(III) وفي تلك الحالة الأخيرة لا نترك مسافة بين اسم العنصر وعدد الأكسدة.

القواعد العامة لتحديد حالة الأكسدة بدون الاعتماد على بنية لويس

١. أي عنصرنقي (وقد يكون جزيئا ثنائيا مثل الكلور Cl_2) تكون له حالة الأكسدة (OS) مساوية للصفر، أمثلة على ذلك النحاس Cu أوالأكسجين O_2.
٢. أيون ذرة أحادية يكون (OS) مساويا لشحنة الأيون. فمثلا S^{2-} يكون له OS مساويا -٢، بينما Li^+ يكون له +١.
٣. يكون مجموع حالات الأكسدة OSs لجميع الذرات في جزيء أو أيون متعدد الذرات مساويا لشحنة الجزيئ أوالأيون، بحيث يمكن حساب حالة أكسدة أحد العناصرمن بقية حالات أكسدة العناصرالباقية. فمثلا في sulfite ion $(SO_3)^{2-}$ تكون الشحنة الكلية للأيون -٢، وكل ذرة أكسجين باعتبارأن لها حالة الأكسدة -٢ كالعادة. عندئذ يكون مجموع حالات الأكسدة OSs مساويا 2- = OS(S) + 3(-2) وبالتالي نحصل على حالة أكسدة الكبريت 4+ = OS(S).
٤. مع ملاحظة عدم الخلط بين الشحنة على ذرة بحالة أكسدتها، إذ ربما يختلفان، وبالفعل يختلفان غالبا في الأيونات عديدة الذرات. وعلى سبيل المثال تكون الشحنة على ذرة النيتروجين في أيون الأمونيا NH_4^+ مساويا +١، في حين تكون حالة أكسدته -٣، وهي تساوي حالة أكسدة النيتروجين في الأمونيا. في تلك الحالة تكون الشحنة على الذرة قد تغيرت مع عدم تغير حالة أكسدتها.

هنالك ترابط وثيق بين التركيب الالكتروني الخارجي للعنصر وبين ما يظهره من اعداد تاكسدية، فكثيرمن هذه الاعداد تعود الى فقدان اواكتساب عدد قليل من الالكترونات لكي يكون التوزيع الالكتروني الخارجي $ns^2\ np^6$ او nd^{10}.

تفقد عناصرالزمرتين الاولى والثانية الكترونا واحدا اوالكترونين على التوالي وهكذا.

تظهرعناصر الزمرالثالثة عشر وحتى السابعة عشر حالتي تاكسد اواكثرحيث يكون العدد التاكسدي الاصغراكثراهمية كلما ازداد العدد الذري لعناصرالزمرة الواحدة.

ان الحالات التاكسدية الموجبة تكون مهمة جدا في حالة الفلزات واشباه الفلزات يقابلها للحالات التاكسدية السالبة في اللافلزات حيث تكون هي المهمة. يتضح ذلك من تتبع عدد التاكسد - ٣ الشائع في كيمياء النيتروجين والفسفور(لافلزات)، والنادرة الوجود في الزرنيخ والانتيمون (اشباه فلزات)، وغيرالمعروف في البزموث (فلز). وهكذا فان عدد التاكسد –٢ يكون مهما في الزمرة السادسة عشر وخاصة الخفيفة منها وكذلك عدد التاكسد – ١ لعناصرالزمرة السابعة عشر.
عموما فان ازدياد اهمية الحالات التاكسدية السالبة للعناصراللافلزية الخفيفة يتفق وازدياد السالبية الكهربائية لهذه العناصر.

تمتلك العناصرالانتقالية عدة حالات تاكسدية، الان انه من الممكن تتبع علاقات دورية لهذه الحالات كما صنفها العالم الروسي مندليف في الجدول الدوري، فيلاحظ ان **اعلى** حالات الاكسدة تظهرفي زمرالعناصر Sc, Ti, V, Cr and Mn ويرجع ذلك الى امكانية فقدان اواشتراك جميع الالكترونات الخارجية الزائدة عن التركيب الكتروني لاقرب غاز نادر (الاقل عدد ذري منها) في تكوين الاواصروهذه الصفة تمتازبها العناصرالانتقالية التي يكون فيها الغلاف الثانوي d نصف مشبع اواقل.

وعلى العكس هنالك **ندرة** وجود اعداد تاكسدية اعلى من + ٢ او + ٣ بالنسبة للعناصرالانتقالية المحتوى غلافها الثانوي d على اكثرمن خمسة الكترونات، فمثلا الحديد له توزيع الكتروني خارجي $(n-1)d^6\ ns^2$ يلاحظ ان اعداد تاكسده المهمة هي + ٢ و + ٣ بينما الحالة + ٦ فتعد نادرة والحالة + ٨ فغيرمعروفة.

$_{26}$**Fe**	**[Ar] 4S^{2}3d^6**

Elements farther to the right and higher up have high EN, EA, IP, Z & smaller **r** (**nonmetals**) Assigned a (–) ox. States, (they intend to gain electron).
*Elements farther to the left and lower down, highly electropositive, High shielding effect, low EN, EA, IP & large **r** (**metals**) (they intend to lose electrons) Assigned a (+) ox. States.

(H = +1, -1)

Gr. IA (1) Li Cs [N.g] ns^1 → +1 stable

Gr.IIA (2) Be Ba [N.g] ns^2 → +2 stable

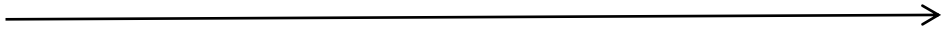
Gr.IIIA (13) B Tl [N.g] ns^2np^1 → * (+1 , +3)

B Al Ga In *Tl

increased stability of +1, decreased stability of +3

Gr. IVA (14) [N.g] ns^2np^2

C	Si	Ge	Sn	Pb
+2, <u>+4</u>	+2, <u>+4</u>	+2, <u>+4</u>	+2, <u>+4</u>	<u>+2</u>, +4



Increased stability of (+2), decreased stability of (+4)
Increased difficulty to lose ns^2 electron ($6s^2$)

Gr. VA (15) [N.g] ns^2np^3

N (─3) with metals
(+1, +2, +3, +4, +5) with nonmetals especially oxygen, and F e.g. NF_3 (+3)

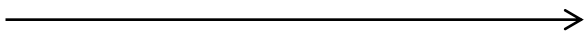
P (─3) with metals
(+3, +5) with oxygen and halogens

As (─3 with IA, +3, +5 with oxygen and halogens)

Sb (+3, +5)

Bi (+3, +5)

P As Sb Bi



Increased stability of (+3)

Gr. VIA (16) [N.g] ns^2np^4

O (-2 , -1 , -½ , -⅓) with metals and low EN elements
(-2) oxide O^{2-}
(-1) peroxide O_2^{2-}
(-½) superoxide O_2^-
(-⅓) ozonide O_3^-
(+1 , +2) F_2O , F_2O_2 only with Fluorine

S , Se , (-2, +4, +6)

Te -2 (unstable) , +4 , +6

Po (+4 , +6)

Gr. VIIA (17) [N.g] $ns^2\ np^5$ (Halogens)

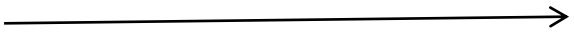
F (-1) with metals & nonmetals

Cl , Br , I (-1) with metals & H

Ox. States +1 , +3 , +5 , +7 with F & oxygen

ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-
ClF

+3 +1 +7 +5

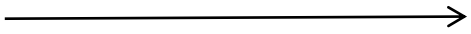


Increased stability of ox. States

Gr. IIIA (18) [N.g] ns^2np^6 (noble gases)

He , Ne , Ar (Inert)

Kr Xe Rn



Increased reactivity with oxygen and F

(+2) KrF_2, XeF_2, RnF_2
(+4) XeF_4 , (to a less degree $XeCl_4$)
(+6) XeF_6 , XeO_3
(+8) XeO_4 , XeO_6

d- block elements with maximum oxidation state

(+3)	Sc	[Ar] $3d^1 4s^2$	(+3)	Y	[Kr] $4d^1 5s^2$	(+3)	La	[Xe] $5d^1 6s^2$
(+4)	Ti	[Ar] $3d^2 4s^2$	(+4)	Zr	[Kr] $4d^2 5s^2$	(+4)	Hf	[Xe] $5d^2 6s^2$
(+5)	V	[Ar] $3d^3 4s^2$	(+5)	Nb	[Kr] $4d^4 5s^1$	(+5)	Ta	[Xe] $5d^3 6s^2$
(+6)	Cr	[Ar] $3d^5 4s^1$	(+6)	Mo	[Kr] $4d^5 5s^1$	(+6)	W	[Xe] $5d^4 6s^2$
(+7)	Mn	[Ar] $3d^5 4s^2$	(+7)	Tc	[Kr] $4d^6 5s^1$	(+7)	Re	[Xe] $5d^5 6s^2$
	Fe	[Ar] $3d^6 4s^2$	(+8)	Ru	[Kr] $4d^7 5s^1$	(+8)	Os	[Xe] $5d^6 6s^2$
	Co	[Ar] $3d^7 4s^2$		Rh	[Kr] $4d^8 5s^1$		Ir	[Xe] $5d^7 6s^2$
	Ni	[Ar] $3d^8 4s^2$		Pd	[Kr] $4d^{10}$		Pt	[Xe] $5d^9 6s^1$
	Cu	[Ar] $3d^{10} 4s^1$		Ag	[Kr] $4d^{10} 5s^1$		Au	[Xe] $5d^{10} 6s^1$

Oxidation states of Lanthanoides

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
-	-	+2	-	+2	+2	-	-	-	-	-	+2	+2	-
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
+4	+4	+4					+4	+4					

Oxidation states of Actinoids

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
									+2	+2	+ 2	+2	+2	
+3			+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4					
		+5	+5	+5	+5	+5								
			+6	+6	+6	+6								
				+7	+7									

The elements from Th →Np follow the behavior of Gr.4 → Gr.7 respectively of the main transition series by capability to lose all valence electrons and reach maximum oxidation state that correspond to [Rn] configuration then lower oxidation states become more stable especially (+3) from Am → Lr(w) similar to **lanthanoids** behavior

حالات التاكسد لعناصر الجدول الدوري

١. الزمرة الاولى IA زمرة القلويات: حالة التأكسد لها (1+).
٢. الزمرة الثانية IIA زمرة القلويات الترابية: حالة التأكسد لها (2+).
٣. الزمرة الثالثة IIIA: حالات التأكسد لها (3 + ، 1+).
٤. الزمرة الرابعة IVA: حالات التأكسد لها (4 + ، 2 +).
٥. الزمرة الخامسة VA: حالة التأكسد لها (3- ,3+، 5+).
٦. الزمرة السادسة VIA: حالة التأكسد لها (2- ,4+ ، 6+).
٧. الزمرة السابعة VIIA زمرة الهالوجينات: حالة التأكسد لها (1- ، 1+،3+، 5+ ،7+).
٨. الزمرة الثامنة VIIIA زمرة الغازات النبيلة: حالة التأكسد لها صفر.
٩. العناصر الانتقالية: حالة التأكسد لها :

أ- تظهر للعناصرالانتقالية اكثرمن حالة تاكسدية واحدة والتي تبدأ بالفقدان من ns ومن ثم الفقدان من d(n-1).

ب- يستطيع العنصرالانتقالي ان يظهراعلى حالة تاكسدية، اي له القابلية على فقدان جميع الالكترونات التكافؤية الخارجية اذا كان الاوربتال d نصف مشبع اواقل، اما اذا احتوى الاوربتال d على الالكترونات اكثرمن نصف مشبع فيكون له حالات تاكسدية (2+ ، 3+).

قواعد حساب أعداد التأكسد:

١- عدد الأكسدة للعنصرالحر يساوى صفر \ S \ Na \ Cl_2 أوH_2.
٢- عدد الأكسدة للأيون أحادى الذرة يساوى الشحنة التى يحملها الأيون
(+1)\Na+، (-2)S2+، (-3)Al3+
٣- المجموع الجبرى للأعداد تأكسد لذرات العناصر فى الجزىء يساوى صفر.
٤- مجموع أعداد تأكسد الذرات فى أيون متعدد الذرات يساوى التى يحملها الأيون كماً ونوعاً.
٥- عدد الأكسدة للأوكسجين فى كل مركباته (-٢)، أما فى حالة البيروكسيدات مثل H_2O_2 و Na_2O_2(-1) وفى المركب OF_2= (+2)
٦- عدد الأكسدة للهيدروجين فى كل مركباته يساوى ١+ ما عدا فى هيدريدات الفلزات NaH، CaH_2 يساوى -١.
٧- عدد الأكسدة المجموعة الأولى يساوى +١ (في جميع مركباتها).
٨- عدد الأكسدة لمجموعة القلويات الأرضية (المجموعة الثانية) (+٢) فى جميع مركباتها.
٩- عدد الأكسدة للهالوجينات (المجموعة السابعة) فى مركباتها الثنائية هو -١.
١٠- عدد الأكسدة للكبريت فى مركباته الثنائية مثل H_2S هي 2- = CuS ماعدا مركباته مع الأكسجين والفلز.
١١- عند أتجاد عنصرين لافلزين فإن عدد الأكسدة للعنصرالأكثرسالبية يكون سالباً ومساوياً للعدد الشحنات التى يحملها العنصرأحادى الذرة. مثلاً في المركب SO_2 عدد تأكسد الأكسجين (-٢) وعدد تأكسد الكبريت (+٤)

س/ أحسب عدد تأكسد اليود فى كل من: أ - KIO_4 ب- KIO_3 :

الحـل K : من الزمرة الاولى ١ +

أ-

$(1+) + y + (2-)\times 4 = 0$
$y = I = 7+$

ب-

$(1+) + y + (2-)\times 3 = 0$
$y = I = 5+$

Lecture 11

Hybridization

التهجين

يعطى التهجين تفسيراً لطبيعة الأفلاك الذرية وكيفية اتحادها لتكوين الأفلاك الجزيئية.
هي عبارة عن عملية تداخل بين أفلاك الذرة الواحدة المتقاربة في الطاقة ينتج عنها افلاك جديدة متساوية في الطاقة والشكل.

الفلك الجزيئي Molecular orbital

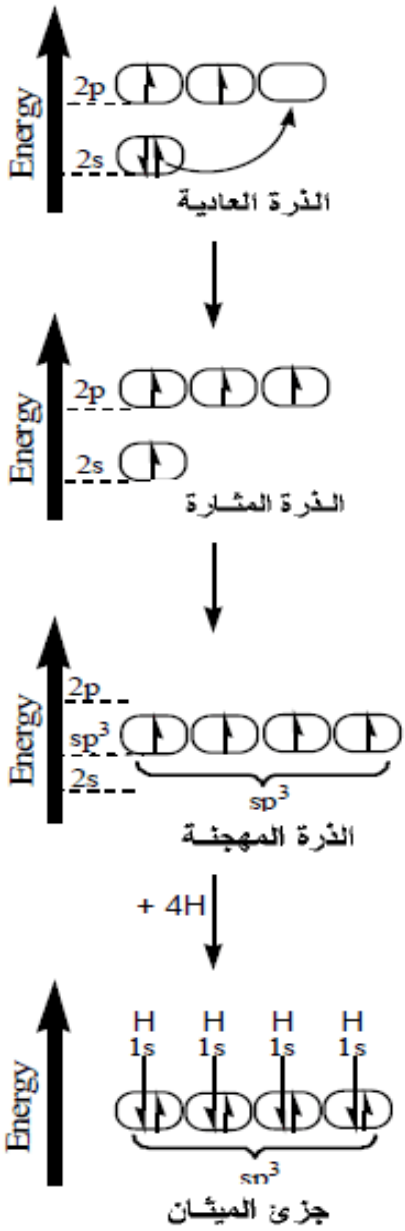
يصف الفلك الجزيئي حيزاً من الفراغ تتحرك فيه الإلكترونات ويشمل نواتين أو أكثر ويتسع لإلكترونين مزدوجين كحد أقصى وتكون طاقة الإلكترون في فلك جزيئي رابط أقل منها في الفلك الذري المستقل.

تتم عملية التهجين بعد إثارة الذرة، نتيجة لامتصاص طاقة، حيث ينتقل إلكترون من فلك فرعي أقل في الطاقة إلى فلك فرعي أعلى في الطاقة.

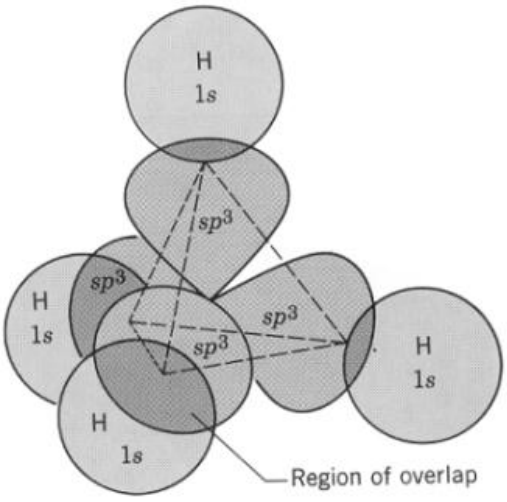
التهجين في جزئ الميثان CH_4 – Methane

H_1: $1s^1$, C_6: $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

١. من التوزيع الإلكتروني لذرة الكربون نجد أنها تحتوى على مزدوج إلكتروني في الفلك الفرعي (2s) وإلكترونين مفردين في الفلك الفرعي (2p).
٢. عند إثارة الذرة ينتقل إلكترون من الفلك الفرعي (2s) إلى الفلك الفرعي (2p) فتمتلك بذلك ذرة الكربون ٤ أفلاك نصف ممتلئة ولكنها غيرمتماثلة في الشكل والطاقة.
٣. يحدث تهجين بين أفلاك (2s) وأفلاك (2p) في مستوى طاقة اعلى من مستوى طاقة الفلك (2s) وأقل من مستوى طاقة الفلك (2p) فتتكون ٤ أفلاك متماثلة في الشكل والطاقة.
٤. تسمى الأفلاك المهجنة بأفلاك (sp^3) لأنها نتجت من تهجين فلك (s) مع ثلاثة أفلاك (p).
٥. تتنافر الأفلاك المهجنة فيما بينها حتى تصل زوايا الربط (Bond angle) إلى 109.5^o.
٦. يتم التداخل بين الأفلاك المهجنة وفلك (1s) لأربع ذرات هيدروجين فتتكون 4 روابط تساهمية أحادية من النوع سيجما (Sigma bond) وبذلك يتكون جزئ الميثان.
٧. عدد الروابط المتكونة في جزي الميثان أربعة روابط كلها من النوع سيجما.
٨. من خلال دراسة تهجين جزئ الميثان نستنتج أن الشكل الهندسي له هوهرم رباعي الأوجه tetrahedral.



ملاحظات هامة:



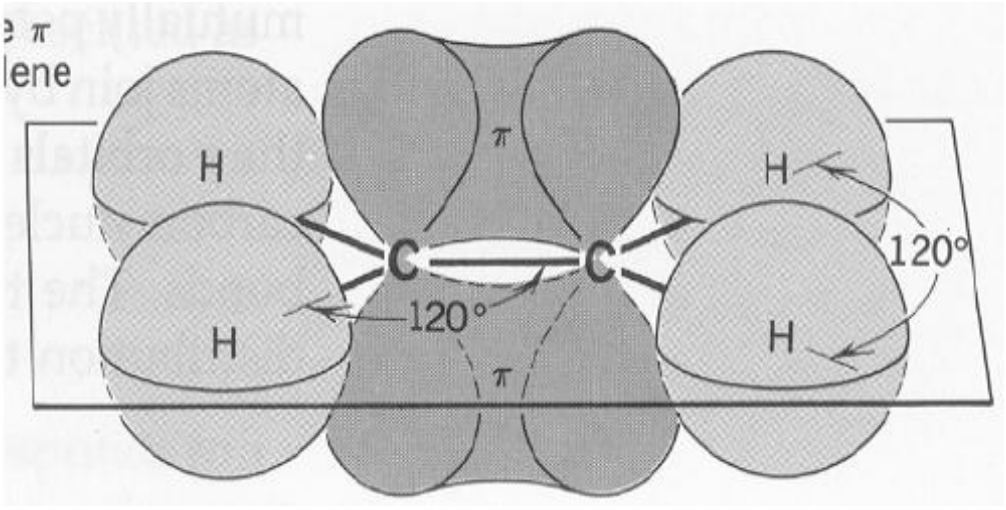
أ. الرابطة سيجما (Sigma bond) (σ):
هي رابطة تنشأ من التداخل الأفقي للأفلاك أي تكونت على خط واحد.

ب. لا ترتبط ذرات الهيدروجين مع ذرة الكربون المثارة، لأن الأفلاك تكون متعامدة بزوايا 90^o وكذلك وجود نوعين من الأفلاك المختلفة في الشكل والطاقة (s, p).

التهجين في جزئ الإيثيلين $CH_2 = CH_2$

١. يتم تهجين فلك (2s) مع فلكين (2p) في ذرة الكربون المثارة فتنتج 3 أفلاك متماثلة في الشكل والطاقة ويبقى الفلك (p_z) في وضعه الأصلي قبل التهجين وتسمى الأفلاك المهجنة sp^2 لأنها تكونت من تهجين فلك (s) وفلكين (p).
٢. يحدث تنافر بين الأفلاك المهجنة حتى تصل الزوايا بينها إلى120^o.
٣. التداخل في جزئ الإيثلين:
أ. تداخل يؤدي إلى تكوين روابط سيجما (σ)
– تداخل أفلاك (sp^2) من كل ذرة كربون مع أفلاك (1s) من كل ذرة هيدروجين ينتج عنه رابطة C-H
– تداخل بين أفلاك (sp^2) من كل ذرة كربون ينتج عنه رابطة C-C
ب. تداخل يؤدي إلى تكوين روابط باي (π) نتيجة تداخل جانبي بين الفلك (p_z) من ذرة كربون مع الفلك (p_z) من ذرة الكربون الاخرى.

٤. عدد الروابط المتكونة في جزي الإيثلين 6 = روابط منها (5) روابط سيجما ورابطة واحدة فقط من النوع باي.
٥. من خلال دراسة تهجين جزئ الإيثلين نستنتج أن الشكل الهندسي له هومثلث مسطح Planar triangle.

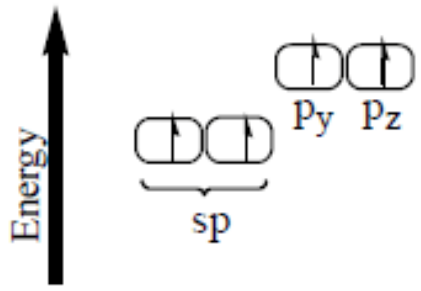


ملاحظات هامة

أ. الرابطة باي (Pi bond) (π): هي رابطة تنشأ من التداخل الجانبي للأفلاك الذرية غيرالمهجنة أي تكون متوازية.
ب. ان درجة تداخل الأفلاك الإلكترونية في رابطة سيجما (σ) أعلى من درجة التداخل في الرابطة باي (π) لهذا فأن الرابطة سيجما (σ) أقوى من الرابطة باي (π).

التهجين في جزئ الأسيتيلين Acetylene $CH \equiv CH$

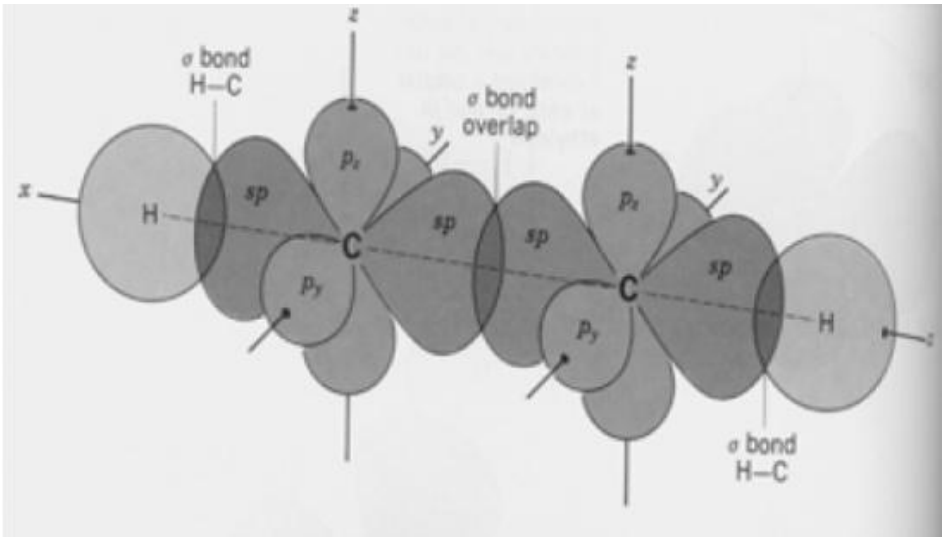
١. يتم تهجين فلك (2s) مع فلك (2p) في ذرة الكربون المثارة فتنتج فلكين متماثلين في الشكل والطاقة ويبقى الفلك (p_y) والفلك (p_z) في وضعهما الأصلي قبل التهجين.



٢. تسمى الأفلاك المهجنة sp لأنها تكونت من تهجين فلك s وفلك p.
٣. يحدث تنافربين الأفلاك المهجنة حتى تصل الزوايا بينها إلى 180^o.
٤. التداخل في جزئ الأسيتيلين:
أ. تداخل يؤدي إلى تكوين روابط سيجما (σ):

– تداخل أفلاك (sp) من كل ذرة كربون مع أفلاك (1s) من كل ذرة هيدروجين ينتج عنه رابطة C-H
– تداخل بين أفلاك (sp) من كل ذرة كربون ينتج عنه رابطة C-C
ب. تداخل يؤدي إلى تكوين روابط باي (π) نتيجة تداخل جانبي بين فلكي الفلك (p_y)، (p_z) من كل ذرة كربون فتتكون الرابطة الثلاثية $CH \equiv CH$

٥. عدد الروابط المتكونة في جزي الأسيتيلين = 6 روابط منها (3) روابط سيجما ورابطتين من النوع باي.
٦. من خلال دراسة تهجين جزئ الأسيتيلين نستنتج أن الشكل الهندسي له هو خطي Linear



مقارنة أطوال الروابط في جزيئات كل من الميثان والإيثان والإيثين والإيثاين

– أن طول الرابطة هوعبارة عن الحيز بين الذرات في الرابطة التساهمية ويعبرعنه في أغلب الأحيان بالأنجستروم angstroms ويساوي 10^{-10} متر ويرمز له بالرمز (A^o).

molecule	bond	bond length (A^o)
methane	C_{sp3}-H_{1s}	1.10
ethane	C_{sp3}-C_{sp3}	1.54
	C_{sp3}-H_{1s}	1.10
ethene	C_{sp2}-C_{sp2}	1.33
	C_{sp2}-H_{1s}	1.076
ethyne	C_{sp}-C_{sp}	1.20
	C_{sp}-H_{1s}	1.06

– من القيم المدرجة بالجدول نجد أن:

١. الرابطة C-C الاحادية أطول من الرابطة C=C الزوجية والرابطة الزوجية أطول من الرابطة C ≡ C الثلاثية بسبب الكثافة الإلكترونية بين نواتي الكربون والتي تزداد بزيادة رتبة الرابطة.
٢. تتناقص الرابطة C-H في الطول مع زيادة رتبة الرابطة C-C وذلك بسبب ارتفاع نسبة طبيعة الفلك (s) في تهجين sp (50%) عن تهجين sp^2 (33%) وعن تهجين sp^3 (25%) حيث تميل إلكترونات فلك (s) للقرب من النواة.

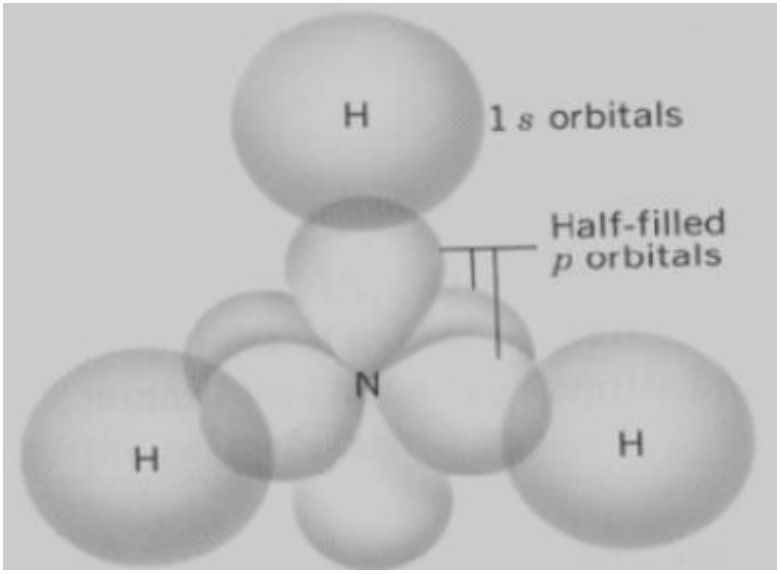
– الجدول التالي يوضح مقارنة بين أطوال روابط C-C الأحادية وتأثرها بالتهجين:

molecule	hybrid orbital	bond length (A°)
CH_3—CH_3	sp^3-sp^3	1.54
CH_2=CH—CH_3	sp^2-sp^3	1.50
CH_2=CH—CH=CH_2	sp^2-sp^2	1.47
CH≡C—CH_3	sp-sp^3	1.46
CH≡C—CH=CH_2	sp-sp^2	1.43
CH≡C—C≡CH	sp-sp	1.37

نلاحظ من الجدول التناقص المنتظم في طول الرابطة C-C الأحادية نتيجة ارتفاع نسبة طبيعة الفلك (s)

التهجين في جزئ النشادر Ammonia – NH_3

- يتم تهجين فلك (2s) مع افلاك (2p) لتكوين 4 أفلاك مهجنة من النوع (sp^3) ثلاثة منها نصف ممتلئة ترتبط مع أفلاك (1s) لثلاث ذرات هيدروجين.



– تكون الزوايا بين أفلاك الأمونيا المهجنة 107^o.

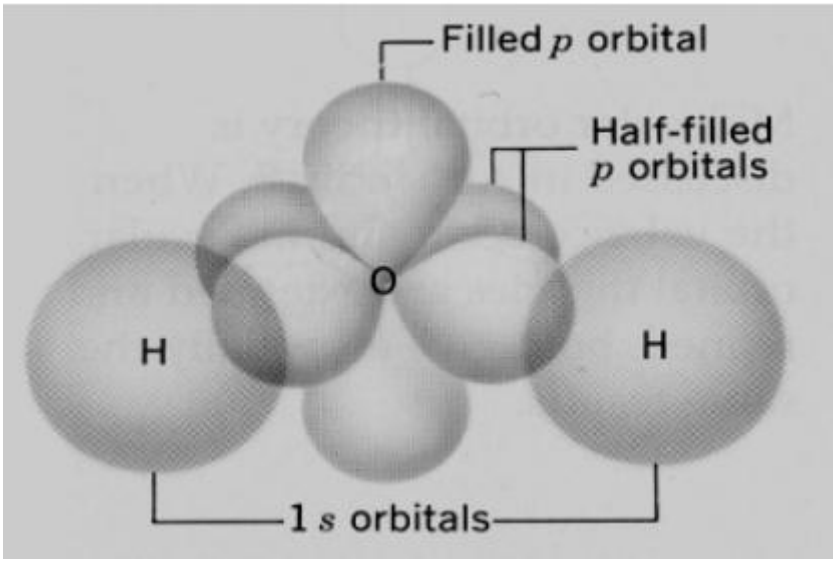
– الشكل الهندسي لجزئ الأمونيا هو هرم رباعي الأوجه حيث يشغل زوج الإلكترونات غير الرابط رأس الهرم الرباعي أي يكون له نفس شكل جزئ الميثان.

– لوصف الشكل الخاص لجزئ الأمونيا يهمل زوج الإلكترونات غيرالرابط فيكون شكل الجزيء هو مثلث هرمي Trigonal pyramidal.

التهجين في جزئ الماء Water – H_2O

– يتم تهجين فلك (1s) مع افلاك (2p) لتكوين ٤ أفلاك مهجنة من النوع (sp^3) ثم تتنافر لتصل الزوايا بينها إلى 105^o تقريباً.

– يتم التداخل بين فلكي (sp^3) نصف الممتلئة مع فلك (1s) لذرتي هيدروجين فيتكون جزئ الماء ويبقى زوجي الإلكترونات في الأفلاك غير الرابطة على ذرة الأكسجين.



– لوصف الشكل الخاص لجزئ الماء يهمل زوجي الإلكترونات غيرالرابط على ذرة الأكسجين فيكون شكل الجزيء هو الشكل الزاوي Angular.

أنواع التهجين السائدة في الكيمياء العضوية

– يمكن إيجاد التهجين مباشرة من الجدول التالي الذي يوضح بعض أنواع التهجين السائدة:

نوع الجزئ	عدد المجموعات أو الذرات المرتبطة بمركز الجزئ	الزوايا بين الأفلاك المهجنة	نوع الأفلاك المهجنة	الشكل العام للجزئ
AX_2	2	180	sp	خطي
AX_3	3	120	sp^2	مثلث مسطح
AX_4	4	109.5	sp^3	رباعي الأوجه
$:AX_3$	4	107	sp^3	رباعي الأوجه
$:\ddot{A}X_2$	4	105	sp^3	رباعي الأوجه

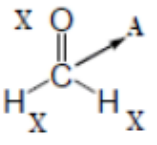
A: مركز الجزئ (الذرة المركزية).
X: عدد المجموعات أوالذرات المرتبطة تساهميا بالذرة المركزية (الذرة المراد إيجاد التهجين لها).
– لاحظ أن عدد المجموعات أو الذرات المرتبطة بالذرة المراد إيجاد التهجين لها يساوي عدد الأفلاك المهجنة.

أمثلة:

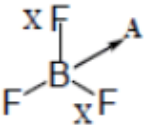
أوجد نوع التهجين للذرة المركزية وشكل الجزيئات التالية مستعينا بالجدول السابق؟

H_2CO, BF_3, H_3C^+ , H_3C^-

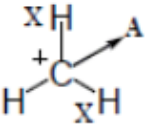
الحل:



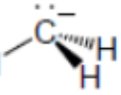
نوع الجزئ هو AX_3 ومن الجدول يكون نوع التهجين sp^2 وشكل الجزئ مثلث مسطح .



نوع الجزئ AX_3 والتهجين sp^2

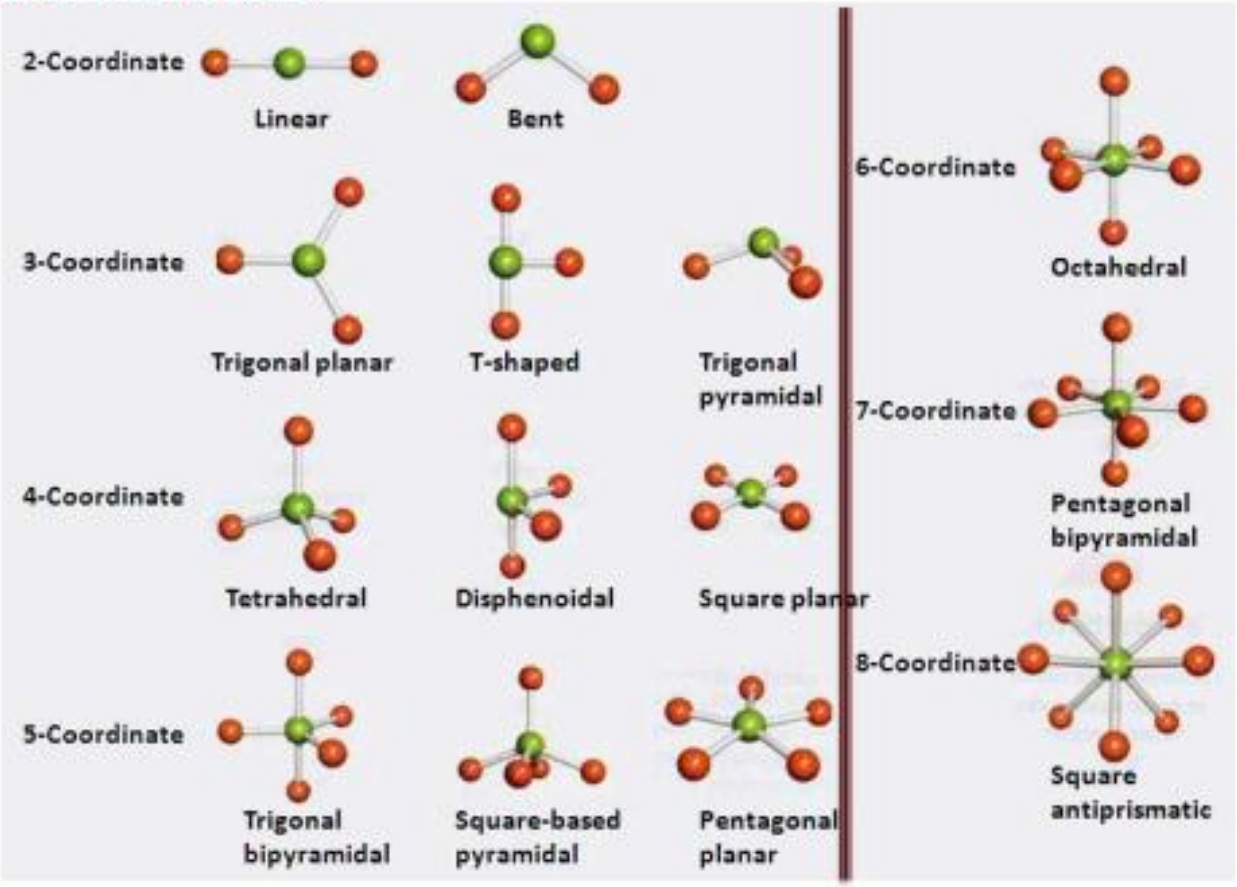


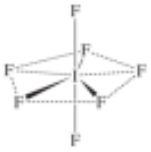
نوع الجزئ AX_3 والتهجين sp^2



نوع الجزئ $:AX_3$ والتهجين sp^3 وشكل الجزئ هرم رباعي الأوجه .

Descriptions of geometries in mono-centric molecules: It is where The atoms are. . .



Steric Number	Geometry	Examples	Calculated Bond Angles	
2	Linear	CO_2	180°	
3	Trigonal (triangular)	SO_3	120°	
4	Tetrahedral	CH_4	109.5°	
5	Trigonal bipyramidal	PCl_5	120°, 90°	
6	Octahedral	SF_6	90°	
7	Pentagonal bipyramidal	IF_7	72°, 90°	
8	Square antiprismatic	TaF_8^{3-}	70.5°, 99.6°, 109.5°	

Hybrid orbitals

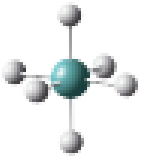
$sp = s + p_z$

$sp^2 = s + p_x + p_y$

$sp^3 = s + p_x + p_y + p_z$

$sp^3d = (s + p_x + p_y) + (p_z + d_{z^2})$

$sp^3d^2 = s + p_x + p_y + p_z + d_{x^2-y^2} + d_{z^2}$

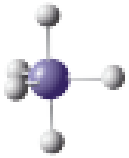


AX_6

ثماني أوجه

SF_6, $W(CO)_6$

(O_h)

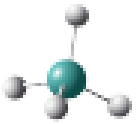


AX_5

سداسي أوجه

PF_5

D_{3h}



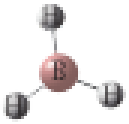
AX_4

رباعي أوجه

CH_4

NH_4^+

(T_d)



AX_3

شكل مثلثي

BF_3

SO_3

NO_3^-

CO_3^{2-}

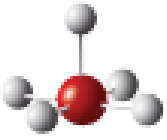
(D_{3h})

AX_2

شكل خطي

$BeCl_2$

$(D_{\infty h})$

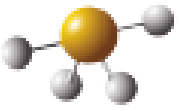


AX_5

هرم بقاعدة مربعة

BrF_5

(C_{4v})

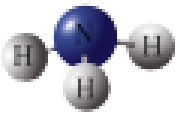


AX_4

أرجوحة بحر

SF_4

(C_{2v})



AX_3

هرم بقاعدة مثلثية

NH_3

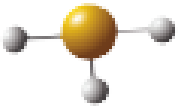
(C_{3v})

AX_4

شكل مربع مستوٍ

XeF_4, $[PtCl_4]^{2-}$

(D_{4h})



AX_3

ClF_3

(C_{2v})

AX_2

شكل مثني

H_2O, NO_2, O_3

(C_{2v})

الطريقة الأولى لمعرفة نوع التهجين لأى مركب:

(1) نحدد الشكل الهندسي للمركب

- لمعرفة الأشكال الهندسية للمركبات يجب أتباع قاعدة AX_nE_m

حيث: A الذرة المركزية

X الذرة المرتبطة بالذرة المركزية (الليجاند)

E زوج الألكترونات الحرLone Pair

n , m هي أعداد حيث (n) عدد الذرات المرتبطة بالذرة المركزية ، (m) عدد أزواج الألكترونات الحرة.

ثم أستخدم الجدول الآتي لتحديد الشكل الهندسي

أنواع الأفلاك المهجنة

أمثلة	عدد الأفلاك	الشكل الفراغي	الأفلاك المهجنة
$BeCl_2$	2	خطي	sp
BF_3	3	مثلث مستوي	sp^2
CH_4, NH_3,H_2O	4	هرم رباعي	sp^3
PCl_5	5	ثنائي الهرم	sp^3d
SF_6	6	هرم ثماني الأوجه	sp^3d^2

(2) ثم أتبع القواعد التالية:

اولاً: تهجين الذرات المركزية

(١) تهجين Sp^3

- يتكون بتداخل ٣ أفلاك P مع فلك S. ويتكون إذا كان شكل المركب هرم رباعي Tetrahedral أو هرم ثلاثي Trigonal pyramidal أومنحني Bent.
- أمثلة على كل نوع: الهرم الرباعي CH_4 - الهرم الثلاثي NH_3 - المنحني H_2O.

(٢) تهجين Sp^2

- يتكون بتداخل فلكي P مع فلك S، ويتكون إذا شكل المركب مثلث مسطح Trigonal planar
- أمثلة على هذا النوع: BF_3.

(٣) تهجين SP:

- يتكون بتداخل فلك P مع فلك S ، ويتكون إذا كان شكل المركب خطي Linear.
- أمثلة على هذا النوع CO_2.

(٤) تهجين dSp^3:
- يتكون بتداخل فلك d مع ٣ أفلاك P مع فلك S.
- يحدث هذا النوع إذا كان شكل المركب هرمين ثلاثيين"Trigonal Bipyramid".
- أمثلة على هذا النوع PCl_5.

(٥) تهجين d^2Sp^3:
- يتكون بتداخل فلكي d مع فلك S مع ٣ أفلاك P.
- يحدث هذا النوع إذا كان شكل المركب ثمانى الأوجه "Octahedral".
- أمثلة على هذا النوع: PCl_6.

ثانياً: تهجين الذرات الطرفية
- إذا كانت الذرة لا تصنع أي رابطة باي فإن تهجينها هو Sp^3.
- إذا كانت الذرة تصنع رابطة باي فإن تهجينها هو Sp^2.
- إذا كانت الذرة تصنع رابطتين باي فإن تهجينها Sp.

ثالثاً: تهجين الجزيئات
- إذا كان الجزيء لا يوجد فيه أي رابطة باي فإن التهجين فيه Sp^3 ، مثال: Cl_2
- إذا كان الجزيء يوجد فيه رابطة باي فإن التهجين فيه Sp^2 ، مثال:O_2
- إذا كان الحزيء يوجد فيه رابطتي باي فإن التهجين فيه Sp ، مثال:N_2

الطريقة الثانية لمعرفة نوع التهجين لأى مركب

يمكن معرفة نوع التهجين عن طريق حساب Steric number
- Steric number = عدد الذرات المرتبطة بالذرة المركزية + عدد الأزواج الحرة التى تمتلكها الذرة المركزية
- فإذا كان :

Steric number = 2 → Linear → Sp hypridization
Steric number = 3 → Trigonal planar → Sp^2 hypridization
Steric number = 4 → Tetrahedral → Sp^3 hypridization
Steric number = 5 → Trigonal bipyramidal → dSp^3 hypridization
Steric number = 6 → Octahedral → d^2Sp^3 hypridization

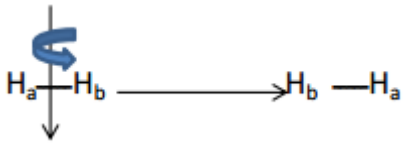
Lecture 12

Symmetry

Symmetry: is when one shape becomes exactly like another if you flip, slide or turn it.

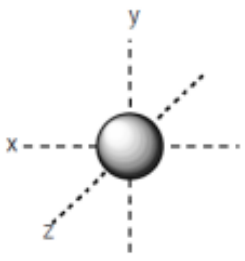
التماثل: هو امكانيه وصف وضعية جزيئة ما في الفراغ بأكثرمن اتجاه واحد بحيث لايمكن التمييز بينهما، يقال ان لتلك الجزيئة تماثل.

فمثلا لوكانت لدينا جزيئة ثنائية الذرة مثل الهيدروجين H_2 ودورنا الجزيئة بدرجة 180° حول مركزها لنتجت جزيئة لايمكن تمييزها عن الاولى (ما لم نضع اشارات لكل منهما).



بينما لوكانت لدينا جزيئة مثل HCl فلا يمكن ان نرى لها تماثلا مثل جزيئة H_2 وذلك لاختلاف نوع الذرات المكونة للجزيئة ويمكن تمييز الوضعية الاولى عن الثانيه بسهولة.

The quality of something that has two sides or halves same or very close in size, shape, and position: the quality of having symmetrical parts having a structure that exhibits a regular repeated pattern of the component parts.



استخدام التماثل في الكيمياء:
- معرفة الاوربيتالات المستخدمة في التأصر.
- توقع طيف الاشعة تحت الحمراء وتفسيرطيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئيه.
-توقع الفعاليه الضوئيه للجزيئات.

Symmetry can be described in terms of two distinct parts:
1-Symmetry Operations
2- Symmetry Elements

1-A symmetry operation is a movement of an object/molecule that leaves it in an equivalent configuration.
2-A symmetry element is an imaginary line, point or plane about which a symmetry operation is performed.

*Note that all elements pass through the center of the object.

عمليات وعناصر التماثل:

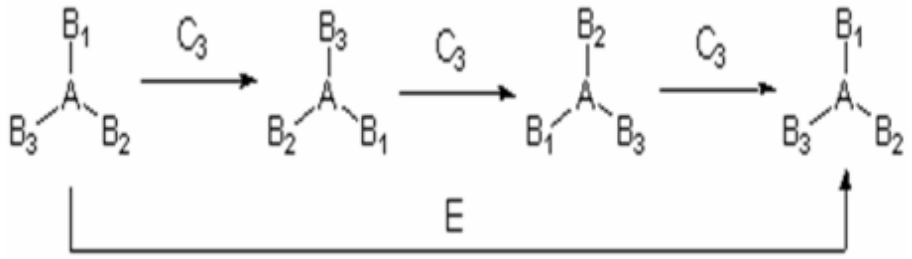
عمليات التماثل **Symmetry operations**
هي حركة الجسم والتي بظهوره بعد العمليه لا يتمايزمع الظهورالاولي (الشكل الاصلي للجزيئة) مثل عملية الدوران والانعكاس (فاذا كان هنالك اختلاف، لا يمكننا القول ان هنالك عملية تماثل).

عناصرالتماثل **Symmetry elements**
وهوعبارة عن كيان هندسي (خط، نقطة او مستو) التي يمكن ان تجري فيها واحدة او اكثرمن عمليات التماثل.

Identity Operation: E

The identity operation leaves the molecule or object unchanged. The operation is performed about the object itself and exists for every object. The identity is also generated by carrying out any other operations in succession

For example: these operations result in E: C_n^n, S_n^n (n even), S_n^{2n} (n odd), s^2, i^2



Performing a C_3 rotation 3 times (C_3^3) results in identity operation E.

عمليات التماثل:

أ- الهويه Identity E

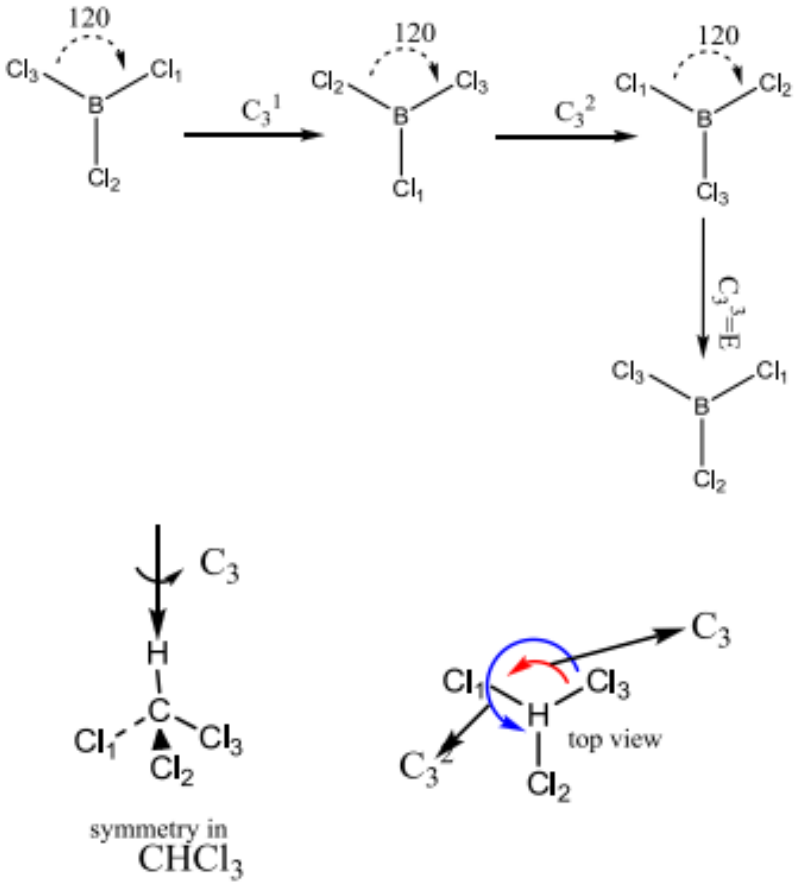
عندما لايتغير شيء من وضعية الجزيء، وان كل جزيئة لها على الاقل هوية (عمليه تماثل واحده).

ب- عمليه الدوران Rotation C_n

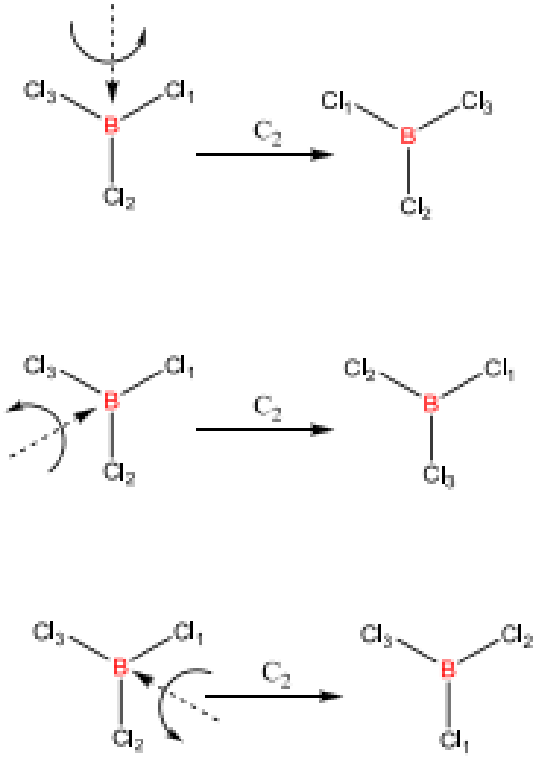
وهي عملية دوران الجزيء 360/n درجة على محورها. ان عنصرالتماثل عبارة عن خط، والدوران باتجاه عقرب الساعة يعد دوران موجب.

ان المحور الرئيسي الذي يحوي على اكبرعدد ممكن من قيم n .وكمثال:

عملية التماثل	زاوية الدوران
C_6	60°
C_3 (C_6^2)	120°
C_2(C_6^3)	180°
C_3^2(C_6^4)	240°
C_6^5	300°
C_6^6 =E	360°



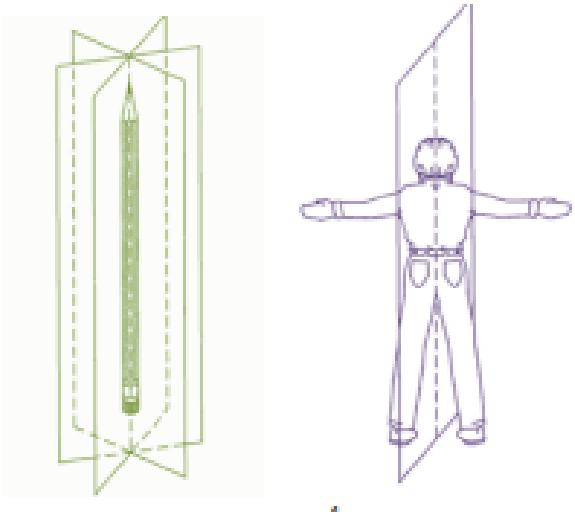
ويمكن لجزيئة BCl_3 ان تمتلك محاور دوران اخرى مثل $3C_2$



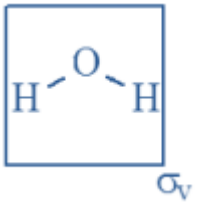
ج. **الانعكاس** **Reflection σ**

عند تبادل النقاط خلال مستو وباتجاه معاكس وعلى مسافات متساوية (تتم عمليه انعكاس) في الجزيء، حيث ان:

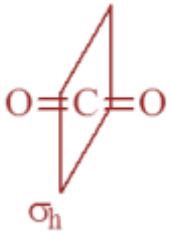
- عنصر التماثل عبارة عن مستو، وان جسم الانسان يملك تقريبا عملية انعكاس.
- الاشياء الخطية تملك عدد من مستو الانعكاس مثل القلم.



- يطلق على مستو الانعكاس بمستو المرأة، وتوجد على ثلاثة انواع:
- مستو المرأة الافقي ويرمز له σ_v عندما يكون المستو متضمنا على المحور الرئيسي، كما في جزيئة الماء.



- مستو المرأة العمودي ويرمز له σ_h عندما يكون المستو متعامدا على المستو الرئيسي.

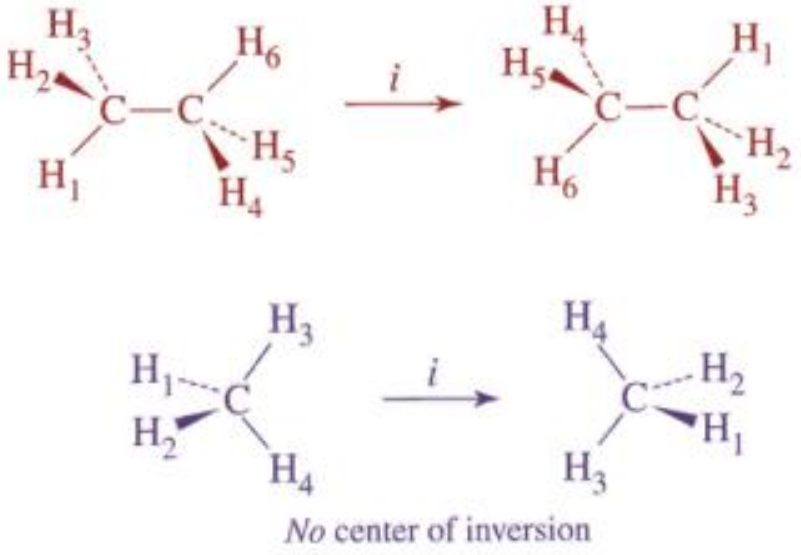


- مستو المرأة العمقي ويرمز له σ_d حيث يتضمن المستو المحور الرئيسي ولكن ليس الذرات الخارجية.

د. الانقلاب **Inversion i**

وفي هذه العملية فان كل نقطة تسير خلال نقطة مركزية معلومة الى موقع مضاد ومتساوي بالبعد.
- عنصر التماثل هنا يمثل بنقطة.
- في بعض الاحيان تكون صعبة التعرف اليها، وقد يظن الشخص وجودها وهيً غير موجودة في احيانا اخرى.

تملك جزيئة الايثان مركز انقلاب ولا تملك جزيئة الميثان.



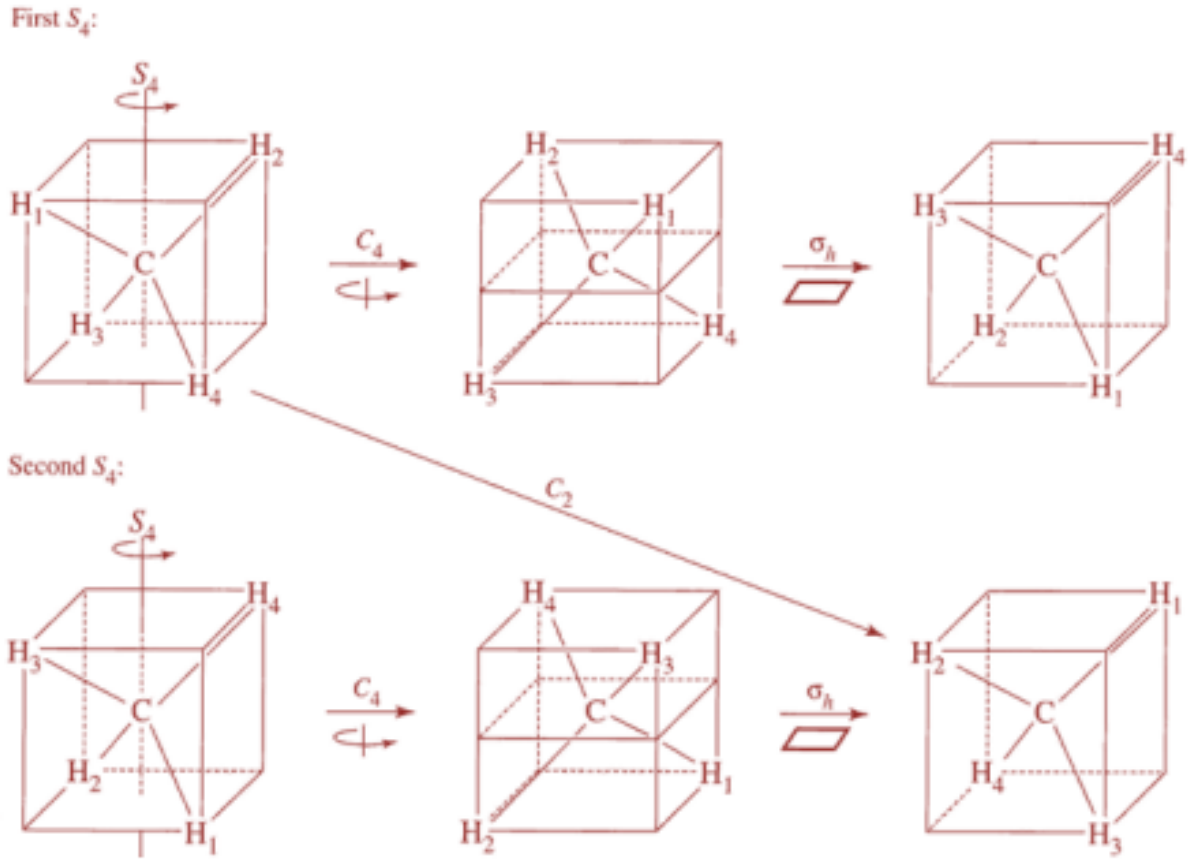
تملك الاشكال الهندسية التي تكون بشكل (مربع، مستطيل، متوازي الاضلاع او سداسية السطوح) مركز انقلاب، بينما لا تملك الاشكال (رباعية السطوح والخماسية والمثلثة على مركز انقلاب).

هـ. محور الدوران الانعكاسي Improper rotation S_n

وهي عملية دوران بقيمة 360/n على المحوريعقبها انعكاس خلال مستو متعامد على محور الدوران.

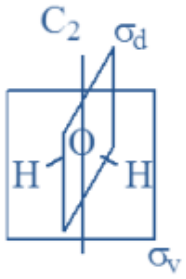
ناخذ جزيئة الميثان كمثال ونشاهد التالي:

- ان لجزيئة الميثان $3S_4$عملية (عند الدوران بزاوية 90 ومن ثم الانعكاس).
- $2S_n$عملية = C_n $(S_4^2 = C_2)$
- $nS_n=E$ ، $S_2=i$ ، $S_1=\sigma$.



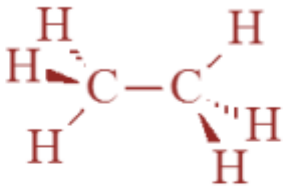
أمثله:

H_2O: E, C_2, 2σ



p-dichlorobenzene: E, 3σ, $3C_2$, i

Ethane (staggered): E, 3σ, C_3, $3C_2$, i, S_6



Ferrocene (staggered)